

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 9

Том 76
сентябрь
2010

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- КОВАЛЕНКО О.О., БРУСИЛОВЕЦЬ А.І. Реакції алкоксидів вольфраму (VI) зі сполуками низькокоординованого фосфору, що містять кратні P=N-зв'язки 3
- ТРУНОВА О.К., ОСАДЧА О.В., ВАСІН О.В., МАКОТРИК Т.О. Змішанолігандні комплекси кобальту (II) з етилендіаміндіантарною та янтарною кислотами 8
- ПШЕНИЧНИЙ Р.М., САВЧУК Р.М., САМЧУК А.І., ОМЕЛЬЧУК А.О. Взаємодія оксидів РЗЕ та перехідних металів у евтектичному розплаві LiF—NaF 12
- СТАВИЦЬКА С.С., СИЧ Н.В., ПЕТРЕНКО Т.П., ТРОФИМЕНКО С.І. Структурні, сорбційні та каталітичні властивості активного вугілля різного походження, модифікованого N, O, S, P-вмісними домішками 17
- РУДЕНКО А.С., ДЗЯЗЬКО Ю.С., ПАЛЬЧИК О.В. Нанокмпозиційні неорганічні сорбенти для вилучення з розчинів йонів 3d-металів 25
- ЧЕБОТАРЬОВ О.М., РАХЛИЦЬКА О.М. Адсорбційні властивості диметилхлорсиланаеросилу, модифікованого диполлярним розчинником 31

Електрохімія

- КОВАЛЬЧУК Є.П., РЕШЕТНЯК О.В. Електрохімічне відновлення солей арендіазонію в присутності ненасичених органічних з'єднань 38
- КОЗІН В.Х. Розділення сплаву індій—олово з використанням сполук індію нижчого ступеня окиснення 43
- САХНЕНКО М.Д., ВЕДЬ М.В., ЗІНЬ І.М., КОРНІЙ С.А. Принципи підвищення корозійної стійкості сплавів алюмінію: гомогенізація поверхні 50

Органічна хімія

- ФІЛАТОВ А.А., БОЙКО В.М., ЯГУПОЛЬСЬКИЙ Ю.Л., ТУРРА В. Синтез і властивості 1,3,5-трис-(поліфтороалкілоксисульфонільних) похідних бензолу 56
- ПОНОМАРЕНКО С.П., БОРОВИКОВ Ю.Я., СІВАЧЕК Т.Є. Протонодонорна здатність та електричні властивості яблучної кислоти 62

Хімія високомолекулярних сполук

- ТОДОСІЙЧУК Т.Т., ЯЩЕНКО Л.М., ДУДАРЕНКО Г.В. Вплив кремнійорганічного модифікатора на молекулярно-масові характеристики епоксиретанових олігомерів 66
- ГОЛОВАНЬ С.В., МАТЮШОВ В.Ф., КЛИМЧУК Д.О. Модифікація поверхні нанокристалічного діоксиду титану 72

Содержание

Неорганическая и физическая химия

КОВАЛЕНКО А.А., БРУСИЛОВЕЦ А.И. Реакции алкоксидов вольфрама (VI) с соединениями низ- кокоординированного фосфора, содержащими кратные P=N-связи	3
ТРУНОВА Е.К., ОСАДЧАЯ Е.В., ВАСИН А.В., МАКОТРИК Т.А. Смешанолигандные комплексы кобальта (II) с этилендиаминдиантарной и янтарной кислотами	8
ПШЕНИЧНЫЙ Р.Н., САВЧУК Р.Н., САМЧУК А.И., ОМЕЛЬЧУК А.А. Взаимодействие оксидов РЗЭ и переходных металлов в эвтектическом расплаве LiF—NaF	12
СТАВИЦКАЯ С.С., СЫЧ Н.В., ПЕТРЕНКО Т.П., ТРОФИМЕНКО С.И. Структурные, сорбционные и каталитические свойства активных углей различного происхождения, модифицированных добавками, содержащими N, O, S, P	17
РУДЕНКО А.С., ДЗЯЗЬКО Ю.С., ПАЛЬЧИК А.В. Нанокмпозиционные неорганические сор- бенты для извлечения из растворов ионов 3d-металлов	25
ЧЕБОТАРЕВ А.Н., РАХЛИЦКАЯ Е.М. Адсорбционные свойства диметилхлорсиланаэросила, модифицированного диполярным растворителем	31

Электрохимия

КОВАЛЬЧУК Е.П., РЕШЕТНЯК О.В. Электрохимическое восстановление солей арендиазония в присутствии ненасыщенных органических соединений	38
КОЗИН В.Ф. Разделение сплава индий—олово с использованием соединений индия низшей степени окисления	43
САХНЕНКО Н.Д., ВЕДЬ М.В., ЗИНЬ И.Н., КОРНИЙ С.А. Принципы повышения коррозионной стойкости сплавов алюминия: гомогенизация поверхности	50

Органическая химия

ФИЛАТОВ А.А., БОЙКО В.Н., ЯГУПОЛЬСКИЙ Ю.Л., ТУРРА В. Синтез и свойства 1,3,5-трис- (полифторалкилоксисульфонильных) производных бензола	56
ПОНОМАРЕНКО С.П., БОРОВИКОВ Ю.Я., СИВАЧЕК Т.Е. Протонодонорная способность и эле- ктрические свойства яблочной кислоты	62

Химия высокомолекулярных соединений

ТОДОСИЙЧУК Т.Т., ЯЩЕНКО Л.Н., ДУДАРЕНКО Г.В. Влияние кремнийорганического модифи- катора на молекулярно-массовые характеристики эпоксиуретановых олигомеров	66
ГОЛОВАНЬ С.В., МАТЮШОВ В.Ф., КЛИМЧУК Д.А. Модификация поверхности нанокристал- лического диоксида титана	72

Contents № 9

Inorganic and Physical Chemistry

KOVALENKO A.A., BRUSILOVETS A.I. Reactions of tungsten (VI) alkoxides with low coordinated phosphorus compounds containing P=N double bonds	3
TRUNOVA Ye.K., OSADCHAYA Ye.V., VASIN A.V., MAKOTRYK T.A. Mix ligands complexes of cobalt (II) with etylendiamindisuccinic and succinic acids	8
PSHENICHNYI R.N., SAVCHUK R.N., SAMCHUK A.I., OMELCHUK A.A. The interaction of oxides of REE and transition metals in eutectic melt LiF—NaF	12
STAVITSKAYA S.S., SYCH N.V., PETRENKO T.P., TROFYMENKO S.I. Structural, sorption and catalytic properties of carbons obtained from various raw materials modified with N, O, S, P elements	17
RUDEENKO A.S., DZYAZKO Yu.S., PALCHIK A.V. Nanocomposite inorganic sorbents for removal of 3d-metal ions from solutions	25
CHEBOTAREV A.N., RAHLITSKAYA Ye.M. Adsorption properties of modified by dipolar solvent of dimethylchlorosilaneaerosil	31

Electrochemistry

KOVALCHUK Ye.P., RESHETNYAK O.V. Electroreduction of arene diazonium salts in the presence of unsaturated organic compounds	38
KOZIN V.F. Separation of indium-tin alloy using compounds of indium in oxidation state	43
SAHNENKO N.D., VED' M.V., ZIN' I.N., KORNII S.A. The principles of aluminum alloys' corrosion resistance increasing: surface homogenization	50

Organic Chemistry

FILATOV A.A., BOIKO V.N., YAGUPOLSKII Yu.L., TURRA B. Synthesis and properties of 1,3,5-tris(polyfluoroalkyloxysulfonyl)benzene derivatives	56
PONOMARENKO S.P., BOROVICOV Yu.Ya., SIVACHEK T.Ye. The proton-donor ability and electrical properties of malic acid	62

Chemistry of High-Molecular Compounds

TODOSIICHUK T.T., YASHCHENKO L.N., DUDARENKO G.V. Effect of organosilicon modifier on the molecular characteristics of epoxyurethane oligomers	66
GOLOVAN S.V., MATYUSHOV V.F., KLYMCHUK D.A. Surface modification nano-crystalline titanium dioxide	72

Позиция редакции может не совпадать с точкой зрения авторов.
Авторы ответственны за содержание статей и сообщений.

УДК 546.18+546.786+541.49

О.О. Коваленко, А.І. Брусиловець

РЕАКЦІЇ АЛКОКСИДІВ ВОЛЬФРАМУ (VI) ЗІ СПОЛУКАМИ НИЗЬКОКООРДИНОВАНОГО ФОСФОРУ, ЩО МІСТЯТЬ КРАТНІ P=N-ЗВ'ЯЗКИ

Встановлено, що при взаємодії оксиалкоксидів вольфраму складу $WO(OR)_4$ ($R = Et, iPr$) зі сполуками $(Me_3Si)_2NPNSiMe_3$, $(Me_3Si)_2NPNCMe_3$, $(Me_3Si)_2NPS(NCMe_3)$ та $(Me_3Si)_2NP(NSiMe_3)_2$ у середовищі бензену відбуваються реакції 1,2-приєднання по кратному зв'язку $P=N$, які приводять до утворення чотиричленних вольфрамвмісних гетероциклів. Висновки про шляхи перебігу хімічних реакцій та будову одержаних сполук зроблені на основі даних ЯМР (^{31}P , ^{13}C , 1H) спектроскопічних досліджень.

ВСТУП. Сполуки двохкоординованого тривалентного та трьохкоординованого п'ятивалентного фосфору, які містять кратні зв'язки фосфор–нітроген, відкривають можливості для одержання нових типів координаційних і металоорганічних сполук, оскільки мають високу реакційну здатність і легко вступають в реакції з органічними, неорганічними та металоорганічними сполуками [1—3].

Раніше [4—15] нами було показано, що при взаємодії сполук типу $(Me_3Si)_2NPNSiMe_3$ (I), $(Me_3Si)_2NPNCMe_3$ (II), $(Me_3Si)_2NPS(NCMe_3)$ (III) та $(Me_3Si)_2NP(NSiMe_3)_2$ (IV) з алкоксидами та алкоксихлоридами Ti, Sn, Zr, Nb і Ta легко проходить реакції 1,2-приєднання по кратному $P=N$ -зв'язку, які приводять до утворення чотиричленних металовмісних гетероциклів. У випадку протікання реакції зі сполуками I та II замикання циклу відбувається через містковий атом оксигену алкоксигрупи [5, 6], у випадку використання сполуки III — через атом сульфуру [7], а у випадку сполуки IV — через атом нітрогену [7, 8].

Інтерес до похідних алкоксидів вольфраму стрімко зріс за останнє двадцятиріччя. Це пов'язано з їх цікавими каталітичними властивостями в реакціях метатезису та полімеризації олефінів [16—19]. Накопичення інформації про взаємодію сполук вольфраму з поліфункціональними лігандами викликає велику зацікавленість в теоретичному плані та може бути важливим при їхньому практичному застосуванні, наприклад, при моделюванні каталізаторів.

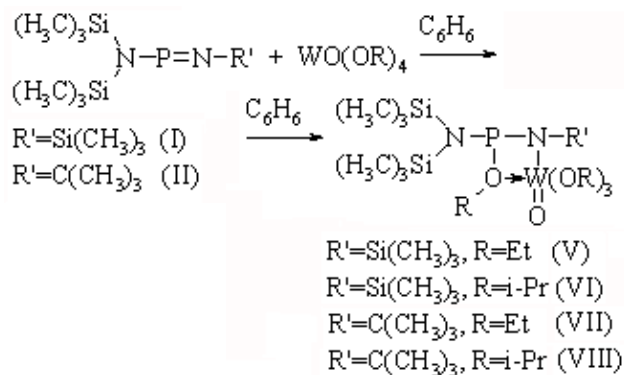
Враховуючи вищезазначене та продовжуючи попередні дослідження, нами була вивчена взаємодія оксиалкоксидів вольфраму складу $WO(OR)_4$,

де $R = Et, iPr$, зі сполуками I—IV.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ. Всі експериментальні дослідження були проведені при використанні стандартних методів роботи Шленка в середовищі аргону. Органічні розчинники перед використанням ретельно абсолютувалися за стандартними технологіями.

ЯМР-спектроскопічні дослідження виконували на приладі Varian Mercury з робочою частотою 400 МГц. Як дейтерований розчинник використовували C_6D_6 . Хімічні зсуви приведені в м.ч. по відношенню до $SiMe_4$ як внутрішнього стандарту (1H , ^{13}C) і 85 % H_3PO_4 — як зовнішнього стандарту (^{31}P). Сполуки I—IV одержані, як описано в літературі [20—22]. Оксиалкоксидами вольфраму синтезовано згідно з літературними даними [23].

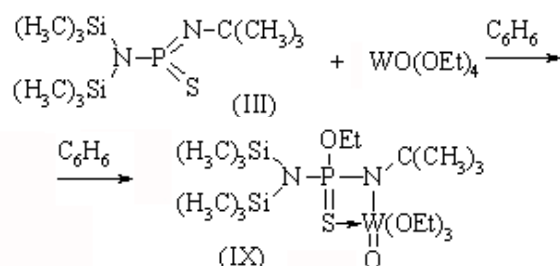
Було встановлено, що при взаємодії оксиалкоксидів вольфраму складу $WO(OR)_4$, де $R = Et, iPr$, зі сполуками I та II в середовищі бензену легко протікає реакція 1,2-приєднання по кратному $P=N$ -зв'язку, при цьому утворюються чотиричленні вольфрамвмісні гетероцикли, замкнуті містковим атомом оксигену алкоксигрупи:



© О.О. Коваленко, А.І. Брусиловець, 2010

Як правило, взаємодія завершується через годину з утворенням тільки одного продукту, який може бути виділений у чистому стані після відгонки розчинника у вакуумі. Отримані речовини являють собою в'язкі помаранчево-жовті рідини, які стабільні в інертній атмосфері. Висновок про такий шлях протікання реакції зроблений нами на підставі ЯМР-спектроскопії ^{31}P , ^{13}C і ^1H та даних елементного аналізу (таблиця), з яких видно, що хімічний зсув фосфору для сполук V—VIII лежить при 159.21, 146.19, 144.92 та 135.71 м.ч. відповідно, що характерно для трьохкоординованого фосфору з подібним оточенням [24]. З іншого боку, одержані нами дані ЯМР-спектроскопії близькі до тих, які ми отримали раніше при вивченні взаємодії алкоксидів титану зі сполукою I [24] та II [6], будова продуктів реакції була встановлена за даними рентгеноструктурних досліджень [5].

При взаємодії оксиалкоксиду вольфраму складу $\text{WO}(\text{OEt})_4$ зі сполукою III в середовищі бензену протікає подібна реакція 1,2-приєднання по кратному $\text{P}=\text{N}$ -зв'язку:

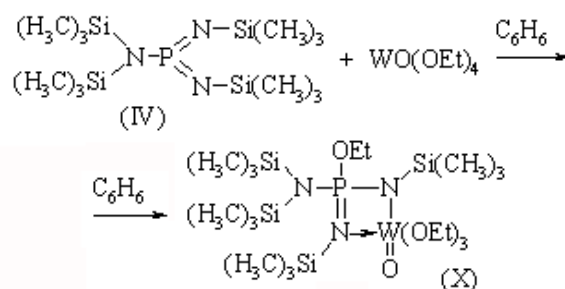


При цьому утворюється чотиричленний вольфрамвмісний гетероцикл, замкнутий атомом сульфуру. Висновок про такий шлях проходження процесу зроблений нами на підставі даних ЯМР-спектроскопії ^{31}P , ^{13}C і ^1H (таблиця), з яких видно, що хімічний зсув фосфору 135.00 м.ч для чистого ліганду III зміщується у сильне поле для сполуки IX і становить 55.89 м.ч. З іншого боку, одержані нами дані ЯМР-спектроскопії близькі до тих, які ми отримали раніше при вивченні взаємодії алкоксидів титану зі сполукою III [7]. Будова продуктів взаємодії була встановлена за результатами рентгеноструктурних досліджень.

Сполука IX може бути виділена в чистому стані через 3—4 год, після завершення реакції, шляхом відгонки розчинника у вакуумі. Вона являє собою в'язку червоно-коричневу рідину, стабільну в інертній атмосфері. Її індивідуальність доведена даними елементного аналізу та ЯМР-спектроскопічними дослідженнями (таблиця).

Нами встановлено, що взаємодія сполуки III з оксиалкоксидом вольфраму складу $\text{WO}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ протікає з утворенням цілого ряду сполук, про що свідчать дані ЯМР-спектроскопії ^{31}P , природу яких встановити не вдалося.

При взаємодії оксиалкоксиду вольфраму складу $\text{WO}(\text{OEt})_4$ зі сполукою IV в середовищі бензену також відбувається реакція 1,2-приєднання по кратному $\text{P}=\text{N}$ -зв'язку, при цьому утворюється чотиричленний вольфрамвмісний гетероцикл, замкнутий атомом нітрогену:

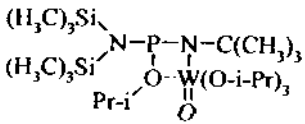
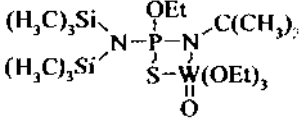
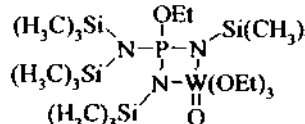


Висновок про такий шлях протікання реакції зроблений нами на підставі даних ЯМР-спектроскопії ^{31}P , ^{13}C і ^1H (таблиця). Хімічний зсув фосфору 55.00 м.ч. для чистого ліганду (4) зміщується у сильне поле для сполуки X і становить 20.91 м.ч., що свідчить про зміну координаційного числа фосфору з трьох до чотирьох. З іншого боку, одержані нами дані ЯМР-спектроскопії подібні до тих, які ми отримали раніше при вивченні взаємодії алкоксидів титану зі сполукою IV [7]. У цьому випадку будова продуктів реакції також була встановлена за даними рентгеноструктурних досліджень.

Сполука X може бути виділена в чистому стані через 3—4 год після завершення реакції, шляхом відгонки розчинника у вакуумі. Вона являє собою в'язку яскраво-жовту рідину, що стабільна в інертній атмосфері. Її індивідуальність доведена даними елементного аналізу та ЯМР-спектроскопічними дослідженнями (таблиця).

Аналіз ЯМР ^{13}C -спектроскопічних даних (таблиця), одержаних для сполук V—IX, показує, що всі три алкоксигрупи, які знаходяться біля атома вольфраму, є нееквівалентними. Якщо припустити, що вольфрам у цих сполуках має викривлене октаедричне оточення, то такий перерозподіл хімічних зсувів атомів карбону для трьох алкоксигруп можливий у випадку, коли в екваторіальній площині знаходяться два атоми кисню алкоксигруп, ендациклічний атом нітрогену та ен-

Сполука	Бруто-формула	Розраховано Знайдено, %			ЯМР-спектроскопічні дані (δ, м.ч.; J, Гц)
		C	H	N	
V	 $C_{17}H_{47}N_2O_5PSi_3W$	31.00 30.81	7.19 6.97	4.25 4.16	^{31}P 159.21; 1H 0.29(с, 9H, $N(Si(CH_3)_3)_2$), 0.34 (с, 9H, $N(Si(CH_3)_3)_2$), 0.57 (с, 9H, $NSi(CH_3)_3$), 1.25(т, 3H, $^3J_{HH}=6.8$, $POCH_2CH_3$), 1.31(т, 3H, $^3J_{HH}=6.8$, $W(OCH_2CH_3)_3$), 1.33(т, 3H, $^3J_{HH}=6.8$, $W(OCH_2CH_3)_3$), 1.35(т, 3H, $^3J_{HH}=6.8$, $W(OCH_2CH_3)_3$), 3.80(к, $^3J_{HH}=6.8$; д, $^3J_{PH}=4.0$, 1H, $POCH_2CH_3$), 3.95(к, $^3J_{HH}=6.8$; д, $^3J_{PH}=4.0$, 1H, $POCH_2CH_3$), 4.61(к, 2H, $^3J_{HH}=6.8$, $W(OCH_2CH_3)_3$), 4.79(к, 2H, $^3J_{HH}=6.8$, $W(OCH_2CH_3)_3$), 4.81(к, 2H, $^3J_{HH}=6.8$, $W(OCH_2CH_3)_3$); ^{13}C 3.76(д, $^3J_{PC}=3.0$, $NSi(CH_3)_3$), 4.83(с, $N(Si(CH_3)_3)_2$), 4.95(д, $^3J_{PC}=24.0$, $N(Si(CH_3)_3)_2$), 16.07(д, $^3J_{PC}=7.0$, $POCH_2CH_3$), 18.52(с, $W(OCH_2CH_3)_3$), 19.17(с, $W(OCH_2CH_3)_3$), 19.55(с, $W(OCH_2CH_3)_3$), 62.53(д, $^2J_{PC}=18.0$, $POCH_2CH_3$), 69.51(с, $W(OCH_2CH_3)_3$), 70.70(с, $W(OCH_2CH_3)_3$), 71.91 (с, $W(OCH_2CH_3)_3$)
VI	 $C_{21}H_{55}N_2O_5PSi_3W$	35.29 35.10	7.76 7.58	3.92 3.81	^{31}P 146.19; 1H 0.33(д, 9H, $^4J_{PH}=3.2$, $NSi(CH_3)_3$), 0.41(с, 9H, $N(Si(CH_3)_3)_2$), 0.56(с, 9H, $N(Si(CH_3)_3)_2$), 1.33(д, 3H, $^3J_{HH}=6.0$, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 1.34(д, 3H, $^3J_{HH}=6.0$, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 1.38(д, 3H, $^3J_{HH}=6.0$, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 1.39(д, 3H, $^3J_{HH}=6.0$, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 1.42 (д, 3H, $^3J_{HH}=6.4$, $POCH(CH_3)_2$), 1.43(д, 3H, $^3J_{HH}=6.0$, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 1.44(д, 3H, $^3J_{HH}=6.4$, $POCH(CH_3)_2$), 1.46(д, 3H, $^3J_{HH}=6.0$, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 4.28(сеп, $^3J_{HH}=6.4$; д, $^3J_{PH}=6.8$, 1H, $POCH(CH_3)_2$), 4.94(сеп, 1H, $^3J_{HH}=6.0$, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 4.95(сеп, 1H, $^3J_{HH}=6.0$, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 5.11(сеп, 1H, $^3J_{HH}=6.0$, $W(OCH(CH_3)_2)_3$); ^{13}C 4.31(д, $^3J_{PC}=2.0$, $NSi(CH_3)_3$), 4.65(д, $^3J_{PC}=19.0$, $N(Si(CH_3)_3)_2$), 4.68(с, $N(Si(CH_3)_3)_2$), 22.99(д, $^3J_{PC}=4.0$, $POCH(CH_3)_2$), 23.13(с, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 23.38(с, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 23.40(д, $^3J_{PC}=4.0$, $POCH(CH_3)_2$), 23.71(с, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 25.25(с, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 25.26(с, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 26.31(с, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 69.94(д, $^2J_{PC}=8.0$, $POCH(CH_3)_2$), 74.41(с, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 76.81(с, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 77.44(с, $W(OCH(CH_3)_2)_3$)
VII	 $C_{18}H_{47}N_2O_5PSi_2W$	33.65 33.45	7.37 7.28	4.36 4.27	^{31}P 144.92; 1H 0.35(д, 9H, $^4J_{PH}=4.8$, $N(Si(CH_3)_3)_2$), 0.59 (с, 9H, $N(Si(CH_3)_3)_2$), 1.27(т, 3H, $^3J_{HH}=7.2$, $POCH_2CH_3$), 1.32(т, 3H, $^3J_{HH}=7.2$, $W(OCH_2CH_3)_3$), 1.33(т, 3H, $^3J_{HH}=7.2$, $W(OCH_2CH_3)_3$), 1.35(т, 3H, $^3J_{HH}=7.2$, $W(OCH_2CH_3)_3$), 1.43(с, 9H, $NC(CH_3)_3$), 3.78(к, $^3J_{HH}=7.2$; д, $^3J_{PH}=4.0$, 1H, $POCH_2CH_3$), 3.98(к, $^3J_{HH}=7.2$; д, $^3J_{PH}=4.0$, 1H, $POCH_2CH_3$), 4.64(к, 2H, $^3J_{HH}=7.2$, $W(OCH_2CH_3)_3$), 4.79 (к, 2H, $^3J_{HH}=7.2$, $W(OCH_2CH_3)_3$), 4.81(к, 2H, $^3J_{HH}=7.2$, $W(OCH_2CH_3)_3$); ^{13}C 3.65(д, $^3J_{PC}=3.0$, $N(Si(CH_3)_3)_2$), 6.11 (д, $^3J_{PC}=23.0$, $N(Si(CH_3)_3)_2$), 16.03(д, $^3J_{PC}=6.0$, $POCH_2CH_3$), 18.88(с, $W(OCH_2CH_3)_3$), 19.18(с, $W(OCH_2CH_3)_3$), 19.42(с, $W(OCH_2CH_3)_3$), 33.58(д, $^3J_{PC}=1.0$, $NC(CH_3)_3$), 58.92(д, $^2J_{PC}=2.0$, $NC(CH_3)_3$), 62.43(д, $^2J_{PC}=19.0$, $POCH_2CH_3$), 69.49(с, $W(OCH_2CH_3)_3$), 71.00(с, $W(OCH_2CH_3)_3$), 71.44 (с, $W(OCH_2CH_3)_3$)

Сполука	Бруто-формула	Розраховано, % Знайдено			ЯМР-спектроскопічні дані (δ , м.ч.; J, Гц)
		C	H	N	
VIII	 $C_{22}H_{55}N_2O_5PSi_2W$	37.82 37.63	7.93 7.73	4.01 3.90	^{31}P 135.71; 1H 0.38(д, 9H, $^4J_{PH}=4.4$, $N(Si(CH_3)_3)$, 0.60(с, 9H, $N(Si(CH_3)_3)_2$), 1.33(д, 3H, $^3J_{HH}=6.4$, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 1.36(д, 3H, $^3J_{HH}=6.4$, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 1.38(д, 3H, $^3J_{HH}=6.4$, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 1.39(д, 3H, $^3J_{HH}=6.4$, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 1.43(д, 3H, $^3J_{HH}=6.4$, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 1.44(д, 3H, $^3J_{HH}=6.4$, $POCH(CH_3)_2$), 1.45(с, 9H, $NC(CH_3)_3$), 1.46(д, 3H, $^3J_{HH}=6.4$, $POCH(CH_3)_2$), 1.48(д, 3H, $^3J_{HH}=6.4$, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 4.33(сеп, $^3J_{HH}=6.4$; д, $^3J_{PH}=8.0$, 1H, $POCH(CH_3)_2$), 4.96(сеп, 1H, $^3J_{HH}=6.4$, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 4.99(сеп, 1H, $^3J_{HH}=6.4$, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 5.09(сеп, 1H, $^3J_{HH}=6.4$, $W(OCH(CH_3)_2)_3$); ^{13}C 3.49(д, $^3J_{PC}=2.0$, $N(Si(CH_3)_3)_2$), 6.34(д, $^3J_{PC}=23.0$, $N(Si(CH_3)_3)_2$), 22.37(д, $^3J_{PC}=6.0$, $POCH(CH_3)_2$), 22.64(д, $^3J_{PC}=4.0$, $POCH(CH_3)_2$), 23.07(с, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 23.49(с, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 23.64(с, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 24.52(с, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 24.74(с, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 25.59(с, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 32.98(с, $NC(CH_3)_3$), 57.46(с, $NC(CH_3)_3$), 69.42(д, $^2J_{PC}=10.0$, $POCH(CH_3)_2$), 73.76(с, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 75.68(с, $W(OCH(CH_3)_2)_3$), 75.93(с, $W(OCH(CH_3)_2)_3$)
IX	 $C_{18}H_{47}N_2O_5PSSi_2W$	32.05 31.84	7.02 6.81	4.15 4.01	^{31}P 55.89(т, $^3J_{HP}=4.8$); 1H 0.30(с, 9H, $N(Si(CH_3)_3)_2$), 0.47(с, 9H, $N(Si(CH_3)_3)_2$), 1.08(т, 3H, $^3J_{HH}=6.8$, $POCH_2CH_3$), 1.19(т, 3H, $^3J_{HH}=6.8$, $W(OCH_2CH_3)_3$), 1.32(т, 3H, $^3J_{HH}=6.8$, $W(OCH_2CH_3)_3$), 1.34(т, 3H, $^3J_{HH}=6.8$, $W(OCH_2CH_3)_3$), 1.73(с, 9H, $NC(CH_3)_3$), 4.27(к, $^3J_{HH}=6.8$, д, $^3J_{PH}=4.8$, 1H, $POCH_2CH_3$), 4.64(к, $^3J_{HH}=6.8$, д, $^3J_{PH}=4.8$, 1H, $POCH_2CH_3$), 4.80(к, 2H, $^3J_{HH}=6.8$, $W(OCH_2CH_3)_3$), 4.88(к, 2H, $^3J_{HH}=6.8$, $W(OCH_2CH_3)_3$), 4.95(к, 2H, $^3J_{HH}=6.8$, $W(OCH_2CH_3)_3$); ^{13}C 4.29(д, $^3J_{PC}=2.0$, $N(Si(CH_3)_3)_2$), 5.31(д, $^3J_{PC}=2.0$, $N(Si(CH_3)_3)_2$), 15.63(д, $^3J_{PC}=10.0$, $POCH_2CH_3$), 18.62(с, $W(OCH_2CH_3)_3$), 19.04(с, $W(OCH_2CH_3)_3$), 19.82(с, $W(OCH_2CH_3)_3$), 33.97(д, $^3J_{PC}=7.0$, $NC(CH_3)_3$), 60.95(д, $^2J_{PC}=7.0$, $NC(CH_3)_3$), 64.57(д, $^2J_{PC}=5.0$, $POCH_2CH_3$), 71.71(с, $W(OCH_2CH_3)_3$), 71.75(с, $W(OCH_2CH_3)_3$), 72.60(с, $W(OCH_2CH_3)_3$)
X	 $C_{20}H_{56}N_3O_5PSi_4W$	32.21 32.00	7.57 7.37	5.63 5.49	^{31}P 20.91(т, $^3J_{HP}=6.4$); 1H 0.35(с, 9H, $NSi(CH_3)_3$), 0.45(с, 9H, $NSi(CH_3)_3$), 0.48(с, 18H, $N(Si(CH_3)_3)_2$), 1.10(т, 3H, $^3J_{HH}=7.2$, $POCH_2CH_3$), 1.34(ш.с, $\Delta^{1/2}h=28.8$ Гц, 9H, $W(OCH_2CH_3)_3$), 4.28(к, $^3J_{HH}=7.2$; д, $^3J_{PH}=6.4$, 2H, $POCH_2CH_3$), 4.91(ш.с, $\Delta^{1/2}h=31.2$ Гц, 6H, $W(OCH_2CH_3)_3$); ^{13}C 3.72(д, $^3J_{PC}=1.0$, $N(Si(CH_3)_3)_2$), 4.97(д, $^3J_{PC}=2.0$, $NSi(CH_3)_3$), 7.16(д, $^3J_{PC}=1.0$, $NSi(CH_3)_3$), 16.31(д, $^3J_{PC}=8.0$, $POCH_2CH_3$), 18.59(с, $W(OCH_2CH_3)_3$), 62.80(д, $^2J_{PC}=6.0$, $POCH_2CH_3$), 71.69(с, $W(OCH_2CH_3)_3$)

доциклічний атом оксигену, зв'язаний з атомом фосфору та вольфраму, для сполук V—VIII. У випадку ж сполуки IX різниця полягає лише в

присутності ендоециклічного атома сульфуру замість ендоециклічного атома оксигену, який в даному випадку екзоциклічний та зв'язаний лише з

атомом фосфору. В свою чергу аксіальне положення займають два атоми кисню, один з яких зв'язаний з атомом вольфраму подвійним зв'язком, а інший належить алкоксигрупі. У випадку сполуки X три етоксигрупи, зв'язані з атомом вольфраму, еквівалентні, але сигнали атомів карбону для WOCH_2CH_3 -груп у ЯМР ^{13}C -спектроскопії значно уширені, порівняно з аналогічними сигналами для сполук V—IX, що, очевидно, обумовлено політопним перегрупуванням координаційних поліедрів.

Потрібно зазначити, що гексаєтоксид вольфраму, отриманий за раніше описаним методом [25], не реагує зі сполукою I та II навіть при нагріванні, а зі сполуками III та IV реакція протікає з утворенням цілого ряду сполук, про що свідчать дані ЯМР-спектроскопії ^{31}P , природу яких встановити не вдалося.

ВИСНОВКИ. Отже, нами вперше було досліджено взаємодію між алкоксидами, оксиалкоксидами вольфраму та сполуками двокоординованого тривалентного і трьохкоординованого п'ятивалентного фосфору, які містять кратні зв'язки фосфор—нітроген. На основі вищесказаного можна зробити висновок, що при взаємодії оксиалкоксидів вольфраму складу $\text{WO}(\text{OR})_4$, де $\text{R} = \text{Et}$, ^iPr , зі сполуками I та II у середовищі бензену відбувається реакція 1,2-приєднання по кратному $\text{P}=\text{N}$ -зв'язку, при цьому утворюються чотиричленні вольфрамвмісні гетероцикли, замкнуті містковим атомом кисню алкоксигрупи. У випадку ж взаємодії $\text{WO}(\text{OEt})_4$ зі сполуками III та IV у середовищі бензену протікає аналогічна реакція з утворенням чотиричленних вольфрамвмісних гетероциклів, але замикання циклів відбувається через атоми сульфуру і нітрогену відповідно.

РЕЗЮМЕ. Установлено, что при взаимодействии оксиалкоксидов вольфрама состава $\text{WO}(\text{OR})_4$ ($\text{R} = \text{Et}$, ^iPr) с соединениями $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNSiMe}_3$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNCMe}_3$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPS}(\text{NCMe}_3)$ и $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NP}(\text{NSiMe}_3)_2$ в среде бензола происходят реакции 1,2-присоединения по кратной связи $\text{P}=\text{N}$, которые приводят к образованию четырехчленных вольфрамсодержащих гетероциклов. Выводы о путях прохождения химических реакций и строении полученных веществ сделаны на основании данных ЯМР (^{31}P , ^{13}C , ^1H) спектроскопических исследований.

SUMMARY. Ascertained, that the reactions of $\text{WO}(\text{OR})_4$ ($\text{R} = \text{Et}$, ^iPr) with $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNSiMe}_3$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNCMe}_3$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPS}(\text{NCMe}_3)$ and $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NP}(\text{NSiMe}_3)_2$ in benzene solution undergo via 1,2-addition and subsequently a metallacycle formation. All interactions were investigated by ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR spectroscopy.

NPNCMe₃, (Me₃Si)₂NPS(NCMe₃) and (Me₃Si)₂NP(NSiMe₃)₂ in benzene solution undergo via 1,2-addition and subsequently a metallacycle formation. All interactions were investigated by ¹H, ¹³C, ³¹P NMR spectroscopy.

1. Regitz M., Scherer O.J. // Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry. -New York: Thieme Publ. Group, 1990.
2. Witt M., Roesky H.W. // Chem. Rev. -1994. -**94**. -P. 1163—1181.
3. Markovski L.N., Romanenko V.D., Ruban A.V. // Pure & Appl. Chem. -1987. - **59**, № 8. -P. 1047—1052.
4. Brusilovets A., Bdjola V., Lis T., Sovitsky A. // Phosphorus, Sulfur and Silicon. -1999. -**144–146**. -P. 729—732.
5. Брусиловец А.И., Русанов Э.Б., Чернега А.Н., Бджола В.Г. // Журн. общ. химии. -1996. -**66**, № 2. -С. 228—232.
6. Брусиловец А.И., Трачевский В.В. // Там же. -1990. -**60**, № 7. -С. 1676—1678.
7. Русанов Э.Б., Брусиловец А.И., Чернега А.Н. // Там же. -1992. -**62**, № 11. -С. 2551—2558.
8. Трачевский В.В., Брусиловец А.И., Корендович И.В. и др. // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 7. -С. 14—18.
9. Брусиловец А.И., Русанов Э.Б., Немыкин В.Н. // Журн. общ. химии. -1989. -**59**, № 8. -С. 1893—1894.
10. Брусиловец А.И., Русанов Э.Б. // Там же. -1989. -**59**, № 9. -С. 2149—2150.
11. Брусиловец А.И. // Там же. -1990. -**60**, № 1. -С. 216—217.
12. Брусиловец А.И., Трачевский В.В., Аверков А.И. // Там же. -1990. -**60**, № 6. -С. 1435—1436.
13. Брусиловец А.И., Корендович И.В. // Укр. хим. журн. -1997. -**63**, № 12. -С. 84—88.
14. Брусиловец А.И., Бджола В.Г. // Там же. -1997. -**63**, № 11. -С. 6—10.
15. Брусиловец А.И., Бджола В.Г., Лис Т. // Журн. общ. химии. -1998. -**68**, № 7. -С. 1112—1115.
16. Schrock R.R. // Chem. Rev. -2009. -**109**. -P. 3211—3226.
17. Vintonyak V.V., Maier M.E. // Angew. Chem. Int. Ed. -2007. -**46**. -P. 5209—5211.
18. Kress J., Osborn J.A. // J. Amer. Chem. Soc. -1983. -**105**. -P. 6346—6347.
19. Dodda H.T., Rutta K.J. // J. Mol. Catal. -1982. -**15**. -P. 103—110.
20. Niecke E., Flick W. // Angew. Chem. -1973. -**85**, № 13. -P. 586—587.
21. Scherer O.J., Kuhn N. // J. Organomet. Chem. -1974. -**82**, № 1. -P. 3—6.
22. Markovski L.N., Romanenko V.D., Ruban A.V. // Synthesis. -1979. -№ 10. -P. 811—813.
23. Кучейко С.И., Турова Н.Я., Козлова Н.И., Жаданов Б.В. // Координац. химия. -1985. -**11**, № 11. -С. 1521—1528.
24. Брусиловец А.И. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1998. -№ 2. -С. 39—41.
25. Кучейко С.И., Турова Н.Я., Козлова Н.И. // Координац. химия. -1985. -**11**, № 12. -С. 1656—1662.

УДК 546.73 : 54-386

Е.К. Трунова, Е.В. Осадчая, А.В. Васин, Т.А. Макотрик

СМЕШАНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА(II) С ЭТИЛЕНДИАМИНДИАНТАРНОЙ И ЯНТАРНОЙ КИСЛОТАМИ

В зависимости от pH раствора и концентрации Co(II) методом ЭСП изучено комплексообразование в системах Co(II)—edds—suc при эквимольных соотношениях компонентов. Установлено образование разнопротонированных смешаноллигандных комплексов общего состава Co (H_nL) (H_mS) (n = 2—0; m = 1, 0), рассчитаны константы их устойчивости и диаграммы распределения. Показано, что увеличение концентрации Co(II) ведет к уменьшению ассортимента комплексов. Комплексы Co(II) с этилендиаминдиантарной и янтарной кислотами имеют строение искаженного октаэдра, в котором связь центрального атома осуществляется с атомами кислорода диссоциированных карбоксильных групп обоих лигандов и аминогруппами edds.

ВВЕДЕНИЕ. Изучение смешаноллигандного комплексообразования занимает особое место в химии координационных соединений, поскольку сочетание лигандов различной природы в одной внутренней координационной сфере комплекса позволяет увеличить их растворимость, стабилизировать неустойчивые степени окисления, увеличить скорость экстракции, подавить гидролиз и т.д. [1, 2]. Во многих работах показано участие смешаноллигандных комплексов (СЛК) в биологических процессах: СЛК присутствуют в крови, лимфе живого организма, определяют значение многих жизненно важных процессов [3, 4]. Известно, что комплексы 3d-металлов на основе этилендиаминдиантарной кислоты (edds, H₄L) обладают биологической активностью [5—7]. Введение в биологически активный комплекс второго лиганда позволяет за счет эффекта синергизма увеличить биологическую активность соединения и повысить его растворимость. В качестве второго лиганда может выступать менее объемный хелат, функциональные группы которого будут дополнять внутреннюю координационную сферу центрального атома. В работах [8—10] исследовано смешаноллигандное комплексообразование в системах Fe(III)—этилендиаминдиантарная кислота—оксикидота (винная или лимонная, HA) и Mn(II)—edds—тиомочевина (thio) при эквимольных соотношениях компонентов. Установлено образование СЛК состава Fe(H_nL)(H_mA), Fe₂(H_nL)₂(H_mA)₂ (n = 2—0, m = 2—0); Mn(H_nL)thio. Показано, что в подобных комплексах максимальное координационное число центрального атома реализуется за счет образования связей иона металла с донорными атомами второго лиганда. При

этом происходит как простое дополнение координационной сферы катиона за счет вытеснения молекулы воды (в случае тиомочевины), так и перераспределение дентатности между лигандами “гостя” и “хозяина” (в случае оксикислот).

Смешаноллигандные комплексы кобальта (II) в водных растворах изучены сравнительно мало, смешаноллигандное комплексообразование в системах, содержащих одновременно этилендиаминдиантарную и янтарную (suc, H₂S) кислоты, не исследовано вообще. Поэтому представляет интерес исследовать СЛК Co(II) с вышеуказанными кислотами, так как кобальт (II) входит в ряд ферментов, активизирующих синтез метионина и нуклеиновых кислот, повышающих содержание белкового азота [11]. Янтарная кислота применяется в медицине как противострессовое, противовоспалительное и антиоксидантное средство, стимулирующее работу нервной системы, сердца, почек, органов дыхания и др. [12].

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для синтеза комплексов использовали CoCl₂·6H₂O марки ч.д.а., янтарную кислоту марки ч. и этилендиаминдиантарную кислоту, синтезированную по методике [13]. Точную концентрацию кобальта определяли методом трилонометрического титрования с индикатором мурексид. Растворы edds и suc готовили по точно взятой навеске. Исследования проводили в водных растворах методом электронной спектроскопии и ЯМР на ядрах ¹³C при эквимольном соотношении компонентов и C_{Co(II)} = 1·10⁻³; 1·10⁻²; 1·10⁻¹ моль/л.

Электронные спектры записывали на спектрофотометре Specord M-40 в области 30000—11000 см⁻¹. Величину pH контролировали с помо-

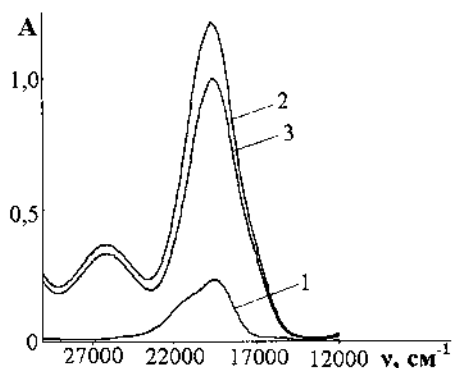


Рис. 1. Электронные спектры поглощения комплексов Cosuc (1), Coedds (2), Coeddssuc (3). $C_{\text{Co(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

щью рН-метра рН-150 МА. Спектры ЯМР ^{13}C снимали на спектрометре Avance 400 фирмы Bruker.

На рис. 1 приведены электронные спектры поглощения иона Co(II) в моно- и смешанолигандных комплексах. Положение основных полос поглощения в ЭСП комплексов соответствует $d-d$ -переходам иона Co(II) в октаэдрическом поле, имеющих три разрешенных по спину перехода из основного состояния ${}^4T_{1g}(F)$ в состояния ${}^4T_{2g}$, ${}^4A_{2g}$ и ${}^4T_{1g}(P)$. Для сукцинатного комплекса кобальта (кривая 1) полоса поглощения имеет максимум при 19560 см^{-1} , соответствующий переходу ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ иона кобальта [14]. В спектрах Co—edds и Co—edds—suc (кривые 2 и 3 соответственно), кроме максимумов при 19720 и 19640 см^{-1} , фиксируются максимумы при 26160 и 26080 см^{-1} , соответствующие ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ -переходу Co(II) . Проявление данного запрещенного по спину перехода по сравнению с комплексом Co—suc обусловлено усилением влияния поля edds, который является объемным лигандом с большим числом донорных атомов, способных образовывать связи с центральным атомом. Следует отметить, что в СЛК максимумы полос поглощения, по сравнению с монокомплексом Coedds, смещены в длинноволновую область, что свидетельствует о прохождении процесса смешанолигандного комплексообразования: молекула янтарата внедряется во внутреннюю координационную сферу этилендиаминдиантаратного комплекса, при этом происходит ослабление связей металл—комплексон из-за нарушения вторым лигандом структуры монокомплекса, что, вероятно, связано с взаимным отталкиванием лигандов. Однако структуру СЛК определяет edds как более объемный лиганд, о чем свидетельствует сходство элек-

тронных спектров моно- и смешанолигандного комплексов.

При увеличении рН растворов как для Co—edds , так и для Coeddssuc наблюдается батохромный сдвиг максимумов $d-d$ -переходов, что указывает на уменьшение степени аксиального искажения и усиление акцепторных свойств лигандов, то есть упрочению связей металл—лиганд за счет образования дополнительного числа связей Co(II) с донорными атомами лигандов по мере их депротонизации.

Для определения протонного состава образующихся комплексов изучалась зависимость изменения оптической плотности (A) от рН растворов (рис. 2). Наличие ступенек и различие градиентов наклона на приведенных кривых свидетельствует о существовании различных по степени протонирования форм комплексов. Так, при

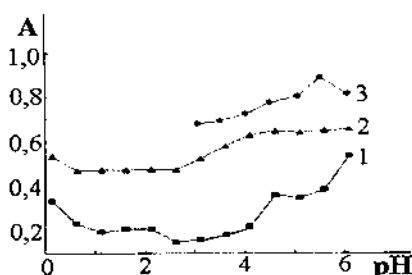


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от рН для системы Co—edds—suc : $C_{\text{Co(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ (1), $1 \cdot 10^{-2}$ (2), $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л (3).

$C_{\text{Co(II)}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л $^{-2}$ в смешанолигандной системе образуются 3 типа по-разному протонированных комплексов: при $\text{pH} < 2.5$, вероятно, существует комплекс $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})\text{S}]^{2-}$, в области $\text{pH} 2.5\text{--}4$ — $[\text{Co}(\text{HL})\text{S}]^{3-}$, при $\text{pH} > 4$ доминирует форма $[\text{CoLS}]^{4-}$. При концентрации $C_{\text{Co(II)}} = 1 \cdot 10^3$ моль/л в исследуемых системах образуется большее число координационных частиц, а при $C_{\text{Co(II)}} = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л — меньшее. Следовательно, увеличение концентрации Co(II) ведет к уменьшению ассортимента комплексов.

Количественную оценку процессов моно- и смешанолигандного комплексообразования проводили с помощью математической программы CLINP 2.1 [15], которая позволяет определить состав, долю и константы устойчивости образующихся комплексов. Значения констант устойчивости комплексов приведены в таблице.

Как видно из таблицы, в смешанолигандной системе образуются СЛК, в состав которых вхо-

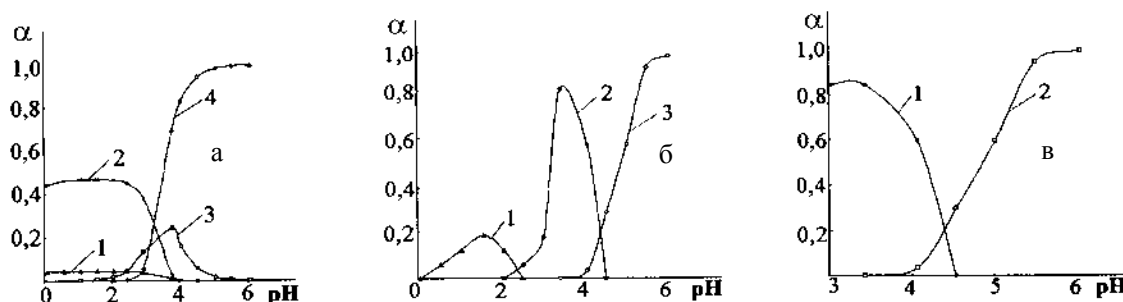


Рис. 3. Диаграммы распределения комплексов в системе Co : edds : suc = 1:1:1. $C_{\text{Co(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л: 1 — CoH_2LS ; 2 — CoHLS ; 3 — $\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L})_2\text{S}_2$; 4 — CoLS (a); $C_{\text{Co(II)}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л: 1 — CoH_2LS ; 2 — CoHLS ; 3 — CoLS (б); $C_{\text{Co(II)}} = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л: 1 — CoHLS ; 2 — CoLS (в).

Состав и значения констант устойчивости комплексных форм в системах $\text{Co(II)} : \text{suc} = 1:1$, $\text{Co(II)} : \text{edds} = 1:1$, $\text{Co(II)} : \text{edds} : \text{suc} = 1:1:1$

Система	Форма комплекса*	$\lg K_{\text{уст}}$
$\text{Co(II)} : \text{suc} = 1:1$	CoHS	5.87
	CoS	7.39
$\text{Co(II)} : \text{edds} = 1:1$	CoH_2L	5.00
	CoHL	7.99
	CoL	13.13
	$\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L})_2\text{S}_2$	25.02
$\text{Co(II)} : \text{edds} : \text{suc} = 1:1:1$	CoH_2LS	10.99
	CoHLS	14.99
	CoLS	20.44
	$\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L})_2\text{S}_2$	25.02

* Заряды комплексных ионов опущены.

дят по-разному протонированные формы обоих лигандов. По мере депротонирования лигандов закономерно увеличиваются значения констант устойчивости комплексов, что связано с ростом числа координированных групп в СЛК. Разница в значениях $\lg K_{\text{уст}}$ в ряду $\text{CoH}_2\text{LS} \rightarrow \text{CoHLS} \rightarrow \text{CoLS}$ составляет ~ 5 порядков, что дает основание предположить одинаковые структурные изменения в комплексах при последовательном депротонировании лигандов. В комплексе CoH_2LS ион кобальта координирован β -карбоксильными группами edds и полностью депротонированным остатком сукцината. Возрастание $\lg K_{\text{уст}}$ при переходе к формам CoHLS и CoLS обусловлено участием в координации к центральному атому аминогрупп этилендиаминдипропановой кислоты. В смешанолигандной системе существует также и димерный комплекс состава $\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L})_2\text{S}_2$, константа устойчивости которого больше, чем удвоенная кон-

станта соответствующего ему мономерного комплекса CoH_2LS ($\lg K_{\text{уст. дим}} > \lg K_{\text{уст. мон}}$). Следовательно, в димерном комплексе по сравнению с мономерной формой реализуется большее число связей и хелатных циклов.

По значениям констант устойчивости были рассчитаны и построены диаграммы распределения всех образующихся комплексных форм в зависимости от pH растворов (рис. 3). Из диаграмм распределения видно, что смешанолигандные комплексы образуются уже в сильнокислой области, в которой устойчивыми являются комплексы CoH_2LS и CoHLS . С увеличением pH раствора происходит их переход в депротонированную форму. Увеличение концентрации Co(II) приводит к тому, что в системах преобладают комплексы с менее протонированными анионами edds и расширяются области их существования. Доминирующей формой комплекса для всех трех систем является комплекс CoHLS , однако в более концентрированных растворах его образование сдвигается в менее кислую область. Образование CoLS начинается при $\text{pH} > 2.5$ и происходит постепенное его накопление, а при $\text{pH} > 4.0$ эта форма полностью доминирует при всех изученных концентрациях Co(II) , поскольку с увеличением в растворе доли депротонированных форм кислот осуществляется максимальное использование дентатности лигандов при насыщении координационной емкости иона металла. При $C_{\text{Co(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л наблюдается самое большое разнообразие комплексных форм (рис. 3, a). Возможно, эта концентрация является граничной, при которой равновероятно образование смешанолигандных комплексов, содержащих лиганды в разной протонной форме. Кроме того, это область, где имеется возможность перехода мономер $\rightarrow$ димер. Последний факт подтверждается существованием в дан-

ной системе димерного комплекса $\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L})_2\text{S}_2$ в области pH 1—5.

Изучение спектров ЯМР ^{13}C в растворах комплексов $\text{Co}(\text{II})$ с этилендиаминдиантарной и янтарной кислотами ($C_{\text{Co}(\text{II})} = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л) позволило по изменению положения сигналов установить способ координации центрального атома с функциональными группами лигандов.

Молекула этилендиаминдиантарной кислоты содержит четыре группы с неэквивалентными атомами углерода: в сильных полях располагаются сигналы метиленовых углеродов $-\text{CH}_2$ (~40 м.д. (1)) и сигналы этиленового мостика edds ($-\text{CH}_2-$)₂ (56 м.д. (2)); сигнал в области 75 м.д. относится к метиленовой группировке $-\text{CH}$ (3); в слабых полях (185—190 м.д.) фиксируются 2 сигнала, относящихся к α - и β -карбоксильным группам (4 и 5 соответственно). Для янтарной кислоты, содержащей 2 неэквивалентных атома углерода, сигнал ($-\text{CH}_2-$)-групп, расположенный в области ~43 м.д., перекрывается с сигналом $-\text{CH}_2$ edds, сигнал в области ~180 м.д. относится к карбоксильным группам сукцината (6). На рис. 4 приведены зависимости химического сдвига (δ) этих сигналов от pH при комплексообразовании $\text{Co}(\text{II})$ с edds и suc.

Как видно из рис. 4, в СЛК-системе до pH 4.0 сигналы CH_2 -групп, $\beta\text{-COO}^-_{\text{edds}}$ и $\text{COO}^-_{\text{suc}}$ смещаются в слабое поле, сигналы этиленового мостика и $\alpha\text{-COO}_{\text{edds}}$ не меняют своего положения. Сигналы метиленового углерода значительно смещены в сильное поле. Подобный сдвиг сигналов обусловлен образованием связи иона $\text{Co}(\text{II})$ с β -карбоксильными группами edds и $\text{COO}^-_{\text{suc}}$. При увеличении pH (5.0—6.0) сигналы метиленовых углеродов, этиленового мостика и CH -группы существенно смещаются в сильное поле, что связано с координацией аминогрупп edds к иону $\text{Co}(\text{II})$ и поляризацией связи $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{N}$ при депротонировании лигандов, сопровождающейся уменьшением электронной плотности на атомах кислорода и водорода с одновременным ее увеличением на атомах углерода. В этой же области pH происходит значительный сдвиг сигнала $\beta\text{-COO}_{\text{edds}}$ в область слабых полей, а положение сигналов $\alpha\text{-COO}_{\text{edds}}$ и COO_{suc} остается неизменным, что обусловлено расширением внутренней сферы комплекса Coedds за счет увеличения расстояний $\text{Co}-\text{N}$ при присоединении второго лиганда. Очевидно, при этих pH молекула edds является полностью депротонированной и средний смешанолигандный комплекс образуется при диссоциации

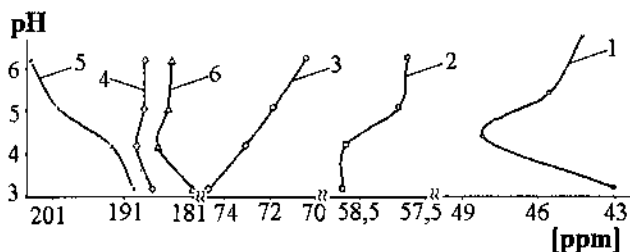


Рис. 4. Смещение сигналов ^{13}C в зависимости от pH раствора в комплексе Coedds: 1 — CH_2 ; 2 — $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_{\text{edds}}$; 3 — CH_{edds} ; 4 — $\alpha\text{-COOH}_{\text{edds}}$; 5 — $\beta\text{-COOH}_{\text{edds}}$; 6 — COOH_{suc} .

монопротонированного соединения. Одна карбоксильная группа edds при метиновом углероде участия в координации не принимает. Кроме того, сильное смещение сигнала CH -группы в слабых растворах является следствием индукционного эффекта, возникающего в результате депротонирования аминогрупп и вхождения во внутреннюю координационную сферу комплекса молекулы янтарной кислоты.

Таким образом, при исследовании смешанолигандного комплексообразования $\text{Co}(\text{II})$ с edds и янтарной кислотой установлено образование СЛК, в которых в зависимости от pH растворов и $C_{\text{Co}(\text{II})}$ оба лиганда находятся в разной степени протонирования. Строение СЛ комплексов определяет edds как более объемный лиганд, янтарная кислота дополняет вакантные координационные места центрального атома до октаэдра (к.ч. $\text{Co}(\text{II})=6$) карбоксильными группами.

РЕЗЮМЕ. В залежності від pH розчину та концентрації $\text{Co}(\text{II})$ методом ЕСП вивчено комплексоутворення в системах $\text{Co}(\text{II})$ —edds—suc при еквімолярних співвідношеннях компонентів. Встановлено утворення різнопротонованих змішанолигандних комплексів загального складу $\text{Co}(\text{H}_n\text{L})(\text{H}_m\text{S})$ ($n = 2-0$; $m = 1, 0$), розраховано константи їх стійкості та побудовано діаграми розподілу. Показано, що збільшення концентрації $\text{Co}(\text{II})$ веде до зменшення асортименту комплексів. Комплекси $\text{Co}(\text{II})$ з етилендіаміндиантарною та янтарною кислотами мають будову викривленого октаедру, в якому зв'язок центрального атома здійснюється з атомами кисню дисоційованих карбоксильних груп обох лігандів та аміногрупами edds.

SUMMARY. Complexation in $\text{Co}(\text{II})$ —edds—suc systems at equimolar components ratios was studied by UV-Vis spectroscopy depending of pH and Co concentration. Formation of mixed ligand complexes of general formula $\text{Co}(\text{H}_n\text{L})(\text{H}_m\text{S})$ ($n = 2-0$; $m = 1, 0$) observed, stability

constants and complexes-distribution diagrams were calculated. It was shown that increasing of Co(II) concentration results in decreasing of diversity of formed complexes. Cobalt complexes with ethylenediaminedisuccinic and succinic acids adopt distorted octahedral structure, with bonding of metal ion to deprotonated carboxy groups of both ligands and aminogroups of edds.

1. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. -М.: Химия, 1983.
2. Барханова Н.Н., Дятлова Н.М., Фридман А.Я. // Журн. неорган. химии. -1973. -**18**, № 6. -С. 1489—1494.
3. Bhattarya P.K. // J. Sci. and Ind. Res. -1981. -**20**, № 6. -Р. 382—395.
4. Яцимирский К.Б. Биологические аспекты координационной химии. -Киев: Наук. думка, 1979.
5. Мазуренко Е.А., Трунова Е.К. // Укр. хим. журн. -2001. -**67**, № 7. -С. 24—32.
6. Трунова Е.К., Бережницька А.С., Груша В.В. // Там же. -2004. -**70**, № 9. -С. 7—9.
7. Шадчина Т.М., Прядкина Г.О., Трунова О.К. //

Физиология и биохимия культурных растений. - 2008. -**40**, № 5. -С. 435—440.

8. Тананаева Н.Н., Трунова Е.К. Мазуренко Е.А. // Укр. хим. журн. -1991. -**57**, № 12. -С. 1239—1243
9. Тананаева Н.Н., Трунова Е.К., Макотрик Т.А., Мазуренко Е.А. // Там же. -2001. -**67**, № 3. -С. 27—31.
10. Трунова Е.К., Роговцов А.А., Мазуренко Е.А., Шевченко Ю.Б. // Там же. -2003. -**69**, № 5. -С. 6—9.
11. Гроссе Э., Вайсмантель Х. Химия для любознательных. Изд. 2-е. -Л: Химия, 1985.
12. Сребродольский Б.И. Мир янтаря. -Киев: Наук. думка, 1988. -С. 144.
13. Трунова Е.К., Мазуренко Е.А., Роговцов А.А., Макотрик Т.А. // Вопросы химии и хим. технологии. -2001. -№ 4. -С. 28—31.
14. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Ч. 3. -М: Мир, 1969. -С. 286—287.
15. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000. -С. 264—281.

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

Поступила 29.04.2010

УДК 544.353

Р.М. Пшеничний, Р.М. Савчук, А.І. Самчук, А.О. Омельчук

ВЗАЄМОДІЯ ОКСИДІВ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ТА ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ У ЕВТЕКТИЧНОМУ РОЗПЛАВІ LiF—NaF

Методами ізотермічного насичення, мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS), рентгенофазового аналізу досліджено розчинність La_2O_3 , Pr_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Ho_2O_3 , Tm_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Sr_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO , NiO , ZnO , CdO у розплавленій евтектичній суміші NaF—LiF . Встановлено, що між розчинністю досліджених оксидів та теплотами утворення цих оксидів, значеннями електронегативностей виконуються лінійні кореляційні залежності. У продуктах взаємодії розплаву-розчинника з оксидом РЗЕ ідентифіковані оксофториди РЗЕ.

ВСТУП. Розплавлені сольові суміші знайшли широке використання в якості реакційних середовищ у різних галузях науки та техніки [1—6]. Зокрема, без них неможливе отримання металів з високим негативним значенням електродного потенціалу (серед яких лужні, лужно-земельні, рідкісноземельні метали, алюміній) та сплавів на їх основі [1—4]. Легкоплавкі фторидні суміші металів з невеликим перетином захвату теплових нейтронів (літій, натрій, цирконій тощо) рекомендо-

вано використовувати в якості носіїв ядерного палива в атомних реакторах нового покоління [5, 6]. Композиції на основі галогенідів цирконію, рідкісноземельних елементів різних ступенів окиснення прозорі в ІЧ-області спектру. Завдяки унікальним оптичним характеристикам їх використовують як матеріали оптичної електроніки та фотоніки, лазерної техніки [7].

Однією з необхідних умов функціонування розплавлених реакційних середовищ є контроль за

© Р.М. Пшеничний, Р.М. Савчук, А.І. Самчук, А.О. Омельчук, 2010

вмістом кисню та умовами, що спричиняють формування нерозчинних фаз.

Домішки кисню впливають на оптичні характеристики скла [7] та показники електрохімічного відновлення металів [2—4], є причиною порушення нейтронно-енергетичного балансу ядерних паливних композицій та руйнування конструкційних матеріалів атомних реакторів [8].

У зв'язку з цим дослідження розчинності оксидів у галогенідних розплавлених сумішах різного йонного складу, виявлення механізму та закономірностей взаємодії між ними, встановлення фазових рівноваг є актуальною не лише прикладною, але і науковою задачею.

Незважаючи на накопичений експериментальний матеріал [9] механізм розчинення оксидів та методика визначення їх розчинності розроблені недостатньо.

У даному повідомленні приведені результати дослідження розчинності деяких оксидів перехідних та рідкісноземельних металів в евтектичній суміші фторидів літію та натрію. Літій та натрій мають невеликий перетин захвату теплових нейтронів [10], тому їх фториди є складовими носія ядерного палива для реакторів нового покоління [6]. Сполуки *d*- та *f*-елементів утворюються під час поділу ядерного палива, їх рівномірний розподіл та висока розчинність є необхідною умовою забезпечення високого нейтронно-енергетичного балансу паливної композиції [5].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Досліджували розчинність оксидів *f*-елементів: La_2O_3 , Pr_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Ho_2O_3 , Tm_2O_3 та оксидів *d*-елементів: Y_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO , NiO , ZnO , CdO . Чистота використаних для досліджень сполук відповідає кваліфікації ч.д.а. та х.ч. Розчинність оксидів досліджували у попередньо переплавленій суміші (% мол.) LiF (61)— NaF (39) з температурою плавлення $\sim 650^\circ\text{C}$ [11]. Досліди проводили в атмосфері аргону, оскільки фторидні розплави чутливі до кисню та вологи повітря.

Дослідження виконували методом ізотермічного насичення при температурі 900°C . Кількість розчиненого оксиду визначали методом мас-спектрометрії з індуктивно зв'я-

заною плазмою (ICP-MS) [12].

Платиновий тигель з наважкою евтектичної суміші масою 10 г та досліджуваного оксиду поміщали в циліндричну піч електроопору шахтного типу. Наважка оксиду складала 0.2 % мол. від

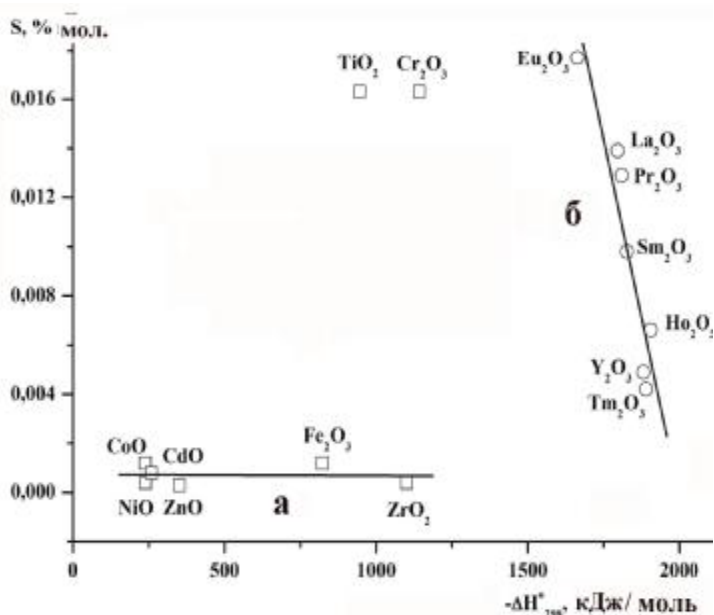


Рис. 1. Кореляційні залежності розчинності оксидів перехідних (а) і рідкісноземельних (б) металів від ентальпії утворення оксидів [14].

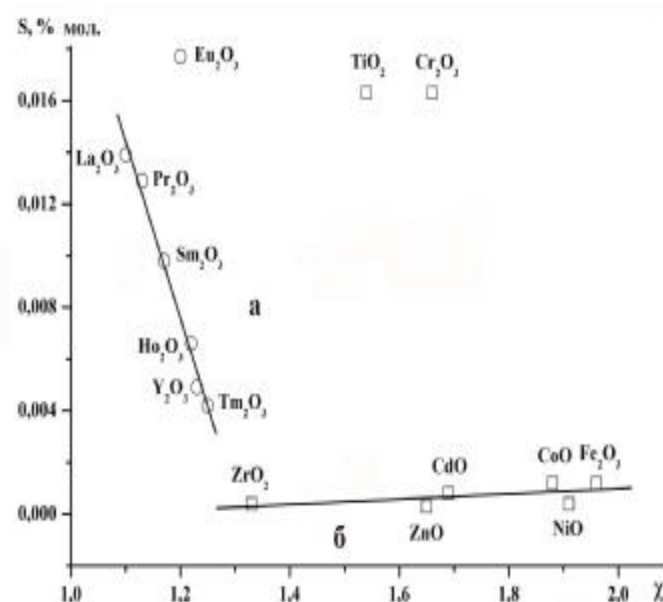


Рис. 2. Кореляційні залежності розчинності оксидів рідкісноземельних (а) та перехідних металів (б) від електронегативності елементів [15].

Т а б л и ц я 1

Розчинність оксидів металів у евтектичній суміші LiF—NaF при 900 °С

Оксид	Розчинність		Оксид	Розчинність	
	% мас.	% мол.		% мас.	% мол.
La ₂ O ₃	0.1404	0.0139	Cr ₂ O ₃	0.0769	0.0163
Pr ₂ O ₃	0.1319	0.0129	Fe ₂ O ₃	0.0060	0.0012
Ho ₂ O ₃	0.0573	0.0049	CoO	0.0029	0.0012
Tm ₂ O ₃	0.0509	0.0042	NiO	0.0010	0.0004
Y ₂ O ₃	0.0583	0.0066	ZnO	0.0007	0.0003
ZrO ₂	0.0016	0.0004	CdO	0.0032	0.0008
TiO ₂	0.0405	0.0163			

маси розчинника і перевищувала очікувану розчинність при заданих умовах. Розплав витримували в печі протягом 1 год при температурі 900 °С, періодично перемішуючи платиновою мішалкою, потім відстоювали протягом 2 год при цій же температурі з метою розділення твердої та рідкої фаз. Температуру в печі вимірювали Pt—PtRh термопарою за допомогою вимірювача температури ТРП 08-тп. Після відстоювання частину розплаву відбирали з тигля платиновою ложкою та аналізували.

Вміст металів у пробах визначали за допомогою ICP-MS-аналізатора Element-2 (Німеччина) шляхом переведення зразків у розчин згідно з розробленою методикою [13].

Наважку 0.1 г досліджуваного зразку, перетертого в агатовій ступці, поміщали в платинову чашку, змочували дистильованою водою, додавали 10 мл HNO₃ (1:1). Вміст чашки перемішували та проводили розклад зразку на піщаній бані. Розчин випарювали до отримання вологих солей, після чого повторювали обробку нітратною кислотою, додавали 5 крапель H₂SO₄ і нагрівали з метою видалення залишків F⁻ до появи густої насиченої пари сірчаної кислоти. Залишок сухих солей розчиняли у 10 мл нітратної кислоти (1:3), переносили до мірної колби на 50 мл і доводили до мітки дистильованою водою.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ. Аналіз отриманих результатів показав, що розчинність оксидів рідкісноземельних елементів знаходиться в межах від 0.0042 до 0.0177 % мол., а перехідних — від 0.0003 до 0.0163 % мол. (табл. 1).

Виявлено, що між стандартними ентальпіями

утворення оксидів РЗЕ та їхньою розчинністю у даному фторидному розплаві виконується обернено пропорційна залежність (рис. 1). Розчинність оксидів *d*-металів практично не залежить від стандартної ентальпії утворення. Відмічено незначне зменшення в міру збільшення абсолютних значень ΔH°_{298} . Виняток складають оксиди хрому та титану. З низки досліджених оксидів значення їхньої розчинності більш ніж на порядок величини вищі. Це можна пояснити хімічною взаємодією даних оксидів із розплавом-розчинником, на користь чого свідчить зміна кольору розплаву. Під час розчинення оксиду хрому розплав набуває світло-оранжевого кольору, а титану — жовтуватого.

Дослідження, виконані методом диференціально-термічного аналізу, не виявили на кривих нагрівання чи охолодження ефектів, пов'язаних із розчиненням як фторидів РЗЕ, так і фторидів перехідних металів.

Встановлено, що між розчинністю оксидів РЗЕ та електронегативністю елементів (за Полінгом) виконується обернено пропорційна залежність (рис. 2). Для оксидів перехідних металів характер такої залежності інший. Відмічено незначне збільшення розчинності в міру зростання електронегативності. Як і в попередньому випадку, з низки досліджених оксидів виключаються оксиди хрому та титану.

Т а б л и ц я 2

Сумісна розчинність оксидів металів у евтектичній суміші LiF—NaF при 900 °С

Оксид металу	Сумісна розчинність	
	% мас.	% мол.
La ₂ O ₃	0.0866	0.00857
Sm ₂ O ₃	0.0291	0.00269
Ho ₂ O ₃	0.0109	0.00093
	A = 0.01219	
	B = 0.00953	
TiO ₂	0.0102	0.00411
Cr ₂ O ₃	0.0289	0.00612
NiO	0.0003	0.00013
	A = 0.01036	
	B = 0.01100	

П р и м і т к а. А — загальна сумісна розчинність, В — середня арифметична розчинність (% мол.).

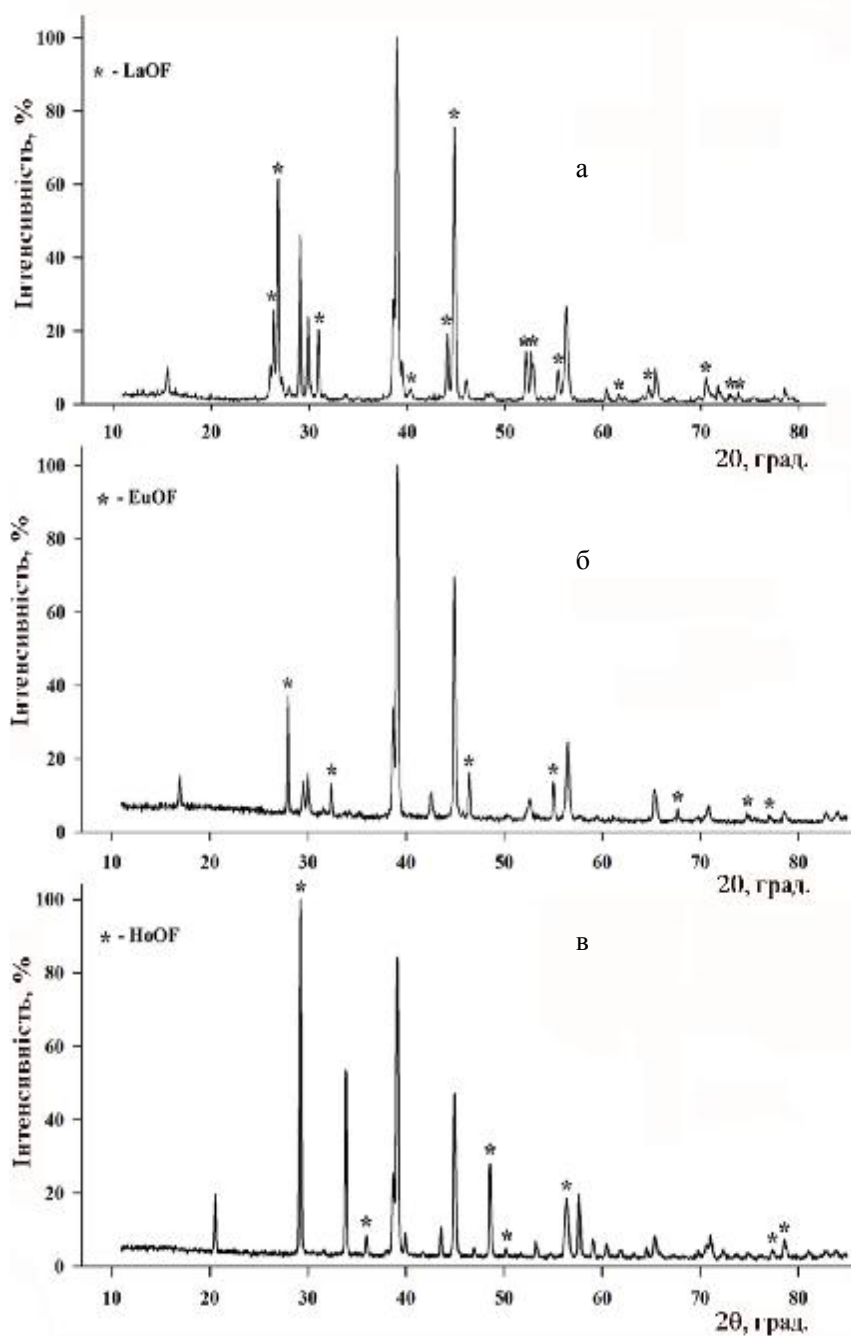
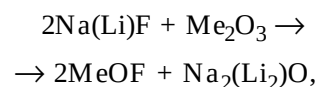


Рис. 3. Рентгенограми систем: *а* – LiF—NaF + La₂O₃;
б – LiF—NaF + Eu₂O₃; *в* – LiF—NaF + Ho₂O₃.

З метою встановлення продуктів розчинення оксидів було виконано рентгенофазовий аналіз зразків евтектичної суміші фторидів літію та натрію з 5 % мол. оксиду після витримки при 1050 °С протягом двох годин.

можна пояснити хімічною взаємодією оксидів РЗЕ з фторидним розплавом-розчинником. За результатами рентгенофазових досліджень у продуктах взаємодії ідентифіковані оксофториди РЗЕ, у той час як аналогічні сполуки перехідних мета-

Результати РФА показали, що під час взаємодії розплаву з оксидом РЗЕ утворюється оксофторид лантаніду (рис. 3). Схему взаємодії можна представити наступним чином:



де Me — La, Pr, Sm, Eu, Ho, Tm, Y.

У випадку оксидів перехідних металів утворення оксополук, за винятком Ti та Cr, за даними РФА, не виявлено.

Для визначення взаємного впливу оксидів у фторидному розплаві була досліджена сумісна розчинність оксидів РЗЕ (La₂O₃—Sm₂O₃—Ho₂O₃) та оксидів *d*-металів (TiO₂—Cr₂O₃—NiO). Надлишок оксидів вносили в евтектичну суміш у мольному співвідношенні 1:1:1. Результати проведених досліджень показали, що при спільному розчиненні оксидів у розплав переходить більше того оксиду, у якого більша індивідуальна розчинність (табл. 2).

Виявлено, що величина сумісної розчинності для оксидів рідкісноземельних елементів більша за середньоарифметичну розчинність цих оксидів. А у випадку оксидів перехідних металів вона практично однакова.

ВИСНОВКИ. Встановлено, що розчинність оксидів РЗЕ в евтектичному розплаві фторидів літію та натрію значно вища, ніж розчинність перехідних металів. З ряду досліджених перехідних металів високу розчинність, близьку до розчинності оксидів La₂O₃, Pr₂O₃, Eu₂O₃, мають оксиди титану та хрому. Це мож-

лів, за винятком титану та хрому, в продуктах взаємодії не виявлені.

Встановлено, що між розчинністю досліджених оксидів РЗЕ та теплотами утворення цих оксидів, значеннями електронегативностей РЗЕ існує обернено пропорційна залежність, що певною мірою дозволяє прогнозувати розчинність оксидів інших РЗЕ.

Розчинність оксидів перехідних металів прямо пропорційно зростає зі збільшенням електронегативності перехідного металу. Виняток складають оксиди титану та хрому.

Сумісна розчинність оксидів РЗЕ вища за середньоарифметичну розчинність індивідуальних оксидів, а перехідних металів — майже однакова.

РЕЗЮМЕ. Методами изотермического насыщения, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), рентгенофазового анализа изучена растворимость La_2O_3 , Pr_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Ho_2O_3 , Tm_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO , NiO , ZnO , CdO в расплавленной эвтектической смеси NaF—LiF . Установлено, что между растворимостью исследованных оксидов и теплотами образования этих оксидов, значениями электроотрицательностей выполняются линейные корреляционные зависимости. В продуктах взаимодействия расплава-растворителя с оксидом РЗЭ идентифицированы оксофториды РЗЭ.

SUMMARY. The solubility of La_2O_3 , Pr_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Ho_2O_3 , Tm_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO , NiO , ZnO , CdO in molten eutectic mixture LiF—NaF was investigated by the methods of isothermal saturation, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), X-ray phase analysis. Linear correlations between the solubility of the investigated oxides and their formation enthalpy and values of the electronegativity were found. In the interactions products of the molten-solvent with the oxides was identified oxyfluorides of REE.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

1. Matei G., Jitaru I., Andronescu E., Novac A. In advances in molten salts. From structural aspects to waste processing / Ed. Guane-Escard M. -New York: Begell House, 1999.
2. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. -Киев: Наук. думка, 1988.
3. *Metals Handbook*. -2nd ed. / Ed. J.R. Davis. -Materials Park, Ohio: ASM International, 1998.
4. Делимарский Ю.К., Зарубицкий О.Г. Электролитическое рафинирование тяжелых металлов в ионных расплавах. -М.: Металлургия, 1975.
5. Bowman C.D. // Proc. III Intn. conf. of Accelerator-Driven Transmutation Technologies. -Praha, June 7–11, 1999.
6. *A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems*, Issued by the U.S. DOE Nuclear Energy Research Advisory Committee and the Generation IV Int. Forum, December, 2002.
7. Lucas J., Slim H., Fonteneau G.J. // Non-Cryst. Solids. -1981. -44, № 1. -P. 31–35.
8. Яковлев Г.Н., Мясоходов Б.Ф., Духовенская Л.Д., Си-лин В.И. // Радиохимия. -1979. -№ 5. -С. 687–692.
9. Чергинец В.Л. Химия оксосоединений в ионных расплавах. -Харьков: Ин-т монокристаллов, 2004.
10. Блинкин В.Л., Новиков В.М. Жидкосольевые ядерные реакторы. -М.: Атомиздат, 1978.
11. *Диаграммы плавкости солевых систем* / Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеева. -М.: Металлургия, 1977.
12. Moens L., Jakubowski N. // Analytical News & Features. -April 1, 1998.
13. Пономаренко О.М., Самчук А.І., Красюк О.П. та ін. // Мінералог. журн. -2008. -30, № 4. -С. 97–103.
14. *Справочник. Термодинамические свойства неорганических веществ* / Под ред. У.Д. Верятина и др. -М.: Атомиздат, 1965.
15. Хьюи Д. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / Под ред. Б.Д. Степина, Р.А. Лидина. -М.: Химия, 1987.

Надійшла 26.03.2010

С.С. Ставицкая, Н.В. Сыч, Т.П. Петренко, С.И. Трофименко

СТРУКТУРНЫЕ, СОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДОБАВКАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ N, O, S, P

Дан краткий обзор собственных исследований за последние 5 лет по влиянию некоторых модифицирующих добавок, содержащих различные элементы — N, O, S, P, их количества, способов модифицирования, условий обработки на структурные, сорбционные и каталитические свойства синтезированных углей из различного сырья. Найдены пути их направленного изменения и получения сорбентов с максимально высокими характеристиками пористой структуры, сорбционной способности и каталитической активности.

ВВЕДЕНИЕ. Использование для получения активных углей (АУ) природных и синтетических прекурсоров, содержащих атомы O, S, N, P, или реагентов для химического активирования либо окисления (например, H_3PO_4 , H_2SO_4) автоматически предполагает переход больших или меньших количеств модифицирующих агентов в конечный углеродный материал (УМ) в процессе его получения. С учетом особенностей химии поверхности АУ можно предположить много возможных вариантов включения этих атомов как в углеродную матрицу, так и в поверхностные функциональные группы (ПФГ) АУ [1—3].

Несмотря на многочисленные публикации механизмы влияния гетероатомов на окислительно-восстановительные свойства УМ, их каталитические и электрохимические особенности [3 — 8] до конца не изучены. В научной литературе отсутствуют теоретические представления или общий подход, позволяющие с единой точки зрения объяснить влияние, например, азота и иных добавок на каталитическую активность углей в реакциях переноса электронов.

Имеющийся, например, в работе [4] материал, в сущности, представляет собой попытку с единой точки зрения объяснить механизм влияния модифицирующих добавок на химию поверхности УМ, существенным отличием которого от иных, развиваемых в литературе представлений, является то, что авторы не детализируют химические свойства отдельных гетероатомов в форме тех или иных функциональных групп, а рассматривают N-, O-, В-содержащие углеродные кластеры как единые молекулярные образования, характеризующиеся теми или иными энергетическими параметрами.

Развиваемый в работе [4] фундаментальный подход имеет и конкретные практические рекомендации по разработке УМ с комплексом важных свойств: введение в УМ "полезных" N и O-атомов обеспечивает увеличение электронодонорной способности (снижение работы выхода электрона и рост подвижности зарядов), позволяет существенно увеличить каталитическую активность УМ в реакциях переноса электрона [9, 10], способствует улучшению структурных показателей УМ из различного вида сырья [11—13].

Наличие в структуре УМ атомов кислорода, водорода, азота, серы, фосфора и других элементов за счет их отличной от атомов углерода электроотрицательности часто влияет на сорбционные свойства углей. Большой интерес представляют, в частности, азотсодержащие угли, получением и исследованием которых занимаются уже давно [14 — 16]. Атомы азота в углеродной структуре ведут себя как полярные центры: азотсодержащий уголь обладает более высокой поверхностной полярностью, чем уголь без азота; увеличивается его отрицательный (пиридиновый азот [14, 16]) либо положительный заряд (атомы азота, замещающие атомы углерода в графитовой решетке) поверхности. Считается [3, 4, 17], что азот повышает основность структуры, способствуя возможности его использования в катализе. Известно, что угли, содержащие химически связанный азот, имеют повышенную анионообменную емкость, которая является одним из самых интересных свойств азотсодержащих углей [3, 4, 14—17].

Повышенная анионообменная емкость азотсодержащих углей открывает перспективы для их использования при сорбции комплексных анионов переходных металлов, которые обычно обра-

зуются в больших количествах в процессах промышленного извлечения металлов экстракционными методами.

Химия поверхности азотсодержащих адсорбентов, отличная от химии поверхности немодифицированных активированных углей, может оказывать существенное влияние на результаты их использования, например, в процессах сорбции токсических веществ, тяжелых металлов и пр. Поэтому получение и исследование новых углеродных сорбентов с повышенной анионообменной и катионообменной емкостью, позволяющих более дифференцировано подходить к задачам поглощения вредных веществ, является весьма актуальной и целесообразной задачей.

Способ модификации поверхности углей путем введения в их структуру, например, азота, фосфора, серы открывает и перспективные возможности получения и применения эффективных катализаторов на углеродной основе. Исследования показали [3, 18—21], что такие азотсодержащие угли, как синтетические СКН, обладают ярко выраженными каталитическими свойствами благодаря высокому совершенству и большой протяженности их графитоподобной решетки, содержащей атомы азота [3, 4, 22]. Эти факторы уменьшают работу выхода электрона из решетки и повышают электронодонорную способность угля, а, следовательно, и активность в каталитических реакциях электронного типа, например, в модельной реакции разложения H_2O_2 , окисления кумола, *o*-ксилола, H_2S , SO_2 , креатинина и аминокислот [3, 4, 22]. При этом отчетливо прослеживается антибатная зависимость: чем меньше энергия ионизации и чем меньше ширина запрещенной зоны ΔE конденсированной азотсодержащей системы [4], тем выше ее каталитическая активность в реакциях переноса электрона. Такой подход к оценке каталитической функции углей может быть распространен также и на гетероатомы кислорода, серы, фосфора, бора и др. [4, 8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. В настоящей работе на примере выполненных авторами последних исследований [11—13, 23, 25—27] изучено влияние наличия некоторых модифицирующих агентов, содержащих элементы О, N, S, Р в АУ (при их целенаправленном введении разными способами в структуру и на поверхность АУ различного происхождения), на структурные, сорбционные и каталитические свойства полученных материалов. Для исследования в работе использованы современные сорбционные методы определения пористости АУ, найдены пути улучшения их поглотительной способности по отношению к ионам тяжелых металлов и каталитической активности в модельной реакции электронного типа — разложения H_2O_2 .

Полную информацию о развитии пористой структуры получали при помощи изотерм адсорбции азота при температуре 77 К на приборе NOVA 220 (Quantachrome, USA). Определяли общую удельную поверхность углей $S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$, поверхность мезо- и микропор ($S_{\text{ме}}$ и $S_{\text{ми}}$, $\text{м}^2/\text{г}$), суммарный объем пор V_{Σ} и объем микропор $V_{\text{ми}}$, $\text{см}^3/\text{г}$ [24]. По кривым распределения пор по радиусам (r) (рис. 1) находили величины радиусов микропор ($\text{\AA}$).

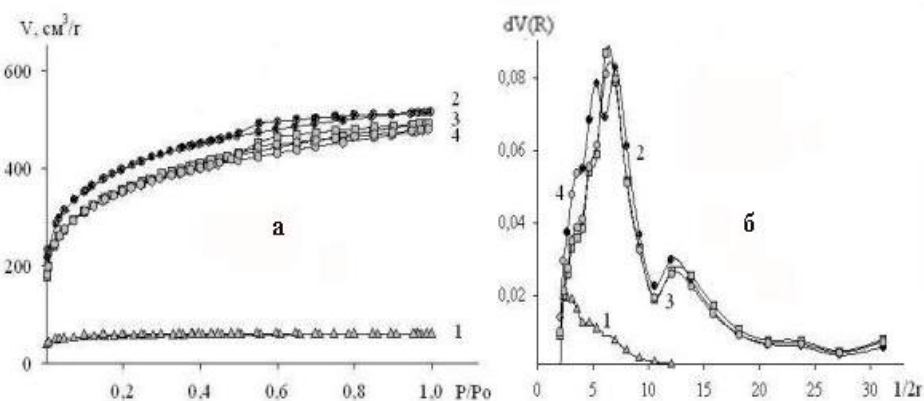


Рис. 1. Изотермы сорбции-десорбции азота ($V, \text{см}^3/\text{г}$) при 77 К активированным углем из кукурузных кочерыжек (время активирования — 60 мин; $t = 400^\circ\text{C}$) (а) и распределение объема пор по радиусам ($r, \text{\AA}$) на том же образце (б): $X_p = 0.25$ (1); 0.5 (2); 0.75 (3); 1.0 (4).

В работах [11—13] нами была изучена возможность получения на базе пластиковой тары из полиэтилентерефталата (ПЭТ) дешевых углеродных адсорбентов с регулируемой пористой структурой за счет предварительного модифицирования полимерной матрицы соединениями серы (H_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2S). Путем предварительной

Т а б л и ц а 1

Характеристика пористой структуры активированного угля из немодифицированной и модифицированной соединениями серы ПЭТ-тары

Образец	$S_{БЭТ}$	$S_{ме}$	$S_{ми}$	V_{Σ}	$V_{ми}$	$V_{ми}/V_{\Sigma} \cdot 100 \%$
	$м^2/г$			$см^3/г$		
ПЭТ- H_2SO_4	990	310	700	0.70	0.28	49.0
ПЭТ- $Na_2S_2O_3$ (1 %)	340	140	180	0.29	0.08	26.0
ПЭТ- $Na_2S_2O_3$ (3 %)	350	160	190	0.31	0.08	27.2
ПЭТ- $Na_2S_2O_3$ (5 %)	430	200	230	0.37	0.10	27.0
ПЭТ- Na_2S (1 %)	580	180	400	0.35	0.16	45.5
ПЭТ- Na_2S (3 %)	600	170	400	0.42	0.16	38.7
ПЭТ- Na_2S (5 %)	450	113	340	0.35	0.13	38.1
ПЭТ- Na_2S (7 %)	350	90	260	0.31	0.10	32.6
ПЭТФ	220	60	170	0.19	0.06	32.8

обработки ПЭТ-отходов концентрированной серной кислотой и последующего активирования водяным паром были получены углеродные адсорбенты, текстурные и эксплуатационные характеристики ($S_{БЭТ} = 1030 м^2/г$, общий объем пор $V_{\Sigma} = 0.50 см^3/г$, адсорбция тестового вещества — метиленового голубого, $A_{МГ} = 350 мг/г$) которых конкурируют с соответствующими показателями углей типа КАУ [4]. Они обладают полимодальной пористой структурой (табл. 1), что, безусловно, расширяет диапазон применения этих сорбентов.

Оказалось, что степень развития пористой структуры синтезированных УМ зависит от содержания серусодержащего модификатора, а сорбционные характеристики получаемых АУ различаются в зависимости от количества вводимого в полимерную матрицу серусодержащего модификатора: в случае $Na_2S_2O_3$ максимальная пористость достигается при внесении 3 % модификатора. В тех же условиях образуются АУ с преобладанием мезопористой структуры. При использовании Na_2S оптимальная пористость соответствует 5 %-му введению серусодержащего модификатора. Применение Na_2S позволяет варьировать долю микропор (соотношение $V_{микро}/V_{\Sigma}$, см. табл. 1) в зависимости от содержания импрегнированной серы и, таким образом, получать набор АУ с регулируемой пористостью.

По данным работы [13] применение модифицирования способствует увеличению не только пористости, но и выхода продукта на стадии карбони-

зации и активирования по сравнению с физическим активированием ПЭТ.

Помимо ПЭТ-отходов, для получения АУ с развитой микропористой структурой была изучена возможность химического модифицирования кукурузных початков [14] ортофосфорной кислотой. При переработке кукурузы образуется большое количество отходов, которые, как показали и наши исследования, могут служить дешевым сырьем для получения АУ. Необходимо было установить влияние количества H_3PO_4 на развитие пористой структуры угля, получаемого при химическом активировании кочерыжек кукурузы при разных температурах от 350 до 550 °С (табл. 2), а также оценить структуру АУ, получаемых при разных степенях пропитки (табл. 3, рис. 1, а, б).

Из данных табл. 2 видно, что увеличение тем-

Т а б л и ц а 2

Развитие объема сорбционных пор по бензолу (W_s) и выход продукта в процессе химического активирования кукурузных початков ($\tau_{акт} = 1 ч$; $X_p = 0.75$)

$T, ^\circ C$	$\Delta^*, г/см^3$	$W_s, см^3/г$	Выход, %
350	0.40	0.67	39.0
400	0.39	0.92	37.5
450	0.38	0.79	36.8
500	0.38	0.55	35.9
550	0.36	0.48	35.2

* Δ — насыпная плотность.

Т а б л и ц а 3

Характеристика пористой структуры активированных углей из кукурузных початков ($t_{акт} = 400 ^\circ C$; $\tau_{акт} = 1 ч$)

$X_p, \%$	$S_{БЭТ}$	$S_{ме}$	$S_{ми}$	$V_{ми}$	V_{Σ}	$V_{ми}/V_{\Sigma} \cdot 100 \%$
	$м^2/г$			$см^3/г$		
0.25	220	20	200	0.08	0.09	85.1
0.50	1460	360	1100	0.49	0.80	61.3
0.75	1300	480	820	0.36	0.76	47.4
1.00	1280	360	920	0.41	0.75	54.7

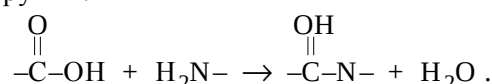
пературы активирования сопровождается экстремальным ростом объема сорбционных пор, который достигает максимума $0.92 \text{ см}^3/\text{г}$ при $T=400^\circ\text{C}$. В табл. 3 приведены сведения об изменении характера пористой структуры АУ в зависимости от коэффициента импрегнирования ортофосфорной кислотой при оптимальной температуре 400°C . Как видно из данных табл. 3 и рис. 1, а, б, при увеличении коэффициента пропитки (X_p) изменяется пористая структура получаемых углей. Удельная поверхность микропор $S_{\text{ми}}$ возрастает и при $X_p=0.50$ достигает величины $1100 \text{ м}^2/\text{г}$; при увеличении X_p от 0.25 до 0.5 происходит резкое увеличение содержания пор с радиусами более $4 \text{ \AA}$ (рис. 1, б). При дальнейшем увеличении X_p пористая структура изменяется мало.

Таким образом, соотношение $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{прекурсор}$ является фактором управления пористостью, позволяющим получать АУ с регулируемой пористой структурой. Оптимальными условиями получения АУ с развитой микро- и мезопористостью является температура 400°C и $X_p=0.50$. Характеристики пористой структуры углей, получаемых из кукурузной кочерыжки методом активирования ортофосфорной кислотой, соизмеримы с аналогичными показателями промышленных углей [28], что свидетельствует о конкурентоспособности синтезированных УМ по сравнению с известными активными углеродными сорбентами.

Кроме этого, в настоящей работе были исследованы сорбционные свойства синтетических углей, обычно именуемых в литературе [3, 4 и др.] и далее по статье как СКС (активированных и окисленных форм [3]), из стиролдивинилбензольной смолы, модифицированных соединениями азота или серы для улучшения поглощательных свойств АУ по отношению к токсичным металлам. Наличие, например, атомов азота в структуре угля способствует более прочному связыванию сорбируемых катионов (в частности, ионов меди, см. [3]) за счет координационного взаимодействия катиона-комплексобразователя одновременно с кислородом и азотом поверхностных групп [3, 4, 14].

Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют сведения о сорбции ионов тяжелых металлов на углях СКС и угле из полимера винилпирида с дивинилбензолом (обозначен далее как СКН (известное название, см. [3, 4])) и их модифицированных формах. В качестве азотсо-

державшей добавки была использована мочевины как доступное соединение с высоким содержанием азота и наличием аминогрупп. Методика приготовления модифицированных азотом углей подробно описана в работе [14]. Наличие аминных групп необходимо для химического связывания молекул мочевины с ПФГ окисленного карбонизата хлорметилированного сополимера, содержащего преимущественно карбоксильные и фенольные группы:



Синтезированный образец СКС-N по данным элементного анализа [14, 17] содержал 3.6 % азота. Кроме этого образца, из исходного пористого угля СКС был получен окисленный серусодержащий уголь сульфированием его в концентрированной H_2SO_4 при температуре 180°C в течение 4 ч [17] (образец СКС-S). Согласно работам [17, 25], сульфированный уголь содержал $\sim 4.8 \text{ мг-экв/г}$ SO_3H -группировок.

Получены данные о сорбируемости ионов тяжелых металлов — свинца, кобальта, кадмия, цинка, меди, никеля из раствора Рингера сложного солевого состава исходными и модифицированными азотом и серой синтетическими углями СКС. В работах [17, 25] подробно описана методика сорбционных опытов для катионов металлов. Проведены поисковые исследования сорбции комплексных анионов меди и железа с комплексообразующими лигандами (Cl^- и CN^-).

На основе расчетных значений коэффициентов распределения найдены ряды селективности сорбции токсичных металлов (табл. 4). Из полученных в работах [17, 25] изотерм можно соста-

Т а б л и ц а 4

Коэффициенты распределения K_d исследуемых ионов тяжелых металлов на углях СКС-N и СКС-S (навеска образца $m = 0.1 \text{ г}$; объем раствора $V = 20 \text{ мл}$; $t = 20^\circ\text{C}$; время контакта угля с раствором — 4 ч)

Ион	K_d , мл/г		Ион	K_d , мл/г	
	СКС-N	СКС-S		СКС-N	СКС-S
Cd^{2+}	1960	60	Ni^{2+}	1200	480
Co^{2+}	1200	2100	Cu^{2+}	1000	3000
Zn^{2+}	900	100	Pb^{2+}	1700	270

вить ряды селективности сорбции ионов тяжелых металлов исследуемыми сорбентами в интервале концентраций 0,5—4 мМ/л, которые имеют вид для СКС-N: $\text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$; для СКС-S: $\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Они являются типичными для большинства ОУ [3] за исключением высоких значений сорбции ионов никеля.

Абсолютные величины адсорбции ионов достаточно близки в широком интервале концентраций и в 4 раза превышают данные, полученные для этих катионов на окисленных углеродных сорбентах [3]. Таким образом, показано, что лучший сорбционный эффект обусловлен наличием атомов азота в структуре угля, а также сильноокислотных SO_3H -группировок.

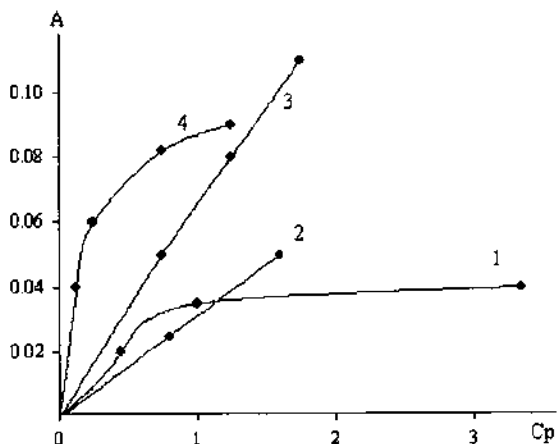


Рис. 2. Изотермы сорбции A , мМ/г меди (1,4) и железа (2, 3) в анионной форме (комплексобразующие агенты Cl^- , CN^- соответственно) на углях СКС-N (1, 3) и СКС-SS (2, 4).

Чтобы выяснить роль азота и серы в адсорбции комплексных анионов переходных металлов, где в качестве комплексобразующих агентов выступали лиганды Cl и CN , были получены изотермы сорбции ионов меди и железа из водных растворов солей H_2CuCl_4 и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ соответственно (рис. 2). Соотношение твердой и жидкой фаз было 1:200, концентрации растворов изменялись в пределах 0,5—10 мМ/л. Первые поисковые опыты показали (рис. 2), что модифицированные азотом и серой угли СКС по-разному сорбируют указанные выше ионы из анионных комплексов. Так, например, лучше всего поглощалась медь на образце СКС-S и железо на СКС-N, хуже сорбировалась медь на азотсодержащем угле и железо —

на серосодержащем.

Вероятно, комплексобразующий агент Cl^- (в случае меди) образует более прочные комплексы с серосодержащими ПФГ, нежели с азотсодержащими группировками. В случае же с анионным комплексом железа с CN^- наоборот: комплекс с азотом оказался более прочным, чем с серой (сравни кривые 3 и 2 на рис. 2).

Помимо синтетических углей, для сорбции ионов тяжелых металлов как из индивидуальных растворов, так и из модельного раствора, имитирующего многокомпонентную систему (Co, Mn, Ni), были использованы и угли, полученные двумя способами из ПЭТ-матрицы. Предварительно полимерную крошку обрабатывали серной кислотой с последующим активированием водяным паром (модифицированный образец) и, для сравнения, проводили прямую карбонизацию ПЭТ-матрицы (без H_2SO_4) с последующим активированием в аналогичных условиях (немодифицированный образец) (рис. 3) [26]. Сорбционные испытания проводили при pH 4 в статических условиях при соотношении Т:Ж=1:250 в течение 24 ч при постоянном встряхивании. Эффективность сорбции в каждом конкретном случае оценивали сравнением величин коэффициентов распределения K_p для модифицированного и немодифицированного образцов в стандартных условиях при равновесной концентрации ионов $C_p=1$ мг/л (см. рис. 3). Анализ полученных данных [26] указывает на более высокую избирательность модифицированного образца по сравнению с немодифицированным. Наибольшая селективность сорбции модифицированного и немодифицированного образ-

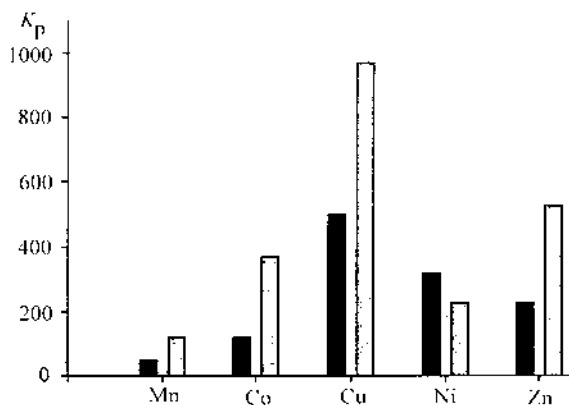


Рис. 3. Диаграмма достигаемых значений K_p , вычисленных при $C_p = 1$ мг/л: образец I — серый столбик, образец II — черные столбики.

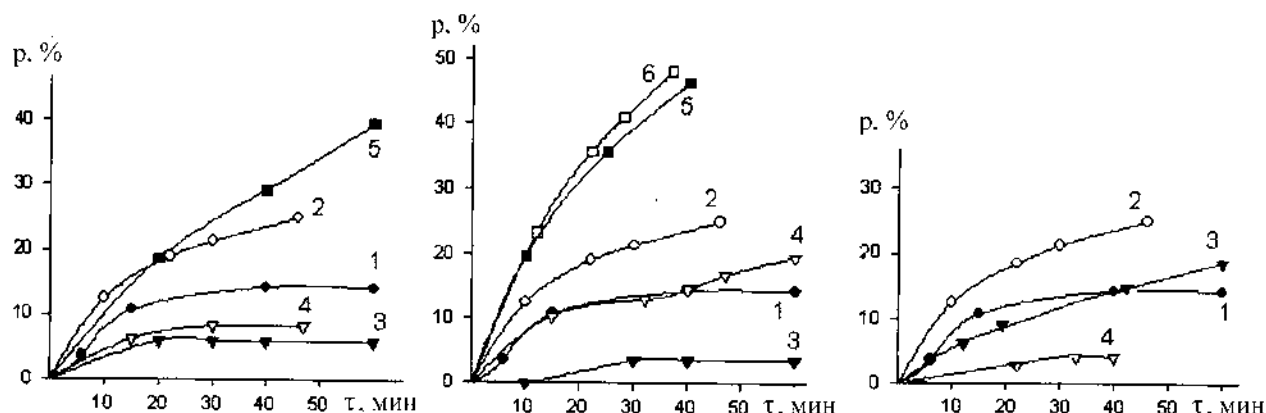


Рис. 4. Кинетика разложения ($p, \%$) 1 %-го H_2O_2 на углях марки КАУ, активированных (1) и модифицированных (2–6) разными способами: 2 — $UM_{\text{актив}}$ + вакуум; 3 — UM_0 ; 4 — UM_0 + вакуум; 5 — UM_0 + меламин; 6 — UM_0 + меламин + вакуум. СОЕ УМ составляет, мг-экв/г: а — 0.60; б — 1.60; в — 2.50; τ — время опыта.

цов отмечается по отношению к катионам меди и цинка. При этом сорбционная способность образца I оказывается выше в 2 раза при сорбции Cu^{2+} , Zn^{2+} — в 2.3, Co^{2+} — в 3, Mn^{2+} — в 2 раза по сравнению с таковой для немодифицированного образца. Дополнительно были проведены сорбционные исследования из растворов, имитирующих промышленные стоки гальванических производств, ТЭЦ и других предприятий; при этом суммарная сорбционная активность модифицированного серой образца была в 2.2 раза выше немодифицированного [26].

Интерес вызывает совместное влияние N- и O-атомов на свойства УМ, особенно на их каталитическую активность. Следует отметить, что подобная постановка вопроса в опубликованной научной литературе ранее не обсуждалась.

С учетом этого обстоятельства в ИСПЭ НАН Украины разработан метод контролируемого введения различных количеств O- и N-атомов в поверхностный слой углей [9]; изучена их каталитическая активность (КА) в модельной реакции разложения H_2O_2 . Суть метода состоит в том, что угли предварительно окисляют до различной степени, обрабатывают раствором меламина, а затем высушивают и прокалывают в инертной среде или вакууме при 750–850 °С. При этом атомы азота вводятся в образцы, уже содержащие (после окисления) различные количества кислорода.

Типичные кинетические кривые разложения H_2O_2 на O- и N-содержащих углях представлены на рис. 4. Исследования показали [9,27], что каталитическая активность синтезированных образцов определяется химической природой поверхности

углей и в меньшей степени — характером их пористой структуры (рис. 4). Ранее [21,22] было установлено, что разложение H_2O_2 существенно ускоряется только в присутствии положительно заряженных в водном растворе обычных активированных углей. Окисленные же угли, имеющие на поверхности большое количество ПФГ и заряженные отрицательно [3], практически не катализируют эту реакцию.

Способность к ускорению разложения H_2O_2 возрастает с увеличением количества основных групп (анионообменной способности), а распад H_2O_2 происходит после обменного поглощения ионов OOH^- углем с выделением в раствор ионов гидроксила. Анионы OOH^- в поверхностном слое обладают повышенным окислительным потенциалом и могут либо саморазрушаться, либо окислять новую молекулу H_2O_2 с образованием кислорода и гидроксила в поверхностном слое, благодаря чему наружная обкладка двойного слоя угля приобретает первоначальный состав. Наличие на поверхности углей основных атомов азота, изменяющих заряд углей, увеличивает емкость двойного электрического слоя и анионообменную способность, а также существенно влияет на каталитические свойства УМ [9, 18, 22]. Проведенные нами опыты подтверждают это. Как следует из рис. 4, а–в, в присутствии окисленных углей из фруктовой косточки КАУ H_2O_2 разлагался медленно, причем с увеличением степени окисленности углей скорость разложения падала, тогда как активированные образцы этих же углей обладали заметным каталитическим действием (сравни кривые 1 и 3). Вакуумирование окисленных образцов

(кривые 4) приводило к увеличению их каталазной активности. Происходит это из-за того, что при вакуумировании углеродной поверхности изменяется химическая природа поверхности, емкость по 0.1 н. NaOH (COE, мг-экв/г), например, падает практически до нуля, то есть при этом количество кислотных функциональных групп, замедляющих катализ, резко уменьшается. Это приводит к увеличению степени разложения H_2O_2 на таких модифицированных образцах по сравнению с их окисленными аналогами (табл. 5).

Введение в структуру атомов азота приводило к еще более эффективному разложению пероксида водорода (смотри кривые 5); причем азотсодержащие угли КАУ приблизительно в 4 раза лучше разлагали H_2O_2 , чем активированные. Аналогичная картина наблюдалась и в случае синтетических углей СКН, а также углей из фенолформальдегидной смолы (ФФ) [9, 27]. В одинаковых условиях намного большей каталитической активностью (КА) обладали азотсодержащие угли типа СКН по сравнению с углями КАУ и ФФ. Наличие атомов азота в поверхностном слое придавало каталитическую активность и окисленным углям СКН₀; в отличие от КАУ₀ и ФФ₀ в присутствии СКН–М₀ наблюдалось хотя и меньшее, чем на СКН–М, но все же значительное разложение H_2O_2 [9, 27] (табл. 5).

Используемые в работе новые методы регулирования КА углей — вакуумирование и обработка азотсодержащим реагентом (меламином) по новой методике — способствовали получению углеродных контактов, по своей КА приближающихся, а порой и превышающих известные катализаторы [3] с высокими каталазными свойствами.

Знание причин каталитического действия УМ должно благоприятствовать выбору углеродных сорбентов с заданными свойствами, регулированию не только их сорбционных свойств, но и каталитических превращений. Учет основных факто-

Т а б л и ц а 5

Каталазная активность углей различной природы и происхождения

Исходный уголь	Обработка	А	В	Исходный уголь	Обработка	А	В
КАУ _{акт}	Вакуумирование	14		Окислен	Окисление	18	1.72
		25			Вакуумирование	57	
КАУ ₀	Окисление	6	0.60		Меламин	71	
	Вакуумирование	8			Меламин+вакуум	78	
	Меламин	29		Окислен	Окисление	10	3.00
КАУ ₀	Окисление	4	1.60		Вакуумирование	40	
	Вакуумирование	15			Меламин	70	
	Меламин	33			Меламин+вакуум	76	
	Меламин+вакуум	48		СКН–М _{акт}		92	
КАУ ₀	Окисление	4	2.50		Вакуумирование	97	
	Вакуумирование	12		СКН–М ₀	Окисление	74	0.8
ФФ _{акт}		80			Вакуумирование	79	
	Вакуумирование	83			Меламин	85	
	Окисление	40	0.84		Меламин+вакуум	95	
	Вакуумирование	74		СКН–М ₀	Окисление	50	1.4
	Меламин	80			Вакуумирование	75	
	Меламин+вакуум	88			Меламин	85	
					Меламин+вакуум	100	

П р и м е ч а н и е. А — разложение H_2O_2 , %; В — COE, мм/г по 0.1 н. NaOH.

ров, влияющих на протекание каталитических процессов с участием углей, позволяет проводить модификацию этих сорбентов и тем самым определять пути варьирования и регулирования свойств УМ и получения на их основе технически важных материалов с заданными характеристиками.

ВЫВОДЫ. Изучено влияние предварительного импрегнирования соединениями серы (H_2SO_4 , $Na_2S_2O_3$, Na_2S) отходов полиэтилентерефталата, а также ортофосфорной кислотой кочерыжек кукурузы на пористую структуру получаемых активных углей. Показано, что степень развития пористой структуры зависит от природы и количества добавленных модифицирующих агентов. Установлены оптимальные параметры карбонизации, активирования исходного сырья и степени пропитки, а также найдено, что полученные при этом образцы обладают развитой полимодальной пористой структурой ($S_{уд} = 500—600 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\Sigma} = 0.37—0.42 \text{ см}^3/\text{г}$, $V_{ми} = 0.28 \text{ см}^3/\text{г}$).

Впервые изучена сорбция тяжелых металлов в катионной (Co, Cd, Cu, Ni, Zn, Pb) и в анионной

формах (Cu, Fe) на синтетических углях СКС с разной химической природой поверхности, модифицированных соединениями азота и серы. Показано, что лучший сорбционный эффект (адсорбция металлов увеличилась приблизительно в 4 раза) наблюдается при сорбции катионов изученных металлов на азотсодержащем активном угле и его катионообменной модификации с SO_3H -группами. Исследована также сорбционная способность АУ из ПЭТ-матрицы и упаковки по отношению к ионам тяжелых металлов. Определены ряды активности для исходных и модифицированных серной кислотой образцов. Найдены пути направленного регулирования каталитической активности УМ из разного сырья за счет наличия в углях как атомов азота, так и кислорода. Показана возможность получения углеродных катализаторов с высокой каталитической активностью.

РЕЗЮМЕ. Подано короткий огляд власних досліджень останніх років по впливу модифікуючих агентів, що містять різні елементи N, O, S, P, їх кількості, способів модифікації, умов обробки на структурні, сорбційні та каталітичні властивості вугілля, синтезованого з різних видів сировини. Знайдено шляхи їх направленного регулювання та отримання адсорбентів з максимально високими характеристиками поруватої структури, сорбційної здатності та каталітичної активності

SUMMARY. Short review of personal latest investigations on modifying agents containing N, O, S, P heteroatoms has been done. The effect of modifying agent its quantity, modification manner, treatment conditions on structural, sorption and catalytic properties of carbons obtained from different raw materials is presented. Ways of directed regulation and obtaining of adsorbents with highest possible porous structure characteristics, sorption ability and catalytic activity have been found.

1. Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli F. Active Carbon. -New York: M. Dekker, 1988.
2. Leon y Leon C.A, Radovic L.R. Chemistry and Physics of Carbon / Ed. by P.A.Thrower. -New York: M. Dekker, 1992. - P. 213—296.
3. Тарковская И.А. Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
4. Стрелко В.В., Зажигалов В.А., Ставицкая С.С. и др. Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах. -Киев: Наук. думка, 2008. -С. 5—65.

5. Стражеско Д.Н. // Адсорбция и адсорбенты. -1976. -Вып. 4. -С. 3—14.
6. Strelko V.V., Kartel N.T., Dukhno I.N. et al. // Surf. Sci. -2004. -**548**. -P. 281—290.
7. Копыл С.А., Куць В.С., Тарасенко Ю.А., Стрелко В.В. // Коррозия: материалы, защита. -2005. -№ 6. -С. 37—43.
8. Стрелко В.В., Куць В.С. // Теорет. и эксперимент. химия. -2002. -**38**. -С. 14—19.
9. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Цыба Н.Н. и др. // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2006. -№ 4. -С. 12—19.
10. Bagreev A., Menendez J.A., Dukhno I. et al. // Carbon. -2005. -**43**, № 1. -P. 208—210.
11. Картель Н.Т., Герасименко Н.В., Цыба Н.Н. и др. // Журн. прикл. химии. -2001. -**74**, № 10. -С. 1711—1713.
12. Картель Н.Т., Сыч Н.В., Цыба Н.Н. и др. // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2002. -№ 5. -С. 35—38.
13. Сыч Н.В. // Журн. прикл. химии. -2008. -**81**, № 6. -С. 1009—1013.
14. Zhuravsky S., Kartel M., Puziy O. // Comb. Hydrid Adsorbents. -2006. -P. 201—206.
15. Ставицкая С.С., Картель Н.Т., Стрелко В.В., Бакалинская О.Н. // Кинетика и катализ. -2007. -**48**, № 4. -С. 1—16.
16. Strelko V.V., Kuts V.S., Thrower P.A. // Carbon. -2000. -**38**. -P. 1499—1524.
17. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Журавский С.В. и др. // Журн. прикл. химии. -2009. -**82**, № 6. -С. 913—918.
18. Ставицкая С.С., Корвяков С.Г., Стрелко В.В. и др. // Укр. хим. журн. -1994. -**60**, № 11—12. -С. 758—763.
19. Ставицкая С.С., Стрелко В.В. // Теорет. и эксперимент. химия. -1995. -**31**, № 2. -С. 76—80.
20. Ставицкая С.С., Тарковская И.А., Петренко Т.П. // Там же. -1996. -**32**, № 6. -С. 336—344.
21. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Стрелко В.В. // Укр. хим. журн. -1983. -**49**, № 1. -С. 16—20.
22. Стрелко В.В., Немошкленко В.В., Картель Н.Т., Медведев С.Л. // Адсорбция и адсорбенты. -1983. -Вып. 11. -С. 76—80.
23. Сыч Н.В., Стрелко В.В., Цыба Н.Н., Пузий А.М. // Доп. НАН України. -2009. -№ 7. -С. 144—148.
24. Greg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface and Porosity. -London.: Acad. Press, 1982. -P.189.
25. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Петренко Т.П., Ковтун М.Ф. // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2009. -№ 2. -С. 63—67.
26. Сыч Н.В. // Журн. прикл. химии. -2009. -**82**, № 6. -С. 893—896.
27. Стрелко В.В., Ставицкая С.С., Цыба Н.Н. и др. // Там же. -2007. -**80**, № 3. -С. 391—398.
28. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. -М.: Металлургия, 2000.

А.С. Руденко, Ю.С. Дзязько, А.В. Пальчик

**НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ
ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ИОНОВ 3d-МЕТАЛЛОВ**

Получены наноконпозиционные материалы на основе гидратированного диоксида циркония и комплекса циркония с фосфорнитрилхлоридом, которые проявляют селективность к катионам Cu^{2+} и Ni^{2+} , а также к анионам Cr(VI) . Представлены результаты исследования селективного извлечения ионов 3d-металлов из комбинированных растворов. Найдены условия синтеза сорбентов с оптимальным сочетанием кинетических параметров и селективных характеристик.

ВВЕДЕНИЕ. Интерес к неорганическим сорбентам обусловлен потребностью в материалах, которые характеризуются высокой термостабильностью и устойчивостью к влиянию ионизирующего излучения, легкостью регенерации, а также высокой селективностью к тем или иным ионам [1]. Среди этих сорбентов особое место занимают неорганические полимеры на основе гидратированных диоксидов металлов IV группы, например, циркония (далее ГДЦ). Это связано не только с высокой сорбционной емкостью указанных материалов, но и с их технологичностью, а именно возможностью получения в виде гранул, а не порошков, в отличие от других неорганических сорбентов [2—5]. Кроме того, гидратированные диоксиды представляют практически единственный класс неорганических сорбентов, которые наряду с катионообменными свойствами характеризуются также и анионообменной способностью в зависимости от кислотности раствора.

Для повышения селективности к определенным ионам ГДЦ, как правило, модифицируют ферроцианидом никеля [6, 7]. Таким образом, получают сорбент для извлечения $^{137}\text{Cs}^+$ и $^{60}\text{Co}^{2+}$ из сточных вод атомных станций. К сожалению, неорганические материалы типа ГДЦ не проявляют значительной селективности к ионам некоторых металлов, широко используемых в промышленности, в частности, меди, никеля и хрома [8, 9]. Это значительно снижает эффективность сорбционного извлечения при наличии ионов жесткости, которые обычно присутствуют в технологических растворах.

В работах [10—12] рассмотрены закономерности сорбции ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} на неорганических сорбентах — глинистых минералах, а также синтетическом гидратированном оксиде алю-

миния, модифицированных полифосфатами, выполняющими функцию комплексообразующего агента. Найдено, что полученные сорбенты характеризуются высокой сорбционной емкостью по отношению к указанным катионам ($\sim 1\text{—}3$ моль $\cdot$ кг $^{-1}$, в основном, в нейтральной либо слабощелочной среде), тем не менее влияние ионов жесткости на сорбцию, а также кинетика сорбции не рассматриваются. С другой стороны, алюмосодержащие материалы склонны к деградации в кислой среде, необходимой для регенерации.

Следует ожидать, что азотсодержащие сорбенты, в частности, комплексы циркония с фосфорнитрилхлоридом (далее ЦФНХ), будут характеризоваться значительной селективностью к указанным ионам в результате образования поверхностных комплексных соединений. К сожалению, подвижность ионов в сорбентах, которые содержат хелатообразующие группы, обычно весьма невысока: порядок коэффициента диффузии может достигать даже 10^{-18} м 2 $\cdot$ с $^{-1}$ [13]. Такая подвижность определяет низкую скорость сорбции, что обуславливает необходимость использования значительного количества сорбента для достижения желаемой степени очистки. При этом возникает проблема регенерации сорбентов, связанная с использованием большого объема агрессивных реагентов, в результате чего образуются вторичные стоки, утилизация которых представляет собой отдельную проблему.

Одним из главных факторов, который определяет скорость сорбции на высокоселективных сорбентах, является размер частиц [14]. Уменьшение их размера до нанодиапазона позволяет значительно увеличить скорость сорбции. Тем не менее такой размер частиц делает невозможным практическое использование высокоселективных сор-

Маркировка нанокомпозитов ЦФНХ–ГДЦ и эмпирические коэффициенты уравнений (4) и (6)

Параметры	Номер образца						
	0	1	2	3	4	5	6
Массовое соотношение ЦФНХ:ГДЦ	0:1	0.2:1	0.4:1	1:1	0.6:1	0.8:1	1:0
Пористость	0.026	0.018	0.025	0.078	0.108	0.045	0.08
Полная обменная емкость, моль·кг ⁻¹	0.15	0.21	0.33	0.57	0.9	0.65	—
C_{Cu}^{∞} , моль·кг ⁻¹	0.2	0.35	0.39	0.42	0.44	0.35	2.05
b_0	0.06						0.10
* b_1 , с ⁻¹ ; ** a_1 , с	* $1.43 \cdot 10^{-4}$	**1.69	**0.33	**1.13	**0.22	**0.51	* $4.54 \cdot 10^{-4}$
* b_2 , с ⁻² ; ** a_2 , с	* $3.68 \cdot 10^{-9}$	** $5.59 \cdot 10^3$	** $5.09 \cdot 10^3$	** $1.69 \cdot 10^4$	** $1.84 \cdot 10^3$	** $4.02 \cdot 10^3$	* $1.41 \cdot 10^{-8}$

бентов. В данной работе рассматривается создание композиционных сорбентов, которые содержат комплексообразующую составляющую, введенную в ионообменную матрицу, выполняющую функцию носителя.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА. Были синтезированы образцы сорбентов с различным содержанием ЦФНХ и ГДЦ. ЦФНХ получали взаимодействием тримера фосфонитрилхлорида с $ZrOCl_2$ в водно-диоксановой среде, аналогично [2]. Образовавшийся при этом гель сушили до постоянной массы при 290 К. Для полученного образца ЦФНХ мольное соотношение $Zr:P$ было оценено как 4:1. Анализ формы и размеров частиц ЦФНХ проводили с помощью стереоскопического микроскопа МБС-13 с высокоразрешающей ССД камерой. Визуальным методом оценивали около 100 частиц. Было найдено, что средний размер частиц, которые по форме близки к сферическим, составляет 0.05 мкм.

Методика получения образца ГДЦ включала: 1) приготовление золя ГДЦ постепенным прибавлением 1 М NH_4OH к 1 М $ZrOCl_2$ при интенсивном перемешивании (соотношение исходных объемов растворов составляло 1:1, температуру реакционной смеси поддерживали на уровне 330 К); 2) кипячение золя на протяжении 48 ч; 3) выдерживание золя на протяжении 48 ч при 298 К; 4) разбавление золя деионизированной водой в 10 раз; 5) активирование 100 см³ золя 5 мин при помощи ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т; 6) осаждение гидрогеля ГДЦ насыщенным раствором $NaOH$ сразу после активирования; 7) промывание осадка деионизированной водой до исчезновения Na^+ в элюате (содержание Na^+ в растворе определяли с помощью пламенно-

го фотометра ПФМ-У4); 8) высушивание гидрогеля при 298 К до постоянной массы; 9) промывание ксерогеля 0.1 М раствором H_2SO_4 и деионизированной водой до нейтральной реакции элюата; 10) высушивание ксерогеля при 298 К до постоянной массы.

Нанокомпозиты ЦФНХ–ГДЦ синтезировали следующим образом. Процедура получения ГДЦ включала стадии 1—4, указанные выше. К золю добавляли ЦФНХ, навески подбирали таким образом, чтобы массовое соотношение селективной составляющей к содержанию Zr в 100 см³ золя составляло 0.2:1, 0.4:1, 0.6:1, 0.8:1 и 1:1. Маркировка образцов приведена в таблице. Следующие этапы синтеза были аналогичны стадиям 5—10. Ультразвуковая активация приводила к измельчению частиц ЦФНХ и равномерному их распределению в объеме золя (получение суспензии). После сушки образцы 0—6 подвергали рассеву, фракцию 0.25—0.5 мм использовали для исследования кинетики сорбции Cu^{2+} . Данный способ синтеза, основанный на золь–гель превращениях с применением ультразвуковой активации, позволяет получать наноматериалы с достаточно равномерным распределением селективной составляющей в объеме матрицы [3].

Удельную поверхность образцов и объем пор определяли методом тепловой десорбции азота при помощи высокоскоростного адсорбционно-го анализатора Autosorb-6-B. Пористость рассчитывали как соотношение объема пор к объему материала.

Полную обменную емкость образцов определяли на основании данных потенциометрического титрования путем экстраполяции зависимости обменной емкости по Na^+ от pH на бесконечность.

Кинетику обмена изучали методом “замкнутого объема” при интенсивном перемешивании [14]. В качестве сорбата использовали раствор, который содержал $100 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} \text{ CuSO}_4$. Соотношение массы сорбента и объема сорбата составляло 1:50. Было найдено, что величина pH раствора (~ 3.5) в ходе сорбции практически не изменялась, что было обусловлено амфотерными свойствами ГДЦ, а в случае ЦФНХ — отсутствием у последнего ионообменной функции. По завершении определенного времени сорбент отделяли от раствора, промывали деионизированной водой и десорбировали ионы Cu^{2+} раствором, содержащим $100 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ на протяжении 24 ч при соотношении массы сорбента и объема кислоты 1:25. Содержание Cu^{2+} в элюате определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра PYE UNICAM SP-9-800.

Для оценки избирательного извлечения ионов из сложных растворов исследовали сорбцию Cu^{2+} , Ni^{2+} и HCrO_4^- (CrO_4^{2-}) из индивидуальных растворов CuSO_4 , NiSO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($1 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$) и комбинированных, которые содержали также $100 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} \text{ CaCl}_2$ (в случае катионов) и $100 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (в случае анионов). Соотношение массы сорбента и объема сорбата составляло 1:20, время контакта — 24 ч. Содержание Cu^{2+} , Ni^{2+} в сорбенте определяли путем десорбции, как указано выше. Десорбцию тетраоксохромат-анионов осуществляли раствором, содержащим $100 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} \text{ NaOH}$, а концентрацию десорбированных компонентов в элюате определяли атомно-абсорбционным методом. Все сорбционные эксперименты были проведены при 298 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Введение наночастиц ЦФНХ в матрицу ГДЦ приводит к некоторому снижению удельной поверхности (S) образцов (до 10 % мас.), значительному увеличению (в интервале 10—40 % мас.) и снижению при дальнейшем возрастании количества высокоселективной составляющей (рис. 1). Таким образом, кривая S — m демонстрирует максимум, соответствующий $m=40$ % мас. (здесь m — содержание ЦФНХ). Аналогичным образом изменяются пористость и полная обменная емкость. При этом значения последней определяются как содержанием ГДЦ в нанокompозитах, которое уменьшается при возрастании содержания комплексообразователя ЦФНХ, так и удельной поверхностью образцов.

Безусловно, состав и структура нанокompозитов определяет сорбционные свойства последних,

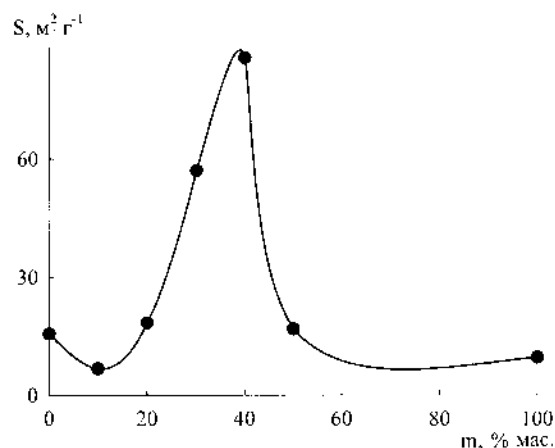


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности от массового содержания ЦФНХ в нанокompозите.

в частности, кинетику обмена. Рассмотрим этот вопрос более детально. Так, предварительно было установлено, что при концентрации сорбата $100 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ скорость сорбции Cu^{2+} не зависит от скорости перемешивания. Поэтому результаты, полученные при этих условиях, могут быть использованы для количественной оценки диффузии сорбированных ионов в твердой фазе [14]. Известно, что в случае внутридиффузионной кинетики скорость сорбции определяется уравнением [15]:

$$B\tau = 2\pi - \frac{1}{3} \frac{\pi^2 C'_{\text{Cu}}}{C_{\text{Cu}}^{\infty}} - 2\pi \left(1 - \frac{\pi}{3} \frac{C'_{\text{Cu}}}{C_{\text{Cu}}^{\infty}} \right)^{0.5}. \quad (1)$$

Здесь C'_{Cu} и C_{Cu}^{∞} — концентрация Cu^{2+} в твердой фазе, достигаемая через определенный промежуток времени (τ) и при $\tau \rightarrow \infty$ соответственно; $(C'_{\text{Cu}})/(C_{\text{Cu}}^{\infty}) = \beta$, где β — степень завершения процесса; B — кинетический параметр, связанный с коэффициентом диффузии, который соответствует обмену $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{H}$, $D_{\text{Cu,H}}$ соотношением:

$$B = \frac{4\pi^2 D_{\text{Cu,H}}}{d^2}, \quad (2)$$

где d — эффективный диаметр гранул.

Уравнение (1) справедливо при $(C'_{\text{Cu}})/(C_{\text{Cu}}^{\infty}) = 0.9$. В идеальном случае (изотопный обмен) величина $B\tau$ пропорциональна τ при условии, если лимитирующей стадией является внутридиффузионная кинетика [14]. При этом величина $D_{\text{Cu,H}}$, которая рассчитывается по формулам (1), (2), отвечает коэффициенту самодиффузии — диффу-

зии при обмене однородных ионов. Найдено, что величина C_{Cu}^{∞} находится в интервале 0.2—2.0 моль·кг⁻¹ для образцов 0—6. Такая сорбционная емкость реализуется в слабокислой области, а именно при значениях pH 3.5—4, достигаемых в ходе сорбции.

В нашем случае для нанокмпозитов линейность зависимости $B\tau$ — τ не соблюдается (рис. 2), что может быть связано с дополнительным влиянием градиента электрического потенциала, который возникает в гранулах ионита при обмене ионов с различной подвижностью. В случае комплексообразующего сорбента ЦФНХ градиент потенциала возникает вследствие проникновения в гранулы как более медленных катионов Cu^{2+} , так и более быстрых анионов Cl^- .

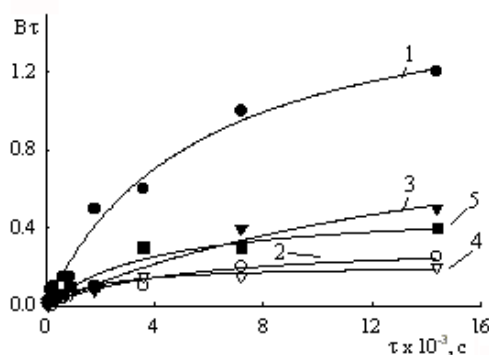


Рис. 2. Временные зависимости $B\tau$ для сорбции Cu^{2+} на образцах 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5).

Для образцов 0 и 6 кинетические кривые носят аналогичный характер и поэтому не приведены. В соответствии с моделью Гельфериха для обмена ионов с различной подвижностью коэффициент диффузии Cu^{2+} определяется концентрацией обменивающихся ионов в ионите, с одной стороны, и коэффициентами самодиффузии этих ионов (D'_{Cu} и D'_H) — с другой [11]:

$$D_{Cu,H} = \frac{D'_{Cu} D'_H (z_{Cu}^2 C_{Cu} + z_H^2 C_H)}{D'_{Cu} z_{Cu}^2 C_{Cu} + D'_H z_H^2 C_H}. \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что значение $D_{Cu,H}$ отвечает D'_{Cu} при $C_{Cu} \rightarrow 0$ моль·м⁻³, а при $C_H \rightarrow 0$ моль·м⁻³ величина $D_{Cu,H}$ соответствует D'_H . Если происходит полный обмен $Cu^{2+} \rightarrow H^+$, то $D_{Cu,H} = D'_{Cu}$ при $\beta \rightarrow 0$, а $D_{Cu,H} = D'_H$ при $\beta \rightarrow 1$.

Зависимости $B\tau$ — τ для нанокмпозитов могут быть аппроксимированы функциями:

$$B\tau = \frac{a_1 \tau}{a_2 + 1}, \quad (4)$$

где a_1 и a_2 — эмпирические параметры (см. таблицу). Параметр B находится как дифференциал этих функций:

$$B = \frac{a_1 a_2}{(a_2 + \tau)^2}. \quad (5)$$

Отсюда могут быть рассчитаны величины B и $D_{Cu,H}$, которые отвечают определенным значениям τ . Для индивидуальных образцов зависимости $B\tau$ — τ аппроксимируются полиномиальными функциями:

$$B\tau = b_0 + b_1 \tau + b_2 \tau^2, \quad (6)$$

производная которых может быть представлена в виде:

$$B\tau = b_1 + 2b_2 \tau, \quad (7)$$

где b_0 — b_2 — эмпирические коэффициенты.

На рис. 3 приведены зависимости D_{Cu} от β в полулогарифмических координатах. Видно, что коэффициенты диффузии, которые отвечают обмену $Cu^{2+} \rightarrow H^+$ не увеличиваются, как следовало ожидать, на основании модели Гельфериха [14], а наоборот, демонстрируют тенденцию к уменьшению, что, безусловно, связано со специфическим взаимодействием ионов с функциональными группами. В случае ГДЦ это может быть гидролиз сорбированных ионов непосредственно в твердой фазе или комплексообразование Cu^{2+} с функциональными группами сорбента [16], а в случае ЦФНХ — комплексообразование. Коэффициенты самодиффузии Cu^{2+} были получены экстраполяцией кривых на $\beta=0$. Видно, что зависимости D'_{Cu} от

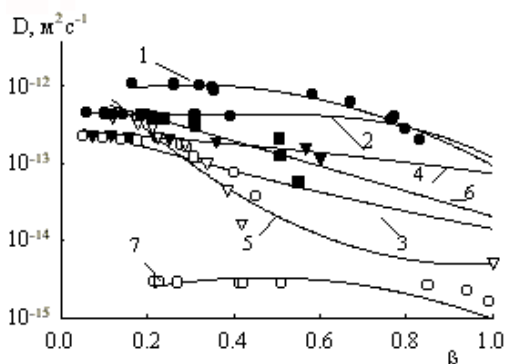


Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии, который отвечает обмену $Cu^{2+} \rightarrow H^+$ для образцов: 0 (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5), 5 (6), а также сорбции $CuCl_2$ на образце 6 (7) от степени завершения процесса сорбции.

массового содержания ЦФНХ в нанокompозите демонстрируют максимум для образца 1 (рис. 4). Дальнейшее увеличение содержания комплексообразующего агента в нанокompозите приводит к некоторому уменьшению коэффициента самодиффузии по сравнению с образцами 0 и 1. Для образцов 4 и 5 величины D_{Cu} весьма близки к таковым для индивидуального ГДЦ. В случае ЦФНХ коэффициент самодиффузии на 2 порядка ниже по сравнению с ГДЦ.

Экстремальный характер зависимости коэффициента самодиффузии Cu^{2+} от содержания ЦФНХ в нанокompозите связан, очевидно, с конкурирующим влиянием двух факторов: изменением расстояния между функциональными группами и временем перемещения ионов от одной функциональной группы к другой. К увеличению последнего параметра однозначно приводит введение наночастиц высокоселективной составляющей, подвижность ионов в фазе которой крайне невысока. Тем не менее при ультразвуковой активации возможна иммобилизация ЦФНХ на поверхности ГДЦ, результатом чего может являться изменение степени диссоциации или протонирования $-OH$ -групп последнего.

Степень извлечения ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , $HCrO_4^-$ (CrO_4^{2-}) как из индивидуальных, так и из комбинированных растворов, содержащих Ca^{2+} или SO_4^{2-} (Cl^-), которая достигается в статических условиях, представлена на рис. 5 как функция массового содержания ЦФНХ в нанокompозите. В случае тетраоксохромат-анионов ЦФНХ фактически выполняет роль инертного наполнителя, так как сорбция анионов для этого материала не характерна. Тем не менее на кривых извлечения заметны два максимума, соответствующих 10 и 40 % содержанию ЦФНХ. Следует отметить, что удельная поверхность образца 1 — наименьшая среди всех исследованных сорбентов (см. рис. 1). Таким образом, высокая степень извлечения тетраоксохромат-анионов этим образцом обусловлена, очевидно, увеличением степени протонирования $-OH$ -групп ГДЦ, что может являться результатом иммобилизации ЦФНХ на поверхности ГДЦ. Подтверждением этому является тенденция к сглаживанию максимума в присутствии анионов Cl^- (нейтральная среда) и особенно двухзарядных SO_4^{2-} (кислая среда), которые также сорбируются на поверхности ГДЦ. Кроме того, на кривых извлечения катионов в этой области заметен минимум. Появление максимума у образца 4 может

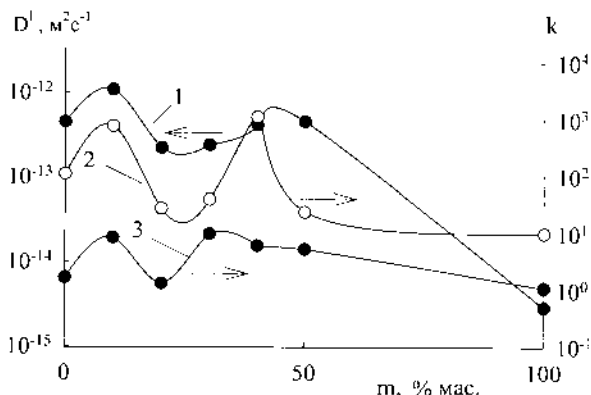


Рис. 4. Зависимость коэффициента самодиффузии Cu^{2+} (1), коэффициента разделения $Cu^{2+}-Ca^{2+}$ (2), $Ni^{2+}-Ca^{2+}$ (3) от содержания ЦФНХ в нанокompозите.

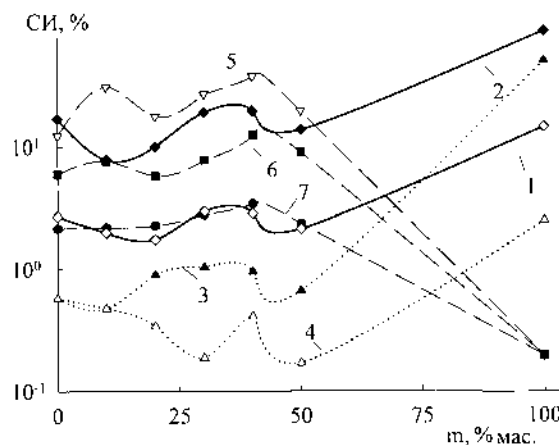


Рис. 5. Степень извлечения ионов: Cu^{2+} (1, 2), Ni^{2+} (3, 4), $HCrO_4^-$ (CrO_4^{2-}) (5–7) из индивидуальных (1, 3, 5) и комбинированных (2, 4, 6, 7) растворов, содержащих $CaCl_2$ (2, 4), $NaCl$ (6), H_2SO_4 (7).

быть связано как с увеличением степени протонирования $-OH$ -групп ГДЦ, так и с возрастанием удельной поверхности. Однако пик на зависимости коэффициента диффузии Cu^{2+} от содержания ЦФНХ 30–50 % указывает на то, что в этой области степень диссоциации OH -групп ГДЦ по щелочному механизму не снижается (иными словами, степень протонирования не возрастает), таким образом, улучшение сорбционных свойств нанокompозита указанного состава связано с увеличением удельной поверхности.

ГДЦ, ЦФНХ, а также нанокompозиты в заметных количествах сорбируют катионы Cu^{2+} и Ni^{2+} . Следует отметить, что в случае сорбции Cu^{2+} как из индивидуальных, так и из комбинирован-

ных растворов, а также Ni^{2+} из индивидуальных, поглотительная способность нанокомпозитов выше по сравнению с ГДЦ. Различная форма кривых извлечения, полученных для индивидуальных и комбинированных растворов в интервале 0—40 %, указывает на изменение химического состава поверхности нанокомпозитов по сравнению с индивидуальными компонентами. Симбатность участков кривых извлечения, соответствующих содержанию ЦФНХ 40—100 %, свидетельствует об отсутствии указанных изменений.

Для сорбции Cu^{2+} и Ni^{2+} (Me) из комбинированных растворов рассчитаны величины, которые в первом приближении аналогичны коэффициенту разделения (k) для пар Cu^{2+} — Ca^{2+} и Ni^{2+} — Ca^{2+}

как $\frac{C_{\text{Me}}^{\infty} C_{\text{Ca,p}}}{C_{\text{Me,p}} C_{\text{Ca}}^{\infty}}$, где индекс “p” соответствует рас-

твору (рис. 5). Зависимости величины k от содержания ЦФНХ в нанокомпозите демонстрируют два максимума: для образцов 1 и 4, таким образом, указанные сорбенты проявляют повышенную селективность к ионам 3d-металлов. В случае образца 1 это обусловлено, по-видимому, изменением природы поверхности ГДЦ в присутствии ЦФНХ. Для образца 4 такая аномалия может быть вызвана уменьшением размеров частиц ЦФНХ до нанодиапазона при ультразвуковой активации и, следовательно, развитием поверхности высокоселективной составляющей. Следует также отметить, что образец 4 проявляет более высокое сорбционное сродство к Ni^{2+} в присутствии избытка Ca^{2+} , чем ЦФНХ, что обусловлено, по-видимому, большей поверхностью нанокомпозита. В результате большее количество функциональных групп оказывается доступным для сорбции.

Необходимо также подчеркнуть, что регенерация сорбентов осуществляется в один прием раствором H_2SO_4 (100 моль·м⁻³). При этом, как было установлено, соотношение твердой и жидкой фаз может составлять 1:1.

ВЫВОДЫ. Таким образом, учитывая кинетические данные, следует считать, что массовое содержание ЦФНХ в нанокомпозите 10 и 40 % является оптимальным для селективного извлечения катионов Cu^{2+} и Ni^{2+} . При этом наблюдается синергизм: нанокомпозит характеризуется большей селективностью, чем его составляющие, при сохранении кинетических параметров, характерных для матрицы. Дальнейшее улучшение сорбционных свойств нанокомпозитов, в частно-

сти, увеличение емкости, связано с отработкой методики получения образцов с более высокоразвитой поверхностью, а также с использованием матрицы, характеризующейся выраженной катионообменной способностью именно в слабокислой среде. В перспективе данные материалы могут быть использованы для модифицирования керамических сепараторов с целью получения мембран, селективных к тем или иным ионам d-металлов.

РЕЗЮМЕ. Отримано нанокомпозиційні матеріали на основі гідратованого діоксиду цирконію і фосфорнітрилхлоридного комплексу з цирконієм, які проявляють селективність до катіонів Cu^{2+} і Ni^{2+} та аніонів Cr(VI). Наведено результати дослідження селективного вилучення йонів 3d-металів як з індивідуальних, так і з комбінованих розчинів. Встановлено умови синтезу, які дозволяють отримати сорбенти з оптимальним співвідношенням кінетичних параметрів і сорбційної ємності.

SUMMARY. Nanocomposite materials based on hydrated zirconium dioxide and zirconium complex with phosphonitriplechloride, which are selective to Cu^{2+} and Ni^{2+} as well as to Cr(VI) anions have been obtained. The results of selective removal of 3d-metal ions from combined solutions are represented. The synthesis conditions, which allow us to obtain the sorbents with optimal combination of kinetic parameters and selective characteristics, were found.

1. Ярославцев А.Б. // Успехи химии. -1997. -**66**, № 7. -С. 641—659.
2. Беляков В.Н. Дис. ... докт. хим. наук. -Киев, 1991.
3. Дзязько Ю.С., Юхин Ю.М., Рождественская Л.М., Руденко А.С. // Сб. тез. IV Всерос. конф. “Химия поверхности и нанотехнология”. -Санкт-Петербург – Хилово, 28.09.–4.10.2009. -С. 268.
4. Meleshevych I., Pakhovchyshyn S., Kanibolotsky V., Strelko V. // Colloids and Surfaces A. -2007. -**298**. -P. 274—279.
5. Шарыгин Л.М., Калягина М.Л., Боровков С.И. // Журн. прикл. химии. -2005. -**78**, № 2. -С. 229—234.
6. Шарыгин Л.М., Муромский А.Ю., Калягина М.Л. // Атомная энергия. -2003. -**95**, № 2. -С. 127—134.
7. Sharygin L., Muromskiy A., Kalyagina M., Borovkov S. // J. Nucl. Sci. Technol. -2007. -**44**, № 5. -P. 767—773.
8. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. -М.: Атомиздат, 1975.
9. Печенюк С.И., Семушин В.В., Кашулина Т.Г. // Химия в интересах устойчивого развития. -2003. № 4. -С. 633—639.
10. Тарасевич Ю.И., Климова Г.М. // Химия и технол. воды. -2006. -28, № 2. -С. 107—116.
11. Климова Г.М., Тарасевич Ю.И. // Там же. -1992. -**14**, № 12. -С. 939—934.
12. Тарасевич Ю.И., Климова Г.М. // Теорет. и экспе-

- римент. химия. -1999. -35, № 3. -С. 167—170.
13. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. -М.: Химия, 1989.
14. Helfferich F. Ion Exchange. -New York: Dover, 1995.

15. Reichenberg D. // J. Amer. Chem. Soc. -1953. -75, № 3. -Р. 589—597.
16. Печенюк С.И. // Успехи химии. -1992. -61, № 4. -С. 711—733.

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

Поступила 17.03.2010

УДК 543:541.18:543.544 – 414.5

А.Н. Чеботарев, Е.М. Рахлицкая

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДИМЕТИЛХЛОРСИЛАНАЭРОСИЛА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИПОЛЯРНЫМ РАСТВОРИТЕЛЕМ

Изучена адсорбционная способность гидрофобного органокремнезема диметилхлорсиланаэросила (ДМХСА), предварительно гидрофилизованного ацетоном, по отношению к ионам металлов, гидролизующимся при pH 6—8 (Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} – (группа I)), а также к легкогидролизующимся в кислых областях: pH 0—2 (Sb^{3+} , Bi^{3+} , Ti^{4+} – (группа II)) и pH 3—6 (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} – (группа III)). Установлено, что гидрофобно закрепленный слой молекул ацетона активно участвует в экстракционно-сорбционных процессах в организованной системе органокремнеземный сорбент—органический слой гидрофиллизатора—водный раствор сорбата. Показано, что механизм переноса вещества из водной фазы в сольватный слой гидрофиллизатора и далее на поверхность ДМХСА определяется преимущественным вкладом молекулярной хемосорбции нейтральных гидроксокомплексов ионов металлов с участием остаточных силанольных групп органокремнезема.

ВВЕДЕНИЕ. Анализ современного состояния исследований по сорбционному концентрированию и разделению элементов свидетельствует, что не существует единого подхода к описанию механизма их сорбции на оксигидратных сорбентах (в том числе и кремнеземах) [1—6]. В результате этого затруднено прогнозирование условий и результатов адсорбции с учетом физико-химических характеристик и состояния сорбируемых ионов металлов в растворах, а также природы, числа и кислотно-основных свойств функциональных групп сорбента; возможности участия в сорбционных процессах молекул жидкой фазы. Так, при сорбции из водных сред одной из наиболее интересных моделей, учитывающей влияние молекул среды на сорбционные процессы и дополнительный гидролиз сорбата в приповерхностном гидратном слое, является модель “гетерогенного” гидролиза [6]. Ранее нами [7,8], на примере ряда легкогидролизующихся катионов (ЛГК) в кислой области pH оксигидратами титана (IV), олова (IV) и кремния (IV), показано, что скорость “приповерхностного” гидролиза и эффективность сорбции зависят от кис-

лотно-основных свойств компонентов гетерогенной системы. При этом изначально сорбционно-активными формами могут быть катионные гидроксоформы сорбата, которые переходят в гидратный слой более “активной” воды, участвуют в “приповерхностном” гидролизе с образованием дополнительных нейтральных гидроксоформ и последующей их сорбцией поверхностью оксигидратов. В результате этого происходит сдвиг соответствующего равновесия и изменение его параметров, характерного для данной ионно-молекулярной формы в объеме водного раствора. По нашему мнению, предотвратив или заметно понизив “приповерхностный” гидролиз сорбата, например, за счет уменьшения числа поверхностных гидроксильных групп вследствие химического модифицирования по указанным группам органосиланами [3, 9, 10] и, таким образом, понизив плотность закрепленного слоя “активной” воды, удалось бы избежать заметного сдвига равновесия гидролиза катионных форм элементов в приповерхностном слое. В то же время использование гидрофобных сорбентов для сорбции электроли-

© А.Н. Чеботарев, Е.М. Рахлицкая, 2010

тов из водных сред требует предварительной гидрофиллизации поверхности органическими молекулами дипольного характера.

Исходя из изложенного выше, интересным является изучение механизмов сорбции в гетерогенных системах гидрофобный органокремнеземный сорбент—органический слой гидрофиллизатора — водный раствор сорбата. В качестве такого сорбента нами выбран диметилхлорсиланаэрозил (ДМХСА), поверхность которого на 99.9 % гидрофобна за счет модифицирования по силанольным группам сорбционно-пассивными к ионно-молекулярным формам элементов углеводородными радикалами (диметилхлорсиланом) [3]. Сорбционно-активными центрами остаются остаточные ОН-группы, число которых снижается (остаточная концентрация силанольных групп $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ — 0.05 ммоль/г) при сохранении аморфной структуры, удельной поверхности (300 м²/г) и значения рН точки нулевого заряда ($\text{pH}_{\text{Т.н.з}}$ 2.5—3.5) исходной кремнеземной матрицы А-300 [3, 11].

При гидрофиллизации поверхности ДМХСА могут быть использованы органические вещества дипольного характера класса спиртов, кетонов, карбоновых кислот и др., молекулы которых гидрофобно закрепляются на поверхности по метильным группам ДМХСА, а их полярные группы направлены в сторону водного раствора, что и способствует распределению органокремнезема в водной фазе.

Цель настоящей работы состояла в изучении механизма и закономерностей сорбции микроколичеств ионов металлов поверхностью ДМХСА, импрегнированной ацетоном, в зависимости от кислотно-основных характеристик ионно-молекулярных форм и концентрации сорбата, рН водного раствора и времени контакта фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Сорбцию проводили из растворов солей катионов, гидролизующихся при рН 6—8 (группа I) — Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , а также из растворов ЛГК, гидролиз которых протекает в кислой области: при $\text{pH} < \text{pH}_{\text{Т.н.з}}$ (рН 0—2) (группа II) — Bi^{3+} , Sb^{3+} , Ti^{4+} и при $\text{pH} \geq \text{pH}_{\text{Т.н.з}}$ (рН 3—6) (группа III) — Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} с концентрацией до $2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, где катионы существуют только в форме мооядерных частиц [12]. Эксперименты по сорбции исследуемых элементов осуществляли в статических условиях в установке механического встряхивания с термостатом открытого типа Е1ран-357 при температуре 293 ± 1 К. Необходи-

мые значения рН среды устанавливали добавлением растворов H_2SO_4 , NaOH , NH_4OH (0.1—3.0 моль/дм³) и контролировали с помощью электродной системы, состоящей из стеклянного электрода марки ЭСЛ, хлоридсеребряного электрода марки ЭВЛ-1М3-50 и милливольтметра рН-121. После установления равновесия в системе концентрат отделяли от раствора, и в последнем определяли остаточную концентрацию ионов металлов спектрофотометрически: Al^{3+} — с хромазуолом, Ga^{3+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} — с ксиленоловым оранжевым, In^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} — с 4-(2-пиридилазо)-резорцином (ПАР), Sb^{3+} — с иодидом калия, Fe^{3+} — с сульфосалициловой кислотой, Ti^{4+} — с хромотроповой кислотой, Ni^{2+} — с диметилглиоксимом, Co^{2+} — с нитрозо-R-солью [13]. Степень сорбции (S , %) сорбата рассчитывали по формуле: $S = (c_{\text{исх}} - c_{\text{р}}) \cdot 100 / c_{\text{исх}}$, где $c_{\text{исх}}$ и $c_{\text{р}}$ — исходная и равновесная концентрации ионов в растворе. Десорбцию (D , %) осуществляли в динамических условиях раствором 1 моль/дм³ H_2SO_4 объемом 5—50 см³ и рассчитывали по формуле: $D = V \cdot c_{\text{дес}} \cdot 100 / A \cdot m$, где V — объем раствора, см³; m — масса сорбента, г; $c_{\text{дес}}$ — равновесная концентрации адсорбата в растворе после десорбции, моль·дм⁻³; A — количество адсорбированного компонента, моль·г⁻¹. Предварительные опыты показали, что максимальная степень извлечения достигается при соотношении твердой (Т) и жидкой (Ж) фаз Т:Ж=1:250 и не зависит от природы сорбируемого иона. В ходе последующих экспериментов все исследуемые сорбционные системы содержали 0.1 г ДМХСА, предварительно импрегнированного (смоченного) 1.5 см³ ацетона, объем которого достаточен для полной гидрофиллизации поверхности, и 25 см³ водного раствора с заданной концентрацией соответствующего иона.

Результаты сорбционного извлечения ионов в зависимости от кислотности (рН) дисперсионной среды поверхностью ДМХСА представлены на рис. 1, а и в сравнении с исходной матрицей А-300 — на рис. 1, б. Наблюдаемые закономерности адсорбции ионов можно объяснить с позиций взаимосвязи состояния поверхности сорбента при заданных значениях рН и кислотно-основных свойств сорбируемых форм элементов [12]. Как видно из рис. 1, Ia, Ib, для катионов группы I максимальное извлечение, хотя и в разной степени, достигается при $\text{pH}_{\text{опт}}$ 6—8, что значительно больше величины $\text{pH}_{\text{Т.н.з}}$ 2.5—3.5, и не зависит от типа аэросила. Это дает нам основания предположить, что в случае ДМХСА, как и для А-300, приори-

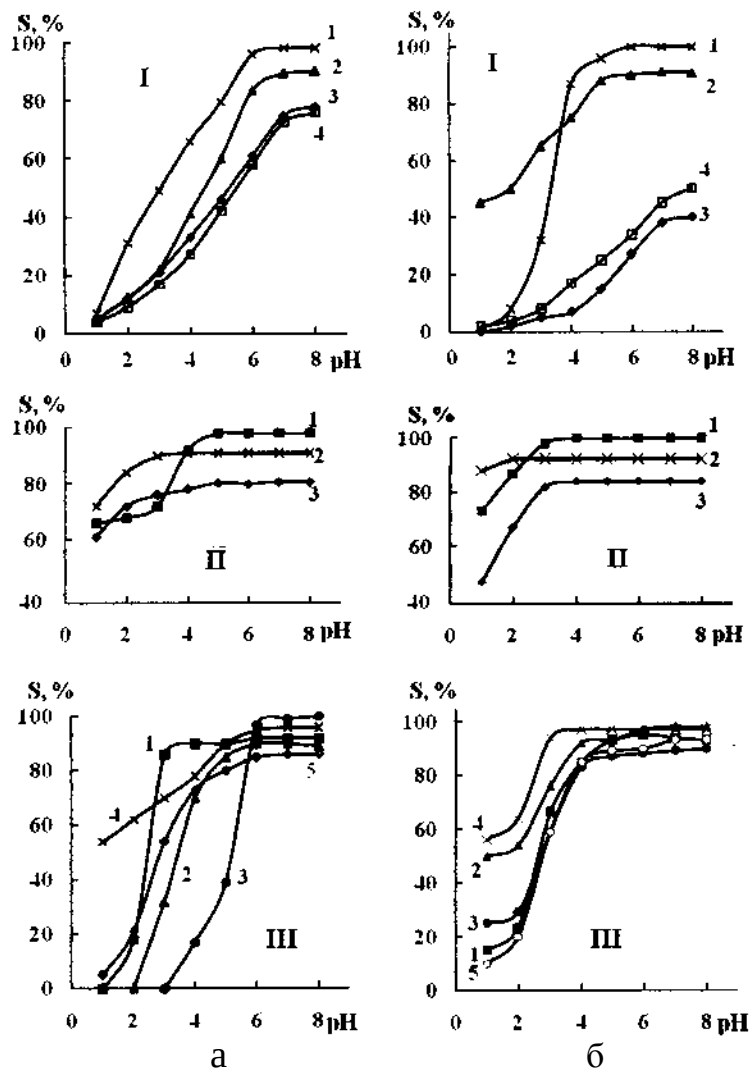


Рис. 1. Зависимость степени сорбционного извлечения исследуемых элементов аэросилами ДМХСА (а) и А-300 (б) в зависимости от pH раствора. I: 1 (x) — Zn^{2+} , 2 (Δ) — Cu^{2+} , 3 ($\diamond$) — Co^{2+} , 4 () — Ni^{2+} ; II: 1 () — Ti^{4+} , 2 (x) — Sb^{3+} , 3 ($\diamond$) — Bi^{3+} ; III: 1 () — Ga^{3+} , 2 (Δ) — In^{3+} , 3 ($\bullet$) — Al^{3+} , 4 (x) — Fe^{3+} , 5 (o) — Cr^{3+} .

тетной формой в качестве сорбата выступают нейтральные молекулы общего состава $M(OH)_n$, наличие которых при заданных значениях pH обуславливает их максимально возможное извлечение аэросилами. С другой стороны, максимум сорбции для группы I несомненно связан с кислотно-основными свойствами силанольных групп аэросилов. Так, в случае ДМХСА, характеризующегося более кислым характером силанольных групп по сравнению с А-300 [11], степень извлечения Ni^{2+} и Co^{2+} (кривые 3, 4) составляет 75—80 %, что за-

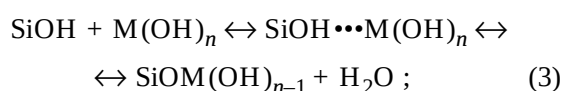
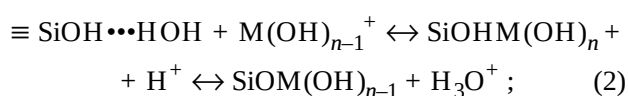
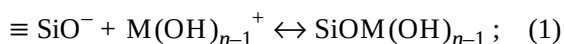
метно выше сорбции на аэросиле А-300 (40—50 %). В целом, извлечение нейтральных гидроксоформ I при pH_{opt} 6—8 на аэросиле А-300 и ДМХСА, согласно данным [7], происходит преимущественно за счет образования оловых или Н-связей между нейтральными молекулами гидроксидов элементов и слабодиссоциированными силанольными группами. Хотя не исключена и частичная физическая сорбция катионов I электростатического характера.

Несколько иная картина сорбционного поведения на аэросилах ДМХСА и А-300 (рис. 1, IIа, IIб) характеризует катионы группы II, гидролиз которых начинается в кислой области (pH 0—2) при $pH < pH_{T.H.3}$. В отличие от I, сорбция II с разной степенью интенсивности (50—100 %) происходит практически во всей исследуемой области pH (1—8) независимо от типа аэросила. Даже при pH 1 элементы этой группы сорбируются ДМХСА на 60—70 %. Этот факт можно объяснить, учитывая состояние данных ионов в водных растворах. Известно [12], что уже при pH 1 определенная часть указанных ионов находится в виде нейтральных гидроксоформ. При этом степень извлечения рассматриваемых ионов связана с кислотно-основными свойствами сорбируемых гидроксоформ. Так, в ряду рассматриваемых ионов $Ti^{4+} > Sb^{3+} > Bi^{3+}$, расположенных согласно их кислотным характеристикам, наблюдается увеличение степени их сорбции ДМХСА. При сравнении значений pH_{opt} для ДМХСА и А-300 в случае сорбции отдельного катиона групп I или II существенных отличий не наблюдается, а сорбционно-активной формой является нейтральная молекула $M(OH)_n$ (таблица).

Для ЛГК (III), ступенчатый гидролиз которых осуществляется в слабокислой области pH 3—6, а поэтому, в силу неоднородности состава их ионно-молекулярных форм в указанном диапазоне, сорбцию на А-300 (рис. 1, IIIб) можно представить как результирующий эффект их взаимодействия с силанольными группами по нескольким механизмам одновременно согласно следующим схемам:

Физико-химические характеристики исследуемых элементов и количественные характеристики сорбции их на поверхности аэросилов А-300 и ДМХСА

Группа	M^{n+}	$pK_{\text{гидр}} M^{n+}$ [12]	$pH_{\text{обр}} M(OH)_n$ [12]	А-300 [7]		ДМХСА	
				$pH_{\text{опт}}$	$S, \%$	$pH_{\text{опт}}$	$S, \%$
II	Sb	-0.61	0.0	2.0	95	3.0	90
	Ti	-0.70	0.5	3.0	100	3.0	100
	Bi	1.30	1.0	3.0	85	3.0	80
III	Ga	2.90	3.0	4.0	95	3.0	90
	In	3.50	4.0	4.0	100	4.0	90
	Al	5.00	5.0	4.0	90	6.0	100
	Fe	2.58	4.0	4.0	95	5.0	95
	Cr	4.20	5.0	4.0	95	5.0	85
I	Cu	8.00	6.0	6.0	90	6.0	90
	Zn	9.10	6.0	6.0	100	6.0	100
	Ni	9.00	8.0	8.0	50	8.0	75
	Co	9.80	9.0	8.0	40	8.0	80



где $M = Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}$.

Так, на первом этапе катионные гидроксоформы могут сорбироваться частично депротонированными ОН-группами за счет электростатического притяжения с последующей гидролитической трансформацией в высшие гидроксоформы по схемам (1), (2). При наличии некоторого количества нейтральных гидроксоформ указанных катионов, сформированных в глубине раствора, предпочтительна молекулярная сорбция с образованием оловых, мостиковых Н-связей с силанольными группами (схема (3)). Таким образом, конечной (преимущественной) формой сорбата, как и в случае элементов I и II групп, являются нейтральные гидроксоформы, накопление которых на поверхности аэросила происходит как за счет перехода из водной фазы уже сформированных в глубине водного раствора, согласно соответствующим константам мооядерного гидролиза при заданном рН и концентрациях, так

и вследствие “приповерхностного” гидролиза. Причем рН образования гидроксоформ в последнем случае заметно отличается от известных значений для водной фазы. Причиной этому могут быть различия в активности приповерхностной воды, по сравнению с водой в глубине жидкой фазы.

Сравнение значений $pH_{\text{опт}}$ сорбции элементов группы III на А-300 и ДМХСА позволяет заметить изменение значений $pH_{\text{опт}}$ при переходе к ДМХСА (таблица). Кроме того, значения $pH_{\text{опт}}$ извлечения ЛГК ДМХСА практически совпадают с рН образования нейтральных гидроксоформ исследуемых элементов в водном растворе. Следовательно, можно утверждать, что извлечение катионов III группы поверхностью ДМХСА, как и для выше рассмотренных катионов I и II групп, также объясняется преимущественно молекулярной сорбцией их нейтральных форм согласно схеме (3). Подтверждением это-

му могут служить результаты сорбции представителей катионов группы III Ga^{3+} и In^{3+} из водных растворов, содержащих ацетат натрия (0.5 моль·дм⁻³) (рис. 2). Известно [14], что в присутствии ацетат-иона равновесие гидролиза указанных катионов сдвигается в щелочную область рН. При этом, если в отсутствие ацетат-ионов значение $pH_{\text{опт}}$ сорбции составляет для Ga^{3+} рН 3, а для In^{3+} рН 4 (рис. 1, IIIa, кривые 1,2), то в их присутствии максимальная сорбция данных элементов достигается только после рН 6 (рис. 2), то есть когда образуются нейтральные формы исследуемых

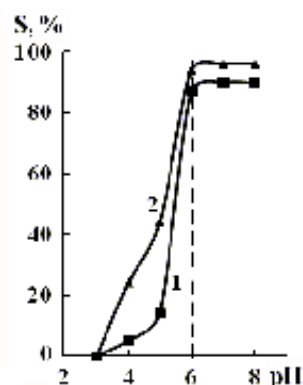
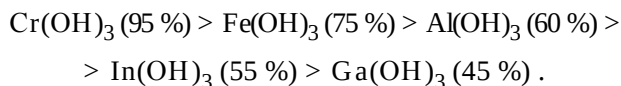


Рис. 2. Зависимость степени сорбционного извлечения Ga^{3+} (1), In^{3+} (2) из 0.5 моль/л растворов ацетата натрия ДМХСА в зависимости от рН раствора.

ионов с последующим химическим связыванием их в виде поверхностных гидроксокомплексов.

Доказательством прочного закрепления сорбатов поверхностью ДМХСА служат экспериментальные данные по десорбции всех рассматриваемых элементов раствором 1 моль·дм⁻³ H₂SO₄. Установлено, что 50 см³ раствора H₂SO₄ десорбирует катионы I количественно. Десорбция Ti⁴⁺ проходит сложнее (35 %) вследствие его повышенного сродства к кремнеземной матрице. Для Sb³⁺ и Bi³⁺ заметная десорбция (80—90 %) кислыми растворами, с нашей точки зрения, связана с различиями в кислотно-основных характеристиках сорбатов и сорбента. Степень десорбции ЛГК III группы коррелирует с величиной основности их нейтральных гидроксоформ:



Учитывая состав и строение гидрофилизированной поверхности ДМХСА, кинетика сорбции в данной организованной гетерогенной системе может быть описана с позиций представлений о модифицированной поверхности как о поверхностно-слоистом сорбенте [15]. Применение таких представлений позволило установить, что в целом процесс переноса сорбата из водной фазы на твердую поверхность носит двухстадийный характер — достаточно быстрая начальная стадия, за которой следует более медленный процесс. Как показал анализ кинетических кривых сорбции на

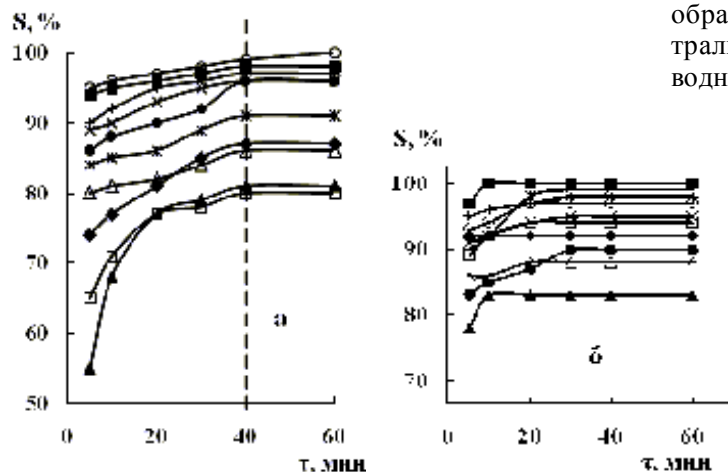


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции исследуемых элементов на аэросилах ДМХСА (а) и А-300 (б) при значениях pH_{орг}: —○— Zn²⁺, —□— Ti⁴⁺, —△— Fe³⁺, —×— Ga³⁺, —●— Al³⁺, —*— In³⁺, —△— Cu²⁺, —◆— Sb³⁺, —□— Cr³⁺, —○— Bi³⁺.

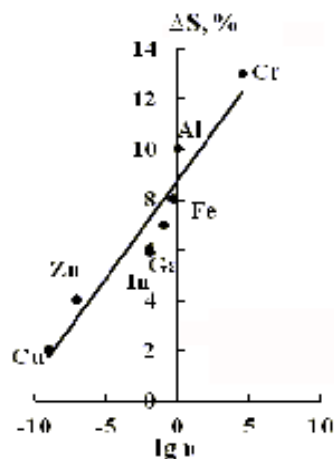


Рис. 4. Связь величины $\Delta S(\%) = S(40 \text{ мин}) - S(5 \text{ мин})$ при сорбции на ДМХСА со скоростью обмена молекул воды в аквакомплексах исследуемых элементов ($y = 0.780x + 8.793$, $R^2 = 0.934$).

ДМХСА (рис. 3, а), уже в первые минуты после приведения в контакт ДМХСА с раствором сорбируется большая часть сорбата, а для достижения равновесного состояния системы независимо от природы элемента требуется значительное время — до 40 мин. При этом разница в степенях извлечения исследуемых элементов за 40 и 5 мин $\Delta S(\%) = S(40 \text{ мин}) - S(5 \text{ мин})$ не превышает 25 % и находится в обратной зависимости с лабильностью их аквакомплексов (v — скорость замены молекул воды в аквакомплексах за время t , с) [16], выраженной в логарифмическом виде (рис. 4). Таким образом, чем быстрее происходит образование нейтральной гидроксоформы исследуемого элемента в водном растворе, тем менее заметно изменение степени извлечения при установлении сорбционного равновесия в системе ДМХСА—органический слой гидрофилизатора—водный раствор сорбата.

В случае аэросила А-300 (рис. 3, б) скорость установления равновесия в целом меньше (до 30 мин) по сравнению с модифицированным сорбентом и зависит в случае ЛГК от их способности к гидролизу. Определяющее влияние процессов акватации и гидролиза в приповерхностном слое на кинетику сорбции исследуемых ионов аэросилом А-300 подтверждается близкой к линейной зависимостью между временем установления равновесия в гетерогенной системе и склонностью элементов к гидролизу, характеризуемой со-

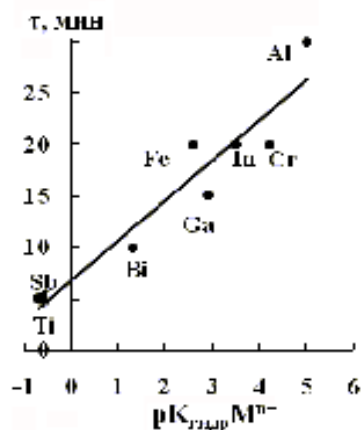


Рис. 5. Связь времени установления равновесия в гетерогенных системах аэросил А-300—растворы ЛГК с величиной $pK_{\text{гидр}} M^{n+}$ ($y = 3.893x + 6.781$, $R^2 = 0.907$).

ответствующей константой равновесия $pK_{\text{гидр}} M^{n+}$ (рис. 5). Заметное увеличение времени контакта фаз для ДМХСА по сравнению с А-300 связано с тем, что скорость переноса сорбата из объема водного раствора к поверхности сорбента осуществляется с участием импрегнированного органического слоя (ацетона). Эти процессы в сольватно-гидратном слое на поверхности ДМХСА и оказывают лимитирующее влияние на кинетику сорбции исследуемых ионов, а сама хемосорбция молекул сорбата по силанольным группам кремнеземной поверхности протекает достаточно быстро.

Для более строгого доказательства указанных процессов и механизмов их протекания нами построены соответствующие изотермы, геометрия которых подтверждает наблюдаемые различия в поведении катионов разных групп при переходе из водной фазы на поверхность ДМХСА (рис. 6). Так, для представителей I группы катионов Cu^{2+} и Zn^{2+} изотермы имеют типичный S-характер (рис. 6, а). В случае ЛГК (рис. 6, б, в) изотермы сорбции на ДМХСА представляются комбинированными и не имеют аналогов типам изотерм, отвечающих об-

щезвестной классификации Джайлса [17], и состоят из нескольких ветвей разной продолжительности и геометрии. Первая — выходящая из нулевой координаты, характеризуется различной длиной и углом наклона относительно оси абсцисс, и соответствует сравнительно небольшой поглотительной емкости в зависимости от природы элемента. По нашему мнению, данный отрезок изотермы отвечает за переход молекулярной формы сорбата из объема водного раствора в сольватный слой гидрофиллизатора. При условии его насыщения молекулы сорбата переходят на поверхностные силанольные группы сорбента, что и сопровождается образованием на изотерме второй практически вертикальной ветви, с выраженным отрицательным отклонением равновесных концентраций (в сторону оси ординат) при увеличении адсорбции, то есть обратимым смещением изотермы адсорбции в сторону понижения равновесной концентрации при росте адсорбции в целом. Это особенно четко проявляется на изотермах сорбции для ЛГК группы III (рис. 6, в). Такое перераспределение нейтральной формы сорбата в квазитройной гетерогенной системе органометаллический сорбент—органический слой гидрофиллизатора—водный раствор сорбата, по всей вероятности, обусловлено кинетическими и термодинамическими различиями при переходе данной формы из одной фазы в другую. Об этом свидетельствует тот факт, что образование в водных растворах ЛГК группы III нейтральных частиц и пере-

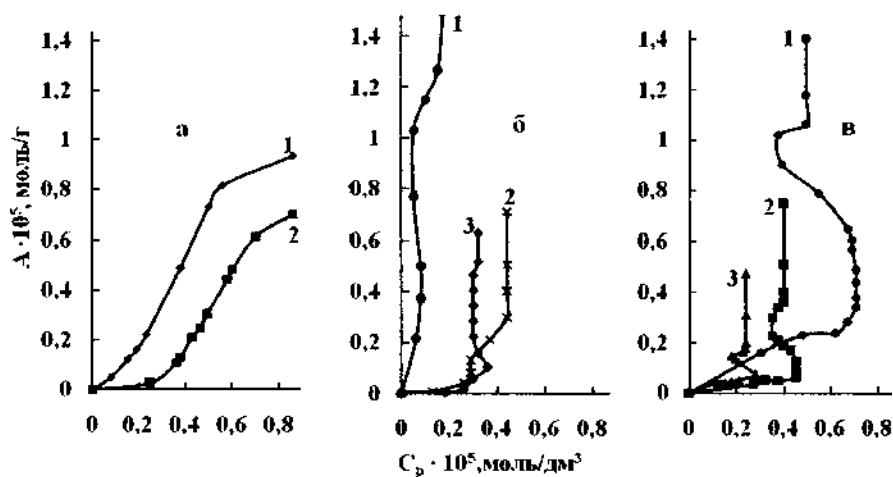


Рис. 6. Изотермы сорбции исследуемых ионов металлов на ДМХСА при значениях $pH_{\text{опт}}$, $T = 293 \text{ K}$, $m_c = 0.1 \text{ г}$, $\tau = 60 \text{ мин}$. а: 1 (♦) — Zn^{2+} ; 2 (Δ) — Cu^{2+} ; б: 1 (●) — Ti^{4+} ; 2 (x) — Sb^{3+} ; 3 (♦) — Bi^{3+} ; в: 1 (●) — Al^{3+} ; 2 () — Ga^{3+} ; 3 (Δ) — In^{3+} .

нос их из объема раствора к поверхности сорбента через органический слой растворителя (согласно представлениям о кинетике и термодинамике внешней диффузии) происходит менее активно, по сравнению с завершающей стадией — хемосорбцией молекул сорбата по остаточным силанольным группам ДМХСА, что отражается на форме изотерм сорбции.

С учетом сказанного выше можно констатировать, что ацетон как гидрофилизующий агент формирует закрепленный сольватный слой на поверхности ДМХСА, который экстрагирует из водного раствора при оптимальных значениях pH только нейтральные гидроксоформы ионов. При этом различия в механизме и в целом эффективности сорбции исследуемых катионов обусловлены кинетическими и термодинамическими различиями в способности исследуемых элементов к гидролизу, а также участием в сорбционно-экстракционных процессах гидрофобно закрепленного слоя дипольного растворителя. Как показано выше, эти различия нагляднее проявляются для ЛГК, что может быть использовано для их разделения с использованием организованной системы ДМХСА—дипольный растворитель, основываясь на знании кислотно-основных характеристик ионно-молекулярных форм указанных ионов в водных растворах.

РЕЗЮМЕ. Вивчено адсорбційну здатність гідрофобного органокремнезема диметилхлорсиланаеросола (ДМХСА), попередньо гідрофілізованого ацетоном, по відношенню до йонів металів, що гідролізуються при pH 6—8 (Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} — група I), а також до йонів, що легко гідролізуються в кислому середовищі: pH 0—2 (Sb^{3+} , Bi^{3+} , Ti^{4+} — група II) та pH 3—6 (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} — група III). Встановлено, що гідрофобно закріплений шар молекул ацетону бере активну участь в екстракційно-сорбційних процесах в організованій системі органокремнеземний сорбент—органічний шар гідрофілізатора—водний розчин сорбату. Показано, що механізм перенесення речовини з водної фази в сольватний шар гідрофілізатора і далі на поверхню ДМХСА визначається переважним внеском молекулярної хемосорбції нейтральних гідроксокомплексів йонів металів з участю залишкових силанольних груп органокремнезема.

SUMMARY. The adsorption properties of hydrophobic organosilica dimethylchlorosilane aerosol (DMCSA), previously hydrophilized by acetone, towards hydrolyzed metal

ions at pH 6—8 (Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} — I) and easily hydrolyzed ions in acidic areas: pH 0—2 (Sb^{3+} , Bi^{3+} , Ti^{4+} — II) and pH 3—6 (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} — III) were studied. It established, that layer of molecules of acetone is actively involved in the extraction-sorption processes in an organized system of the organosilica sorbent—the organic layer hydrophilizer—adsorbate aqueous solution. It is shown the mechanism of transfer of adsorbate from the aqueous phase in the solvating layer of hydrophilizer and then to surface DMCSA is determined mainly by the contribution of molecular chemisorption of neutral hydroxo forms of metal ions with silanol groups of organosilica.

1. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. -М.: Атомиздат, 1975.
2. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. -Киев: Наук. думка, 1992.
3. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. -Киев: Наук. думка, 1991.
4. Печенюк С.И. // Успехи химии. -1992. -**61**, вып. 4. -С. 711—734.
5. Гунько В.М. // Теорет. и эксперимент. химия. -2000. -**36**, № 1. -С. 1—29.
6. Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов. -Л.: Наука, 1991.
7. Чеботарев А.Н., Рахлицкая Е.М., Ковалева А.Г. // Вісн. ОНУ. -2006. -**11**, вип.5. -С. 97—110.
8. Чеботарьев О.М., Рахлицька О.М., Паладенко Т.В. // Там же. -2002. -**6**, вип. 7. -С. 30—36.
9. Неймарк И.Е., Слинякова Б.И. // Укр. хим. журн. -1961. -**27**, № 2. -С. 196—205.
10. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. -Харьков: Фолио, 1997.
11. Чеботарев А.Н., Маркова В.Г., Нгуен Данг Дык // Укр. хим. журн. -1991. -**57**, № 10. -С. 1073—1077.
12. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. -М.: Атомиздат, 1979.
13. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. -М.: Химия, 1979.
14. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. -М.: Химия, 1970.
15. Zhmud B.V., Pecheniy A.B., Golub A.A. // Functional Materials. -1995. -**57**, № 1. -P. 44—49.
16. Скопенко В.В., Савранський Л.І. Координаційна хімія. -Київ: Либідь, 1997.
17. Джэйлс Ч., Инграм Б., Клюни Дж., Ликлена Я. и др. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: Пер. с англ. / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. -М.: Мир, 1986.

УДК 541.138 + 547.556.7

Є.П. Ковальчук, О.В. Решетняк

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ СОЛЕЙ АРЕНДІАЗОНІЮ
В ПРИСУТНОСТІ НЕНАСИЧЕНИХ ОРГАНІЧНИХ З'ЄДНАНЬ**

Електрохімічним відновленням на металевих електродах солей арендіазонію загальної формули $n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{-N}_2^+\text{BF}_4^-$ (де $R = \text{H-}, \text{CH}_3\text{-}, \text{CH}_3\text{O-}, \text{NO}_2\text{-}$) генеровано вільнорадикальні частинки, рекомбінація яких викликає інтенсивне випромінювання світла. Знайдено, що інтенсивність свічення зменшується в присутності вінілових мономерів, а саме акриламід, акрилонітрилу, метилакрилату та стирену. На основі результатів електрохемілюмінесцентних досліджень розраховано константи акцептування вільних радикалів мономерами вінілового ряду. Вивчено кінетику електрохімічно ініційованої полімеризації акриламід на мідному катоді і знайдено оптимальні умови одержання поліакриламід. Виявлено, що за використання як ініціатора n -метоксibenzenдіазоній тетрафторборату ступінь конверсії акриламід 96—97 % досягається протягом 4—5 хв електролізу.

ВСТУП. Солі арендіазонію (ДАС) є лабільними сполуками, що легко розпадаються з утворенням високореакційних проміжних частинок, здебільшого у дублетному стані. Індукувати розклад ДАС можна дією тепла, електричного струму, світла, високоенергетичного опромінювання або ж хімічних відновників [1]. Генеровані тим чи іншим способом вільнорадикальні частинки вступають у різноманітні перетворення: диспропорціонують, взаємодіють між собою, з поверхневими атомами металів [2], напівпровідників [3], графіту [4], вуглецевих нанотрубок [5]. Каталітичний розклад ДАС у присутності ненасичених з'єднань приводить до галогенарилування останніх (реакція Мейервейна) [6]. Нами було знайдено, що електрохімічне відновлення ДАС у присутності ненасичених з'єднань супроводжується полімеризацією останніх [7]. Водночас високореакційноздатні електрохімічно генеровані частинки вільнорадикальної природи можуть ініціювати полімеризацію інших мономерів [8], зокрема вінілового ряду. При цьому процес зародження полімерних ланцюгів можна контролювати шляхом вимірювання інтенсивності електрохімічно генерованої люмінесценції [9]. Тому метою даної роботи було дослідження впливу умов електрохімічного відновлення ДАС на зародження полімерних ланцюгів акриламід, акрилонітрилу, метилакрилату і стирену в розчині ацетону та швидкості полімеризації акриламід у водному середовищі.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Електрохемілюмінесцентні дослідження проводили на

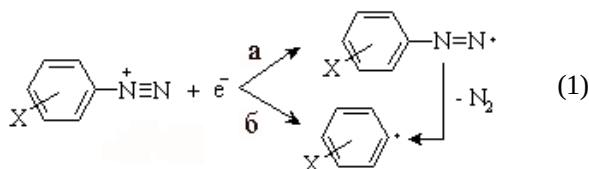
спеціально сконструйованому нами пристрої, який детально описаний в роботі [10]. Електрохімічна чарунка була виготовлена з тефлонового блоку. Катодний відсік був відділений від анодного скляним фільтром Шотта 100. Живлення чарунки здійснювалось від потенціостату ПИ-50-1. Всі електрохемілюмінесцентні дослідження проводили в середовищі ацетону.

Полімеризацію акриламід здійснювали в чарунці нероздільного типу загальним об'ємом 35 мл. Електродами слугували пластинки площею 8 см² з електролітичної міді, чистота якої була не менше як 99.95 %. Електроди попередньо обробляли 30 %-ю азотною кислотою, а потім багаторазово промивали дистильованою водою. Всі досліди проводили при 0 °С за постійного перемішування реакційної суміші магнітною мішалкою.

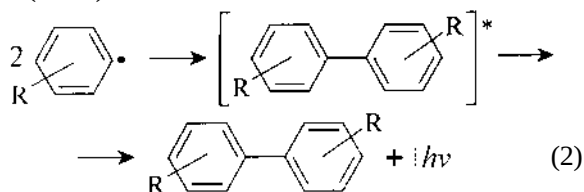
Солі арендіазонію очищали переосадженням з ацетонового розчину діетиловим ефіром. Чистоту солей контролювали полярографічно. Перекристалізований з бензен-спиртових розчинів акриламід додатково очищали сублімацією у спеціально виготовленому вакуумному субліматорі. Чистоту контролювали аналізом на вміст подвійних зв'язків, використовуючи броматометричний метод; вона становила 99.96 %. Усі розчини готували на двічі перегнаній воді. Інші реагенти були марки х.ч. Швидкість полімеризації визначали гравіметрично за кількістю утвореного полімеру за одиницю часу.

Добре відомо, що під час катодної поляризації електрода катіони ДАС в апротонному середо-

вищі відновлюються за одноелектронним механізмом з утворенням вільнорадикальних інтермедіатів, що схематично можна зобразити схемою:



Їх подальша рекомбінація може приводити до утворення димерних продуктів у збудженому електронному стані. На думку авторів робіт [9, 11–13], подальша променева дезактивація саме таких продуктів викликає появу електрохемілюмінесценції (ЕХЛ):



Згідно з даним механізмом, інтенсивність випромінювання буде пропорційна кількості генерованих вільнорадикальних частинок, а отже, швидкості електрохімічного відновлення ДАС.

Такий механізм генерування ЕХЛ насамперед підтверджується утворенням у системі біфенілу [11], а також іншими експериментальними результатами, серед яких виділимо наступні. По-перше, інтенсивність випромінювання в степені $1/2$ пропорційна густині струму поляризації (рис. 1), що підтверджує другий порядок ЕХЛ-реакції (2) за ДАС. Проте слід зазначити, що подальше збільшення густини струму приводить до відхилення від лінійної залежності внаслідок інтенсифікації за таких умов вторинних процесів, а саме більш глибокого відновлення ДАС (зокрема, до фенілгідрозинів внаслідок наявності слідових кількостей води у апротонному розчиннику) та, насамперед, конденсації інтермедіатів з утворенням нерозчинних продуктів [14], у тому числі олігомерної та полімерної будови [15]. По-друге, природа і положення замісника в ароматичному ядрі суттєво впливають не лише на інтенсивність [9, 11, 13, 16], але також на спектральний склад ЕХЛ [16, 17], що зумовлено енергетичними характеристиками вільних радикалів, подальша рекомбінація яких і приводить до утворення електронно збуджених продуктів-емітерів. І нарешті, по-третє, інтенсивність випромінювання різко зменшується в присутності

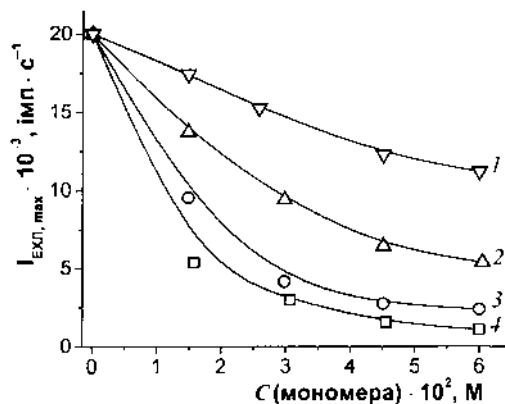
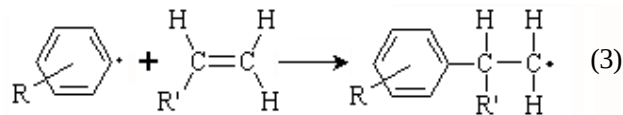


Рис. 1. Залежність інтенсивності електрохемілюмінесцентного світіння на мідному катоді від концентрації акцепторів вільних радикалів: 1 — стирен; 2 — метилакрилат; 3 — акрилонітрил; 4 — акриламід (середовище — ацетон; концентрація фенілдіазоній тетрафторборату 0.052 M ; $j = 2.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$).

вінілових мономерів [9, 11, 13, 18], які є акцепторами вільних радикалів (рис. 2, 3).

Виявлена залежність інтенсивності випромінювання від концентрації мономера свідчить про можливість застосування ДАС як ініціаторів полімеризаційних процесів, а також дає змогу використовувати явище ЕХЛ для дослідження кінетики полімеризації. З рівняння (2) витікає, що інтенсивність люмінесцентного випромінювання визначається концентрацією електрохімічно генерованих вільних радикалів. Через це інтенсивність випромінювання зменшується (рис. 1) внаслідок зниження концентрації вільних радикалів у реакції з вініловими мономерами, що є конкуруючою до реакції рекомбінації. Реакція приєднання вільних радикалів по місцю подвійного зв'язку мономера є первинним актом процесу радикальної полімеризації:



Загальним для досліджуваних мономерів є експоненціальний вигляд зміни максимальної інтенсивності світіння ($I_{\text{ЕХЛ, max}}$) від концентрації акцептора (рис. 2). Аналітичну залежність зміни інтенсивності максимального світіння від концентрації акцептуючих додатків можна записати у вигляді:

$$-\frac{dI_{\text{ЕХЛ, max}}^0}{dC} = kI_{\text{ЕХЛ, max}} \quad (4)$$

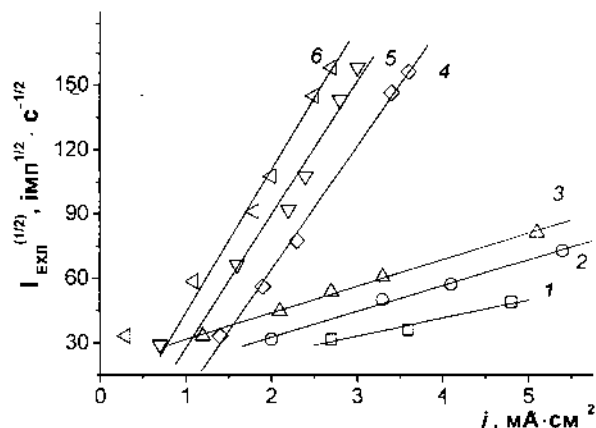


Рис. 2. Залежність інтенсивності електрохемілюмінесценції в степені $1/2$ від густини струму поляризації мідного електрода за концентрації бензендіазоній тетрафторборату, М: 1 — 0.025; 2 — 0.037; 3 — 0.051; 4 — 0.128; 5 — 0.162; 6 — 0.177 (середовище — ацетон).

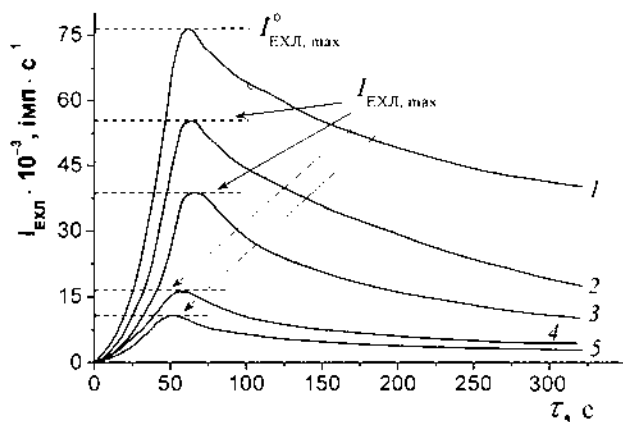


Рис. 3. Зміна з часом інтенсивності електрохемілюмінесцентного світіння на мідному катоді в присутності акрилонітрилу концентрацією, М: 1 — 0.0; 2 — 0.028; 3 — 0.056; 4 — 0.084; 5 — 0.113 (середовище — ацетон; концентрація фенілдіазоній тетрафторборату 0.052 М; $j = 2.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$).

Інтегрування цього рівняння в межах $I_{\text{EXL, max}}^0$ до $I_{\text{EXL, max}}$ та від $C=0$ до C приводить до інтегрального рівняння, що нагадує рівняння Ламберта–Бера, але відноситься до випромінювання світла:

$$\ln \frac{I_{\text{EXL, max}}^0}{I_{\text{EXL, max}}} = kC. \quad (5)$$

Тут $I_{\text{EXL, max}}^0$ та $I_{\text{EXL, max}}$ — максимальна інтенсивність світіння ($\text{імп} \cdot \text{с}^{-1}$) у відсутності та після додавання акцептора віль-

норадикальних частинок відповідно (див. рис. 3); C — концентрація акцептора; k — константа акцептування ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$), що характеризує реакційну здатність радикалів у реакції з акцепторами у певному середовищі для заданих значень густини струму поляризації. Виходячи з рівняння (5), були визначені константи акцептування для досліджуваних мономерів і електродів, наведені у таблиці. При співставленні констант акцептування різних мономерів на мідному катоді видно, що максимальне значення спостерігається для акриламиду і акрилонітрилу, що пояснюється найбільшою адсорбційною здатністю нітрогенвмісних мономерів на поверхні мідного електрода.

У зв'язку з цим ми спробували здійснити електрохімічно ініційовану полімеризацію акриламиду на мідному катоді, використовуючи солі арендіазонію загальної формули $n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{B}_4^-$ (де $R = \text{H}-, \text{CH}_3-, \text{CH}_3\text{O}-, \text{NO}_2-$). Проведені нами дослідження показали, що електроліз розчинів солей арилдіазонію в присутності акриламиду приводить до утворення достатніх для препаративного виділення кількостей відповідного полімеру, як правило, в протогенних розчинниках, особливо у воді.

Електрохімічне відновлення ДАС проводили також на катодах з Fe, Ti, Al, Mo, Zn і Ni. Однак високий ступінь конверсії акриламиду мав місце лише на мідному катоді і меншою мірою — на залізовому. На катодах з інших металів конверсія акриламиду не перевищувала 57 %, що пояснюється впливом природи електрода на величину константи акцептування, зокрема, як це свідчать результати, отримані для стиролу (див. таблицю).

У випадку мідних електродів спеціальними дослідями в чарунці розділеного типу встановлено, що поліакриламід утворюється головним чином в катодному просторі. Водночас відбувається електрохімічна корозія анода, що приводить до поступового забарвлювання розчину сполуками

Константи акцептування фенільних радикалів молекулами вінілових мономерів

Мономер	Матеріал катода	$k, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$	Мономер	Матеріал катода	$k, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$
Акриламід	Мідь	35.0	Стирен	Титан	10.1
Акрилонітрил	Мідь	29.8	Стирен	Залізо	9.4
Метилакрилат	Мідь	20.4	Стирен	Мідь	6.5
Стирен	Мідь	6.5	Стирен	Молибден	5.7

міді. Заміна мідного анода іншим металом не впливала на полімеризацію акриаміду. Було встановлено, що додавання до вихідного розчину солей Cu(I) чи Cu(II) суттєво не змінювало швидкість полімеризації.

Досліджено також залежність швидкості конверсії від концентрації акриаміду, солі арендіазонію та її природи, а також від густини струму поляризації (рис. 4, 5). Були знайдені оптимальні умови полімеризації акриаміду за участю тетрафторборату бензендіазонію як ініціатора. 95 %-ва конверсія мономера досягалася протягом 10 хв за концентрації акриаміду $1.4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ДАС 0.02 $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ та густини струму $1.25 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$. Ще кращий результат був досягнутий при використанні як ініціатора тетрафторборату *n*-метоксибензендіазонію, коли ступінь конверсії акриаміду за цих же умов складала 96—97 % за 4—5 хв електролізу

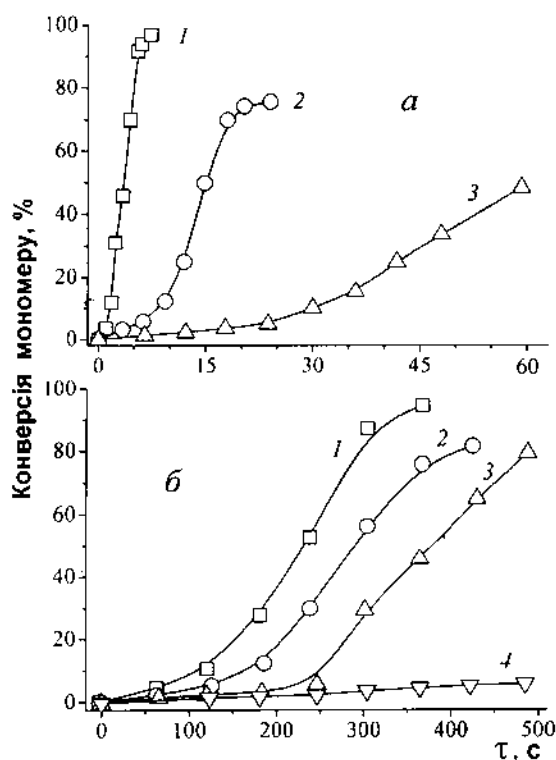


Рис. 4. Залежність швидкості полімеризації акриаміду (концентрація 1.4 M) у водному середовищі на мідному катоді від густини струму (а), $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$: 1 — 1.25, 2 — 0.625, 3 — 0.316 (концентрація арендіазонію тетрафторборату 0.02 M) та природи замісника в бензеновому кільці ініціатора ($n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$) (б), де $\text{R} \equiv$: 1 — $\text{CH}_3\text{O}-$, 2 — CH_3- , 3 — $\text{H}-$, 4 — NO_2- (густина струму поляризації $1.25 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$; концентрація арендіазонію тетрафторборату 0.02 M).

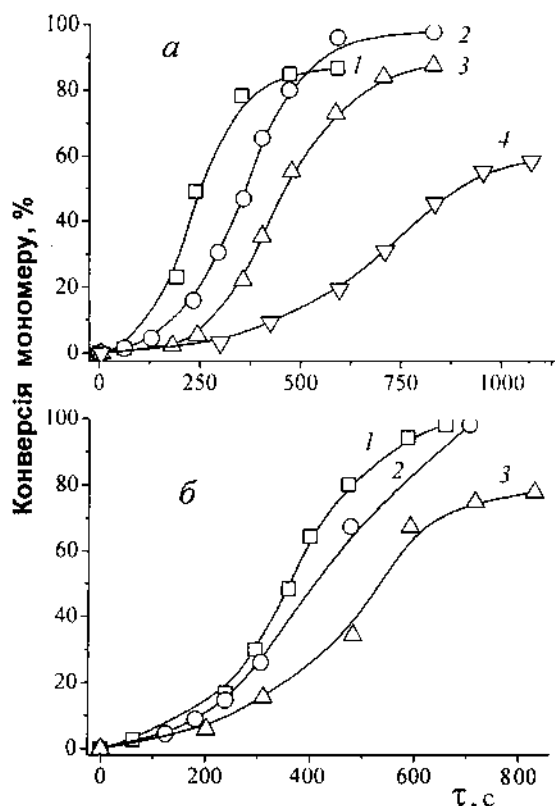
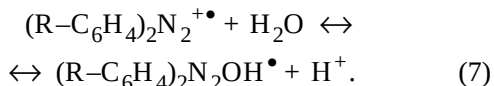
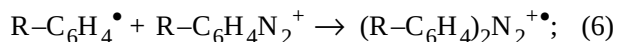


Рис. 5. Залежність швидкості полімеризації акриаміду на мідному катоді у водному середовищі за густини струму поляризації $1.25 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ від концентрації акриаміду (а), M : 1 — 2.1, 2 — 1.4, 3 — 0.7, 4 — 0.28 (концентрація бензендіазонію тетрафторборату 0.02 M) та концентрації тетрафторборату бензендіазонію (б), M : 1 — 0.02, 2 — 0.01, 3 — 0.005 (концентрація акриаміду 1.4 M).

(рис. 4, б). Електроліз розчинів тетрафторборату *n*-нітробензендіазонію приводив до полімеризації з незначною швидкістю — за 50—70 хв електролізу конверсія акриаміду становила лише 20 %.

Водночас особливу увагу привертає той факт, що найвищі виходи поліакриаміду досягаються у водних розчинах, а в апротонних, як полярних, так і неполярних середовищах полімер взагалі не утворюється. Більше того, добре відомо, що введення води в апротонне реакційне середовище приводить до гасіння ЕХЛ солей арендіазонію [17] внаслідок конкурентного процесу взаємодії електрохімічно генерованих радикалів з молекулами води з утворенням фенолів [19]. Тому можна припустити, що за таких умов ініціювати полімеризаційний процес будуть не арильні радикали, а інші вільнорадикальні частинки, як, наприклад

$(\text{RC}_6\text{H}_4)_2\text{N}_2\text{OH}^{+\bullet}$, що можуть генеруватися в системі в результаті наступних перетворень [20]:



На нашу думку, такі результати є свідченням того, що процес ініціювання полімеризації солями арендіазонію у протогенних середовищах має значно складніший механізм, а тому потребує подальшого детального вивчення.

РЕЗЮМЕ. Электрохимическим восстановлением на металлических электродах солей арендиазония общей формулы $n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{N}_2^{+}\text{BF}_4$ ($\text{R} = \text{H}-, \text{CH}_3-, \text{CH}_3\text{O}-, \text{NO}_2-$) генерированы свободнорадикальные частицы, рекомбинация которых вызывает интенсивное излучение света. Найдено, что интенсивность излучения уменьшается в присутствии виниловых мономеров, а именно акриламида, акрилонитрила, метилакрилата и стирола. На основании результатов электрохемилюминесцентных исследований рассчитаны константы акцептирования свободных радикалов мономерами винилового ряда. Исследована кинетика электрохимически инициированной полимеризации акриламида на медном катоде и найдены оптимальные условия получения полиакриламида. Показано, что при использовании в качестве инициатора тетрафторбората p -метоксифенилдиазония степень конверсии акриламида 96—97 % достигается за 4—5 мин электролиза.

SUMMARY. The free radical particles, which recombines with intensive light radiation, were generated on the metallic electrodes in the result of the electrochemical reduction of the arenediazonium salts of $n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{N}_2^{+}\text{BF}_4$ general formula (where $\text{R} = \text{H}-, \text{CH}_3-, \text{CH}_3\text{O}-, \text{NO}_2-$). It was determined, that the light radiation intensity decreases in the presence of vinyl monomers, namely acrylamide, acrylonitrile, methyl acrylate and styrene. The kinetic constants for the acceptance of free radicals by the vinyl monomers were calculated on the basis of the results of electrochemiluminescent measurements. The kinetics of electrochemically initiated polymerization of acrylamide on the copper cathode was studied and optimal conditions for the polyacrylamide production has been determined. It was shown, that conversion 96—97 % acrylamide under the use of p -methoxybenzenediazonium tetrafluoroborate as an initiator can be reaches for 45 min of electrolysis.

- Galli C. // Chem. Rev. -1988. -**88**, № 5. -P. 765—792.
- Adenier A., Combellas K., Kanoufi F. et al. // Chem. Mater. -2006. -**18**, № 8. -P. 2021—2029.
- Charlier J., Palacin S., Leroy J. et al. // J. Mater. Chem. -2008. -**18**, № 20. -P. 3136—3142.
- Anariba F., DuVall S.H., McCreery R.L. // Anal. Chem. -2003. -**75**, № 15. -P. 3837—3844.
- Bahr J.Z., Yang J., Kosynkin D.V. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2001. -**123**, № 27. -P. 6536—6542.
- Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Домбровский А. // Успехи химии. -1994. -**63**. -P. 269—279.
- Ковальчук Е.П., Ганущак Н.И., Копылец В.И. и др. // Журн. общ. химии. -1982. -**52**, № 11. -С. 2540—2543.
- Ковальчук Е.П., Аксментьева Е.И., Томилов А.П. Электросинтез полимеров на поверхности металлов. -М.: Химия, 1991.
- Ковальчук Е.П., Ганущак Н.И., Присяжний В.М., Обушак Н.Д. // Укр. хим. журн. -1982. -**48**, № 5. -С. 491—493.
- Лукьянец В.М., Ридош М.С., Крупак И.Н., Ковальчук Е.П. // Журн. физ. химии. -1982. -**54**, № 4. -С. 955—958.
- Ковальчук Е.П., Крупак И.Н. // Сб. науч. тр.: Электросинтез. Электродные реакции с участием органических соединений. -М.: Наука, 1990. -С. 127—150.
- Ковальчук Е.П., Ганущак Н.И., Обушак Н.Д., Крупак И.Н. // Укр. хим. журн. -1983. -**49**, № 2. -С. 161—164.
- Ковальчук Е.П., Решетняк О.В., Обушак Н.Д., Козловская З.Е. // Новости электрохимии органических соединений: XIV Совещание по электрохимии органических соединений: Тез. докл. -Новочеркасск, 9—11 сентября 1998 г. -Новочеркасск: НГТУ, "Наб-ла", 1998. -С. 18—20.
- Koval'chuk E.P., Kozłowska Z.E., Reshetnyak O.V. et al. // XLII Zjazd Naukowy PTCh i SITPChem: Streszczenia. 6—10 września 1999, Rzeszow, Polska. -Lancut: Techgraf, 1999. -S. 25.
- Koval'chuk E.P., Kozłowska Z.E., Jackowska K. et al. // Polish J. Chem. -2004. -**78**, № 1. -P. 139—147.
- Koval'chuk E.P., Kozłowska Z.E., Jozwiak L., Blazejowski J. // Ibid. -2000. -**74**, № 1. -P. 67—78.
- Reshetnyak O.V., Kozłowska Z.E., Koval'chuk E.P. et al. // Electrochem. Commun. -2001. -**3**, № 1. -P. 15.
- Решетняк О.В., Сметанецкий В.Я., Ковальчук Е.П. та ін. // Вісн. Харків. націонал. ун-ту. -2005. -№ 648. Хімія. -Вип. 12 (35). -С. 335—339.
- DeTar D., Ballentine A.R. // J. Amer. Chem. Soc. -1956. -**78**, № 16. -P. 3916—3920.
- Daasbjerg K., Sehested K. // J. Phys. Chem. A. -2003. -**107**, № 22. -P. 4462—4469.

РАЗДЕЛЕНИЕ СПЛАВА ИНДИЙ—ОЛОВО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ ИНДИЯ НИЗШЕЙ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ

Исследована кинетика образования соединений In(I) в расплавленной смеси $\text{In}^0\text{—ZnCl}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ при контакте с металлическим индием. Рассчитана эффективная константа скорости образования InCl $K_1 = 4.4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при температуре 300°C . Определена энергия активации 21.4 кДж/моль , значение которой указывает на протекание процесса в режиме диффузионных ограничений. Синтезирован электролит, содержащий монохлорид индия для селективного выделения индия из сплава In—Sn , обеспечивающий снижение переноса металлов-примесей с анода на катод, что приводит к значительному повышению чистоты индия. Полученные результаты свидетельствуют об эффективности применения приготовленного таким образом расплавленного электролита для получения индия высокой степени чистоты.

ВВЕДЕНИЕ. Индий высокой чистоты обладает комплексом физико-химических свойств, благодаря которым его соединения применяют в электронной промышленности, в частности, в полупроводниковой технике, опто- и микроэлектронике [1—4]. Индий также используют в качестве акцепторной добавки, сообщающей германию и кремнию дырочный тип проводимости, для создания n - p -переходов [2]. Широкий спектр физических и электрических свойств полупроводниковых соединений на основе высокочистого индия позволяет применять их при производстве лазерных диодов [3], перестраиваемых инфракрасных источников [4], светодиодов на основе нитридов индия и галлия, таких как InGaAsN/GaAsN [5].

Прозрачные покрытия на основе оксида индия (ППОИ) обладают высокой прозрачностью в ИК- и в видимой областях спектра, а также высокой электропроводностью. Эти свойства позволяют создавать плоские жидкокристаллические (ЖК) мониторы, плазменные панели, органические диоды. Слои ППОИ используют в качестве токоподводов в оптических устройствах. По ним подается управляющий электрический сигнал, в результате которого устройство либо пропускает, либо не пропускает проходящий свет [6].

Способность генерировать электроэнергию под действием солнечной энергии в полупроводниковых устройствах получила название “солнечная энергетика” (СЭ), которая стала одной из самых быстроразвивающихся индустрий мира [6]. С помощью полупроводниковых соединений на основе индия CuInSe_2 и Cu(In,Ga)Se_2 созданы электрогенерирующие источники, обладающие КПД 15—20 %.

Покрытие на основе ППОИ позволяет создать “интеллектуальные” окна, которые в жарком климате могут не пропускать ИК-излучение внутрь помещения, обеспечивая прохладу или наоборот — не выпускать тепло наружу, меняя степень пропускания света. Использование таких стекол в широком повседневном применении, производство плоских ЖК-мониторов и солнечных элементов обеспечит перспективу долгосрочного спроса на индий. Дефицит индия в мире, который прогнозируют, на 2010 год составит 400 т [7].

Промежуточные β - и γ -фазы, а также твердые растворы индия, сплавы индия с оловом и другими металлами находят широкое применение в высокотехнологических отраслях промышленности в виде эвтектических сплавов индия, кадмия и висмута, а также в качестве γ -носителей в радиационных контурах, в качестве регулирующих стержней в ядерной технике, например, сплав In—Bi [4]. Сплавы индия с оловом ППОИ-52 применяют в полупроводниковой промышленности для изготовления прокатно-тянутых изделий [8], коррозионно-стойких припоев Sn—In—Ag [9]. Технологические сплавы индий—олово, а также индий, кадмий, висмут, отслужившие свой эксплуатационный срок, технический индий подвергают переработке с получением чистых исходных компонентов.

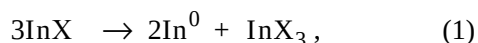
Разделение сплавов In—Sn на составные компоненты представляет актуальную задачу как в практическом, так и в теоретическом плане. Селективному анодному растворению сплава In—Sn в водных электролитах посвящен ряд теоретических работ [10—13]. При растворении сплава In—Sn более активный металл индий подвергается селективному растворению, сопровождаю-

щелюся фазовыми перегруппировками в поверхностном слое, что приводит к развитию поверхности [13]. Диаграмма состояния сплава In—Sn представляет собой непрерывный ряд твердых растворов [14]. Растворение металлов системы In—Sn, образующих промежуточные фазы, протекает с последовательным образованием в поверхностном слое β - и γ -фаз, обогащенных электроположительным компонентом оловом.

Фазы β и γ при анодном растворении проявляют скачкообразное изменение анодного и коррозионного поведения по достижении некоторого порогового состояния состава сплава [15]. Этот факт обуславливает существование порогового состава, перейдя через который, β - или γ -фаза скачком изменяет скорость анодного растворения. Особенностью электрохимических процессов в запороговой области состоит в том, что такие процессы обычно сопровождаются фазовыми превращениями в поверхностном слое твердого электрода, ведущим к образованию на электроде β - или γ -фазы, которые по кристаллической структуре и составу отличны от исходной.

Вышеперечисленные фазовые превращения отсутствуют при селективном растворении сплава In—Sn в расплавленных электролитах, образующих соединения индия в низших степенях окисления. Разделение сплава с использованием расплавленного электролита устраняет ограничения по отводу олова от межфазной границы в глубь сплава, а также фазовые превращения на поверхности олова. При растворении сплава In—Sn происходит ионизация индия с образованием соединений низших степеней окисления. Поскольку перенос тока осуществляется ионами индия со степенью окисления In(I) в расплавах $\text{In}[\text{InX}_4]$, то при пропускании 1 А·ч электричества на катоде выделяется 4.28 г индия, что в 3 раза больше по сравнению с водным электролитом, содержащем соединения трехвалентного индия (1.428 г).

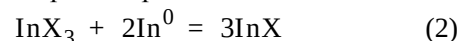
Согласно электронному строению атома индий имеет внешнюю электронную оболочку $5s^2 5p^1$, что обуславливает возможность образования индием двух степеней окисления: In^+ и In^{3+} . Соединения индия низших степеней окисления неустойчивы в водных растворах и склонны к реакции диспропорционирования:



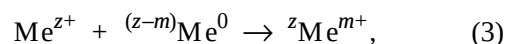
где X — Cl, Br, I, ClO_4 .

Одним из способов получения соединений

In(I) в растворах является взаимодействие металлического индия с растворами солей In(III) по реакции репропорционирования [16]:



или при анодной поляризации индия в растворах с малой активностью воды. Большое внимание исследователей уделяется изучению условий образования соединений низших степеней окисления индия [17], висмута [18], кадмия [19], меди [20], золота [21] и других металлов при анодном растворении либо при контакте металлов с раствором или расплавами их солей по реакции репропорционирования:



где Me^{z+} и Me^{m+} — ионы металла высшей и низшей степени окисления соответственно. Соединения индия низших степеней окисления представляют интерес для практики цветной металлургии, так как позволяют разделять компоненты, обладающие близкими физико-химическими свойствами. Невысокая температура плавления расплавленного монохлорида индия 223°C , низкое давление паров InCl и высокая удельная электропроводность 29.9 См^{-1} при температуре плавления позволяет применять InCl в качестве электролита для разделения сплава на исходные компоненты. Методом изучения удельной электропроводности соединений индия низших степеней окисления в расплавах [22] установлено, что перенос тока осуществляется наиболее подвижными катионами индия со степенью окисления +1. Стабилизация соединений In^+ в твердом и расплавленном состоянии осуществляется по кислотно-основному механизму Льюиса [23]. Согласно Льюису основание определяется как вещество, способное отдавать электронную пару другому веществу, называемому кислотой, с образованием ковалентной связи. А кислотные свойства приобретает вещество, способное образовывать ковалентную связь с основанием в результате присоединения принадлежащей ему пары электронов. Согласно данному определению, реакция монохлорида индия и трехвалентного индия представляют собой кислотно-основную реакцию:



В данной статье приведены результаты синтеза монохлорида индия, изучена кинетика растворения индия, олова и их сплавов в хлоридных расплавах. Для получения относительно низких

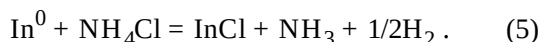
температур электролита использовали эвтектику состава (% мол.) 48.4 ZnCl₂ + 51.6 NH₄Cl с температурой плавления 180 °С [24].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ. Целью данной работы является разработка эффективного процесса селективного разделения сплава ПОИИ-52 (% мас.) 52-In + 48-Sn на составные компоненты в электролите, содержащем соединения индия низших степеней окисления, с получением индия высокой чистоты и высоким выходом по току. Полученный индий после разделения сплава InSn подвергали масс-спектральному анализу на приборе UG-9000. Изучение кинетики образования одновалентного индия в системе In⁰—ZnCl₂—NH₄Cl проводили в вертикальном реакторе. Для исследования применяли индий марки ИИ-00, хлористый аммоний марки ос.ч.-4-5. В опытах по изучению кинетики и равновесия реакции образования ионов одновалентного индия в реактор вносили смесь солей соответствующего состава. После плавления смеси солей реактор продували сухим аргоном и, не разгерметизируя систему, вводили металлический индий. Время погружения металлического индия в расплав считали началом протекания реакции образования In(I). Хлористый цинк выполнял функцию растворителя при синтезе InCl. О концентрации образовавшихся продуктов (ионов In(I)) судили по количеству выделившегося водорода и убыли металлического индия. Исследования показали, что выделяющийся из реактора водород содержит также аммиак. Для удаления последнего газы пропускали через раствор 15 %-й соляной кислоты, водород над водой собирали в эвдиометр. Кинетику образования InCl рассчитывали по выделившемуся водороду, приведенному к нормальным условиям, сопоставляя с количеством растворившегося индия.

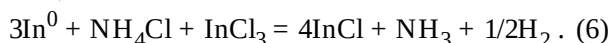
Опыты по разделению сплава индий—олово проводили в герметической ячейке из кварцевого стекла с хлорид-серебряным электродом сравнения. Потенциал измеряли на электродах из индия, олова или сплава, находящихся в контакте с расплавом ZnCl₂ + NH₄Cl или InCl + ZnCl₂. Значение ЭДС регистрировали с помощью универсального вольтметра В7-21А с входным сопротивлением 10 МОм. Токотвод к жидкометаллическим металлам осуществляли с помощью молибденового стержня, изолированного от контакта с расплавом алуновыми трубками. Установка была оборудована системой автоматической стабили-

зации температуры, измерение которой осуществляли с помощью хромель-алюмелевой термопары. Сплавы готовили из индия марки ИИ-00 и олова ОВЧ-000. После плавления смеси солей реактор продували сухим аргоном.

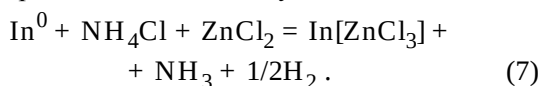
Для получения монохлорида индия применяют галогенирование металлического индия солями аммония [16]:



Скорость реакции взаимодействия металлического индия с NH₄Cl можно ускорить при введении в систему InCl₃, что приводит к следующей реакции:



Еще большее возрастание скорости взаимодействия NH₄Cl с металлическим индием достигается при введении в систему галогенида цинка:

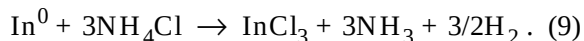


Изучению системы ZnCl₂—InCl посвящены работы [25, 26], в которых методом термического анализа установлено образование трех соединений: InZnCl₃, InZn₂Cl₅, In₂ZnCl₄. В изучаемой системе In⁰—ZnCl₂—NH₄Cl хлорид цинка выполняет функцию растворителя.

Зависимость изменения концентрации монохлорида индия от времени при взаимодействии индия в системе In⁰—ZnCl₂—NH₄Cl с хлористым аммонием приведена на рис. 1, а. Скорость образования InCl изучали при 260, 300, 325, 350 и 390 °С. Данные об изменении концентрации InCl со временем τ использовали для расчета степени превращения индия α согласно реакции (7) по соотношению:

$$\alpha = q_{\text{In}}^0 / q_{\text{In}+}^0 = V_{\text{H}_2} / V_{\text{H}_2}^0, \quad (8)$$

где α — отношение количества индия q⁰_{In+}, прореагировавшего за время τ, к исходному индию q⁰_{In} или к объему выделившегося водорода V_{H₂} за время τ к общему его объему при завершении реакции V⁰_{H₂}. Ход кривых α—τ (рис. 1, б) характеризует самоускорение реакции, что обусловлено взаимодействием металлического индия в изучаемой системе, кроме реакции (7), также в реакции:



Трихлорид индия взаимодействует с металлическим индием по реакции:

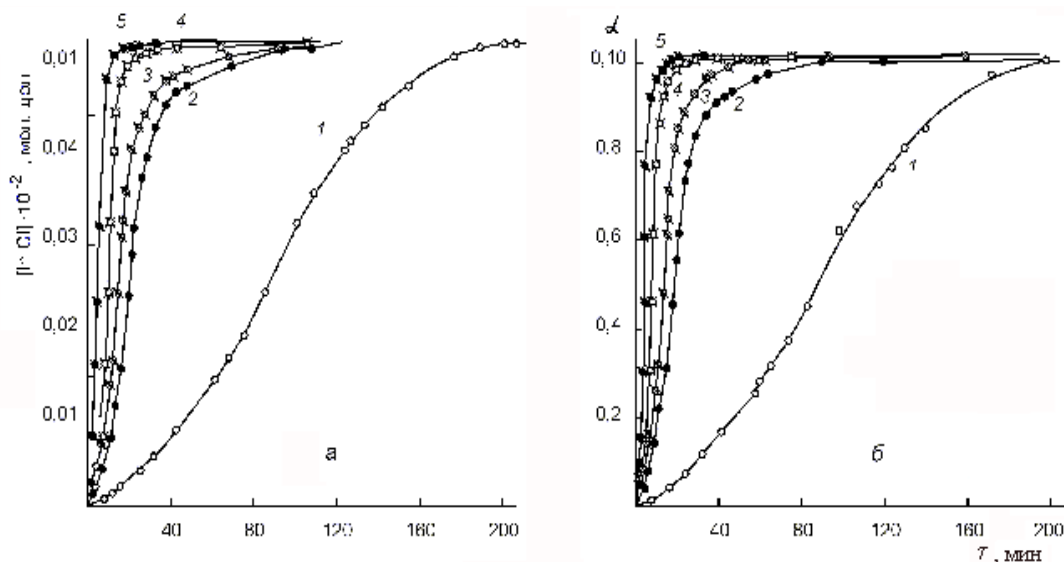
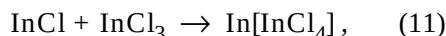


Рис. 1. Зависимость концентрации $[InCl]$ (а) и степени превращения In^0 в $InCl$ α (б) от времени взаимодействия τ металлического индия с расплавом 48.4 % мол. $ZnCl_2$, 51.6 % мол. NH_4Cl при 260 (1), 300 (2), 325 (3), 350 (4) и 390 °C (5) в координатах $[InCl]$ — τ (а), α — τ (б).



с образованием монохлорида индия, который вступает в реакцию с трихлоридом, образуя комплексное соединение $In[InCl_4]$:



что согласуется с результатами работы [17]. Кривые α — τ образования $InCl$ в системе In^0 — $ZnCl_2$ — NH_4Cl приведены на рис. 1, б, из которого видно, что при температуре 260 °C в системе образуются соединения $InCl$. С повышением температуры скорость реакции увеличивается и сигмовидная форма кривой сохраняется. По-видимому, более выраженной сигмовидной форме кривой α — τ соответствует больший вклад в растворение металлического индия по реакциям (9) и (11). При высоких температурах (350—390 °C) растворение индия протекает по реакции (7), что подтверждается кинетическими кривыми $lg[InCl]$ — τ .

На рис. 2 приведены данные в полулогарифмических координатах $lg[InCl]$ — τ , полученные по реакции (7), катализируемой хлористым цинком. Кривые укладываются на прямые с различными угловыми коэффициентами. Первый линейный участок относится к образованию ионов $In(I)$ также по реакции (7), описываемой кинетическим уравнением:

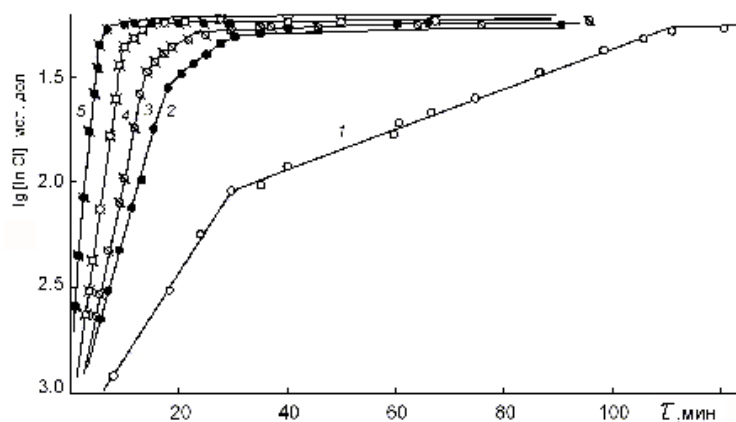


Рис. 2. Зависимость логарифма концентрации $[InCl]$ от времени в системе In^0 48.4 % мол. $ZnCl_2$, 51.6 % мол. NH_4Cl при различных температурах: 1 — 260; 2 — 300; 3 — 325; 4 — 350; 5 — 390 °C.

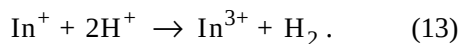
$$\frac{d[InCl]}{dt} = K_1 S_{In} [NH_4Cl]. \quad (12)$$

Эффективная константа скорости образования In^+ , равная при 260 °C $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, с повышением температуры возрастает и при 390 °C достигает $9.9 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Появление второго участка на кинетических кривых мы связываем с образованием соединения $In[InCl_4]$ по реакции (11). При достижении в расплаве определенной концентрации $InCl$ и $InCl_3$ наблюдается кислотно-основное взаимодействие $InCl$ и $InCl_3$ по реакции (11). Константа

скорости образования комплекса $\text{In}[\text{InCl}_4]$ при 260°C равна $3.7 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, а с повышением температуры возрастает до $11.4 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ при 390°C . С увеличением температуры до 390°C со временем второй кинетический участок исчезает, что может свидетельствовать о полном превращении InCl_3 по реакции (10) в InCl . Поэтому равновесие реакции в системе $\text{In}^0\text{—ZnCl}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ при температуре выше 390°C полностью смещено в сторону образования InCl .

На основании температурной зависимости эффективных констант скоростей были вычислены эффективные энергии активации образования хлоридов индия. Из зависимости логарифма констант скорости K_1 образования InCl (I участок) и K_2 $\text{In}[\text{InCl}_4]$ (II участок) от обратной температуры рассчитали эффективную энергию активации E_{a1} для первого кинетического участка, которая оказалась равной 21.4 кДж/моль . Полученное значение E_{a1} указывает на протекание реакции образования InCl в диффузионной области. Для второго кинетического участка E_{a2} составляла 29.9 кДж/моль , что может служить доказательством образования $\text{In}[\text{InCl}_4]$ в области смешанной кинетики.

Одновалентный индий в водных электролитах образуется при анодной поляризации металлического индия в кислых растворах при концентрации ($\text{H}^+ = 0.01\text{—}0.20 \text{ M}$) или при взаимодействии In^0 с ионами трехвалентного индия по реакции репропорционирования в растворах с малой активностью воды. Эксперименты показали, что одновалентный индий имеет полосу поглощения в ультрафиолетовой области 210 нм и коэффициент экстинкции $\varepsilon = 3.26 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль}\cdot\text{см}$. При отключении анодной поляризации оптическое поглощение исчезает в течение 2—3 мин. В подкисленных водных растворах наиболее вероятен процесс окисления In^+ по реакции:



Синтезированный монохлорид индия по уравнению (5) исследовали методом оптической спектроскопии, данные которых приведены на рис. 3, спектр 1. Используемый метод прямой оптической регистрации продуктов окисления металлического индия позволяет обосновать механизм протекания процесса. Из проведенных данных видно, что максимум, полученный при исследовании кристаллов InCl , совпадает с максимумом в водных растворах, что составляет 210 нм . При синтезе монохлорида индия по ре-

акции (5) наблюдается максимум отражения 228 нм (рис. 3, спектр 2). На спектре отражения наблюдается плечо 265 нм , которое соответствует In(I) , находящемуся в закомплексованном состоянии $\text{In}[\text{InCl}_4]$.

Для селективного разделения сплава индий—олово электрохимическим методом необходимо определить значения электродных потенциалов компонентов сплава — индия и олова, а также самого сплава. Значение электродных потенциалов In и Sn используются для решения технологических задач, связанных с анодным выделением индия, а затем олова. Специфика исследований поведения компонентов исследуемого сплава состоит в том, что недостаточно изучить их общие свойства, а необходимо установить электрохимическое поведение каждого компонента сплава. На рис. 4 приве-

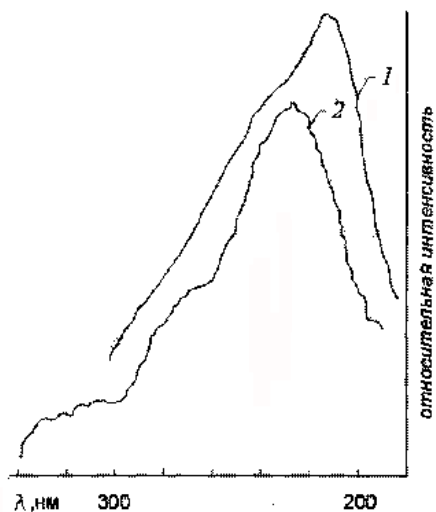


Рис. 3. Спектры электронного отражения монокристаллов индия (1), синтезированного по реакции (4) (1) и кристаллов индия (1), синтезированного по реакции (7) (2).

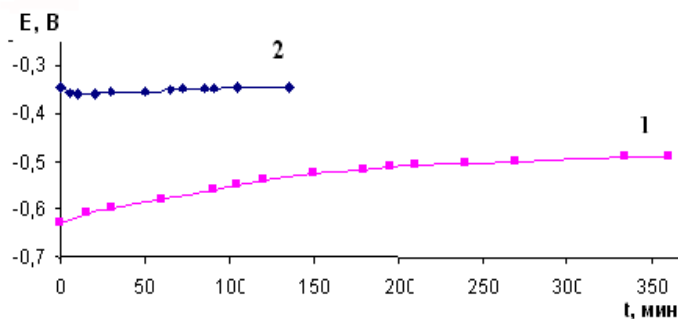
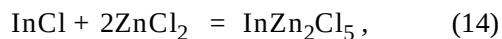


Рис. 4. Изменение потенциала металлического индия (1) и олова (2) в расплаве солей (% мол.) $\text{ZnCl}_2(48.4) + \text{NH}_4\text{Cl}(51)$ при температуре 300°C от времени контакта.

дены результаты изменения потенциала индия (кривая 1) в расплаве состава (% мол.): $45\text{ZnCl}_2 + 55\text{NH}_4\text{Cl}$ при температуре 300°C . Как показал эксперимент на индиевом электроде, наблюдается интенсивное выделение водорода по реакциям (5)–(7) при потенциале -0.63 В . Со временем потенциал электрода изменяется, что характерно для протекания трех параллельных реакций (5)–(7). Смещение потенциала электродов в положительную сторону до -0.490 В свидетельствует о том, что концентрация монохлорида индия интенсивно накапливается в электролитах, с сопутствующей реакцией комплексованием монохлорида индия с трихлоридом индия по реакции (11) по кислотно-основному механизму Льюиса. Олово в исследуемом электролите (кривая 2) в начальный период имеет потенциал -0.344 В , но через 10 мин он смещается до -0.360 В , что обусловлено, по-видимому, протеканием на поверхности процессов с образованием соединений олова с различной валентностью в хлоридных расплавах: Sn(I) , Sn(II) [27]. Со временем потенциал олова стабилизируется и длительное время составляет значение $E = -0.350\text{ В}$.

Синтезированный монохлорид индия в низшей степени окисления (InCl) использовали в качестве расплавленного электролита. Значения потенциалов при контакте индия с расплавленным монохлоридом индия приведены на рис. 4, кривая 1. Как видно из рисунка, начальный потенциал сплава индий–олово составлял -0.35 В с последующим смещением во времени в отрицательную сторону. Через 40 мин потенциал достигает значения -0.59 В с дальнейшим смещением в положительную область. Понижение потенциала связано с протеканием реакций (7), (14):



а также с комплексобразованием с компонентами расплава, вследствие чего потенциал сдвигается в отрицательную область. По истечении 3.5 ч потенциал сплава достигает постоянного значения, равного -0.35 В . Кинетика изменения потенциала сплава индий–олово в расплаве $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ приведена на рис. 4, кривая 2. Потенциал сплава (% мол.) $\text{In(52)}-\text{Sn(48)}$ в расплаве составляет -0.11 В . На рис. 5 приведена зависимость потен-

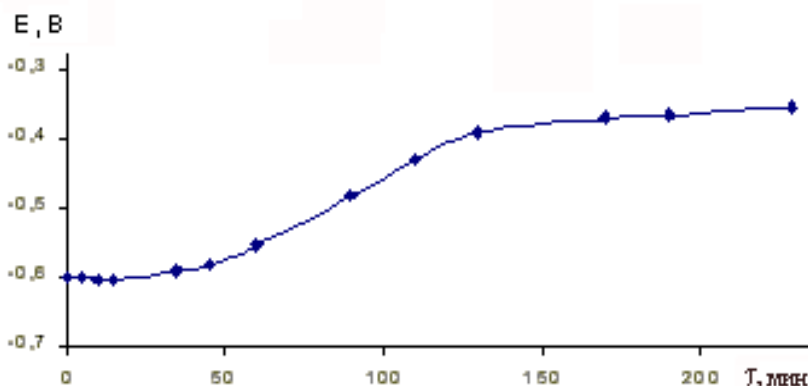


Рис. 5. Зависимость потенциала сплава (% мол.) $\text{In(52)} + \text{Sn(48)}$ в солевом расплаве $\text{InCl} + \text{ZnCl}_2$.

циала индия (кривая 1) от времени. Значение потенциала индия (E) в начальный период исследования составило -0.445 В и в течение 2 ч практически не изменилось (в среднем -0.400 В).

Для получения технических параметров по разделению сплава необходимо знание процессов, протекающих на поверхности сплава $\text{In}-\text{Sn}$ в расплаве $\text{InCl}-\text{ZnCl}_2-\text{NH}_4\text{Cl}$.

Для определения константы равновесия (K_p) реакции (7) из полученных значений потенциала индия и олова в солевой смеси $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ рассчитали значение K_p при 573 К по уравнению [23]:

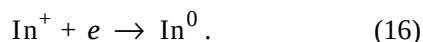
$$\lg K = \frac{RT \cdot 2.303}{nF} (E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0} - E_{\text{In}^+/ \text{In}^0}). \quad (15)$$

Полученная величина K_p , равная $2.04 \cdot 10^2$, имеет положительное значение и показывает, что равновесие реакции (7) полностью смещено в сторону образования соединения InZnCl_3 . Из полученных значений потенциалов индия и олова в расплавах можно сделать вывод, что при анодном растворении сплава $\text{In}-\text{Sn}$ в электролит будут переходить ионы индия, а олово в электродном процессе не будет принимать участие, и, следовательно, будет накапливаться в анодном остатке сплава. Следовательно, электролизом в расплавах можно разделять сплавы $\text{In}-\text{Sn}$. При этом сплав $\text{In}-\text{Sn}$ служит в качестве растворимого анода. Полученные результаты при электрохимическом рафинировании индия приведены в таблице. Как видно, содержание суммы примесей составляет $\Sigma \text{Mei} = 2.8 \cdot 10^{-4} - 3.4 \cdot 10^{-4} \%$, а основного металла — индия отвечает $99.996 - 99.9997 \%$ мас. Результаты свидетельствуют о высокой эффективности электролитического разделения индий–оловянного сплава. В процессе анодного растворения ин-

Показатели разделения сплава индий—олово состава (% мол.) In(52) + Sn(48) в электролите (InZnCl₃)
(время электролиза $\tau = 6$ ч)

$T, ^\circ\text{C}$	$j, \text{mA/cm}^2$	$m_{\text{In}}, \text{г}$	Выход In по току (%) в расчете на		Содержание металлов-примесей в отафринированном индии
			In ³⁺	In ⁺	
240	100	37.14	270.9	90.3	Sn $9.9 \cdot 10^{-5}$, Te $5.1 \cdot 10^{-5}$, P $9.1 \cdot 10^{-5}$, N $2.0 \cdot 10^{-5}$, Cu $1.1 \cdot 10^{-6}$, Fe $1.0 \cdot 10^{-6}$, Cd $2.8 \cdot 10^{-5}$, Zn $4.1 \cdot 10^{-5}$, As $5.0 \cdot 10^{-6}$, Hg $2.9 \cdot 10^{-6}$ $\Sigma \text{Mei} = 3.4 \cdot 10^{-4}$
250	200	81.43	296.9	99.0	Sn $9.1 \cdot 10^{-5}$, Te $4.1 \cdot 10^{-5}$, Pb $8.1 \cdot 10^{-5}$, Ni $1.0 \cdot 10^{-5}$, Cu $6.0 \cdot 10^{-6}$, Fe $1.1 \cdot 10^{-6}$, Cd $1.0 \cdot 10^{-5}$, Zn $3.1 \cdot 10^{-5}$, As $4.0 \cdot 10^{-6}$, Hg $2.1 \cdot 10^{-6}$ $\Sigma \text{Mei} = 2.8 \cdot 10^{-4}$
260	300	114.94	279.5	93.2	Sn $9.8 \cdot 10^{-5}$, Te $4.5 \cdot 10^{-5}$, Pb $9.7 \cdot 10^{-5}$, Ni $2.0 \cdot 10^{-5}$, Cu $2.9 \cdot 10^{-6}$, Fe $1.5 \cdot 10^{-6}$, Cd $1.9 \cdot 10^{-5}$, Zn $4.0 \cdot 10^{-5}$, As $4.0 \cdot 10^{-6}$, Hg $2.7 \cdot 10^{-6}$ $\Sigma \text{Mei} = 3.2 \cdot 10^{-4}$

дий переходит в расплав в виде соединения InZnCl₃. При электролизе на катоде протекает реакция катодного восстановления ионов In⁺ с образованием металлического индия:



При этом реализуются условия получения индия высокой чистоты в патенте [28]. Удельный расход электроэнергии составляет 0.30—0.35 кВт·ч/кг In⁰, в то время как в хлоридных водных электролитах он составляет 9 кВт·ч/кг In⁰.

РЕЗЮМЕ. Вивчено кінетику утворення сполук In(I) у розплавлених сумішах In⁰—ZnCl₂—NH₄Cl при контактуванні з металевим індієм. Розраховано ефективну константу швидкості утворення InCl $K_1 = 4.4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при температурі 300 °С. Визначено енергію активації 21.4 кДж/моль, яка свідчить про протікання процесу в режимі дифузійного обмеження. Синтезовано електроліт, утримуючий монохлорид індію для селективного вилучення індію зі сплаву In—Sn, забезпечує зниження переносу металів-домішок від аноду на катод, що приводить до значного підвищення чистоти індію. Одержані результати свідчать про ефективність застосування приготованого таким чином розтопленого електроліту для одержання індію високого ступеня чистоти.

SUMMARY. The kinetics of formation of In(I) compounds in the molten In⁰—ZnCl₂—NH₄Cl mixture in contact with metallic indium have been studied. The effective rate constant of InCl formation, $K_1 = 4.4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, at 300 °C has been calculated. The activation energy has been determined to be 21.4 kJ/mol, which indicates the process to

occur under diffusion restriction conditions. An electrolyte containing indium monochloride for the selective isolation of indium from In—Sn alloy has been synthesized, which reduces impurity metal transfer from anode to cathode, which leads to a considerable increase in indium purity. The results obtained indicate the use of molten electrolyte prepared in this way for the production of high-purity indium to be effective.

1. Девярых Г.Г., Яньков С.В. // Высокочистые вещества. -1993. -№ 1. -С. 19—26.
2. Беляев А.И., Жемчужина Е.А., Фирсанов Л.А. Металлургия чистых металлов и элементарных полупроводников. -М.: Металлургия, 1969.
3. Астахова А.П., Данилова Т.Н., Именкова А.Н. // Физ. и техн. полупроводников. -2002. -36, № 11. -С. 1388—1392.
4. Яценко С.П. Индий. Свойства и применение. -М.: Наука 1987.
5. Абрамов В.С., Маняхин Ф.И., Рыжков В.И. // Приборы. -2002. -№ 10. -С. 44—47.
6. Harrower M. // Mining Ann. Rev. -2006. -№ 1. -Р. 34—40.
7. Gelling R. // Photon Inter. -The Photovoltaic Mag. -2006. -№ 7. -Р. 75—82.
8. Бардин В.А., Матвеев В.С. Сплавы индия (обзор литературы). -М.: Цветинформация, 1974.
9. Коврига Ю.П., Ярцев М.Г., Бардин В.А. // Защита металлов. -1979. -5, № 3. -С. 346—347.
10. Бережная А.Г., Экелик В.В. // Электрохимия. -1991. -27, № 5. -С. 655—661.
11. Бережная А.Г., Экелик В.В., Комахидзе М.Г. // Защита металлов. -1996. -32, №5. -С. 489—496.
12. Экелик В.В., Комахидзе М.Г., Бережная А.Г. // Там же. -1997. -33, № 4. -С. 384—388.

13. Пчельников А.П. // Там же. -2000. -**36**, № 5. -С. 489—493.
14. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3-х т. / Под ред. Н.П. Лякишева. -М.: Машиностроение, 1996. -Т. 1.
15. Кондрашин В.Ю., Маришак И.К. // Электрохимия. -1997. -**33**, № 9. -С. 1017—1022.
16. Козин В.Ф., Шека И.А. // Укр. хим. журн. -1975. -**41**, № 1. -С. 10—15.
17. Волков В.С., Козин В.Ф., Буряк Н.И. // Там же. -1983. -**49**, № 11. -С. 1123—1126.
18. Волков В.С., Буряк Н.И., Козин В.Ф. // Теорет. и эксперим. химия. -1991. -№ 3. -С. 311—316.
19. Козин В.Ф., Омельчук А.А. // Неорганич. материалы. -2006. -**42**, № 1. -С. 77—82.
20. Козин В.Ф., Омельчук А.А. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. -2007. -№ 6. -С. 24—30.
21. Katti Kattesh V. // Proc. Indian Acad. Sci. Shem. Sci. -2000. -**113**, № 3. -Р. 348—354.
22. Федоров П.И., Ловецкая Г.А. // Журн. неорганич. химии. -1971. -**16**, № 1. -С. 2952—2955.
23. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики. -М.: Мир, 1984.
24. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических соединений в 2-х т. / Под ред. Н.К. Воскресенской. -М.;Л.: Изд-во АН СССР, 1961. -Т. 1.
25. Федоров П.И., Акчури Р.Х. Индий. -М.: Наука, 2000.
26. Кокоев А.Н., Малютин А.С., Шерешкова В.И. // Журн. прикл. химии. -1970. -**43**, № 3. -С. 683—685.
27. Новичков В.Ю. // Электрохимия. -1999. -**35**, № 6. -С. 7—10.
28. Пат. №79019 України (19) UA, (51) МПК (2006), С 22В 58/00. -Опубл. 10.05.2007. -Бюл. № 6. -С. 72.

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

Поступила 11.02.2010

УДК 541.13: 621.357

Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь, И.Н. Зинь, С.А. Корний

ПРИНЦИПЫ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ: ГОМОГЕНИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Для повышения коррозионной стойкости сплавов алюминия предложено проводить гомогенизацию поверхностных слоев анодным оксидированием в присутствии лигандов в составе раствора электролита. Сформулированы основные требования к лигандам и предложена схема превращений, протекающих в поверхностных слоях основной матрицы сплава алюминия и интерметаллида при анодной поляризации. Исследованы закономерности процесса анодного растворения сплавов в щелочных электролитах и показано участие лиганда в парциальных реакциях. Установлен факт отсутствия меди при гомогенизации поверхностных слоев после анодной обработки сплава Д16 в растворе дифосфатов.

Повышение коррозионной стойкости (КС) сплавов алюминия, в том числе и таких распространенных конструкционных материалов, как сплавы системы алюминий—медь (дуралюмины), продолжает оставаться актуальной задачей. К числу перспективных путей ее решения можно отнести применение новых ингибиторов коррозии, в том числе синергетического действия [1], новых типов защитных покрытий, в частности, оксидных, конверсионных либо лакокрасочных [2—4]. Весьма плодотворной представляется идея создания ингибирующих композиций в составе формирующегося покрытия непосредственно в процессе нанесения последнего [5]. Такой подход может быть реализован в предположении, что операция поверх-

ностной обработки алюминиевых сплавов (в частности, дуралюминов) приведет к снижению их гетерорезистивности, а ингибиторы коррозии включаются в состав защитной пленки в процессе ее формирования. Дальнейшее усиление защиты может быть достигнуто за счет нанесения покровных слоев полимерных или лакокрасочных покрытий, термодинамически совместимых с защитной пленкой.

Применение в качестве легирующих компонентов алюминиевых сплавов (СА) таких элементов, как магний, марганец, медь и кремний [6, 7] приводит к формированию интерметаллических соединений (ИМС) алюминия с легирующими элементами. По этой причине стратегия повышения

© Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь, И.Н. Зинь, С.А. Корний, 2010

Т а б л и ц а 1

Состав сплавов алюминия, % мас.

Марка сплава	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Ti	Остальные элементы
Д16	3.8–4.9	1.2–1.8	0.3–0.9	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.3	≤ 0.1	Ni ≤ 0.1
АМц	≤ 0.2	≤ 0.5	1.0–1.6	≤ 0.7	≤ 0.6	≤ 0.1	—	—
АА 2024	3.8–4.9	1.2–1.8	0.3–0.9	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.25	—	Cr ≤ 0.1

Т а б л и ц а 2

Интерметаллические соединения в составе дуралюминов

Марка сплава	Интерметаллиды	Литература
Д16	Упрочняющие фазы θ (Al_2Cu) и S (Al_2CuMg), интерметаллиды (Fe, Mn)	[12]
АА 2024	Al_2Cu , $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2(\text{MnFe})_3$, Al-Cu-Mg , Al-Cu-Mn-Fe	[13]
АМц	MnAl_6 , в присутствии Fe и Si – $\text{Al}_6(\text{Fe, Mn})$, (AlFeSi) и AlFeSiMn	[12]

КС указанных сплавов должна быть адаптирована к наличию на поверхности значительного числа локальных структур, от нано- до мезоразмерных, электродные потенциалы которых не должны существенно отличаться от таковых для материала основной матрицы [8–10]. Это тем более необходимо, что доля поверхности, приходящаяся на ИМС, может быть весьма значительной [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исследовали анодное поведение промышленных сплавов алюминия (СА), состав которых приведен в табл. 1. Образцы толщиной 2.0 мм оксидировали в кислых (H_2SO_4) и щелочных (KOH) электролитах как в классическом варианте доискрового анодирования, так и в микродуговом режиме [11] при гальваностатической поляризации плотностью тока 500–2000 А/м² до конечного напряжения 120–240 В. Оксидирование проводили в условиях принудительного охлаждения для поддержания температуры кислых электролитов 273–278 К, щелочных — 298–303 К.

Поляризационные измерения проводили с использованием потенциостата IPC Pго-М, изменяя скорость сканирования потенциала в пределах $s = 10^{-3}$ – 10^{-1} В/с. Из анализа вольтамперограмм рассчитывали основные кинетические параметры (коэффициенты Тафеля, коэффициент переноса заряда α и плотность тока обмена j_0) и критерии механизма (ток пика j_p , соотношение $j_p/\sqrt{s}$ и др.) электродных реакций.

Для исследования поверхности образцов использовали сканирующий электронный микроскоп ZEISS EVO 40XVP. Изображение поверхности образцов получали с помощью регистрации вторичных электронов сканированием электронного пучка по поверхности, что позволяет с высокой разрешающей способностью и хорошей контрастностью исследовать топографию (неровности) поверхности. Фотографии поверхности получали при увеличениях 100, 500, 1000 и 2000 раз. Для обработки изображений применяли программную среду SmartSEM. Химический состав поверхности определяли из анализа характеристического рентгеновского спектра, который регистрировали с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 350. Возбуждение рентгеновского излучения осуществляли облучением образцов пучком электронов с энергией 15кэВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Физико-механические и физико-химические свойства сплавов алюминия существенно зависят от состава и соотношения сплавовобразующих и примесных элементов. В качестве упрочняющих фаз в СА присутствуют ИМС, состав которых для исследованных сплавов довольно широк (табл. 2) и во многом предопределяет отличие их свойств.

Наличие указанных ИМС в приповерхностном слое приводит к изменению коррозионно-электрохимических свойств СА, учесть которое можно с использованием параметра θ_i — удельной пло-

щади поверхности электрода, на которой локализован данный структурный элемент. Например, поскольку на интерметаллид Al—Cu—Mg приходится значительная площадь поверхности сплава АА 2024-Т3, такую поверхность, в первом приближении, можно представить как

$$(CA)_s \approx \theta_1(Al) + \theta_2(Al-Cu-Mg) + \dots + \theta_i(ИМС_i)$$

либо в предельном состоянии:

$$\theta(Al) > 0, \theta(ИМС) \gg 0, \theta(Cu) \rightarrow 0, \theta(Mg) \rightarrow 0$$

при неизменном выполнении условия нормировки $\sum \theta_i = 1$.

Введение марганца в состав сплава АМц благоприятно влияет на его коррозионно-электрохимическое поведение, поскольку ведет к образованию интерметаллических соединений с железом $Al_6(Fe, Mn)$, $AlFeSiMn$ и др., обладающих отрицательными электродными потенциалами, за счет чего нивелируется вклад катодных участков коррозионного процесса, локализованных преимущественно на железе. Однако при общем снижении гетерорезистивности поверхности происходит рост ее реакционной способности, поэтому электродные потенциалы СА и ИМС, которые могут изменяться в широких пределах (табл. 3), необходимо учитывать при обосновании состава электролита и разработке технологических режимов оксидирования.

В частности, при оксидировании сплавов ти-

па Д1 и Д16 повышенное содержание меди отрицательно сказывается на толщине и микротвердости оксидов, поэтому на таких сплавах можно получить пленки толщиной не более 30—50 мкм. При содержании меди более 5 % мас. толстослойное оксидирование в стандартных электролитах осуществлять нецелесообразно из-за сложности формирования и невысоких электрофизических параметров оксидов [12]. Для получения толстых (до 100 мкм) пленок на таких сплавах используют электролит, время нанесения оксидного покрытия в котором резко возрастает.

Можно предположить, что эффективность анодного оксидирования и коррозионная стойкость сплавов системы Al—Cu—Mg и Al—Cu—Mn—Fe будут существенно выше, если парциальные реакции анодного процесса будут протекать параллельными маршрутами. Такую процедуру можно представить схемой (рис. 1), учитывающей одновременную реализацию двух сопряженных реакций: во-первых, анодное оксидирование алюминия из

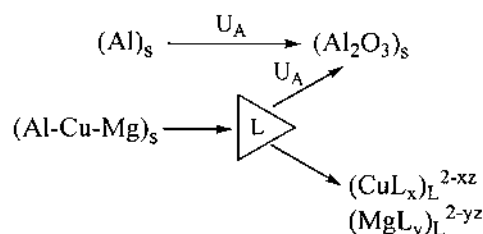


Рис. 1. Схема превращений поверхностных слоев основной матрицы сплавов алюминия $(Al)_s$ и интерметаллида $(Al-Cu-Mg)_s$ при анодной поляризации напряжением U_A в растворе лиганда L.

Т а б л и ц а 3

Потенциалы коррозии в водных растворах

Система	$-E_{кор}$, В		Литература
	0.5 М NaCl	53 г/л NaCl, 3 г/л H_2O_2	
Д16Т, Д1Т	0.37—0.39	0.47—0.48	[12]
АА 2024-Т3	—	0.35—0.37	[13]
АМц	0.62—0.69	—	[14]
Al_2Cu	0.37—0.42	—	[12]
Al_2CuMg	0.67—0.69	0.69	[13]
Al_6Mn	0.58—0.61	—	[12]
Al_3Mg_2	0.93—1.00	1.02	[12]
Al_2MgSi	1.15	—	[12]
Al_3Fe	0.14—0.33	0.34	[12]
Al_3Ni	0.21—0.49	0.30	[12]
Mn (Fe, Si)	0.52	—	[12]

основной матрицы сплава $(Al)_s$ и интерметаллидов $(Al-Cu-Mg)_s$, а также, во-вторых, ионизацию легирующих компонентов ИМС с последующим образованием комплексов (M_xL_y) в растворе. С этой целью в состав электролита необходимо ввести лиганд L, обладающий рядом свойств S_p , среди которых наиболее важными представляются: способность к образованию достаточно прочных комплексов (M_xL_y) со сплавобразующими элементами ИМС, такими как Cu, Mn и Mg; высокая растворимость как самого лиганда, так и образованных комплексов; нетоксичность лиганда и продуктов вероятных превращений с его участием; совместимость с компонентами электролита оксидирования; термическая и химическая стабильность, в частности, стойкость к окислению кислородом воздуха; низкая себестоимость (желательно).

Вполне очевидно, что перечисленные свойства в разной мере присущи лигандам различной природы, но искомые частицы следует искать лишь в подмножестве Q , состоящем из элементов, наиболее значимые свойства которых образуют пересекающиеся подмножества:

$$i \in \bigcap (S_i) \forall \{S_1 \cap S_2 \cap \dots S_N \neq \emptyset\}. \quad (1)$$

Из ограниченного числа лигандов, удовлетворяющих предъявляемым требованиям (1), нами использован [11] дифосфат-ион разной степени протонирования $\in \{P_2O_7^{4-}, HP_2O_7^{3-}, \dots\}$ — стабильный, нетоксичный, с высокой растворимостью. Кроме того, дифосфатные комплексы основных сплавов образующих элементов СА являются достаточно прочными (табл. 4), при этом значения констант нестойкости находятся практически в одном интервале.

Т а б л и ц а 4

Константы нестойкости дифосфатных комплексов сплавов образующих компонентов дуралюминов

Центральный ион-комплексобразователь	pK_1	$pK_{1,2}$
Cu^{2+}	7.6	12.45
Mg^{2+}	7.2	—
Ni^{2+}	5.82	7.19
Zn^{2+}	8.7	11.0
Fe^{3+}	?	5.55

Высокие значения pH водных растворов дифосфата ($pH > 9$) способствуют растворению таких элементов, как кремний и марганец, поскольку первый неустойчив в щелочных средах, а второй в таких условиях способен окисляться до оксоанионов. Прочность дифосфатных комплексов, как правило, снижается по мере их протонирования, поэтому для достижения поставленной в работе цели необходимо проводить обработку сплавов при достаточно высоких значениях pH, когда этот анион полностью депротонирован ($pH \geq 8.5$). Таким образом, для анодной обработки СА, отличающихся по составу легирующих компонентов от рассмотренных, управлять прочностью образующихся комплексов можно путем варьирования pH раствора.

Наиболее объективной и информативной оценкой динамики формирования оксидного покрытия с высокими защитными свойствами будет измене-

ние соотношения удельных площадей локализации структурных элементов СА и формирующихся оксидов алюминия. Можно ожидать, что тренд процесса будет иметь форму: $\theta(Al_2O_3) \rightarrow 1$, $\theta(Al_2Cu) \rightarrow 0$, $\theta(Al_2CuMg) \rightarrow 0$, $\theta(Cu) \rightarrow 0$.

Справедливость выдвинутых гипотез полностью подтверждается характером анодных поляризационных зависимостей (АПЗ) алюминия и его сплавов. Появление дополнительных, по отношению к чистому алюминию, волн и пиков на АПЗ сплавов АМц и Д16 в присутствии дифосфата калия на фоне 1 М Na_2SO_4 (рис. 2, 3), как и существенное увеличение тока пассивации, обусловлено участием легирующих элементов и ИМС в анодных реакциях. Наряду с формированием оксида алюминия (см. рис. 1) происходит переход компонентов сплава в раствор, причем в интервале потенциалов 2.0—2.1 В пик на АПЗ обоих сплавов

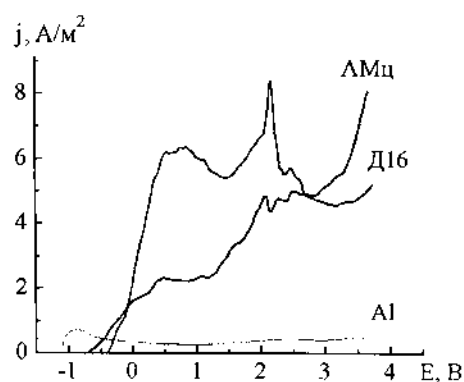


Рис. 2. Анодные поляризационные зависимости алюминия, сплавов Д16 и АМц в растворе 1 М Na_2SO_4 + 0.05 М $K_4P_2O_7$. Здесь и на рис. 3 скорость развертки потенциала 0.002 В/с.

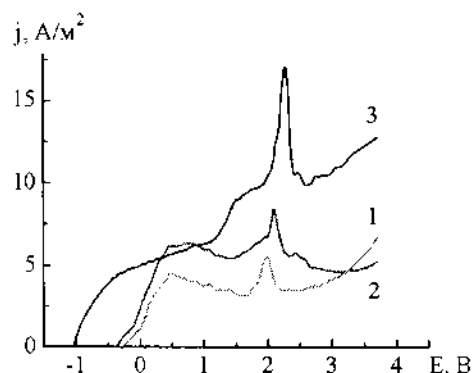


Рис. 3. Анодные поляризационные зависимости сплава Д16 в растворе 1 М Na_2SO_4 (1) и при добавлении 0.05 М (2) и 1 М (3) $K_4P_2O_7$.

может быть приписан реакциям глубокого окисления марганца (до манганата VI или VII). В пользу указанного вывода говорит и наличие пика на АПЗ в фоновом электролите, и тот факт, что на поверхности образцов, окисленных как в растворах серной кислоты, так и дифосфата калия, по результатам анализа рентгеновских спектров следов марганца не обнаружено (рис. 4).

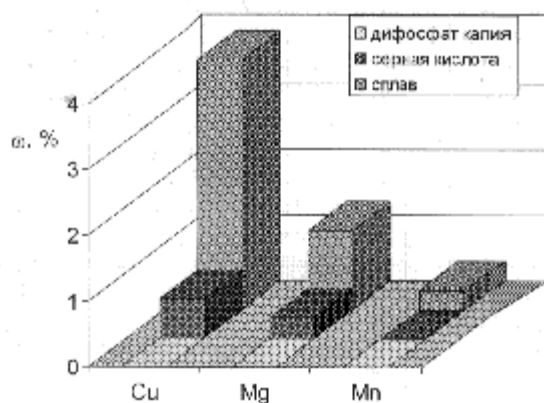
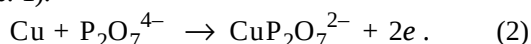


Рис. 4. Изменение содержания легирующих компонентов (% мас.) в поверхностном слое сплава Д16 после 30 мин окисливания в растворах дифосфата калия и серной кислоты.

Появление на АПЗ сплава Д16 в растворе дифосфата калия при потенциалах 1.36—1.4 В волны, отсутствующей в фоновом растворе, отражает, на наш взгляд, ионизацию ИМС и переход ионов меди в электролит с последующим формированием дифосфатного комплекса, в полном соответствии с нижней цепочкой схемы превращений (см. рис. 1):



Об этом же свидетельствует рост тока волны с повышением концентрации лиганда (см. рис. 3), а также отсутствие характеристических участков на АПЗ алюминия и сплава АМц.

Характеристические критерии механизма электродных реакций (рис. 5) указывают на наличие следующей за разрядом химической стадии [15], по-видимому, именно комплексообразования. Об этом же свидетельствуют как значение критерия Семerano $X_5=0.5$, так и характер концентрационной зависимости тока волны, отвечающей реакции окисления меди (рис. 6). Рассчитанный из этой зависимости порядок реакции по $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -ионам, с учетом степени заполнения поверхности сплава ато-

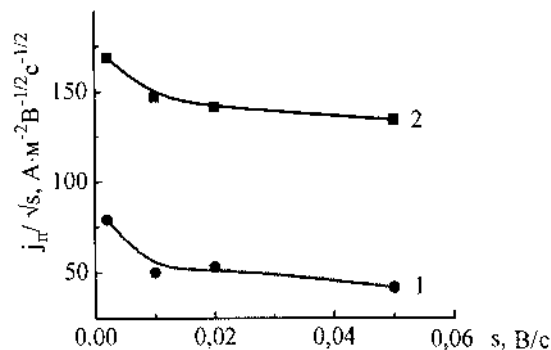


Рис. 5. Характеристические зависимости токов второй (1) и третьей (2) волн АПЗ сплава Д16 в растворе 1 М $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ от скорости развертки потенциала.

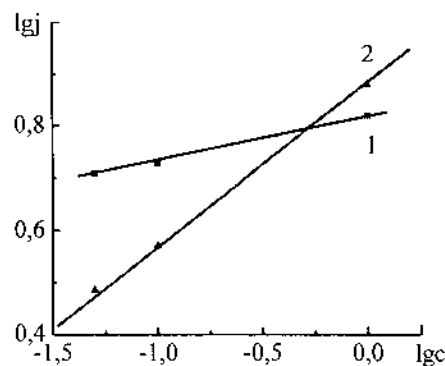


Рис. 6. Зависимость токов первой (1) и второй (2) волн АПЗ сплава Д16 от концентрации $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

мами меди и ИМС, близок к 1.

Совокупность полученных результатов создает предпосылки для научных основ управления процессом анодного окисливания гетерогенных сплавов алюминия в рамках предложенной схемы (см. рис. 1) и позволяет обоснованно подойти к выбору технологических режимов электролиза.

ВЫВОДЫ. Таким образом, предложен общий подход к повышению коррозионной стойкости гетерогенных сплавов алюминия за счет гомогенизации поверхности и снижения ее гетерорезистивности путем гальванохимической обработки в присутствии лигандов, способных к образованию прочных комплексов с легирующими компонентами. Сформулированы требования к лигандам, в водных растворах которых анодирование сплавов является результатом двух сопряженных процессов — окисливание основного компонента сплава происходит наряду с ионизацией легирующих и примесных элементов, переход которых в раст-

вор протекает с образованием комплексов, способствуя стабилизации электролитов окислительного.

РЕЗЮМЕ. Для підвищення корозійної стійкості сплавів алюмінію запропоновано проводити гомогенізацію поверхневих шарів шляхом анодного окиснення за присутності ліганду в розчині електроліту. Сформульовано головні вимоги до лігандів і запропоновано схему перетворень, що відбуваються за їх участю у поверхневих шарах основної матриці алюмінію та інтерметаліду при анодній поляризації. Досліджено закономірності процесу анодного розчинення сплавів у лужних електролітах і доведено участь ліганду в парціальних реакціях. Встановлено факт відсутності міді і гомогенізації складу поверхневих шарів після анодної обробки сплаву Д16 у розчині дифосфатів.

SUMMARY. The anodic treatment in ligand-containing electrolyte caused the surface homogenization is proposed for aluminum alloys' corrosion resistance increasing. Main regards for ligand nature were formulated. Scheme of transformation occurred on the surfaces of aluminum matrix and intermetallic compound during anodic polarization under ligand presence is proposed. Some regular trends of alloys' anodic dissolution process in alkaline solutions were studied. Ligand participant in partial reactions is demonstrated. Cuprum absence and surface lays homogenization after D16 alloy anodic treatment in diphosphate solutions is estimated.

1. Kuznetsov Yu.I. Organic Inhibitors of Corrosion of Metals. -New York: Plenum Press, 1996.

2. Twite R.L., Bierwagen G.P. // Progress in Organic Coatings. -1998. -33. -P. 91—100.
3. Саакян Л.С., Ефремов А.П., Эпельфельд А.В. // Защита металлов. -2002. -38, № 2. -С. 186—191.
4. Iannuzzi M., Young T., Frankel G.S. // J. Electrochem. Soc. -2006. -153, № 12. -B533—B541.
5. Сахненко М., Лайон С., Веде М. та ін. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. -Спецвипуск № 7. -Львів: ФМІ, 2008. -Т. 1. -С. 385—390.
6. Алиева С.Г., Альтман М.Б., Амбарцумян С.М. и др. Промышленные алюминиевые сплавы: Справ. изд. -М.: Металлургия, 1984.
7. Scully J.R., Knight T.O., Buchheit R.G., Peebles D.E. // Corros. Sci. -1993. -35. -P. 185.
8. Vukmirovic M.B., Dimitrov N., Sieradzki K. // J. Electrochem. Soc. -2002. -149, № 9. -P. 2621—2628.
9. Ilevbare G.O., Scully J.R. // Ibid. -2001. -148, № 5. -B196—B207.
10. Jakab M.A., Presuel-Moreno F., Scully J.R. // Ibid. -2006. -153, № 7. -B224—B252.
11. Веде М.В., Сахненко Н.Д., Ярошок Т.П. // Вопросы химии и хим.технологии. -2008, № 1. -С. 131—136.
12. Синяевский В.С., Вальков В.Д., Калинин В.Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. 2-е изд. -М.: Металлургия, 1986.
13. Buchheit R.G., Montes L.P., Martinez M.A., Michael J. // J. Electrochem. Soc. -1999. -146, № 12. -P. 4424—4428.
14. Герасименко А.А., Ямпольская Т.Е. // Защита металлов. -2000. -36, № 2 -С. 438—448.
15. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. -М.: Мир: Бином. ЛЗ, 2003.

Национальный технический университет
“Харьковский политехнический институт”
Физико-химический институт им. Г.В. Карпенко
НАН Украины, Львов

Поступила 24.11.2009

УДК 547.412.722.5+547.541.3

А.А. Филатов, В.Н. Бойко, Ю.Л. Ягупольский, В. Турра

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 1,3,5-ТРИС(ПОЛИФТОРАЛКИЛОКСИСУЛЬФОНИЛЬНЫХ) ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА

Действием алкоголятов полифторсодержащих спиртов на 2,4,6-трис(хлорсульфонил)фенол получены соответствующие 2,4,6-трис(полифторалкилоксисульфонил)фенолы. Хлорированием 2,4,6-трис(трифторэтоксисульфонил)фенола пятихлористым фосфором получен 2,4,6-трис(трифторэтоксисульфонил)хлорбензол, атом хлора которого легко замещается при действии N, S, O и C-нуклеофильных реагентов.

ВВЕДЕНИЕ. В настоящее время внимание исследователей привлекают электронодефицитные суперэлектрофильные молекулы ароматического и гетероциклического рядов, проявляющие высокую активность в реакциях нуклеофильного ароматического замещения [1, 2]. Для изучения указанных реакций представляют интерес соединения, содержащие в бензольном кольце от трех до пяти электроноакцепторных фторсодержащих групп. Так, атом хлора 2,4,6-трис(трифторметилсульфонил)-хлорбензола легко замещается на amino-, окси- и алкоксигруппы [3, 4], а при кипячении в метаноле образуется 2,4,6-трис(трифторметилсульфонил)фенол [5]. Последний, являясь самым кислым из известных фенолов (pK_a в воде -1.01 [6], -2.5 [7]), почти на 2 порядка более кислый, чем *para*-нитробензолсульфокислота [8].

Наличие в молекуле бензола трех групп SO_2F , которые по электроноакцепторности мало отличаются от групп SO_2CF_3 (σ_n 1.01 и 1.04 соответственно [9—11]), также делает субстрат высоко электронодефицитным. 2,4,6-Трис(фторсульфонил)-фенол [12] по значению кислотности в ацетонитриле (pK_a 5.66) очень близок к 2,4,6-трис(трифторметилсульфонил)фенолу (pK_a 4.93) [8].

Подобные соединения проявляют практически полезные свойства. Например, трис(трифторметилсульфонил)фенол показал высокие экстракционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов [7], а 2,4,6-трис(фторсульфонил)феноксид лития предложен нами в качестве солевого компонента химических источников тока [12]. Литиевая соль 2,2',4,4',6,6'-гексакис(трифторметилсульфонил)дифениламина может быть использована как аналитический реактив на ионы калия и натрия [13]. Однако соединения, содержащие SO_2CF_3 -груп-

пы, не получили широкого распространения вследствие своей малой доступности. Их синтез включает значительное количество стадий [11, 14] и требует применения дорогих трифторметилирующих агентов.

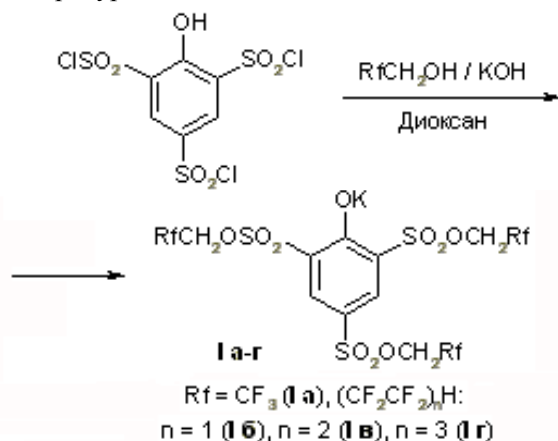
Известно, что полифторалкилоксисульфонильные группы $SO_2OCH_2R_f$ являются сильными электроноакцепторными заместителями ($\sigma_n=0.83—0.92$ [15]), превышающими по своим свойствам нитрогруппу ($\sigma_n=0.78$). Легко варьируя длину полифторалкильной цепи группировки $SO_2OCH_2R_f$, которая образуется при действии промышленно доступных спиртов-теломеров $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ ($n=1—3$) на ароматические сульфохлориды, можно изменять липофильность молекулы, ее растворимость в различных растворителях.

Следует отметить не только стабильность ароматических полифторалкилоксисульфонов, в отличие от алкильных эфиров сульфокислот (классических алкилирующих реагентов), но и устойчивость к расщеплению в щелочных условиях [15—17] по сравнению с фторсульфонил- и, возможно, трифторметилсульфониларенами. В связи с этим цель настоящей работы — синтез трис(полифторалкилоксисульфонильных) производных бензола и исследование их в реакциях с нуклеофильными агентами.

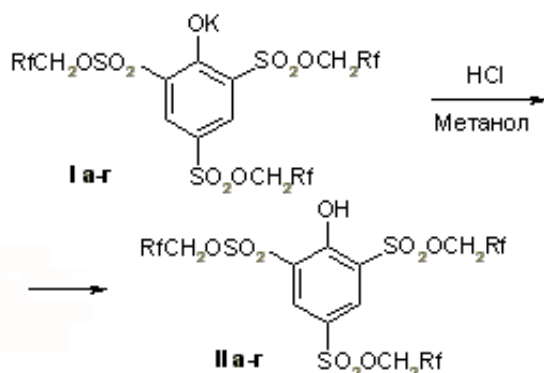
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Ранее [12] нами был разработан препаративный метод синтеза 2,4,6-трис(хлорсульфонил)фенола, что открывает возможность удобного синтеза целевых 2,4,6-трис(полифторалкилоксисульфонильных) бензола различной длины полифторалкилоксильного фрагмента.

2,4,6-Трис(полифторалкилоксисульфонильные) производные фенола были получены в виде

фенолятов I а–г действием алкоголятов соответствующих полифторированных спиртов на 2,4,6-трис-(хлорсульфонил)фенол в диоксане при комнатной температуре с выходами 76–92 %:



Свободные фенолы II а–г получены действием безводного HCl на растворы калиевых солей I а–г в метаноле с количественными выходами:



Фенолы II а–г представляют собой белые кристаллические вещества, растворимые в полярных органических растворителях.

Данные спектров ЯМР 1H , ^{13}C (относительно TMC) и ^{19}F (относительно CCl_3F) сульфозфирных фенолов II а–г представлены на схеме А (феноляты I а–г имеют аналогичные спектры):

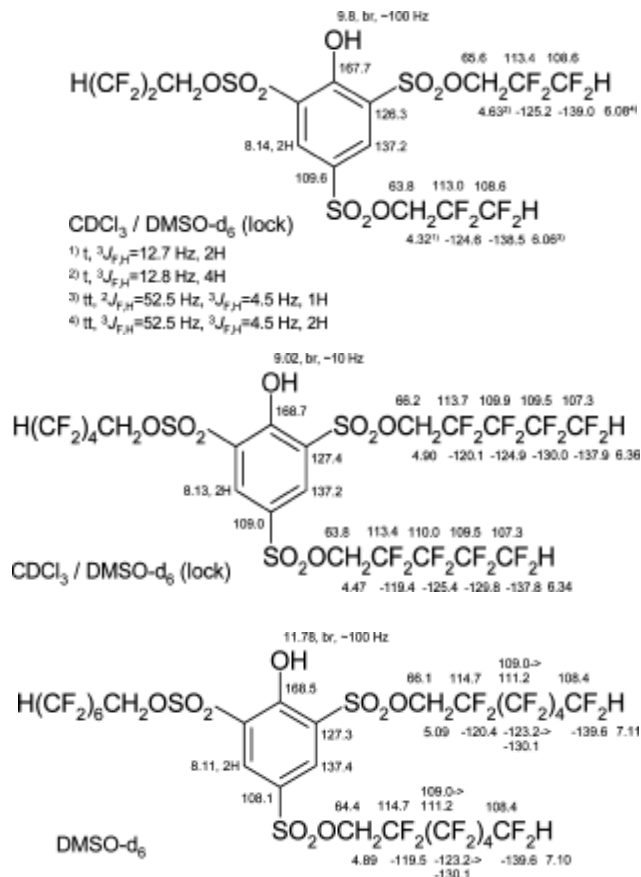
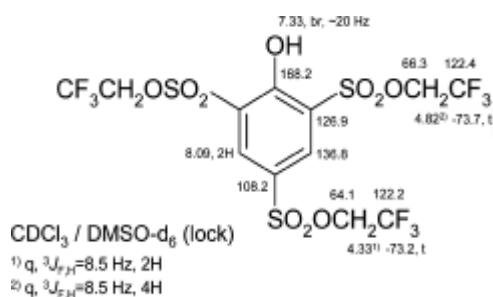


Схема А.

Наличие трех полифторированных сульфозфирных групп в положениях 2, 4 и 6 делает полученные фенолы II а–г сильнокислыми соединениями. Показатели кислотности для фенолов II а,б и их сравнение с пикриновой кислотой и 2,4,6-трис-(фторсульфонил)фенолом представлены в таблице. Кислотность сульфозфирных производных суще-

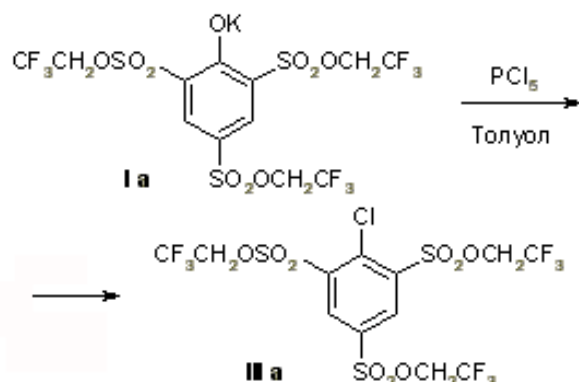
s_n -Константы заместителей [15] и значения pK_a для 2,4,6-*R* фенолов и анилинов [8, 18].

R	σ_n	pK_a в ацетонитриле для 2,4,6-замещенного	
		фенола	анилина
SO_2CF_3	1.04	4.79	
SO_2F	1.01	5.53	19.66
$SO_2OCH_2CF_3$	0.83	7.97	22.51
$SO_2OCH_2CF_2CF_2H$	0.83	8.17	
NO_2	0.78	11.00	

ственно превышает таковую для тринитрофенола, несколько выше *para*-толилсульфокислоты (pK_a 8.6 [8]), но уступает по силе производным с тремя сульфотриидными группами.

Возможность дальнейших превращений синтезированных соединений показана на примере трифторэтоксисульфонильных производных бензола.

Непродолжительным кипячением калиевой соли I а с пентахлоридом фосфора в толуоле был получен хлорбензол III а с выходом 89 %:

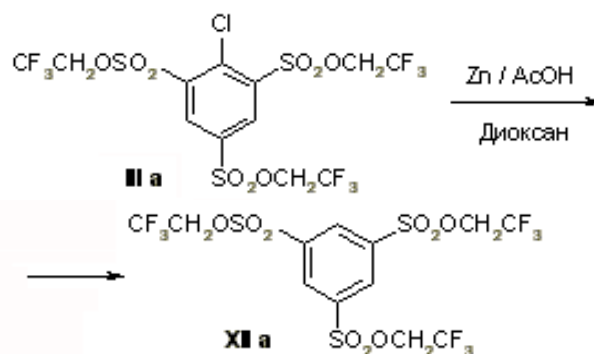


Атом хлора в соединении III а активирован тремя сильными электроноакцепторными группами и проявляет высокую подвижность при взаимодействии с нуклеофильными реагентами. Так, водный аммиак, морфолин и ароматические амины, фенол и замещенные тиофенолы, а также малонитрил в присутствии оснований легко замещают атом хлора в соединении III а в растворе ацето-

нитрила или диоксана при комнатной температуре или слабом нагревании с образованием 1-замещенных 2,4,6-трис(полифторалкилоксисульфонил)бензолов с выходами 60—95 % (схема Б).

Анилин IV а описан ранее с выходом 34.6 % исходя из 2,4,6-трис(хлорсульфонил)анилина и трифторэтанола и обнаружено, что основность этого соединения настолько низка, что этот анилин не диазотируется даже в нитрозилсерной кислоте [19]. Анилин VI а оказался более кислым (см. таблицу), чем уксусная кислота (pK_a в ацетонитриле 23.51) [8].

Соединение III а может быть легко восстановлено смесью Zn/AcOH в диоксане при 50 °С с образованием 1,3,5-трис(2,2,2-трифторэтоксисульфонил)бензола XII а с выходом 87 %:



Таким образом, нами разработан простой и удобный метод синтеза производных 2,4,6-трис(полифторалкилоксисульфонил)бензола. Найдено,

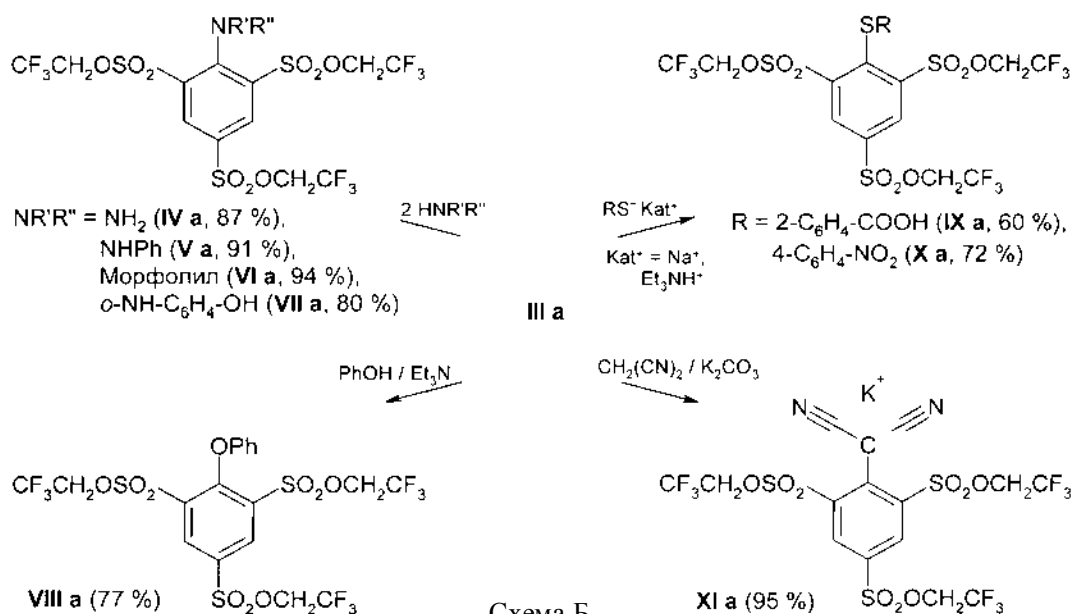


Схема Б.

что 2,4,6-трис(полифторалкилоксисульфонил)фенолы и анилины обладают высокой кислотностью. Изучены реакции 2,4,6-трис(трифторэтоксисульфонил)хлорбензола с нуклеофильными реагентами и показано, что эти реакции идут в мягких условиях с селективным замещением атома хлора без затрагивания сульфэфирных групп.

Спектры ЯМР ^1H , ^{19}F и ^{13}C растворов веществ в $\text{DMSO}-d_6$ (если не указан другой растворитель) получены на спектрометре Varian (рабочая частота 300, 188 и 125 МГц соответственно), внутренние стандарты — ТМС (^1H и ^{13}C), CCl_3F (^{19}F). Температуры плавления определены на приборе Stuart Scientific MPA SMP3 и не корректированы.

2,4,6-Трис(полифторалкилоксисульфонил)феноляты калия I а–г. Смесь соответствующего полифторированного спирта (64.2 ммоль) и KOH (3.23 г, 57.7 ммоль) в диоксане (30 мл) нагревали при 50–60 °С при перемешивании до растворения щелочи (0.5–1 ч). Полученный раствор охлаждали до 12 °С и присыпали порциями 2,4,6-трис(хлорсульфонил)фенол (5 г, 12.8 ммоль) с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 15 °С. Реакционную смесь отогревали до комнатной температуры и оставляли перемешиваться на ночь, разбавляли водой (~150 мл), выпавший осадок фенолята I а–г отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе. Спектральные данные см. на схеме А.

2,4,6-Трис(2,2,2-трифторэтоксисульфонил)фенолят калия I а. Выход 91.7 %. Найдено, %: С 23.60, Н 1.28, S 15.74. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{F}_9\text{KO}_{10}\text{S}_3$ (618.47). Вычислено, %: С 23.30, Н 1.30, S 15.55.

2,4,6-Трис(2,2,3,3-тетрафторпропоксисульфонил)фенолят калия I б. Выход 76.3 %. Найдено, %: С 25.15, Н 1.60, S 13.32. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{F}_{12}\text{KO}_{10}\text{S}_3$ (714.52). Вычислено, %: С 25.22, Н 1.55, S 13.46.

2,4,6-Трис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилоксисульфонил)фенолят калия I в. Выход 85 %. Найдено, %: С 24.57, Н 1.12, S 9.35. $\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{F}_{24}\text{KO}_{10}\text{S}_3$ (1014.57). Вычислено, %: С 24.86, Н 1.09, S 9.48.

2,4,6-Трис(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептилоксисульфонил)фенолят калия I г. Выход 83 %. Найдено, %: С 24.71, Н 0.89, S 7.51. $\text{C}_{27}\text{H}_{11}\text{F}_{36}\text{KO}_{10}\text{S}_3$ (1314.62). Вычислено, %: С 24.67, Н 0.84, S 7.32.

2,4,6-Трис(полифторалкилоксисульфонил)фенолы II а–г. Раствор фенолята I а–г (8.1 ммоль) в абсолютном метаноле (50–100 мл) при перемешивании насыщали сухим HCl при 20 °С. Выпавший KCl отфильтровывали и промывали абсо-

лютным метанолом. Растворитель отгоняли в вакууме водоструйного насоса. Продукт кристаллизовали из бензола и (или) хлороформа. Спектральные данные см. на схеме А.

2,4,6-Трис(2,2,2-трифторэтоксисульфонил)фенол II а. Выход 97 %, т.пл. 144.8–145.7 °С (бензол, хлороформ). Найдено, %: С 24.85, Н 1.60, S 16.41. $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{F}_9\text{O}_{10}\text{S}_3$ (580.38). Вычислено, %: С 24.83, Н 1.56, S 16.57.

2,4,6-Трис(2,2,3,3-тетрафторпропоксисульфонил)фенол II б. Выход 95 %, т.пл. 141.8–142.6 °С (бензол, хлороформ). Найдено, %: С 26.72, Н 1.85, S 14.62. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{F}_{12}\text{O}_{10}\text{S}_3$ (676.43). Вычислено, %: С 26.64, Н 1.79, S 14.22.

2,4,6-Трис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилоксисульфонил)фенол II в. Выход 90 %, т.пл. 132.5–133.5 °С (бензол, хлороформ). Найдено, %: С 25.62, Н 1.30, S 10.21. $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{F}_{24}\text{O}_{10}\text{S}_3$ (976.48). Вычислено, %: С 25.83, Н 1.24, S 9.85.

2,4,6-Трис(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептилоксисульфонил)фенол II г. Выход 91 %, т.пл. 164–165.9 °С (хлороформ). Найдено, %: С 25.44, Н 0.97, S 7.85. $\text{C}_{27}\text{H}_{12}\text{F}_{36}\text{O}_{10}\text{S}_3$ (1276.53). Вычислено, %: С 25.40, Н 0.95, S 7.54.

2,4,6-Трис(2,2,2-трифторэтоксисульфонил)хлорбензол III а. Смесь фенолята калия I а (7.2 г, 11.64 ммоль) и PCl_5 (8.2 г, 39.37 ммоль) в абсолютном толуоле (60 мл) кипятили 3.5 ч при перемешивании. Выпавший осадок отфильтровывали горячим. После охлаждения раствора до комнатной температуры выпавший хлорбензол III а отфильтровывали, промывали абсолютным толуолом. Выдерживали в вакуумном эксикаторе над NaOH. Выход 89 %, т.пл. 161–161.5 °С (хлороформ). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.12 (2H, к, $J=8.7$ Гц, $p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 5.18 (4H, к, $J=8.7$ Гц, $o\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 8.75 (2H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: –72.92 (3F, т, $J=8.7$, $p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), –72.86 (6F, т, $J=8.7$, $o\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$).

Найдено, %: С 24.03, Н 1.30, Cl 5.58, S 16.17. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ClF}_9\text{O}_9\text{S}_3$ (598.82). Вычислено, %: С 24.07, Н 1.35, Cl 5.92, S 16.06.

Взаимодействие хлорбензола III а с нуклеофильными реагентами. Соединения IV а–XI а. К раствору хлорбензола III а (0.5 г, 0.835 ммоль) в ацетонитриле (15 мл) (или диоксане в случае соединения XI а) при перемешивании прибавляли соответствующий нуклеофил. Реакционную смесь перемешивали, разбавляли водой (обработку XI а см. ниже). Выпавший продукт отфильтровывали, промывали 5 %-й HCl, водой, сушили на воздухе. В

случае соединений V а—VI а продукт экстрагировали CH_2Cl_2 , промывали 5 %-й HCl , водой, сушили над MgSO_4 , растворитель отгоняли в вакууме.

2,4,6-Трис(2,2,2-трифторэтоксисульфонил)-анилин IV а. Использован 20 %-й водный аммиак (6 мл). Время реакции — 15 мин при 20 °С. Выход 86.5 %, т.пл. 147—149 °С (бензол) (лит. [19] 142—144 °С). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.97 (2H, к, $J=8.7$ Гц, $p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 5.05 (4H, к, $J=8.7$ Гц, $o\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 8.40 (2H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: -72.17 (9F, м, $J=73$ Гц, $o,p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$).

2,4,6-Трис(2,2,2-трифторэтоксисульфонил)-фенил-фениламин V а. Использован раствор анилина (0.21 г, 2.25 ммоль) в 2 мл ацетонитрила. Время реакции — 20 ч при 50 °С. Выход 91 %, т.пл. 128—130 °С (*i*-PrOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.92 (4H, к, $J=8.6$ Гц, $o\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 5.10 (2H, к, $J=8.6$ Гц, $p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 7.03 (3H, м, $J=31$ Гц, $m,p\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}$), 7.24 (2H, т, $J=7.8$ Гц, $o\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}$), 8.18 (1H, с, NH), 8.66 (2H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: -73.75 (3F, т, $J=8.4$ Гц, $p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), -72.56 (6F, т, $J=8.4$ Гц, $o\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$).

Найдено, %: С 32.69, Н 2.21, S 14.35. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{F}_9\text{NO}_9\text{S}_3$ (655.49). Вычислено, %: С 32.98, Н 2.15, S 14.67.

2,4,6-Трис(2,2,2-трифторэтоксисульфонил)-морфолилбензол VI а. Использован раствор морфолина (0.16 г, 1.84 ммоль) в 2 мл ацетонитрила. Время реакции — 20 ч при 50 °С. Выход 94 %, т.пл. 115—117 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д.: 3.36 (4H, с, CH_2O), 3.86 (4H, с, CH_2N) 4.60 (4H, к, $J=7.7$ Гц, $o\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 4.48 (2H, к, $J=7.7$ Гц, $p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 8.75 (2H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3): δ , м.д.: -74.28 (3F, т, $J=8.0$ Гц, $p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), -74.02 (6F, т, $J=8.0$ Гц, $o\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$).

Найдено, %: С 25.74, Н 2.55, N 2.20, S 14.73. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{F}_9\text{NO}_{10}\text{S}_3$ (649.48). Вычислено, %: С 25.59, Н 2.48, N 2.16, S 14.81.

2,4,6-Трис(2,2,2-трифторэтоксисульфонил)-фенил-2'-гидроксифениламин VII а. Использован *o*-аминофенол (0.24 г, 2.20 ммоль). Время реакции — 30 ч при 50—60 °С. Выход 80 %, т.пл. 107—109 °С (*i*-PrOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.90 (4H, к, $J=8.6$ Гц, $o\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 5.07 (2H, к, $J=8.6$ Гц, $p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 6.65—7.06 (4H, C_6H_4), 7.88 (1H, с, OH), 8.59 (2H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$), 9.92 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: -73.56 (3F, к, $J=8.0$ Гц, $p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), -73.42 (6F, к, $J=8.5$ Гц, $o\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$).

Найдено, %: С 32.01, Н 2.23, N 2.15, S 14.08.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{F}_9\text{NO}_{10}\text{S}_3$ (671.49). Вычислено, %: С 32.20, Н 2.10, N 2.09, S 14.33.

2,4,6-Трис(2,2,2-трифторэтоксисульфонил)-фенил-феноксид VIII а. В качестве нуклеофила использован фенол (0.09 г, 0.956 ммоль), основание — триэтиламин (0.093 г, 0.919 ммоль). Время реакции — 16 ч при 50—60 °С. Выход 77 %, т.пл. 190—192 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.97 (4H, к, $J=8.4$ Гц, $o\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 5.16 (2H, к, $J=8.7$ Гц, $p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 6.92 (2H, д, $J=8.1$ Гц, $o\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}$), 7.12 (1H, т, $J=7.1$ Гц, $p\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}$), 7.33 (2H, т, $J=8.0$ Гц, $m\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}$), 8.80 (2H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: -72.95 (3F, т, $J=8.1$ Гц, $p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), -72.83 (6F, т, $J=8.1$ Гц, $o\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$).

Найдено, %: С 32.85, Н 2.14, S 14.42. $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{F}_9\text{O}_{10}\text{S}_3$ (656.48). Вычислено, %: С 32.93, Н 2.00, S 14.65.

2,4,6-Трис(2,2,2-трифторэтоксисульфонил)-фенил-2'-карбоксибензилсульфид IX а. В качестве нуклеофила использована тиосалициловая кислота (0.14 г, 0.908 ммоль), основание — триэтиламин (0.2 г, 1.98 ммоль). Время реакции — 24 ч при 20 °С. Выход 60 %, т.пл. 285—286 °С (*i*-PrOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.02 (4H, к, $J=8.4$ Гц, $o\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 5.20 (2H, к, $J=8.4$ Гц, $p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 6.47 (1H, д, $J=7.5$ Гц, 6'-H), 7.28 (2H, м, 4',5'-H), 7.98 (1H, д, $J=7.4$ Гц, 3'-H), 8.86 (2H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$), 13.50 (1H, ш.с, COOH). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: -73.49 (9F, м, 75 Гц, $o,p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$).

Найдено, %: С 32.02, Н 1.98, S 17.55. $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{F}_9\text{O}_{11}\text{S}_4$ (716.55). Вычислено, %: С 31.85, Н 1.83, S 17.90.

2,4,6-Трис(2,2,2-трифторэтоксисульфонил)-фенил-4'-нитрофенилсульфид X а. Использован *p*-нитрофенолят натрия (0.17 г, 0.956 ммоль). Время реакции — 16 ч при 20 °С. Выход 72 %, т.пл. 215 °С, разл. (бензол+этилацетат). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.06 (4H, к, $J=8.5$ Гц, $o\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 5.18 (2H, к, $J=8.5$ Гц, $p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 7.28 (2H, д, $J=8.7$ Гц, $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{S}$), 8.07 (2H, д, $J=8.7$ Гц, $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{S}$), 8.90 (2H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: -73.48 (9F, м, 55 Гц, $o,p\text{-SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$).

Найдено, %: С 30.34, Н 1.81, S 18.15. $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{F}_9\text{NO}_{11}\text{S}_4$ (717.54). Вычислено, %: С 30.13, Н 1.69, S 17.87.

2,4,6-Трис(2,2,2-трифторэтоксисульфонил)-дицианометилбензола калиевая соль XI а. В качестве нуклеофила использован малонитрил (0.06 г, 0.908 ммоль), основание — измельченный безводный поташ (0.25 г, 1.81 ммоль). Время реакции — 16 ч при 50—60 °С. Реакционную массу отфи-

льтровывали от осадка. Осадок промывали ацетоном, фильтрат упаривали в вакууме. Выход 95 %. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.90 (6H, м, 57 Гц, *o,p*-SO₂O-CH₂CF₃), 8.27 (2H, с, H_{аром}). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: -72.67 (3F, т, $J=8.4$ Гц, *p*-SO₂O-CH₂CF₃), -72.13 (6F, т, $J=8.4$ Гц, *o*-SO₂O-CH₂CF₃).

Найдено, %: С 27.29, Н 1.41, N 4.37, S 14.12. C₁₅H₈F₉KN₂O₉S₃ (666.52). Вычислено, %: С 27.03, Н 1.21, N 4.20, S 14.43.

2,4,6-Трис(2,2,2-трифторэтоксисульфонил)-бензол XII а. Смесь хлорбензола III а (1 г, 1.67 ммоль), цинковой пыли (0.35 г, 5.35 ммоль), ледяной уксусной кислоты (10 мл) и диоксана (10 мл) перемешивали при 50—60 °С 16 ч. Избыточный цинк отфильтровывали, осадок промывали диоксаном. Фильтрат разбавляли водой (~150 мл), выпавший продукт отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе. Выход 87 %, т.пл. 167.3—168.3 °С (лит. 164—165 °С [20]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.15 (9H, к, $J=8.6$ Гц, CH₂) 8.82 (3H, с, H_{аром}). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: -73.79 (9F, т, $J=8.5$ Гц, CF₃).

РЕЗЮМЕ. Дією алкоголятів поліфторовмісних спиртів на 2,4,6-трис(хлоросульфоніл)фенол отримано відповідні 2,4,6-трис(поліфтороалкілоксисульфоніл)феноли. Хлоруванням 2,4,6-трис(трифтороетоксисульфоніл)фенолу п'ятихлористим фосфором отримано 2,4,6-трис(трифтороетоксисульфоніл)хлоробензол, атом хлору якого легко заміщується дією N, S, O і C-нуклеофільних реагентів.

SUMMARY. 2,4,6-Tris(polyfluoroalkyloxysulfonyl)-phenols were obtained by the reaction of 2,4,6-tris(chlorosulfonyl)phenol with corresponding alcoholates of polyfluorocontaining alcohols. The chlorination of 2,4,6-tris(trifluoroetoxysulfonyl)phenol by phosphorus pentachloride affords 2,4,6-tris(trifluoroetoxysulfonyl)chlorobenzene. The chlorine atom in the last compound was substituted easily with N, S, O and C-nucleophilic reagents.

Институт органической химии НАН Украины, Киев
Институт неорганической химии, Университет,
Кельн, Германия

1. Guesmi N.E., Boubaker T., Goumont R., Terrier F. // Org. Biomol. Chem. -2008. -**6**, № 21. -P. 4041—4052.
2. Rodriguez-Dafonte P., Terrier F., Lakhdar S. et al. // J. Org. Chem. -2009. -**74**, № 9. -P. 3305—3315.
3. Бойко В.Н., Щупак Г.М., Игнатъев Н.В., Ягупольский Л.М. // Журн. орган. химии. -1979. -**15**, № 6. -С. 1245—1253.
4. Бойко В.Н., Игнатъев Н.В., Ягупольский Л.М. // Журн. орган. химии. -1981. -**17**, № 9. -С. 1952—1958.
5. Бойко В.Н., Гогоман И.В., Щупак Г.М., Ягупольский Л.М. // Там же. -1987. -**23**, № 12. -С. 2586—2591.
6. Carpentier J.M., Terrier F., Schaal R. et al. // Bull. Soc. Chim. France. -1985. -№ 2. -P. 150—154.
7. Назаренко А.Ю., Бойко В.Н., Гогоман И.В., Щупак Г.М. // Журн. общ. химии. -1988. -**58**, № 6. -С. 1389—1394.
8. Kutt A., Leito I., Kaljurand I. et al. // J. Org. Chem. -2006. -**71**, № 7. -P. 2829—2838.
9. Ягупольский Л.М., Ильченко А.Я., Кондратенко Н.В. // Успехи химии. -1974. -**43**, № 1. -С. 64—94.
10. Hansch C., Leo A., Hoekman D. // Exploring QSAR Hydrophobic, Electronic and Steric Constants. - Washington, DC, ACS Prof. Ref. Book, 1995.
11. Ягупольский Л.М. // Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями. -Киев, Наук. думка, 1988.
12. Пат. № 72649, Украина (51) МПК (2007) C07C3-09/41. -Опубл. 15.03.2005; Бюл. № 3.
13. Кондратенко Н.В., Коломейцев А.А., Могилевская В.О. и др. // Журн. орган. химии. -1986. -**22**, № 8. -С. 1721—1729.
14. Yagupolskii L.M. // J. Fluorine Chem. -1987. -**36**, № 1. -P. 1—28.
15. Попов В.И., Скрипка В.Т., Процык С.П. и др. // Укр. хим. журн. -1991. -**57**, № 8. -С. 843—849.
16. Гандельсман Л.З., Назаретян В.П., Ягупольский Л.М. // Журн. орган. химии. -1978. -**14**, № 4. -С. 872.
17. Пащинник В.Е., Ягупольский Л.М., Шермолович Ю.Г. и др. // Укр. хим. журн. -2007. -**71**, № 1. -С. 45—50.
18. Leito I., Raamat E., Kutt A. et al. // J. Phys. Chem. A. -2009. -**113**, № 29. -P. 8421—8424.
19. Гандельсман Л.З., Трушанина Л.И. // Укр. хим. журн. -1990. -**56**, № 10. -С. 1118—1119.
20. Kamoshenkova O.M., Boiko V.N. // J. Fluorine Chem. -2010. -**131**, № 2. -P. 248—253.

Поступила 29.03.2010

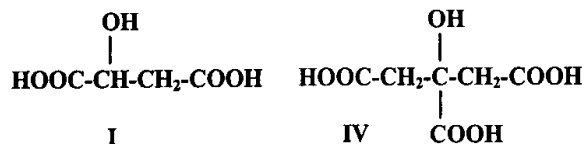
УДК 547.461.4

С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек

ПРОТОНОДОНОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

С использованием данных ИК-спектроскопии и их известных корреляций с термодинамическими свойствами определены энтальпии образования комплексов яблочной кислоты с N-оксидами пиридина, 2,6-лутидина, с этилацетатом. Рассчитана константа акцепторности молекулы кислоты. При разных температурах измерены электропроводности и диэлектрические проницаемости яблочной кислоты и ее комплексов с N-оксидом 2,6-лутидина, 2,6-лутидином, триэтиламино. Рассчитаны энергии генерации электронно-дырочных пар и ионов проводимости в твердых веществах.

ВВЕДЕНИЕ. Яблочная кислота (I) широко используется в пищевой промышленности, медицине, сельском хозяйстве, технике, органическом синтезе, косметологии. В живых организмах она участвует в циклических превращениях органических веществ (цикле Кребса). Исключительная практическая важность этого соединения инициировала ее обстоятельные исследования во множестве теоретических и прикладных работ. При этом до последнего времени оставались практически неизученными ее протонодонорная способность и электропроводность (κ) в кристаллическом состоянии. Первое из этих свойств влияет на все аспекты ее поведения, второе свойство связано с возможным участием кислоты в передаче сигнальной информации в организмах животных и растений.



Исследованиям протонодонорной способности (ПС) кислоты во многом препятствовала ее нерастворимость в инертных растворителях. Необходимость в экспериментальном изучении ее ПС на данном этапе обусловлена тем, что взаимодействие индукционных, мезомерных эффектов заместителей и эффектов сверхсопряжения часто трансформирует это свойство непредсказуемым образом. Для оценки протонодонорной способности мы традиционно воспользовались полученными ранее [1] для N-окисленных производных пиридина нелинейными корреляциями энтальпия водородной связи (ΔH)— $\Delta\nu$ (NO), а также построенной по данным работы [2] корреляцией ΔH — $\Delta\nu$ (C=O) для этилацетата:

$$\Delta H, \text{ ккал/моль} = 0.121\Delta\nu (\text{C=O}), \text{ см}^{-1}.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Методики экспериментов были те же, что и ранее [1]. Электропроводность твердых кислоты и ее комплексов измеряли на постоянном токе, комплекса с триэтиламино и расплавленного комплекса с лутидином во избежание искажения результатов электропроводной поляризацией — на частоте 1 кГц. Диэлектрическую проницаемость (ϵ) комплекса с триэтиламино по тем же причинам измеряли на частоте 350 кГц, твердых веществ — на частоте 1 кГц. Основания II, III очищали перегонками в вакууме, триэтиламин и этилацетат марки х.ч. — перегонками при атмосферном давлении.

Кислота с содержанием основного вещества 99.6 % трижды перекристаллизовывалась в воде, результаты измерений ее электропроводности после второй и третьей перекристаллизаций совпадали. Это подтверждало то, что измерявшаяся электропроводность кислоты была не примесной, а собственной.

Комплексы с производными пиридина получали сплавлением компонентов, перед измерениями комплексы дважды перекристаллизовывались в воде. Очищенный комплекс с оксидом лутидина имел температуру плавления 92.5 °С, комплекс с лутидином — 90 °С. Комплекс с триэтиламино очищали неоднократными встряхиваниями его смесей с равными объемами бензола.

Образцы для измерений электропроводности порошкообразных веществ получали их прессованием под давлением 4000 атм. Расчеты энергий термической генерации электронно-дырочных пар (W_g) производили по преобразованному нами стандартному [3, 4] уравнению:

$$W_g = 3.97 \cdot 10^{-4} \text{tg} \alpha,$$

ИК-спектральные свойства и энтальпии образования молекулярных комплексов N-окисленных производных пиридина с яблочной кислотой

Комп- лекс	Среда	$\nu(\text{NO})_{\text{своб}}$	$\nu(\text{NO})_{\text{связ}}$	$\Delta\nu(\text{NO})$	$\Delta H,$
		см ⁻¹			ккал/моль
I•II	Расплав	1239	1179	60	10.6
	Твердая пленка	1241	1182	59	10.4
	KBr	1238	1178	60	10.6
I•2 II	Расплав	1239	1178	61	10.7
I•III	Расплав	1253	1180	73	11.4
	Твердая пленка	1248	1178	70	11.0
	KBr	1250	1180	70	11.0
I•2 III	KBr	1253	1183	70	11.0
(2 I)•III	KBr	1253	1181	72	11.3

П р и м е ч а н и е. В случае $B = \text{III}$ некоторые полосы $\nu(\text{NO})_{\text{своб}}$ расщеплены в твердых фазах в неравноплечие дублеты, что указывает на газоподобное тепловое движение соответствующих молекул. За истинные положения полос в этих случаях принимались положения их центров тяжести. Систематическая ошибка определения ΔH (одного знака, постоянная по абсолютной величине) при данном способе ее определения не превышает 0.4 ккал/моль.

расчеты W_i — соответственно по уравнению:

$$W_i = 1.98 \cdot 10^{-4} \text{tg} \alpha.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для опытов была избрана *dl*-модификация вещества. Менее выраженная способность кислоты к комплексообразованию по гидроксилу группы $\text{C}-\text{OH}$ в работе не рассматривалась. Результаты, полученные для комплексов кислоты с N-оксидами пиридина (II) и 2,6-лутидина (III), приведены в таблице. Наряду с эквимольными комплексами изучались комплексы составов 1:2 и 2:1. Из таблицы видно, что изменение агрегатного состояния комплексов не отражается на величинах ΔH , что наблюдается далеко не всегда (см., например, [5]). Для комплексов разных стехиометрий получены совпадающие значения ΔH . Из этого следует, что протонодонорные способности обеих карбоксильных групп в молекуле выравнены, несмотря на то, что они испытывают разные индукционные влияния заместителей через соседние ковалентные связи. К усилению акцепторности группы при вторичном атоме углерода могло привести образование внутримолекулярной водородной связи между ее карбониллом и группой OH . Пространственное рас-

положение атомов благоприятствует образованию этой связи. В комплексе (2I)•III вторая молекула кислоты, по всей вероятности, присоединяется по карбонилу не связанной основанием карбоксильной группы. По абсолютной величине полученные энтальпии Н-связей значительно превышают ΔH комплексов оснований с уксусной кислотой [1] и немного превышают ΔH комплексов с несколько более слабой бензойной кислотой [6]. Такие же значения ΔH , как в таблице, были получены для изучавшихся одновременно комплексов оснований II, III с лимонной кислотой (IV). Близкие результаты были также получены для комплексов обеих кислот с этилацетатом: $\Delta\nu(\text{C}=\text{O}) 53 \text{ см}^{-1}$, $\Delta H = 6.3 \text{ ккал/моль}$. Это явилось несколько неожиданным. Результаты измерений были обработаны в рамках мультипликативной схемы В.А. Терентьева [7]:

$$\Delta H = \Delta H_D \cdot \Delta H_A,$$

где ΔH_D — константа донорности молекулы основания, ΔH_A — константа акцепторности молекулы кислоты. По нашим

данным [6, 8], эта схема гораздо лучше описывает результаты экспериментов, чем это считалось ранее. Для обеих кислот (I и IV) на основании найденных значений ΔH комплексов была получена константа ΔH_A 3.68, используя которую и набор констант ΔH_D в работе [6—8], можно достаточно точно рассчитывать энтальпии образования многих водородносвязанных комплексов обеих кислот, не прибегая к эксперименту.

Построенная по результатам восьми измерений температурная зависимость к неотожженным поликристаллических образцов яблочной кислоты приведена на рис. 1. Пунктиром в данном и последующих случаях нанесены участки зависимостей, отражающие поведение веществ, не освобожденных от сорбированных активных газов (кислорода и паров воды). Как видим, начальное повышение температуры приводило к лавинообразному выбросу в твердую кислоту заряженных частиц. С таким поведением соединений мы ранее сталкивались неоднократно. Сплошной линией показано поведение вещества, освобожденного от активных газов. Электропроводность на этом участке устанавливалась в течение нескольких секунд, электродная поляризация отсутствовала.

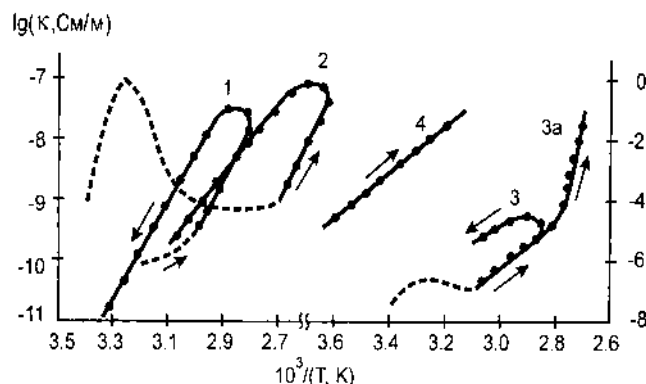


Рис. 1. Зависимость логарифма удельной электропроводности от обратной температуры: 1 — яблочная кислота, 2 — ее комплекс с N-оксидом 2,6-лутидина, 3 — ее комплекс с 2,6-лутидином (3a — выше температуры плавления), 4 — ее комплекс с триэтиламиноном.

Это указывает на электронный характер проводимости. Углу наклона участка зависимости, полученного при нагревании образца, соответствует величина W_3 , 4.3 эВ. На рис. 2 это значение энергии сопоставлено с электронным спектром кислоты. Наблюдается классическое соответствие W_3 низкочастотному краю поглощения [9]. При охлаждении образца наблюдается гистерезис κ , указывающий на то, что рекомбинация носителей зарядов происходит через промежуточные центры — ловушки зарядов [9]. Рассчитанная по разности углов наклона зависимостей глубина ловушек в большинстве опытов была близка к 1.9 эВ. Из измерений диэлектрической проницаемости было получено, что интенсивная диссоциация кристаллической решетки кислоты начиналась при температурах, больших 85 °С. До этой температуры молекулы в основном были связаны в образования с антипараллельно ориентированными дипольными моментами, соответственно кислота имела низкую ϵ (<4).

Наряду с кислотой была исследована электропроводность ее комплексов с основанием III, 2,6-лутидином (V), триэтиламиноном (VI). Электропроводность первого из них была электронной. Величина α при нагревании образцов комплекса и, соответственно, величина W_3 (4.2 эВ), оказались почти такими же, как у кислоты, несмотря на то, что электропроводность комплекса при равных температурах была на несколько порядков большей. Величина W_3 комплекса, как и в предшествующем случае, соответствует краевому поглощению в электронном спектре (рис. 2). Это соответствие в

принципе тоже не может считаться правилом. Известны случаи, когда энергий наиболее низкочастотных $n\text{-}\pi^*$ -переходов оказывается недостаточно для инициирования электропроводности (см., например, данные [10]).

Электропроводность комплекса I•V в соответствии со сформулированными выше критериями была ионной. У водородно связанных комплексов в подобных случаях обычно преобладает ее протонный механизм. Энергия генерации протонов проводимости получена равной 1.15 эВ, что близко к среднему значению энергии перехода от водородно связанных молекулярных комплексов

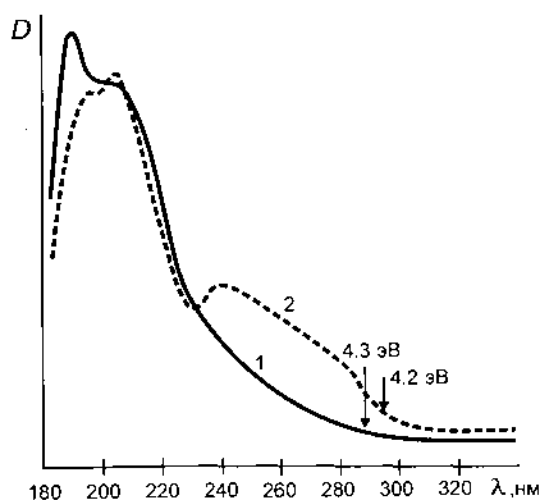


Рис. 2. Электронные спектры твердых яблочной кислоты (1) и ее комплекса с N-оксидом 2,6-лутидина (2). Толщина пленки ~0.2 мм, $T \sim 20$ °С.

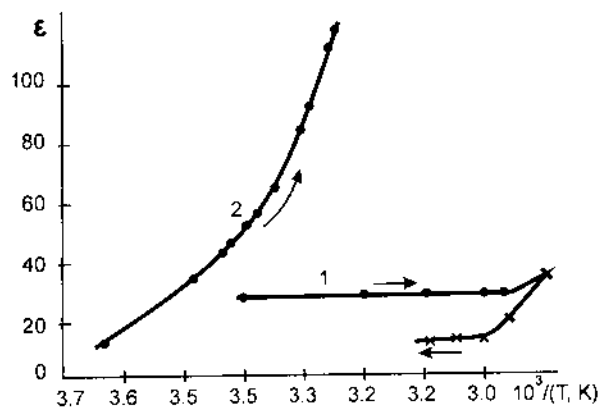


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости от обратной температуры: 1 — твердый комплекс яблочной кислоты с 2,6-лутидином; 2 — жидкий комплекс кислоты с триэтиламиноном.

к ионным комплексам [11]. Причиной разного поведения данного и предшествующих соединений, по-видимому, была его относительно высокая ϵ (рис. 3), намного превышающая ожидаемую величину предельной диэлектрической проницаемости. Высокая ϵ , как известно, существенно облегчает ионообразование. После плавления электропроводность кислоты резко возросла (рис. 1). Особенностью данного случая было отсутствие скачка κ в точке плавления. Комплекс кислоты с триэтиламином при $T > 0^\circ \text{C}$ был жидким. Он имел высокую диэлектрическую проницаемость, которая быстро увеличивалась с ростом температуры (рис. 3). Большая ϵ комплекса обусловила с одной стороны его большую электропроводность (рис. 1), с другой — ее ионный характер.

РЕЗЮМЕ. З використанням даних ІЧ-спектроскопії та їх відомих кореляцій з термодинамічними властивостями визначено ентальпії утворення комплексів яблучної кислоти з N-оксидами піридину, 2,6-лутидину, етилацетатом. Розраховано константу акцепторності молекули кислоти. При різних температурах виміряно електропровідності та діелектричні проникності яблучної кислоти та її комплексів із N-оксидом 2,6-лутидину, 2,6-лутидином, триетиламіном. Розраховано енергії генерації електронно-дірчатих пар та йонів провідності в твердих сполуках.

SUMMARY. The enthalpies formation of complexes of malic acid with N-oxide of pyridine, 2,6-lutidine, ethylacetate are determined with employment data of IR-

spectroscopy and their correlations with thermodynamic properties. The constant of acceptor molecule of acid are calculated. At various temperatures are calculated electroconductivity and dielectric constants of malic acid and its complexes with N-oxide 2,6-lutidine, 2,6-lutidine, triethylamine. The energy generation of electron-holes of pairs and ions of conductivity in hard substances are calculated.

1. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Пивоварова Н.С. и др. // Журн. общ. химии. -1993. -**63**, вып. 8. -С. 1872—1878.
2. Brown D.G., Drago R.S., Bolles T.F. // J. Amer. Chem. Soc. -1968. -**90**, № 21. -Р. 5706—5712.
3. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. -М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1945.
4. Иоффе А.Ф. Физика полупроводников. -М.;Л.: Изд-во АН СССР, 1957.
5. Пономаренко С.П., Дульнев П.Г., Боровиков Ю.Я. // Укр. хим. журн.-2003. -**69**, № 9. -С. 7—11.
6. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е. // Там же. -2006. -**72**, № 11. -С. 47—50.
7. Терентьев В.А. Термодинамика водородной связи. -Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1973.
8. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Вовк Д.Н. // Вопросы химии и хим. технологии. -2006. -№ 5. -С. 38—42.
9. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. -М.: Мир, 1970.
10. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Вовк Д.Н. // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 8. -С. 89—94.
11. Зегерс-Эйскенс Т., Эйскенс П. // Сб. Молекулярные взаимодействия / Под ред. Г. Ратайчака и У. Орвилл-Томаса, 1984. -С. 11—49.

ГП МНТЦ Агробіотех НАН и МОН України, Київ

Поступила 24.02.2010

УДК 542.913: 678.66.08/09: 543.54

Т.Т. Тодосийчук, Л.Н. Ященко, Г.В. Дударенко

ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО МОДИФИКАТОРА НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПОКСИУРЕТАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Исследовано влияние кремнийорганического модификатора, введенного на стадии синтеза форполимера, на молекулярные характеристики эпоксиуретанового олигомера и его структуру. Молекулярно-массовые характеристики исходного и модифицированных эпоксиуретановых олигомеров оценивали методом жидкостной хроматографии. Установлено экстремальное влияние малых добавок кремнийорганического модификатора. Показано формирование в эпоксиуретановой матрице линейной (полиэфирной) и разветвленной (кремнийсодержащей) структур. Размер включений кремнийсодержащей фазы определяется количеством введенного модификатора и его молекулярной массой.

ВВЕДЕНИЕ. Одним из наиболее перспективных методов получения полимерных материалов различного назначения является отверждение макромономеров или реакционноспособных олигомеров (РСО) различного строения, содержащих две или несколько функциональных групп, способных к дальнейшим химическим превращениям в сравнительно мягких условиях [1—4]. На основе РСО с известным строением, молекулярно-массовым распределением (ММР) и функциональностью может быть получен линейный, разветвленный или трехмерный полимер с заданной, в том числе и регулярной, структурой и соответствующим набором рабочих характеристик. В этом плане закономерен интерес к олигомерным системам, проявляющийся в последнее время. Особенно привлекают внимание исследователей смеси олигомеров [5—10] не только как объект изучения, но и как исходные вещества при разработке новых современных полимерных композиционных материалов. В наполненных материалах на основе смесей олигомеров возможна реализация новых эффектов, в частности, селективного наполнения одной из фаз, приводящего к получению материалов с необычными структурой и свойствами [11, 12].

В отличие от большинства смесей полимеров, характеризующихся взаимной несовместимостью, для смесей реакционноспособных олигомеров более характерным является состояние взаимной совместимости, вследствие чего смесь находится в однофазном состоянии [5, 6, 9], что не исключает существования в олигомерных системах,

даже в их растворах, иерархии структур, определяемых характером межмолекулярных взаимодействий [5, 11, 12].

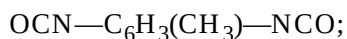
При отверждении олигомеров наблюдается повышение молекулярной массы на начальных стадиях, что приводит к расслаиванию смесей и формированию полимерных материалов с гетерофазной структурой [9, 13]. При этом гетерогенность в этих системах определяется флуктуацией концентрации по объему, зависящей от молекулярных характеристик и ММР для индивидуальных олигомеров, и образованием комплексных кластеров в случае соолигомеров и модифицированных олигомерных композиций. В работах [14—18] для анализа ММР в случае композиционной неоднородности в таких системах использованы хроматографические методы. Формирование фазовой структуры смесей олигомеров также контролировали методом оптической микроскопии, в результате чего было показано, что ряд смесей близких по природе олигомеров характеризуется однофазной структурой. В то же время некоторые смеси олигомеров с существенно отличной химической структурой имеют двухфазную структуру. С увеличением молекулярной массы олигомеров их взаимная совместимость уменьшается и исходно однофазная смесь может переходить в двухфазную.

В настоящей работе рассматривается влияние кремнийорганического модификатора на формирование структуры и молекулярные характеристики эпоксиуретановых олигомеров.

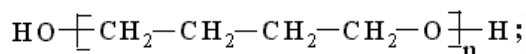
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве объектов исследования были выбраны синтезиро-

ванные исходный и модифицированные эпоксиуретановые олигомеры (ЭУО). В качестве исходных компонентов для синтеза эпоксиуретановых олигомеров использовали:

– толуилنديизоцианат (ТДИ), смесь изомеров 2.4–2.6 — 80/20;



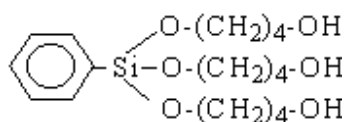
– полиокситетраметилгликоль (ПТМГ), $M = 1000$:



– эпоксидную смолу ЭД-20 ($M = 420$, содержание ЭГ — 19.6 %, ОН-групп — 1.8 %);

– алифатическую эпоксидную смолу ДЭГ-1 ($M = 290$, содержание ЭГ — 24.2 %, ОН-групп — 4.7 %).

В качестве модификатора применяли фенилтрибутиленгликоксилан (ФБС) ($M = 365$, содержание ОН-групп — 14.0 %, Si — 7.8 %):



Перед использованием исходные компоненты были перегнаны (ТДИ) и высушены от влаги (ПТМГ, ЭД-20, ДЭГ-1, ФБС).

Синтез исходного эпоксиуретанового олигомера проводили в две стадии без использования катализатора. На первой стадии по реакции уретанобразования получали форполимер на основе ТДИ и ПТМГ.

На второй стадии в форполимер вводили расчетное количество эпоксидного олигомера ЭД-20, а затем эпоксидного олигомера ДЭГ-1. Реакцию проводили до образования эпоксиуретанового олигомера с содержанием NCO-групп, равным 0 %.

Модифицированный ЭУО получали аналогично описанному выше. Модификатор вводили на стадии синтеза форполимера в количестве 0.25—5.0 % мас. (в расчете на эквивалентное число ПТМГ).

В ходе эксперимента были использованы химический метод определения NCO- и эпоксидных групп [19] и метод ИК-спектроскопии [20, 21].

Исследование молекулярно-массовых характеристик форполимеров и олигомеров проводили на комплексе оборудования для жидкостной хроматографии фирмы Du Pont, США, оснащенном комплектом бимодальных колонок, каждая из которых может давать линейную калибровку в диапазоне молекулярных масс 10^2 — 10^6 [22, 23]. В ка-

честве наполнителя использовали силикагель фирмы Zorbax, представляющий собой идеальные сферические гранулы размером 5—6 микрон. Для определения молекулярных параметров использовали бимодальные колонки Zorbax PSM-100 и 1000, которые захватывают наиболее широкий диапазон молекулярных масс. Выход олигомера из колонки фиксировали ультрафиолетовым датчиком, настроенным на длину волны 280 нм (длина волн поглощения сопряженными связями бензольного кольца). В качестве элюента для используемого УФ-детектора был применен хлороформ марки “фармакопейный”. При анализе полярных олигомеров для блокирования адсорбционных центров на поверхности силикагеля добавляли 5 % метилового спирта. Калибровку колонок хроматографа проводили по полистирольным стандартам Du Pont ПС с молекулярными массами M_w 233000, 100000, 50000 и $M_w/M_n = 1.01$.

Для обработки экспериментальных данных при определении молекулярных характеристик олигомеров применяли программу Chrom-1 фирмы Insoftus Group для Gel-Exclusive Liquid Chromatography, которая позволяет после определения процентного содержания i -й фракции в исходном (P_i^0) и в модифицированном (P_i) образцах рассчитать изменение ММР по следующему уравнению:

$$\Delta P = P_i^0 - P_i, \quad (1)$$

где P_i^0 — содержание в процентах i -й фракции в исходном образце; P_i — то же для модифицированного образца; ΔP — отклонение в содержании данной фракции в модифицированном образце от исходного.

Погрешность определения времен удерживания и погрешность расчетных величин распределения составляет ± 1 %. Данные по изменению ММР для исследованных образцов представлены двумя видами рисунков. На одном — кривые ММР, на другом — разности между содержанием данной фракции в модифицированном и в исходном образце. При этом на приведенных зависимостях ΔP , %— $\lg M_w$ положительные значения ММР — процентное содержание фракций в модифицированном олигомере, отрицательные — процентное содержание фракций в исходном олигомере.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Особенности химических превращений в форполимере и ЭУО при введении модификаторов оценивали методом ИК-спектроскопии. На рис. 1 представлены ИК-спектры исходного и модифицированного ФБС

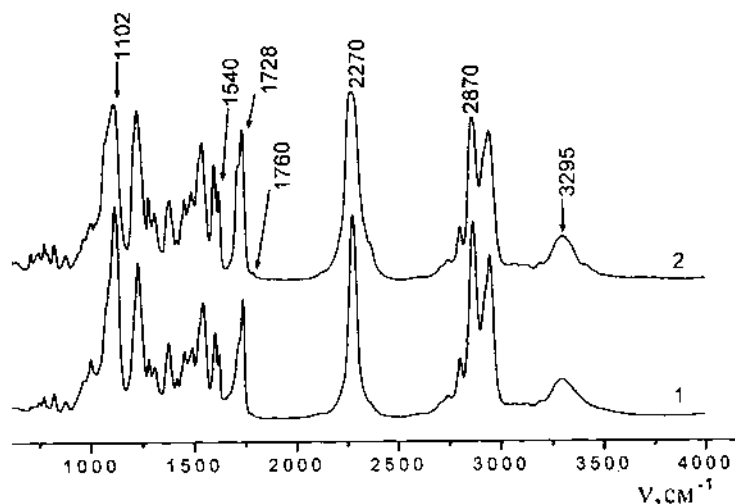


Рис. 1. ИК-спектры исходного (1) и модифицированного 5.0 % мас. ФБС (2) форполимера.

форполимера. Как видим, на стадии получения форполимера, модифицированного ФБС (рис. 1, кривая 2), как и в случае исходного форполимера (кривая 1), характерной является реакция уретанообразования за счет взаимодействия изоцианатных групп ТДИ с гидроксильными группами. ИК-спектры содержат полосы поглощения, соответствующие уретановым связям (1540 см^{-1} — $\nu_{\text{деф}} \text{NH}$, 1728 см^{-1} — $\nu_{\text{вал}} \text{C=O}$, 2270 см^{-1} — ν_{NCO} , 3295 см^{-1} — $\nu_{\text{NH св}}$).

Следующая стадия — получение исходного и модифицированного ФБС ЭУО. Как видно из рис. 2, она сопровождается исчезновением полосы поглощения валентных колебаний изоцианатных

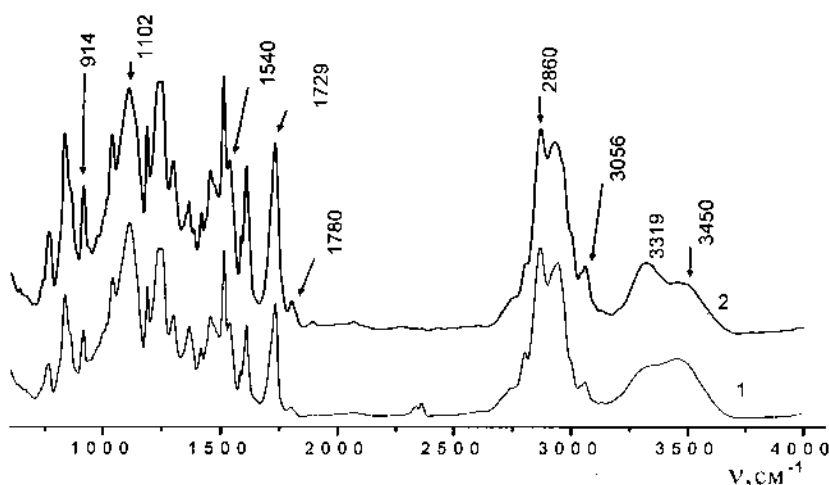


Рис. 2. ИК-спектры исходного (1) и модифицированного 5.0 % мас. ФБС (2) эпоксиуретанового олигомера.

групп при 2270 см^{-1} в результате взаимодействия NCO-групп со вторичными OH-группам эпоксидных смол, и появлением полос поглощения 914 и 3056 см^{-1} , характерных для эпоксидных групп.

При сравнении ИК-спектров исходного и модифицированного эпоксиуретанового олигомера (рис. 3) в области 1000 — 1200 см^{-1} видны заметные изменения в положении и интенсивности полос поглощения, характерные для простых эфирных связей. При этом в ИК-спектрах не наблюдается отдельная полоса Si—O—C-связей ФБС, так как происходит наложение полос поглощения этой связи и простых эфирных связей ПТМГ. В результате при 1110 см^{-1} наблюдается расширение этой полосы. Следует отметить, что введение модифицирующей добавки приводит к увеличению интенсивности полос валентных колебаний

СН ($\nu_{\text{вал. СН}}$ — 2800 — 3000 см^{-1}) и перераспределению полос поглощения в области 3000 — 3600 см^{-1} . Увеличивается интенсивность полос поглощения NH-групп при 3315 см^{-1} , что свидетельствует о реакции между гидроксильными группами ФБС, ПТМГ и изоцианатными группами с образованием прочных водородных связей.

Таким образом, при введении в форполимер модификатора ФБС происходит преимущественное взаимодействие ТДИ с ФБС, а затем ТДИ с ПТМГ как результат их различной реакционной способности, которая связана с их разной функциональностью и подтверждена экспериментально

на модельных системах ТДИ : ПТМГ-1000 и ТДИ : ФБС [8]. При этом образуется смесь форполимеров: линейного — на основе ПТМГ-1000 и разветвленного, включающего фрагменты ФБС и ПТМГ-1000. При последующем добавлении реакционноспособных эпоксидных смол происходит их взаимодействие с форполимером с образованием модифицированного эпоксиуретанового олигомера, содержащего ПТМГ- и кремнийсодержащую составляющие.

Молекулярные характеристики исходного и модифицированных ФБС форполимеров и ЭУО на их основе были исследованы мето-

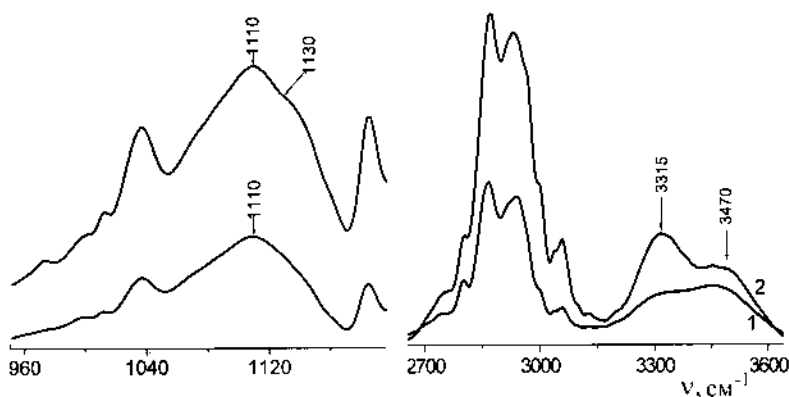


Рис. 3. Фрагменты ИК-спектров: 1 — исходный ЭУО; 2 — ЭУО, модифицированный 5.0 % мас. ФБС.

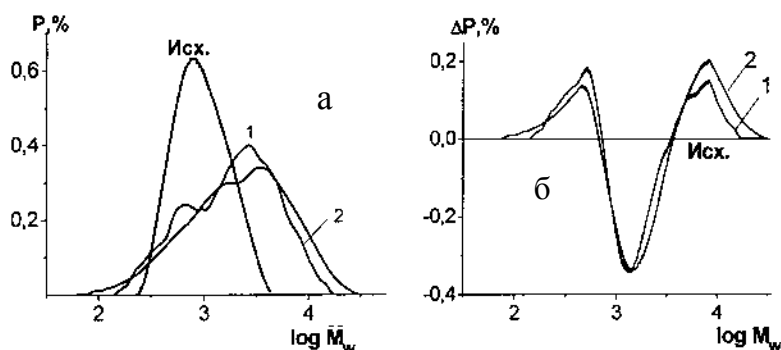


Рис. 4. Кривые ММР (а) и ΔP (б) для исходного и модифицированного ФБС пороплимера: 1 — 0; 2 — 5.0 % мас.

дом жидкостной хроматографии.

На рис. 4, а представлены кривые ММР для исходного и модифицированного ФБС пороплимера в зависимости от количества модифицирующей добавки. На рис. 4, б — зависимости ΔP , % — $\lg M_w$, позволяющие оценить изменение молекулярно-массовых характеристик пороплимера при его модификации.

Как видно из рис. 4, кривые ММР в обоих случаях бимодальны — имеются два пика с четким разделяющим минимумом, соответствующие двум различным структурам пороплимера — линейной на основе ПТМГ-1000 и разветвленной, включающей фрагменты ФБС и ПТМГ-1000. Присутствие в пороплимере гидроксилсодержащих ПТМГ-1000 и ФБС определяет одновременное формирование таких структур, соотношение которых зависит от количества введенного модификатора. Анализ вклада ПТМГ-составляющей пороплимера, рассчитанного по данным ММР, позволяет говорить, что в отличие от исходного

форполимера его доля в модифицированном пороплимере уменьшается на 70 %, а остальное количество расходуется на присоединение к разветвленному кремнийсодержащему пороплимеру, что видно из кривых ММР. С увеличением количества модификатора доля линейного пороплимера в смеси увеличивается до 60 %.

Из рис. 4, б видно появление в модифицированном пороплимере фракций большей молекулярной массы, что может быть отнесено к разветвленному пороплимеру.

Как следует из данных табл. 1, при малых количествах модифицирующей добавки средневесовая молекулярная масса и полидисперсность модифицированных пороплимеров значительно увеличивается по сравнению со средней молекулярной массой исходного пороплимера.

Для модифицированных ФБС ЭУО кривые ММР остаются бимодальными (рис. 5). Основная молекулярная фракция олигомера проявляется на кривой ММР в виде высокого пика; кроме этого, появляется незначительное количество высокомолекулярных фракций, о чем свидетельствует невысокий размытый максимум на кривой ММР.

Поскольку в пороплимер вначале вводили эпоксидную смолу ЭД-20, логично предположить, что из-за стерических препятствий, скорее всего, она прореагирует с полиэфирной составляющей пороплимера.

В пользу такого предположения свидетельствует пик, соответствующий рассчитанной молекулярной массе. При последующем добавлении более реакционноспособной смолы ДЭГ-1 произ-

Т а б л и ц а 1

Зависимость молекулярно-массовых характеристик модифицированных пороплимеров от содержания ФБС

Молекулярно-массовые характеристики	Содержание ФБС, % мас.		
	0	0.25	5.0
M_w	1300	2800	3600
M_n	1200	1200	1100
M_w/M_n	1.23	23	3.3

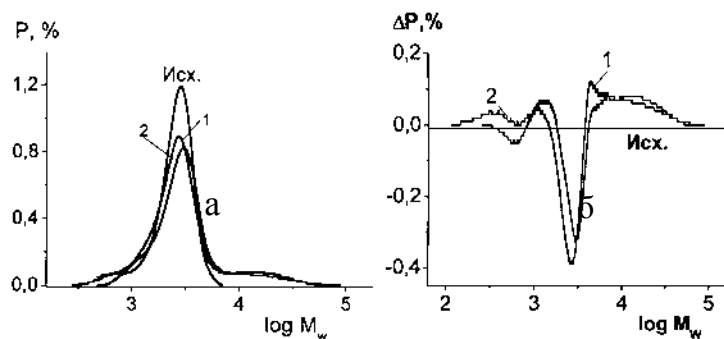


Рис. 5. Кривые ММР (а) и ΔP (б) для исходного и модифицированного ФБС ЭУО: 1 — 0.25; 2 — 5.0 % мас.

ходит взаимодействие ее с кремнийсодержащей составляющей форполимера. При этом может проходить взаимодействие как гидроксильных групп ДЭГ-1 с изоцианатными группами форполимера, так и раскрытие эпоксидных циклов при взаимодействии их с изоцианатными и уретановыми группами. Как видно из данных табл. 2, при малых количествах модифицирующей добавки средневесовая молекулярная масса и полидисперсность модифицированных эпоксиуретановых олигомеров значительно увеличиваются по сравнению со средневесовой молекулярной массой исходного олигомера. Это свидетельствует о том, что при малых количествах модификатора образуется смесь модифицированного и немодифицированного олигомеров.

При дальнейшем увеличении количества модифицирующей добавки средневесовая молеку-

лярная масса ЭУО и полидисперсность уменьшаются.

Для оценки вклада кремнийсодержащей составляющей в молекулярные характеристики модифицированного ФБС ЭУО были определены ее молекулярные массы. Как видно из табл. 2, при малых добавках модификатора ее молекулярная масса существенно возрастает и уменьшается при увеличении его концентрации, что позволяет говорить об определяющем вкладе кремнийсодержащей составляющей в молекулярные характеристики модифицированного ЭУО.

Таким образом, формирование молекулярной структуры модифицированных ФБС ЭУО включает в себя образование ПТМГ- и кремнийсодержащей составляющих, вклад которых изменяется с количеством введенного модификатора. Как видно из рис. 5, уже при формировании структуры модифицированного форполимера при большом содержании модификатора наблюдается один широкий размытый пик ММР, свидетельствующий об образовании кремнийсодержащего форполимера и, как результат, в дальнейшем образуется кремнийсодержащий ЭУО.

Влияние ФБС на формирование морфологии ЭУО сопровождается структурными изменениями, как это видно из представленных микрофотографий (рис. 6, а–г). Исходный ЭУО имеет гомогенную структуру, тогда как модифицированные эпоксиуретановые олигомеры (рис. 6, б–г) характеризуются четко выраженной гетерогенностью, размер включений которой зависит от количества введенного модификатора, что связано с образованием несовместимых структур, эпоксиуретановой и кремнийсодержащей составляющих ЭУО.

Полимерной матрицей в данном случае является полиэфирная ПТМГ-составляющая эпоксиуретанового олигомера, а полимерным наполнителем — кремнийсодержащая составляющая, характеризующаяся упорядоченными микрообластями в объеме образца (рис. 6, б–г). Увеличение количества модифицирующей добавки приводит к еще большему изменению структуры ЭУО с общим увеличением границы раздела фаз — возникают ассоциаты, функция которых сводится к роли "физических узлов", в которых участки цепей обобщены в одно целое.

Т а б л и ц а 2

Зависимость молекулярно-массовых характеристик модифицированных ЭУО и их кремнийсодержащей составляющей от содержания ФБС

Молекулярно-массовые характеристики	Содержание ФБС, % мас.					
	0	0.25	0.5	1.0	3.0	5.0
Модифицированные ЭУО						
M_w	2600	4400	4500	4400	4300	3500
M_n	2100	2400	2500	2400	2400	2300
M_w/M_n	1.23	1.8	1.8	1.8	1.8	1.5
Кремнийсодержащая составляющая						
M_w	—	20000	22000	19700	13300	9700
M_n	—	18300	20500	18000	12300	9000
M_w/M_n	—	1.09	1.07	1.08	1.09	1.03

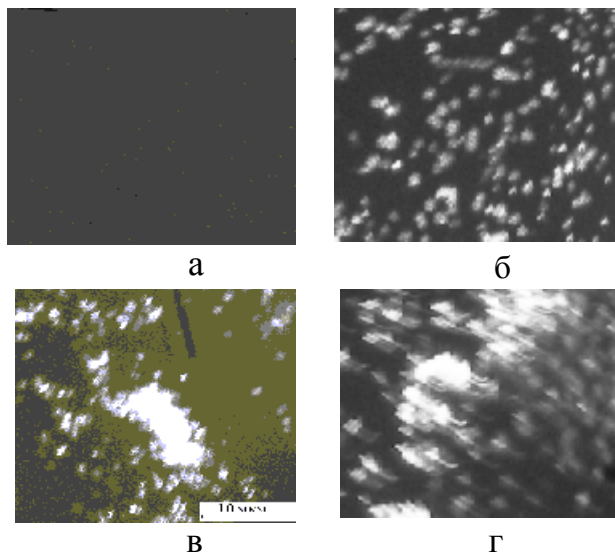


Рис. 6. Микрофотографии структуры эпоксиуретанового олигомера, модифицированного ФБС: а — 0; б — 0.25; в — 1.0; г — 5.0 мас.

Таким образом, выполненные исследования позволили установить экстремальное и определяющее влияние малых добавок кремнийорганического модификатора на молекулярно-массовые характеристики, структуру эпоксиуретанового олигомера и количественно оценить вклад модификатора в формирование ПТМГ- и кремнийсодержащей составляющих эпоксиуретанового олигомера.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив кремнійорганічного модифікатора, введенного на стадії синтезу форполімеру, на молекулярні характеристики епоксиуретанового олигомеру та його структуру. Молекулярно-масові характеристики вихідного та модифікованих епоксиуретанових олигомерів оцінювали методом рідинної хроматографії. Встановлено екстремальний вплив малих добавок кремнійорганічного модифікатора. Показано формування в епоксиуретановій матриці лінійної (полієфірної) та розгалуженої (кремнійвмісної) структур. Розмір включень кремнійвмісної фази визначається кількістю введенного модифікатора та його молекулярною масою.

SUMMARY. The effect of organosilicon modifier, which was introduced at the stage of prepolymer synthesis, on molecular characteristics of epoxyurethane oligomer (EUO) and its structure are investigated. Molecular-weight characteristics of the unmodified and modified EUOs are estimated by the liquid chromatography method. The extreme effect of small additives of organosilicon modifier is

established. It was shown that a linear (polyester) and a branched (siliceous) structure were formed in epoxyurethane matrix. The size of inclusions of a siliceous phase is determined by quantity and molecular weight of the introduced modifier.

1. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Dudarenko G.V. // J. Polymer Material. -2006. -**23**, № 3. -Р. 341—347.
2. Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузаев А.И. Реакционноспособные олигомеры. -М.: Химия, 1985.
3. Будзинська В.Л., Іщенко С.С., Лебедев Є.В. // Полімер. журн. -2009. -**31**, № 3. -С. 265—269.
4. Межиковский С.М. Физикохимия реакционноспособных олигомеров. -М.: Наука, 1998.
5. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. -М.: Химия, 1980.
6. Кулезнев В.Н., Кандырин Л.Б. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -2008. -**50**, № 7. -С. 1180—1190.
7. Запунная К.В., Тодосійчук Т.Т., Липатов Ю.С., Яценко Л.Н. // Композиційні полімерні матеріали. -2002. -**25**, № 2. -С. 79—85.
8. Яценко Л.Н., Запунная К.В., Тодосійчук Т.Т., Кривченко Г.Н. // Полімер. журн. -2007. -**29**, № 2. -С. 130—136.
9. Яценко Л.Н. Дисс. ... канд. хим. наук. -Киев, 2009.
10. Куксин А.Н., Мужев В.В., Нестеров А.С. та ін. // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 4. -С. 121—124.
11. Lipatov Yu.S., Chornaya V.N., Todosijchuk T.T., Dudarenko G.V. // J. Colloid. and Interface Sci. -2005. -**285**, № 2. -Р. 525—531.
12. Lipatov Yu.S., Chornaya V.N., Todosijchuk T.T., Dudarenko G.V. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects. -2008. -**326**, № 1–2, -Р. 53—60.
13. Файнерман А.Е., Лебедев Е.В., Куксин А.Н., Мужев В.В. // Укр. хим. журн. -1990. -**56**, № 10. -С. 1110—1114.
14. Lipatov Yu.S., Chornaya V.N., Todosijchuk T.T. et al. // J. Colloid. and Interface Sci. -2000. -№ 228. -Р. 114—120.
15. Radke W., Rode K., Gorshkov A.V., Biela T. // Polymer. -2005. -**46**, № 15. -Р. 5456—5465.
16. Saito T., Lusenkov M.A., Matsuyama S. et al. // Ibid. -2004. -**45**, № 55. -Р. 8355—8365.
17. Yi Huang, Han Peng, Jacky W.Y. et al. // Polymer. -2004. -**45**, № 14. -Р. 4811—4817.
18. Asteasuain M., Brandolin A., Sarmoria C. // Ibid. -2004. -**45**, № 1. -Р. 321—335.
19. Суца С., Хана Д. Количественный органический анализ по функциональным группам. -М.: Химия, 1983.
20. Тарутин Л. И., Позднякова Ф. Спектральный анализ полимеров -Л.: Химия, 1986. -С. 6—10.
21. Купцов А.Х., Жижин Г. Фурье- и ИК-спектры полимеров. -М.: Физматлит, 2001.
22. Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В. и др. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. -Воронеж: Водолей, 2004.
23. Дударенко Г.В. Дисс. ... канд. хим. наук. -Киев, 2008.

УДК 541.183

С.В. Головань, В.Ф. Матюшов, Д.А. Климчук

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

Проведена модификация поверхности нанокристаллического диоксида титана, полученного гидротермальным способом хлорсиланами. Образование поверхностного слоя привитых силоксанов доказано методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

ВВЕДЕНИЕ. Модифицирование поверхности дисперсных твердых тел представляет собой процесс варьирования химического состава поверхностного слоя в заданном направлении, что может осуществляться как в результате термического дегидроксилирования поверхности, так и гидротермальной обработки. Однако, наибольшие возможности для изменения в нужную сторону свойств предоставляет прививка тех или иных химических соединений в результате разнообразных реакций с участием реакционных центров поверхности [1].

К настоящему времени достаточно хорошо изучены процессы химического модифицирования поверхности высокодисперсных кремнеземов, что позволило значительно расширить область их практического применения [2]. В то же время работ по исследованию подобных реакций на поверхности диоксида титана практически нет. В работе [3] исследована модификация поверхности диоксида титана, полученного пирогенным способом парами триметилхлорсилана и гексаметилдисилоксана, с последующим изучением устойчивости модифицированной поверхности к воздействию паров воды. Была установлена высокая гидролитическая устойчивость привитых групп. В статье [4] сообщается о модификации поверхности диоксида титана 1,1'-динафтоил-2,2'-дионом с дальнейшим его применением для изготовления солнечных элементов.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В настоящей работе была исследована модификация дегидратированной поверхности нанокристаллического диоксида титана. Модификацию проводили моно- и дихлорсиланами в толуоле при нагреве и обработке ультразвуком.

Исходными компонентами были диоксид титана, синтезированный гидротермальным методом по методике [5]; триметилхлорсилан (ТМХС); метилфенилдихлорсилан (МФДХС) и толуол (очищали перегонкой).

ИК-спектры снимали на спектрометре TEN-SOR-37 фирмы Bruker в диапазоне $4700\text{--}600\text{ см}^{-1}$, скорость сканирования — $8\text{ см}^{-1}/\text{с}$. Образцы готовили в виде таблеток с KBr.

Рентгеноструктурные исследования проводили на автоматическом дифрактометре ДРОН-4-07.

Поверхность диоксида титана изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6060 LA (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 30 кВ в режиме и детектором вторичных электронов. На поверхность образцов в вакууме наносился тонкий однородный слой золота для получения более контрастного изображения и предотвращения накопления поверхностного заряда при сканировании электронным пучком.

Диспергирование ультразвуком выполняли на диспергаторе УЗДН-1 при частоте 22 кГц.

Как показали рентгеноструктурные исследования, кристаллиты исходного нанокристаллического диоксида титана, рассчитанные по методу Метьюза, имеют решетку анатаза с размером около 17 нм (рис. 1). Воздействие ультразвуком на дисперсию анатаза в воде приводит к увеличению

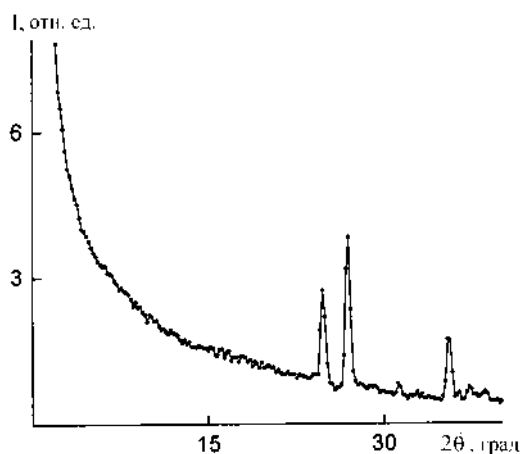


Рис. 1. Широкоугольная рентгеновская дифрактограмма TiO_2 .

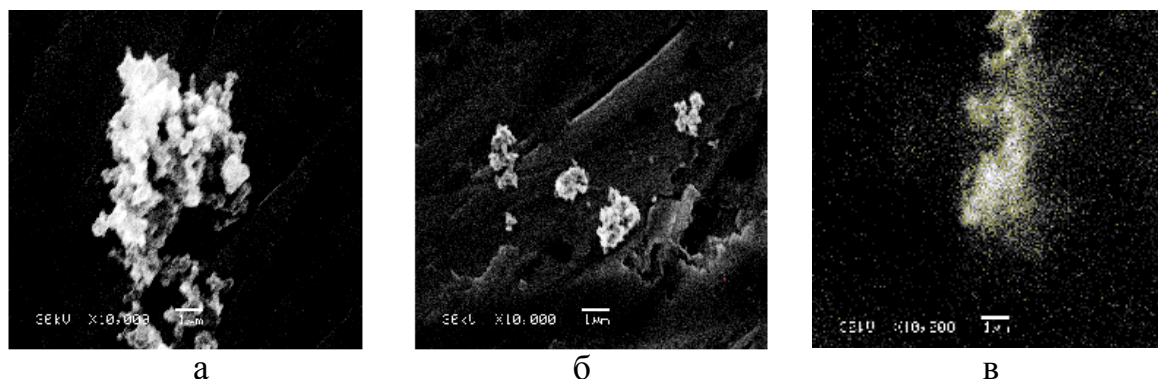


Рис. 2. Микрофотографии диоксида титана, полученные сканирующей электронной микроскопией: исходный TiO_2 (а); дисперсия TiO_2 , обработанная ультразвуком (б); TiO_2 , модифицированный МФДХС с обработкой ультразвуком (в).

вязкости системы в 5 раз, при этом возрастает время оседания частиц диоксида титана в воде. Вероятно, что увеличение вязкости дисперсии происходит за счет разрушения агломератов диоксида титана. Это подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии (рис. 2, а,б). При сравнении микрофотографий а и б видно исчезновение крупных агломератов. В то же время, согласно данным рентгеноструктурного анализа, размер кристаллитов не изменяется.

Для проведения модификации поверхности диоксида титана хлорсиланами исходную дисперсию диоксида титана в воде высушивали, и полученный порошок прокаливали в сушильном шкафу в течение 2 ч при 150°C . Согласно литературным данным [6], этого достаточно для полного удаления адсорбционного слоя воды, находящегося на поверхности диоксида титана. Это подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. 3). На ИК-спектре присутствует только размытый сигнал,

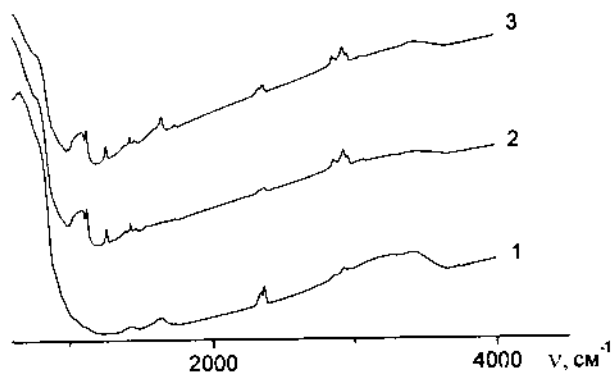


Рис. 3. ИК-спектры диоксида титана: дегидратированный TiO_2 (1); TiO_2 , модифицированный ТМХС (2) и МФДХС (3).

Зависимость массы привитых силанов от условий модификации

Хлорсилан	τ , ч	d , мин	Δm , %
ТМХС	1	—	1.07
ТМХС	2	—	1.29
ТМХС	3	—	1.51
ТМХС	4	—	1.52
МФДХС	3	—	2.43
МФДХС	3	20	2.93
МФДХС	3	40	3.20
МФДХС	3	50	3.21

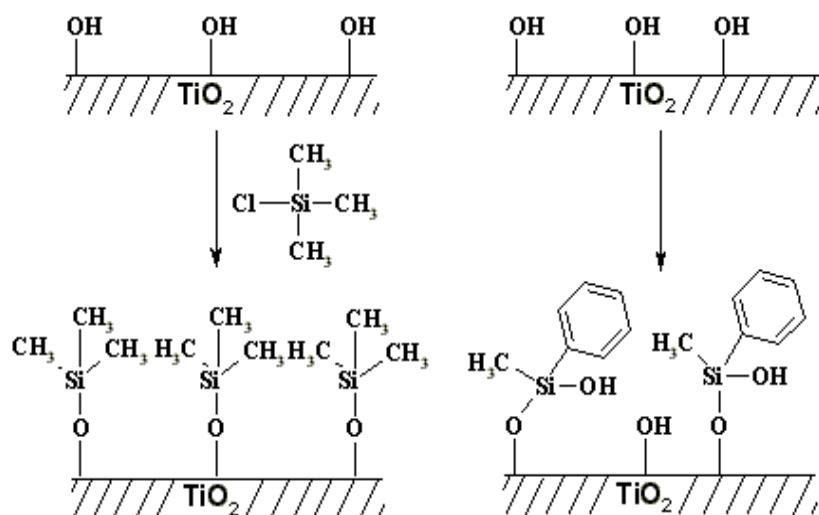
Примечание. τ — время модификации, d — диспергирование.

соответствующий группе Ti-O .

Модификацию поверхности диоксида титана проводили в кипящем толуоле с обратным холодильником в течение 3 ч. Для моделирования процесса взаимодействия ОН-групп диоксида титана с Сl-группами силоксанов был выбран триметилхлорсилан. Было установлено, что после 3 ч кипячения в толуоле масса привитого на поверхность триметилхлорсилана перестает увеличиваться. Прирост массы (Δm) отфильтрованного и высушенного до постоянного веса порошка составляет 1.51 % (таблица). На ИК-спектре появляется малоинтенсивный пик 2940 см^{-1} , соответствующий колебаниям CH_3 -группы и 1260 см^{-1} , отвечающий сигналу группировок Ti-O-Si .

Модификацию поверхности хлорсиланами можно представить схемой, приведенной ниже.

Замена триметилхлорсилана на метилфенил-



дихлорсилан приводит к тому, что на ИК-спектре конечного продукта появляется полоса 1600 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям C=C-групп бензольного кольца. При этом прирост массы модифицированного диоксида титана составляет 2.43 %. Предварительная обработка ультразвуком реакционной смеси приводит к росту привитого метилфенилсилана до 3.20 %, что, вероятно, является следствием разрушения конгломератов диоксида титана и соответствующего увеличения удельной поверхности. Прирост массы свя-

зан с тем, что ультразвуком разбиваются агломераты кристаллитов диоксида титана и возрастает удельная поверхность TiO₂.

Исследование модифицированного диоксида титана сканирующей электронной микроскопией показало, что кристаллиты становятся размытыми, в отличие от четкого изображения исходного диоксида титана (рис. 2, в). Этот эффект, по-видимому, связан с наличием поверхностного слоя за счет привитых на поверхности силоксановых звеньев, который отражает иной характер взаимодействия с электронным пучком и вызывает его допол-

нительные искажения. Также было обнаружено, что у модифицированного диоксида титана, находящегося в дисперсии, при высушивании практически не меняются размеры агломератов, тогда как чистый анатаз при выделении из дисперсии вновь образует агломераты. Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о том, что модификация поверхности анатаза силоксановыми мономерами позволяет противодействовать агломерации наночастиц диоксида титана.

РЕЗЮМЕ. Проведено модифікацію поверхні нанокристалічного діоксиду титану, одержаного гідротермальним способом хлорсиланами. Виникнення поверхневого шару прищеплених силоксанів доведено методами ІЧ-спектроскопії і скануючої електронної мікроскопії.

SUMMARY. Surface modification of hydrothermal synthesized nanocrystalline titanium dioxide was carried out by chlorosilanes. Formation of siloxane-based surface layer has been confirmed via infrared spectroscopy and scanning electron microscopy analysis.

1. Тертых В.А. // Кремнеземы в медицине и биологии. Сб. научн. тр. под ред. акад. А.А. Чуйко. -1993. -С. 41—51.
2. Басюк В.А. // Кремнеземы в медицине и биологии. Сб. научн. тр. под ред. акад. А.А. Чуйко. -1993. -С. 185—206.
3. Яцок .С.П., Брей В.В., Чуйко А.А. // Журн. физ. химии. -1988. -**62**, № 7. -С. 1940—1944.
4. Ikeda S., Abe C., Torimoto T., Ohtani B. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. -2003. -**160**, № 1. -P. 61—67.
5. Коленко Ю.В., Бурухин А.А., Чурагулов Б.Р. // Журн. неорганической химии. -2002. -**47**, № 11. -С. 1755—1762.
6. Nosaka A.Y., Nosaka Y. // Bul. Chem. Soc. Jpn. -2005. -**78**. -P. 1559—1607.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев
Институт ботаники им. Н.Г. Холодного
НАН Украины, Киев

Поступила 03.03.2008,
повторно — 14.07.2010