

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 1

Том 75
январь
2009

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- СЕЙФУЛЛІНА І.І., МАРЦИНКО О.Е., МИНАЧЕВА Л.Х., ПЕСАРОГЛО А.Г., СЕРГІЄНКО В.С. Синтез, структура і перспективи застосування нових координаційних сполук германію (IV) з гідроксикарбоновими кислотами 3
- ГЕРАСИМЧУК А.І., ЖЕЛІЗНОВА Л.І., МАЗУРЕНКО Є.О. Синтез та квантово-хімічне дослідження комплексоутворення біметальних комплексів Al (III), Cr (III), Fe (III) з ацетилацетоном і оцтовою кислотою 9
- МИРНА Т.А., ТОКМЕНКО І.І., ЯРЕМЧУК Г.Г., ПОНОМАРЕНКО О.А. Синтез, будова і деякі властивості ізовалератів 3d-перехідних металів 16
- СОЛОПАН С.О., В'ЮНОВ О.І., БІЛОУС А.Г. Синтез, будова та електрофізичні властивості багатошарових композиційних структур на основі $Ba_{1-x}Y_xTiO_3$ та $(La,Sr)MnO_3$ 19
- ЖУРАВЛІОВ І.З., РАНДАРЕВИЧ Л.С., СТІЛКО В.В., ПАТРИЛЯК Н.М., ШАПОШНИКОВА Т.А. Структурно-сорбційні властивості термічно модифікованих шарових подвійних гідроксидів Mg-Fe (III) 23
- ТРИФОНОВА М.Ю., БОНДАРЕНКО С.В., ТАРАСЕВИЧ Ю.І. Дослідження бінарних сумішей поверхнево-активних речовин різної природи 28
- КАЛУГІН В.Д., БЕШЕНЦЕВА О.А. Аналіз кінетичних та енергетичних факторів під час відновлення металів у гідродинамічному режимі 33
- СЕМКО Л.С., ГОРБИК П.П., ДУБРОВІН І.В., СІРЕНКО О.Г., АБРАМОВ М.В., УСОВ Д.Г., ОРАНЬСКА О.І. Одержання та дослідження шаруватих наноккомпозитів магнетит—діоксид кремнію 37

Електрохімія

- СТЕЗЕРЯНСЬКИЙ Е.А., ГУРЬЯНОВА-ДОСКОЧ І.О., ОМЕЛЬЧУК А.О. Електрохімічне відновлення тіосульфатних комплексів срібла при надлишку ліганду 43
- СОЛОВІЙОВ В.В., ЧЕРНЕНКО Л.О. Моделювання впливу катіонного складу розплава на структурні особливості електрохімічно активних частинок 47

Аналітична хімія

- ЖЕЛТВАЙ І.І., АНТОНОВИЧ В.П., ЖЕЛТВАЙ О.І. Про форму градувальних графіків при фотометричному визначенні лігандів у вигляді комплексних сполук 53
- ПИСАРЕВА Н.С., ЗУЙ М.Ф., ПИСАРЕВ С.О., ЗАЙЦЕВ В.М. Мікрохвильова мінералізація в аналізі харчових продуктів на вміст йоду за реакцією Сендела—Кольтгофа 58

Хімія високомолекулярних сполук

- ГРЕСЬ О.В., ГОЛОВАНЬ С.В., ЛЕБЕДІВ Є.В., МАТЮШОВ В.Ф. Акрилатні дисперсії срібла і композиційні полімерні матеріали на їхній основі 63
- ЯЩЕНКО Л.М., ШУМСЬКИЙ В.Ф., ГЕТМАНЧУК І.П., ТОДОСІЙЧУК Т.Т. Реологічні закономірності процесу гелеутворення при отвердженні епоксиретанового олігомеру 67

Содержание

Неорганическая и физическая химия

СЕЙФУЛЛИНА И.И., МАРЦИНКО Е.Э., МИНАЧЕВА Л.Х., ПЕСАРОГЛО А.Г., СЕРГИЕНКО В.С. Синтез, структура и перспективы применения новых координационных соединений германия (IV) с гидроксикарбоновыми кислотами	3
ГЕРАСИМЧУК А.И., ЖЕЛЕЗНОВА Л.И., МАЗУРЕНКО Е.А. Синтез и квантово-химическое исследование комплексообразования биметалльных комплексов Al (III), Cr (III), Fe (III) с ацетилацетоном и уксусной кислотой	9
МИРНАЯ Т.А., ТОКМЕНКО И.И., ЯРЕМЧУК Г.Г., ПОНОМАРЕНКО А.А. Синтез, строение и некоторые свойства изовалератов 3d-переходных металлов	16
СОЛОПАН С.А., ВЫЮНОВ О.И., БЕЛОУС А.Г. Синтез, строение и электрофизические свойства многослойных композиционных структур на основе $Ba_{1-x}Y_xTiO_3$ и $(La,Sr)MnO_3$	19
ЖУРАВЛЕВ И.З., РАНДАРЕВИЧ Л.С., СТРЕЛКО В.В., ПАТРИЛЯК Н.М., ШАПОШНИКОВА Т.А. Структурно-сорбционные свойства термически модифицированных слоистых двойных гидроксидов Mg-Fe (III)	23
ТРИФОНОВА М.Ю., БОНДАРЕНКО С.В., ТАРАСЕВИЧ Ю.И. Исследование бинарных смесей поверхностно-активных веществ различной природы	28
КАЛУГИН В.Д., БЕШЕНЦЕВА О.А. Анализ кинетических и энергетических факторов при восстановлении металлов в гидродинамическом режиме	33
СЕМКО Л.С., ГОРБИК П.П., ДУБРОВИН И.В., СИРЕНКО Е.Г., АБРАМОВ Н.В., УСОВ Д.Г., ОРАНСКАЯ Е.И. Получение и исследование слоистых нанокомпозитов магнетит—диоксид кремния	37

Электрохимия

СТЕЗЕРЯНСКИЙ Э.А., ГУРЬЯНОВА-ДОСКОЧ И.А., ОМЕЛЬЧУК А.А. Электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра при избытке лиганда	43
СОЛОВЬЕВ В.В., ЧЕРНЕНКО Л.А. Моделирование влияния катионного состава расплава на структурные особенности электрохимически активных частиц	47

Аналитическая химия

ЖЕЛТВАЙ И.И., АНТОНОВИЧ В.П., ЖЕЛТВАЙ О.И. О форме градуировочных графиков при фотометрическом определении лигандов в виде комплексных соединений	53
ПИСАРЕВА Н.Е., ЗУЙ М.Ф., ПИСАРЕВ Е.А., ЗАЙЦЕВ В.Н. Микроволновая минерализация при анализе пищевых продуктов на содержание иода по реакции Сендела–Кольтгофа	58

Химия высокомолекулярных соединений

ГРЕСЬ Е.В., ГОЛОВАНЬ С.В., ЛЕБЕДЕВ Е.В., МАТЮШОВ В.Ф. Акрилатные дисперсии серебра и композиционные полимерные материалы на их основе	63
ЯЩЕНКО Л.Н., ШУМСКИЙ В.Ф., ГЕТМАНЧУК И.П., ТОДОСИЙЧУК Т.Т. Реологические закономерности процесса гелеобразования при отверждении эпоксиуретанового олигомера	67

Contents № 1

Inorganic and Physical Chemistry

SEIFULLINA I.I., MARTSINKO Ye.E., MINACHEVA L.Kh., PESAROGLO A.G., SERGIENKO V.S. Synthesis, structure and prospects for the use of new coordination compounds of germanium (IV) with hydroxy carboxylic acids	3
GERASYMCHUK A.I., ZHELEZNOVA L.I., MAZURENKO Ye.A. Synthesis and quantum-chemical study of bimetal Al (III), Cr (III), Fe (III) complex formation with acetylacetone and acetic acid	9
MIRNAYA T.A., TOKMENKO I.I., YAREMCHUK G.G., PONOMARENKO A.A. Synthesis, structure and some properties of 3d-transition metals isovalerates	16
SOLOPAN S.A., VJUNOV O.I., BELOUS A.G. Synthesis, structure and electrophysical properties of multilayered composite structures based on $Ba_{1-x}Y_xTiO_3$ and $(La,Sr)MnO_3$	19
ZURAVLEV I.Z., RANDAREVICH L.S., STRELKO V.V., PATRYLJAK N.M., SHAPOSHNIKOVA T.O. Structural and sorptive properties of thermally modified layered double Mg—Fe (III) hydroxides	23
TRIFONOVA M.Yu., BONDARENKO S.V., TARASEVICH Yu.I. Studies of binary mixtures of surfactants of different nature	28
KALUGIN V.D., BESHENTSEVA O.A. Analysis of kinetic and power factors in chemical reduction of metals in the hydrodynamic mode	33
SEMKO L.S., GORBYK P.P., DUBROVIN I.V., SIRENKO E.G., ABRAMOV N.V., USOV D.G., ORANSKAYA E.I. Synthesis and studies of layered nanocomposites magnetite—silicon dioxide	37

Electrochemistry

STEZERYANSKII E.A., GUR'YANOVA-DOSKOCH I. A., OMEL'CHUK A.A. Electrochemical reduction of the silver thiosulfate complexes under ligand excess	43
SOLOVIEV V.V., CHERNENKO L.A. Design of influencing of the cation composition fusion on the structural features ERP at the electronic transfer simultaneous and sequential	47

Analytical Chemistry

ZSELTVAY I.I., ANTONOVICH V.P., ZHELTVAY O.I. On the calibration curve shape at the photometric determination of ligands as a complex compounds	53
PYSAREVA N.Ye., ZUJ M.F., PYSAREV Ye.O., ZAITSEV V.M. Determination of total iodine content in food products using microwave sample preparation by Sandell–Kolthoff reaction	58

Chemistry of High-Molecular Compounds

GRES' O.V., GOLOVAN' S.V., LEBEDEV Ye.V., MATJUSHOV V.F. Acrylic dispersions of silver and compositionals polymeric materials for their basis	63
YASHCHENKO L.N., SHUMSKII V.F., GETMANCHUK I.P., TODOSIICHUK T.T. Rheological laws governing the gelation process in the solidification of epoxy urethane oligomer	67

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

УДК 541.49:546.289

И.И. Сейфуллина, Е.Э. Марцинко, Л.Х. Миначева, А.Г. Песарогло, В.С. Сергиенко

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГЕРМАНИЯ (IV) С ГИДРОКСИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Представлены результаты исследования комплексообразования германия (IV) с гидроксикарбонowymi кислотами (винной H_4Tart , лимонной H_4Cit , яблочной H_3Mal). Синтезирован ряд комплексов состава $(HA)_2[Ge(HCit)_2] \cdot nH_2O$ ($n=0-3$), $(HA)_2[Ge(Mal)_2] \cdot H_2O$, $(HA)_2[Ge_2(\mu-Tart)_2(OH)_2] \cdot nH_2O$ ($n=2-4$), где А — никотиновая кислота (Nic), никотинамид (Nad), дифенилгуанидин (Dphg), цитозин (Ctz), гидразид изоникотиновой кислоты (Ind), диантипирилметан (Dam), пирацетам (Pam). Обнаружены структурные особенности комплексных анионов. Проведено сравнение строения германийсодержащего аниона новых комплексов с ранее изученными.

Настоящая работа посвящена очередному этапу систематического исследования комплексообразования германия (IV) с многоосновными полидентатными хелатирующими органическими кислотами, большинство из которых, как и сам германий, биологически активные и характеризуются многочисленными полезными для практики свойствами. Планировалось установить закономерности образования определенных типов координационных соединений германия с лимонной, яблочной и винной кислотами; выявить в сравнении с комплексонатами их структурные особенности; определить перспективы применения.

Ранее [1—6] нами было всесторонне изучено комплексообразование с аминополикарбонowymi кислотами. На рис. 1, а на примере их типичного представителя — диэтилентриаминпентауксусной кислоты (H_5Dtpa) продемонстрированы координационные соединения, полученные в результате взаимодействия диоксида германия с H_5Dtpa в водном растворе: это комплексная кислота, более сильная, чем исходная, и ее соли, а также катион-анионные и гетероядерные комплексы.

Аналогичное исследование было проведено и с оксиэтилидендифосфоновой кислотой (H_4Oedph) [7—9]. На рис. 1, б приведен перечень синте-

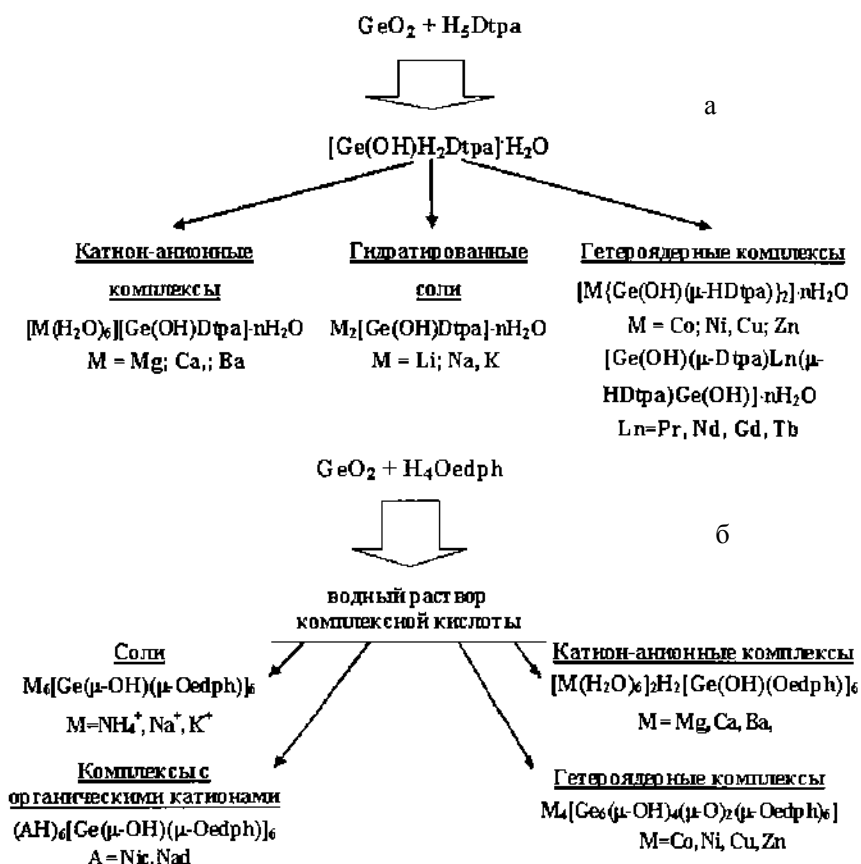


Рис. 1. Соединения германия (IV) на основе диэтилентриаминпентауксусной (а) и оксиэтилидендифосфоновой (б) кислот.

© И.И. Сейфуллина, Е.Э. Марцинко, Л.Х. Миначева, А.Г. Песарогло, В.С. Сергиенко, 2009

зированных комплексов на ее основе. По сравнению с диэтилентриаминпентаацетатами германия обращают на себя внимание следующие различия: отсутствие кристаллизации в случае комплексной кислоты; образование на ее основе, по-

мимо характерных для H_5Dtpa комплексов, еще и кристаллических соединений с органическим катионом; различная структура комплексных германийсодержащих анионов: мооядерный в комплексе с H_5Dtpa и гексаядерный в комплексе с H_4Oedph (рис. 2).

Представлялось целесообразным продлить ряд изучаемых лигандов, в частности за счет гидроксикарбоновых кислот, молекулы которых подобно H_4Oedph содержат гидроксо- и карбоксигруппы как комплексоны. В первую очередь были выбраны наиболее широко применяемые в пищевой, фармацевтической промышленности и медицине лимонная, яблочная и винная кислоты природного происхождения, различающиеся по числу функциональных групп, а также ряд вторичных лигандов.

Такой выбор был оправдан не только с теоретической точки зрения, но также и потому, что синтезированные нами комплексы германия с H_4Oedph характеризуются широким спектром биологической активности [9—13], а композиции гидроксикарбоновых кислот и соединений германия весьма эффективны как анальгетики и добавки для обогащения меда и воска в косметологии и медицине [14]. В таблице приведены исходные реагенты и их формулы.

Факт существования в водном растворе устойчивых комплексов германия (IV) с винной, лимонной и яблочной кислотами был доказан достаточно давно, но получить их в твердом виде не удавалось [15]. В настоящей работе для выделения высокорастворимых, некристаллизующихся комплексов германия (IV) выбран путь поэтапного взаимодействия вначале GeO_2 с указанными гидроксикарбоновыми кислотами, а затем введение в реакционную систему внешнего лиганда. Результаты исследования подтвердили ценность такого подхода.

Полученные комплексы охарактеризованы совокупностью физико-химических методов исследования. Изучен их состав — Ge : лимонная кислота

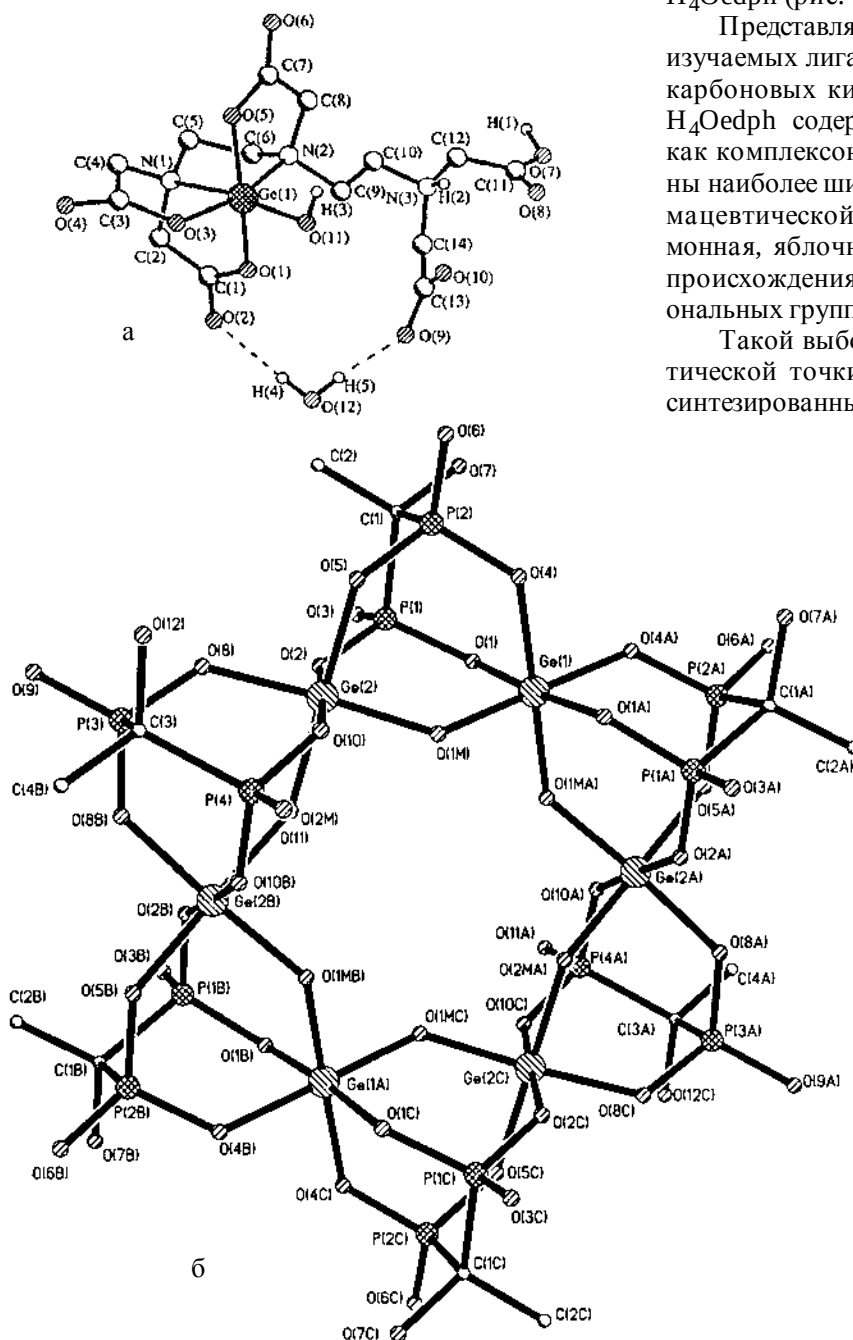


Рис. 2. Кристаллические структуры $H_2[Ge(OH)Dtpa] \cdot H_2O$ (a) и гексаядерного аниона в $[HNi_6[Ge(\mu-OH)(\mu-Oedph)]_6] \cdot 12H_2O$ (б).

Исходные реагенты и их формулы

Лимонная кислота (H ₄ Citr)		Цитозин (Ctz)	
Яблочная кислота (H ₃ Mal)		Гидразид изоникотиновой кислоты (Ind)	
D-винная кислота (H ₄ Tart)		Диантипирилметан (Dam)	
Никотиновая кисло (Nic)		Пирацетам (Pam)	
Никотинамид (Nad)			
Дифенилгуанидин (Dphg)			

: {Nic(I), Nad(II), Dam(III), Pam(IV), Ctz(V), Ind (VI), Dphg (VII)} = 1:2:2; Ge : яблочная кислота : {Nic(VIII), Nad (IX), Dphg(X)} = 1:2:2. По результатам рент-генофазового анализа все комплексы кристаллические, их дифрактограммы характеризуются собственным набором межплоскостных расстояний. Термогравиметрически был определен гидратный состав полученных комплексов: соединения I и II содержат 3 молекулы кристаллизационной во-ды, III–V — 2, VII–X — 1, а комплекс VI — безводный. Термолиз комплексов протекает однотипно: в интервале температур от 70 — 150 °C происходит дегидратация, за исключением комплекса с Ind. При температуре выше 230 °C начинается деструкция соединений.

Присутствие в ИК-спектрах всех соединений с лимонной кислотой полос валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1720 см⁻¹, $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$ 1680 см⁻¹, $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O})$ 1350 см⁻¹, а также $\nu(\text{Ge}-\text{O})$ 680 см⁻¹ однозначно свидетельствует о наличии в молекулах этих комплексов свободных и связанных с германием карбоксильных групп.

В отличие от цитратных, в ИК-спектрах комплексов с яблочной кислотой исчезает полоса валентных колебаний карбонила, то есть все карбоксильные группы связываются с комплексообразователем. Образование соединений с внешнесферны-

ми лигандами происходит за счет протонирования атома азота. Например, в комплексах I, II, VI происходит протонирование азота гетероцикла, об этом свидетельствует повышение на 20—30 см⁻¹ частот $\nu(\text{CN})$ кольца в комплексе по сравнению с лигандом.

Окончательный вывод о структуре образующихся комплексов был сделан на основании полного рентгеноструктурного анализа бисцитратогерманатного комплекса с никотиновой кислотой I (рис. 3) [16]. Структурные единицы кристалла — комплексные анионы, катионы никотиновой кислоты и кристаллизационные молекулы воды. В мономерном комплексном анионе атом Ge координирован по вершинам несколько искаженного октаэдра тремя парами атомов кислорода трех сортов от двух тридентатно-хелатных лигандов — гидроксильными (O(3), O(10)), α -карбоксилатными (O(1), O(8)) и β -карбоксилатными (O(4), O(11)). Вторая — протонированная — β -ветвь CCO_2H каждого из двух лигандов в координации с атомом Ge не участвует. При координации замыкаются по два шести- и пятичленных хелатных цикла. Оба шестичленных металлоцикла имеют конформацию софы, а оба пятичленных — конформацию конверта. Связи Ge–O (гидроксил) существенно короче, чем связи Ge–O (карбоксилат), причем послед-

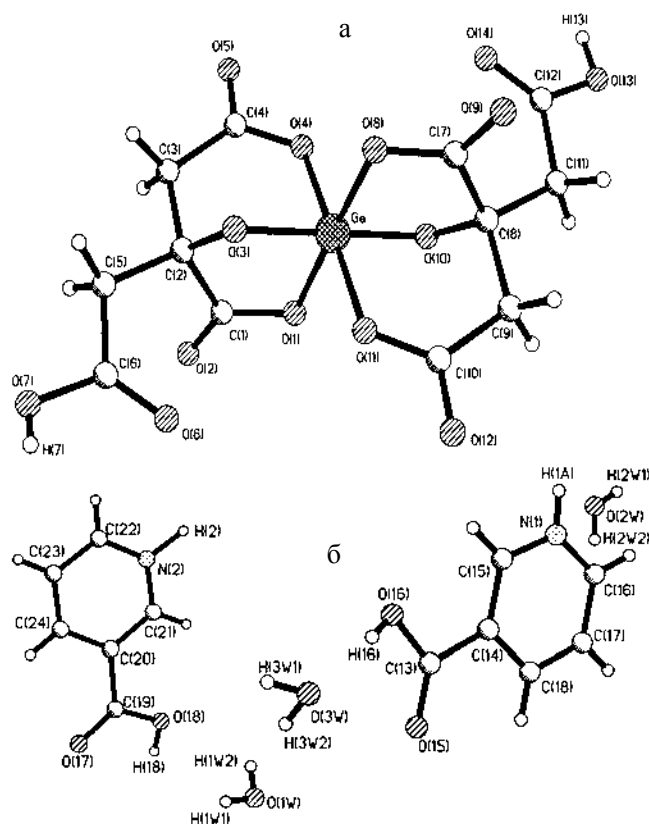
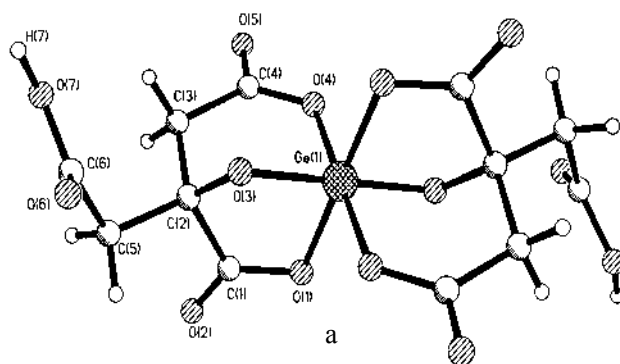


Рис. 3. Структура комплексного аниона $[\text{Ge}(\text{HCit})_2]^{2-}$ (а) и двух кристаллографически независимых катионов HNic^+ с молекулами воды (б) в комплексе I.

ние для α -ветви короче, чем для β -ветви.

Для того чтобы проследить влияние внешнего лиганда на строение комплексного соединения была изучена структура подобного комплекса с дифенилгуанидином VII (рис. 4) [17]. Оказалось, что строение его комплексного аниона сход-



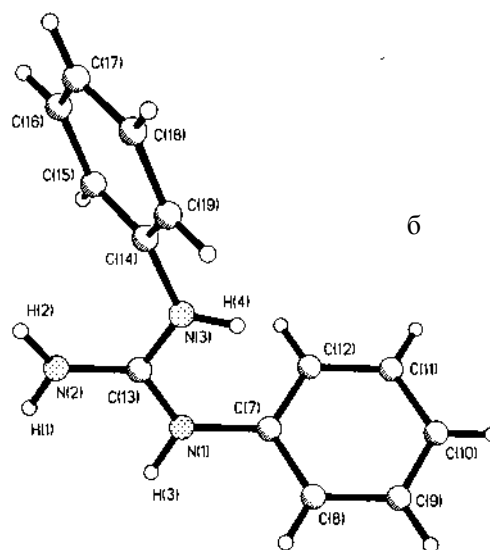
но со структурой рассмотренного выше комплекса.

Основное различие в строении комплексных анионов — расположение фрагмента $\text{C}(5)\text{C}(6)\text{O}(6)\text{O}(7)\text{H}(7)$ относительно связи $\text{C}(2)\text{—C}(5)$. Таким образом, фрагмент $\text{C}(5)\text{C}(6)\text{O}(6)\text{O}(7)\text{H}(7)$ в VII находится к связи $\text{C}(2)\text{—C}(3)$ в гош-, а в комплексе I — в транс-положении, следовательно, при замене внешнесферного органического катиона координационное число Ge (IV), равное шести, сохраняется, но происходят тонкие изменения в структуре бисцитратогерманатного аниона.

Существенное различие структур I и VII заключается в том, что более сильное связывание координированного лиганда с Dphg по сравнению с Nic ослабляет влияние молекул кристаллизационной воды. Уменьшается их число, и в структуре VII в отличие от I они не участвуют в образовании межмолекулярных водородных связей. При этом существенно меняется кристаллическая структура всего комплекса. Последнее особенно интересно с точки зрения специфики формирования определенных супрамолекулярных систем заданного строения и функциональности (рис. 5).

Синтезированным соединениям соответствуют молекулярные формулы $(\text{HA})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}=\text{Nic}$, $n=3$ (I); Nad , $n=3$ (II); Dam , $n=2$ (III); Pam , $n=3$ (IV); Ctz , $n=2$ (V); Ind , $n=0$ (VI); Dphg , $n=1$ (VII)) и $(\text{HA})_2[\text{Ge}(\text{Mal})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}=\text{Nic}$ (VIII); Nad , (IX); Dphg (X)).

Неожиданный результат был получен нами при изучении комплексообразования германия с



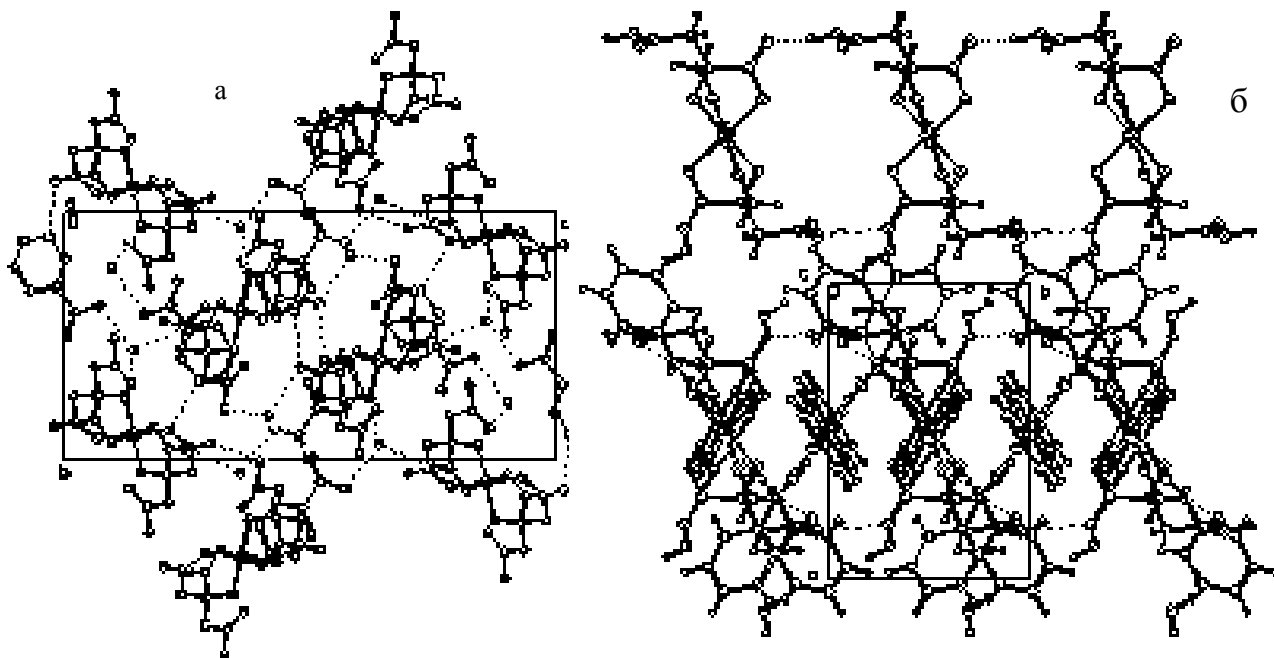


Рис. 5. Упаковка молекул в кристаллах комплексов I (a) и VII (б).

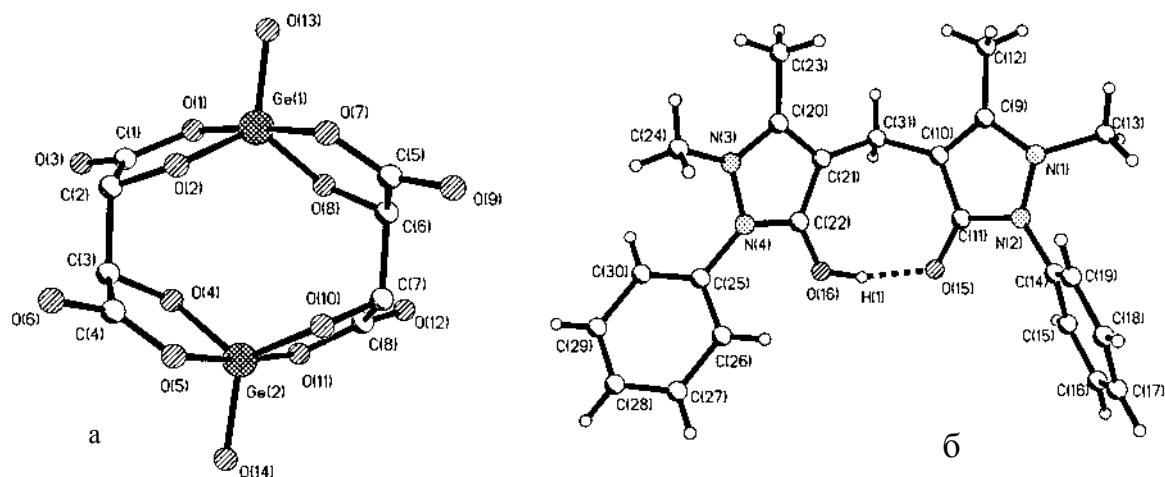


Рис. 6. Кристаллическая структура комплексного аниона $[\text{Ge}_2\text{Tart}_2(\text{OH})_2]^-$ (a) и катиона HDam^+ (б) в комплексе XIV.

D-винной кислотой. Оказалось, что независимо от исходного мольного соотношения компонентов реализуются комплексы состава $\text{Ge} : \text{винная кислота} : \{\text{Nic}(\text{XI}), \text{Nad}(\text{XII}), \text{Dphg}(\text{XIII}), \text{Dam}(\text{XIV}), \text{Pam}(\text{XV})\} = 1:1:1$. Их дегидратация происходит в интервале температур 80—140 °C; затем — деструкция, выгорание органической части молекулы и образование конечного продукта — диоксида германия.

В результате сравнительного анализа ИК-

спектров винной кислоты и соответствующих комплексов было обнаружено, что в спектрах комплексов исчезает полоса $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1738 \text{ см}^{-1}$ и появляются новые полосы, характерные для COO -групп, $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}) = 1670 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}) = 1331 \text{ см}^{-1}$ и валентных колебаний связи $\text{Ge}-\text{O}$ при 698 см^{-1} . Наряду с этим была обнаружена полоса, ответственная за колебания связи $\text{Ge}-\text{O}-\text{H}$ (858 см^{-1}), свидетельствующая о том, что германий входит в состав комплекса в гидролизованной форме.

Характер полосы поглощения $\nu(\text{OH})$ меняется при переходе от ИК-спектра винной кислоты (широкая) к ИК-спектру комплекса (узкая). Однако при этом зафиксировать изменение частоты колебаний этой группы не удалось, что, по-видимому, объясняется наличием разветвленной системы водородных связей в молекуле комплекса.

В результате РСА кристалла комплекса было обнаружено (рис. 6, а) [18], что нами впервые получены биядерные внутрикомплексные соединения с нехарактерным для четырехвалентного германия координационным числом, равным пяти.

В комплексном анионе две полностью депротонированные молекулы винной кислоты Tart^{4-} выполняют роль мостика между двумя атомами германия. Каждый атом Ge связан с двумя карбоксильными и двумя гидроксильными атомами кислорода двух кристаллографически независимых лигандов Tart^{4-} с асимметрическими центрами C(2), C(3), C(6), C(7) конфигурации R, то есть оба Tart^{4-} являются D-изомерами. Наличие двух Tart^{4-} с одинаковой конфигурацией асимметричных атомов углерода объясняет отсутствие центра инверсии в псевдоцентросимметричном димере. Координация каждого атома Ge дополняется до тригонально-бипирамидальной (ТБ) атомом О гидроксолиганда. В экваториальных позициях ТБ атома Ge (1) находятся атомы O(2), O(8) и O(13), полиэдра Ge (2) — атомы O(4), O(10), O(14) (углы $\text{O}_{\text{экв}}\text{Ge}(1)\text{O}_{\text{экв}}$ и $\text{O}_{\text{экв}}\text{Ge}(2)\text{O}_{\text{экв}}$). Аксиальные позиции ТБ заняты атомами O(1), O(7) (полиэдр Ge(1)) и атомами O(5), O(11) (полиэдр Ge(2)).

В комплексном анионе присутствуют 4 практически плоских пятичленных металлоцикла: $\text{Ge}(1)\text{O}(1)\text{O}(2)\text{C}(1)\text{C}(2)$ (1), $\text{Ge}(1)\text{O}(7)\text{O}(8)\text{C}(5)\text{C}(6)$ (2), $\text{Ge}(2)\text{O}(4)\text{O}(5)\text{C}(3)\text{C}(4)$ (3), $\text{Ge}(2)\text{O}(10)\text{O}(11)\text{C}(7)\text{C}(8)$ (4). По сравнению с уже рассмотренными, внешнесферные катионы (рис. 6, б) этого комплекса представляют собой молекулы, протонированные не по азоту, а по одному из карбонильных атомов кислорода, что сопровождается образованием прочной внутримолекулярной водородной связи. Оба катиона характеризуются цис-конформацией с расположением карбонильных групп по одну сторону плоскости центрального фрагмента C(10)–C(31)–C(21).

По результатам совокупности физико-химических методов исследования соединениям на основе винной кислоты соответствуют молекулярные формулы $(\text{HA})_2[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Nic}$, $n=2$ (XI); Nad , $n=2$ (XII); Dphg , $n=2$ (XIII);

Dam , $n=4$ (XIV); Pam , $n=4$ (XV)).

Проведено испытание антирадиационной активности бисцитратогерманата с никотинамидом (II). Установлено, что комплекс II восстанавливает состав крови крыс после облучения, в некоторых случаях практически до нормы, его радиозащитное влияние более эффективно по сравнению с аналогом. Изучена также церебропротекторная активность соединений I, II, VIII, IX, XI, XII. На способ фармакологической коррекции закрытой черепно-мозговой травмы с помощью комплекса XI был получен патент [19]. Этот комплекс активно снижает уровень пептидов в сыворотке крови и конечных продуктов перекисления липидов в нервной ткани по сравнению с другими комплексами и пиратацетамом.

В итоге нам удалось обнаружить различия в составе и структуре изученных комплексов:

- мольное соотношение $\text{Ge} : \{\text{H}_5\text{Dtpa}, \text{H}_4\text{Oedph}, \text{H}_4\text{Tart}\} = 1:1$, что характерно для комплексов, и только в комплексе с H_4Citl 1:2, с вакантной карбоксильной группой;

- комплексообразующая форма $\text{Ge}(\text{OH})^{3+}$ в этих же трех комплексах, полученных в кислой среде, в цитратном Ge^{4+} (особенность по сравнению со всеми изученными кислотами);

- полиэдр германия в комплексах с H_5Dtpa , H_4Oedph и H_4Citl — октаэдр и тригональная бипирамида с H_4Tart (первый случай среди комплексных германиевых кислот);

- комплексы с H_5Dtpa и H_4Citl — мооядерные, а с H_4Oedph и H_4Tart — полиядерные, при этом OH-группа в комплексе с H_4Tart не является мостиковой, хотя для гидроксикарбоновых кислот наряду с мостиковыми лигандами характерно образование полиядерных комплексов за счет гидроксостиков.

Общим для всех комплексов является образование супрамолекулярных ансамблей.

Таким образом, можно заключить, что решающую роль в формировании комплекса определенной структуры играет специфика строения конкретного лиганда. Следует отметить, что синтезированные соединения представляют интерес с точки зрения дальнейших испытаний их биологической активности с целью создания новых лекарственных препаратов.

РЕЗЮМЕ. Наведено результати дослідження комплексоутворення германію (IV) з гідроксикарбоновими кислотами (тартратною H_4Tart , цитратною H_4Citl , яб-

лучною H_3Mal). Синтезовано ряд комплексів складу $(HA)_2[Ge(HCit)_2] \cdot nH_2O$ ($n=0-3$), $(HA)_2[Ge(Mal)_2] \cdot H_2O$, $(HA)_2[Ge_2(\mu-Tart)_2(OH)_2] \cdot nH_2O$ ($n=2-4$), де А — нікотинова кислота (Nic), нікотинамід (Nad), дифенілгуанідин (Dphg), цитозин (Ctz), гідразид ізонікотинової кислоти (Ind), діантипірилметан (Dam), пірацетам (Pam). Знайдено структурні особливості комплексних аніонів. Проведено порівняння будови германійвмісного аніону нових комплексів з тими, що вивчалися раніше.

SUMMARY. The results of investigation of germanium (IV) complexation with oxyacids (tartaric H_4Tart , citric H_4Cit , malic H_3Mal) are presented. The series of complexes of composition $(HA)_2[Ge(HCit)_2] \cdot nH_2O$ ($n=0-3$), $(HA)_2[Ge(Mal)_2] \cdot H_2O$, $(HA)_2[Ge_2(\mu-Tart)_2(OH)_2] \cdot nH_2O$ ($n=2-4$), where A — nicotinic acid (Nic), nicotinamide (Nad), diphenylguanidine (Dphg), cytosine (Ctz), isonicotinic acid hydrazide (Ind), diantipyryl methane (Dam), pyracetam (Pam) have been synthesized. The complex anions structural characteristics have been found. The comparison of germanium containing anion structure of novel complexes with earlier studied ones has been carried out.

1. Ілюхін А.Б., Школьнікова Л.М., Сейфулліна І.І., Баталова Т.П. // Координац. химия. -1991. -17, № 6. -С. 795—800.
2. Сейфулліна І.І., Баталова Т.П., Колчинский Е.В., Бельский В.К. // Там же. -1990. -16, № 6. -С. 773—779.
3. Сейфулліна І.І., Марцинко Е.Э., Ілюхін А.Б., Сергиенко В.С. // Журн. неорган. химии. -1998. -43, № 10. -С. 1628—1631.
4. Марцинко Е.Э., Сейфулліна І.І., Вербецкая Т.Г. // Координац. химия. -2005. -31, № 8. -С. 953—960.
5. Марцинко Е.Э., Сейфулліна І.І., Миначева Л.Х.

и др. // Журн. неорган. химии. -2007. -52, № 10. -С. 1621—1628.

6. Rusakova N., Smola S., Martsinko E. et al. // J. Fluoresc. -2008. -18. -P. 247—251.
7. Сейфулліна І.І., Марцинко Е.Э., Александров Г.Г., Сергиенко В.С. // Журн. неорган. химии. -2004. -49, № 6. -С. 928—937.
8. Марцинко Е.Э., Сейфулліна І.І., Сергиенко В.С., Чураков А.В. // Там же. -2005. -50, № 6. -С. 572—575.
9. Сейфулліна І.І., Марцинко Е.Э., Ткаченко В.Н. и др. // Вісн. ОНУ. -2005. -10, № 8. -С. 5—13.
10. Сейфулліна І.І., Марцинко Е.Э., Батракова О.А. та ін. // Мікробіологічн. журн. -2002. -64, № 4. -С. 3—11.
11. Кресюн В.Й., Годован В.В., Сейфулліна І.Й. // Журн. АМН України. -2008. -14, № 1. -С. 3—71.
12. Пат. № 19965 України, (19)UA, (51) МПК (2006), A61K 31/19 (2006.01), A61K 33/12 (2006.01), A61K 33/24. -Опубл. 15.01.2007.
13. Пат. № 20658 України, (51) МПК (2007), A61K 31/19 (2007.01), A61K 33/00. -Опубл. 15.02.2007.
14. Лукевиц Э.Я., Гар Т.К., Игнатович Л.М., Миронов В.Ф. Биологическая активность соединений германия. - Рига: Зинатне, 1990.
15. Белоусова Е.М., Сейфулліна І.І., Пожарицкий А.Ф., Бобровская М.М. // Журн. неорган. химии. -1973. -18, № 10. -С. 2766—2771.
16. Сейфулліна І.І., Песарогло Л.Г., Миначева Л.Х. и др. // Там же. -2006. -51, № 12. -С. 2010—2017.
17. Сейфулліна І.І., Песарогло Л.Г., Миначева Л.Х. и др. // Там же. -2007. -52, № 4. -С. 550—555.
18. Марцинко Е.Э., Песарогло А.Г., Сейфулліна І.І. и др. // Тез. докл. Международ. конф. по химии и хим. технол. -Ереван, 2007. -С. 264.
19. Пат. № 20555 України, (19)UA, (51) МПК (2006), A61K 35/30. -Опубл. 15.01.2007.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 28.09.2008

УДК 541.128.3:541.127:542.943.7:547.534.1:546.732

А.И. Герасимчук, Л.И. Железнова, Е.А. Мазуренко

СИНТЕЗ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ БИМЕТАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ Al (III), Cr (III), Fe (III) С АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ И УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Методами квантовой химии, ИК-спектроскопии и термического анализа показана возможность образования мостиковых димеров разнолигандных комплексов металлов, сопряженных с помощью раскрытых хелатных циклов. Проведенные синтез и исследования комплексов $M_1M_2(AA)_5Ac$ для $M = Al, Cr, Fe$ (AA — ацетилацетон, Ac — ацетат-лиганд) подтверждают расчетные теоретические выкладки. Показана возможность теоретического проектирования таких комплексов, которые могут выступать как прекурсоры CVD-процессов или образовываться в результате латеральных гетерогенных реакций на субстрате при низкотемператур-

© А.И. Герасимчук, Л.И. Железнова, Е.А. Мазуренко, 2009

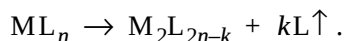
ном плазмохимическом осаждении. Получающиеся молекулярные продукты осаждения, и в том и в другом случае, представляют интерес для развития нанотехнологий в молекулярной электронике.

На начальных стадиях развития метода химического осаждения из газовой фазы (Chemical vapor deposition — CVD) основное внимание обращалось на образование твердого осадка, состоящего из продуктов полной деструкции молекулы прекурсора. Например, широко применяются CVD-методы получения молибдена, тантала, титана и вольфрама из галогенидов: $MCl_n + n/2H_2 \rightarrow M + nHCl$; $WF_6 \rightarrow W + 3F_2$; $WF_6 + 3H_2 \rightarrow W + 6HF$.

В настоящее время CVD-процесс применяется для производства высокочистых, твердых материалов (металлы, нестехиометрические и стехиометрические оксиды и пр.). В полупроводниковой промышленности процесс часто используется для производства тонких пленок.

CVD-метод также применяют для получения нано- и микроматериалов.

За период своего развития метод CVD получил большое число модификаций, сочетающих химическое взаимодействие реагирующих веществ и воздействие на среду осаждения внешних физических полей. В последнее время, в связи с переходом нанотехнологий на новый уровень и становлением молекулярной электроники, возникла потребность исследования возможности синтеза методом CVD более сложных продуктов. Например, актуальной является задача осаждения кластерных оксидов, оксикарбидов стехиометрического или нестехиометрического состава, которые могли бы быть получены осаждением координационных соединений. Особый интерес в связи с этим возникает к получению новых прекурсоров — координационных олигомеров, гомополиядерных и гетероядерных летучих комплексов. Перспективным, без сомнения, является возможность агрегации координационных соединений, которые подверглись частичной фрагментации, адсорбировались к подложке и затем, взаимодействуя с латеральными продуктами, образовали биядерное координационное соединение:



Особый интерес представляет возможность получения бигетероядерных координационных соединений металлов.

Квантово-химические и спектроскопические исследования [1] показали возможность раскрытия хелатного цикла в β -дикетонатных комплексах,

приводящего к образованию промежуточного комплекса, в котором один из лигандов переходит к монодентатному координированию. Такое состояние обладает большой активностью за счет увеличения телесного угла незэкранированной области координационного узла и увеличения лепестка валентно-активной орбитали в этой области. Активированный таким образом комплекс взаимодействует с таким же активированным комплексом. В результате образуются полиядерные комплексы с мостиковой функцией β -дикетонатного лиганда. Расчет показывает, что цепочки полиядерных комплексов могут иметь произвольную длину, могут замыкаться, содержать атомы металлов различной природы.

Это может служить основой проектирования конструктивных элементов в современных молекулярных технологиях получения новых материалов. Полиядерные комплексы с различными атомами металлов могут быть конструктивными элементами для наномасштабного осаждения или имплантации при построении объектов молекулярной электроники и т.д.

В связи с этим представляется важным квантово-химическое исследование образования мостиковых олигомеров биядерных координационных соединений металлов. Нами рассчитывались смешанолигандные комплексы Al, Cr, Fe с ацетилацетоном и уксусной кислотой. С чисто стерической точки зрения в комплексах $M_1M_2(AA)_5Ac$ (для $M = Al, Cr, Fe$) ацетат-ион может быть только терминальным лигандом, а мостиковым — лишь “раскрытый” ацетилацетон.

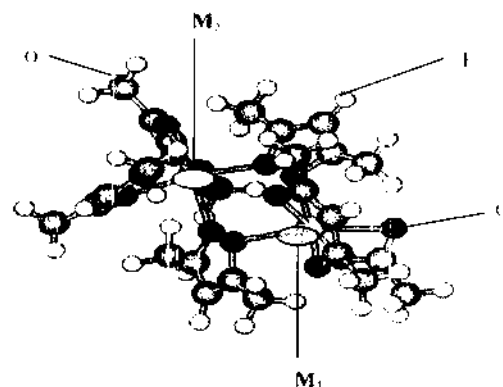


Рис. 1. Пространственное строение рассчитываемых биядерных комплексов.

На рис. 1 показано пространственное строение рассчитываемых биядерных комплексов. Рассчитывались как гомо-, так и гетероядерные мостиковые структуры.

Все характеристики электронного и геометрического строения лигандов и комплексов рассчитывались с использованием квантово-химического пакета ZINDO/1 [2].

Поочередно, для оценки возможности образования биядерных комплексов, проводились расчеты лигандных форм ацетилацетона, уксусной кислоты и возможных вариантов мостиковых структур, образованных раскрытым циклом. В табл.1 приведены расчетные характеристики лигандной формы ацетилацетона и ацетат-иона.

Наиболее интенсивными расчетными колебательными модами для ацетилацетона (AA) являются

Т а б л и ц а 1

Характеристики строения лигандной формы ацетилацетона (AA) и ацетат-иона (Ac)

Расчетный параметр	Значение, ккал/моль	
	AA	Ac
Полная энергия	-44504.34555	-30604.9163
Теплота образования	-2452.29	-1077.7812
Энергия связи молекулы	-3790.57	-1694.985

Т а б л и ц а 2

Расчетные характеристики мономеров и гомобиядерных комплексов (ккал/моль)

Комплексы	$E_{\text{полн}}$	$H_{\text{образ}}$	$E_{\text{св}}$	Неад. 1	Неад. 2	Неад. 3
Al(AA) ₃	-133528.744	-7372.5716	-11337.4176	-15.71	-15.70	-34.29
Al(AA) ₂ Ac	-121332.190	-6419.8471	-9793.1510	-1718.58	-437.49	-517.03
Al ₂ (AA) ₆	-267937.959	-15624.5059	-23654.4259	-911.8857	-910.7659	-911.0059
Al ₂ (AA) ₅ Ac	-257008.3645	-14658.7564	-22126.3504	-2147.43	-866.34	-995.78
Cr(AA) ₃	-133541.038	-7385.3110	-11400.7700	-28.00	-28.44	-29.06
Cr(AA) ₂ Ac	-126237.031	-6363.7550	-9752.4350	-6623.42	-381.39	-476.31
Cr ₂ (AA) ₆	-267100.116	-14788.6631	-22818.5830	-74.0427	-74.9231	-75.163
Cr ₂ (AA) ₅ Ac	-265911.535	-13639.7570	-21138.8970	-6133.47	109.31	14.31
Fe(AA) ₃	-134051.2386	-7895.0660	-11909.9120	-538.2	-538.2	-538.2
Fe(AA) ₂ Ac	-134018.668	-6461.35967	-9854.4277	-14405.0606	-478.99847	-578.3027
Fe ₂ (AA) ₆	-267532.9974	-15220.6521	-23250.3441	-506.9241	-506.9121	-506.9241
Fe ₂ (AA) ₅ Ac	-282039.5412	-14400.0010	-21907.2150	-13969.6346	-43.57533	-142.8753

ются 5387, 3714, 2672, 1920, 1597, 1474 см⁻¹, разрешенными в ИК-спектрах и 4471, 1404 см⁻¹ в КР, а для ацетат-иона (Ac) — 2739, 2402, 1639, 1623, 971, 509 см⁻¹, разрешенными в ИК-спектрах, и 218 см⁻¹ в КР.

Результаты расчетов лигандных форм являются исходными для квантово-химической оценки устойчивости мономеров и би-гомоядерных мостиковых комплексов. Соответствующие результаты приведены в сводной табл. 2.

Для более удобной ориентировки в устойчивости той или иной молекулы вычислялись величины неаддитивности энергетических характеристик различных составляющих молекул. Под неаддитивностью 1 понимается разность полной энергии комплекса и суммы полной энергии лигандных форм:

$$a) \Delta E(M_I M_{II} [L_I]_n [L_{II}]_m) = E_{\text{полн}}(M_I M_{II} [L_I]_n [L_{II}]_m) - E_{\text{полн}}(M_I [L_I]_n) - E_{\text{полн}}(M_{II} [L_{II}]_m).$$

Для мономеров эта величина вычислялась без учета энергии изолированного центрального атома (по причине вырожденности параметров метода для изолированного атома):

$$b) \Delta(M [L_I]_n [L_{II}]_m) = E_{\text{полн}}(M [L_I]_n [L_{II}]_m) - n \cdot E_{\text{полн}}(L_I) - m \cdot E_{\text{полн}}(L_{II}).$$

В первом случае (а) эта величина характеризует чистый энергетический эффект образования

биядерного комплекса, во втором (б) — то же, в сумме с полной энергией атома металла.

Аналогично, неаддитивностью 2 мы называем подобные выражения для теплот образования:

$$\text{а) } \Delta H_{\text{образ}}(M_I M_{II} [L_I]_n [L_{II}]_m) = H_{\text{образ}}(M_I M_{II} [L_I]_n [L_{II}]_m) - H_{\text{образ}}(M_I [L_I]_n) - H_{\text{образ}}(M_{II} [L_{II}]_m);$$

$$\text{б) } \Delta H_{\text{образ}}(M [L_I]_n [L_{II}]_m) = H_{\text{образ}}(M [L_I]_n [L_{II}]_m) - n \cdot H_{\text{образ}}(L_I) - m \cdot H_{\text{образ}}(L_{II}).$$

Соответственно неаддитивностью 3 — подобные выражения для энергий связи:

$$\text{а) } \Delta E_{\text{св}}(M_I M_{II} [L_I]_n [L_{II}]_m) = E_{\text{св}}(M_I M_{II} [L_I]_n [L_{II}]_m) - E_{\text{св}}(M_I [L_I]_n) - E_{\text{св}}(M_{II} [L_{II}]_m);$$

$$\text{б) } \Delta E_{\text{св}}(M [L_I]_n [L_{II}]_m) = E_{\text{св}}(M [L_I]_n [L_{II}]_m) - n \cdot E_{\text{св}}(L_I) - m \cdot E_{\text{св}}(L_{II}).$$

В табл. 3 приведены расчетные результаты энергетических характеристик для различных вариантов гетероядерных комплексов.

Расчеты показывают допустимость существования всех без исключения гомо- и гетеробиядерных комплексов в любом сочетании. Каждый расчет проводился с полной оптимизацией геометрии, поэтому наиболее существенный вопрос в комплексах с ацетат-лигандом — это способ координации ацетат-иона. Бидентатный — мостиковый способ координации ацетат-иона — следует исключить по той причине, что мостиковая координация ацетилацетонатным лигандом с раскрытым циклом связана с меньшими стерическими

напряжениями, поэтому в равновесном состоянии с минимальной энергией такой форме мостиковой связи отдается предпочтение. В большинстве рассчитанных случаев оптимальное состояние является бидентатным, однако положение атома металла является промежуточным, несимметричным относительно кислотной группы COO^- . Величины порядков связей между атомом металла и обеими кислородами ацетат-иона описывают, какая доля каждого “чистого” (монодентатный и симметричный бидентатный) состояния присутствует в реальном комплексе. Экспериментальную информацию можно получить из ИК-спектров. ИК-спектры комплексов карбоновых кислот изучены достаточно полно. Установлено [3], что частота антисимметричного валентного колебания группы COO^- наиболее чувствительна к изменению иона металла. Критерием координации является разность в частотах антисимметричного и симметричного валентных колебаний — наибольшее расщепление наблюдается в случае монодентатно координированного ацетат-иона, а наименьшее — бидентатного. Вообще говоря, в комплексах с монодентатно координированным ацетат-лигандом с увеличением прочности связи $\text{M}-\text{O}$ частота асимметричного колебания COO^- группы увеличивается, а частота симметричного валентного колебания уменьшается. Теоретически эта тенденция подтверждается из расчетов колебательных мод в интервале $1500\text{—}1650\text{ см}^{-1}$ в комплексах, в которых с COO^- -группой координирован Al , Cr , Fe .

Нами были синтезированы и изучены комплексы состава $\text{M}_1\text{M}_2(\text{AA})_5\text{Ac}$. Синтез проводили

Т а б л и ц а 3

Расчетные характеристики гетероядерных комплексов (ккал/моль)

Комплексы	$E_{\text{полн}}$	$H_{\text{образ}}$	$E_{\text{св}}$	Неад. 1	Неад. 2	Неад. 3
$\text{Al}(\text{AA})_3 \text{Cr}(\text{AA})_2\text{Ac}$	-261955.8014	-14644.872	-22127.912	-8829.15735	-1305.6408	-1480.077
$\text{Al}(\text{AA})_3 \text{Cr}(\text{AA})_3$	-266455.4918	-14143.1464	-22172.8384	570.5815	570.5936	570.5816
$\text{Al}(\text{AA})_3 \text{Fe}(\text{AA})_2\text{Ac}$	-269023.9699	-14029.3958	-21516.7998	-15897.3258	-690.1646	-868.9648
$\text{Cr}(\text{AA})_3 \text{Al}(\text{AA})_2\text{Ac}$	-261386.1452	-14075.4523	-21558.5563	-8259.50115	-736.2211	-910.7213
$\text{Cr}(\text{AA})_3 \text{Fe}(\text{AA})_3$	-267100.9117	-14788.5663	-22818.2583	-74.8384	-74.8263	-74.8383
$\text{Cr}(\text{AA})_3 \text{Fe}(\text{AA})_2\text{Ac}$	-273860.1610	-13904.5020	-21407.4160	-20733.519	-565.2708	-759.581
$\text{Fe}(\text{AA})_3 \text{Al}(\text{AA})_2\text{Ac}$	-268899.2897	-13904.7156	-21392.1196	-15772.64565	-565.4844	-744.2846
$\text{Fe}(\text{AA})_3 \text{Al}(\text{AA})_3$	-267347.2222	-15034.8768	-23064.5688	-321.1489	-321.1368	-321.1488
$\text{Fe}(\text{AA})_3 \text{Cr}(\text{AA})_2\text{Ac}$	-274325.29629	-14369.63727	-21872.55127	-21198.65224	-1030.40607	-1224.71627

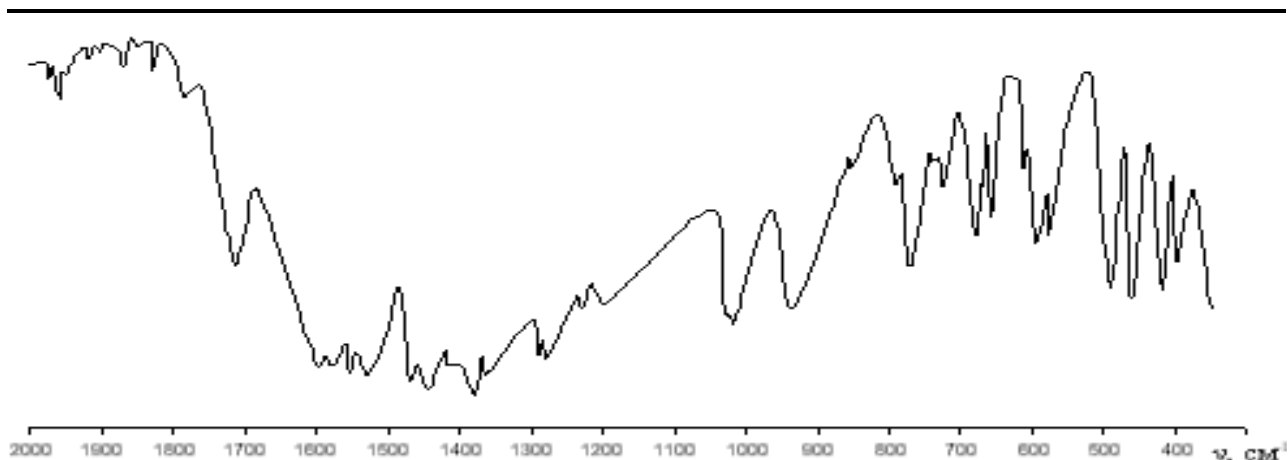


Рис. 2. ИК-спектр биметального комплекса $\text{CrAl}(\text{AA})_5\text{Ac}$.

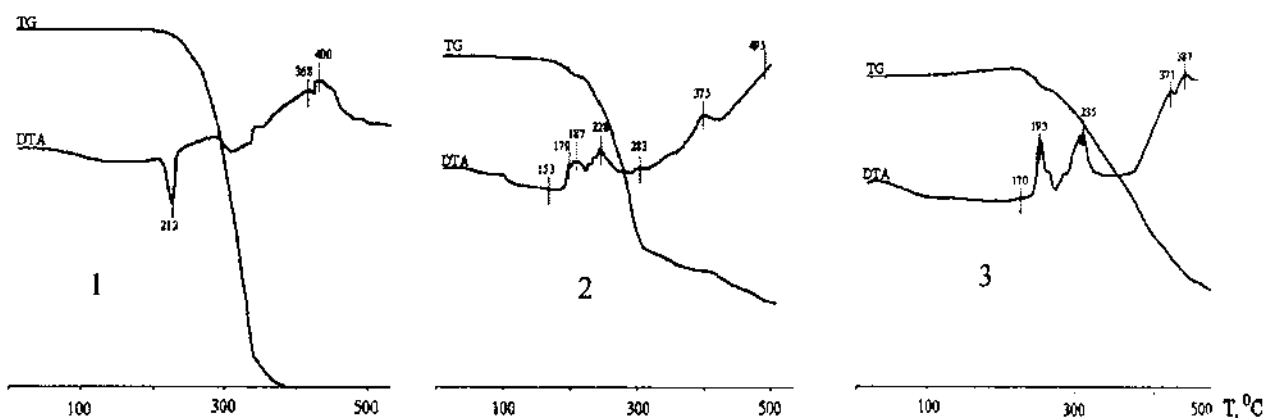
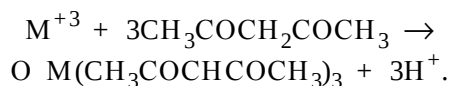


Рис. 3. Дериватограммы комплексов: 1 — $\text{CrAl}(\text{AA})_5\text{Ac}$; 2 — $\text{AlFe}(\text{AA})_5\text{Ac}$; 3 — $\text{CrFe}(\text{AA})_5\text{Ac}$.

по методике [4] получения хелатов металлов, вводя в реакцию бензольные растворы исходных ацетилацетонатов двух металлов в соотношении 1:1 и добавляли уксусную кислоту. Раствор нагревали при температуре $50\text{--}60^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Затем раствор упаривали. Полученный осадок перекристаллизовывали и исследовали методами ИК-спектроскопии и термического анализа. Исходные ацетилацетонаты металлов были получены взаимодействием соли металла с β -дикетоном (его натриевой или аммониевой солью) в водных растворах при контролируемом pH по реакции:



Выпавший осадок комплекса отфильтровывали и очищали перекристаллизацией.

На рис. 2 в качестве примера приведен ИК-спектр биметального комплекса $\text{CrAl}(\text{AA})_5\text{Ac}$.

Отнесение основных полос в спектре было проведено с учетом литературных и рассчитанных нами данных. Были сняты ИК-спектры β -дикетонатных комплексов хрома (III), алюминия (III), железа (III) и затем биметальных комплексов (рис. 2, табл. 4). Анализируя и сопоставляя эти ИК-спектры, однозначно можно сказать, что комплексы $\text{M}_1\text{M}_2(\text{AA})_5\text{Ac}$ являются индивидуальными соединениями. Кроме того, можно сделать некоторые предположения о способе координации ацетилацетона к ионам металлов. В спектрах биметальных комплексов появляются новые полосы, а также изменения положений отдельных полос, обусловленные изменениями в строении координационного узла. В ИК-спектре $\text{CrAl}(\text{AA})_5\text{Ac}$ наблюдаем следующие изменения. Полосы валентного колебания связи $\text{M}\text{--}\text{O}$ смещаются в высокочастотную область на $5\text{--}15\text{ см}^{-1}$ и их интенсивность возрастает, что, вероятно, связано с перераспределением электронной плотности в комплексе при образо-

Т а б л и ц а 4

Экспериментальные и расчетные значения частот (см^{-1}) ИК-спектров моно- и биметалльных комплексов

Эксперимент			Расчет			Отнесение
$\text{Cr}(\text{AA})_3$	$\text{Al}(\text{AA})_3$	$\text{CrAl}(\text{AA})_5\text{Ac}$	$\text{Cr}(\text{AA})_3$ $\text{Al}(\text{AA})_2\text{Ac}$	$\text{Al}(\text{AA})_3$ $\text{Cr}(\text{AA})_2\text{Ac}$		
370	390	360	–340	549	–492	$\Sigma \nu \text{M–O}$, скелетные колебания хелатного кольца
		400	340	553	–432	
415		420	371	568	–365	
442	430	462	401	581	391	
		493	406	589	424	
545	540	578	422	602	451	$\Sigma \nu \text{C–CH}_3$ $\nu \text{M–O}$
		596	441		493	
			498		549	
			518		602	
			543			
665	660	614	614	778	–847	ρCH_3
729		660	619	851	–715	
		682	631		669	
		724	650		716	
		777	665		725	
			681		741	$\nu_s \text{C–C}$ $\delta_s \text{CH}_3$
			690		758	
			717		795	
					897	
931	935	935	944	1113	958	
1022	1034	1019	968	1168	1023	$\nu_{as} \text{C–O}$
1185	1192	1192	1042	1176	1194	
			1081			
			1093			
1280	1280	1278	1288		1276	
1410	1380	1290	1340		1290	$\nu_s \text{C–C}$
		1380	1369		1385	
		1448	1380		1409	
			1394		1443	
			1460		1464	
1455	1470	1470	1465		1492	$\nu_s \text{C–O}$
		1480	1480		1499	
1530	1540	1530	1519		1541	
		1540	1601		1554	
		1552				
1585	1580	1578	1611		1582	$\nu \text{C=O}$
		1600	1612		1590	
			1619		1616	
			1632		1674	
					1693	
		1715	1703		1712	
			1730		1780	

вании мостиковой связи ацетилацетона. Также смещение претерпевают полосы, отнесенные к колебаниям связи C–C и C–O. В области $1600\text{—}1700\text{ см}^{-1}$ ИК-спектра биметалльного комплекса появляются новые интенсивные полосы, отнесенные нами к валентным колебаниям двойной связи C=O. Можно предположить, что в данном комплексе ацетилацетонатный лиганд координируется к металлу различными способами — бидентатно и монодентатно. Поэтому в ИК-спектре $\text{CrAl}(\text{AA})_5\text{Ac}$ (область $1250\text{—}1700\text{ см}^{-1}$) наблюдается большее количество полос, чем в монокомплексах, отнесенных к колебанию связей C–C и C–O.

Дериватограммы биметалльных соединений приведены на рис. 3. Термограммы ацетилацетонатов алюминия и хрома одностипны [5], эти соединения хорошо переходят в газовую фазу в области температур 160 и $180\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно и при температурах выше $300\text{ }^\circ\text{C}$ разлагаются. У ацетилацетоната железа термическое поведение отличается, а именно, при температуре $\approx 190\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдаем частичное отщепление лиганда и происходит олигомеризация комплекса с дальнейшей сублимацией. При температуре выше $320\text{ }^\circ\text{C}$ соединение разлагается.

Анализируя термограммы биметалльных комплексов $\text{M}_1\text{M}_2(\text{AA})_5\text{Ac}$, отмечаем, что это — новые соединения, а не механическая смесь исходных продуктов. Комплекс $\text{CrAl}(\text{AA})_5\text{Ac}$ хорошо сублимируется при температуре $210\text{ }^\circ\text{C}$, имеет интервал стабильности в газовой фазе $140\text{ }^\circ\text{C}$ и претерпевает разложение выше $350\text{ }^\circ\text{C}$. Дериватограммы комплексов $\text{CrFe}(\text{AA})_5\text{Ac}$ и $\text{AlFe}(\text{AA})_5\text{Ac}$ имеют более сложный характер. В области температуры $190\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается небольшая потеря веса, сопровождаемая экзо-эффектом, что соответствует перестройке комплекса, при которой образуются олигомеры. Дальнейшее повышение температуры приводит к второй ступени пре-

образований, начинающихся (проходящих) при 230 °С. В этой области температур проходит сублимация олигомеров, сопровождающаяся раскрытием ацетилацетонатных циклов. Термодеструкция соединений проходит выше 300 °С.

Проведенные квантово-химические расчеты комплексов $M_1M_2(AA)_5Ac$ и экспериментальные результаты (синтез и исследование методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии) показывают, что эти комплексы могут быть как гомо-, так и гетероядерными и образовываться как в гомогенных реакциях, так и гетерогенных, причем поглощенные теплоты их образования и, соответственно, константы устойчивости довольно высоки. Энергии связи и характеристики неаддитивности для гомоядерных комплексов показывают, что наиболее устойчивым является комплекс алюминия $Al_2(AA)_5Ac$, наименее — хрома $Cr_2(AA)_5Ac$. Устойчивость комплексов в ряду металлов следующая: $Al > Fe > Cr$.

Для гетероядерных комплексов сравнение их расчетных величин полной энергии дает следующий ряд:

$$\begin{aligned} E_{\text{полн}}(Al(AA)_3 Cr(AA)_2 Ac) &< \\ E_{\text{полн}}(Cr(AA)_3 Al(AA)_2 Ac); \\ E_{\text{полн}}(Al(AA)_3 Fe(AA)_2 Ac) &< \\ E_{\text{полн}}(Fe(AA)_3 Al(AA)_2 Ac); \\ E_{\text{полн}}(Fe(AA)_3 Cr(AA)_2 Ac) &< \\ E_{\text{полн}}(Cr(AA)_3 Fe(AA)_2 Ac). \end{aligned}$$

Таким образом, квантово-химически показана возможность образования мостиковых димеров разнолигандных комплексов металлов, сопряженных с помощью раскрытых хелатных циклов. Проведенные синтез и исследования комплексов $M_1M_2(AA)_5Ac$ подтверждают расчетные теоретические выкладки. Такой результат обосновывает возможность теоретического проектирования комплексов, которые, с одной стороны, могут выступать как прекурсоры CVD-процессов, а с другой — образовываться в результате латеральных гетерогенных реакций на субстрате при низкотемпературном осаждении. Получающиеся молекулярные продукты осаждения, и в том и в другом слу-

чае, представляют интерес для развития нанотехнологий в молекулярной электронике.

РЕЗЮМЕ. За допомогою квантово-хімічних, спектроскопічних і термічних досліджень показано можливість утворення місткових димерів різнолігандних комплексів металів, з'єднаних за допомогою розкритих хелатних циклів. Проведено синтез і дослідження комплексів $M_1M_2(AA)_5Ac$ для $M = Al, Cr, Fe$ (AA — ацетилацетон, Ac — ацетат-ліганд), які підтверджують розрахункові теоретичні припущення. Показана можливість теоретичного проектування таких комплексів, які, з одного боку, можуть слугувати рекурсорами CVD-процесів, а, з іншого — утворюватися в результаті латеральних гетерогенних реакцій на субстраті при низкотемпературному осажденні. Отримувані молекулярні продукти осаждения в обох випадках представляють інтерес для розвитку нанотехнологій та в молекулярній електроніці.

SUMMARY. By means of the quantum chemistry, IR-spectra and thermal analysis the opportunity of formation bridged dimers of different — ligand complexes the metals interfaced by means of opened chelate cycles is shown. Lead synthesis and researches of complexes $M_1M_2(AA)_5Ac$ for $M = Al, Cr, Fe$ (AA — acetylaceton, Ac — acetat-ligand) confirm settlement theoretical calculations. The opportunity of theoretical designing of such complexes which on the one hand can act as CVD processes precursors, and, on the other hand, is shown to be formed as a result lateral heterogeneous reactions to a substratum at low-temperature deposition. Turning out molecular products of sedimentation, both in that and in other case, are of interest for development of nano-technologies in molecular electronics.

1. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Панашен В.М., Железнова Л.И. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 1-2.-С. 77—84.
2. Zerner M.C., Ridley J.E., Bacon A.D. et al. ZINDO-MN1.1, Quantum Theory Project, University of Florida, Gainesville, and Department of Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis, 2002.
3. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
4. Fernelius W.C., Bryant B.E. // Inorg. Syn. -1957. -5. -Р. 105—113.
5. Мазуренко Е.А. Дис. ... докт. хим. наук. -Киев, 1987.

УДК 532.783 : 541.48

Т.А. Мирная, И.И. Токменко, Г.Г. Яремчук, А.А. Пономаренко

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ИЗОВАЛЕРАТОВ 3d-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Методами дифференциального термического анализа, политермической поляризационной микроскопии, инфракрасной, электронной спектроскопии и рентгенофазового анализа изучено термическое поведение, строение и оптические свойства изовалератов переходных металлов $((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO})_2\text{M}$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$. Установлено, что изовалераты переходных металлов являются потенциально мезогенными соединениями и могут быть перспективными при создании жидкокристаллических композиций и мезоморфных стекол.

Алканоаты металлов являются представителями ионных металломезогенов, которые обладают ценными оптическими, нелинейно-оптическими и электрофизическими свойствами [1]. Особый интерес могут представлять мезоморфные алканоаты переходных металлов, образующие жидкие кристаллы и мезоморфные стекла, поглощающие свет в видимом диапазоне длин волн [2]. Однако на сегодня в литературе отсутствуют данные о систематическом исследовании термических и оптических свойств гомологических серий алканоатов переходных металлов, имеется лишь информация о мезоморфном поведении деаноатов переходных металлов [3].

В настоящей работе впервые синтезированы и изучены изовалераты марганца, кобальта, никеля и меди как возможные компоненты жидкокристаллических композиций и мезоморфных стекол. Проведено исследование термического поведения и оптических свойств синтезированных солей, а также их характеристика методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Изовалерат меди получали методом метатезиса при добавлении насыщенного водного раствора сульфата меди к насыщенному водному раствору изовалерата натрия. Изовалераты кобальта, никеля и марганца оказались хорошо растворимыми в воде, поэтому эти соли были получены при добавлении насыщенного водного раствора сульфата металла к насыщенному водному раствору изовалерата бария, с дальнейшим отфильтровыванием сульфата бария и упариванием маточного раствора. Соли перекристаллизовывали из метанола и сушили в вакуумном нагревательном шкафу при 85°C в течение 6 ч.

Полученные изовалераты металлов не растворимы в ацетоне, толуоле, бензоле, гексане, изопропиловом спирте, диметилформамиде даже при

длительном нагревании и растворимы в метаноле при нагревании. Изовалерат кобальта окрашен в фиолетовый цвет, изовалерат никеля — в светло-зеленый, изовалерат марганца — в светло-розовый цвет, а изовалерат меди имеет зеленовато-голубую окраску.

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35 в кварцевых кюветах ($l = 10$ мм), при концентрации вещества 0.1 моль/л, в качестве растворителя использовали метанол. Полученные спектры поглощения изовалератов 3d-металлов в метаноле оказались подобными таковым для ацетатных солей в уксусной кислоте [4]. Из этого следует, что ионы никеля находятся в октаэдрическом окружении с максимумами полос поглощения при 399.5, 672.0 и 911.3 нм, для ионов кобальта реализуется, в основном, октаэдрическое (520.24 нм) окружение, а для меди характерно квадратно-плоскостное окружение (690.25 нм). Электронные спектры поглощения изовалерата марганца в метаноле оказались неинформативными.

Термическое фазовое поведение синтезированных солей изучали методами политермической поляризационной микроскопии и дифференциального термического анализа. Использовали поляризационный микроскоп Ампливал с нагревательным столиком для идентификации возможной мезофазы, а также дериватограф Паулик–Паулик–Эрдей Q-1500 D (Венгрия) с платина-платинородиевой термопарой (стандартное вещество Al_2O_3 , скорость нагревания $2.5^\circ\text{C}/\text{мин}$) для оценки температур фазовых равновесий.

Установлено, что изовалераты меди, кобальта, никеля и марганца не плавятся с образованием жидких кристаллов, а подвергаются разложению до перехода в расплав: изовалерат кобальта — при 185, изовалерат никеля — при 193, изова-

лерат марганца — при 189 °С. Изовалерат меди обнаруживает твердофазный переход при температуре 111 °С и разлагается при 228 °С.

ИК-спектры полученных солей записывали на спектрометре Specord M-80 в интервале частот 400—4000 см⁻¹ с использованием методики запрессовки веществ в таблетки с КВг. В табл. 1 приведены значения частот симметричных и асимметричных валентных колебаний карбоксильной группы $\nu_c(\text{COO}^-)$ и $\nu_{ac}(\text{COO}^-)$, а также частоты веерных $\omega(\text{CH}_2)$, деформационных $\delta(\text{CH}_3)$ и $\delta(\text{COO}^-)$ и маятниковых $r(\text{CH}_2)$ колебаний для изученных солей. Как видно из таблицы, для этих колебаний наблюдается небольшой сдвиг частот в зависимости от природы катиона металла.

Согласно данным [5, 6], характер взаимодействия между катионами переходных металлов и карбоксильной группой алканоат-аниона можно оценить по величине расщепления карбоксильных полос $\Delta\nu$, где $\Delta\nu = \nu_{ac}(\text{COO}^-) - \nu_c(\text{COO}^-)$. Так, для алканоатов металлов с преимущественно ионным

характером катион-анионного взаимодействия $\Delta\nu \approx 150 \text{ см}^{-1}$. Если алканоат-анион выступает как бидентатный хелатный лиганд, то значение $\Delta\nu$ становится значительно меньше, чем 150 см^{-1} (70—100 см⁻¹). О монодентатности алканоат-аниона свидетельствует значение $\Delta\nu > 150 \text{ см}^{-1}$.

Исходя из данных табл. 1, можно сказать, что только в структуре изовалерата меди ($\Delta\nu = 175 \text{ см}^{-1}$) алканоат-анион выступает по отношению к катиону меди как монодентатный лиганд. Во всех остальных случаях можно говорить о преимущественно ионном характере катион-анионных взаимодействий ($\Delta\nu \approx 150 \text{ см}^{-1}$), причем следует отметить, что полоса поглощения $\nu_{ac}(\text{COO}^-)$ для изовалератов никеля, кобальта и марганца расщеплена на несколько компонент, что отражает неэквивалентность положений изовалерат-аниона в кристаллических решетках этих солей [7, 8] в связи с чем получены несколько значений разности частот $\Delta\nu$.

С целью идентификации синтезированных солей в работе проведено исследование рентге-

Т а б л и ц а 1

Значения частот характеристических полос поглощения в ИК-спектрах изовалератов переходных металлов

Соединение	Частота, см ⁻¹								
	ν_{ac} (COO^-)	ν_c (COO^-)	ν_{ac} (CH_2)	ν_c (CH_2)	$\Delta\nu$ (COO^-)	ω (CH_2)	δ (CH_3)	δ (COO^-)	r (CH_2)
$\text{Cu}((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO})_2$	1585	1410	2940 2960	2870	175	1210 1260 1305 1320 1340	1380	665	745 720
$\text{Co}((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO})_2$	1560 1550	1412	2940 2960	2870	148 138	1200 1210 1255 1305 1320 1340	1380	665	720
$\text{Ni}((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO})_2$	1550 1567	1409	2940 2960	2870	141 158	1215 1255 1305 1320 1340	1380	665	725
$\text{Mn}((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO})_2$	1550 1560 1570	1408	2940 2960	2870	142 152 162	1215 1255 1305 1320 1340	1380	655	710

Т а б л и ц а 2

Значения межплоскостных расстояний ($d_{\text{расч.}}$) и относительных интенсивностей (I/I_0) для изовалератов переходных металлов

2Θ	I	I/I_0	$d_{\text{расч.}}, \text{\AA}$
$\text{Cu}((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO})_2$			
6.95	7302.71	100.00	12.72
8.46	3128.93	42.85	10.46
8.68	3396.35	46.51	10.19
9.84	1941.78	26.59	8.99
10.07	2936.49	40.21	8.79
12.37	1137.02	15.57	7.16
12.61	1556.90	21.32	7.02
14.69	867.10	11.87	6.03
17.22	1251.98	17.14	5.15
18.60	1749.34	23.95	4.77
18.83	1941.78	26.59	4.71
20.22	1326.96	18.17	4.39
22.29	792.12	10.85	3.99
23.67	792.12	10.85	3.76
25.75	677.15	9.27	3.46
$\text{Co}((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO})_2$			
6.85	—	—	12.90
$\text{Mn}((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO})_2$			
6.61	—	—	13.38

Т а б л и ц а 3

Экспериментальные и расчетные значения межплоскостных расстояний (d) для изовалератов 3d-переходных металлов

Образец	$d, \text{\AA}$	
	метод РФА	расчет
$\text{Cu}((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO})_2$	12.72	13.93
$\text{Co}((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO})_2$	12.90	13.97
$\text{Mn}((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO})_2$	13.38	14.13

нограмм поликристаллических порошков изовалератов металлов (Cu, Co, Ni, Mn) при комнатной температуре. Анализ проводили на дифрактометре ДРОН-ЗМ с применением $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Изовалерат никеля оказался рентгеноаморфным. Расчеты значения межплоскостных расстояний и относительные интенсивности линий диф-

рактограмм исследованных образцов приведены в табл. 2. Только для изовалерата меди наличие большого количества рефлексов свидетельствует о высокой степени кристалличности соединения.

Параметр d межплоскостного слоя соответствует расстоянию между двумя слоями ионов металла. То, что все алкильные цепи находятся в транс-конформации, установлено хорошим соответствием между экспериментальными данными и расчетными средними максимальными значениями параметра d . Среднее максимальное значение параметра d было рассчитано для алкильных цепей алканоеат-анионов в транс-конформации, которые перпендикулярны плоскости ионов металла, по формуле [9]:

$$d = 2d_{\text{C-H}} + 2(n-1)d_{\text{C-C}}\sin 55^\circ + 2d_{\text{C-O}} + 2r_{\text{Me}},$$

где n — количество атомов углерода в неразветвленной цепи алканоеат-аниона; $d_{\text{C-H}} = 1.09 \text{\AA}$, $d_{\text{C-C}} = 1.54 \text{\AA}$, $d_{\text{C-O}} = 1.36 \text{\AA}$; r_{Me} — радиус катиона металла.

Как видно из табл. 3, полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетными, что свидетельствует о слоистости катион-анионной упаковки в структуре кристаллической фазы изовалератов переходных металлов.

Проведенные исследования кристаллов изовалератов марганца, кобальта, никеля и меди показали наличие слоистой катион-анионной структуры с преимущественно ионным характером катион-анионных взаимодействий, а также плоско-квадратным или октаэдрическим типом координации катионов металлов изовалератными лигандами, что свидетельствует о мезогенности [1] изученных соединений, то есть их способности образовывать мезофазу при собственном плавлении, либо растворении в мезофазах других алканоеатов металлов без ее разрушения. Таким образом, изовалераты двухвалентных переходных 3d-металлов могут быть использованы в качестве хромофоров при получении многокомпонентных жидкокристаллических композиций.

РЕЗЮМЕ. Методами диференційного термічного аналізу, політермічної поляризаційної мікроскопії, інфрачервоної, електронної спектроскопії та рентгенофазового аналізу досліджено термічну поведінку, будову і оптичні властивості изовалератів перехідних металів $((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO})_2\text{M}$ (де $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$). Встановлено, що изовалерати перехідних металів є потенційно мезогенними сполуками і можуть бути перспективними при створенні рідкокристалічних композицій і мезоморфних стекел.

SUMMARY. By means of differential thermal analysis, polithermal polarization microscopy, infrared and electron spectroscopy, roentgen phase analysis methods thermal behavior, structure and optical properties of transition metals isovalerates $(\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{COO})_2\text{M}$ (where $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) have been researched. It has been ascertained that transition metal isovalerates are potentially mesogen compounds and can be perspective for developing liquid crystal compositions and mesomorphic glasses.

1. Mirnaya T.A., Volkov S.V. // Green Industrial Applications of Ionic Liquids. NATO Science. Ser. II (Mathematics, Physics and Chemistry) / Eds. R.D. Rogers et al. -Dordrecht; Boston; London: Kluwer Academ. Publ., 2002. -P. 439—456.
2. Klimusheva G., Bugaychuk S., Garbovskiy Yu. et al. // Optics Letters. -2006. -31. -P. 235—237.

3. Мирная Т.А., Судовцова Л.С., Яремчук Г.Г. и др. // Журн. неорганической химии. -2004. -49, № 9. -С. 1557—1561.
4. Duffy J.A., Ingram M. D. // J. Chem. Soc. A. -1969. -№ 16. -P. 2398—2402.
5. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
6. Вдовина Л.М., Коблова О.Е., Кохно Т.А. // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технол. -1977. -20, № 1. -С. 11—15.
7. Groombridge C.J., Harris R.K., Packer K.J. et al. // J. Solid State Chem. -1985. -59. -P. 306—316.
8. Мирная Т.А., Полищук А.П., Молочаева В.И., Толочко А.С. // Кристаллография. -1991. -36, № 2. -С. 377—383.
9. Marques E.F., Burrows H.D., da Graca Miguel M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. -1998. -94. -P. 1729—1735.

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

Поступила 14.05.2008

УДК 548.736.64

С.О. Солопан, О.І. В'юнов, А.Г. Білоус

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОШАРОВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ $\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ ТА $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$

Одержано багатошарові композиційні структури на основі плівок феромагнітного матеріалу $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесених на сегнетоелектричні підкладки $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$. Показано вплив різних методів нанесення плівок на їх електрофізичні властивості. Проведено структурні та електрофізичні дослідження одержаних двошарових структур та показано можливість керування магніторезистивними властивостями феромагнітної плівки за рахунок властивостей підкладки.

Останнім часом увагу дослідників привертають сегнетомагнітні матеріали (матеріали, в яких сегнетоелектричні та магнітні властивості проявляються одночасно: електричним полем можна керувати магнітними властивостями, а магнітним полем можна керувати електричними властивостями) [1—3]. Великий інтерес до цього класу матеріалів викликаний можливістю їх широкого практичного застосування в різних галузях науки та техніки [4, 5].

Відомо, що взаємодія сегнетоелектричної та феромагнітної фаз у композиційних сегнетомагнітних структурах може відбуватися кількома шляхами: за рахунок лінійного магнітоелектричного ефекту (індукована магнітним полем електрична поляризація та індукована електричним полем на-

магніченість); ефекту взаємного магнітоелектричного контролю (переключення спонтанної поляризації магнітним полем та спонтанної намагніченості електричним полем) та ефекту магнітоємкості (зміна діелектричної сталої під дією магнітного поля) [6]. Представляє інтерес створення та дослідження нових можливостей взаємодії між сегнетоелектричною та феромагнітною фазами в багатошарових композиційних (плівкових) системах.

Тому метою даної роботи було створення композиційних структур на основі феромагнітних плівок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесених на сегнетоелектричні підкладки легovanого титанату барію з ефектом позитивного температурного коефіцієнту опору (ПТКО) $(\text{Ba}_{1-y}\text{Y}_y\text{TiO}_3)$, та дослідження їх кри-

© С.О. Солопан, О.І. В'юнов, А.Г. Білоус, 2009

талографічних і магніторезистивних властивостей.

Плівки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ одержували різними методами — трафаретним друком та магнетронним напиленням. Попередньо за допомогою золь-гель методу синтезували нанорозмірний порошок даного складу, який застосовували і для нанесення плівок трафаретним методом, і для спікання мішеней, що використовувались при напиленні плівок магнетронним методом [7].

Для отримання плівок методом трафаретного друку [8] гомогенний колоїдний розчин нанорозмірного порошку в етиленгліколі наносили на підложки та проводили їх термообробку при 800 °С впродовж 2 год. При застосуванні методу магнетронного напилення в якості мішені використовували попередньо спечені керамічні мішені, плівки напиляли з використанням установки ВУП-5М [9]. Після напилення проводили термообробку плівок при 800 °С впродовж 2 год.

В якості підкладок для нанесення плівок манганіту застосовували кераміку $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$, що має позитивний температурний коефіцієнт опору [10], а для порівняння використовували підложки на основі $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (БК-100-1, Кінешма, Росія).

Рентгенівські дослідження всіх систем проводили на дифрактометрі ДРОН-4-07 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання) в інтервалі $2\theta = 10\text{--}150^\circ$. Структурні параметри уточнювали методом повнопрофільного аналізу Рітвельда. Товщину плівки визначали за допомогою скануючого електронного мікроскопу Superprobe 733 (JEOL, Японія). Електричний опір плівок вимірювали чотиризондовим

Т а б л и ц я 1

Структурні параметри порошку $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ для нанесення плівок та об'ємних матеріалів підкладок

Зразок	Пр.гр.	Z	<i>a</i>	<i>c</i>	V, Å ³	G [hkl]
			Å			
La _{0.775} Sr _{0.225} MnO ₃	<i>R</i> $\bar{3}$ <i>c</i>	6	5.502(4)	13.349(6)	350.0 (4)	0
α-Al ₂ O ₃	<i>R</i> $\bar{3}$ <i>c</i>	6	4.754(1)	12.982(1)	254.1 (1)	1.61 [001]
Ba _{0.996} Y _{0.004} TiO ₃	<i>P</i> 4 <i>mm</i>	1	3.9969(2)	4.0341(3)	64.448(8)	1.17 [110]

методом в інтервалі температур 77—350 К, магнітоопір (MR) — в магнітних полях до 1200 кА/м і вираховували за формулою $MR = (R_0 - R_H)/R_0 \cdot 100\%$, де R_0 — електричний опір в нульовому магнітному полі; R_H — електричний опір в магнітному полі з напруженістю H . Срібні контакти, що використовувались для проведення вимірювань, наносили методом магнетронного напилення.

За результатами рентгенофазового аналізу, приведеними в табл. 1, порошок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, отриманий золь-гель методом, що використовувався для нанесення плівок, характеризується ромбодричною структурою перовскіту із просторовою групою $R\bar{3}c$. В свою чергу, матеріали, що використовувались в якості підкладок, на які наносили плівки манганіту, мали структуру тетрагонального перовскіту із просторовою групою $P4mm$ ($\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$) і ромбодричну структуру із просторовою групою $R\bar{3}c$ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Під час проведення розрахунків використовували метод Рітвельда. Для одержання коректних даних при розрахунку параметрів плівок проводили одночасно уточнення параметрів структури плівки і підкладки. Як видно із представлених даних

Т а б л и ц я 2

Структурні параметри плівок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, отриманих методами трафаретного друку та магнетронного напилення з використанням різних підкладок

Метод приготування	Склад підкладки	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>v</i> , Å ³	<i>G</i> [<i>hkl</i>]
		Å			
Трафаретний друк	α-Al ₂ O ₃	5.5223(6)	13.3720(1)	353.16(7)	0.15 [001]
	Ba _{0.996} Y _{0.004} TiO ₃	5.5195(1)	13.3654(4)	352.63(1)	0.14 [110]
Магнетронне напилення	α-Al ₂ O ₃	5.529(7)	13.37(1)	354.0(7)	1.4 [001]
	Ba _{0.996} Y _{0.004} TiO ₃	5.5131(1)	13.3877(3)	352.40(1)	0.08 [110]

табл. 2, кристалографічні параметри підкладки впливають і на переважну орієнтацію плівки, і на її кристалографічні параметри. Зміна кристалографічних параметрів підкладки приводить до зміни кристалографічних параметрів плівок. Це можна пояснити кристалізацією плівок у напрямку орієнтації площини підкладки.

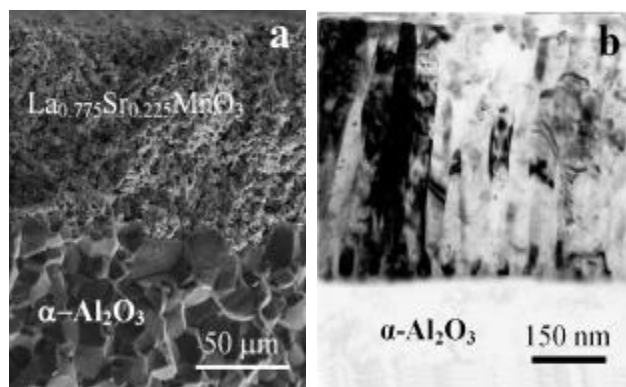


Рис. 1. Електронні мікрофотографії плівки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесеної на підкладку $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ методами трафаретного друку (а) та магнетронного напылення (б).

Для визначення мікроструктури і товщини отриманих плівок були проведені електронно-мікроскопічні дослідження (рис. 1). Результати досліджень показали, що полікристалічні плівки, нанесені методом трафаретного друку (рис. 1, а), мали зернисту пористу структуру, а їхня товщина становила близько 100 мкм. У той же час плівки, нанесені методом магнетронного напылення, мали форму стовпців із шириною порядку 50 нм, а товщина плівок становила порядку 500 нм (рис. 1, б).

На рис. 2 показані температурні залежності магнітоопору для зразків $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ у полікристалічному і плівковому виді, отрима-

них різними методами.

Як відомо з літературних джерел [11, 12], магнітоопір монокристаличних та плівкових зразків манганітів має характерний максимум поблизу температури переходу “металевий феромагнетик—діелектричний парамагнетик” (температури Кюрі T_C), що зменшується при відхиленні від температури T_C . В свою чергу для полікристалічних зразків у низькотемпературній області ($T < T_C$) з’являється додатковий внесок у MR , що монотонно зростає зі зниженням температури. Появу додаткового внеску зв’язують зі спин-залежним розсіюванням носіїв заряду в міжзеренній області або зі спин-поляризованим тунелюванням через міжзеренні границі [13]. Як видно з рис. 2, у керамічному зразку $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, а також у плівках, нанесених на підкладки з легованого титанату барію, отриманих різними методами, добре видно обидва внески (криві 1, 3).

Залежність $MR(T)$ для плівки на підкладці з $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ має вигляд, характерний для зразків із сильно розширеним фазовим переходом, що спостерігається в сильно неоднорідних або напружених манганітах [14]. Подібна залежність існує для всіх плівок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, одержаних різними методами на підкладці з $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Температури фазових переходів для плівок на підкладці з $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і легованого титанату барію різні, що, очевидно, пов’язано з розходженням у просторовій орієнтації кристалографічних площин плівки відносно підкладки [15].

Дослідженнями встановлено також вплив ПТКО-ефекту підкладки $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$ на властивості магнітної плівки. На рис. 3 наведено приклад одержаної композиційної структури, що використовувалась для електрофізичних досліджень, з результатів яких випливає, що при відсутності напруги і при подачі напруги між елек-

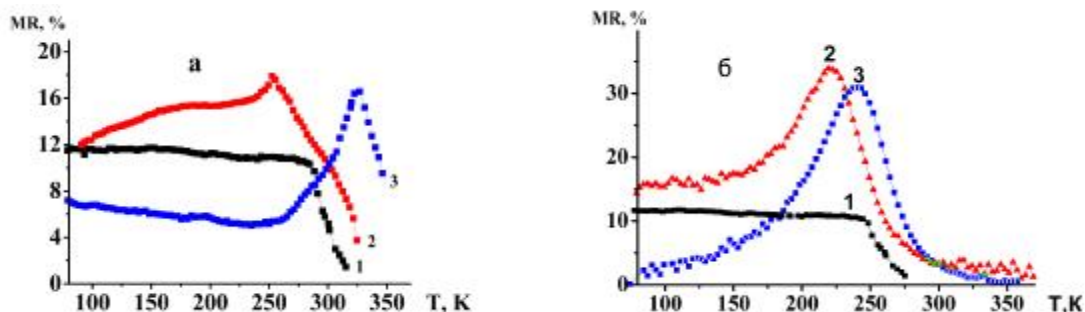


Рис. 2. Температурна залежність магніторезистивності об’ємних зразків $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ (1) та плівок, нанесених на підкладки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2), $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$ (3) методами трафаретного друку (а) та магнетронного напылення (б).

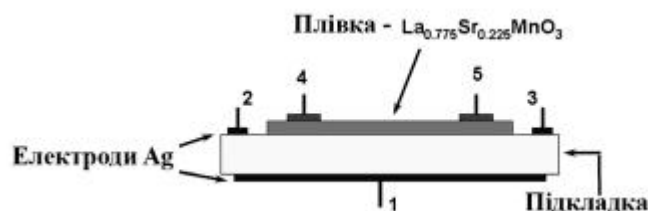


Рис. 3. Композиційна структура на основі плівки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесеної на підкладку різного складу. 1–5 — електрооди для електрофізичних вимірювань.

тромами 2 і 3 спостерігається різка зміна нахилу кривої $R(T)$ поблизу фазового переходу (рис. 4, криві 2, 3). При подачі напруги між електродами 1 і 2 (крива 1) відбувається зсув фазового переходу, а також зниження опору плівки.

Дані закономірності можна пояснити чутливістю легованого титанату барію, у якому проявляється ПТКО-ефект, до зовнішнього електричного поля і магнітоелектричним зв'язком між шарами.

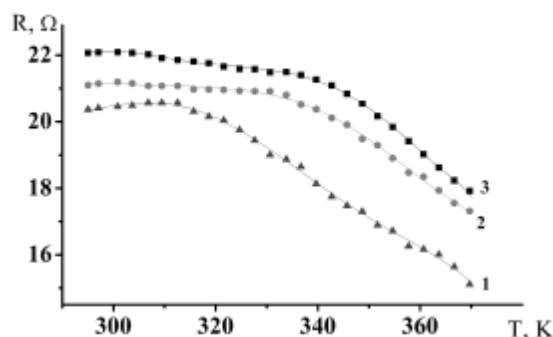


Рис. 4. Залежність опору плівки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесеної на підкладку $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$, від температури при накладанні зовнішнього електричного поля $U = 30$ В між електродами 1 і 2 (1); 2 і 3 (2) та без зовнішнього електричного поля (3).

Таким чином, нами показана можливість одержання двошарових структур на основі ферромагнітних плівок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесених на сегнетоелектричні підкладки $\text{Ba}_{1-y}\text{Y}_y\text{TiO}_3$. Досліджено структурні властивості композиційних структур та визначено вплив параметрів елементарної комірки підкладки на параметри плівки. Показано можливість впливу на магніторезистивні властивості плівки за рахунок ПТКО-ефекту сегнетоелектричної підкладки в композиційних структурах.

РЕЗЮМЕ. Получены многослойные композиционные структуры на основе пленок ферромагнитного материала $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенных на сегнетоэлектрические подложки $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$. Показано влияние различных методов нанесения пленок на их электрофизические свойства. Проведены структурные и электрофизические исследования полученных двухслойных структур, показана возможность управления магниторезистивными свойствами ферромагнитной пленки за счет свойств подложки.

SUMMARY. Multilayered composite structures based on ferromagnetic films $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ deposited on ferroelectric $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$ substrate, have been prepared. The effect of method of film deposition on their electrophysical properties has been shown. Structure and electrophysical properties of two-layered structures has been investigated, and the possibility to control the magnetoresistivity of the ferromagnetic film by properties of substrate has been shown.

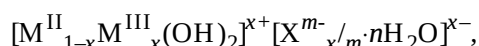
1. Ramesh R., Nicola A. // Nature Materials. -2007. -6. -P. 21—29.
2. Schmid H. Multi-ferroic magnetoelectrics. Ferroelectrics. -1994. -162. -P. 665—685.
3. Eerenstein W., Mathur N.D., Scott J.F. // Nature. -442, 1.7104. -P. 759—765.
4. Hans Schmid Introduction to the proceed of the 2nd int. conf. on magnetoelectric interaction phenomena in crystals, MEIPIC-2 // Ferroelectrics. -Vol. 161, November 1994. -P. 1—28.
5. Manfred Fiebig Revival of the magnetoelectric effect // J. Phys. D: Appl. Phys. -2005. -38. -R123—R152.
6. Ce-Wen Nan, Bichurin M.I., Shuxiang Dong et al. // J. Appl. Phys. -2008. -103, 031101.
7. Belous A.G., V'yunov O.I., Pashkova E.V. et al. // Inorganic Materials. -2003. -39, № 2. -C. 212—222.
8. Dutronc P., Carbonne B., M'eni F., Lucat C. // Sens. Actuators B. -1992. -6. -P. 279—284.
9. Tovstolytkin A.I., Pogorily A.N., Matviyenko A.I. et al. // J. Appl. Phys. -2005. -98, 043902.
10. Belous A.G., V'yunov O.I., Kovalenko L.L. // Ferroelectrics. -2001. -254, № 1–4. -P. 91—99.
11. Li X.W., Gupta A., Xiao G., Gong G.Q. // Appl. Phys. Lett. -1997. -71, № 8. -P. 1124.
12. Ghosh K., Ogale S.B., Ramesh R. et al. // Phys. Rev. B. -2000. -59, № 1. -P. 533—537.
13. Dorr K. // J. Phys. D: Appl. Phys. -2006. -39. -P. 125—150.
14. Dorr K. // Ibid. -2006. -39. -P. 125—150.
15. Nath T. K., Rao R.A., Lavric D., Eom C.B. // Appl. Phys. Lett. V. -1999. -74, № 11. -P. 1615—1617.

И.З. Журавлев, Л.С. Рандаревич, В.В. Стрелко, Н.М. Патриляк, Т.А. Шапошникова

СТРУКТУРНО-СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ Mg-Fe (III)

Синтезированы и подвергнуты термообработке (331, 379, 453 и 546 °С) слоистые двойные гидроксиды Mg-Fe (III) (СДГ). Изучена возможность восстановления их кристаллической структуры после прокалки путем регидратации в воде, насыщенной CO₂. Установлено, что при термообработке лишь при 331, 379 °С с последующей регидратацией кристалличность слоистых двойных гидроксидов восстанавливается. В ряду изученных эти “реконструированные” образцы имеют максимальные удельные поверхности (150, 120 м²/г соответственно) и сорбцию анионов фосфата и хромата; вызывают минимальное подщелачивание равновесных растворов с наименьшим вымыванием ионов магния. С использованием TG-DTA термического анализа определены особенности термического разложения исходного СДГ.

Слоистые двойные гидроксиды типа гидроталькита, благодаря широким возможностям их темплатирования и варьирования химического состава, в настоящее время считаются весьма перспективными материалами не только для анионообменной адсорбции, но и как твердые щелочные катализаторы [1—4]. По структуре гидроталькит является аналогом природного слоистого гидроксида магния — брусита. Состав СДГ можно выразить формулой:



где $M^{II} = Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, \dots$; $M^{III} = Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, \dots$; $X^{m-} = CO_3^{2-}, NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, \dots$; $0.20 \leq x \leq 0.33$, коэффициент x отражает отношение $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$.

В слоистых участках (ламелях) гидроталькита ионы M^{2+} и M^{3+} октаэдрически координированы по кислороду и статистически расположены в плоскостях слоев. За счет ионов M^{3+} слои приобретают избыточный положительный заряд, что отражает формула $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$. Этот заряд обычно компенсируется различными анионами в межслоевом пространстве, а межслоевой состав можно выразить формулой $[X^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O]^{x-}$. За счет интеркалированных в межслоевое пространство анионов в гидротальките может быть увеличено межслоевое расстояние по сравнению со структурой брусита [5]. Анализируя известные из литературы свойства СДГ [3, 6] и принимая во внимание наши собственные исследования, становится очевидным, что на основе СДГ возможно получить анионообменники для эффективной очистки природных и сточных вод от нежелательных

анионных примесей, таких как арсенат, хромат, фосфат и даже от гуминовых кислот [7].

Очевидно, что с экологической и медицинской [4] точек зрения наиболее перспективны СДГ, имеющие в своем составе не токсичные ионы Mg и Fe (III), и именно поэтому исследования свойств этих материалов посвящена данная работа. Насколько нам известно, такие материалы до сих пор находятся лишь в стадии разработки и активных исследований из-за определенных сложностей, возникающих при их получении. Прежде всего необходимо отметить то обстоятельство, что СДГ являются весьма мягкими материалами, которые получают в виде тонкого порошка или непрочных агрегатов (мокрая глина), и для эффективного технологического применения желательным было бы их гранулировать или осаждать на носителях, либо наполнять ими некоторые полимеры. Кроме того, гидролитическая устойчивость СДГ на основе гидроксидов магния невелика, поскольку растворимость самого $Mg(OH)_2$, по данным [8], составляет около 16 мг/л в пересчете на MgO. По данным того же источника растворимость основного карбоната магния еще выше, а присутствие в СДГ гидроксида железа (III) не всегда стабилизирует матрицу в достаточной степени. К тому же мы обнаружили, что при синтезе СДГ путем нейтрализации щелочью или карбонатами исходных растворов солей в межслоевом пространстве окклюдируется небольшое количество щелочи, которое при ионном обмене медленно десорбируется, переходя в равновесный раствор, существенно повышая его равновесное pH. К сожалению, в литературе эти чрезвычайно важные для синтеза эффективных анионитов на основе СДГ

вопросы практически не обсуждаются.

В качестве объекта исследования мы выбрали СДГ на основе гидроксидов Mg–Fe (III), с атомным соотношением 3:1, интеркалированные карбонатными анионами. Для синтеза этого материала использовали несколько измененную нами методику из статьи [9]. Синтез проводили следующим образом. К раствору 43.2 г Na_2CO_3 в 1600 см^3 дистиллированной воды при перемешивании одновременно приливали два раствора. Первый раствор содержал 400 см^3 2 М MgCl_2 , 133.3 см^3 2 М FeCl_3 и 268 см^3 дистиллированной воды. Второй раствор содержал 188.3 см^3 8.5 М NaOH и 811 см^3 дистиллированной воды. После приливания растворов образовывалась густая суспензия кремового цвета, которая затем гомогенизировалась перемешиванием на мешалке еще 15 мин. После гомогенизации закрытый стакан с суспензией помещали на кипящую водяную баню и выдерживали на протяжении 2 ч. Обработанный на водяной бане конечный продукт представлял собой объемный осадок кремового цвета, который отфильтровывали и отжимали под вакуумом на воронке Бюхнера от маточного раствора (рН 9.36), а затем промывали 5 дм^3 дистиллированной воды. Полученный отжатый осадок высушивали на противне из нержавеющей стали в сушильном шкафу при 65 °С в течение 20 ч.

Известно, что слоистый гидроксид Mg–Fe (III) в хлоридной форме, то есть содержащий в качестве компенсирующих только хлорид-анионы, имеет недостаточное межслоевое расстояние, а потому не очень пригоден для транспорта и адсорбции крупных оксо-анионов, таких как хромат, арсенат, фосфат [3]. Поэтому для расширения межслоевого пространства обычно используют интеркалирование оксо-анионами, наиболее подходящим из которых считается карбонат-анион. Интеркалированные анионы удерживаются в межслоевом пространстве за счет слабых электростатических взаимодействий с катионами M^{3+} слоев СДГ. Экспериментально обнаружена малая подвижность некоторых видов анионов в межслоевых промежутках этих гидроталькитоподобных соединений. Этим свойством обладают и анионы CO_3^{2-} [10]. Они легко вытесняют из межслоевого пространства другие анионы [11, 12], однако сами мало склонны к ионообменному замещению [13]. Такой результат может быть связан с тем, что ионы CO_3^{2-} вступают в ионный обмен с OH^- -группами, фиксированными на поверхности слоев [5].

Иными словами, анионный обмен в СДГ в нашем случае, по-видимому, происходит практически в полной мере за счет других анионов межслоевого пространства, например NO_3^- , Cl^- , и, может быть, в незначительной степени, за счет OH^- -групп гидроксидных слоев.

И здесь представляется необходимым отметить, что в целом ряде статей, посвященных синтезу и ионному обмену на СДГ типа Mg–Al, Mg–Fe (III), для увеличения поглотительной способности материалов используется термообработка [14–17]. По мнению авторов этих работ, термообработка необходима для увеличения межплоскостного промежутка за счет десорбции воды, удаления карбонатных анионов, а в ряде случаев и частичного разложения гидроксидов матрицы до оксидов. Так, при температурах термообработки около 400 °С и выше происходит полное разложение карбоната и частичное разложение гидроксидов. После термообработки СДГ обрабатывались водой (в некоторых случаях при кипячении [15]). Для “реконструкции” структуры СДГ здесь используется так называемый эффект памяти. Его суть заключается в способности термообработанных СДГ при регидратации восстанавливать первоначальную гидроталькитоподобную структуру [14, 16].

Поэтому для исследования вопроса об увеличении гидролитической устойчивости и придания синтезированным нами СДГ необходимых ионообменных свойств мы также применили термообработку при температурах 331, 379, 453, 546 °С. По литературным данным [14–17], если температура термообработки СДГ превышает температуру разложения карбоната, то при последующей “реконструкции” в воде образующийся СДГ имеет межплоскостной зазор уже меньший, чем необходимо для сорбции крупных оксо-анионов.

Термическое разложение нашего исходного, не термообработанного СДГ в первом приближении можно разделить на две стадии (рис. 1). Первой стадии в диапазоне температур 25–170 °С соответствуют два слабых эндотермических пика при 65 и 150 °С. Очевидно, что здесь происходит удаление физически адсорбированной воды из межслоевого пространства и с поверхности кристаллитов с общей потерей массы порядка 5 %. Вторая стадия термического разложения в диапазоне температур 170–400 °С характеризуется четырьмя эндотермическими пиками: двумя интенсивными при ~200 и 400 °С и двумя меньшей интенсив-

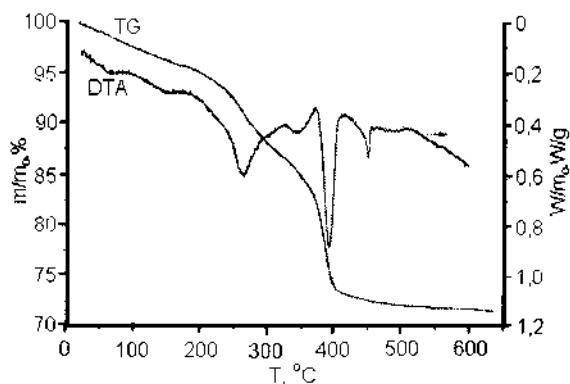


Рис. 1. TG-DTA кривые исходного Mg и Fe(III) СДГ в диапазоне температур 25—600 °С.

ности при ~350 и 450 °С. На этой стадии удаляются компенсирующие анионы из межслоевого пространства (хлорид, карбонат) и частично разлагается Mg-Fe (III) гидроксидная матрица до оксидов, причем прокалка до температуры 400 °С вызывает потерю приблизительно 95 % от всей потери массы образцом. Такое поведение при нагреве в целом согласуется с данными аналогичных исследований [3, 10].

Авторы статьи [16] термообработывали при 500 °С в течение 7 ч Mg-Fe (III) СДГ в карбонатной форме, что вызвало полное удаление карбонат-анионов. После термообработки этот материал был “реконструирован” кипячением в воде, что привело лишь к частичному, незначительному восстановлению кристаллической структуры СДГ, а сам материал, по-видимому, уже не содержал карбонат-анионов. Мы после термообработки провели дополнительное насыщение карбонатом синтезированных нами СДГ, как это предлагается, например, в статьях [15, 17]. Поскольку конечной целью нашего исследования является создание эффективного анионита, прежде всего, для очистки питьевой воды от анионных примесей, а природные пресные воды, как правило, содержат карбонаты (гидрокарбонаты), то очевидно, что анионит, работая в режиме динамической сорбции (в колонке), достаточно быстро перейдет в карбонатную форму. Это обстоятельство заставляет нас уделить особое внимание именно карбонатному Mg-Fe (III) СДГ. Зная свойство СДГ окклюлировать щелочь, мы для перевода в карбонатную форму, позаимствовав из указанных выше статей сам принцип, использовали вместо карбоната натрия обработку углекислым газом. Это должно было исключить дополнительное подщелачивание. Обра-

ботку проводили, заливая навески термообработанного при разных температурах сорбента различными объемами насыщенной CO_2 дистиллированной воды. После такой регидратации в течение 48 ч воду сливали, а сорбенты высушивали до постоянного веса при температуре 65 °С.

Мы исследовали влияние термообработки на деградацию и возможность последующей реконструкции СДГ структуры наших сорбентов при регидратации. Четыре образца сорбента после сушки при 65 °С дополнительно термообработывали при 331, 379, 453 и 546 °С в течение 2 ч. Рентгенофазовый анализ образца, высушенного при 65 °С, и четырех термообработанных образцов (рис 2) показал, что после сушки (65 °С) гидроталькитная структура хорошо выражена с четким узким сигналом (003), который соответ-

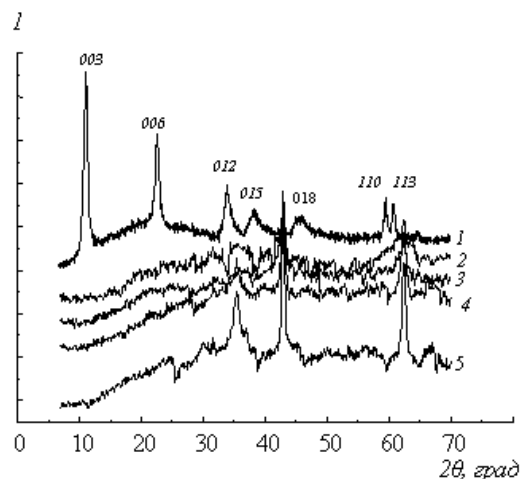


Рис. 2. Дифрактограммы исходного (65 °С) (1) и термообработанных образцов Mg и Fe(III) СДГ: 2 — 331; 3 — 379; 4 — 453; 5 — 546 °С.

ствует базальной плоскости с межплоскостным расстоянием 7.8029 Å. По данным статьи [9], присутствие примесного гидроксида магния в СДГ приводит к некоторому уширению сигнала базальной плоскости 003 и уменьшению его относительной амплитуды, которая тем меньше, чем выше концентрация означенной примеси. Для нашего исходного образца узкий сигнал базальной плоскости с большой амплитудой свидетельствует об отсутствии примесного гидроксида магния. Однако уже при температуре термообработки 331 °С СДГ структура полностью деградирует и базальный сигнал (003) вовсе не проявляется. При еще более высокой температуре термообработки 379

—546 °С появляются сигналы, соответствующие оксидам магния и железа, кристалличность которых улучшается с ростом температуры термообработки. При рассмотрении рентгенограмм всех образцов после их регидратации в воде видно, что чем выше температура предшествовавшей регидратации термообработки, тем в меньшей степени происходит восстановление структуры СДГ (рис. 3). Так, у образцов, “реконструированных” после термообработки при 331 и 379 °С, СДГ-сигнал базальной плоскости (003) весьма четок и имеет самую большую амплитуду. Для реконструирован-

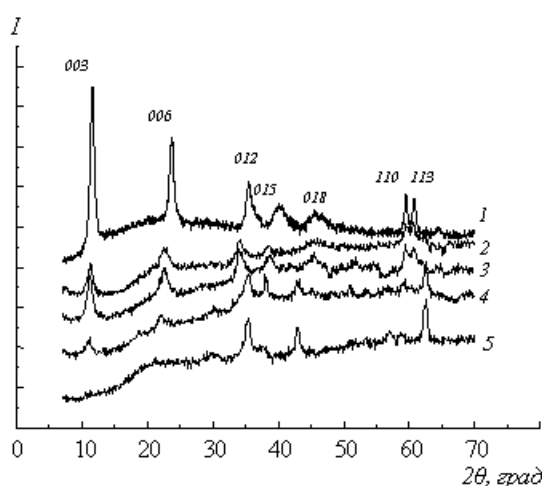


Рис. 3. Дифрактограммы реконструированных в воде, насыщенной CO_2 , образцов Mg и Fe (III) СДГ (65 °С) (1) и термообработанных: 2 — 331; 3 — 379; 4 — 453; 5 — 546 °С.

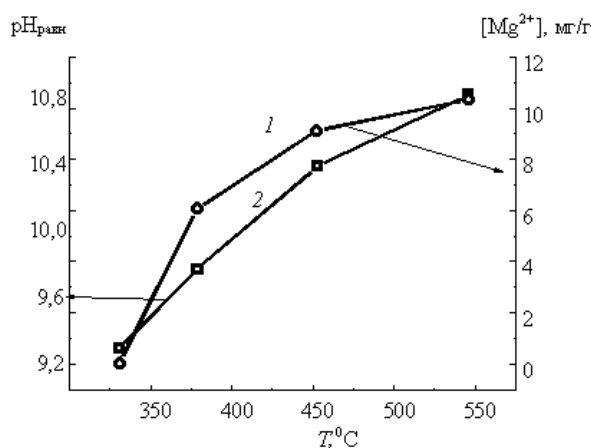


Рис. 4. Зависимость вымывания ионов магния из сорбентов дистиллированной водой (1) и значения pH соответствующих равновесных растворов (2) для разных температур термообработки сорбентов.

ного образца при 453 °С кристалличность СДГ уже выражена слабо, а после термообработки при 546 °С регидратация и насыщение CO_2 практически не изменяют вид исходной рентгенограммы, то есть реконструкция не происходит.

Помимо изменения кристаллической структуры образцов сорбентов, после термообработки мы определили также и изменение их удельных поверхностей, которые оказались равными 66 $\text{м}^2/\text{г}$ (65 °С); 150 $\text{м}^2/\text{г}$ (331 °С); 49 $\text{м}^2/\text{г}$ (453 °С); 37 $\text{м}^2/\text{г}$ (546 °С). Как видим, удельная поверхность образцов резко возрастает до максимального значения при 331 °С, а затем так же резко убывает при дальнейшем повышении температуры термообработки. Интересно было установить взаимосвязь между подщелачиванием “реконструированными” сорбентами дистиллированной воды и вымыванием из них при этом ионов магния. В доступной нам литературе такие исследования отсутствуют. Построив на одном графике подщелачивание дистиллированной воды образцами СДГ с различной термообработкой и вымывание при этом из них ионов магния (рис. 4), можно видеть, что оба этих параметра меняются симбатно. При температуре термообработки 331 °С ионы магния практически не вымываются, а равновесное значение pH минимально (9.25). Иными словами, этот образец наиболее привлекателен с точки зрения ионообменной очистки водных растворов.

В этой связи мы исследовали на синтезированных СДГ ионообменную сорбцию анионов фосфата и хромата. Наибольшее поглощение найдено для образцов с наибольшими удельными поверхностями (331, 379 °С — соответственно 150 и 121 $\text{м}^2/\text{г}$), причем сорбция хромата во всех случаях значительно хуже, чем фосфата (рис. 5, 6). Так, для образца (379 °С) сорбция фосфата достигает 0.25 ммоль/г, а сорбция хрома для того же образца составляет всего лишь 0.068 ммоль/г.

В итоге можно заключить, что термообработка Mg–Fe (III) СДГ является достаточно эффективным методом регулирования не только кристаллической структуры образцов, но и их пористости и анионообменных свойств. Найдено, что после термообработки при температурах порядка 330–379 °С образцы восстанавливают свою слоистую структуру при регидратации, приобретают максимальную удельную поверхность и наилучшие анионообменные свойства. К тому же, после термообработки при указанных температурах оказывается минимальным как вымывание ионов

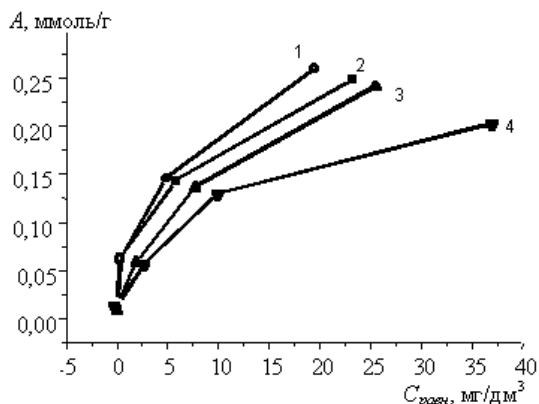


Рис. 5. Изотермы сорбции ионов фосфата из раствора дигидрофосфата натрия на фоне 0.1 NaCl (Ж:Т=100) сорбентами с температурами термообработки: 1 — 379; 2 — 331; 3 — 453; 4 — 546 °С.

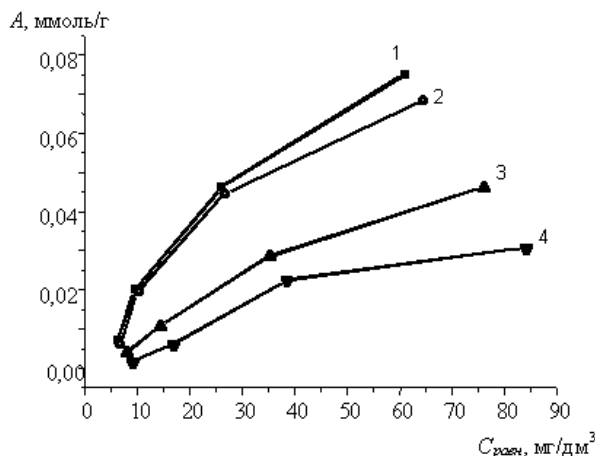


Рис. 6. Изотермы сорбции ионов хромата из раствора бихромата калия на фоне 0.1 М NaCl (Ж:Т=100) сорбентами с температурами термообработки: 1 — 379; 2 — 331; 3 — 453; 4 — 546 °С.

магния в равновесный раствор, так и подщелачивание последнего. Принимая во внимание, с одной стороны, экологичность, технологичность в изготовлении и дешевизну, а с другой, способность эффективно очищать водные растворы от примесей нежелательных оксо-анионов, можно прогнозировать перспективность использования Mg-Fe (III) СДГ для водоподготовки, в том числе и финишной очистки питьевой воды.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано та термооброблено (331, 379, 453 та 546 °С) подвійні гідроксиди Mg-Fe (III) з пошаровою будовою (ППГ). Вивчено можливість від-

новлення їх кристалічної будови після прокалки шляхом регідратації у воді, насиченій CO₂. Знайдено, що регідратація у воді, насиченій CO₂, після термообробки лише при температурах 331 та 379 °С відновлює вихідну кристалічність подвійних гідроксидів. Такі “реконструйовані” зразки мають максимальні питомі поверхні (150.120 м²/г відповідно) та сорбцію аніонів фосфату та хромату, а також менше за інших збільшують лужність рівноважних розчинів, при мінімальному вимиванні йонів магнію. З використанням TG-DTA термічного аналізу визначено особливості термічного розкладу вихідного ППГ.

SUMMARY. Double layered hydroxides Mg-Fe (III) (LDH) have been synthesized and modified with thermal treatment (331, 379, 453, 546 °C). Reconstruction of the initial LDH structure by rehydration has been investigated. It was found that reconstruction by rehydration took place only for samples which have been thermally treated at 331, 379 °C. Such reconstruction samples possess the highest specific surface areas (120, 150 m²/g), the biggest sorption of phosphate and chromate anions and the smallest release of magnesium anions. Using TG-DTA thermal analysis the decomposition features of the initial LDH were established.

1. Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. // Catal. Today. -1991. -**11**. -P. 173—301.
2. Kopka H., Beneke K., Lagaly G. // J. Colloid Interface Sci. -1988. -**123**. -P. 427—436.
3. Satoko Tuzuka, Ramesh Chitrakar, Akinari Sonoda et. al. // J. Green Chem. -2004. -**6**. -P. 104—109.
4. Tammaro L., Costantino U., Bolognese A. et. al. // International J. Antimicrobial Agents. -2006. -**29**. -P. 417—423.
5. Нагорный О.В., Вольхин В.В., Соколова М.М. и др. // Журн. неорган. химии. -2005. -**50**, № 3. -С. 540—544.
6. Seida Y., Nakano Y. // Water Res. -2002. -**5**. -P. 1306—1312.
7. Vresten S., Maes A. // Appl. Clay Sci. -2008. -**38**, № 3—4. -P. 237—248.
8. Бойтон Р.С. Химия и технология извести. -Москва, 1972.
9. Grace S. Thomas, P. Vishny Kamath // J. Chem. Sci. -2006. -**118**, № 1. -P. 127—133.
10. Gutman N., Muller B. // J. Solid State Chem. -1996. -**122**, № 1. -P. 214.
11. Delmas C., Borthomieu Y. // Ibid. -1993. -**104**,-№ 1. -P. 345.
12. Kaneyoshi M., Jones W. // Chem. Phys. Lett. -1998. -**296**. -P. 183.
13. Mendiboure A., Schullhorn R. // Rev. Chim. Miner. -1986. -**23**. -P. 819.
14. Odair P. Ferreira., Oswaldo L. Alves., Daniel X. Gouveira et. al. // J. Solid State Chem. -2004. -**177**. -P. 3058—3069.

15. Приходько Р.В., Сычев М.В., Астрелин И.М. и др. // Журн. прикл. химии. -2001. -74, № 10. -С. 1573—1578.
16. Das J., Patra B. S., Baliarsing N. et. al. // J. Colloid

- Interface Sci. -2007. -316. -Р. 216—223.
17. Романова И.В., Лозовский А.В., Стрелко В.В. // Химия и технол. воды. -2005. -27, № 4. -С. 313—320.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

Поступила 11.03.2008

УДК 544.77 : 661.185-3

М.Ю. Трифонова, С.В. Бондаренко, Ю.И. Тарасевич

ИССЛЕДОВАНИЕ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Исследованы адсорбция на межфазной границе раствор—воздух и мицеллообразование (агрегирование) в водных растворах смесей поверхностно-активных веществ: неионогенное—катионное (оксиэтилированный нонилфенол—N-цетилпиридиний бромистый) и анионное—катионное (додецилсульфат натрия—N-цетилпиридиний бромистый). В изученных системах установлены эффекты синергизма по отношению к агрегированию и, для некоторых смесей, по отношению к снижению поверхностного натяжения, преобладание более активных компонентов в смешанных агрегатах и адсорбционных слоях на межфазной границе раствор—воздух. Установлено резкое уменьшение снижения поверхностного натяжения (антагонизм) в системе анионное—катионное поверхностно-активное вещество при преобладании в ней везикул. Обсужден механизм взаимодействия неионогенного и катионного поверхностно-активных веществ в водных растворах.

Активное исследование систем, содержащих широко используемые на практике смеси поверхностно-активных веществ (ПАВ), обусловлено неаддитивностью свойств этих систем [1—5]. Такое неидеальное поведение принято связывать с наличием специфических взаимодействий между молекулами (ионами) ПАВ разных типов. Предварительное изучение свойств смесей ПАВ позволяет эффективно использовать их для управления процессами, протекающими в дисперсных системах. В теоретическом аспекте подобные исследования играют важную роль в моделировании структуры и свойств систем, содержащих смеси ПАВ, а также в описании и объяснении различных коллоидно-химических процессов, связанных с присутствием ПАВ (адсорбции, смачивания, солубилизации и др.) [4, 5].

В то же время анализ литературы свидетельствует об отсутствии четких представлений о механизме взаимодействия в бинарных смесях неионогенного (НПАВ) и катионного ПАВ (КПАВ). Кроме того, у исследователей нет единого мнения о взаимосвязи между фазовым состоянием и поверхностным поведением смесей анионное—катионное ПАВ (АПАВ—КПАВ). Поэтому данная работа

посвящена изучению бинарных смесей двух типов: неионогенное—катионное (НПАВ—КПАВ) и анионное—катионное (АПАВ—КПАВ). Применен известный подход Рубина—Розена [6, 7], опирающийся на данные измерений поверхностного натяжения (σ) индивидуальных ПАВ и их смесей. Он позволяет количественно проанализировать состав и термодинамические характеристики смешанных мицелл и смешанных адсорбционных слоев на границе раздела фаз раствор—воздух в системах бинарных смесей ПАВ.

В работе были использованы N-цетилпиридиний бромистый (ЦПБ) марки ч., оксиэтилированный нонилфенол — АФ₉₋₁₀ (C₉H₁₉C₆H₄O-(C₂H₄O)₁₀N), содержащий 99 % основного вещества, и предварительно однократно перекристаллизированный додецилсульфат натрия (ДДСН) марки ч. Растворы готовили на бидистиллированной воде, pH 6.5. Растворы индивидуальных ПАВ готовили в следующих интервалах концентраций: ЦПБ — $4.6 \cdot 10^{-5}$ – $3.3 \cdot 10^{-3}$; АФ₉₋₁₀ — $9.3 \cdot 10^{-6}$ – $1.2 \cdot 10^{-3}$; ДДСН — $3.7 \cdot 10^{-4}$ – $3.8 \cdot 10^{-2}$ М. Смеси АФ₉₋₁₀—ЦПБ и ДДСН—ЦПБ изучены в концентрационных пределах $7.3 \cdot 10^{-6}$ – $2.9 \cdot 10^{-3}$ и $2.35 \cdot 10^{-6}$ – $1.2 \cdot 10^{-2}$ М соответственно. Мольная доля (α) НПАВ

© М.Ю. Трифонова, С.В. Бондаренко, Ю.И. Тарасевич, 2009

и АПАВ (первых компонентов) в соответствующих смесях составляла 0,2, 0,5, 0,8. Все эксперименты проводили при температуре $18 \pm 0,5$ °С.

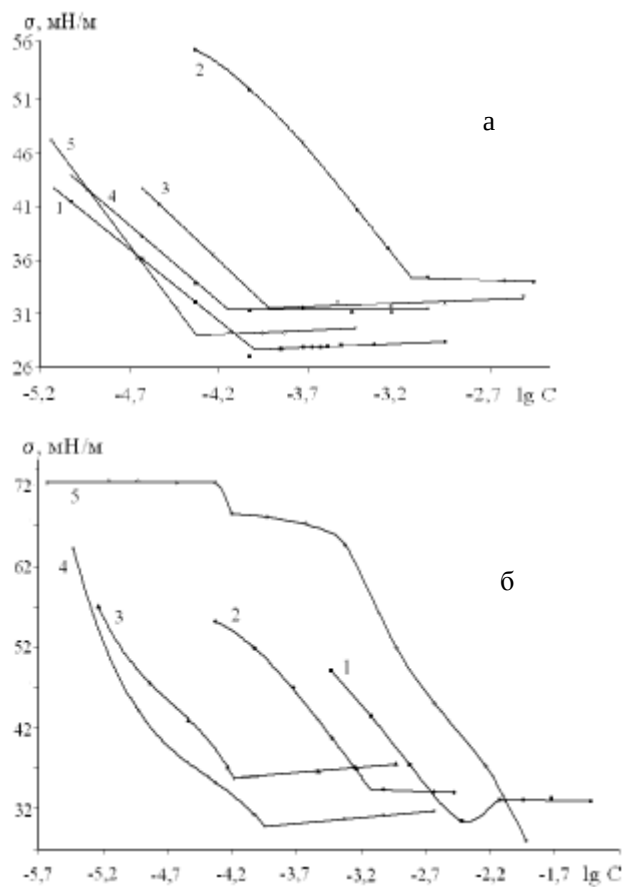
Поверхностное натяжение измеряли методом отрыва пластинки (метод Дю-Нуи) с использованием горизонтальной платформы, перемещающейся винтом в вертикальном направлении, торсионных весов типа ВТ и платиновой пластинки. Каждое измерение повторяли 5–8 раз. Точность измерений составляла $\pm 0,5$ мН/м. По изломам на изотермах поверхностного натяжения были определены критические концентрации мицеллообразования (ККМ) индивидуальных ПАВ и бинарных смесей, а для системы ДДСН—ЦПБ – критические концентрации агрегирования (ККА).

По изотермам поверхностного натяжения, используя подходы Рубина и Розена [6, 7], рассчитаны параметры взаимодействия (β^m и β^σ) в смешанных мицеллах и адсорбционных слоях на границе раствор—воздух и определены их составы, то есть мольные доли компонентов (X^m и X^σ). Согласно [6, 7], используя критерий синергизма, оценено отклонение в поведении систем от идеального в отношении снижения ККМ (ККА) и поверхностного натяжения. Критерий синергизма заключается в выполнении двух условий: $\beta^m < 0$ и $|\ln(C_1/C_2)^m| < |\beta^m|$ ($\beta^\sigma < 0$ и $|\ln(C_1/C_2)^\sigma| < |\beta^\sigma|$), где C_1 и C_2 — ККМ (ККА) первого и второго компонентов системы (концентрации компонентов системы, при которых достигается определенное значение поверхностного натяжения). С этой же целью рассчитанные в соответствии с псевдофазной моделью для идеальной мицеллы (агрегата) и идеального смешанного адсорбционного слоя величины $ККМ_{ид}$, $ККА_{ид}$ и концентрации, необходимые для достижения определенных значений поверхностного натяжения ($C_{ид}^\sigma$), сопоставлены с их экспериментальными значениями (ККМ, ККА, C^σ).

Следует отметить, что в случае смесей АПАВ—КПАВ такой анализ осложнен тем, что в системе находится третий тип ПАВ, а именно, катионное ПАВ — продукт реакции взаимодействия АПАВ и КПАВ. В таких системах в общем случае, кроме осадка, могут образовываться и другие агрегаты, такие как сферические мицеллы, стержнеобразные мицеллы, диски, везикулы, ламинарные (пластинчатые) жидкие кристаллы в зависимости от силы межмолекулярного притяжения, геометрического строения взаимодействующих ПАВ, мольного соотношения ПАВ в смеси и от общей концентрации раствора [8].

В связи с тем, что в работе были изучены две системы, относящиеся к различным типам смесей ПАВ (НПАВ—КПАВ и АПАВ—КПАВ), обсуждение результатов проведенных исследований изложено отдельно для указанных бинарных смесей ПАВ. Рассмотрим первую систему АФ₉-10—ЦПБ.

Изотермы поверхностного натяжения растворов индивидуальных ПАВ и их смесей для данной системы представлены на рисунке, а. Рассчитанные по ним показатели приведены в табл. 1. Анализ указанных результатов позволяет отметить следующее. Смешанные адсорбционные слои обогащены АФ₉-10 при всех исследуемых мольных соотношениях ПАВ в растворе (см. X^σ , табл. 1). Причем при большой мольной доле АФ₉-10 в смеси и малых общих концентрациях раствора адсорбционный слой практически полностью состоит из молекул АФ₉-10. Насыщение адсорбцион-



Изотермы поверхностного натяжения растворов АФ₉-10 (1), ЦПБ (2) и их смесей (а), растворов ДДСН (1), ЦПБ (2) и их смесей (б) при $\alpha=0,2$ (3); 0,5 (4) и 0,8 (5), где α — мольная доля АФ₉-10 (а) и ДДСН (б) в смеси.

Т а б л и ц а 1

Мольные доли АФ₉-10 (X^σ , X^m), параметры взаимодействия (β^σ , β^m), соотношения концентраций ($\ln(C_1/C_2)^\sigma$ и $\ln(C_1/C_2)^m$), концентрации ($C_{ид}^\sigma$, C^σ) и критические концентрации мицеллообразования ($KKM_{ид}$, KKM , ммоль/дм³) в смешанных адсорбционных слоях и смешанных мицеллах соответственно в зависимости от мольных долей АФ₉-10 в смеси (α) и значений поверхностного натяжения (σ)

Характеристики	σ , мН/м	α		
		0.2	0.5	0.8
X^σ	41	0.73	0.82	1
	35	0.68	0.79	0.81
b^σ	41	-2.7	-2.8	—
	35	-2.7	-3.0	-4.3
$\ln(C_1/C_2)^\sigma$	41	-3.6	-3.6	-3.6
	35	-3.2	-3.2	-3.2
$C_{ид}^\sigma$	41	0.045	0.019	0.012
	35	0.122	0.054	0.035
C^σ	41	0.030	0.015	0.013
	35	0.072	0.039	0.025
X^m	—	0.55	0.64	0.69
b^m	—	-4.1	-4.7	-6.4
$\ln(C_1/C_2)^m$	—	-2.0	-2.0	-2.0
$KKM_{ид}$	—	0.328	0.177	0.121
KKM	—	0.120	0.069	0.047

ных слоев неионогенным ПАВ объясняется его большей поверхностной активностью по сравнению с КПАВ. Смешанные мицеллы также обогащены АФ₉-10. Однако при высокой мольной доле последнего в системе происходит инверсия его содержания в смешанных мицеллах. Причины такого явления, констатируемого и в работе [3], видимо, кроются в наличии специфических взаимодействий между НПАВ/КПАВ, о которых речь будет идти ниже.

Отрицательные значения параметра взаимодействия (β^m и β^σ , табл. 1) указывают на существование избыточного притяжения между компонентами в смешанных мицеллах и адсорбционных слоях по сравнению с притяжением частиц одного типа в индивидуальных мицеллах и слоях. При этом значения β^m и β^σ растут по модулю при увеличении мольной доли АФ₉-10 в смеси.

Критерий синергизма в отношении мицеллообразования выполняется при всех исследуемых

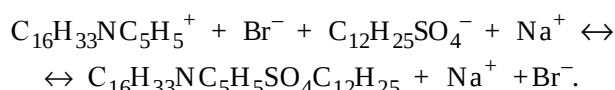
мольных соотношениях ПАВ (см. β^m , $\ln(C_1/C_2)^m$, табл. 1). Это соответствует тому, что ККМ смесей достигаются при меньших концентрациях, чем в случае идеальной смешанной мицеллы ($KKM < KKM_{ид}$). Однако синергизм по отношению к снижению поверхностного натяжения проявляется лишь в случае высокого значения мольной доли АФ₉-10 в смеси в сочетании с относительно высокой общей концентрацией раствора (см. β^σ , $\ln(C_1/C_2)^\sigma$). Тем не менее поведение компонентов смесей на границе раствор—воздух неаддитивно: β^σ имеет отрицательные значения и $C_{ид}^\sigma > C^\sigma$ почти во всех случаях.

Эффекты отрицательного отклонения от идеальности и отрицательные значения β^m и β^σ в литературе часто связывают с ослаблением электростатического отталкивания положительно заряженных ионов КПАВ вследствие встраивания между ними молекул НПАВ. Некоторые исследователи (см., например, [9]), изучая взаимодействие НПАВ и КПАВ, указывают на образование за счет гидрофобных взаимодействий ассоциатов НПАВ—КПАВ со стехиометрией 1:1, устойчивость которых возрастает с увеличением гидрофобности составляющих. Автор [10] также констатирует усиление взаимодействия (рост по модулю значений параметра взаимодействия β) с увеличением длины углеводородного радикала. Причем он отмечает подобную зависимость и от длины оксиэтиленовой цепочки. Кроме того, уменьшение абсолютных значений β в присутствии неорганического электролита в той же работе приводится как косвенное доказательство электростатической природы взаимодействия НПАВ и КПАВ, на существенной роли которого настаивают и в работе [11].

Принимая во внимание установленную возможность образования системы хозяин—гость между краун-эфирами и органическими катионами, например, производными гуанидина, аммония и пиридиния [12, 13], мы предлагаем следующий механизм взаимодействия, согласующийся со всеми изложенными выше фактами. Оксипропиленовая цепь НПАВ обхватывает подобно краун-эфиру головную группу КПАВ за счет ион-дипольного (электростатического) взаимодействия и водородных связей, а гидрофобные взаимодействия углеводородных цепей придают ассоциату устойчивость. В результате это приводит к неаддитивности свойств смесей НПАВ—КПАВ. При малой длине оксипропиленовой цепи ее недостаточно для обхвата довольно большой заряженной группы. Присутст-

вие постороннего неорганического катиона также вызывает ослабление взаимодействия НПАВ—КПАВ, поскольку он конкурирует с КПАВ. Поэтому оба этих фактора способствуют уменьшению абсолютных значений и система становится более близкой к идеальной.

Перейдем ко второй системе — ДДСН—ЦПБ. Ее поведение обусловлено сильным электростатическим притяжением противоположно заряженных ионов ПАВ и образованием нового вещества — устойчивого ионного ассоциата (органической соли), которое называют катионным ПАВ [2, 8]. Уравнение реакции взаимодействия ЦПБ и ДДСН можно представить в следующем виде:



Имея большую углеводородную часть, додецилсульфат N-цетилпиридиния (ДДСЦП) стремится агрегировать и выделиться в отдельную фазу, различные состояния которой и наблюдали визуально авторы настоящей работы. К примеру, в эквимоллярной смеси наблюдалось выпадение осадка, а при $\alpha=0.8$ система является сильно опалесцирующей жидкостью без осадка. Поэтому концентрации, найденные по перегибам на изотермах смесей ДДСН—ЦПБ, корректнее называть не ККМ, а более общим названием — ККА.

На рисунке, б представлены изотермы поверхностного натяжения растворов указанных индивидуальных ПАВ, а также их смесей. Минимум на кривой 1, вероятнее всего, связан с наличием небольшого количества примеси более активного вещества в используемом препарате. В табл. 2 приведены результаты выполненных по изотермам расчетов. Необходимо отметить, что в связи с образованием нового вещества при расчете указанных выше показателей для неэквимоллярных смесей ДДСН—ЦПБ одним из компонентов смешанных адсорбционных слоев и смешанных агрегатов мы считали катионное ПАВ, а вторым — тот ПАВ, избыток которого присутствовал в смеси.

Анализируя указанные данные, следует отметить, что в отношении агрегирования проявляется явно выраженный синергизм действия. ККА имеют близкие значения для всех исследуемых смесей и почти на порядок ниже, чем ККМ ЦПБ — более активного из исходных ПАВ (см. рисунок, б, табл. 2). Критерий синергизма выполняется (см. β^m , $\ln(C_1/C_2)^m$, табл. 2). Кроме того, β^m

и β^σ в эквимоллярной смеси имеют большие отрицательные значения. Это связано с образованием катионного ДДСЦП, которое обладает значительно большей агрегационной и поверхностной активностью, чем исходные ПАВ. По той же причине смешанные агрегаты в неэквимоллярных смесях ДДСН—ЦПБ и смешанный адсорбционный слой в системе с $\alpha=0.2$ при малой доле в смеси образующегося ДДСЦП обогащены последним.

В отношении снижения σ поведение системы также неаддитивно. Однако отклонения от идеальности имеют различную направленность в зависимости от фазового состояния системы. Смесей с $\alpha=0.5$ и 0.2 демонстрируют отрицательные отклонения, $C_{\text{ид}}^\sigma > C^\sigma$, причем в первой смеси выполняется критерий синергизма (см. β^σ , $\ln(C_1/C_2)$, табл. 2). Исключением является смесь с $\alpha=0.8$ — падение σ в области ККА крайне мало, $C_{\text{ид}}^\sigma < C^\sigma$ (проявляется антагонизм). Это, как мы полагаем, связано с образованием везикул в объеме и бимо-

Т а б л и ц а 2

Мольные доли ДДСН и ДДСЦП (X^σ , X^m), параметры взаимодействия (β^σ , β^m), соотношения концентраций ($\ln(C_1/C_2)^\sigma$ и $\ln(C_1/C_2)^m$), концентрации ($C_{\text{ид}}^\sigma$, C^σ) и критические концентрации агрегирования ($\text{ККА}_{\text{ид}}$, ККА, ммоль/дм³) в смешанных адсорбционных слоях и смешанных агрегатах соответственно в зависимости от мольных долей ДДСН в смеси (α) и значений поверхностного натяжения (σ)

Характеристики	σ , мН/м	α		
		0.2	0.5	0.8
X^σ	49	0.73	0.47	0.33
	38	0.83	0.47	0.32
b^σ	49	-2.89	-15.84	12.05
	38	-1.36	-16.35	11.94
$\ln(C_1/C_2)^\sigma$	49	-3.5	1.0	-4.5
	38	-3.6	1.0	-4.7
$C_{\text{ид}}^\sigma$	49	0.015	0.204	0.016
	38	0.050	0.740	0.052
C^σ	49	0.010	0.004	1.200
	38	0.043	0.013	4.296
X^m	—	0.60	0.45	0.67
b^m	—	-5.8	-13.9	-7.9
$\ln(C_1/C_2)^m$	—	-2.6	1.7	-4.3
$\text{ККА}_{\text{ид}}$	—	0.183	1.271	0.216
ККА	—	0.053	0.056	0.064

лекулярного слоя из обращенных друг к другу молекул и частично ионов ПАВ на поверхности. Дальнейшее падение σ при увеличении общей концентрации раствора, вероятно, обусловлено уменьшением доли бимолекулярного слоя на поверхности вследствие вытеснения его монослоем ДДСН, концентрация которого в системе возрастает. Следует отметить, что изучая системы, в которых возможно образование везикул или других образований из бимолекулярных мембран [5, 8, 14–16], большинство исследователей не фиксируют изменение их поверхностного поведения в зависимости от фазового состояния. В то же время в работе [16], как и в нашем случае, такая взаимосвязь обнаруживается.

Таким образом, в данной работе установлены эффекты синергизма по отношению к агрегированию и, для некоторых смесей, по отношению к снижению поверхностного натяжения в системах АФ₉10—ЦПБ и ДДСН—ЦПБ (в большей мере), преобладание более активных АФ₉-10 и ДДСЦП в смешанных агрегатах и адсорбционных слоях на межфазной границе раствор—воздух. Обсужден механизм взаимодействия НПАВ с КПАВ в водных растворах. Установлено резкое уменьшение снижения поверхностного натяжения (антагонизм) в системе ДДСН—ЦПБ при преобладании в ней везикул.

РЕЗЮМЕ. Досліджено адсорбцію на міжфазній межі розчин—повітря та міцелюутворення (агрегування) у водних розчинах сумішей поверхнево-активних речовин: неіоногенна—катионна (оксиетильований нонілфенол—N-цетилпіридиній бромистий) та аніонна—катионна (додецилсульфат натрію—N-цетилпіридиній бромистий). У зазначених системах встановлені ефекти синергізму стосовно агрегування та, для деяких сумішей, стосовно зниження поверхневого натягу, перевага більш активних компонентів у змішаних агрегатах і адсорбційних шарах на міжфазній межі розчин—повітря. Визначено різке зменшення зниження поверхневого натягу (антагонізм) у системі аніонна—катионна поверхнево-активна речовина за умови переваги в цій системі везикул. Обговорено механізм взаємодії неіоногенної та катионної поверхнево-активних речовин у водних розчинах.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев

SUMMARY. The adsorption on the solution—air interface and the aggregation is studied for aqueous solutions of mixtures of non-ionic—cationic surfactants (oxyethylated nonyl phenol—N-cetylpyridinium bromide) and anionic—cationic surfactants (sodium dodecyl sulphate—N-cetylpyridinium bromide). It is shown that these systems exhibit synergetic effects with respect to the aggregation, and for some mixtures, with respect to the surface tension decrease; also it is shown that more active components prevail in the mixed aggregates and in the adsorption layers on the solution—air interface. Sharp reduction of the surface tension decrease (antagonism) in the anionic—cationic surfactant system is found for the systems in which vesicles prevail. The mechanism of the interaction between non-ionic and cationic surfactants in aqueous solutions is discussed.

1. Rafati A.A., Maleki H. // J. Molecular Liquids. -2007. -135. -P. 128—137.
2. Tomasic V., Stefanic I., Filipovic-Vincekovic N. // Colloid and Polymer Science. -1999. -277. -P. 153—163.
3. Харитонов Т.В., Иванова Н.И., Сумм Б.Д. // Коллоид. журн. -2002. -64, № 5. -С. 685—696.
4. Богданова Ю.Г., Должилова В.Д., Сумм Б.Д. // Вестн. Москов. ун-та. Сер. 2. Химия. -2004. -45, № 3. -С. 186—194.
5. Fainerman V.B., Lucassen-Reynders E.H. // Advances in Colloid and Interface Science. -2002. -96. -P. 295—323.
6. Holland P.M., Rubingh D.N. // J. Phys. Chem. -1983. -87. -P. 1984—1990.
7. Rosen M.J. // Phenomena in Mixed Surfactant Systems. ACS Symposium Ser. -Washington: Amer. Chem. Soc., 1986. -311. -P. 144—162.
8. Tsuchiya K., Ishikake J., Kim T.S. et al. // J. Colloid and Interface Science. -2007. -312. -P. 139—145.
9. Куліченко С.А. // Вісн. Київ. ун-ту. Хімія. -1996. -33. -С. 82—104.
10. Плетнев М.Ю. // Успехи коллоид. химии. -Л.: Химия, 1991. -С. 60—82.
11. Tokiwa F. // Adv. in Colloid and Interface Science. -1972. -3, № 4. -P. 389—424.
12. Franski R., Schroede G., Gierczyk B. et al. // Int. J. Mass Spectrometry. -2007. -266. -P. 180—184.
13. Huang F., Slebodnick C., Ratliff A.E., Gibson H.W. // Tetrahedron Lett. -2005. -46. -P. 6019—6022.
14. Tondre C., Caillet C. // Adv. in Colloid and Interface Science. -2001. -93. -P. 115—134.
15. Yacilla M.T., Herrington K.L., Brasher L.L., Kaler E.W. // J. Phys. Chem. -1996. -100, № 14. -P. 5874—5879.
16. Alves F.R., Zanicelli M.E.D., Loh W. et al. // J. Colloid and Interface Science. -2007. -316. -P. 132—139.

Поступила 16.07.2008

АНАЛИЗ КИНЕТИЧЕСКИХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ МЕТАЛЛОВ В ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Впервые построена математическая модель процессов химического осаждения металлов на диэлектриках и металлах в условиях гидродинамического режима. На основе сопоставительного анализа кинетических (V_{Me} , $\tau_{1/2}$), физических (F_{cb} , $F_{ц}$, q) и гидродинамических (Re , Te) параметров в системах химической металлизации и контактного обмена установлено, что причиной проявления обнаруженного нами ранее эффекта гидродинамического ограничения скорости осаждения металлов на вращающемся цилиндрическом образце является установление неравенства: $F_{ц} \geq F_{cb}$, приводящее к выталкиванию реакционно-активных частиц из межфазного слоя.

В связи с определенными трудностями моделирования процесса на дисковом электроде ($V_{Me} \neq const$) в статье рассмотрена возможность исследования процессов химического восстановления на вращающемся цилиндрическом образце, для которого скорость восстановления металла для всех точек поверхности одинакова. Центробежная сила ($F_{ц}$) в массе образца влияет как на поверхностный слой образца, так и на частицы в растворе. Приэлектродный диффузионный слой под действием $F_{ц}$ уплотняется от поверхности цилиндрического образца в глубь раствора и изменение концентрации реагирующих частиц в диффузионном слое имеет характер, обратный случаю распределения реагирующих частиц дискового образца.

Нами рассмотрено соотношение сил, действующих на разряжающиеся частицы на границе образца с увеличением скорости его вращения. С одной стороны, на адсорбированную частицу (иначе процесс восстановления не реализуется) действуют силы адсорбции (F_{cb}), а с другой — центробежная сила ($F_{ц}$). Когда $F_{ц} < F_{cb}$, процесс разряда частиц происходит практически без ограничения скорости. В условиях ламинарных потоков ($Re \leq 100$) скорость химического восстановления даже возрастает; в условиях $Re > 100$ — становится постоянной, а затем снижается. Если $F_{ц} \geq F_{cb}$, скорость процесса имеет тенденцию к резкому снижению, поскольку определенная часть реакционно-активных частиц не адсорбируется на поверхности и не может разряжаться.

Таким образом, математическая модель процессов химического осаждения металлов описывается следующими условиями: 1) $F_{ц} < F_{cb}$ — процесс восстановления реализуется; 2) $F_{ц} \geq F_{cb}$ — скорость процесса с увеличением ω снижается до нуля.

В подтверждение предложенной модели нами выполнены расчеты соответствующих сил, воздействующих на разряжающиеся частицы по известным формулам [1].

Центробежная сила рассчитывалась по формуле:

$$F_{ц} = m\omega^2 r_{обр}, \quad (1)$$

где m — масса разряжающейся частицы, кг; ω — угловая скорость вращения образца, об/с; $r_{обр}$ — радиус образца, м.

Сила связи реакционно-активных частиц с поверхностью образца рассчитывалась через кулоновское взаимодействие частиц, находящихся на расстоянии толщины обедненного диффузионного слоя:

$$F_{cb} = (|q_1| - |q_2|)/(4\pi\epsilon_0\epsilon r^2), \quad (2)$$

где q_1 , q_2 — заряды взаимодействующих частиц, Кл; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, Ф/м; ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, Ф/м; r — расстояние между заряженными частицами, м.

При условии $F_{ц} \geq F_{cb}$ скорость химического восстановления снижается, что подтверждено реальными расчетами $F_{ц}$ и F_{cb} с увеличением значений скорости вращения образца, при которых скорость химической металлизации постепенно снижается до нуля. При условии $F_{ц} < F_{cb}$ скорость химического восстановления возрастает, что нашло в дальнейшем экспериментальное подтверждение при малых значениях ω .

Результаты расчетов $F_{ц}$ и F_{cb} в зависимости от скорости вращения образца дополнены расчетами величин заряда разряжающихся частиц (q) в условиях обеднения диффузионного слоя от образца в глубь раствора за счет эффекта экрани-

рования, времени электрохимической полуреакции ($\tau_{1/2}$), расчетами величин гидродинамических критериев подобия Рейнольдса (Re) и Тейлора (Te). Все эти величины ($F_{\text{ц}}$, $F_{\text{св}}$, q , $\tau_{1/2}$, Re, Te) подвергнуты сопоставительному анализу, приведенному в данной работе.

Расчеты величин q , $\tau_{1/2}$, Re, Te выполнены для различных систем химического осаждения в соответствии с имеющимися представлениями в литературе.

Величины заряда вычислены по формуле [1]:

$$q_2 = 4F_{\text{св}}\pi\epsilon_0\epsilon r^2/|q_1|, \quad (3)$$

где $F_{\text{св}}$ — рассчитанная сила связи между реагирующими частицами, Н; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, Ф/м; ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, Ф/м; r — расстояние между реагирующими частицами, м; q_1 — заряд поверхностных атомов, Кл.

Время электрохимической полуреакции $\tau_{1/2}$ (с учетом специфичного характера структуры каталитически активных центров) рассчитано на основе представлений, развитых в теории гетерогенного химического катализа [2, 3], по формуле:

$$\tau_{1/2} = L/V, \quad (4)$$

где L — характерная длина КАЦ, м; V — линейная скорость движения разряжающихся частиц, м/с.

Расчет критериев Re и Te произведен по имеющимся в литературе [4—7] формулам для различных моделей массопереноса реагирующих компонентов ((5)—(8)).

Для модели перемешивания раствора с помощью лопастной мешалки [4]:

$$\text{Re} = n_0 d^2 \rho / \mu, \quad (5)$$

где n_0 — скорость вращения образца, об/с; d — диаметр мешалки, м; ρ — плотность раствора, кг/м³; μ — динамическая вязкость раствора, Па·с.

Для модели вращения цилиндра внутри неподвижной емкости [5]:

$$\text{Re} = 2V_e S \rho / \mu, \quad (6)$$

где V_e — эффективная линейная скорость движения жидкости, м/с; S — толщина слоя жидкости в зазоре между цилиндрами, м; ρ — радиус образца, м; μ — динамическая вязкость раствора, Па·с.

Для модели вращающегося дискового образца [6]:

$$\text{Re} = r^2 \omega / \nu, \quad (7)$$

где r — радиус образца, м; ω — скорость враще-

ния образца, об/с; ν — кинематическая вязкость жидкости, м²/с.

Гидродинамический критерий Тейлора рассчитан по формуле [7]:

$$\text{Te} = \omega r_m^{1/2} s^{3/2} / \nu, \quad (8)$$

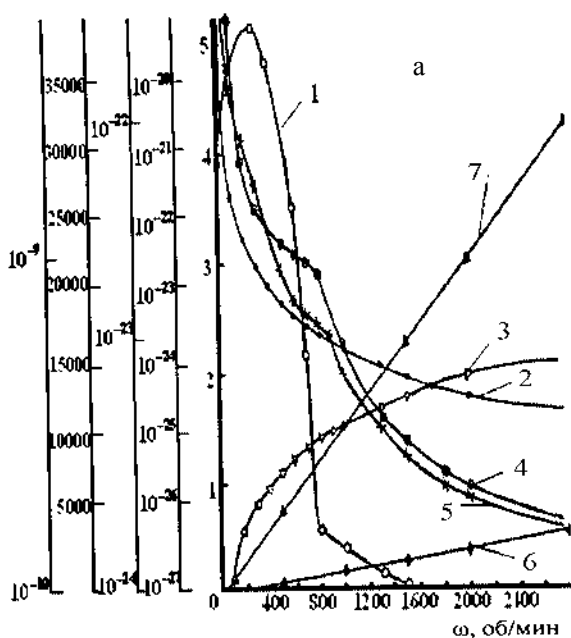
где ω — скорость вращения образца, об/с; $r_m = 1/2(r_1 + r_2)$ — средний радиус образца, м; s — зазор между образцом и стенкой ячейки, м; ν — кинематическая вязкость раствора, м/с.

В предшествующих исследованиях по кинетике гетерогенных химических реакций в растворах рассматриваются различные подходы (и даже приводятся формулы) для расчета скорости межфазной каталитической реакции, которые включают и случай каталитических реакций металлизации. Поэтому представляло принципиальный интерес провести расчеты скоростей химической металлизации Д и Ме по известным формулам для исследуемых процессов, протекающих в условиях конвективной диффузии (без перемешивания). С использованием изложенных выше методик расчета характера изменения центробежной силы ($F_{\text{ц}}$), силы связи ($F_{\text{св}}$), критериев гидродинамического подобия (Re, Te), времени полуреакции химического восстановления ($\tau_{1/2}$), заряда реакционно-активных частиц (q_2) в межфазном слое от скорости вращения образца (ω) комплексно представлены эти зависимости для различных систем химического восстановления металлов (рис. 1, 2).

Из данных, приведенных на рис. 1, 2, видно, что для всех исследованных систем с увеличением скорости вращения образца $F_{\text{св}}$ уменьшается, а $F_{\text{ц}}$ увеличивается. Точка пересечения зависимостей $F_{\text{св}}-\omega$ и $F_{\text{ц}}-\omega$ для всех систем химического восстановления вполне удовлетворительно соответствует скорости перемешивания, при которой процесс химической металлизации (контактного обмена) прекращается ($V_{\text{Ме}}=0$). С увеличением $F_{\text{ц}}$ реакционно-активные частицы в межфазном слое “отбрасываются” от образца, усложняя подвод разряжающихся частиц к гетерогенной поверхности из глубины раствора. При этом вполне естественно, что резко уменьшается время контакта разряжающихся частиц ($\tau_{1/2}$) в зависимости от ω , что также подтверждается графически (рис. 1, 2, кривые 4).

Общей закономерностью всех исследованных систем является наличие на зависимостях $q_2-\omega$ и $\tau_{1/2}-\omega$ небольших площадок в области снижения скорости химического восстановления (для

$\tau_{Me} Re Te q_{Kl} F_{II} V_{\Sigma}, \text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$



$\tau_{Me} Re Te q_{Kl} F_{II} V_{\Sigma}, \text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$

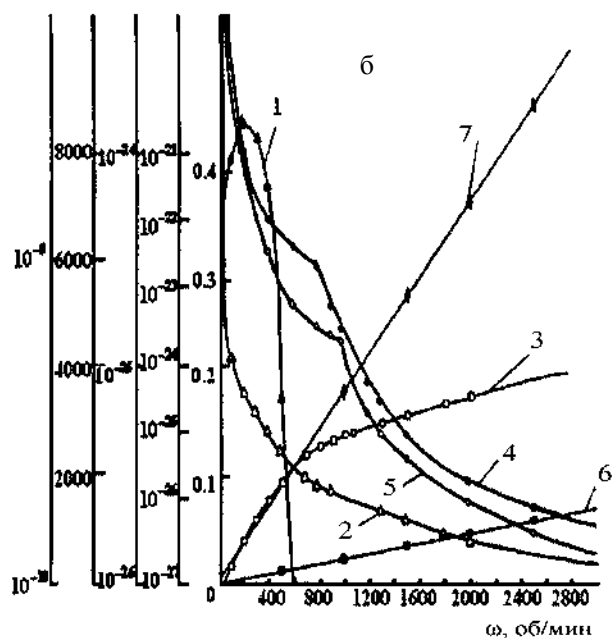
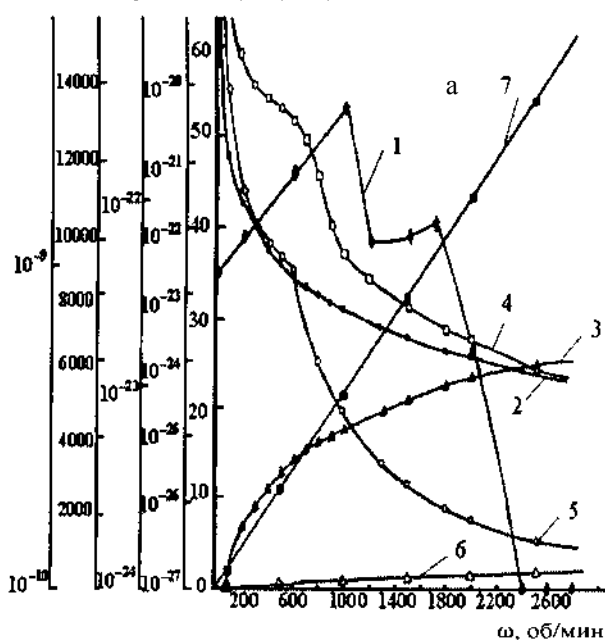


Рис. 1. Комплексное представление кинетических (V_{Me} , $\tau_{1/2}$, Re , Te) и энергетических (F_{II} , F_{cw} , q_2) параметров системы химического восстановления олова (а) и меди (б) на диэлектриках в условиях гидродинамического режима ($\omega \neq 0$): 1 — V_{Sn} ; 1' — V_{Cu} ; 2 — F_{cw} ; 3 — F_{II} ; 4 — $\tau_{1/2}$; 5 — q_2 ; 6 — Re ; 7 — Te .

$\tau_{Me} Re Te q_{Kl} F_{II} V_{\Sigma}, \text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$



$\tau_{Me} Re Te q_{Kl} F_{II} V_{\Sigma}, \text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$

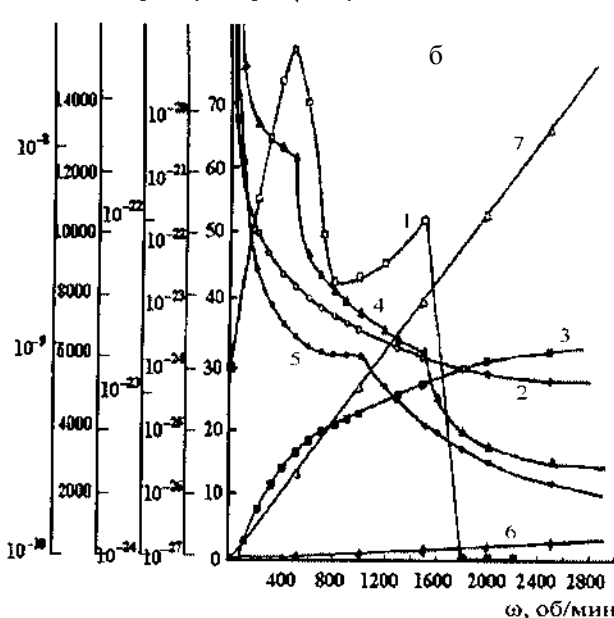
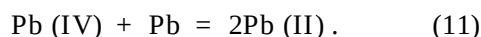
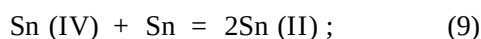


Рис. 2. Комплексное представление кинетических (V_{Me} , $\tau_{1/2}$, Re , Te) и энергетических (F_{II} , F_{cw} , q_2) параметров системы контактного обмена свинца на алюминии (а) и на меди (б) в условиях гидродинамического режима ($\omega \neq 0$): 1 — V_{Pb} ; 2 — F_{cw} ; 3 — F_{II} ; 4 — $\tau_{1/2}$; 5 — q_2 ; 6 — Re ; 7 — Te .

Значения гидродинамических критериев подобия (Re, Te) ламинарного и турбулентного режимов для систем химического восстановления и контактного обмена

Система	$C_{Me}^{исх},$ моль/л	$\omega (V_{Me}=V_{Me}^{max}),$ об/с	Re	Te	$\omega (V_{Me}=0),$ об/с	Re	Te
Sn (II) $\rightarrow$ K(D)	0.399	5	428	3415	28.33	2425	19350
Cu(II) $\rightarrow$ K(D)	0.029	5	133	1060	10	266	2120
Pb(II) $\rightarrow$ Al	0.524	16.67	151	5201	40	361	12480
Pb(II) $\rightarrow$ Cu	0.093	8.33	78	2707	30	282	9750

процессов на каталитической поверхности Д) и в области повышения V_{Me} (для процессов контактного осаждения). По-видимому, эти задержки величин q_2 и $\tau_{1/2}$ в определенном интервале ω могут быть связаны с незначительным проявлением процессов обратного диспропорционирования продуктов реакции химического восстановления в межфазном слое в соответствии с уравнениями:



Установленное нами ранее явление увеличения V_{Me} при небольших значениях ω (до максимума V_{Me} после чего наблюдается резкий спад) и предположение о зависимости V_{Me}^{max} от гидродинамических критериев подобия вызвало необходимость рассчитать критерии Рейнольдса (Re) и Тейлора (Te) во всем диапазоне значений ω . Оказалось, что различные системы химического восстановления имеют свои значения Re и Te для ламинарного, ламинарно-турбулентного и турбулентного режимов.

Для величин V_{Me}^{max} исследованных систем значения Re и Te сведены в таблицу, из которой видно, что для систем химического осаждения на каталитической поверхности Д (Sn, Cu) величины Re превышают таковые для систем контактного обмена (Pb(II) $\rightarrow$ Al, Pb(II) $\rightarrow$ Cu).

Это может быть связано с меньшей шероховатостью осадков химического осаждения на каталитической поверхности (переход к турбулентности происходит при больших значениях критерия Re) и, соответственно, в случаях контактного обмена — с большей шероховатостью, вызывающей турбулизацию при меньших значениях Re.

Как для систем химического осаждения, так и для контактного обмена характерна зависимость

значений Re от концентрации разряжающихся частиц: с уменьшением концентрации их в растворах уменьшаются значения критерия Re.

Естественно, что значения критерия Te в системах химического осаждения и контактного обмена оказываются существенно выше значений Re в соответствующих системах. Подобный характер изменения гидродинамических критериев среды в зависимости от концентрации и величин ω потребовал построения комплексного графика, связывающего Re и Te в изученном диапазоне величин ω (рис. 3).

Оказалось, что взаимозависимость гидродинамических параметров Re и Te для изученных сис-

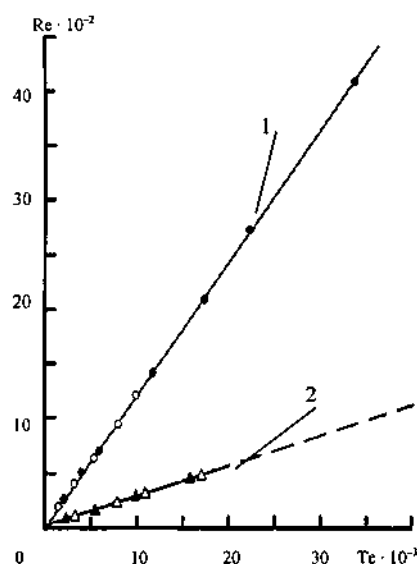


Рис. 3. Взаимозависимость критериев Re и Te в изученном диапазоне величин ω : 1 — системы химического осаждения на каталитической поверхности Д (o — Sn(II) $\rightarrow$ K(D); o — Cu(II) $\rightarrow$ K(D)); 2 — системы контактного обмена (Δ — Pb(II) $\rightarrow$ Al; Δ — Pb(II) $\rightarrow$ Cu).

тем имеет линейный характер и связана с природой этих систем и, возможно, со степенью шероховатости образующихся осадков. Характер зависимостей Re — Te объясняется линейной зависимостью каждого из них от скорости вращения в различных по природе системах химического восстановления. При увеличении степени шероховатости образующихся осадков (в случае систем контактного обмена) значения Re и Te существенно снижаются, но линейный характер зависимости между ними не нарушается в широком диапазоне значений ω (рис. 3).

Таким образом, анализ экспериментальных зависимостей и рассчитанных кинетических (V_{Me} , $\tau_{1/2}$), физических ($F_{св}$, $F_{ц}$, q_2) и гидродинамических (Re , Te) параметров в системах химической металлизации и контактного обмена показал, что наиболее приемлемым объяснением физико-химической природы установленного нами ранее [8] эффекта гидродинамического ограничения скорости осаждения металла с увеличением угловой скорости ω на вращающемся цилиндрическом образце является определенное соотношение центробежной силы $F_{ц}$ и силы связи $F_{св}$, действующих на реакционно-активные частицы в межфазном слое.

РЕЗЮМЕ. Вперше побудовано математичну модель процесів хімічного осадження металів на діелектрики та метали в умовах гідродинамічного режиму. На основі порівняльного аналізу кінетичних, фізичних та гідродинамічних параметрів у системах хімічної металізації та контактного обміну знайдено, що причиною прояву встановленого нами раніше ефекту гідродинамічного обмеження швидкості осадження металів на

обертальному циліндричному зразку є нерівність $F_{ц} \geq F_{св}$, яка приводить до виштовхування реакційно-активних частинок з міжфазного шару.

SUMMARY. The terms of mathematical model of processes of the chemical besieging of metals on dielectrics and metals in the conditions of the hydrodynamic mode are first set. On the basis of comparable analysis of kinetic, physical and hydrodynamic parameters it is set in the systems of chemical metallization and contact exchange, that the reason of display of besieging of metals set by us before the effect of hydrodynamic limitation of speed on the revolved cylindrical pattern is establishment of inequality $F_{cent} \geq F_{com}$, resuting in the extrusion of reactionary-active particles from a on verge of distributing of phases.

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. -3-е изд., перераб. -М.: Наука, 1986.
2. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций: Учеб. пособие. -М.: Изд-во МГУ, 1995.
3. Сокольский Д.В., Друзь В.А. Введение в теорию гетерогенного катализа: Учеб. пособие для студентов вузов. -2-е изд., перераб. и доп. -М.: Высш. шк., 1981.
4. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. -М.: Химия, 1971.
5. Дорфман Л.А. Гидродинамическое сопротивление и теплоотдача вращающихся тел. -М.: Физматгиз, 1960.
6. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.
7. Гупало Ю.П., Полянин А.Д., Рязанцев Ю.С. Массо-теплообмен реагирующих частиц с потоком. -М.: Наука, 1985.
8. Бешенцева О.А., Калугин В.Д., Опалева Н.С. // Вісн. Харків. нац. ун-ту. Хімія. -2005. -Вип. 12(35), № 648. -С. 127—130.

Поступила 28.05.2008

Научно-исследовательский институт химии ХНУ
им. В.Н. Каразина, Харьков
Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет

УДК 544.72.02

Л.С. Семко, П.П. Горбик, І.В. Дубровін, О.Г. Сіренко, М.В. Абрамов, Д.Г. Усов, О.І. Оранська ОДЕРЖАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ШАРУВАТИХ НАНОКОМПОЗИТІВ МАГНЕТИТ—ДІОКСИД КРЕМНІЮ

Розроблено методику синтезу магнітокерованих біосумісних нанокмполітів на основі магнетиту, модифікованого діоксидом кремнію при використанні прекурсорі тетраметоксисилану, досліджено їх структуру та магнітні властивості. На основі нанокмполітів Fe_3O_4 — SiO_2 одержано імуносорбенти з імобілізованим на

© Л.С. Семко, П.П. Горбик, І.В. Дубровін, О.Г. Сіренко, М.В. Абрамов, Д.Г. Усов, О.І. Оранська, 2009

їх поверхні імуноглобуліном людини. Встановлено, що фізично адсорбована кількість імуноглобуліну є максимальною для системи магнетит—оксид кремнію при вмісті 0.15 г SiO_2 на 1 г магнетиту і складає 31 мг на 1 г нанокompозиту.

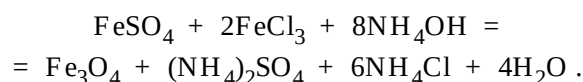
Синтез функціональних наносистем, молекулярний дизайн поверхні та фізико-хімічні дослідження їх властивостей — важливий напрямок сучасних нанотехнологій [1]. У цей напрямок входять задачі розробки перспективних магніто-керованих адсорбентів (в тому числі і магнітних імуносорбентів) медико-біологічного призначення [2—5]. Як адсорбційне покриття на магнітному носії застосовують переважно оксиди кремнію і титану. Такі матеріали можуть бути використані для вилучення певних речовин з розчинів, сепарації клітин або інших біологічних об'єктів, а також створення імуносорбентів [6, 7].

Для отримання поверхневого шару нанокompозитів типу Fe_3O_4 — SiO_2 застосовують силікати лужних металів [5, 8] або алкоксиди кремнію [9]. Раніше нами було одержано серію нанокompозитів на основі магнетиту, модифікованого діоксидом кремнію при використанні прекурсору тетраетоксисилану (ТЕОС) та досліджено їх структуру і властивості [4, 10]. Оцінено процеси гідролізу та перетворення ТЕОС на поверхні магнетиту при нагріванні нанокompозитів. Показано, що покриття SiO_2 на поверхні магнетиту підвищує термічну стабільність нанокompозитів у порівнянні з немодифікованим магнетитом.

Проте для розробки сучасної технології одержання нанокompозитів магнетит—діоксид кремнію необхідно підібрати оптимальні прекуртори для отримання шару SiO_2 на поверхні магнетиту та умови синтезу, спростити процеси синтезу, вдосконалити характеристики цих нанокompозитів. У даній роботі для створення шаруватого нанокompозиту Fe_3O_4 — SiO_2 як прекурсор з ряду алкоксидів кремнію обрано тетраметоксисилан (ТМЕС), що не дає зайвих домішок при перетворенні в SiO_2 .

Метою роботи є синтез та дослідження властивостей нанокompозитів Fe_3O_4 — SiO_2 з використанням ТМЕС. Відомо про застосування ТМЕС як прекурсора SiO_2 для одержання нанокompозитів магнетит—діоксид кремнію [9], але умови їх синтезу та процеси перетворення тетраметоксисилану на поверхні магнетиту практично не вивчені. Тому нами розроблена методика, що базується на реакції перетворення ТМЕС у SiO_2 , і в якій використані методи золь-гель технології [9]. Як каталізатор гідролізу тетраметоксисилану застосовували фторид амонію.

Одержання зазначених вище нанокompозитів включає стадії синтезу магнетиту та безпосередньо шаруватих нанокompозитів. Синтез магнетиту детально описаний нами в роботі [11]. Для його одержання використовували реакцію швидкої нейтралізації надлишком водного розчину аміаку суміші солей дво- і тривалентного заліза:



Одержання нанокompозитів включає такі основні стадії: попередній гідроліз ТМЕС у суміші метанолу і води, обробка заданої наважки магнетиту продуктами попереднього гідролізу ТМЕС в присутності 0.025 %-го розчину NH_4F при постійному змішуванні в ультразвуковому диспергаторі УЗДН-2 до утворення гелю, сушка протягом 10 год при температурі $80 \pm 5^\circ\text{C}$, нагрівання в атмосфері аргону до $450 \pm 5^\circ\text{C}$ та витримання за цієї температури 2 год. Вміст SiO_2 на поверхні 1 г магнетиту змінювали від 0.1 до 0.5 г, кількість каталізатору варіювали від 0.5 до 1.5 мг у залежності від об'єму тетраметоксисилану в суміші. Термообробка необхідна для здійснення процесів полімеризації ТМЕС, видалення побічних продуктів синтезу, а також для наступного процесу руйнування покриття полімеру до $(\text{SiO}_2)_n$, де $n < 7$ [4]. Застосування атмосфери аргону за умови термообробки запобігає окисненню магнетиту при $T > 400^\circ\text{C}$.

Питому поверхню вихідного Fe_3O_4 та зразків Fe_3O_4 — SiO_2 визначали по адсорбції азоту (метод БЕТ) на установці Kelvin-1042 (Costech International Instruments). РФА-аналіз проводили за допомогою дифрактометру (ДРОН-4-07) у випромінюванні кобальтового аноду ($\lambda = 1.79021 \text{ \AA}$) із залізним фільтром у відбитих променях і геометрією зйомки за Брегом—Брентано. ІЧ-Фур'є спектроскопічні дослідження нанокompозитів проводили на ІЧ-Фур'є спектрометрі NEXUS виробництва Thermo Nicolet (США) у діапазоні $400\text{—}4000 \text{ см}^{-1}$. Для дослідження магнітних властивостей порошків магнетиту і нанокompозитів на його основі використовували вібраційний магнітометр. Частота і амплітуда вібрації зразка задавалися генератором коливань і підсилювачем низької частоти. Вимірювання були проведені на частоті 228 Гц при кімнатній температурі. Зразками для досліджень служили сухі розмагнічені порошки. Методика ви-

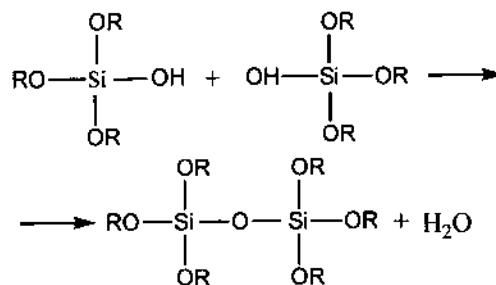
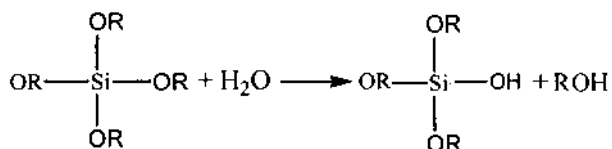
мірів описана в роботі [12]. На основі експериментальних результатів будували циклічні залежності значень магнітної індукції (B) від напруженості магнітного поля (H) — петлі гістерезису. Використовуючи ці залежності, визначали наступні магнітні характеристики порошків магнетиту та нанокомпозитів — індукцію та намагніченість насичення (B_s та M_s відповідно), залишкову намагніченість (M_r) та коерцитивну силу по індукції (H_c). Значення питомої намагніченості досліджуваних зразків знаходили за формулою

$$s_x = (\sigma_{\text{ет}} m_{\text{ет}} / u_{\text{ет}})(u_x / m_x),$$

де σ — питома намагніченість; m — маса; u — е.р.с.; індексами “ет” і “х” позначені відповідні значення еталонного і досліджуваного зразків. В якості еталонного зразка використовували Fe_3O_4 (98 %) виробництва фірми Nanostructured & Amorphous Materials Inc., USA, питома намагніченість насичення при кімнатній температурі якого становить ~ 8.25 мкТл·м³/кг.

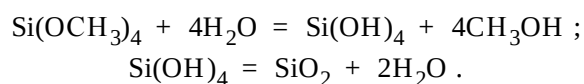
Тестування адсорбційної здатності отриманих зразків проводили з використанням розчину нормального імуноглобуліну (Ig) людини з концентрацією 2.34 мг в 1 мл фізіологічного розчину. Наважки композитів по 100 мг у пробірках заливалися 5 мл розчину імуноглобуліну і витримувалися у ньому при кімнатній температурі і періодичному перемішуванні на протязі 1 та 3 год. Залишкову концентрацію розчину Ig після витримання зразків встановлювали спектрофотометрично (при $\lambda = 280$ нм) після центрифугування розчинів при 1000 об/хв. Оптичну густину розчинів Ig визначали за допомогою спектрофотометру СФ-16. На основі отриманих даних будували графік залежності кількості сорбованого імуноглобуліну на поверхні 100 мг нанокомпозиту (v , мг) від вмісту SiO_2 у поверхневому шарі 1 г Fe_3O_4 (g , г).

Відомо, що процеси гідролізу алкоксидів залежать від співвідношення розчинника і води, рН середовища, наявності каталізатора та інших факторів [4, 9, 10]. Наші попередні дослідження показали, що процеси гідролізу відбуваються найбільш ефективно в присутності каталізатора NH_4F . На початковій стадії гідролізу найбільш ймовірно протікання таких процесів:



де $R = \text{CH}_3$.

Проте процеси гідролізу відбуваються значно складніше [6, 7]. За умови розробленої нами методики для розрахунку кількості продуктів весь процес гідролізу, поліконденсації і руйнування полімеру можна умовно виразити двома рівняннями:



Основні одержані результати наведено на рис. 1—4. Було визначено, що вихідний магнетит має питому поверхню 100 м²/г. На основі даних рентгенофазового аналізу за допомогою рівняння Шерера [13] розраховане значення середнього розміру кристалітів Fe_3O_4 , яке дорівнює 12 нм. Питома поверхня композитів з вмістом 0.15, 0.2 та 0.3 г SiO_2 на 1 г магнетиту по відношенню до вихідного магнетиту зростає і дорівнює, відповідно, 105, 126, 164 м²/г.

Наявність Fe_3O_4 у композитах було підтвер-

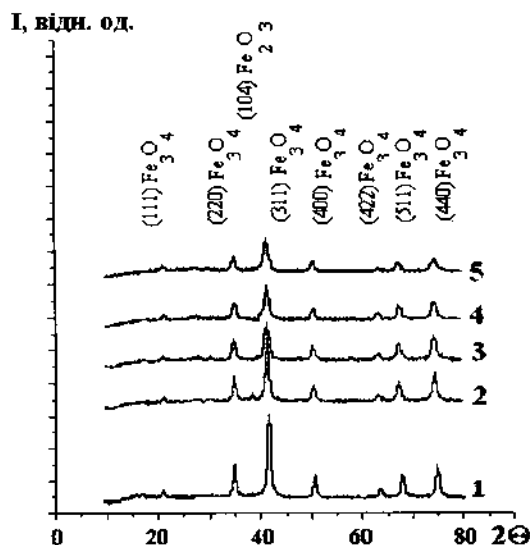


Рис. 1. Дифрактограми зразків вихідного (1) та модифікованого діоксидом кремнію магнетиту з його вмістом 0.1 (2); 0.15 (3); 0.2 (4); 0.3 г (5) на 1 г магнетиту, витриманих за температури 450 °С в атмосфері аргону.

джено даними дифракції рентгенівського випромінювання по присутності на дифрактограмах (рис. 1) рефлексів відповідних $2\theta = 21.5^\circ; 35^\circ; 41.5^\circ; 50.5^\circ; 63.4^\circ; 67.5^\circ; 74^\circ$ (JCPDS № 19-629). Рефлексів, характерних для кристалічної ґратки діоксиду кремнію, виявлено не було. Про присутність кремній-вмісного композиту в досліджуваних зразках свідчить зменшення інтенсивності рефлексів Fe_3O_4 на дифрактограмах зразків модифікованого магнетиту. Найбільш помітно воно для зразку з найбільшим вмістом SiO_2 (рис. 1, дифрактограма 5). За умови мінімального вмісту модифікатора (рис. 1, дифрактограма 2) на дифрактограмі присутній слабкий пік при $2\theta = 38.5^\circ$, який відповідає найбільш інтенсивному рефлексу кристалічної ґратки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS № 33-664). Це свідчить про те, що така маса покриття не є достатньою для утворення суцільного шару SiO_2 на поверхні магнетиту і не перешкоджає окисленню поверхні. Проте при подальшому збільшенні вмісту SiO_2 в нанокompозитах фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ зникає в зв'язку з утворенням суцільного шару SiO_2 на поверхні магнетиту. Аналогічна закономірність спостерігалась у роботі [10], де встановлено, що мінімальна товщина шару, яка перешкоджає окисленню частинок магнетиту, забезпечується модифікуванням 0.15—0.18 г SiO_2 на 1 г магнетиту; 1.5—1.8 мг на 1 м² магнетиту.

За допомогою метода ІЧ-Фур'є спектроскопії ідентифікована фаза SiO_2 на поверхні магнетиту в нанокompозитах. Інфрачервоні спектри порошків немодифікованого магнетиту і нанокompозитів (магнетит, покритий SiO_2) представлені на рис. 2. Аналізуючи спектри, можна констатувати, що немодифікований магнетит має смуги поглинання при 442, 475 см⁻¹, які характеризують валентні коливання зв'язків Fe—O в оксидах заліза. Смуги поглинання 890, 980, 1050 та 1130 см⁻¹ належать деформаційним коливанням груп Fe—OH [2, 4]. Після модифікації поверхні магнетиту SiO_2 відбуваються значні зміни в ІЧ-спектрах відбиття нанокompозитів. При вмісті 0.1 г SiO_2 на 1 г магнетиту спостерігається зникнення смуги поглинання при 1130 см⁻¹, що відповідає деформаційним коливанням Fe—OH; смуги 980 та 890 см⁻¹ також зникають. При збільшенні вмісту SiO_2 до 0.15 г на 1 г магнетиту ІЧ-спектри змінюються в порівнянні зі спектром немодифікованого магнетиту та магнетиту, покритого 0.1 г SiO_2 : з'являються та збільшуються інтенсивності смуг 810, 970 та 1080 см⁻¹. З літератури відомо, що смуги поглинання 460,

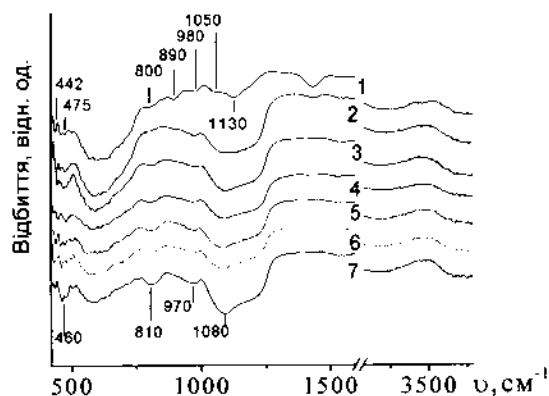


Рис. 2. ІЧ-Фур'є спектри вихідного магнетиту (1) та нанокompозитів на основі магнетиту, модифікованого SiO_2 (2–7). Вміст SiO_2 (г) у поверхневому шарі нанокompозиту на 1 г магнетиту: 2 — 0.1; 3 — 0.15; 4 — 0.2; 5 — 0.3; 6 — 0.4; 7 — 0.5 г.

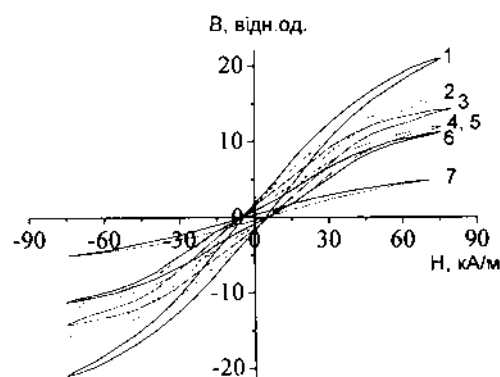


Рис. 3. Петлі гістерезису зразків вихідного магнетиту (1) та нанокompозитів на основі магнетиту, модифікованого діоксидом кремнію (2–7). Вміст SiO_2 у поверхневому шарі нанокompозиту на 1 г магнетиту: 2 — 0.1; 3 — 0.15; 4 — 0.2; 5 — 0.3; 6 — 0.4; 7 — 0.5 г.

810, 1080 см⁻¹ характерні для каркасних коливань та зв'язків Si—O—Si у кремнеземі, 970 см⁻¹ — валентні коливання зв'язків Si—O у групі Si—OX (X — в більшості випадків H або Me) [11]. Отже, ці смуги поглинання належать коливанням у поверхневих шарах SiO_2 . Таким чином, наявність покриття на поверхні магнетиту не викликає сумніву.

Для створення магнітокерованих адсорбентів важливо оцінити їх магнітні характеристики. Бажано також наблизити їх до характеристик вихідного магнетиту. Результати досліджень магнітних властивостей нанокompозитів (рис. 3) показали,

що як для вихідного магнетиту, так і для нанокомпозитів характерні вузькі петлі гістерезису, що свідчить про малі втрати на гістерезис при перемішуванні зразків. Такі петлі гістерезису притаманні нанокристалічним матеріалам і спостерігалися нами для всіх магнітних матеріалів і для нанокомпозитів на їх основі [2–4, 15].

Аналіз одержаних даних (рис. 3) свідчить про наступні закономірності. Зростання маси покриття SiO_2 від 0 до 0.5 г на 1 г магнетиту приводить до зменшення питомої намагніченості насичення (σ_s) нанокомпозитів від 4.7 до 1.9 мкТл·м³/кг та нелінійної зміни значень коерцитивної сили. Так, із збільшенням маси покриття SiO_2 від 0 до 0.1, 0.15, 0.2 г на 1 г магнетиту величина σ_s змінюється, відповідно, до 4.6, 4.0, 3.4 мкТл·м³/кг, тобто в порівнянні зі значенням питомої намагніченості вихідного магнетиту неістотно, а значення H_c спочатку збільшується, відповідно, від 4.5 до 5.4, 5.7, 6.1 кА/м, а потім знижується до 4.0 кА/м для нанокомпозиту, що містить 0.5 г SiO_2 на 1 г Fe_3O_4 .

Синтезований нанокомпозит $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—SiO}_2$ може бути застосований для утворення магнітних адсорбентів типу $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—SiO}_2\text{—Ig}$ та одержання біомагнітного комплексу магнітний адсорбент—антиген (Ang), тобто $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—SiO}_2\text{—Ig—Ang}$. Як антиген можуть бути використані віруси гепатиту (А, В, С). У зв'язку з цим необхідно було оцінити адсорбцію Ig на поверхні магнітного адсорбенту. Одержані дані (рис. 4) показали, що найбільше значення маси адсорбованого імуноглобуліну спостерігається при вмісті 0.15 г на 1 г магнетиту і становить 31 мг.

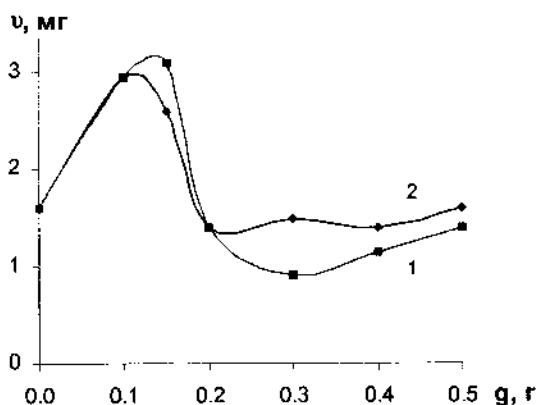


Рис. 4. Залежність кількості сорбованого імуноглобуліну на поверхні 100 мг нанокомпозиту (v) від вмісту SiO_2 в поверхневому шарі 1 г Fe_3O_4 (g) через 1 (1) та 3 год (2) процесу адсорбції.

У результаті проведеної роботи розроблено методику синтезу магнітокерованих біосумісних нанокомпозитів на основі магнетиту, модифікованого діоксидом кремнію (при використанні прекурсору тетраметоксисилану). За допомогою методів РФА і ІЧ-Фур'є спектроскопії ідентифіковано фази магнетиту і діоксиду кремнію в одержаних нанокомпозитах. Показано, що величини питомої намагніченості та індукції насичення зразків нанокомпозитів із вмістом 0.1—0.2 г немагнітних компонентів (на 1 г магнетиту) наближаються до відповідних характеристик вихідного магнетиту. На основі нанокомпозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—SiO}_2$ одержано імуносорбенти з імобілізованим на їх поверхні імуноглобуліном людини. Встановлено, що максимальна кількість імуноглобуліну при фізичній адсорбції для системи магнетит—оксид кремнію при вмісті 0.15 г SiO_2 (на 1 г магнетиту) складає 31 мг (на 1 г нанокомпозиту). Одержані композити можуть бути застосовані для створення імуномагнітного комплексу $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—SiO}_2\text{—імуноглобулін—антиген}$ та апробовані при деконтамінації плазми крові від вірусів.

РЕЗЮМЕ. Разработана методика синтеза магнитоуправляемых биосовместимых нанокомпозитов на основе магнетита, модифицированного диоксидом кремния, с использованием прекурсора тетраметоксисилана, исследована их структура и магнитные свойства. На основе нанокомпозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—SiO}_2$ получены иммуносорбенты с иммобилизованным на их поверхности иммуноглобулином человека. Установлено, что физически адсорбированное количество иммуноглобулина максимально для системы магнетит—диоксид кремния при содержании 0.15 г SiO_2 на 1 г магнетита и составляет 31 мг на 1 г нанокомпозита.

SUMMARY. A technique of synthesis of magnetic biocompatible nanocomposites on a basis of magnetite coated with silicon dioxide using tetramethoxysilane as a precursor was developed. Immunoabsorbents on the basis of the nanocomposites $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—SiO}_2$ carrying surface-immobilized human immunoglobulin were prepared. It was found for the system magnetite—silicon dioxide at the SiO_2 contents 0.1—0.2 g (per 1 g magnetite) that the maximal physically adsorbed amount of the immunoglobulin is equal to 31 mg (per 1 g of the nanocomposite).

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направлений исследований / Под. ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса. -М: Мир, 2002.
2. Горбик П.П., Петрановська А.Л., Сторожук Л.П. та інш. // Хімія, фізика та технологія поверхні. Міжвід. зб. наук. праць / Ін-т хімії поверхні НАН

- України. -Київ: Наук. думка, 2006. -Вип. 11–12. -С. 374–397.
3. Семко Л.С., Горбик П.П., Чуйко О.О. та інші. // Доп. НАН України. -2007. -№ 2. -С. 150–157.
4. Семко Л.С., Горбик П.П., Сторожук Л.П. та інші. // Там же. -2007. -№ 3. -С. 153–160.
5. Пат. 6447911 США, МКИ В32В 005/16. -Prior. 10.09.2002.
6. Ларин М.Ю., Иванов П.К., Блохин Д.Ю. и др. // Рос. биотерапевт. журн. -2005. -3, № 4. -С. 24–29.
7. Латкин А.Т. Автореф. дис. ... канд. мед. наук. -М., 2005.
8. Пат. 6924033 США, Int. Cl. В32В 005/16. -Prior. 2.08.2005.
9. Brinker C.I., Scherer C.W. Sol-Gel Science. -Boston; San Diego; New York: Academ. Press. Inc, 1990.
10. Семко Л.С., Горбик П.П. та інші. // Фізика і хімія тв. тіла. -2007. -8, № 3. -С. 526–532.
11. Семко Л.С., Горбик П.П., Сторожук Л.П. та інші. // Укр. хім. журн. -2007. -73, № 10. -С. 84–89.
12. Борисенко Н. В., Богатырев В. М., Дубровин И.В. и др. // Физико-химия наноматериалов и супра-молекулярных структур. -Київ: Наук. думка, 2007. -Т. 1. -С. 394–406.
13. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. // Заводск. лаборатория. -1994. -60, № 1.
14. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. -М.: Мир, 1991.
14. Коваленко А.С., Гринь С.В., Ильин В.Г. // Теорет. и эксперим. химия. -2004. -40, № 1. -С. 46–51.
15. Семко Л.С., Горбик П.П., Рево С.Л., Сторожук Л.П. // Вісн. Київ. ун-ту. -2006. -№ 4. -С. 76–85.

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

Надійшла 24.04.2008

УДК 541.135

Э.А. Стезерянский, И.А. Гурьянова-Доскоц, А.А. Омельчук

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ
ТИОСУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА ПРИ ИЗБЫТКЕ ЛИГАНДА**

Методом вращающегося дискового электрода изучено электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ и $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ из растворов, содержащих $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и $21.3\text{--}89.0 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ Ag^+ , $\text{pH } 6.8 \pm 0.2$. В растворах с соотношением $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3$ $1:22\text{--}1:47$ зафиксирована предшествующая химическая реакция образования электрохимически активного комплекса $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ из $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$. Определены значения константы равновесия (1.12 ± 0.02) и константы скорости ($3.3 \pm 0.7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) этой химической реакции. В растворах, где равновесная концентрация $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ на $6\text{--}7\%$ превышает концентрацию $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$, предельные токи имеют диффузионный характер. Определены значения коэффициента диффузии тиосульфатных комплексов серебра ($D = 5.5 \pm 0.2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$).

Тиосульфат как комплексообразователь для ионов серебра широко применяется в процессах обработки фотоматериалов. В связи с необходимостью создания эффективных технологий с меньшим отрицательным воздействием на окружающую среду тиосульфат, как альтернатива токсичному цианид-иону, находит все большее применение в промышленности: расширено применение тиосульфата в гидрометаллургии для извлечения серебра и золота из упорных руд [1], разрабатываются гальванические электролиты серебрения на основе тиосульфатных комплексов [2]. Одной из важных экологических проблем является эффективная утилизация отработанных фотографических фиксажных растворов, содержащих тиосульфатные комплексы серебра.

Закономерностям электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра посвящен ряд работ, например [3—5], при этом в зависимости от состава растворов предлагаются разные механизмы электрохимического восстановления комплексов.

Цель работы — изучение механизма электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра при избытке тиосульфата натрия методом вращающегося дискового электрода.

Поляризационные кривые восстановления тиосульфатных комплексов серебра получали с использованием потенциостата ПИ 50-1 и регистрацией на самопишущем потенциометре Н307. Скорость развертки потенциала $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Измерения проводили в стеклянной электрохимичес-

кой ячейке с неразделенными электродными пространствами.

Рабочим электродом был серебряный вращающийся дисковый электрод площадью 1.9 см^2 . В качестве вспомогательного электрода применяли платиновую фольгу с площадью поверхности 8 см^2 , расположенную параллельно поверхности дискового электрода. Электрод сравнения — хлорид-серебряный с насыщенным раствором KCl ($E = 0.199 \text{ В}$ относительно нормального водородного электрода). Все потенциалы в этой работе приведены в шкале этого электрода.

Подготовка серебряного электрода заключалась в полировании на ткани серебряной поверхности порошками оксида алюминия с размером частиц 10 и 1 мкм . Перед каждым измерением поверхность электрода протирали влажной пастой из смеси гидроксидов кальция и магния с последующей промывкой дистиллированной водой. Перед измерениями из растворов удаляли кислород продувкой аргона в течение 20 мин . Скорости вращения дискового электрода ($120\text{--}3000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$) контролировали электронным тахометром АТТ-6001. Исследования проводили при температуре растворов $20 \pm 2^\circ \text{C}$.

Рабочие растворы содержали $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и разное количество соли серебра — $21.3\text{--}89.0 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ Ag^+ (соотношение $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3$ от $1:11$ до $1:47$). (Содержание соли серебра в наиболее концентрированном растворе близко к концентрации серебра в отработанных фотографических фиксажных растворах, рекомендуемых для пере-

работки и выделения из них этого металла [6]).

Растворы готовили растворением навесок свежеприготовленного хлорида серебра в растворе тиосульфата натрия с последующим уточнением концентрации серебра методом атомной адсорбционной спектроскопии. Величина pH приготовленных растворов составляла 6.8 ± 0.2 . Квалификация реактивов ч.д.а.

В исследуемых растворах присутствуют несколько комплексных частиц. Их состав, реакции образования и константы устойчивости приведены в таблице.

Реакции образования и константы устойчивости комплексных частиц в системе $\text{Ag}^+ - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$

Частица	Реакция	$\lg \beta$	Литература
AgS_2O_3^-	$\text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{AgS}_2\text{O}_3^-$	9.28	[7]
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	$\text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	12.63	[8]
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$	$\text{Ag}^+ + 3\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$	12.76	[8]

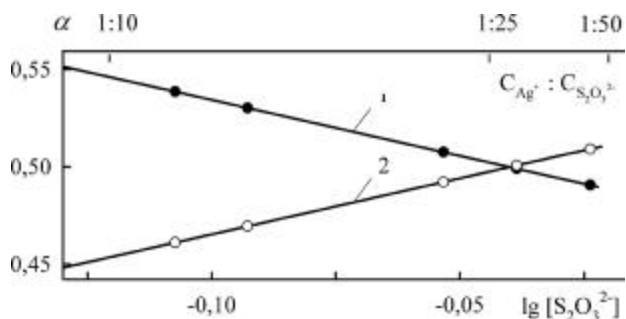


Рис. 1. Распределение тиосульфатных комплексов серебра $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ (1) и $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ (2) в растворах, содержащих $21.3\text{--}89.1 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$ AgCl и $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Для системы $\text{Ag}^+ - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ опубликовано несколько наборов констант устойчивости. Значения $\lg \beta_n$ ($n=1\text{--}3$) находятся в интервале 8.8—14.2. Для расчета равновесной концентрации частиц нами выбрано уточненное в работе [7] значение $\lg \beta_1$ реакции образования AgS_2O_3^- , а величины констант устойчивости комплексов $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ и $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$, определенные при условиях наиболее близких к условиям нашего эксперимента, взяты из [8]. Равновесные концентрации комплексов в растворах рассчитывали с использованием программы Comics [9]. Распределение ионных форм тиосульфатных комплексов серебра

приведено на рис. 1. В исследуемых растворах присутствуют два комплекса серебра $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ и $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$. При соотношении $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3$ 1:22—1:47 концентрации этих комплексов практически равны, при большем содержании серебра в растворах (соотношение $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3$ 1:13 и 1:11) концентрация $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ на 6.1 и 7.7 % больше концентрации $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ соответственно.

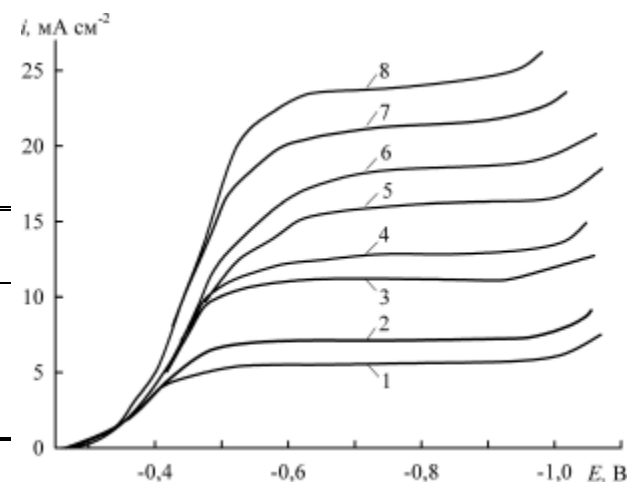


Рис. 2. Поляризационные кривые восстановления комплексов серебра на вращающемся дисковом электроде в растворе, содержащем $46.4 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$ AgCl и $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. $v = 10 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$. Скорость вращения электрода, $\text{об}\cdot\text{мин}^{-1}$: 1 — 118; 2 — 257; 3 — 615; 4 — 880; 5 — 1200; 6 — 1836; 7 — 2212; 8 — 2755.

Поляризационные кривые восстановления комплексов серебра на вращающемся дисковом электроде приведены на рис. 2. Зависимости предельных токов восстановления от $\omega^{0.5}$ прямолинейны (рис. 3). На основании наклонов этих прямых и значения кинематической вязкости $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $\nu = 0.0576 \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ [10] по уравнению Левича [11]

$$i = 0.62nFv^{-1/6}D^{2/3}\omega^{1/2}C \quad (1)$$

были рассчитаны значения коэффициентов диффузии тиосульфатных комплексов серебра $D = 5.5 \pm 0.2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$. Эти величины близки к значениям, приведенным в работе [4]: $D = 6.0 \pm 0.4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$.

Линейные зависимости $i_{\text{пр}} - \omega^{0.5}$, полученные в растворах с соотношением $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3$ 1:22—1:47 (рис. 3, кривые 1–3), не проходят через начало координат, что свидетельствует о кинетических или адсорбционных осложнениях процесса.

Для электрохимической системы, в которой

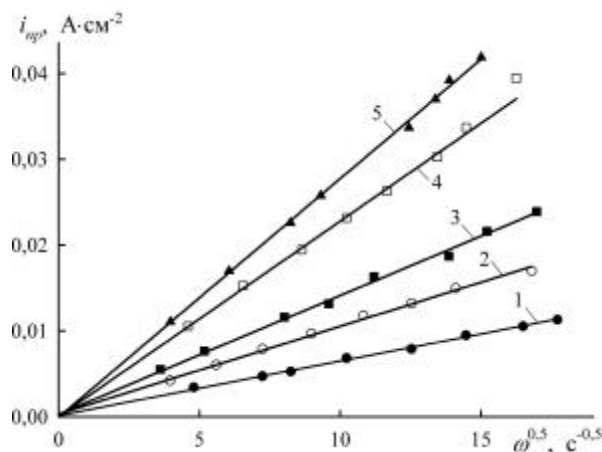


Рис. 3. Зависимости предельных токов восстановления комплексов серебра от $\omega^{0.5}$, полученные в растворах, содержащих 1 моль·л⁻¹ Na₂S₂O₃ и разное количество AgCl, ммоль·л⁻¹: 1 — 21.3 (приблизительное соотношение Ag : S₂O₃ 1:47); 2 — 34.0 (~1:30); 3 — 46.4 (~1:22); 4 — 77.9 (~1:13); 5 — 89.1 (~1:11).

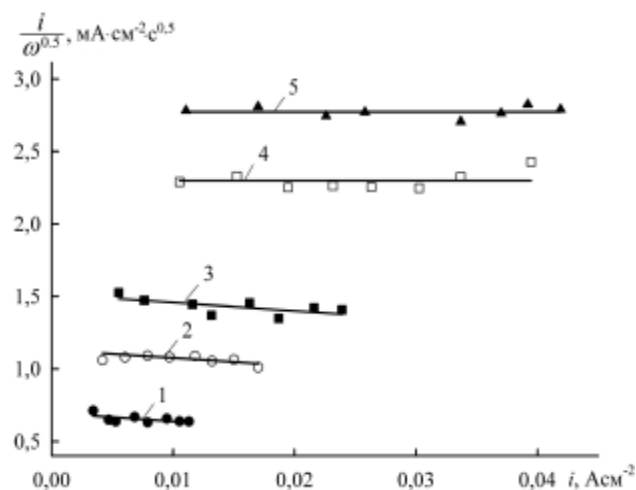
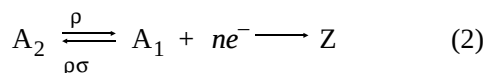


Рис. 4. Зависимость $i/\omega^{0.5}$ от i . Обозначение растворов, как на рис. 3.

стадии переноса заряда предшествует химическая реакция, протекающая по схеме



($\sigma = \frac{[A_2]}{[A_1]} = \frac{\rho^*}{\rho}$ — константа равновесия; ρ — константа скорости химической реакции образования электрохимически активного вещества A_1 ; $\rho^* = \rho\sigma$ — константа скорости обратной химической реакции), при анализе предельных токов в систе-

ме координат $i/\sqrt{\omega}—i$ получается прямая линия, наклон которой зависит от скорости предшествующей химической реакции. При очень быстрой реакции прямая параллельна оси i [11] — величины предельных токов определяются диффузией.

На рис. 4 приведена зависимость предельных токов восстановления тиосульфатных комплексов серебра в координатах $i/\sqrt{\omega}—i$. Эти зависимости линейны. Прямые, полученные в растворах с соотношением Ag : S₂O₃ 1:11—1:13, параллельны оси i (рис. 4, кривые 4,5). В растворах с меньшим содержанием серебра (рис. 4, кривые 1—3) зависимости наклонны. Эти результаты свидетельствуют, что предшествующую химическую реакцию образования электрохимически активного комплекса $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ при данных условиях эксперимента можно зафиксировать только в растворах с меньшим содержанием серебра, при приблизительно равных концентрациях комплексов. При превышении концентрации $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ на 6—7 % предельные токи становятся диффузионными.

Для определения кинетических параметров предшествующей химической реакции из экспериментальных данных применяют уравнение [11]:

$$1 - A \frac{i}{\sqrt{\omega}} = B \frac{i}{\sqrt{\rho}}, \quad (3)$$

$$\text{где } A = \frac{1}{0.62 n F v^{-1/6} D^{2/3} C \sigma}, \quad B = \frac{1}{n F C \sqrt{\sigma}}.$$

После подстановки значений A и B в (3) зависимость имеет вид:

$$\frac{i}{\sqrt{\omega}} = 0.62 n F v^{-1/6} D^{2/3} C \sigma - 0.62 v^{-1/6} D^{2/3} \sqrt{\sigma} \frac{i}{\sqrt{\rho}}. \quad (4)$$

Разделив правую и левую части на C , получим уравнение, удобное для анализа данных при разных концентрациях металла:

$$\frac{i}{C \sqrt{\omega}} = 0.62 n F v^{-1/6} D^{2/3} \sigma - 0.62 v^{-1/6} D^{2/3} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho}} \frac{i}{C}. \quad (5)$$

Это уравнение показывает, что при анализе экспериментальных данных в координатах $\frac{i}{C \sqrt{\omega}}—\frac{i}{C}$ полученная зависимость будет линейна ($y = y_0 + ax$) и из величины отрезка, отсекаемой на оси координат ($y_0 = 0.62 n F v^{-1/6} D^{2/3} \sigma$), можно рассчитать значение σ , а из величины наклона ($a = -0.62 v^{-1/6} D^{2/3} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho}}$) — значение константы скорости химической реакции ρ .

На рис. 5 в координатах $\frac{i}{C\omega^{0.5}} - \frac{i}{C}$ представлены экспериментальные данные восстановления комплексов серебра, полученные в растворах с соотношением $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3$ 1:22—1:47. Значения y_0 и a , определенные по методу наименьших квадра-

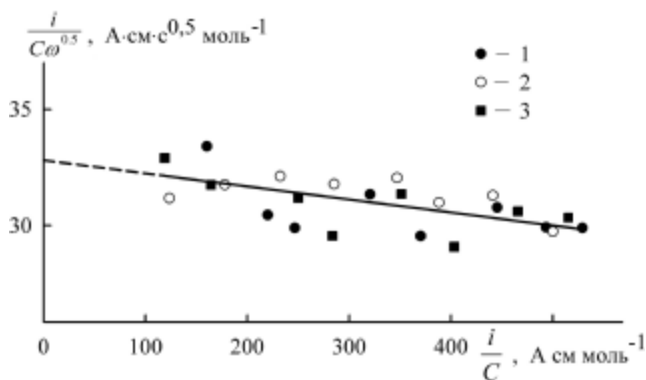
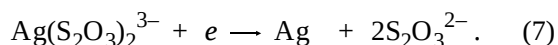
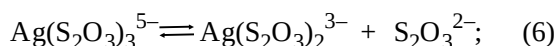


Рис. 5. Зависимость $\frac{i}{C\omega^{0.5}}$ от $\frac{i}{C}$ (обозначение растворов, как на рис. 3).

тов ($r=0.624$), составляют $32.8 \pm 0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-1}$ и $-0.0056 \pm 0.0015 \text{ c}^{0.5}$. Величина константы равновесия $\sigma = 1.12 \pm 0.02$, константы скорости химической реакции — $\rho = 3.3 \pm 0.7 \cdot 10^{-3} (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot \text{c}^{-1}$.

На основании этих экспериментальных результатов можно предложить механизм электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра при избытке тиосульфата:



Химические равновесия в растворе между комплексами серебра $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ и $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ (реакция (6)) определяются значением константы устойчивости

$$K_{13} = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}]}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]},$$

которая связана с величиной константы равновесия σ выражением $\sigma = K_{13}[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$. Значение K_{13} определим на основании данных таблицы: $\lg K_{13} = \lg \beta_3 - \lg \beta_2 = 0.13$, $K_{13} = 10^{0.13} = 1.35$. Величины равновесной концентрации ионов тиосульфата для растворов с соотношением $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3$ 1:22—1:47 составляют $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.89 - 0.94 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (рис. 1). Значения σ , рассчитанные на основе литературных констант устойчивости, составляют 1.20—1.27.

Полученные значения больше, чем величина экспериментально определенной константы равновесия. Это, по-видимому, связано с моделью, положенной в основу схемы (2), где предполагается, что электрохимически активные частицы A_1 образуются только из неактивных частиц A_2 . При электрохимическом восстановлении тиосульфатных комплексов серебра при избытке лиганда происходит разряд комплексов $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, уже присутствующих в растворе и образующихся по реакции (6).

Константа скорости химической реакции ρ характеризует кинетику процесса замещения иона тиосульфата на молекулу воды во внутренней сфере тетраэдрического комплекса $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$, если не изменяется координационное число 4, или процессов диссоциативного отщепления внутрисферных иона тиосульфата и молекулы воды и образование линейного комплекса, если координационное число становится равным 2.

На основании проведенных исследований можно сделать заключение, что при электрохимическом восстановлении тиосульфатных комплексов серебра при избытке лиганда — ионов тиосульфата — электрохимически активным является комплекс $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, который и присутствует в растворе и образуется по реакции (6). Этот комплекс восстанавливается с присоединением 1 электрона (реакция (7)).

РЕЗЮМЕ. Методом обортового дискового электрода досліджено електрохімічне відновлення тиосульфатних комплексів срібла $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ і $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ з розчинів, які містять $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і $21.3\text{—}89.0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Ag}^+$, pH 6.8 ± 0.2 . У розчинах зі співвідношенням $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3$ 1:22—1:47 зафіксована попередня хімічна реакція утворення електрохімічно активного комплексу $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ з $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$. Визначено значення константи рівноваги (1.12 ± 0.02) і константи швидкості ($3.3 \pm 0.7 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$) цієї реакції. У розчинах, де рівноважна концентрація $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ на 6—7 % перевищує концентрацію $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$, граничні струми мають дифузійний характер. Визначено значення коефіцієнтів дифузії тиосульфатних комплексів срібла ($D = 5.5 \pm 0.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

SUMMARY. The electrochemical reduction of the silver thiosulfate complexes $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ and $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ from $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ and $21.3\text{—}89.0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Ag}^+$ solutions has been studied by rotating disk electrode method. A preceding chemical reaction of formation of the electrochemically active complex $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ from $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ has been established in solutions with $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3 = 1:22\text{—}1:47$ ratio. The values of equilibrium constant (1.12 ± 0.02)

and rate constant ($3.3 \pm 0.7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) has been determined for this chemical reaction. The limiting current is of diffusion character in solutions where $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ equilibrium concentration exceeds by 6—7 percent the $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ concentration. The diffusion coefficient value of silver thiosulfate complexes ($D = 5.5 \pm 0.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) has been determined.

1. Aylmore M.G., Muir D.M. // Miner. Eng. -2001. -14, № 2. -P. 135—174.
2. Sriveeraraghavan S., Krishnan R.M., Natarajan S.R. // Met. Finish. -1989. -87, № 6. -P. 115—117.
3. Hubin A., Vereecken J. // J. Appl. Electrochem. -1994. -24, № 5. -P. 396—403.

4. Vandeputte S., Hubin A., Vereecken J. // Electrochim. Acta. -1997. -42, № 23—24. -P. 3429—3441.
5. Шваб Н.А., Гурьянова И.А., Омельчук А.А. // Журн. прикл. химии. -2005. -78, № 1. -С. 86—89.
6. Фомин А.В. Общий курс фотографии. -М.: Легпромбытиздат, 1987.
7. De Marco D., Bellomo A., DeRobertis A. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1980. -42, № 4. -P. 599—609.
8. Боос Г.А., Попель А.А. // Журн. неорган. химии. -1967. -12, № 8. -С. 2086—2090.
9. Ginzburg G. // Talanta. -1976. -23, № 2. -P. 149—152.
10. Kalita G, Dass N. N., Mahiuddin S. // Can. J. Chem. -1998. -76, № 12. -P. 1836—1843.
11. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.

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

Поступила 05.06.2008

УДК 544.18.143

В.В. Соловьев, Л.А. Черненко

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТИОННОГО СОСТАВА РАСПЛАВА НА СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ

На основании анализа результатов *ab initio*-расчета влияния катионного состава вольфраматсодержащего расплава на структурные особенности электрохимически активных частиц обнаружено различие в строении внешних координационных сфер при реализации последовательного и одновременного шестиэлектронного переноса. Обоснован приоритет одновременного переноса над последовательным для всех катионизированных форм вольфрамат-иона.

Теория и перспективы развития кинетики переноса электронов в окислительно-восстановительных реакциях различных типов представляют не только чисто теоретический, но и практический интерес. Так, положения теории Маркуса для гомогенных реакций, нашедшие экспериментальное подтверждение [1], позволили объяснить характерные особенности многих явлений, связанных с электронным переносом в живом организме (фотосинтез, клеточный метаболизм, тканевое дыхание и т.д.) и в различных областях прикладной физики (электропроводность полимеров, коррозия, хемилюминесценция, мембранное газоразделение и др.). Путем обобщения и перенесения результатов теории Маркуса на гетерогенные реакции Левичем, Догонадзе и Кузнецовым [1] была создана квантово-механическая теория электродных реакций для ионных расплавов, методологи-

ческие принципы которой позволяют более адекватно оценивать результаты тех или иных экспериментальных методов получения новых веществ с заданными свойствами. К числу таких методов следует отнести высокотемпературный электрохимический синтез (ВЭС), который осложняется отсутствием четких представлений о механизме многоэлектронных процессов восстановления различных ионных форм тугоплавких металлов и неметаллов в ионных расплавах, в том числе и в вольфрамат-(молибдат-)-содержащих [2].

Вместе с тем при изучении электровосстановления различных ионных форм вольфрама был обнаружен шестиэлектронный обратимый перенос [3, 4], который интерпретировался авторами как протекающий в одну стадию. Данное утверждение основывалось на том, что поляризация таких систем даже со скоростями развертки потен-

© В.В. Соловьев, Л.А. Черненко, 2009

циалов вплоть до 20 В/с не позволяла обнаружить стадийность суммарного многоэлектронного процесса либо из-за его осуществления в очень узком, практически неразрешимом, интервале потенциалов и невозможности применения для этих целей современных методов хроновольтамперометрии, либо из-за того, что такие процессы, действительно, протекают в одну стадию. Вместе с тем возможность одновременного многоэлектронного переноса уже обсуждалась в литературе, в частности, для биологических систем [5—9], несмотря на общепринятые представления о том, что электроны переносятся последовательно. Поэтому оценка стадийности процессов восстановления электрохимически активных частиц (ЭАЧ) является одним из наиболее значимых вопросов при обосновании реализации проведения ВЭС.

Применение только традиционных критериев для оценки характеристик и параметров процесса электровосстановления анионов сложного строения в солевых расплавах связано с преодолением значительных трудностей, вызванных многостадийным характером процессов, синхронным протеканием отдельных элементарных стадий и очень малым временем жизни промежуточных продуктов и поэтому, с нашей точки зрения, не может дать полную и всестороннюю информацию о термодинамических и кинетических особенностях электрохимического поведения анионов в ионных расплавах. В связи с этим большое значение приобретают методы квантовой химии, являющиеся действенным способом прямого изучения не поддающихся экспериментальной регистрации короткоживущих частиц и активированных комплексов и позволяющие интерпретировать выявленные экспериментальные закономерности на электронном уровне. Поэтому, используя только представления, получившие объяснение на основании квантово-химических расчетов, в сочетании с экспериментальными данными, можно достичь решения поставленных задач.

В работе [10] в рамках метода ССП МО ЛКАО посредством анализа величин активационных барьеров вос-

становления ЭАЧ вольфраматсодержащих расплавов обоснован приоритет одновременного шестиэлектронного переноса для катионизированных частиц вида: $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(mn-2)+}$. Расчеты пространственного строения и энергетических характеристик ЭАЧ, а также их поэтапно и одновременно восстановленных форм выполнялись в рамках программного комплекса GAMESS в базисном наборе SBK-31G [11].

Поскольку одновременный перенос электронов происходит в очень коротком временном интервале, когда ядра фактически неподвижны (при последовательном переносе продукт, образующийся после переноса одного электрона, имеет достаточно времени для диссоциации, прежде чем второй электрон будет перенесен), то нахождение различных энергетических, зарядовых и геометрических характеристик частиц должно иметь существен-

Т а б л и ц а 1

Величины зарядов на атомах ЭАЧ (а) и их восстановленных форм при одновременном (б) и последовательном (в) переносе заряда (выборочные данные)

ЭАЧ	n	Тип переноса	W	O ₍₁₎	O ₍₄₎	M ₍₁₎
WO ₄ ²⁻	0	a	0.378	-0.595	-0.595	—
		б	-5.410	-0.630	-0.690	—
{Li _n ⁺ [WO ₄] ²⁻ } ⁽ⁿ⁻²⁾⁺	1	a	0.600	-0.623	-0.484	0.613
		б	0.222	-0.551	-0.592	-4.935
		в	0.250	-0.610	-0.600	-4.839
	2	a	0.724	-0.525	-0.525	0.690
		б	0.529	-0.946	-0.546	-2.172
		в	0.656	-0.523	-0.629	-2.177
	3	a	0.928	-0.619	-0.380	0.768
		б	0.785	-0.454	-0.600	-1.181
		в	0.155	-0.900	-0.640	-0.766
{Mg _n ²⁺ [WO ₄] ²⁻ } ⁽²ⁿ⁻²⁾⁺	1	a	1.036	-0.560	-0.560	0.800
		б	0.839	-0.554	-0.554	-0.656
		в	0.833	-0.552	-0.551	-0.664
	1	a	0.706	-0.723	-0.366	1.472
		б	-0.435	-0.619	-0.554	-3.216
		в	-0.281	-0.581	-0.688	-3.273
	2	a	0.875	-0.536	-0.536	1.633
		б	0.531	-0.669	-0.517	-1.077
		в	0.517	-0.674	-0.508	-1.076

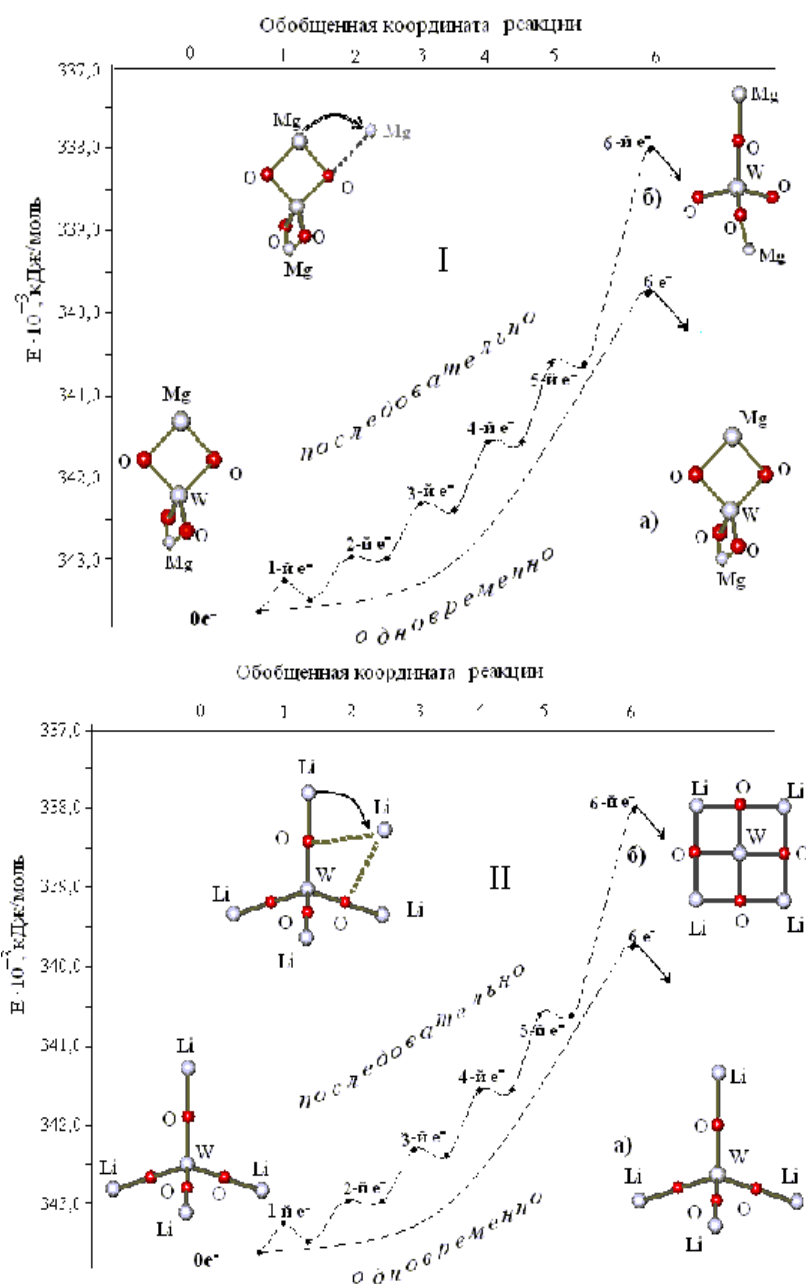
ное значение для физико-химических свойств продуктов электрохимических реакций.

Согласно результатам расчетов зарядов на атомах по Левдину, при переносе 6 электронов в электродных реакциях на “изолированный” вольфрамат-анион единственным центром электронной атаки является атом W (табл. 1).

При электровосстановлении катионизированных ЭАЧ вида $\{M_n^{m+} [WO_4]^{2-}\}^{(m-n-2)+}$, напротив, электронный заряд переносится как на катионы (главным образом), так и на атом вольфрама (табл. 1), указывая тем самым на наличие двух центров электронной атаки. Полученный эффект усиливается с увеличением удельного заряда катиона, а также с ростом координационного числа по катиону, проходя через максимум при $n=4$ в случае $M^{m+} = Li^+$ и $n=2$ — Ca^{2+} и Mg^{2+} (табл. 1) как при одновременном, так и при последовательном переносе заряда. Так, при одновременном переносе 6 электронов в электродных реакциях для частицы $\{Li_4^+[WO_4]^{2-}\}^{2+}$ заряд на атоме W уменьшается на 0.200 ат.ед., а на каждом катионе Li^+ — на 0.144 ат.ед.; при последовательном переносе заряд на атоме W уменьшается на 0.203 ат.ед., а на каждом катионе Li^+ — на 0.136 ат.ед. Для частицы $\{Mg_2^{2+}[WO_4]^{2-}\}^{2+}$ при одновременном присоединении 6 электронов — на 0.344 и 2.710 ат.ед. — на атомах W и Mg^{2+} соответственно; в случае последовательного переноса электронов заряд на атоме W уменьшается на 0.358 ат.ед., а на Mg^{2+} — на 2.709 ат.ед. (табл. 1).

Несмотря на незначительное различие величин зарядов на атомах ЭАЧ, полное их игнорирование при одновременном и последовательном переносе заряда было бы ошибочным, поскольку, даже по самым общим соображениям, эффекты изменения зарядов должны приводить к изменению геометрической структуры. Так, дополнительный анализ геометрических характеристик интермедиатов,

получаемых при последовательном переносе заряда, показал, что уже на этапе присоединения 2-го электрона наблюдается изменение их геометрического строения, приводящее к изменению дентатности катиона (рисунок, I). Например, при последовательном присоединении электронов



Энергетический профиль ППЭ вдоль обобщенной координаты реакции одновременного (а) и последовательного (б) присоединения 6 электронов ЭАЧ $\{Mg_2^{2+}[WO_4]^{2-}\}^{2+}$ (I) и $\{Li_4^+[WO_4]^{2-}\}^{2+}$ (II).

для частицы $\{Mg_2^{2+}[WO_4]^{2-}\}^{2+}$ катионы переходят из бидентатных в монодентатные положения относительно аниона (локальный минимум на ППЭ [12]). При этом изменение координационных сфер происходит в несколько этапов (рисунок, I): точка 0 вдоль оси обобщенной координаты реакции отвечает геометрии частицы до момента присоединения электрона, что соответствует бидентатным расположениям катионов Mg^{2+} , такое же расположение катионов наблюдается и в точке 1, соответствующей этой частице уже с одним присоединенным электроном; точке 2 соответствует геометрическое строение частицы, где один катион Mg^{2+} находится в бидентатном, а второй — перешел в монодентатное положение вследствие последовательного переноса 2-го электрона. Такая геометрия частицы сохраняется и для точек 3–5 (рисунок, I), отвечающим последовательному присоединению соответственно 3, 4 и 5-го электрона к ЭАЧ, а в точке 6 геометрия частицы характеризуется монодентатным расположением уже обоих катионов вследствие последовательного переноса 6-го электрона. При одновременном шестиэлектронном переносе катионы не меняют своего бидентатного расположения (абсолютный мини-

мум на ППЭ, [12]). Аналогичный вывод следует также из рисунка, II.

В пользу сказанного выше свидетельствует анализ заселенностей атомных орбиталей (АО), который указывает на отличие в распределении электронной плотности на атомах ЭАЧ при одновременном и последовательном переносе 6 электронов. По данным анализа заселенностей АО по Левдину, наибольшие акцепторные свойства в обоих случаях проявляют *s*-орбитали катиона (табл. 2). На атоме W при одновременном переносе заряда акцепторные свойства проявляются при активном участии $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} -орбиталей, тогда как при условии реализации последовательного переноса заряда — при участии d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} -орбиталей атома W (табл. 2). В верхнюю заполненную молекулярную орбиталь (ВЗМО) ЭАЧ, по данным расчета, наибольший вклад вносят *d*-орбитали атома W и *s*-орбитали катиона, что свидетельствует о существовании двух центров электронной атаки в процессах восстановления ЭАЧ — атома вольфрама и катиона металла. Следует отметить, что обнаруженный эффект имеет место для всего спектра координационных чисел по катиону.

Проведенная энергетическая оценка предпочтительности реализации шестиэлектронного переноса заряда без оценки времени жизни в целом и интермедиатов на каждой из стадий присоединения соответствующего электрона не может дать полного обоснования и понимания этого вопроса.

Согласно [13], оценка времени жизни активированного комплекса при присоединении как одновременно, так и последовательно *x* электронов проводится в соответствии с выражениями:

$$\Delta\tau = \frac{h}{\Delta E}, \quad (1)$$

где ΔE — энергия активации переноса заряда, определяемая как разность рассчитанных полных энергий ЭАЧ в момент присоединения *x* электронов в седловой точке поверхности потенциальной энергии (E_x) и полных энергий этих ЭАЧ в начальном состоянии (E_0):

$$\Delta E = |E_x - E_0| \quad \text{и} \quad \Delta\tau = \frac{1}{|\Delta\omega|} = \frac{1}{2\pi |\Delta\nu|}, \quad (2)$$

где $|\Delta\nu|$ — модуль разности частот колебаний в переходном и конечном состояниях, определяемых с применением гармонического колебательного анализа в каждой стационарной точке в рамках возможности программы [11], для частиц после присоединения *x* электронов. При

Т а б л и ц а 2

Заселенность АО ЭАЧ (*a*), а также их восстановленных форм при шестиэлектронном одновременном (*б*) и последовательном (*в*) переносе заряда (выборочные данные)

Атом	АО	{Li ₄ ⁺ [WO ₄] ²⁻ } ²⁺			{Mg ₂ ²⁺ [WO ₄] ²⁻ } ²⁺		
		<i>a</i>	<i>б</i>	<i>в</i>	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>в</i>
W	$5d_{x^2-y^2}$	0.062	0.044	0.004	0.071	0.066	0.036
	$5d_{z^2}$	0.448	0.455	0.385	0.431	0.507	0.401
	$5d_{xy}$	0.528	0.233	0.529	0.476	0.431	0.492
	$5d_{xz}$	0.526	0.230	0.540	0.465	0.445	0.492
	$5d_{yz}$	0.391	0.236	0.530	0.404	0.391	0.584
O ₍₁₎	2 <i>S</i>	1.115	1.116	1.115	1.109	1.149	1.121
	2 <i>p_x</i>	1.124	1.119	1.121	1.102	1.079	1.117
	2 <i>p_y</i>	1.120	1.119	1.117	1.163	1.115	1.111
	2 <i>p_z</i>	1.125	1.123	1.121	1.149	1.101	1.146
M	<i>s</i> *	0.067	0.210	0.205	0.107	0.744	0.743

* Орбитали внешних оболочек для катионов Li⁺ (*L*-оболочка) и Mg²⁺ (*M*-оболочка).

Т а б л и ц а 3

Время жизни ЭАЧ ($\Delta\tau \cdot 10^{15}$, с) при поэтапном (а) и одновременном (б) процессах переноса 6 электронов (выборочные данные)

ЭАЧ	n	$\Delta\tau = \frac{h}{\Delta E}$		$\Delta\tau = \frac{1}{2\pi\Delta\nu}$	
		а	б	а	б
$\{Li_n^+[WO_4]^{2-}\}^{(n-2)+}$	0	0.128	2.278	0.010	0.540
	1	109.392	2.192	0.523	0.040
	2	32.933	0.317	0.497	0.007
	3	52.062	8.039	0.314	0.011
	4	4.875	4.824	0.311	0.005
$\{Mg_n^{2+}[WO_4]^{2-}\}^{(2n-2)+}$	5	3.801	1.049	0.342	0.019
	1	29.032	0.965	0.565	0.098
	2	27.864	0.254	0.238	0.209
	3	6.847	1.855	0.184	0.276

одновременном переносе заряда расчет величин времен жизни частиц в переходном состоянии по формулам (1), (2) не нуждается в дополнительном разъяснении.

При последовательном шестиэлектронном восстановлении результирующая величина времени жизни частицы в переходном состоянии определялась алгебраической суммой величин времен жизни $\Delta\tau_i$, рассчитанных для всех отдельных элементарных стадий последовательного присоединения частицей каждого из x электронов:

$$\Delta\tau_{\text{пол}} = \sum_{i=1}^x \Delta\tau_i. \quad (3)$$

Сравнительный анализ величин времен жизни частиц при релаксации из переходного состояния в равновесное в условиях неизменности числа электронов указал как на приоритет одновременного переноса заряда перед последовательным для катионизированных форм ЭАЧ (табл. 3), так и позволил еще раз подтвердить установленные в работе [14] оптимальные состав и форму ЭАЧ: $\{Li_4^+[WO_4]^{2-}\}^{2+}$, $\{Mg_2^{2+}[WO_4]^{2-}\}^{2+}$ и $\{Ca_2^{2+}[WO_4]^{2-}\}^{2+}$.

Полученные в целом результаты расчета геометрических, энергетических, зарядовых характеристик ЭАЧ вольфраматсодержащих расплавов и времен жизни интермедиатов (без учета влияния адсорбционных свойств поверхности элект-

рода и величин перенапряжения) дают возможность расширить существующие представления о механизме электродных процессов, позволяя сделать вывод о том, что одновременный перенос электронов может быть обычной стадией в электродных реакциях и всегда рассматриваться как альтернативный вариант при анализе механизмов таких процессов.

Таким образом, на основании анализа результатов *ab initio*-расчета влияния катионного состава вольфраматсодержащего расплава на структурные особенности ЭАЧ обнаружено различие в строении внешних координационных сфер при реализации последовательного и одновременного шестиэлектронного переноса, а также обоснован приоритет одновременного переноса над последовательным для всех катионизированных форм вольфрамат-иона. Получен-

ные результаты, по нашему мнению, открывают перспективы целенаправленного создания необходимых условий для управления процессами переноса заряда при получении методами ВЭС веществ с заданными свойствами за счет изменения вида и формы ЭАЧ, при условии, что сумма обнаруженных микроэффектов (изменение строения продуктов реакции при постоянном составе исходных соединений) будет достаточна для обеспечения качественно новых макрохарактеристик (тепло- и электропроводности, прочности получаемых покрытий и т.п.).

РЕЗЮМЕ. На основі аналізу результатів *ab initio*-розрахунку впливу катіонного складу вольфраматвмісного розплаву на структурні особливості електрохімічно активних частинок виявлено різницю в будові зовнішніх координаційних сфер при реалізації послідовного і одночасного шестиелектронного переносу. Обґрунтовано пріоритет одночасного переносу над послідовним для всіх катіонізованих форм вольфрамат-йона.

SUMMARY. By means of nonobservational *ab initio*-calculations of influence cation resumption inside tungstate melts on the structural features of the electrochemical reactivity of particles distinction in a structure of the external coordination spheres is revealed at realization of consecutive and simultaneous six-electronic carry. The priority of simultaneous carry above consecutive for all cations forms the tungstate-ion is proved.

1. Кришталік Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. -М.: Наука, 1979.
2. Горыдский А.В., Двали В.Г., Догондзе Р.Р., Марсагавили Т.А. // Укр. хим. журн. -1979. -**45**, № 8. -С. 691—695.
3. Шаповал В.И., Куишхов Х.Б. // Термодинамика и электрохимия расплавленных солей. Сб. науч. тр. -Киев: Наук. думка, 1982. -С. 35—55.
4. Шаповал В.И., Барабошкин В.И. // Электрохимия. -1987. -**33**, № 7. -С. 942—946.
5. Conway B.E., Bockris J.O. // Electrochim. Acta. -1961. -№ 3. -Р. 340—352.
6. Zusman L.D., Beratan D.N. // J. Phys. Chem. -1997. -№ 101. -Р. 4136—4142.
7. Zusman L.D., Beratan D.N. // J. Chem. Phys. -1996. -№ 105. -Р. 165—174.
8. Tribusch H. // Electrochim. Acta. -1994. -№ 39. -Р. 1495—1500.
9. Tribusch H. // J. Electroanal. Chem. -1992. -№ 331. -Р. 783—791.
10. Соловйов В.В., Черненко Л.О. // Вопр. хим. и хим. технол. -2005. -№ 6. -С. 157—160.
11. [http:// www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html](http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html)
12. Соловйов В.В., Черненко Л.О. // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 4. -С. 91—95.
13. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика в десяти томах. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. -М.: Наука, 1989. -Т. 3.
14. Соловйов В.В., Черненко Л.О. // Вісн. ХНУ. -2005. -№ 648. -С. 210—213.

Полтавський національний технічний
університет ім. Ю. Кондратюка

Поступила 25.06.2008

УДК 543.4:543.721

О.М. Трохименко

СОРБЦИЯ ВОССТАНОВЛЕННОГО МОЛИБДОФОСФАТА ПЕНОПОЛИУРЕТАНАМИ НА ОСНОВЕ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ И ИХ СОПОЛИМЕРОВ

Изучена сорбция восстановленных молибдофосфатов пенополиуретанами на основе простых и сложных полиэфиров, а также их сополимеров. В качестве восстановителей использованы Sn (II), аскорбиновая кислота, аскорбиновая кислота в присутствии антимонитартрата калия. Сделаны выводы о влиянии на сорбцию типа сорбента и химической природы восстановителя.

Для определения малых количеств фосфатов физико-химическими методами, как правило, осуществляют их предварительное концентрирование в форме молибдофосфатов. Наиболее распространена жидкостная экстракция кислородсодержащими растворителями, а также малополярными растворителями в виде ионных ассоциатов с высокомолекулярными аминами и основными красителями [1, 2]. В последнее десятилетие получили распространение сорбционные методы концентрирования, отличающиеся большей эффективностью. Одним из сорбентов, особенно эффективным для концентрирования гетерополикомплексов, являются пенополиуретаны (ППУ). ППУ содержат в своем составе функциональные группы органических растворителей [3], которые экстрагируют гетерополикомплексы и поэтому эффективно их сорбируют [4]. Сорбцию на ППУ изучали преимущественно на препаративно полученных гетерополикомплексах [5]. Однако при получении разбавленных водных растворов эти формы в отсутствие минеральных кислот и избытка изополимолибдатов, необходимых для образования и существования гетерополикомплексов в водных растворах, подвергаются ряду кислотно-основных превращений с образованием ненасыщенных комплексов. Следует отметить, что восстановленные комплексы более устойчивы к такого рода превращениям по сравнению с окисленными формами. В зависимости от соотношения окислительно-восстановительных потенциалов гетерополикомплексов и восстановителя могут образовываться не только продукты с разным количеством введенных электронов, но и разного химического состава и заряда. Последнее возможно вследствие дополнительного комплексообразова-

ния между восстановленным гетерополикомплексом и избытком восстановителя или продуктом его окисления. Сорбция восстановленных молибдофосфатов в присутствии избытка изополимолибдатов исследовалась в работах [6, 7]. Однако влиянию природы восстановителя и типа ППУ на процесс сорбции уделялось незначительное внимание.

Цель данной работы — изучение сорбции молибдофосфата, восстановленного Sn (II), аскорбиновой кислотой, аскорбиновой кислотой в присутствии антимонитартрата калия с использованием ППУ различного типа.

Исходный водный раствор дигидрофосфата калия (х.ч.) с концентрацией 0.5 мг PO_4^{3-} в см^3 готовили растворением точной навески препарата. Растворы меньшей концентрации получали разбавлением исходного раствора. Водные растворы восстановленных молибдофосфатов (ВМФ) готовили согласно [8—10]. Для десорбции комплексов с поверхности ППУ использовали ацетон (х.ч.). ППУ на основе простых полиэфиров марки 5-30 (ППУ-1), сложных полиэфиров марки 35-98 (ППУ-2) и их сополимера марки ЭР (ППУ-3) производства Киевского завода "Радикал" нарезали кубиками размером $\sim 3 \times 3 \times 3$ мм и последовательно промывали раствором разбавленной серной кислоты, водой и ацетоном согласно [11].

Спектры ЯМР ^{31}P записаны на приборе Varian 400 МГц с использованием датчика диаметром 5 мм, эталоном служила 85 %-я H_3PO_4 . Электронные спектры поглощения растворов и спектры диффузного отражения сорбатов на ППУ получены на спектрофотометре Specord M-40. Оптическую плотность растворов измеряли на фотоэлектроколориметре КФК-2МП.

Сорбцию изучали в статическом режиме. Для

этого в стаканы соответствующей емкости вносили 25—250 см³ исследуемого раствора ВМФ и навески ППУ массой 0.100 ± 0.001 г, удаляли шпателем из сорбента пузырьки воздуха и перемешивали магнитной мешалкой 1—30 мин. Остаточную или равновесную концентрацию исследуемых комплексов в растворе определяли фотометрически. После процесса сорбции ППУ отделяли от раствора, промывали водой и отжимали между листами фильтровальной бумаги. Сорбент с сорбатом использовали для получения спектров диффузного отражения и ацетоновых десорбатов. Величину сорбции (Γ , %), емкость сорбента по ВМФ (a , моль/г) рассчитывали по формулам $\Gamma, \% = (C - [C])/C \cdot 100 \%$, $a = (C - [C])V/m$, где C и $[C]$ — соответственно начальная и остаточная для (Γ , %) или равновесная концентрация ВМФ, моль/дм³; V — объем раствора, дм³; m — масса сорбента, г. Десорбцию комплексов с поверхности ППУ в зависимости от времени контактирования фаз исследовали в статическом режиме. Для этого навеску ППУ с сорбатом массой 0.100 г смешивали в стакане с определенным объемом ацетона и перемешивали магнитной мешалкой 1—30 мин.

Для получения восстановленных синих гетерополикомплексов используют химическое и электрохимическое восстановление окисленных желтых комплексов, а также их прямое получение из компонентов, например, ортофосфата, Мо (VI) и Мо (V). В стандартных методиках определения фосфора в водах в качестве восстановителей рекомендуются Sn (II) [8] и аскорбиновая кислота в присутствии антимоилтартрата калия [9]. Имеются сведения, что Sn (IV) и Sb (V) входят в состав восстановленных комплексов, образуя, например, $\text{SiSn}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ и $\text{PSb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ [12]. По другим сведениям [13], Sb (V) играет роль катализатора процесса восстановления. Для исследования состояния фосфорсодержащих гетерополикомплексов в растворах наиболее информативным является метод ЯМР ³¹P, который применен нами для уточнения состояния желтого и восстановленного молибдофосфата в водных растворах в изученных условиях. При pH ≤ 1 и $C_{\text{Mo(VI)}}:C_{\text{P(V)}} \leq 20$ наблюдали две линии молибдофосфата с химическими сдвигами –0.96 и –3.20 м.д. (табл. 1). Последняя линия характеризует насыщенный комплекс структуры Кеггина $\alpha\text{[PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ [14]. Линии с химическими сдвигами, близкими к –1 м.д., относят [14] к ненасыщенным ГПК либо 11-го ($\text{[PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$) (структура Кеггина без

Т а б л и ц а 1

Значения химических сдвигов в спектрах ЯМР ³¹P окисленного и восстановленного молибдофосфатов ($C_{\text{P}} = 5 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{\text{P}}:C_{\text{Mo}} = 1:40$, pH 1, $C_{\text{P}}:C_{\text{восстан}} = 1:2$)

Восстановитель	$\delta^{31\text{P}}$, м.д.
—	–1.10; –3.20
Sn (II)	–5.39
Аскорбиновая кислота	–4.02
Аскорбиновая кислота в присутствии антимоилтартрата калия	–11.81

одного октаэдра) либо 9-го рядов ($\text{[PMo}_9\text{O}_{31}(\text{H}_2\text{O})_3]^{3-}$) (структура Кеггина без трех октаэдров одной триады). Введение в систему восстановителя приводит к смещению равновесия в сторону образования одной формы ВМФ с отличающимися значениями химических сдвигов для каждого восстановителя (см. приведенные выше данные). Отметим, что сигналу с химическим сдвигом ~ –5 м.д. соответствуют двухэлектронные продукты восстановления молибдофосфата, а сигналам около –11 м.д. — четырехэлектронные сини [13]. Смещение полученных нами сигналов в сильное поле по сравнению с указанными величинами, возможно, указывает на вхождение металлов (Sn (II), Sb (V)) в состав гетерополикомплексов за счет замещения ими вакансий в структуре гетерополианиона.

При изучении сорбции ВМФ на ППУ выявлено, что сорбционное равновесие в системе водный раствор ВМФ—сорбент устанавливается в течение 20 (ППУ-1) и 25 мин (ППУ-2, ППУ-3) и практически не зависит от используемого восстановителя.

Опыты показали, что интервал pH (1—4) максимальной сорбции ВМФ для всех типов ППУ и изученных восстановителей более узкий по сравнению с интервалом pH (1—7) их устойчивости в водных растворах. Для окисленного молибдофосфата [11], наоборот, интервал pH (0.8—3) сорбции шире, чем их интервал pH (1.0—2.5) устойчивости. Очевидно верхняя граница pH сорбции указанных комплексов связана с началом процесса протонизации ППУ [3].

Изучение влияния концентрации молибдата на сорбцию ВМФ проведено при постоянном соотношении H^+/Mo , равном 75, поскольку в кислой среде при введении в систему молибдата протоны расходуются на образование изополикислот. Из рис. 1, кривая 1, видно, что 20-кратного избытка молибдата по сравнению с фосфатом доста-

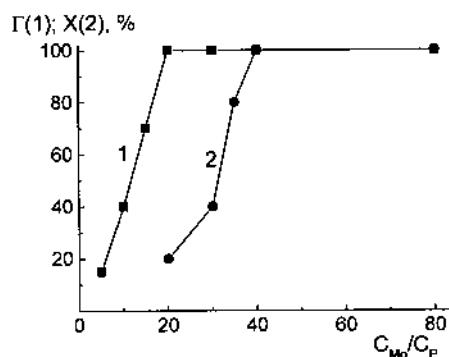


Рис. 1. Зависимость степени сорбции (1) и степени образования (2) ВМФ от соотношения концентраций молибдат- и фосфат-ионов. Восстановитель — аскорбиновая кислота. $C_{H^+}/C_{Mo(VI)} = \text{const} = 75$; $C_{\text{восст}}/C_P = 12$.

точно для количественного извлечения ВМФ (восстановитель — аскорбиновая кислота). Установлено, что для количественного извлечения ВМФ необходим меньший избыток молибдата (рис. 1, кривая 2), чем для его количественного образования. Очевидно, это связано с тем, что в процессе сорбции ВМФ выводится из водного раствора и равновесие сдвигается в сторону образования комплекса при меньших избытках молибдата.

При использовании аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя изотермы сорбции ВМФ для всех трех типов ППУ принадлежат к изотермам L-типа (рис. 2, кривые 4–6 и 7–9). Рассчитанные из этих изотерм значения предельной сорбции ($a_{\text{пр}}$, мкмоль/г) и констант сорбции (K , дм³/моль) приведены в табл. 2. Видно, что значения предельной сорбции для всех типов ППУ практически совпадают и приближаются к 0.07 ммоль/г.

Т а б л и ц а 2

Емкость ППУ по ВМФ

Восстановитель	Тип ППУ	Емкость ППУ по ВМФ, ммоль/г	Константа сорбции, дм ³ /моль
Аскорбиновая кислота	ППУ-1	0.062	$7.4 \cdot 10^5$
	ППУ-2	"	"
	ППУ-3	"	"
Аскорбиновая кислота + антимоилтартрат калия	ППУ-1	0.075	$2.7 \cdot 10^5$
	ППУ-2	"	"
	ППУ-3	"	"
Sn (II)	ППУ-1	0.093	—
	ППУ-2	0.093	—
	ППУ-3	0.200	—

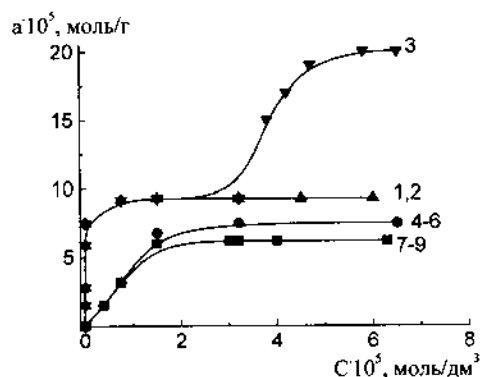


Рис. 2. Изотермы сорбции ВМФ на поверхности ППУ-1 (1,4,7), ППУ-2 (2,5,8) и ППУ-3 (3,6,9). Восстановитель: Sn (II) (1—3); аскорбиновая кислота в присутствии антимоилтартрата калия (4—6); аскорбиновая кислота (7—9). $C_{\text{восст}}/C_P = 12$. $T = 295$ К

При использовании Sn (II) в качестве восстановителя для ППУ-1 и ППУ-2 изотермы сорбции ВМФ принадлежат к изотермам Н-типа (рис. 2, кривые 1,2), для ППУ-3 соответствующая изотерма состоит из двух участков, каждый из которых также принадлежит к Н-типу (рис. 2, кривая 3). Н-тип изотерм может свидетельствовать о сильном химическом сродстве сорбата к сорбенту.

Электронные спектры ВМФ при использовании исследованных восстановителей отличаются значениями λ_{max} и молярных коэффициентов поглощения. Состояние ВМФ в фазе ППУ изучали методом спектроскопии диффузного отражения. При переходе комплексов из водных растворов на поверхность сорбента наблюдали bathochrome смещение максимумов отражения по сравнению с соответствующими максимумами поглощения комплексов в водных растворах. На рис. 3 в качестве примера приведены спектры диффузного отражения ВМФ на ППУ-1 и ППУ-2 и электронный спектр поглощения ВМФ в водных растворах при использовании Sn(II).

Сорбированный ВМФ (восстановитель — Sn (II)) не вымывается с поверхности ППУ кислородсодержащими растворителями (спирты, кетоны, простые и сложные эфиры), в которых гетерополикомплексы хорошо растворимы, что также указывает на хемосорбционный процесс. Однако ВМФ, полученный при помощи аскорбиновой кислоты, количественно вымывается ацетоном с поверхности сорбента, причем λ_{max} десорбата практически совпадает с λ_{max} комплекса в водном растворе.

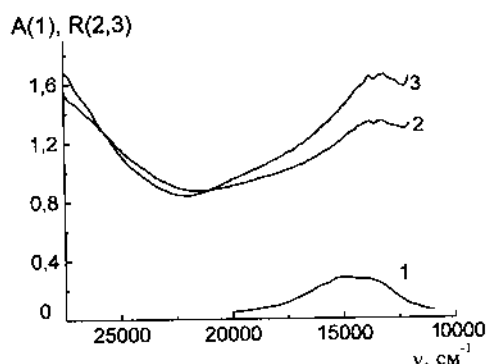


Рис. 3. Электронный спектр водного раствора ВМФ (1) и его спектры диффузного отражения на поверхности ППУ-1 (2) и ППУ-2 (3). Восстановитель — Sn (II). 50 мкг PO_4^{3-} , $V_{\text{водн. фазы}} = 100 \text{ см}^3$, $m_{\text{ППУ}} = 0.3 \text{ г}$.

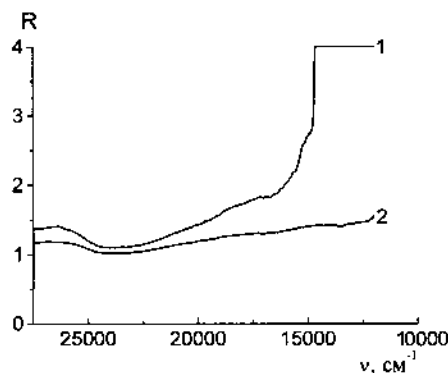


Рис. 4. Спектры диффузного отражения на свежизготовленном (1) и хранившемся около двух лет на воздухе (2) ППУ-3. 50 мкг PO_4^{3-} , $m_{\text{ППУ}} = 0.3 \text{ г}$.

Сравнение эффективности извлечения ВМФ приводит к выводу, что большей сорбционной способностью обладает ППУ-1, что характерно также для гетерополикомплексов с центральными атомами Р и Si [6, 7]. Это объяснено [5] тем, что при взаимодействии между молекулой гетерополикомплекса и эфирными звеньями ППУ образуется водородная связь. Простые эфирные группы более склонны к образованию водородной связи, чем сложноэфирные. Наиболее эффективным восстановителем является аскорбиновая кислота в присутствии антимонитартрата калия.

Между растворителями и сорбентами имеется очень существенное с практической точки зрения различие: органические растворители представляют собой индивидуальные химические вещества, сорбенты же — это материалы, что указывает на невоспроизводимость их свойств [15]. Сорбционные свойства материалов могут несколько меняться в зависимости от производителя и даже от партии к партии. Кроме того, материа-

лы на основе органических полимеров подвергаются “старению” под действием света, влаги и атмосферы и их свойства также будут зависеть от времени и условий хранения. Подтверждением этому служат спектры диффузного отражения ВМФ на свежизготовленном ППУ-2 (рис. 4, кривая 1) и этом же сорбенте, хранившемся на воздухе около двух лет (кривая 2). Видно, что на “состарившемся” сорбенте интенсивность максимума отражения ВМФ существенно ниже. В составе свежизготовленных ППУ есть химические группы, обладающие восстановительными свойствами [3], которые содействуют дополнительному восстановлению комплекса. При хранении сорбента эти группы окисляются кислородом воздуха. Вследствие этого уменьшается максимум в спектрах отражения сорбированных комплексов.

Таким образом, для сорбционно-спектроскопического определения микроколичеств ортофосфатов в виде ВМФ марка ППУ не имеет принципиального значения. Чувствительность методик определения будет определяться выбранным восстановителем. Важным является то обстоятельство, что для одной серии работ необходимо использовать по возможности свежизготовленный сорбент одной партии одного производителя.

РЕЗЮМЕ. Досліджено сорбцію відновлених молібдофосфатів пінополіуретанами на основі етерів і естерів, а також їх сополімерів. Як відновники використано Sn (II), аскорбінову кислоту, аскорбінову кислоту в присутності антимонілтартрата калію. Зроблено висновки про вплив на сорбцію типу сорбенту і хімічної природи відновника.

SUMMARY. Sorption preconcentration of reduced molybdophosphate on polyurethan foam on the base of polyether, polyester and their copolymer was studied. As a reduced reagent was applied Sn (II), ascorbic acid, ascorbic acid in present potassium-stybiyum tartrat. The conclusion about influence on sorption of type of sorbent and of chemical nature of reductant was made.

1. Дорохова Е.Н., Алимарин И.П. // Успехи химии. -1979. -**48**, № 5. -С. 930—955.
2. Алимарин И.П., Дорохова Е.Н., Живописцев В.П. и др. // Там же. -1984. -**39**, № 6. -С. 965—982.
3. Braun T, Navratil Y. D, Farag A.B. Polyurethane Foam Sorbents in Separation Science. -Boca Raton.: CRC Press, 1985.
4. Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. // Успехи химии. -2002. -**71**, № 2. -С. 180—197.
5. Дмитриенко С.Г., Гончарова Л.В., Рунов В.К. и др. // Журн. физ. химии. -1997. -**71**, № 12. -С. 2227—2230.
6. Khan A. S, Chow A. // Talanta. -1985. -**32**, № 3.

- Р. 241—243.
7. Трохименко О.М., Сухан В.В., Набиванец Б.Й. // Химия и технология воды. -1999. -**21**, № 2. -С. 140—146.
 8. ГОСТ 18309-72. Вода питьевая. Методы определения содержания полифосфатов. -Изд-во стандартов, 1972.
 9. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч. 1. Методы химического анализа вод. -М.: Изд-во СЭВ, 1987. Т. 1. -С. 1046—1070.
 10. Цыганок Л.П. // Журн. аналит. химии. -1992. -**47**, № 7. -С. 1184—1199.
 11. Трохименко О.М., Сухан В.В., Набиванец Б.Й. // Журн. общей химии. -1999. -**69**, № 2. -С. 215—218.
 12. Fournier M., Massart R., Souchay P. // Compt. rend. Acad. Sci. -1971. -**272C**, № 5. -Р. 451—454.
 13. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты. -Новосибирск: Наука, сиб. отд-е, 1990.
 14. Pettersson L., Andersson I., Chman L.-O. // Inorg. Chem. -1986. -**25**, № 26. -Р. 4726—4733.
 15. Зайцев В.Н. // Журн. аналит. химии. -2003. -**58**, № 7. -С. 688.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 10.07.2007

УДК 543.422.3;543.645.9

Ж.О. Кормош, І.П. Гунька, Я.Р. Базель

СЕНСОР ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ДИКЛОФЕНАКУ *

Створений диклофенак-селективний електрод — сенсор, що містить як електроактивну речовину йонний асоціат диклофенаку з малахітовим зеленим. Робочий інтервал рН електрода 6—11. Інтервал лінійності електродної функції знаходиться в межах $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, крутизна 37.0—59.0 мВ/рС.

На протязі тридцяти років дослідження йоно-селективних електродів (ЙСЕ) продовжує залишатися важливим і перспективним напрямком в аналітичній хімії. Очевидно, це пов'язано із перевагами методу потенціометрії (простота, експресність, чутливість, селективність, можливість проведення аналізу в каламутних і забарвлених середовищах і т.п.) над іншими методами аналізу [1, 2].

На даний час існує більш як п'ятдесят лікарських засобів, що відрізняються за своєю хімічною структурою, але класифікуються як нестероїдні протизапальні препарати (НПЗП) [3]. Натрій диклофенак (ДК) ($C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$ —2-[(2,6-дихлорофеніл)аміно]бензен ацетат) належить до однієї з найчисельніших фармакологічних груп, що застосовуються в сучасній клінічній практиці. Різні виробники випускають на основі ДК фармацевтичні форми під назвами: артрозан, диклоран, наклофен, ортофен, вольтарен. Активною речовиною всіх цих препаратів є натрієва або калієва сіль диклофенаку.

Для контролю вмісту ДК у субстанціях і лікарських формах (таблетки, капсули, мазі) використовуються методи потенціометричного [4—6], хроматографічного [7—10], гравіметричного [11],

флуориметричного [12—14] визначення. Важливе місце займають і методи спектрофотометрії [15—17], зокрема, із використанням основних барвників як реагентів для утворення відповідної аналітичної форми [18—21].

Дослідження йоноселективних електродів отримали в останній час широкий розвиток. Відомі спроби використання йонних асоціатів (ЙА) за участю основних барвників як електроактивних речовин ЙСЕ, проте в літературі обмаль відомостей про такі електроди [22—26]. Тому, на наш погляд, дослідження і вивчення умов та закономірностей утворення, осадження ЙА із реагентами класу основних барвників, створення на їх основі йоноселективних електродів, а також нових ефективних аналітичних форм і методів йонометричного визначення органічних сполук, зокрема фармпрепаратів, є перспективним та актуальним напрямком аналітичної хімії.

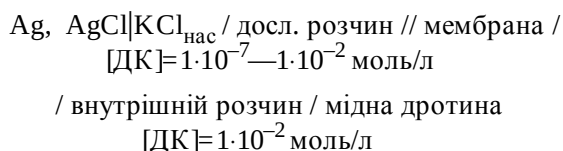
У даній роботі розглянута можливість створення йоноселективного електрода на основі йонного асоціату диклофенаку із трифенілметановим барвником малахітовим зеленим як нового сенсору на диклофенак.

Для виконання експерименту готували вихід-

* Роботу виконано за підтримки міжнародного Вишеградського фонду (№ 997015), наукових грантів MVTS Mad/Ukr/SSSR/UPJS 07.

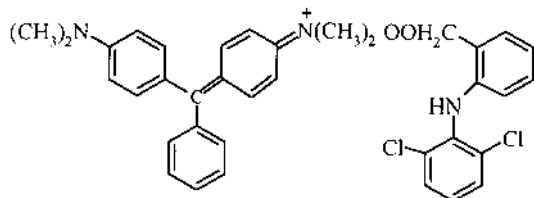
ний стандартний розчин ДК з концентрацією $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Для цього точну наважку натрієвої солі диклофенаку розчиняли у дистильованій воді. Робочі розчини ДК $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л готували послідовним розведенням вихідного розчину у дистильованій воді в день експерименту. Йонну силу підтримували 0.1 М розчином КСІ. Кислотність середовища регулювали за допомогою універсального буферного розчину [27] з відповідним значенням рН, яке контролювали потенціометрично на йонометрі зі скляним електродом.

Потенціометричне вимірювання проводили на йонометрі И-160.М (похибка вимірювання ± 1.0 мВ); як електрод порівняння використовували хлорсрібний електрод ЭВЛ-1М 3 при температурі 25.0 °С. При вимірюваннях користувалися класичною схемою будови електрохімічного кола:



Для моделювання складу мембрани використовували ПВХЄЖ; були досліджені мембрани, пластифіковані дибутилфталатом (ДБФ), діоктилфталатом (ДОФ), динонілфталатом (ДНФ), дибутилсебаценатом (ДБС), трикрезилфосфатом (ТКФ).

ЙА диклофенаку із малахітовим зеленим був синтезований за досить простою методикою. Спочатку приготували 10^{-2} М розчини малахітового зеленого і диклофенаку натрію. Тоді по краплях, при постійному перемішуванні до розчину барвника додавали розчин ДК і суміш залишали при кімнатній температурі на 2 год для відстоювання. Осад, що випав, фільтрували та декілька раз промивали холодною дистильованою водою, після чого сушили при кімнатній температурі на повітрі 48 год. Структура йонного асоціату диклофенаку із малахітовим зеленим подана нижче:



Пластифіковані полівінілхлоридні мембрани готували згідно з рекомендаціями [28] наступним чином. Зважували 0.2 г ПВХ, відповідну кількість виділеного ЙА (щоб концентрація складала 5–25 % від загальної маси мембрани), а потім суміш ретельно перемішували для гомогенізації. Після цього

го вводили 0.1 мл пластифікатора (ДБФ, ДОФ, ДБС, ТКФ, ДНФ), 0.5 мл розчинника пластифікатора (циклогексанону або тетрагідрофурану). Отриманий розчин переносили в форму (кільце діаметром 1.7 см), попередньо приклеєну до скляної пластини і сушили на повітрі протягом 1–2 діб. Ступінь гомогенізації мембран оцінювали за допомогою мікрофотографій, отриманих на металографічному мікроскопі LEICAVMHTAUTO.

Використовували зразки ПВХ різного ступеня полімеризації (600—1700) виробництва Росії та Франції.

Літературні дані свідчать, що йонна проникність мембранних електродів визначається природою електроактивної (ЕАР) та мембранного розчинника-пластифікатора, а матриці (найчастіше полівінілхлоридній) відводиться роль інертного структуротвірного елементу. Таким чином, робота досліджуваного сенсору на диклофенак оцінювалася з точки зору впливу на нього складу мембрани (вмісту ЕАР), рН середовища, природи та вмісту розчинника-пластифікатора, часу відгуку, концентрації внутрішнього розчину тощо.

Виявилось, що найкращі електродні характеристики мають мембрани, що пластифіковані ДНФ та ТКФ (рис. 1), причому крутизна електродних функцій близька або відповідає теоретичному значенню Нернстівської функції для однозарядних йонів (табл. 1). Досліджували також вплив концентрації внутрішнього розчину порівняння. Використовували $1 \cdot 10^{-2}$ і $5 \cdot 10^{-2}$ М розчини диклофенаку. Встановлено, що концентрація внутрішнього розчину у вказаних межах не має суттєвого впливу на динамічний інтервал та електродні функ-

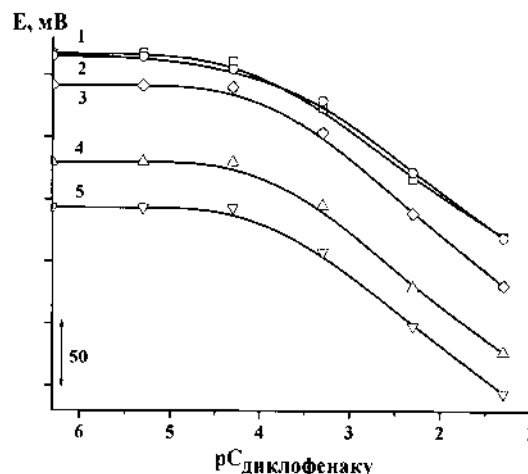


Рис. 1. Залежність електродного потенціалу ЙСЕ від концентрації диклофенак йонів; пластифікатор: 1 — ДБФ; 2 — ДОФ; 3 — ТКФ; 4 — ДБС; 5 — ДНФ. 0.1 М КСІ, рН 8, 10 % ЙА.

Т а б л и ц я 1

Характеристики * хіміко-аналітичних властивостей ЙСЕ (0.1 М КСІ, рН 8, 10 % ЙА)

Пластифі- катор	М·10 ² , моль/л	s, мВ/рС _{ДК}	a	C _{min} ·10 ⁵
			моль/л	
ДБФ	1	39 ± 1	5·10 ⁻⁴ –5·10 ⁻²	6.3·10 ⁻⁵
ДБФ	5	39 ± 2	5·10 ⁻⁴ –5·10 ⁻²	6.2·10 ⁻⁵
ДБС	1	57 ± 2	1·10 ⁻⁴ –5·10 ⁻²	6.3·10 ⁻⁵
ДОФ	1	39 ± 1	1·10 ⁻⁴ –5·10 ⁻²	6.3·10 ⁻⁵
ТКФ	1	57 ± 1	1·10 ⁻⁴ –5·10 ⁻²	7.9·10 ⁻⁵
ДНФ	1	59 ± 1	1·10 ⁻⁴ –5·10 ⁻²	6.3·10 ⁻⁵

* М — внутрішній розчин диклофенаку, s — крутизна, a — лінійність електродної функції, C_{min} — чутливість визначення.

ції системи. Робоча область рН функціонування електрода лежить в інтервалі 6–11 (рис. 2), що відповідає домінуванню у водному розчині однозарядної аніонної форми диклофенаку.

Вимірювали також середній час, необхідний для того, щоб потенціал мембранного електрода досягнув значення, що відрізняється на ± 2 мВ від кінцевого рівноважного значення. Час відклику електрода становить 2–3 с для концентрацій ДК в межах 10⁻⁴–10⁻² моль/л і 5–6 с — для 10⁻⁷–10⁻⁵ моль/л розчинів диклофенаку (рис. 3). Після досягнення рівноваги значення потенціалу залишається постійним протягом 5 хв. Час життя електрода визначається в основному частотою його використання і становить в середньому 4–5 місяців від дня його виготовлення. З часом спостерігається порушення структури їх мембрани, що й приводить, імовірно, до обмеження часу життя електродів.

При вивченні впливу вмісту ЕАР у мембрані дослідження показали, що в межах 5–25 % ЕАР крутизна електродної функції зберігається. Деякі незначні зміни помітні у величині межі виявлення. Було досліджено також вплив концентрації фонового електроліту. Її збільшення принципово не впливає на електродні характеристики в системі, помітні зміни лише у величинах C_{min} (табл. 2). Взагалі природа і концентрація фонового електроліту є дуже важливою при ви-

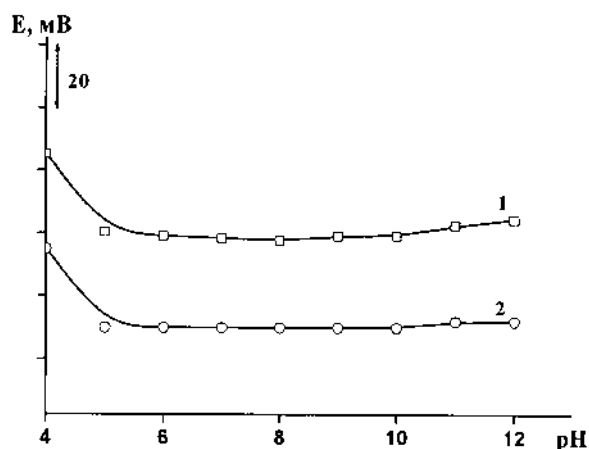


Рис. 2. Вплив рН на відклик електрода: 1 — рС 3.0; 2 — рС 3.3. 0.1 М КСІ, 10 % ЙА, ДНФ.

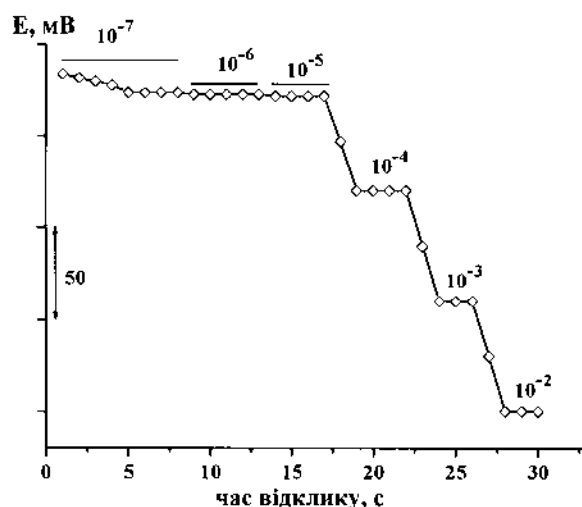


Рис. 3. Час відклику електрода на йони диклофенаку. 0.1 М КСІ; рН 8, 10 % ЙА; ДНФ.

Т а б л и ц я 2

Вплив концентрації фону та вмісту ЙА в мембрані на потенціал системи (рН 8, ДНФ, 1·10⁻² моль/л, ДК — концентрація внутрішнього розчину)

Вміст ЕАР, %	Фон 0.1 М КСІ			Фон 0.5 М КСІ		
	s, мВ/рС _{ДК}	a	C _{min} ·10 ⁵	s, мВ/рС _{ДК}	a	C _{min} ·10 ⁵
	моль/л			моль/л		
5	56 ± 2	5·10 ⁻⁴ –5·10 ⁻²	5.7	57 ± 2	5·10 ⁻⁴ –5·10 ⁻²	3.7
10	59 ± 1	5·10 ⁻⁴ –5·10 ⁻²	6.3	59 ± 2	5·10 ⁻⁴ –5·10 ⁻²	6.1
18	58 ± 1	5·10 ⁻⁴ –5·10 ⁻²	4.2	57 ± 1	5·10 ⁻⁴ –5·10 ⁻²	4.0
25	55 ± 1	5·10 ⁻⁴ –5·10 ⁻²	3.5	57 ± 1	5·10 ⁻⁴ –5·10 ⁻²	3.2

Т а б л и ц я 3

Селективність методів визначення ДК за допомогою ЙСЕ

Інтерферент	Fe (II)-фталогіанін [5]	Комплекс ДК з ГДПБ [3]	Pt Hg ₂ (DFC) ₂ графіт, [4]	ЙА ДК з малахітовим зеленим
	$-\lg K^{\text{pot}}_{\text{ДК,І}}$			
Cl ⁻	2.3	2.6	0.36	5.0
Br ⁻	3.3	3.3	Не дослідили	4.6
I ⁻	2.9	Не дослідили	Те ж	3.5
NO ₂ ⁻	3.2	—	—	4.0
NO ₃ ⁻	2.0	2.3	Не заважає	4.3
SCN ⁻	3.5	Те ж	Не дослідили	3.7
Тартрат	3.6	—	—	5.0
Бензоат	3.3	—	2.1	4.6
Саліцилат	2.7	—	2.0	2.2
Глюкоза	3.2	2.8	Не заважає	5.0
Mg ²⁺	Не дослідили	3.2	Не дослідили	Те ж
Ca ²⁺	Те ж	3.1	Те ж	—
Na ⁺	—	1.3	—	—
K ⁺	—	3.0	—	—
Гліцин	—	2.6	—	—
Гістидин	—	Не дослідили	—	—
Перхлорат	—	—	Не заважає	2.8

мірюванні електродного потенціалу. Його аніон не повинен конкурувати з потенціалвизначуваним аніоном за місце в мембрані [22].

Одним із важливих питань, яке й досі не має єдиної теорії пояснення, є питання селективності. Відомо тільки, що для такого типу електродів потенціометрична селективність доволі складна і залежить від екстракційної селективності розчинника та специфічності зв'язку, що існує між активними центрами з протийонами.

Коефіцієнти селективності створеного диклофенаку — селективного електрода визначали згідно з рекомендаціями IUPAC [29] (методом окремих розчинів). Встановлено, що визначенню ДК не заважають Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, Na⁺, K⁺, тартрат, цитрат бензоат, саліцилат, фталат-йони, глюкоза, оксалат, гліцин, гістидин, аспірин, кратні кількості Br⁻, I⁻, SCN⁻, ClO₄⁻ та інші. В табл. 3 приведено порівняльну характеристику коефіцієнтів селективності створеного сенсору з іншими, на даний час відомими, методами йонометричного визначення диклофенаку за допомогою ЙСЕ. Бачимо, що створений нами сенсор в багатьох випадках вирізняється вищою селективністю.

Щоб оцінити придатність досліджуваної системи для визначення диклофенаку в роботі з реальними збірками, визначали вміст диклофенаку у фармацевтичних препаратах (табл. 4).

Для визначення вмісту диклофенаку в лікарських препаратах у твердих формах наважку препарату розтирали до порошкоподібного стану, зважували, розчиняли у 25 мл дистильованої води і відділяли від твердих частинок (добавок) фільтруванням. Вносили 5 мл буферного розчину рН 8, 5 мл 1.0 М розчину KCl і доводили об'єм до мітки у колбі на 50 мл.

Розчини для ін'єкцій ретельно переносили у мірну колбу на 50 мл, прибавляли 5 мл буферного розчину рН 8, 5 мл 1.0 н KCl і доводили об'єм дистильованою водою до мітки. Вимірювали потенціал індикаторного мембранного електрода в отриманому розчині і за калібрувальним графіком знаходили концентрацію визначуваного компонента. Результати аналізу наведено

в табл. 4. Правильність результатів співставляли порівнянням з даними, отриманими стандартною методикою визначення ДК [30].

Т а б л и ц я 4

Результати визначення диклофенаку у різних фармацевтичних препаратах ($n=5$; $p=0.95$) *

Зразок	Знайдено натрію диклофенаку			
	створеним сенсором		методом потенціометричного титрування [6]	
	мг	RSD, %	мг	RSD, %
Вольтарен	74.5 ± 1.0	1.1	74.6 ± 0.8	0.9
Диклак	74.3 ± 1.0	1.1	74.7 ± 0.6	0.6
Диклоберл	74.6 ± 1.1	1.2	74.7 ± 0.9	1.0
Наклофен дуо	74.5 ± 1.4	1.5	74.5 ± 1.0	1.1
Диклофенак ретард	74.0 ± 1.2	1.3	74.6 ± 0.9	1.0

* Вміст ДК згідно специфікацією, 75.0 мг

Таким чином, синтезований ЙА малахітового зеленого та диклофенаку може бути використаний як ЕАР для диклофенак-селективного електрода. Досліджено умови роботи запропонованого сенсору на основі ЙА в залежності від рН розчину, природи пластифікатора, концентрації внутрішнього розчину, концентрації диклофенака, часу відгуку, часу життя електрода та ін. Вивчено питання селективності мембранного сенсора. На основі вивченої системи створено чутливий та селективний сенсор на диклофенак, який апробовано при аналізі диклофенаквмісних медичних препаратах.

РЕЗЮМЕ. Разработан диклофенак — селективный электрод с пластифицированной поливинилхлоридной мембраной. Электрод содержит ионный ассоциат диклофенака с малахитовым зеленым и линейен в пределах изменения концентрации диклофенака $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ М с крутизной электродной функции 37—59 мВ/рС. Данный мембранный электрод использовали как сенсор для определения диклофенака в фармацевтических препаратах. Правильность результатов определения оценивали сравнением со стандартной методикой потенциометрического титрования, которая предлагается Фармакопеей Украины.

SUMMARY. A diclofenac-selective electrode with the plasticized polyvinylchloride membrane has been designed. The electrode contains an ionic associate of diclofenac with a malachite green and responds to diclofenac in a linear range of $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l with a slope of 30—63 mV/pC. The potentiometric analysis of sodium diclofenac in pharmaceutical formulations was carried out by proposed membrane electrode and compared with the results of potentiometric titration presented by the Pharmacopoeia of Ukraine.

1. Кори́та И., Шту́лик К. Ионоселективные электроды: Пер. с чешс. -М.: Мир, 1989.
2. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт: Пер. с англ. -М.: Мир, 1985.
3. Дзяк Г.В. // Лікування та діагностика. -1997. -№ 3. -С. 12—16.
4. Shamsipur M., Jalali F., Ershad S. // J. Pharm. and Biomed. Anal. -2005. -37. -P. 943—947.
5. Santini A.O., Pezza H.R., Pezza L. // Talanta. -2006. -68. -P. 636—642.
6. Hassan S.S.M., Mahmoud W.H., Elmosallany M.A.F., Almazzooqi M.H. // J. Pharm. and Biomed.

- Anal. -2005. -39. -P. 315—321.
7. Chmielewska A., Konieczna L., Plenis A. et al. // Biomed. Chromatography. -2006. -20. -P. 119—124.
8. Mayer B.X., Namiranian K., Dehghanyar P. et al. // J. Pharm. and Biomed. Anal. -2003. -33. -P. 745—754.
9. Arcelloni C., Lanzi R., Pedercini S. et al. // J. Chromatography B. -2001. -763. -P. 195—200.
10. Rokar R., Kmetec V. // Ibid. -2003. -788. -P. 57—64.
11. Tubino M. and Souza R.L. // JAOAC Internat. -2005. -88, № 6. -P. 1684—1687.
12. Arancibia J.A., Boldrini M.A., Escandar G.M. // Talanta. -2000. -52. -P. 261—268.
13. Damiani P.C., Bearzotti M., Cabezyn M.A., Olivieri A.C. // J. Pharm. and Biomed. Anal. -1999. -20. -P. 587—590.
14. Kousy N.M.El. // Ibid. -1999. -20. -P. 185—194.
15. Chasemi J., Niazi A., Ghobadi S. // Pharm. Chem. J. -2005. -39, № 12. -P. 671—675.
16. Garcяа M.S., Alberо M.I., Sanchez-Pedreco C., Molina J. // J. Pharm. and Biomed. Anal. -1998. -17. -P. 267—273.
17. Matin A.A., Farajzadeh M.A., Joyuban A. // IL Farmaco. -2005. -60. -P. 855—858.
18. Agatonovic-Kustrin S., Zivanovic Lj., Zecevic M., Radulovic D. // J. Pharm. and Biomed. Anal. -1997. -16. -P. 147—158.
19. Кормош Ж.О., Гу́нька І.П., Бабаць К.С., Базель Я.Р. // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія. -2006. -№ 15-16. -С. 41—45.
20. Кормош Ж.О., Гу́нька І.П., Базель Я.Р. // Укр. хім. журнал. -2007. (у друці).
21. Kormosh Zh., Hunka I., Bazel Ya. // MOXA. -2007. -№ 2. -С. 76—82.
22. Базель Я.Р. // Журн. аналит. химии. -2002. -57, № 12. -С. 1252—1256.
23. Kormosh Zh., Hunka I., Bazel Ya. et al. // Central Europ. J. Chem. -2007. -5, № 3. -P. 813—823.
24. Kormosh Zh., Hunka I., Bazel Ya. et al. // J. Iran. Chem. Soc. -2007. -4, № 4. -P. 408—413.
25. Kormosh Zh., Hunka I., Bazel Ya. et al. // Analyt. Chem.: An Indian J. -2007. -4, № 4. -P. 808—813.
26. Kormosh Zh., Hunka I., Bazel Ya. // Chinese Chem. Let. -2007. -18, № 9. -С. 1103—1106.
27. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. V-е изд.: Пер. и доп. -М.: Химия, 1979.
28. Камман К. Работа с ионоселективными электродами: Пер. с нем. -М.: Мир, 1980.
29. Buck R.P., Linder E. // Pure Appl. Chem. -1994. -66. -P. 2527—2535.
30. Государственная Фармакопея Украины // Государственное предприятие „Научно-экспертный фармакопейный центр”. -1-е изд.: Пер. с укр. -Харьков: Гос. предприятие „Научно-экспертный фармакопейный центр”, 2004.

Волинський державний університет ім. Лесі Українки, Луцьк
Ужгородський національний університет
Університет ім. П.Й.Шафарика, Кошіце (Словаччина)

Надійшла 04.12.2007

УДК 54-126:678.01:678.744

О.В. Гресь, С.В. Головань, Є.В. Лебедєв, В.Ф. Матюшов

АКРИЛАТНІ ДИСПЕРСІЇ СРІБЛА
І КОМПОЗИЦІЙНІ ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ

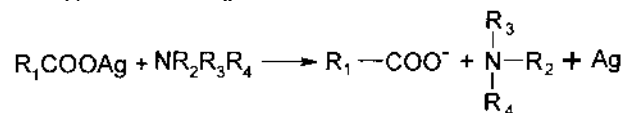
Досліджено спосіб одержання металополімерних композитів на основі акрилатних мономерів. Процес включає відновлення органічних солей срібла (аргентум ацетату або аргентум метакрилату) з наступною полімеризацією мономерів; відновником виступає аліфатичний третинний амін (триетиламін або N,N-диметиламіноетилметакрилат). У результаті реакції відновлення отримано дисперсію частинок металічного срібла в органічній фазі. Фільтруванням одержані осад у вигляді мікрОВОЛОКОН срібла і органічна йонна рідина. Полімеризацію ненаповнених і наповнених сріблом мономерних систем проведено під дією УФ-опромінення. Реакцію відновлення і полімеризації досліджено методом ІЧ-спектроскопії; методами термогравіметричного аналізу (ТГА), диференційною скануючою калориметрією (ДСК), рентгеноструктурним аналізом (РСА) вивчено будову та властивості одержаних полімерів; методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) оцінено форму та розміри частинок срібла в композиті.

Металополімерні системи викликають значний науковий інтерес завдяки своїй поліфункціональності. Відомо, що срібло в мікро- чи нанодисперсній формі має ряд цінних властивостей, таких як стабільність, електрична провідність [1, 2], каталітична активність [3], антибактеріальні та антисептичні властивості [4—6].

Розширення сфери застосування дисперсного срібла пов'язане із створенням нових методів одержання полімерних композитів на його основі [7, 8]. Особливий інтерес в цьому напрямку представляють методи хімічного відновлення сполук металів. Описано метод одержання полімер-неорганічних мікро- та наносистем, що має в своїй основі одночасні процеси відновлення йонів металу та полімеризацію вихідного мономера за допомогою УФ-опромінення [9—12]. У роботі [11] наведено метод одержання нанокompозиту на основі акрилонітрилу та наночастинок срібла при дії УФ-опромінення. Приготування композиту відбувається шляхом одночасного утворення наносрібла та полімеризації мономера УФ-опроміненням. У роботі [12] показано утворення срібловмісного нанокompозиту при дії γ-променів. У цьому випадку композит одержують поетапно: відновленням йонів Ag^+ та наступною полімеризацією мономера γ-опроміненням.

У даній роботі досліджено спосіб одержання композиційних матеріалів на основі срібла у вигляді мікрочастинок реакцією відновлення, де в якості вихідних компонентів застосовують акри-

латні мономері (аргентум ацетат, аргентум метакрилат) та відновники — третинні аміни (триетиламін (TEA), N,N-диметиламіноетилметакрилат (DMAEM)).



де R_1 і/або R_2 — ненасичена частина.

Для синтезу полімерів були вибрані наступні пари сполук:

- аргентум метакрилат — триетиламін (полімер 1);
- аргентум ацетат — N,N-диметиламіноетилметакрилат (полімер 2);
- аргентум метакрилат — N,N-диметиламіноетилметакрилат (полімер 3).

Вихідні компоненти. Використані без очистки: аргентум нітрат (ч.д.а., 99.9 % Aldrich), калій карбонат (ч.д.а.), натрій ацетат (ч.д.а.), 1-гідроксициклогексилфенілкетон (фотоініціатор марки Irgacure 184, виробництво фірми CIBA-GEIGY). Очищені перегонкою у вакуумі: метакрилова кислота, N,N-диметиламіноетилметакрилат ($n_D^{20} = 1.4405$); триетиламін очищений перегонкою під атмосферним тиском. Аргентум ацетат одержували за методикою [13], аргентум метакрилат — за методикою [14].

Реакцію відновлення проводили змішуванням у темряві солі срібла з третинним аміном у мольному співвідношенні 1:1. Реакційну суміш перемішували протягом 5 хв і далі витримували без

перемішування в темряві. Завершеність реакції оцінювали хімічним аналізом вмісту йонів срібла за методикою [15]. Встановлено, що протягом 1 год реакція проходить на 96 %. При цьому реакційна суміш перетворюється в дисперсію частинок металічного срібла в органічній фазі. В кінці рідка система перетворюється в нетекучу дисперсію. Отриманий осад срібла фільтрували, промивали етилацетатом і сушили до постійної маси. Вихід срібла становить 81 % (мас.). З фільтрату відганяли у вакуумі етилацетат і отримували ненасичений органічний продукт реакції. Полімеризацію ненаповнених і наповнених сріблом мономерних систем проводили під дією ламп Philips TLK 40W105 для УФ-опромінення з інтенсивністю $1.66\text{—}1.3\text{ мВт/см}^2$ у плоскостійкій кюветі протягом 1—1.5 год, кількість фотоініціатора — 2 % (мас.). Одержували полімерну плівку та металонаповнену композитну плівку товщиною 100—150 мкм.

Спектральні дослідження виконували на спектрометрі TENSOR-37 фірми Bruker у діапазоні $4700\text{—}600\text{ см}^{-1}$ зі швидкістю сканування $8\text{ см}^{-1}/\text{с}$, рентгеноструктурні дослідження — на автоматичному дифрактометрі ДРОН-4-07.

Термостійкість полімерів вивчали методом термогравіметричного аналізу на дериватографі Паулік–Паулік–Ердеї, МОМ (Угорщина) у температурному діапазоні $20\text{—}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ зі швидкістю сканування $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$.

Теплофізичні властивості полімерів досліджували методом ДСК на диференційному скануючому калориметрі ДСК-2М зі швидкістю нагріву $2 \pm 0.5\text{ град/хв}$ з інтервалом температур $-80\text{—}+400\text{ }^{\circ}\text{C}$, наважки зразків по 0.3 ± 0.03 , відносна похибка дослідження складала 2—3 %. Зважені для дослідження зразки поміщали у вимірювальні комірки, охолоджували калориметр рідким азотом; підключали систему лінійного нагріву і вимірювали залежність теплоємності від температури.

Морфологію частинок срібла визначали за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) JEOL JSM 6060 LA (Токіо, Японія) з прискорюючою напругою 30 кВ і детектором вторинних електронів. На поверхню зразків у вакуумі наносився тонкий однорідний шар золота для отримання більш контрастного зображення та попередження накопичення поверхневого заряду при скануванні електронним пучком.

Реакцію відновлення і полімеризації досліджували методом ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри для

вихідних речовин — аргентум метакрилату, N,N-диметиламіноетилметакрилату та ненасичених органічних продуктів реакції відновлення наведені на рис. 1 і 2.

Для вихідної речовини аргентум метакрилату, згідно з літературними даними [16], характерними є смуги поглинання при 1644 см^{-1} (валентні коливання $\text{C}=\text{C}$), 1556 і 1404 см^{-1} (валентні коливання групи COO^- для солей), 1453 см^{-1} (валентні коливання групи CH_2), 1229 см^{-1} (валентні коливання групи $\text{C}-\text{O}$), 1010 см^{-1} (деформаційні коливання групи $\text{CH}_2=\text{C}$). В області близько 3000 см^{-1} зосереджені смуги валентних коливань $\text{C}-\text{H}$ для груп CH_3 , CH_2 , CH .

На рис. 1(2) приведені характеристичні смуги для N,N-диметиламіноетилметакрилату. Інтенсивна смуга при 1721 см^{-1} відповідає валентним коливанням групи $\text{C}=\text{O}$. Смуги при 1638 та 941 см^{-1} відносяться до валентних та деформаційних

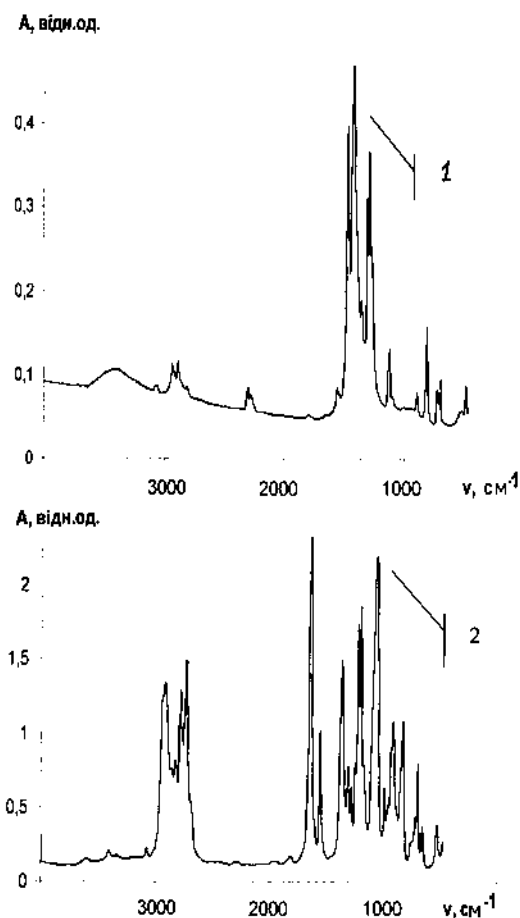


Рис. 1. ІЧ-спектри вихідних речовин: аргентум метакрилат (1), N,N-диметиламіноетилметакрилат (2).

коливань подвійних зв'язків $C=C$ та $CH_2=C$. Інтенсивна смуга при 1165 см^{-1} характеризує валентні коливання групи $C-O-C$. Малоінтенсивні смуги в області $1377\text{—}1455\text{ см}^{-1}$ відповідають деформаційним коливанням CH_3 , зв'язаної з атомом нітрогену, а характерні смуги в діапазоні $2700\text{—}3000\text{ см}^{-1}$ — валентним коливанням $C-H$ в алканах. Смуга при 3422 см^{-1} відповідає валентним коливанням $N-H$ у третинних амінах [16].

У спектрах продуктів реакції відновлення солей срібла (рис. 2, крива 1) зникає смуга 1721 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням $C=O$ і з'являються дві смуги поглинання при 1552 і 1381 см^{-1} . Ці смуги характерні для антисиметрич-

них і симетричних коливань групи COO^- [16]. Інші смуги залишаються незмінними.

ІЧ-спектри продукту реакції пари сполук аргентум ацетат— N,N -диметиламіноетилметакрилат (рис. 2, крива 2) показують наявність смуги 1730 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням групи $C=O$, але в N,N -диметиламіноетилметакрилаті. У спектрі також з'являються смуги поглинання при 1553 та 1380 см^{-1} , що характеризують групу COO^- . За літературними даними [16] перша із цих смуг досить інтенсивна, друга — має слабку інтенсивність. Інші смуги на ІЧ-спектрі не змінюють своїх позицій по відношенню до вихідних речовин.

Аналогічна картина спостерігається при взаємодії двох ненасичених вихідних речовин (аргентум метакрилат—ДМАЕМ) (рис. 2, крива 3).

Таким чином, можна припустити, що в результаті взаємодії органічної солі срібла з відновником (третинним аміном) утворюється йонна сполука, що ідентифікується на ІЧ-спектрах двома смугами в області $1610\text{—}1550$ та $1400\text{—}1300\text{ см}^{-1}$, що відповідають антисиметричним і симетричним коливанням групи COO^- . Утворена йонна сполука залишає в своїй структурі ненасичені зв'язки (піки валентних і деформаційних коливань $C=C$ не змінюють своїх позицій). Оскільки подвійні зв'язки залишаються в структурі сполуки, то під дією ініціатора радикальної полімеризації утворюються полімерні продукти. Згідно з ІЧ-спектрами за $30\text{—}40$ хв опромінення зникають смуги, що відповідають за валентні коливання групи $C=C$ (1640 см^{-1}) та деформаційні коливання групи $CH_2=C$ (940 см^{-1}) (рис. 3).

На всіх кривих (1—3) залишаються смуги, що відповідають коливанням йонної групи COO^- . Можна стверджувати, що полімеризація проходить за рахунок ненасиченого зв'язку $C=C$, йонні групи не беруть участі в утворенні полімерного продукту. Решта смуг для приведених типів полімерів не зазнають змін після фотополімеризації.

Отримані полімери 1 і 2 добре розчинні у воді і диметилформаміді. Полімер 1 розчиняється в ацетоні, хлороформі; нерозчинний у спирті, толуені, гексані. Полімер 2 розчиняється в хлороформі, спирті, ацетоні, толуені; нерозчинний у гексані. Полімер 3 обмежено розчинний у воді і диметилформаміді; нерозчинний у хлороформі, спирті, ацетоні, толуені, гексані. Така розчинність зумовлена утворенням йонних пар між двома співмономерами.

А, відн. од.

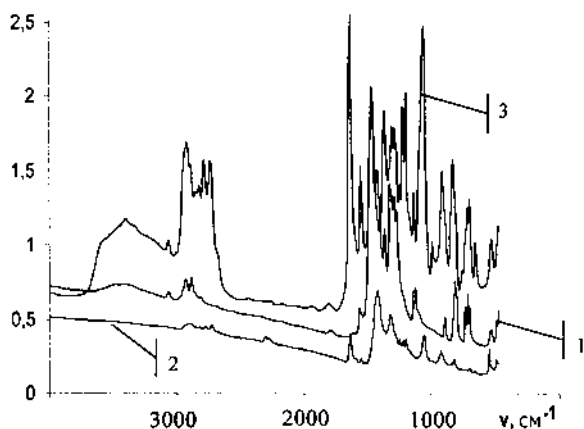


Рис. 2. ІЧ-спектри продуктів реакції, утворених при взаємодії солей срібла з третинним аміном для пар сполук: аргентум метакрилат—ТЕА (1); аргентум ацетат—ДМАЕМ (2); аргентум метакрилат—ДМАЕМ (3).

А, відн. од.

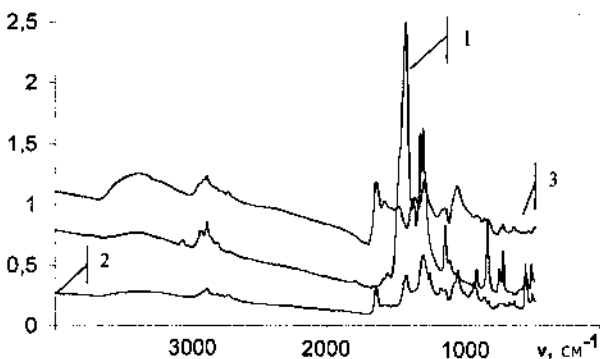


Рис. 3. ІЧ-спектри одержаних полімерів: 1 (1), 2 (2), 3 (3).

Термогравіметричний аналіз, наприклад, полімера 2 показав, що інтенсивний розклад полімера відбувається в інтервалі 200—220 °С (зразок втрачає ~30 % (мас.), уже при температурі 330 °С втрата маси полімера становить 50 %). На термограмі спостерігається високотемпературний пік при $T > 400$ °С — відбувається повний розклад полімера. Для полімера 3 інтенсивний розклад відбувається в інтервалі 230—250 °С. При температурі 355 °С полімер 3 втрачає 50 % (мас.).

Теплофізичні властивості полімерів вивчені в інтервалі температур -80 — $+400$ °С методом диференційної скануючої калориметрії. На рис. 4 приведена залежність питомої теплоємності полімерів 2 і 3 від температури. Для полімера 2 початок склування відбувається при температурі 240 °С. Інтервал температурного переходу склування становить 243—353 °С. Для полімера 3 початок склування при температурі 303 °С, інтервал температурного переходу склування становить 303—362 °С. Можна припустити, що за рахунок присутніх йонних груп відбувається утворення йонних пар між вихідними співмономерами і таким чином утворюється сітчаста структура полімера 3.

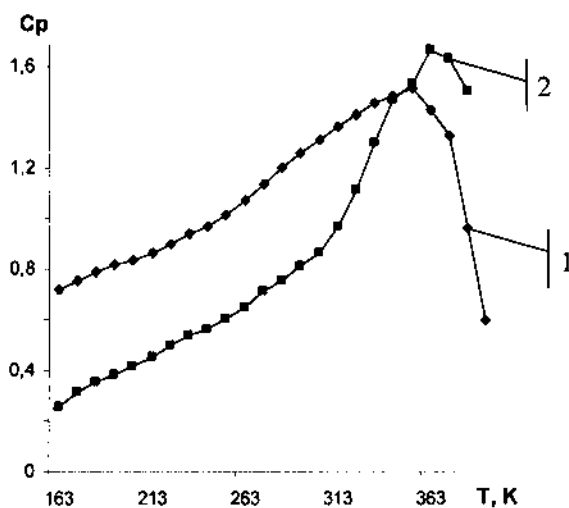


Рис. 4. Залежність питомої теплоємності від температури для полімерів 2 (1) та 3 (2).

Полімери мають аморфну структуру, що підтверджено рентгеноструктурним аналізом в області великих кутів для систем срібло—полімер. Полімер 2 має дифракційні піки, що характеризують наявність кристалічної фази срібла в зразку (111; 200; 220) з гранецентричною кубічною ґраткою ($a=0.4086$ нм, $z=4$). Аналогічні результати отримували для систем на основі полімерів 1 і 3.

Дослідження будови та форми отриманих частинок срібла в композиційних матеріалах скануючою електронною мікроскопією показали, що в усіх одержаних композитах частинки мають форму мікрОВОлокна. На рис. 5 показано зображення СЕМ для сформованих частинок металічного срібла у вигляді мікрОВОлокна в композиті. Середні розміри довжини та діаметра ВОЛОКОН становлять 10.0 та 1.2 мкм відповідно.

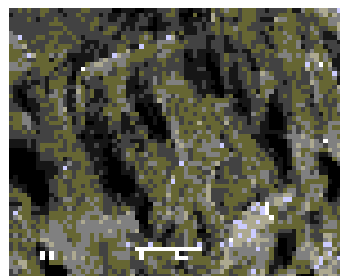


Рис. 5. Мікрофотографія композиту з частинками срібла на основі полімера 2.

Реакцією відновлення органічних солей срібла третинними амінами з наступною полімеризацією синтезованої мономерної сполуки одержано полімерні матеріали. Запропонований процес відновлення третинними амінами відбувається при кімнатній температурі в мольному співвідношенні реагентів (солі срібла і третинного аміну) 1:1; практично без побічних продуктів реакції. Даний метод одержання полімерного композиційного матеріалу включає дві стадії: відновлення і подальшу полімеризацію, таким чином він може бути віднесений до методу one-pot.

РЕЗЮМЕ. Исследован способ получения металлополимерных композитов на основе акрилатных мономеров. Процесс включает восстановление органических солей серебра (ацетата серебра или метакрилата серебра) с последующей полимеризацией мономеров; восстановителем выступает алифатический третичный амин (триэтиламин или N,N-диметиламиноэтилметакрилат). В результате реакции восстановления получена дисперсия частиц металлического серебра в органической фазе. Фильтрованием получены осадок в виде микроволокон серебра и органическая ионная жидкость. Полимеризация не-наполненных и наполненных серебром мономерных систем проведена под действием УФ-облучения. Реакция восстановления и полимеризации исследована методом ИК-спектроскопии; методами термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), рентгеноструктурным анализом (РСА) изучены строение и свойства полученных полимеров; методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) оценены формы и размеры частиц серебра в композите.

SUMMARY. The way of reception of composites with metal particles on the basis acrylic monomers is investigated. The process includes reduction of organic salts of silver (silver acetate or silver methacrylate) with subsequent polymerization of monomers; the reducer — aliphatic tertiary amine (triethylamine or N,N-Dimethylaminoethyl-methacrylate). The dispersion of metallic particles of silver at the organic phase of the reaction reducing is received. The precipitate of silver microwires and organic ionic liquid are received of the filtration. The polymerization of monomers with filler and no-filler are realized by ultraviolet irradiation. The reactions of reduction and polymerization are investigated of the method infrared spectroscopy. By the method of thermogravimetric of analysis, differential scanning calorimetric, X-ray powder diffraction the structure and properties receiving polymers are investigated; by the method scanning electronic microscopy appreciates the forms and sizes of particles of silver at the composite.

1. *Chang L.T., Yen C.C.* // J. Appl. Sci. -1995. -**55**. -P. 371.
2. *Shik A.* // Phys. Status. Solid. B. -2005. -**242**, № 6. -P. 1183—1186.
3. *Shiraishi Y., Toshima N.* // Colloid Surf. A. -2000. -**169**. -P. 59.

4. *Pat. 6923990 USA.* -Publ. 02.08.2005.
5. *Kim Jin-Woong, Lee Jung-Eun, Kim Su-Jin et al.* // Polymer. -2001. -**45**, № 14. -P. 4741—4747.
6. *Пат. 2233652, Россия, МПК7А61К9/06.* -Опубл. 10.08.2004.
7. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. -М.: Химия, 2000.
8. *Potogailo A.D.* // Plat. Met. Rev. -1994. -**38**. -P. 60—65.
9. *Huang C.J., Yen C.C., Chang T.C.* // J. Appl. Polym. Sci. -1991. -**42**. -P. 2237—2240.
10. *Gotoh Y., Igarashi R., Ohkoshi Y. et al.* // J. Mater. Chem. -2000. -**10**. -P. 2548—2552.
11. *Zhongping Zhang, Lide Zhang, Shixing Wang et al.* // Polymer. -2001. -**42**. -P. 8315—8318.
12. *Zhu Y.J., Qian Y.T., Zang M.W.* // Nanostruct. Mater. -1998. -**10**. -P. 673.
13. *Pat. 4832994 USA.* -Publ. 23.05.1989.
14. *Синтезы органических препаратов / Под ред. Б.А. Казанского. Сб. 4* -М.: Изд-во иностр. лит., 1953.
15. *Пятницкий И.В., Сухан В.В.* Аналитическая химия серебра. -М.: Химия, 1975.
16. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 11.07.2008

УДК 541.64:532.135:547.458.82

Л.Н. Яценко, В.Ф. Шумский, И.П. Гетманчук, Т.Т. Тодосийчук

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ ЭПОКСИУРЕТАНОВОГО ОЛИГОМЕРА

Исследованы реологические характеристики эпоксиретанового олигомера (ЭУО) и его трансформация до гель-точки при отверждении диэтилентриамином (ДЭТА). Показано, что суммарный процесс изменения вязкости системы ЭУО—ДЭТА при формировании полимерной матрицы может рассматриваться как состоящий из нескольких последовательных стадий, каждая из которых описывается кинетическим уравнением со своим набором кинетических параметров η_0 и k . Сопоставление температурной зависимости таких реокинетических констант, как начальная вязкость η_0 , время гелеобразования t^* и константы скорости реакции k показало, что они хорошо описываются уравнением Аррениуса. При этом энергии активации вязкого течения, процессов гелеобразования и отверждения эпоксиретанового олигомера сопоставимы и составляют величину 50 ± 1 кДж/моль.

Рассматривая существующие в литературе представления о характере зависимости вязкости от времени $\eta(t)$ и связанном с ним механизме гелеобразования в отверждаемых системах, необходимо отметить сложность этих зависимостей. Изменение вязкости в процессе структурирования реак-

ционноспособных олигомеров часто рассматривают [1] как следствие гомогенного увеличения молекулярной массы цепей и образования разветвлений, приводящих в конце концов к одномоментному формированию сплошной трехмерной сетки. В этом случае вязкость системы в процессе ре-

© Л.Н. Яценко, В.Ф. Шумский, И.П. Гетманчук, Т.Т. Тодосийчук, 2009

акции отверждения должна монотонно возрастать вплоть до геле-точки. Однако для ряда систем, например, для эпоксидиановых и кремний-органических олигомеров [2, 3] изменение вязкости на стадии гелеобразования отражает сложный механизм этого процесса, включающего переход от гомо- к гетерофазному механизму отверждения. Важность таких исследований определяется тем, что на стадии отверждения до достижения гелеобразного состояния в системе происходят структурные изменения, которые, в итоге, и определяют многие важные свойства [4].

В этом плане значительный интерес представляют эпоксиуретановые олигомеры (ЭУО), которые, обладая многими ценными свойствами, характеризуются высокой адгезией к различным поверхностям, включая инертные, и являются основой многих клеевых композиций. В ряде работ [5—8] представлены результаты исследований эпоксиуретановых композиций, рассматривается влияние различных факторов как на процесс их формирования, так и на эксплуатационные характеристики уже сформированных адгезивов. В то же время такая важная характеристика этих композиций, как изменение механических (реологических) свойств в процессе отверждения (то есть во времени) не рассматривалась.

В данной работе представлены результаты исследования зависимости вязкости от времени и степени превращения при отверждении ЭУО.

Объектами исследования служили ЭУО, полученные двухстадийным способом через стадию синтеза форполимера на основе 2,4-2,6-толуилنديизоцианата (2,4-2,6-ТДИ) и полиокситетраметилэгликоля (ПФ-1000) с последующим взаимодействием его с эпоксидными смолами — ЭД-20 и ДЭГ-1. В качестве отвердителя использовали диэтилентриамин (ДЭТА).

Степень конверсии эпоксидных групп в процессе отверждения определяли с помощью метода ИК-спектроскопии [9]. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20 со скоростью 64 см/мин, щелевая программа 4, диапазон частот 800—4000 см⁻¹. О глубине превращения судили по изменению интенсивности полосы 914 см⁻¹ (валентные колебания эпоксидной группы), отнесенной к внутреннему стандарту (полоса ν (C=C) 1608 см⁻¹ бензольного ядра).

Реокинетические характеристики измеряли в режимах стационарного течения при постоянном напряжении сдвига τ на вискозиметре постоянных

напряжений ВПН-2 [3]. Отверждение при реокинетическом исследовании проводили до геле-точки (t^*) (ГТ). Время t^* , за которое вязкость отверждаемой системы достигает значения 10⁵ Па·с, принимается нами за геле-точку. Необходимо отметить, что для измерения зависимости вязкости от времени $\eta(t)$ при отверждении олигомеров или синтезе полимеров до настоящего времени использовали в основном реометры, работающие в режиме постоянной скорости сдвига $\dot{\gamma} = \text{const}$ [1, 2, 10, 11] и в малом количестве реокинетических исследований (при радикальной полимеризации) функции $\eta(t)$ получали в режиме $\tau = \text{const}$ [3]. Используемые в первом случае высокие ($> 10 \text{ с}^{-1}$) скорости сдвига не позволяют экспериментально достичь ГТ. Так, при определенных степенях превращения (задолго до гелеобразного состояния) в отверждаемой (или полимеризующейся) системе вследствие структурных изменений, наряду с необратимыми, возникают обратимые (высокоэластические) деформации, которые являются причиной появления нормальных напряжений. Под действием этих напряжений, которые при высоких $\dot{\gamma}$ достигают больших величин, полимеризующаяся (отверждаемая) система “выходит” из зазора рабочего узла вискозиметра, условия деформирования становятся неопределенными и ГТ не может быть надежно определена. Кроме того, при высоких скоростях сдвига при достижении системой высоких значений вязкости ($> 1000 \text{ Па·с}$) трудно удержать систему в изотермическом состоянии. Поэтому при таких исследованиях более надежным представляется использование вискозиметров, работающих в режиме $\tau = \text{const}$. В этом случае в процессе синтеза (или отверждения) происходит катастрофическое снижение скорости сдвига (от 1000 до 0.001 с⁻¹), нормальные напряжения удерживаются на очень низком уровне и условия деформирования остаются неизменными от начала и до конца процесса гелеобразования.

Рассмотрим экспериментальные результаты. На рис. 1 представлена зависимость вязкости от времени отверждения эпоксиуретанового олигомера при различных напряжениях сдвига. Кривая 1 получена для двух образцов ЭУО и представленные данные свидетельствуют об удовлетворительной воспроизводимости результатов. Анализ рис. 1 показывает, что вязкость ЭУО не зависит от напряжения сдвига, то есть данный олигомер является ньютоновской жидкостью. Такая ситуация сохраняется и на начальных стадиях реакции от-

верждения ЭУО (в течение ~70 мин) и только при $t > 70$ мин напряжение сдвига оказывает влияние на процесс отверждения. Из рис. 1, б видно, что зависимость t^* от τ неоднозначна и характеризуется минимумом при напряжении сдвига 257 Па. По-видимому, такое поведение связано с тем, что при низких напряжениях сдвига имеет место ориентация микрогелевых частиц в среде олигомера. Это приводит к возрастанию взаимодействия между частицами, увеличению вязкости системы и к более быстрому образованию макрогеля. При более высоких напряжениях происходит разрушение связей между микрогелевыми частицами, снижается вязкость системы и образование пространственно сшитой структуры, которая пронизывает весь объем образца, сдвигается в сторону больших времен.

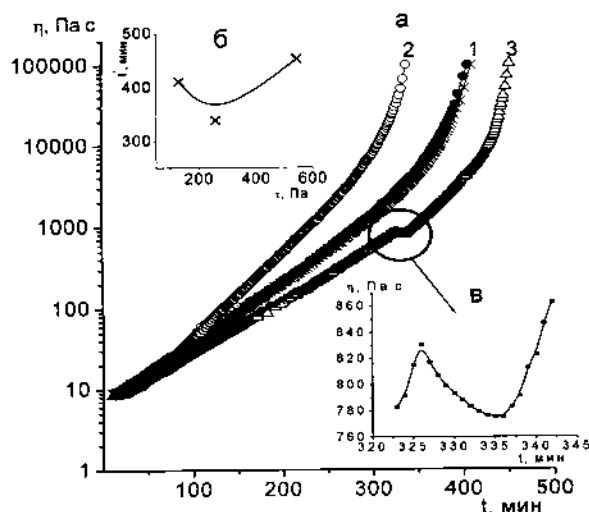


Рис. 1. а — Зависимость вязкости системы ЭУО—ДЭТА от времени отверждения при 25 °С и различных напряжениях сдвига: 1 — 130; 2 — 260; 3 — 540 Па; б — зависимость времени гелеобразования t^* от τ ; в — увеличенный фрагмент кривой зависимости вязкости системы ЭУО—ДЭТА от времени отверждения.

Известно [12], что характер изменения вязкости в процессе отверждения олигомеров, и в частности эпоксидных смол, зависит от химической природы, структуры соединений, участвующих в реакции, и условий проведения процесса. В большинстве случаев для таких систем изменение вязкости в процессе отверждения носит сложный характер и его не удастся описать простой функциональной зависимостью во временном интервале до гель-точки. В то же время, как это хорошо вид-

но из рис. 1, на зависимости процесса отверждения ЭУО $\lg \eta(t)$ можно выделить три участка, где вязкость реакционной системы изменяется по сравнительно простому закону:

$$\eta = \eta_0 \exp(kt), \quad (1)$$

где η_0 — значение вязкости в начальный момент времени; k — реокинетическая константа.

Следовательно, суммарный процесс изменения вязкости системы ЭУО—ДЭТА при формировании полимерной матрицы может рассматриваться как состоящий из нескольких последовательных стадий, каждая из которых описывается кинетическим уравнением (1) со своим набором кинетических параметров η_0 и k . Подобный результат был получен ранее для системы ЭД-20—*m*-фенилендиамин в работе [11]. Отличие нашей системы от исследованной в работе [11] состоит в том, что введение в эпоксидный олигомер уретановых фрагментов приводит к значительному расширению линейного участка зависимости $\lg \eta$ от времени (более 300 мин) на первом участке.

Описанный характер изменения вязкости отверждаемой системы является следствием того, что процесс формирования пространственно сшитого эпоксиуретанового полимера является, по всей видимости, многоступенчатым. Принято считать [2, 4], что на первом участке преобладают процессы линейного связывания, второй участок отвечает области образования микрогелевых частиц, а третий — образованию трехмерной структуры, пронизывающей весь объем материала. В соответствии с таким механизмом гелеобразования должна иметь место определенная корреляция между характером изменения вязкости и степенью конверсии эпоксидных групп в системе во время ее отверждения. Экспериментально это показано на рис. 2, где в логарифмических координатах представлены зависимости вязкости от времени (рис. 2, а) и степени превращения (рис. 2, б) при различных температурах. Видно, что зависимость η от β представляется кривой с тремя четко выраженными линейными участками. Это указывает на существование трех областей с различным механизмом превращения, каждая из которых описывается степенным уравнением вида

$$\eta = K\beta^n \quad (2)$$

с различными значениями β , определяющими влияние степени конверсии эпоксидных групп на реологические свойства системы. Для исследованной

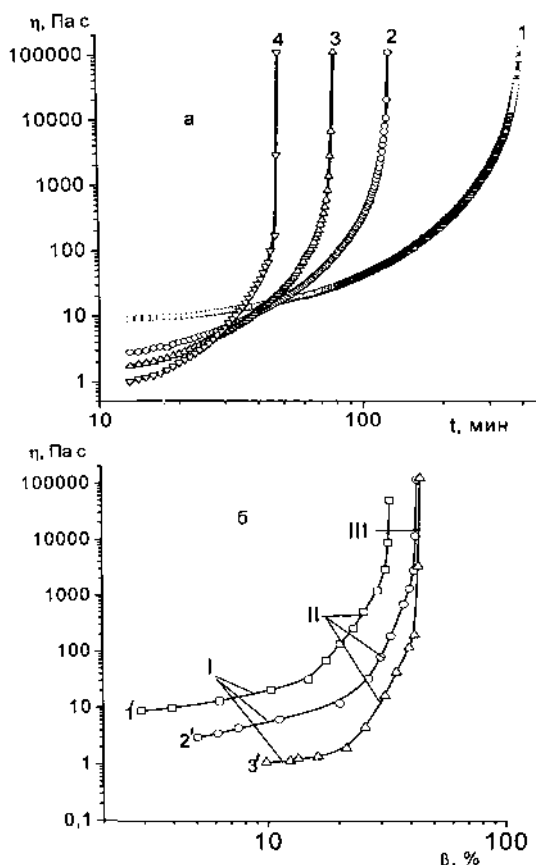


Рис. 2. Зависимость вязкости от времени отверждения ЭУО—ДЭТА (а) и зависимости вязкости ЭУО—ДЭТА от конверсии эпоксидных групп (б) при $\tau = \text{const}$ и различных температурах: 1 — 25; 2 — 40; 3 — 50; 4 — 60 °С (а); 1' — 25; 2' — 40; 3' — 60 °С (б).

системы первая стадия превращения при 25 °С ограничена значением $\beta = 0.15$, при 40 и 60 °С — значением $\beta = 0.20$. Эта стадия характеризуется слабо выраженной зависимостью $\lg \eta$ от $\lg \beta$. Для этой области показатель степени n в уравнении (2) меньше единицы (~ 0.5) и имеет тенденцию к уменьшению при увеличении температуры, что может быть связано с незначительным увеличением на этой стадии превращения числа разветвлений по сравнению с неотвержденным ЭУО. На второй стадии превращения, имеющей место в диапазоне изменений $\beta_{25} = (0.15—0.31)$ и $\beta_{40,60} = (0.2—0.4)$, наклон зависимости $\lg \eta$ ($\lg \beta$) изменяется от 4.7 при 25 °С до 6.9 при 60 °С. То есть при таких значениях конверсии эпоксидных групп вязкость системы при увеличении β изменяется более сильно, как результат увеличения числа разветвлений и одновременного формирования в локальных обла-

стях системы отвержденных микрогелевых частиц, концентрация которых постепенно нарастает. И, наконец, третий участок обсуждаемой зависимости, где $n \gg 1$ (~ 30), характеризуется резким увеличением вязкости (более чем на порядок) при незначительном увеличении степени превращения, что можно объяснить достижением в отверждаемой системе критического числа разветвлений (по статистической теории гелеобразования Флори) и критической концентрации микрогелевых частиц, приводящих к практически мгновенному формированию объемной химической структурной сетки (макрогеля) и к потере системой текучести. Обращает на себя внимание, что гелеобразное состояние в эпоксиуретановом полимере при температуре 25 °С достигается при более низком значении конверсии эпоксидных групп ($\beta^* = 0.33$), чем при 40 и 60 °С (0.42 и 0.44 соответственно). Это может быть связано как с меньшей скоростью диффузионных процессов (большой коэффициент диффузии) при более низкой температуре, так и с приближением системы в этом случае к температуре стеклования.

Для формирования представлений о структурных превращениях в ходе реакции важно оценить энергию активации процесса гелеобразования отверждаемых систем. Сопоставим температурные зависимости таких реокинетических констант, как начальная вязкость η_0 (вязкость исходного ЭУО), время гелеобразования t^* и константа скорости реакции k , представленные на рис. 3. Эффективные константы скорости превращения эпоксидных групп рассчитаны по уравнению первого порядка

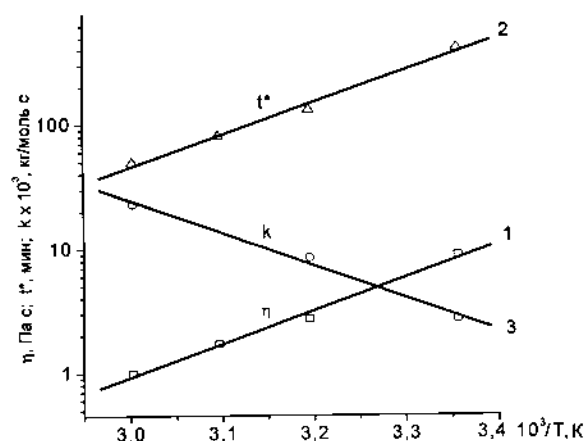


Рис. 3. Зависимость вязкости, времени гелеобразования и константы скорости реакции от температуры для системы ЭУО—ДЭТА. $E_\eta = E_{t^*} = -E_k = 50$ кДж/моль.

[13] и по величине тангенса угла наклона прямых, построенных для участка кинетических кривых до 25 % превращения. Из рисунка видно, что температурные зависимости указанных кинетических констант хорошо описываются уравнением Аррениуса. Исходя из этого, были определены энергии активации вязкого течения E_η и процесса отверждения эпоксиуретанового олигомера. Оказалось, что $E_\eta = E_{t^*} = -E_k = 50 \pm 1$ кДж/моль.

При отверждении ЭУО энергия активации его течения, коррелирующая со структурным состоянием системы, уменьшается со временем и, в итоге, становится отрицательной, то есть имеет место инверсия температурной зависимости вязкости (см. рис. 2, а). В то же время известно [4], что для процесса отверждения характерно возрастание энергии активации вязкого течения при увеличении степени превращения. Такая зависимость наблюдается и для процесса отверждения ЭУО (рис. 4). По мере отверждения системы энергия ак-

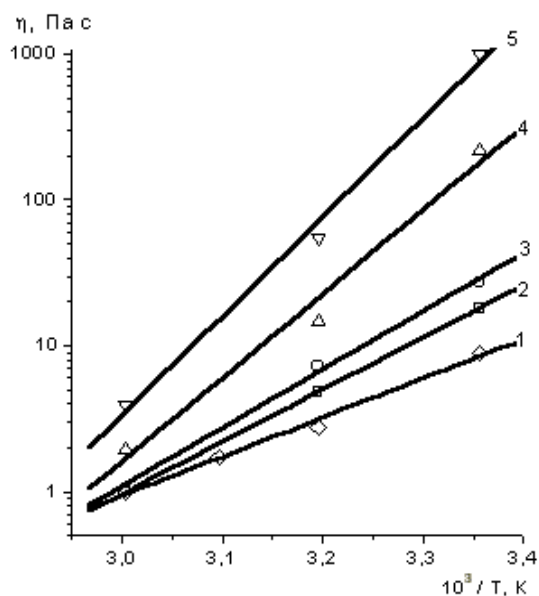


Рис. 4. Температурная зависимость вязкости ЭУО при различных степенях превращения эпоксидных групп: 1 — 0; 2 — 0.1; 3 — 0.15; 4 — 0.23; 5 — 0.28.

тивации вязкого течения E_η возрастает от 50 кДж/моль при $\beta=0$ и далее до 68.8 при $\beta=0.1$, 76.8 при $\beta=0.15$, 80.2 при $\beta=0.23$ и затем до 130.6 при $\beta=0.28$. По-видимому, это является результатом усиления межмолекулярного взаимодействия в реакционной системе с увеличением степени превращения. Установленный факт равенства E_η и

E_{t^*} крайне важен с практической точки зрения, поскольку позволяет путем измерения зависимости вязкости от времени только при одной температуре предсказывать время гелеобразования в системе при других температурах.

Известно [2, 10], что в процессе отверждения образованию сплошной полимерной сетки предшествует процесс микрофазового разделения, после которого гелеобразование протекает по микрогетерогенному механизму. В этом случае достижению геля-точки t^* , то есть формированию макрогеля, предшествует появление в реакционной системе в момент t_p нерастворимых образований (микрогелей), что соответствует локальному минимуму на кривой $\eta(t)$. Область t_p-t^* характеризуется интенсивным ростом вязкости вследствие увеличения содержания микрогеля. Для ЭУО с ДЭТА изменение вязкости и появление локального минимума в момент времени t_p при получении эпоксиуретанового полимера имеет тот же характер, как видно из рис. 1, в, кривая 3. При этом в нашем случае отношение $t_p/t^* = 0.72$. Полагают [10], что привычная форма кривых $\eta(t)$ с монотонным нарастанием вязкости наблюдается только в случае $t_p/t^* > 0.9$. При уменьшении этого отношения, то есть при увеличении относительной продолжительности гетерофазного этапа гелеобразования, на зависимости $\eta(t)$ должно проявляться некоторое снижение вязкости. Однако величина отношения между временем микрофазового разделения t_p и точкой гелеобразования t^* не является универсальной и изменяется в зависимости от химического состава реагирующих систем. Так, при отверждении фенилсилоксанового олигомера значение $t_p/t^* = 0.85$, для метилсилоксанового олигомера $t_p/t^* = 0.8$ [10], а при исследовании процесса отверждения водных растворов меламиноформальдегидных смол в работе [14] получили отношение $t_p/t^* = 0.6$.

При исследовании процесса отверждения ЭУО при температуре 25 °С, то есть при очень медленной скорости реакции, на зависимости $\eta(t)$ был зафиксирован локальный минимум (точка t_p), который отсутствует при более высоких температурах и соответствует началу формирования микрогелевых структур. Рассматривая влияние напряжения сдвига и температуры на скорость реакции и, как результат, на локальное экстремальное изменение вязкости исследованной нами реакционной системы, можно видеть некоторую аналогию с растворами смесей полимеров при их переходе из

гомогенного в гетерогенное состояние, что было показано в работах [15, 16].

Таким образом, процесс отверждения эпоксиуретанового олигомера диэтилентриамином имеет ступенчатый характер зависимостей $\eta(t)$ и $\eta(\beta)$, а также зафиксированный при медленной скорости реакции момент фазового разделения t_p и сопровождается, помимо линейного увеличения молекулярной массы олигомера на первой стадии отверждения, микрофазовым разделением на последующих стадиях вследствие образования локальных гетерогенностей в объеме системы вплоть до формирования макрогеля в момент t^* .

РЕЗЮМЕ. Досліджено реологічні характеристики епоксиуретанового олігомеру (ЕУО) та його трансформацію при затвердненні діетилентріаміном (ДЕТА) до гелі-точки. Показано, що сумарний процес зміни в'язкості системи ЕУО—ДЕТА при формуванні полімерної матриці складається з кількох послідовних стадій, кожна з яких описується кінетичним рівнянням зі своїм набором кінетичних параметрів η_0 і k . Співставлення температурної залежності таких реокінетичних констант, як початкова в'язкість η_0 , час гелеутворення t^* і константи швидкості реакції k показало, що вони описуються рівнянням Арреніуса. При цьому енергії активації в'язкої течії, часу гелеутворення і процесу тверднення епоксиуретанового олігомеру співпадають і складають величину 50 ± 1 кДж/моль.

SUMMARY. Rheological characteristics of the epoxyurethane oligomer (EYO) and its transformation during curing by diethylenethreamine (DETA) to gel-point are investigated. It is shown, that total process of changing of the viscosity of system at the formation of the polymeric matrix can be considered as consisting of several consecutive stages, each of which is described by the kinetic equation with its own the of the kinetic parameters η_0 and k . Comparison of the temperature dependences of such parameters as initial viscosity η_0 , the time of gelation t^* and the con-

stants of reaction rate k has shown, that these dependences are well described by equation Arrhenius. Energy of activation of viscous flow, processes of gelation and curing of epoxyurethane oligomer are comparable and equal 50 ± 1 kJ/mol.

1. Dusek K. // Brit. Polymer J. -1985. -**17**, № 2. -Р. 185.
2. Куличихин С.Г., Нечитайло Л.Г., Герасимов И.Г. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер.А. -1989. -**31**, № 12. -С. 2538—2543.
3. Лачинов М.Б., Королев Б.А., Древаль В.Е. и др. // Там же. -1982. -**24**, № 10. -С. 2220—2226.
4. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. -М.: Химия, 1985.
5. Запунная К.В., Тодосийчук Т.Т., Липатов Ю.С., Яценко Л.Н. // Композ. полимер. материалы. -2003. -**25**, № 2. -С. 79—85.
6. Запунная К.В., Липатов Ю.С., Тодосийчук Т.Т. и др. // Пласт. массы. -2006. -№ 9. -С. 16—20.
7. Яценко Л.Н., Тодосийчук Т.Т., Липатов Ю.С. и др. // Там же. -2006. -№ 6. -С. 27—30.
8. Липатов Ю.С., Тодосийчук Т.Т. // Клеи. Герметики. Технологии. -2007. -№ 7. -С. 7—13.
9. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. -М.: Мир, 1965.
10. Куличихин С.Г., Реутов А.С., Мирошникова И.И. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. -1992. -**34**, № 5. -С. 57—63.
11. Загордонский В.П., Складанюк Р.В. // Там же. Сер. А. -1998. -**40**, № 7. -С. 1104—1109.
12. Мужев В.В., Нестеров А.Е., Лебедев Е.В., Куксин А.Н. // Вопросы химии и хим. технол. -2004. -№ 1. -С. 115—120.
13. Лейдлер К. Кинетика органических реакций / Пер. с англ. К. Оганесяна. -М.: Мир, 1966.
14. Куличихин С.Г., Абенова З.Д., Башта Н.И. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1989. -**31**, № 11. -С. 2372.
15. Кулезнев В.Н., Кандырин Л.Б., Крохина Л.С., Буканова Е.Ф. // Коллоид. журн. -1971. -**33**. -С. 539—544.
16. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. -М.: Химия, 1980. -С. 288.