

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 3

Том 75
март
2009

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Колонка редколегії

- ЛОЗИНСЬКИЙ М.О., БОРИСЕВИЧ А.М., БРИЦУН В.М. Тіонітри: синтез, структура та хімічні властивості 3

Неорганічна та фізична хімія

- ШМАТКОВА Н.В., СЕЙФУЛЛІНА І.І., ОГНІЧЕНКО Л.М., КУЗЬМІН В.Є. Квантово-хімічне обґрунтування утворення хелатів Ge (IV) з піридиноілгідрозонами ароматичних альдегідів 19
- НЕДІЛЬКО С.А., ФЕЧИЧ І.В., ДЗЯЗЬКО О.Г., ДРОЗД В.О., БАГІНСЬКИЙ І.Л. Провідні властивості заміщених кобальтатів у системі Li—La—Ba—Co—O 24
- МАЛЬЦЕВА Т.В., КУДЕЛКО К.О., ЯЦЕНКО Т.В., БЕЛЯКОВ В.М. Вплив кислотно-основних властивостей аморфних оксигідратів на адсорбцію та рухливість адсорбованих катіонів Cu (II), Cd (II), Pb (II) 28
- ЗІНОВІК О.В., ПРИСЕДСЬКИЙ В.В., МАКСИМОВА Е.М., НАУХАЦЬКИЙ І.А., СТРУГАЦЬКИЙ М.Б. Синтез і властивості твердих розчинів зі структурою шпінелі в системі Ni—Mn—Fe—O 33
- ГАВРИЛЕНКО О.М., В'ЮНОВ О.І. Синтез та дослідження перспективних матеріалів для твердотільних літєвих джерел струму 39
- ЯЦИМИРСЬКИЙ В.К., ГЕРАСЬОВА В.Г., БЕЗУГЛА Т.М., ДІЮК В.Є. Окиснення аскорбінової кислоти молекулярним киснем у присутності гетеробіметалічних комплексів міді 43

Електрохімія

- СТЕЗЕРЯНСЬКИЙ Е.А., ГУРЬЯНОВА-ДОСКОЧ І.О., ОМЕЛЬЧУК О.О. Кінетика електрохімічного відновлення тіосульфатних комплексів срібла 49
- КОЛБАСОВ Г.Я., ОГЕНКО В.М., РУСЕЦЬКИЙ І.А., НАБОКА О.В., СЛОБОДЯНЮК І.А. Фотоелектрохімічні властивості плівок GaAs і CdSe, модифікованих фулеритами 53

Органічна хімія

- СИМОНОВ Ю.О., ПАВЛОВСЬКИЙ В.І., ГДАНЕЦЬ М., ЧУМАКОВ Ю.М., АНДРОНАТІ С.А. Кристалічна і молекулярна структура гідазепаму 56
- КРАВЧЕНКО В.В., ПОПОВ А.Ф., ЛУЦЬОК А.Ф., КОТЕНКО А.А. Механізм реакцій арилсульфоніламонієвих солей із третинними амінами та N-оксидами амінів 59

Хімія високомолекулярних сполук

- БУДЗІНСЬКА В.Л., ІЩЕНКО С.С., ЛЕБЕДЄВ Є.В. Органо-неорганічні композити на основі модифікованого амінокислотою силікату натрію та ізоціанатного олігомеру 62
- СЕРОВ В.Г., ГОМЗА Ю.П., ЛІТВЯКОВ В.І., РОБОТА Л.П., САВЕЛЬЄВ Ю.В. Вивчення структурних особливостей нових органо-неорганічних гібридів наноматеріалів з використанням рентгенографічних методів 66

Содержание

Колонка редколлегии

ЛОЗИНСКИЙ М.О., БОРИСЕВИЧ А.Н., БРИЦУН В.Н. Тионитриты: синтез, структура и химические свойства	3
---	---

Неорганическая и физическая химия

ШМАТКОВА Н.В., СЕЙФУЛЛИНА И.И., ОГНИЧЕНКО Л.Н., КУЗЬМИН В.Е. Квантово-химическое обоснование образования хелатов Ge (IV) с пиридиноилгидразонами ароматических альдегидов	19
НЕДИЛЬКО С.А., ФЕЧИЧ И.В., ДЗЯЗЬКО А.Г., ДРОЗД В.А., БАГИНСКИЙ И.Л. Проводящие свойства замещенных кобальтатов в системе Li—La—Ba—Co—O	24
МАЛЬЦЕВА Т.В., КУДЕЛКО Е.О., ЯЦЕНКО Т.В., БЕЛЯКОВ В.Р. Влияние кислотно-основных свойств аморфных оксигидратов на адсорбцию и подвижность адсорбированных катионов Cu (II), Cd (II), Pb (II)	28
ЗИНОВИК Е.В., ПРИСЕДСКИЙ В.В., МАКСИМОВА Е.М., НАУХАЦКИЙ И.А., СТРУГАЦКИЙ М.Б. Синтез и свойства твердых растворов со структурой шпинели в системе Ni—Mn—Fe—O . . .	33
ГАВРИЛЕНКО О.Н., ВЬЮНОВ О.И. Синтез и исследование перспективных материалов для твердотельных литиевых источников тока	39
ЯЦИМИРСКИЙ В.К., ГЕРАСЕВА В.Г., БЕЗУГЛАЯ Т.Н., ДИЮК В.Е. Окисление аскорбиновой кислоты молекулярным кислородом в присутствии гетеробиметаллических комплексов меди . . .	43

Электрохимия

СТЕЗЕРЯНСКИЙ Э.А., ГУРЬЯНОВА-ДОСКОЧ И.А., ОМЕЛЬЧУК А.А. Кинетика электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра	49
КОЛБАСОВ Г.Я., ОГЕНКО В.М., РУСЕЦКИЙ И.А., НАБОКА О.В., СЛОБОДЯНЮК И.А. Фотоэлектрохимические свойства пленок GaAs и CdSe, модифицированных фуллеритами	53

Органическая химия

СИМОНОВ Ю.А., ПАВЛОВСКИЙ В.И., ГДАНЕЦ М., ЧУМАКОВ Ю.М., АНДРОНАТИ С.А. Кристаллическая и молекулярная структура гидазепама	56
КРАВЧЕНКО В.В., ПОПОВ А.Ф., ЛУЦЮК А.Ф., КОТЕНКО А.А. Механизм реакций арилсульфонил-аммониевых солей с третичными аминами и N-оксидами аминов	59

Химия высокомолекулярных соединений

БУДЗИНСКАЯ В.Л., ИЩЕНКО С.С., ЛЕБЕДЕВ Е.В. Органо-неорганические композиты на основе модифицированного аминокислотой силиката натрия и изоцианатного олигомера	62
СЕРОВ В.Г., ГОМЗА Ю.П., ЛИТВЯКОВ В.И., РОБОТА Л.П., САВЕЛЬЕВ Ю.В. Изучение структурных особенностей новых органо-неорганических гибридных наноматериалов с использованием рентгенографических методов	66

Contents № 3

Editorial board's column

LOZINSKII M.O., BORISEVICH A.N., BRITSUN V.N. Thionitrites: synthesis and chemical properties	3
---	---

Inorganic and Physical Chemistry

SHMATKOVA N.V., SEIFULLINA I.I., OGNICHENKO L.N., KUZ'MIN V.Ye. The quantum-chemical basis of Ge(IV) chelates with aromatic aldehydes pyridinoylhydrazones formation	19
NEDILKO S.A., FESYCH I.V., DZYAZKO A.G., DROZD V.A., BAGINSKYJ I.L. The conducting properties of substituted cobaltate in system Li—La—Ba—Co—O	24
MALTSEVA T.V., KUDELKO K.O., YATSENKO T.V., BELYAKOV V.N. Influences of acid-base properties of amorphous (hydr)oxides on adsorption and mobility of Cu(II), Cd(II), Pb(II)	28
ZINOVYK Ye.V., PRYSEDSKII V.V., MAKSIMOVA E.M., NAUHATSKII I.A., STRUGATSKII M.B. Synthesis and properties of solid solutions with spinel structure in system Ni—Mn—Fe—O	33
GAVRILENKO O.N., VYUNOV O.I. Synthesis and investigation of perspective materials for solid state lithium batteries	39
YATSIMIRSKY V.K., GERASEVA V.G., BEZUGLAYA T.N., DIYUK V.Y. Oxidation of ascorbic acid by molecular oxygen in presence of heterobimetallic copper complexes	43

Electrochemistry

STEZERYANSKII E.A., GUR'YANOVA-DOSKOCH I.A., OMEL'CHUK A.A. Kinetics of the electrochemical reduction of silver thiosulfate complexes	49
KOLBASOV G.Ya., OGENKO V.M., RUSETSKII I.A., NABOKA O.V., SLOBODJANJUK I.A. Photoelectrochemical properties of films GaAs and CdSe, modified fullerenes	53

Organic Chemistry

SIMONOV Ya.A., PAVLOVSKII V.I., GDANETS M., CHUMAKOV Yu.M., ANDRONATI S.A. Crystal and molecular structure of gidazepam	56
KRAVCHENKO V.V., POPOV A.F., LUTSUK A.F., KOTENKO A.A. Arylsulphonylammonium salts from tertiary amines and their N-oxides reactions mechanism	59

Chemistry of High-Molecular Compounds

BUDZINSKAYA V.L., ISHCHEENKO S.S., LEBEDEV E.V. Organic-inorganic compositions on the basis of modified aminoacid silicate of sodium and oligomer contains isocyanates	62
SEROV V.G., GOMZA Yu.P., LITVYYAKOV V.I., ROBOTA L.P., SAVELYEV Yu.V. Novel organic-inorganic hybrid nanomaterials: study of structure peculiarities using X-radiography methods	66

Редколегія Українського хімічного журналу, продовжуючи публікацію статей провідних вчених і спеціалістів про тенденції, стан та перспективи розвитку різних розділів сучасної хімії, вміщує огляд відомого вченого-органіка академіка НАН України М.О. Лозинського із співробітниками, присвячений хімії тіонітритів (S-нітрозотіолів) природного та синтетичного походження. Слід зазначити, що в останні 20 років у вказаній області спостерігається бурхливий розвиток біологічних та хімічних досліджень у зв'язку з відкриттям фундаментальної ролі NO у регуляції важливих життєвих процесів у живих організмах. Кількість робіт у вказаній галузі в останні роки зростає по експоненціальній кривій. Крім того, чимало зазначених тіонітритів знайшли практичне застосування в медицині та техніці. Публікація вказаного огляду ставить на меті ознайомити хіміків з новим перспективним напрямком у хімії синтетичних фізіологічно активних речовин.

УДК 547.269.1+547.298.4+547.231

М.О. Лозинський, А.М. Борисевич, В.М. Брицун

ТІОНІТРИТИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Розглянуто і проаналізовано методи синтезу, структуру, хімічні властивості та спектральні дані тіонітритів — так званих сигнальних молекул, які є одними з головних носіїв монооксиду азоту в живих організмах.

Тіонітрити (S-нітрозотіолі, RSNO, S-нітрозопохідні тіолів) — нестійкі реакційноздатні сполуки синтетичного та природного походження, причому останні були виявлені в багатьох тканинах та біологічних рідинах живих організмів [1]. Із цими сполуками межують їх аналоги — S-нітрозоїмідотіолові кислоти $RC(SNO)=NR'$, які є інтермедіатами при нітрозуванні тіоамідів і, подібно вказаним S-нітрозотіолам, є хімічно активними реагентами, що швидко зазнають різноманітних перетворень, в тому числі і з утворенням гетероциклічних сполук [2—4].

Слід зазначити, що в останні двадцять років спостерігається помітний прогрес досліджень в області біології та хімії природних і синтетичних тіонітритів [5]. Це пов'язано з відкриттям фундаментальної ролі монооксиду азоту (NO) та його метаболітів — S-нітрозотіолів — у регулятивних процесах, які відбуваються в живих організмах. До них відносяться управління судинним тонусом, циркуляцією крові, релаксацією гладкої мускулатури і антитромбозною дією [5—7]. Природні тіонітрити, які є ендогенними носіями NO, вико-

нують функцію передавачів (медиаторів) біологічних властивостей монооксиду азоту, а також приймають самостійну участь у біохімічних процесах [1, 5].

Важливим наслідком численних досліджень у вказаній області стало застосування їх результатів у клініці. З цієї метою на основі RSNO було створено і запатентовано цілий ряд фармацевтичних композицій, наприклад, для лікування астми [8], важких прогресуючих захворювань серця [9], хвороб шлунково-кишкового тракту [10], дисфункцій статеві сфери у жінок та чоловіків [11], порушень мікроциркуляції крові [12] та інших.

Зібрані дані роблять актуальним питання синтезу нових тіонітритів, в тому числі введення групи $-SNO$ у вже відомі лікарські препарати, що стимулює інтерес хіміків до знаходження нових, ефективніших та безпечніших нітрозуючих реагентів та спрощення технології синтезу тіонітритів і вивчення їх біологічних і хімічних властивостей [5].

Нині відомо 4 огляди, присвячені фізико-хімічним властивостям та хімії тіонітритів [5, 13—15]. У роботах [5, 14] висвітлені процеси розкла-

ду тіонітритів як при дії деяких фізичних і хімічних чинників, так і в живих організмах. Крім того, обговорено деякі питання реактивності S-нітрозотіолів, їх біологічні властивості та перспективи застосування в медицині. Недоліком цих оглядів є відсутність даних із синтезу цих сполук та особливостей їх структури.

Порівнянню зі статтями [5, 14] огляди [13, 15] є більш інформативними, але перший з них охоплює період до 1983 року, а в другому відсутня інформація щодо S-нітрозування тіоамідів.

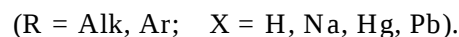
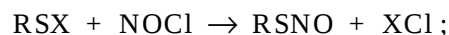
Метою нашого огляду є привернення уваги хіміків до одного з перспективних напрямків хімії біологічно активних речовин, зокрема, зосередження уваги на особливостях синтезу та хімічних властивостей тіонітритів. Нами розглянуто публікації по 2006 рік включно.

Методи синтезу тіонітритів

У нашому огляді матеріал систематизовано в залежності від типів S-нітрозуючих реагентів та варіантів препаративних методик.

Реакції тіолів із нітрозилхлоридом. Використання нітрозилхлориду для S-нітрозування тіолів розглянуто в роботах [16—23]. У зв'язку з тим, що нітрозилхлорид є низькокиплячим газом (т.кип. -5.5°C [24]), який швидко і екзотермічно реагує з тіолами, процес нітрозування проводять при охолодженні (-50 — 80°C) в індиферентних розчинниках — толуолі, хлороформі [18], тетрахлоретані, тетрахлоретилені, декаліні [20], сухому етері [16, 21, 22], тетрахлорметані, бензолі [21]. В ряді робіт [18, 20] S-нітрозування виконували без розчинника, а саме — додаючи охолоджений рідкий тіол до охолодженого рідкого NOCl. У роботі [18] повідомлялось про S-нітрозування порошкоподібного тіолу газоподібним нітрозилхлоридом. Слід зазначити, що RSNO в розчинах є стійкіші, ніж при зберіганні в індивідуальному стані [18—22].

У реакцію з NOCl вводили не тільки тіоли, а й їх солі (тіоляти), зокрема натрієві [18, 21], ртутні [16, 18, 19, 21] та свинцеві [16]. У цих випадках розчин NOCl у тетрахлорметані або в етері при охолодженні добавляли до суспензії тіоляту у відповідному розчиннику [16, 18, 19, 21]. Використання вказаних солей запобігає утворенню в реакційній суміші хлороводню, який певною мірою викликає розклад RSNO з виділенням монооксиду азоту [19]. При S-нітрозуванні тіолів та тіолятів спостерігались такі хімічні процеси [18—21]:



Слід зазначити, що розклад RSNO до дисульфідів прискорюється у присутності кисню повітря. В зв'язку з цим S-нітрозування нітрозилхлоридом здійснювали в атмосфері CO_2 [16, 18—22]. Серед алкілзаміщених тіонітритів найстійкішими є такі сполуки, у яких S-нітрозогрупа з'єднана з третинним атомом вуглецю.

Такими ж стійкими, як *трет*-бутил- і *трет*-аміл-S-нітрозотіоли, є трифенілметан-S-нітрозотіоли [21, 22]. При нітрозуванні нітрозилхлоридом первинних та вторинних тіолів найчастіше в кінці реакції утворюються дисульфіді і NO [18].

Авторам роботи [20], які проводили синтез етилтіонітриту при сильному охолодженні в декаліні і атмосфері CO_2 , вдалось здійснити конверсію етилмеркаптану в S-нітрозопохідну в межах 65—80 %, з виходом цільового продукту 30 %. Невисокий вихід пов'язаний з труднощами виділення кінцевого S-нітрозоетану [20]. Для порівняння слід сказати, що з натрієвої солі трифенілметантіолу S-нітрозопохідна утворюється з виходом 88 % у вигляді темно-зелених кристалів, які вдалось перекристалізувати [18].

Вказані вище *трет*-алкіл-S-нітрозотіоли були перегнані у вакуумі з метою очистки [18, 21, 22]. Необхідно звернути увагу, що при локальних перегрівках суміші як побічний продукт утворюється гідрохлорид гідроксиламіну.

Що стосується арилтіолів, то за своїми хімічними властивостями у реакціях з нітрозилхлоридом вони займають проміжне положення між *трет*-алкілтіолами та первинними і вторинними алкілтіолами. Подібно до перших, вони утворюють S-нітрозопохідні, яким притаманне дихроїчне (зелено-червоне) забарвлення, і аналогічно до других, в результаті S-нітрозування частіш за все утворюють дисульфіді [18].

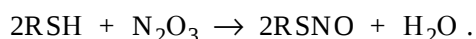
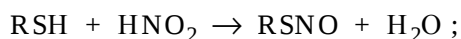
Стійкішими є біс-S-нітрозозаміщені дифенілену та деяких його похідних [18].

Доказом утворення тіонітритів при використанні NOCl та інших нітрозуючих реагентів є забарвлення реакційної суміші в темно-червоний та темно-зелений кольори, виділення NO та утворення дисульфідів [16, 18—20]. Забарвлені в зелений колір сполуки поглинають в області 500—550 нм, а

максимуми поглинання забарвлених у червоний колір тіонітритів знаходяться в області 650—750 нм [19, 20].

Недавно було вивчено реакційну здатність реагентів NOX (X = Cl, Br, I, SCN) у процесах S-нітрозування N-ацетилпеніциламіну, пеніциламіну, цистеїну та його метилового естеру, N-ацетилцистеїну, глутатіону, тіогліколевої кислоти [25, 26], а також 3-меркаптопропанової та меркаптобурштинової кислот [26, 27]. На основі одержаних кінетичних даних було встановлено, що реакційна здатність нітрозилгалогенідів збільшується в ряду NOCl > NOBr > NOI > NOSCN.

Взаємодія тіолів з азотистою кислотою та її ангідридом. S-Нітрозування меркаптанів цими реагентами відбувається за схемами:



Дані по взаємодії тіолів з азотистою кислотою наведені в роботах [28—37], а з оксидом азоту (III) — в статтях [28, 38—40]. S-Нітрозування тіолів проводили у воді [37, 38], у водних розчинах етанолу [34], метанолу [35—37] і ДМФА [36] або у двофазній системі вода—органічний розчинник. У ролі останнього використовували бензол [28], дизельне паливо [28], толуол та дихлорметан [31].

Необхідну для реакції азотисту кислоту генерували дією на нітрит натрію [28, 29, 31, 32, 35—37] чи калію [34] розведеної соляної [28, 31, 32, 34, 29, 35—37], сірчаної [34—37] або хлорної [26] кислот. Наведено приклади, коли розведені кислоти поступово додавали до суміші тіолу з NaNO₂ [28, 31, 34] або, навпаки, до суміші тіолу та відповідної кислоти повільно додавали розчин нітриту натрію [29, 35, 37]. Додавання етанолу [34, 37] або метанолу [31] до реакційної суміші дає змогу виділити цільовий тіонітрит з кращим виходом.

S-Нітрозування тіолів здійснювали також в присутності оцтової кислоти [36]. В біологічних дослідках водні розчини тіонітритів певної концентрації одержували шляхом послідовного додавання до цитратного буферу водних розчинів тіолу та нітриту натрію [41].

При гетерогенному S-нітрозуванні тіолів сумішшю NaNO₂ та гідросульфатів натрію (магнію) в дихлорметані в присутності зволоженого SiO₂ проміжні тіонітрити розкладаються гомолітично по зв'язку S—N, перетворюючись при цьому в дисульфіди [33]. Імовірно, процес відбувається через утворення тійльних радикалів.

У випадку, якщо в β-положенні до меркаптогрупи знаходиться амідна група, то S-нітрозування тіолів азотистою кислотою є ефективнішим, ніж при використанні з тією ж метою *трет*-BuONO, а виходи тіонітритів становлять 69—85 % [32, 35]. S-Нітрозування гідрохлориду цистеїну проводили в атмосфері азоту [37].

За допомогою HNO₂ вдалось одержати S-нітрозопохідні N-заміщених пеніциламінів [30, 31], *трет*-бутилмеркаптану [29], тритилмеркаптану [28], аніліду та α-нафтиламіду тіогліколевої кислоти [34]. Але S-нітрозозаміщений β-нафтиламід цієї кислоти був синтезований тільки при дії етилнітриту [34].

Для одержання S-нітрозо-N-ацетилпеніциламіну (SNAP) було запропоновано барботування NO крізь розчин N-ацетилпеніциламіну в метанолі [26].

У роботах [24—26] вивчали каталітичну дію нуклеofilів, зокрема йонів Cl[−], Br[−], I[−], SCN[−], на процес S-нітрозування тіолів азотистою кислотою. Було встановлено, що вказаний каталіз збільшується в ряду Cl[−] < Br[−] < I[−] < SCN[−]. Знайдено, що тіосечовина також промотує S-нітрозування тіолів азотистою кислотою [24].

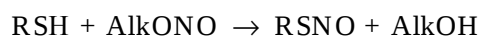
Слід зазначити, що реакція S-нітрозування деяких тіолів використовується в фотометричному методі визначення ряду амінів [30].

S-Нітрозування тіолів при дії N₂O₃ проводили в бензолі [28] або без розчинника [39, 40]. В першому випадку до розчину трифенілметантіолу в бензолі при охолодженні додавали оксид азоту (III), але вихід Ph₃C—SNO не вказано [28].

За другим методом ряд нижчих алкілтіолів (Alk = Me, Et, Pr, 2-Pr) був перетворений у AlkSNO шляхом додавання цих вихідних сполук до еквімольної суміші NO і NO₂ при охолодженні рідким повітрям [39, 40]. За цим методом виходи цільових продуктів досягають 65—68 %.

Ряд природних тіолів вдалось S-нітрозувати дією суміші NO та O₂ при різних значеннях pH середовища [38]. Аналіз кінетичних даних і продуктів реакцій показав, що нітрозуючим реагентом є N₂O₃, швидкість утворення якого є лімітуючою стадією реакції.

S-Нітрозування тіолів естерами азотистої кислоти. Не тільки азотиста кислота, а й її естери придатні для S-нітрозування тіолів [19, 20, 32, 34, 42—46]. Реакція перебігає за рівнянням:



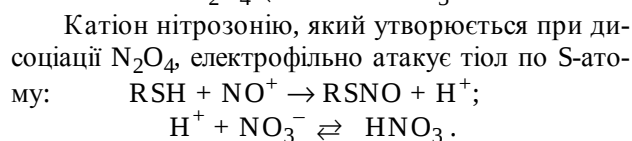
(Alk = Et, *трет*-Bu, Am, PhCH₂).

Етил-, аміл- та бензилнітрити застосовували на ранніх стадіях вивчення S-нітрозування меркаптанів [19, 20, 34]. В подальшому було з'ясовано, що найзручнішим нітрозуючим реагентом є *трет*-бутилнітрит [31, 33, 41—45]. Перевагами цього реагенту є такі властивості, як відносна стійкість та можливість відгонки з реакційної суміші [43].

Реакцію з етилнітритом здійснювали при охолодженні і без розчинника [19, 20]. При нітрозуванні тіолів *трет*-бутилнітритом використовували невеликий надлишок цього реагенту, а як розчинник застосовували хлороформ [42, 43], водний ацетон [43], воду [32], толуол [42], ацетонітрил [45]. Виходи кінцевих продуктів при цьому складали 76—100 % [32, 43, 44]. Вказаним методом вдалось одержати тіонітрит, який містить залишок складної будови — [4-*трет*-бутил-2,6-біс(2,2',6,6'-тетраметил-*m*-терфеніл-2'-іл)метилфеніл] — так званий Bmt, що виявився стійким при зберіганні [44].

Реакції тіолів з тетраоксидом діазоту та його комплексами. За останні 30 років завдяки зусиллям японських хіміків [47—52] було ретельно вивчено і введено в практику S-нітрозування тіолів тетраоксидом діазоту (N₂O₄, т.кип. 21 °C). Перевага цього реагенту полягає в тому, що при дії його еквімолярних кількостей на алкан- і арен-тіоли реакція здійснюється в м'яких умовах (–10 — 0 °C), а тіонітрити утворюються з кількісними виходами і в досить чистому вигляді [47—49]. Як розчинники для здійснення взаємодії використовують тетрахлорметан [47, 49—52] або суміш тетрахлорметану з діетиловим етером [47—49, 51, 52].

Щодо механізму дії тетраоксиду діазоту, то відомо [47—49, 52], що в розчині N₂O₄ існує рівновага:



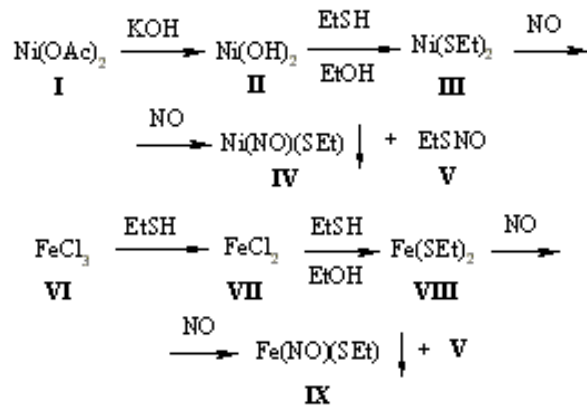
Обов'язковою умовою при використанні N₂O₄ є проведення реакції в темряві та негайна обробка реакційної маси водним розчином гідрокарбонату натрію для нейтралізації азотної кислоти та залишку оксиду азоту (IV) [47—49]. Надлишок N₂O₄ небажаний, тому що він сприяє окисненню S-нітрозотіолів до тіонітратів [49].

У зв'язку з тим, що використання газоподібних реагентів завжди пов'язане з певними препаративними труднощами, були отримані кри-

сталісні комплекси тетраоксиду діазоту з 18-краун-6-етером [53] та з ацетильованим силікагелем [54]. Проте недоліком першого комплексу є висока вартість і значна розчинність 18-краун-6-етеру в органічних розчинниках [53, 54], що змушує проводити процес виділення цільових тіонітритів методом колоночної хроматографії. На противагу цьому, комплекс N₂O₄ з силікагелем легко відщеплює N₂O₄, який S-нітрозує тіоли. Під час перебігу реакції не спостерігалось утворення побічних продуктів (дисульфідів і тіонітратів). Як розчинники застосовувались дихлорметан, етил-ацетат, діетиловий етер, *трет*-бутанол [54].

Для нітрозування тіолів запропоновані комплекси N₂O₄ з нітратами заліза і міді на бентонітовій підкладці, які називаються, відповідно, *clayfen* і *claycor* [55, 56]. Але ці сполуки виявились сильними окисниками, тому в процесі реакції тіонітрити, проміжне утворення яких доведено спектральними методами, швидко перетворювались у дисульфіди [55, 56].

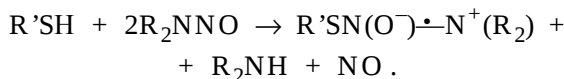
Інші реагенти, які використовувались для синтезу тіонітритів. У двох ранніх роботах [57, 58] було розроблено метод отримання етилтіонітриту (V) на основі використання сполук нікелю, кобальту та заліза:



Меркапид кобальту був синтезований аналогічно отриманню меркапиду нікелю (III) [58]. Слід зауважити, що трихлорид заліза (VI), який застосовувався для одержання меркапиду (VIII), повинен мати високий ступінь чистоти. Потрібно зазначити, що нітрозотіоляти (IV), (IX) — це кристалічні сполуки, які фактично нерозчинні в органічних розчинниках, а тому легко виділяються з реакційної суміші.

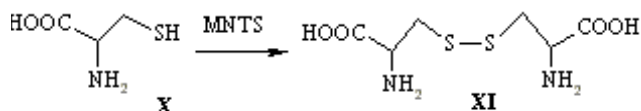
Є певна відмінність у реакціях тіолів з вторинними аліфатичними та ароматичними N-нітро-

зосполуками. Вторинні аліфатичні N-нітрозосполуки з тіолами в бензолі утворюють відносно стабільні нітроксильні радикали [15]:



На відміну від аліфатичних N-нітрозосполук їх ароматичні аналоги — N-метил-N-нітрозоанілін [59] та пептидівмісні N-нітрозоаніліни [60] — утворюють S-нітрозопохідні цистеїну, глутатіону, N-метилцистеїну [59] та цистеїнових залишків деяких ферментів [60].

У роботі [37] повідомлялось також про використання N-метил-N-нітрозо-4-толїлсульфонаміду (MNTS) для S-нітразування цистеїну (X). Встановлено, що в умовах цієї реакції цистеїн (X) швидко перетворюється в дисульфід (XI):

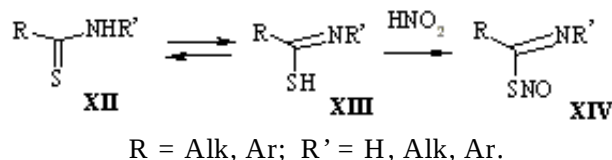


Важливі результати були отримані при використанні як нітрозуючого реагенту нітропрусиду натрію [61]. Виявилось, що у водному середовищі N-ацетилглутатіон, N-ацетил-D,L-пеніциламін та глутатіон, тіонні групи яких були попередньо відновлені до тіольних, спонтанно S-нітруються цим реагентом. Цей факт був підтверджений ізотахофорезним методом [61].

Нещодавно було запропоновано новий реагент для S-нітразування — 2-нітро-5-нітрозо-тіобензоат [62]. Ця сполука нестабільна при зберіганні, але її легко отримувати і, головне, вона швидко реагує з тіолами і тіолвмісними протеїнами, утворюючи при цьому тіонітри та 2-нітро-5-тіобензоат. Останній надійно визначається спектрофотометрично.

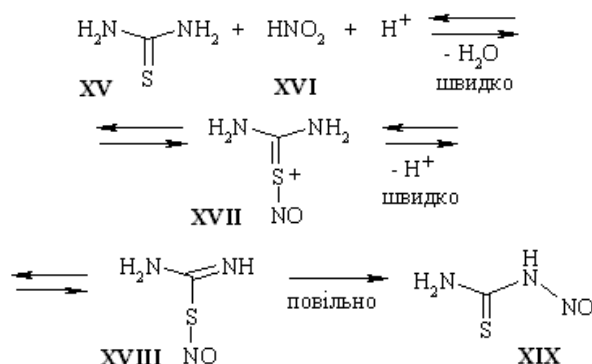
Кінетичним методом було досліджено розпад пероксиацетилнітрату ($\text{CH}_3\text{COOONO}_2$), що відбувається за радикальним механізмом у присутності деяких алкілтіолів, і показано, що серед проміжних сполук є тіонітри [62].

Нітразування тіоамідів. При нітразуванні тіоамідів (XII) утворюються нестійкі S-нітрозопохідні імідотіолових кислот (XIV) [2]:



Про можливість утворення тіонітрів вказаної будови повідомлялось в роботах [59, 63—65] та оглядах [2, 66]. Слід зазначити, що виділити ці сполуки в індивідуальному стані до цього часу не вдалось.

Проте утворення S-нітрозоізотіосечовини (XVIII) вдалось зафіксувати спектрофотометричним методом [66] і кінетичними дослідженнями [67, 68]. Автори [66] встановили, що тіосечовина (XV) у водному розчині швидко реагує з азотистою кислотою, перетворюючись при цьому в S-нітрозоізотіосечовину (XVIII), яка забарвлює розчин у жовтий колір (λ_{max} 420 нм). На основі отриманих даних авторами роботи [66] було запропоновано механізм S-нітразування тіосечовини до N-нітрозотіосечовини (XIX), який включає утворення S-нітрозотіосечовини (XVIII) та S,N-міграцію нітрозогрупи:



Перетворення нестійких проміжних S-нітрозотіолових кислот (XX) залежать від ступеня заміщення тіоамідного N-атома, просторових факторів і природи замісників в арильних кільцях [69—71] (див. схему 1, с. 8).

У випадку нітразування азотистою кислотою тіобензаміду та тіо(хлорбенз)амідів утворюються суміші відповідних 3,5-діарил-1,2,4-тіадіазолів (XXII) та нітрїлів (XXIII) [71]. 2,6-Дихлор- та 2,6-дибромпохідні тіобензаміду при дії HNO_2 перетворюються в ізотіоціанати (XXI). Однак більшість 2,6-дизаміщених тіобензамідів утворюють нітрїли (XXIV) [3].

На вихід 3,5-діарил-1,2,4-тіадіазолів (XXII) впливає і природа нітрозуючого реагента. Так, застосування нітрозилхлориду дає можливість підвищити виходи 3,5-дифеніл-1,2,4-тіадіазолу (XXII) до 75 %, що на 40 % вище, ніж при дії на тіобензамід азотистої кислоти [71]. Механізм утворення 1,2,4-тіадіазолів (XXII) не встановлено [72]. Тим не менш, керуючись даними робіт [56, 60], можна припус-

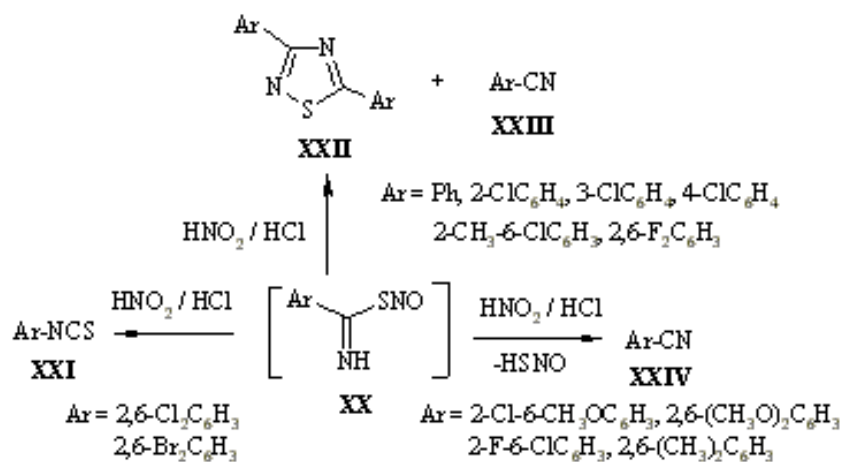
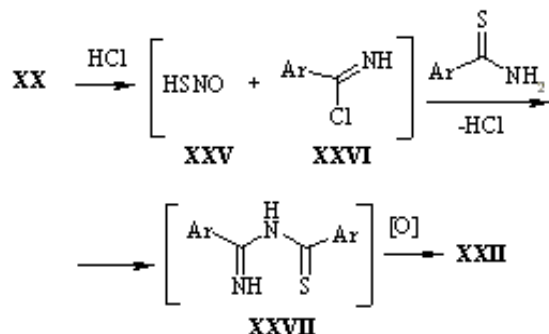


Схема 1.

тити, що ця реакція перебігає через проміжне утворення тіонітритної кислоти (XXV) та імідоїлхлориду (XXVI). Імідоїлхлорид (XXVI), імовірно, конденсується із тіобензамідом з утворенням N-(бензімідоїл)тіобензаміду (XXVII), який при окисненні [73] перетворюється в 1,2,4-гіадіазол (XXII):



Утворення тіоазотистої кислоти (XXV) також спостерігалось при фотолізі *цис*-тіоніліміду [74]. Ця сполука нестійка і швидко розкладається [69]:

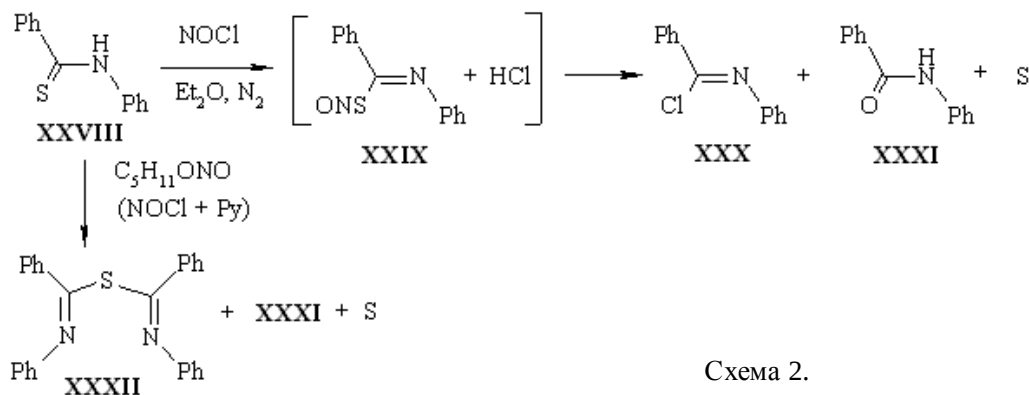
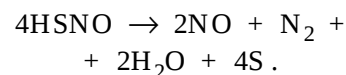


Схема 2.



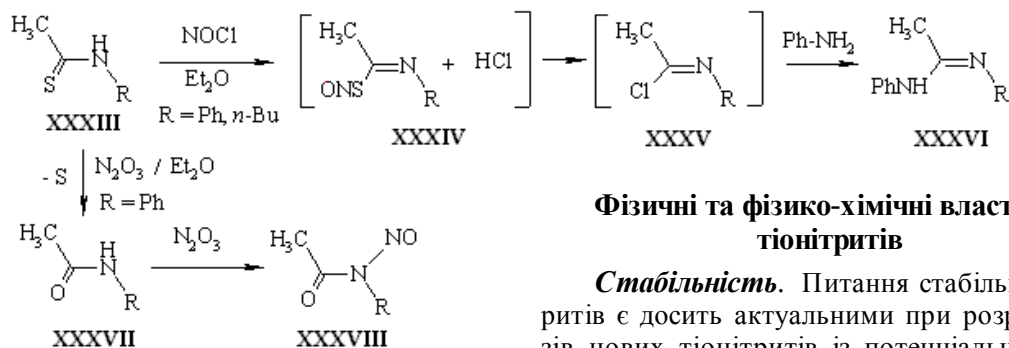
Нітрозування вторинних тіоамідів зазвичай також перебігає неселективно, з утворенням декількох продуктів [64]. Автори цієї роботи встановили, що при дії NOCl на тіобензанілід (XXVIII) з виходом 44 % утворюється N-фенілбензімідоїлхлорид (XXX), N-фенілбензамід (XXXI) і сірка, яка, вірогідно, є результатом розкладу тіонітритної кислоти (XXV). Якщо цю реакцію проводити в присутності піридину, то основним продуктом є ди(N-фенілбензімідоїл)сульфід (XXXII), а побічними — N-фенілбензамід (XXXI) і сірка (схема 2).

Ці ж самі сполуки були виділені при взаємодії тіобензаніліду (XXVIII) з надлишком аміл- чи етилнітриту при 0 °C, але основним продуктом цієї реакції є N-фенілбензамід (XXXI) [64].

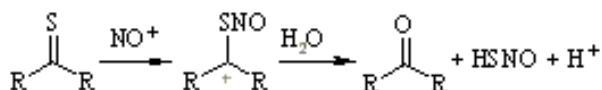
Продукти S-нітрозування тіоацетамідів виявилися нестійкими [64]. Так, при дії NOCl на тіоацетамід та N-бутилтіоацетамід (XXXIII) утворюються відповідні тіонітрити (XXXIV) та імідоїлхлориди (XXXV), існування яких було підтверджене перетворенням їх в амідини (XXXVI) при обробці реакційного розчину аніліном.

При дії на тіоацетамід надлишку N₂O₃ проміжна S-нітрозосполука гідролізується до N-R-ацетаміду (XXXVII), який нітрозується надлишком сесквіоксиду азоту до N-R-N-нітрозоацетаміду (XXXVIII) [64] (схема 3).

Ряд вторинних і третинних тіоамідів вдалося

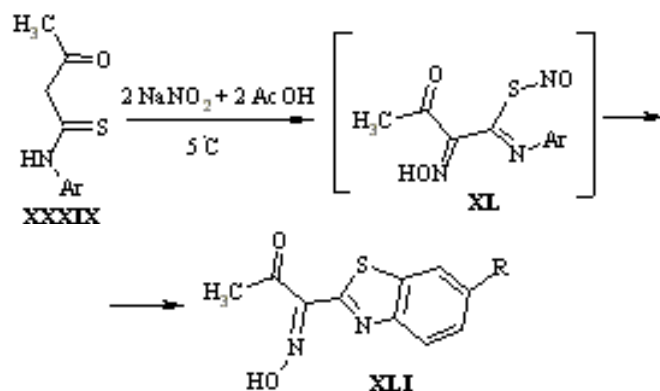


перевести у відповідні аміді взаємодією з надлишком азотистої кислоти у двофазній системі ди-хлорметан—вода [65]. Слід зазначити, що швидкість реакції значно уповільнюється при наявності у вихідних тіоамідів просторовооб'ємних груп. Автори роботи [65] запропонували вірогідну схему механізму елімінування тіоксогрупи:



Слід зазначити, що найстійкішим серед тіонітритів виявився 2-S-нітрозопіридин, який був одержаний при дії азотистої кислоти на 2-меркаптопіридин у слабкокислому середовищі. Його період напіврозпаду складає 10 хв [68].

Незвичайний випадок взаємодії вторинних тіоамідів, зокрема 3-оксо-N-арилбутантіоамідів (XXXIX), з азотистою кислотою описано в роботі [75]. Імовірно, ця трансформація відбувається через інтермедіат (XL). Похідні 2-пропанону (XLI) були використані авторами [75] як вихідні сполуки для синтезу 3-(6-R-бензотіазол-2-іл)-4-метил-1,2,5-оксадіазолів.



Ar = Ph, 4-CH₃C₆H₄, 4-CH₃OC₆H₄; R = H, CH₃, CH₃O.

Фізичні та фізико-хімічні властивості тіонітритів

Стабільність. Питання стабільності тіонітритів є досить актуальними при розробці синтезів нових тіонітритів із потенційною біологічною активністю, а також при дослідженні їх фізико-хімічних та хімічних властивостей у водних розчинах та в органічних розчинниках. Стійкість тіонітритів залежить від цілого ряду чинників, до яких відносяться фізичні (світло, температура, агрегатний стан) та хімічні (особливості хімічної будови, каталітичний розклад під дією кисню, йонів деяких транзитних металів, pH середовища і т.д.).

За даними [41, 49, 76, 77], S-нітрозотіолі при опромінуванні денним світлом або світлом із певною довжиною хвилі або при підвищенні температури розкладаються гомолітично з утворенням NO• та тільних радикалів RS•, які рекомбінуються у дисульфіді. Тому тіонітрити необхідно зберігати при низькій температурі, у темряві і без доступу повітря [41]. Загалом тіонітрити бувають дещо стійкішими у кристалічному стані, ніж у водних розчинах [76], але є й зворотні приклади, коли ці сполуки у помірно кислому водному середовищі існують довше, ніж у кристалічному стані [28, 78].

Сьогодні вже відомі деякі структурні закономірності, що впливають на стійкість тіонітритів. За літературними даними [32] час напіврозпаду (*t*^{1/2}) тіонітритів зростає в послідовності: первинні < вторинні < третинні. Наявність у β-положенні до S-нітрозогрупи замісників HO- або AcNH- суттєво подовжує *t*^{1/2} цих заміщених тіонітритів [32, 79, 80]. У випадку замісника AcNH- це пояснюється стабілізацією тіонітриту за рахунок внутрішньомолекулярного хелатування за участю S-нітрозогрупи [32].

Введення залишків моносахаридів у молекули RSNO, зокрема, SNAP суттєво збільшує його час напіврозпаду. Крім того, вказані моносахаридні групи надають відповідним RSNO здатності проникати крізь клітинні мембрани [81, 82].

Час напіврозпаду ароматичних тіонітритів, одержаних на основі тіофенолів [46], становить у ди-хлорметані від 7 до 14 хв. Але останнім часом вдалося синтезувати значно стійкіші ароматичні тіо-

нітрити, молекули яких є більш просторово утрудненими. До них відносяться 2,4,6-три-*трет*-бутилфенілтіонітрит та 4-*трет*-бутил-2,6-біс[(2,2', 6,6'-тетраметил-*м*-тетрафеніл-2-іл)метил]фенілтіонітрит (BmtSNO), який було одержано нітрузуванням BmtSH [44]. $T_{1/2}$ першого з них при 20 °C складає у хлороформі 48 год, а другого (при кип'ятінні у бензолі) — 75 год [44]. При вивченні спектральних властивостей тіонітритів у органічних розчинниках слід мати на увазі, що їх $t_{1/2}$ знижується при збільшенні їх концентрації у розчині [47].

Спектральні властивості тіонітритів.

Електронні та ІЧ-спектри. Характеристичними в УФ-спектрах тіонітритів є смуги поглинання в інтервалі 330—350 нм ($\epsilon = 500\text{—}1000$ моль·л⁻¹·см⁻¹), що були віднесені до $n_o \rightarrow \pi^*$ переходів, а у видимому діапазоні, відповідно, 550—600 нм ($n_N \rightarrow \pi^*$ переходи, $\epsilon = 60$ М·см⁻¹) [14, 15, 78, 83]. Якщо по сусідству з тіонітритним фрагментом є електроноакцепторна група, то спостерігається батохромний зсув максимуму поглинання на 30 нм [83]. Тому спектральний діапазон 330—350 нм використовується для контролю кінетичних досліджень з хімії тіонітритів [78].

Первинні та вторинні аліфатичні тіонітрити забарвлені у рожевий або в червоний колір, а їх смуги поглинання знаходяться в діапазоні 540—560 нм. У той же час третинні аналоги — зеленого кольору і поглинають у діапазоні 590—600 нм [15]. Ароматичним S-нітрозотіолам притаманний червоний або зелений колір і смуга поглинання 560—570 нм [46]. Проте молярний коефіцієнт екстинкції в максимумі поглинання не перевищує 60, тому вказаний діапазон не можна застосовувати для кількісних визначень тіонітритів [15]. Потрібно також вказати, що S-нітрозотіоли вказаними методами можуть бути визначені в інтервалі концентрацій лише 0.1—10 мМ. Тому при необхідності застосовують чутливіші методи визначення цих сполук — амперометрію та електрохімічні дослідження [15].

В ІЧ-спектрах тіонітритів характеристичними є смуги поглинання в діапазоні 600—730 та 1480—1530 см⁻¹ [78]. За даними цієї роботи, ці смуги поглинання віднесені до валентних коливань фрагментів груп C—S і N=O. Проте в статті [31] на основі спектральних досліджень S-нітрозотіолів, помічених ізотопом ¹⁵N, показано, що смуги поглинання в діапазоні 650 см⁻¹ слід віднести до валентних коливань S—N, тоді як смуга погли-

нання при 735 см⁻¹ відповідає коливанням фрагменту C—S. Ці дані підтверджуються і теоретичними розрахунками.

При наявності ароматичних замісників або електроноакцепторних груп біля тіонітритного фрагменту смуги ν_{NO} зміщуються до 1600—1700 см⁻¹, що свідчить про збільшення довжини зв'язку NO [15].

Сpektри ЯМР ¹H, ¹³C та ¹⁵N. У зв'язку з відсутністю в тіонітритній групі атомів водню і вуглецю нами проаналізовано хімічні зсуви вказаних атомів в α -фрагменті цих сполук.

У спектрах ЯМР ¹H за параметрами впливу дезекрануюча здатність тіонітритної групи близька до такої у ОН-групи [32]. Так, слабкопольне зміщення протонів при α -вуглецевому атомі становить приблизно 1 м.ч. у порівнянні зі спектрами вихідних тіолів [32].

У спектрах ЯМР ¹³C також спостерігається слабкопольний зсув сигналів α -вуглецевих атомів на 7—13 м.ч. у порівнянні зі спектрами вихідних тіолів, причому найсильніше ці сигнали зміщені у третинних тіонітритах [32]. Загалом у спектрах ЯМР ¹³C сигнали вуглецю α -фрагменту тіонітритів займають проміжне становище між сигналами вихідних тіолів та дисульфідів [32].

Сpektри ЯМР ¹⁵N використовувались для вивчення структурних та конформаційних особливостей як природних сполук [5, 15], так і синтетичних S-нітрозотіолів [42, 84, 85]. Підсумком проведених вимірювань стало визначення областей резонансу ядер ¹⁵N тіонітритів первинної, вторинної та третинної структури. Зокрема, було виявлено, що сигнали ядер ¹⁵N первинних та вторинних аліфатичних тіонітритів знаходяться в області 360—450 м.ч., тоді як сигнали третинних тіонітритів дещо зсунуті в область слабого поля (400—460 м.ч.) [42]. Найбільше значення слабкопольного зсуву було зафіксовано у третинних тіонітритах, що містять ароматичні замісники [84], а також у деяких тіонітритах природного походження (730—790 м.ч.) [5, 15].

Конформаційні особливості та електронна природа тіонітритної групи. За останні 30 років опубліковано 7 робіт, присвячених кристалографічному аналізу відносно стійких тіонітритів [31, 42, 44, 76, 83, 86, 87]. Найдетальніші та найбільш коректні дослідження структури тіонітритів із використанням методу РСА, спектрів ЯМР ¹⁵N, ІЧ, Раман та видимих частин спектра були виконані в роботах [32, 42].

Довжини зв'язків N—O становлять 1.177—

1.239 Å, а зв'язків C–S і S–N, відповідно, 1.770—1.867 і 1.762—1.804 Å. Порівняння довжин зв'язків N–O тіонітритів NO з довжиною аналогічних зв'язків молекули NO (1.150 Å [88]) або NO⁺ (1.060 Å [89]) показує, що ці зв'язки є подвійними. Подібним чином, довжини зв'язків C–S тіонітритів дуже близькі до довжин аналогічних зв'язків у 1,4-тіоксані (1.826 Å) та етандітіолі (1.819 Å [90]), тобто є одинарними. Що стосується зв'язків S–N в тіонітритах, то порівняння їх параметрів з довжиною аналогічних зв'язків у 1,3,2-дитіазолі (1.730 Å [91]) та довжиною зв'язків S=N (1.578—1.596 Å [90]) однозначно свідчить про їх одинарний тип.

Серед досліджених тіонітритів виявлена конформаційна ізомерія, наслідками якої є можливість існування цих сполук у вигляді *син*- та *анти*-форм (XLII) і (XLIII):



Аналіз даних PCA просторово утруднених молекул SNAP, Ph₃CSNO показав, що об'ємні аліфатичні замісники мають *анти*-орієнтацію відносно тіонітритної групи [31, 42, 44]. Розрахований виграш енергії для *анти*-конформації складає приблизно 1 ккал/моль, що добре узгоджується з експериментальними даними [42].

За даними ЯМР ¹⁵N метилтіонітрит та етилтіонітрит у розчинах знаходяться у вигляді суміші *син*- та *анти*-форм, співвідношення яких складає, відповідно, 4:1 та 3:1 [42], тоді як *трет*-бутилтіонітрит у цих умовах характеризується співвідношенням 1:5 [42].

За даними PCA, первинний тіонітрит — S-нітрозокаптоприл знаходиться винятково у *син*-конформації [42], а (2,2',6,6'-тетраметил-*m*-терфеніл-5'-іл)метилтіонітрит (TmSNO) є сумішшю *син*- та *анти*-ізомерів [87].

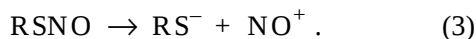
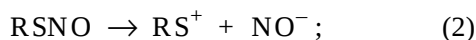
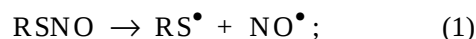
Значна відмінність була виявлена і в спектральних властивостях *син*- і *анти*-форм тіонітритів. Так, у спектрах ЯМР ¹⁵N етилтіонітриту, ізопропілтіонітриту та *трет*-бутилтіонітриту сигнали N-атомів *син*-конформацій спостерігаються при 378.4—403.3 м.ч., тоді *анти*-конформації цих сполук характеризуються хімічними зсувами при 447.2—462.7 м.ч., тобто в слабшому полі [42].

Подібним чином у видимій частині спектру λ_{max} *анти*-ізомерів має батохромний зсув на 30—40 нм відносно максимумів поглинання *син*-ізомерів [42].

ІЧ- та Раман спектроскопія є малоінформативною щодо конформаційної ізомерії тіонітритів [87].

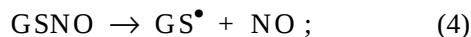
Хімічні властивості тіонітритів

Термічний, фотохімічний та електрохімічний розклад. Тіонітрити здатні розкладатись як гомолітично (рівняння (1)), так і гетеролітично (рівняння (2), (3)). В обох випадках процеси супроводжуються розривом зв'язку S–N [5, 14, 32]. Гомолітичний розрив притаманний біологічним процесам.



При термолізі, а також при опромінюванні спостерігається гомолітичний розклад тіонітритів (рівняння (1)), причому на другій стадії утворюються дисульфіди [5, 14, 32]. Швидкість димеризації тільних радикалів визначається стеричними факторами [5]. Якщо процес розкладу S-нітрозотіолів відбувається у водному середовищі в присутності кисню, то NO окиснюється до нітрит-йона [32].

При фотохімічному розкладі тіонітритів також мало місце утворення тільних радикалів. Так, при опроміненні розчину S-нітрозоглутатіону (GSNO) світлом з довжиною хвилі 340 або 540 нм спостерігалось виділення NO, причому процес мав приблизно перший порядок [14]. Для реєстрації тільних радикалів та NO використовувався метод ЕПР. На основі отриманих даних було запропоновано такий механізм цієї реакції [14]:



При електрохімічному відновленні тіонітрити зазнають незворотного розкладу, який супроводжується виділенням NO [31, 92]. При відновленні GSNO, SNAP та його похідних спостерігались піки при потенціалах –0.98, –0.97 та –0.91 В, які відповідають відриву NO від вказаних S-нітрозотіолів [93].

Каталітичний розклад тіонітритів у розчинах при дії йонів перехідних металів. Активними каталізаторами розкладу тіонітритів вия-

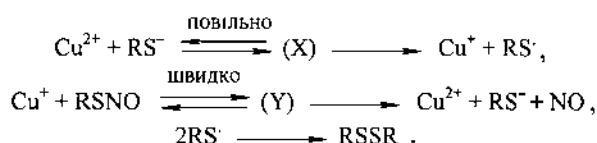
вилились йони металів Cu^+ , Fe^{2+} , Hg^{2+} та Ag^+ [72, 78, 79, 82, 93—100], тоді як йони Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} майже не впливають на цю реакцію.

Актуальність досліджень впливу йонів міді на розклад тіонітритів обумовлена наявністю цих йонів у живих організмах (на 75 кг маси людини припадає 0.1 г йонів міді) [78].

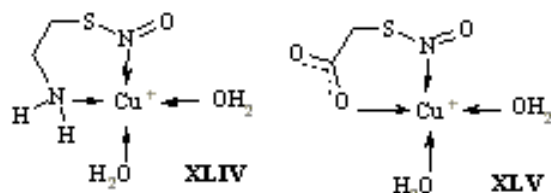
У живих організмах йони міді входять до складу протеїнів та пептидів, які активно впливають на метаболізм S-нітрозотіолів. Крім того, йони Cu^{2+} у мізерній концентрації здатні розкласти тіонітрити [78, 94, 98—100]. Тому вивченню розпаду RSNO в присутності йонів міді приділяється багато уваги.

Детальні дослідження каталітичних властивостей йонів міді виявили, що в каталізі розпаду RSNO домінуючу роль відіграють йони Cu^+ , тоді як йони Cu^{2+} мають слабку дію [78, 95, 99]. Йони Cu^+ утворюються під дією відновників, до яких у живих організмах відносяться аскорбінова кислота, тіолат-аніони і т.п. [78, 94, 98]. Тіолат-аніони утворюються з тіолів, що присутні як домішка у синтетично генерованих тіонітритах або виникають з останніх при гідролізі чи термолізі [14, 78].

Стадія відновлення йонів Cu^{2+} проходить повільно, з певним індукційним періодом [94, 97]. В міру утворення йонів Cu^+ процес розпаду тіонітритів прискорюється:



На думку авторів [97], сполукам X, імовірно, відповідає структура RSCu^+ , тоді як Y — структури XLIV або XLV [78, 94, 97]:

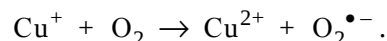


Каталітична дія йонів Cu^+ та Cu^{2+} підтверджена додаванням до реакційної суміші хелаторів йонів міді — ЕДТА та неокупроїну [94, 97, 98]. За перебігом розпаду спостерігали з допомогою електронної спектроскопії [78, 82, 94, 98].

За літературними даними [14, 78, 82, 94, 97,

98], утворення проміжних хелатів у вигляді п'яти- або шестичленних кілець (відповідно, з S,N-, S,O- і з N,N-, N-донорними молекулами), що містять йони Cu^{2+} (Cu^+), сприяє розпаду тіонітритів за вказаною схемою. У внутрішній сфері вказаних хелатних кілець може відбуватися переніс електронів, який активізує процес розпаду [14]. Блокування донорних атомів шляхом одержання відповідних похідних (HN-Ac, O-Alk і т.д.) суттєво знижує реактивність RSNO до реакцій розпаду, як це спостерігається у випадку SNAP, S-нітрозокаптоприлу (SNOCAP), метил-S-нітрозомеркаптоацетату та інших [14, 82]. У випадку реакційно-здатних S-нітрозопохідних пеніциламіну, цистаміну, цистеїну розпад каталізується йонами Cu^{2+} без їх попереднього відновлення до йонів Cu^+ [82].

Серед чинників, які можуть впливати на розпад RSNO в присутності йонів міді, вивчалися кисень, тіоли різної будови [94, 98] та надлишкові йони міді [98]. Кисень діє за двома напрямками. По-перше, він уповільнює розпад RSNO, зокрема SNAC та GSNO, що пояснюється конкурентною реакцією [94]:



По-друге, кисень окиснює утворений із RSNO монооксид азоту до нітрит-аніону [78].

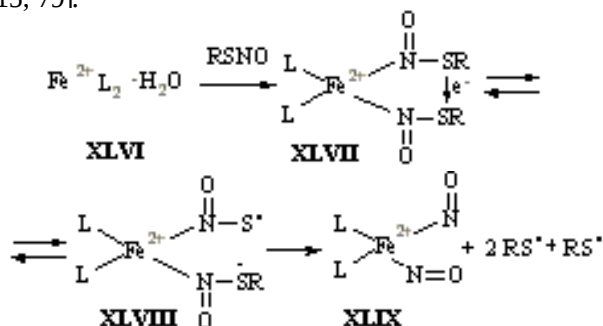
У залежності від будови тіолів спостерігається неоднозначна дія йонів Cu^{2+} на розпад RSNO. Так, одноіменні тіоли, що не хелатуються з йонами міді (N-ацетилцистеїн, глутатіон), значно прискорюють розпад відповідних RSNO. І навпаки, одноіменні тіоли, що утворюють стабільні комплекси з йонами Cu^{2+} — пеніциламін (PEN), цистеїн, цистамін, меркаптобурштинова кислота — спочатку помітно уповільнюють розпад RSNO (квазиіндукційний період), але потім розпад раптово прискорюється [98]. Проте якщо вказані тіоли додавати лише у малих кількостях, то спостерігається прискорення реакції розкладу [94].

Надлишок йонів міді дуже прискорює розпад RSNO [98].

Йони Fe^{2+} широко розповсюджені — їх концентрація в організмах тварин на 2 порядки перевищує відповідний вміст йонів Cu^{2+} [79]. За каталітичною здатністю розкласти RSNO йони Fe^{2+} близькі до йонів Cu^{2+} [79, 94].

Вплив йонів Fe^{2+} на розпад RSNO досліджувався на малостійкому S-нітрозоцистеїні (CuSNO) [79]. Було показано, що у водному розчині в присутності надлишку цистеїну утворюються диніт-

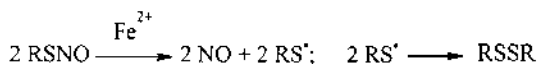
розильні комплекси з йонами заліза (ДНКЗ) [79], що обумовлено прямою реакцією цих реагентів [15, 79]:



L = RSH (цистеїн, гістидин, глутатіон, альбумін або Cl^- , PO_3H^- , H_2O та інші) [79].

Високоспіновий комплекс (XLVII) забезпечує внутрішньокмплесний перенос електрона від одного RSNO до іншого, за рахунок чого відбувається процес окиснення-відновлення і дестабілізації RSNO. Слід зазначити, що коли концентрація цистеїну перевищувала концентрацію Fe^{2+} у 10 або більше разів, то утворювалась мономерна (парамагнітна) форма ДНКЗ (L), а при співвідношенні реагентів 1:1—2:1 — тільки димерна (діамагнітна) форма ДНКЗ (LI) або (LII) [15, 79] (схема 4).

Димерна форма ДНКЗ стабільніша за мономерну [79]. Вказані комплекси ДНКЗ з цистеїном або іншими RSNO врешті-решт розкладаються з вивільненням нейтральних молекул NO та дисульфідів [79]:



У відповідності зі схемою розпад RSNO при каталізі йонами Fe^{2+} відбувається за гомолітичним механізмом, який є домінуючим для більшості тіонітритів [79]. Детальне вивчення розпаду інших RSNO у присутності йонів Fe^{2+} показало, що перебіг цього процесу залежить від структури вихідного RSNO. Так, GSNO, на відміну від CysNO, при відсутності GSH не руйнувався [79]. Але при додаванні до реакційної суміші глутатіону (GSH) розпад GSNO йде швидко.

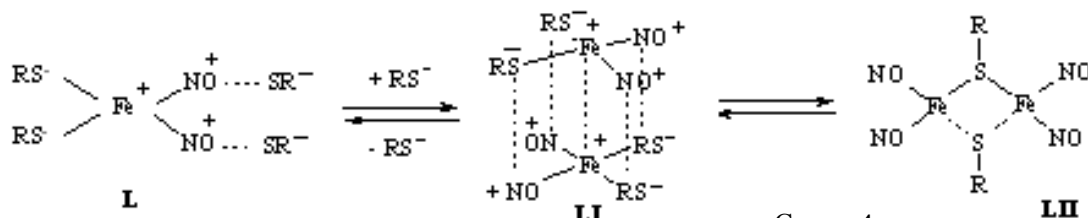
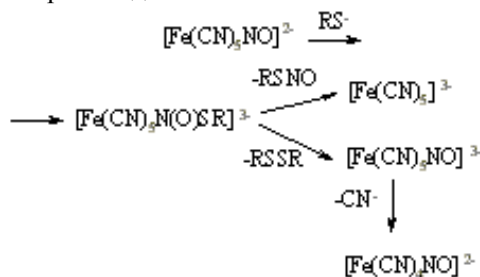


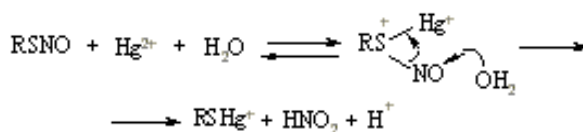
Схема 4.

В аналогічних дослідях із SNAP та SNAC йони Fe^{2+} практично не впливали на розпад цих тіонітритів [79]. Це пояснюється можливістю утворення хелатних комплексів йонів Fe^{2+} з відповідними однойменними тіолами — N-ацетил-D, L-пеніциламіном (NAP) та з N-ацетил-L-цистеїном (NAC) [79]. Слід зазначити, що йони Cu^{2+} в аналогічних умовах з однаковим ефектом розкладали як GSNO, так і SNAP та SNAC, що підкреслює відмінність каталітичної деструкції RSNO йонами Cu^{2+} та Fe^{2+} [79].

Крім вказаних ДНКЗ з тіонітритами, відомі також комплекси, утворені реакцією RSNO з пентаціаноферроатом [99]. Ці комплекси нестійкі і спонтанно розкладаються:



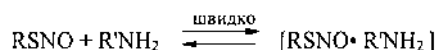
Каталітичний розпад тіонітритів у присутності йонів Hg^{2+} досліджувався в роботах [30, 93, 95]. Було встановлено, що швидкість розпаду RSNO у присутності Hg^{2+} вища, ніж у присутності йонів Cu^{2+} [93]. Крім того, для цього, на відміну від йонів Cu^{2+} , потрібна щонайменше стехіометрична кількість йонів ртуті [93]. Процес розпаду RSNO у присутності Hg^{2+} є реакцією першого порядку за обома реагентами і проходить у дві стадії [93, 95]:



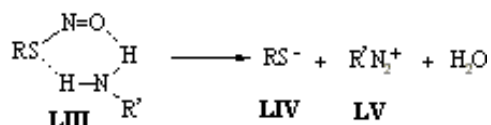
Наведена реакція лежить в основі методу кількісного визначення тіолів, розробленого автором [93]. Нітрат ртуті діє у цьому випадку дещо активніше за її хлорид [95].

Дані по вивченню розпаду RSNO йонами Ag^+

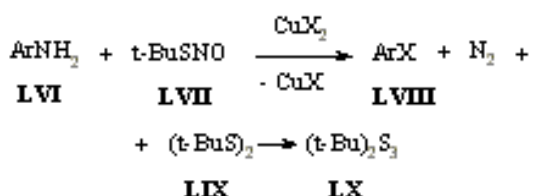
чних та ароматичних амінів з S-нітрозотіолами де-що відрізняються. Первинні аліфатичні аміни [105] швидко утворюють з тіонітридами неактивний комплекс за рівнянням:



Вірогідна структура вказаного комплексу, зафіксованого методом УФ-спектроскопії, може мати вигляд (LIII) [105]. У подальшому вказаний комплекс розпадається:

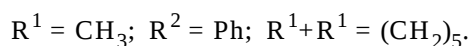
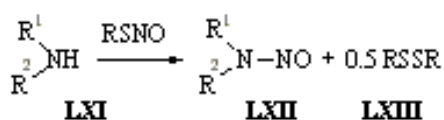


Первинні ароматичні аміни також утворюють солі діазонію [76, 106, 107], що було підтверджене реакцією азосполучення β -нафтолу з фенілдіазонієм, генерованим взаємодією RSNO з аніліном [76]. Японські хіміки [106, 107] незалежно дослідили реакцію RSNO з ароматичними амінами в присутності CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) і знайшли, що при цьому відбувається дезамінування ароматичних амінів і утворення ди- і трисульфідів (LIX, LX):



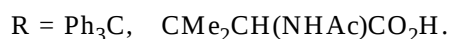
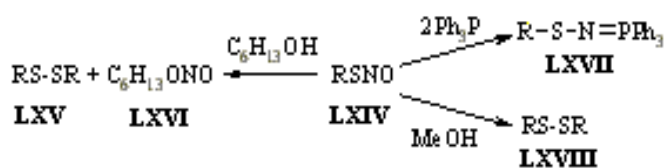
З 4-амінофенолу одержати відповідну галогідопохідну не вдалося [102], тоді як з 2-амінопіридину вихід 2-хлорпіридину становив 35 % [107].

Вторинні аміни (LXI) були прони́тровані тіонітри́тами у етерному розчині до N-нітросо-амінів (LXII) і дисульфідів (LXIII) [47, 48, 76]. На виході N-нітросполук (LXII) впливає приро-да нітросуючого тіонітри́ту. Зокрема, при ніт-розуванні піперидину *n*-бутилтіонітри́том N-ні-троспохідна утворюється з виходом 8.5 %. Як-що замість *n*-BuSNO у реакцію з піперидином ввести PhSNO, то вихід N-нітросопіперидину зростає до 85 % [49]:

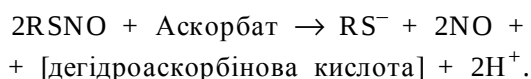


Слід зазначити, що пролін, піперазин і морфолін реагують зі SPEN повільніше, ніж піперидин та піролідин, що пояснюється можливістю перебігу конкурентної реакції — лужного гідролізу SPEN [105]. На прикладі піперидину було показано, що при збільшенні рН від 10.55 до 12 швидкість перенітрозування зростає в 4 рази [105]. Первинні аміни в реакції перенітрозування і за реакційною здатністю відповідають тим вторинним амінам, які мають з ними однакові pK_a [105]. Інші азотовмісні нуклеофіли (гідразин та азид-йон) реагують швидше за аміни. Гідроксиламін реагує зі SPEN із швидкістю первинних аліфатичних амінів. З третинними амінами — триетиламіном та хінуклідином — реакція йде дуже повільно [105]. S-вмісні аміни — тіоморфолін та S-метилцистеїн — утворюють зі SPEN комплекси, завдяки яким відбувається внутрішньомолекулярний перенос NO на N-атом субстрату, внаслідок чого швидкість S,N-перенітрозування вказаних сполук вища, ніж у морфоліну та первинних амінів.

Заслужують уваги реакції тіонітритів з O- [49, 76, 105] та P-вмісними [108] нуклеофілами. Як свідчать дані робіт [49, 76], умови реакцій, структура і виходи кінцевих продуктів у реакціях RSNO із спиртами залежать як від будови спиртів, так і відповідних RSNO. Лише у випадку вищого спирту — гексанолу — вдалося одержати O-нітрит (LXVI) з невисоким виходом. Трифенілметантіонітрит, на відміну від SNAP, при кип'ятінні в метанолі протягом 15 хв перетворюється в дисульфід (LXVIII) з виходом 93 % [76]. При обробці Ph_3CSNO в бензолі трифенілфосфіном було виділено з кількісним виходом (S-тритіл)тіоазатрифенілфосфін (LXVII) у вигляді помаранчево-жовтих кристалів [108].

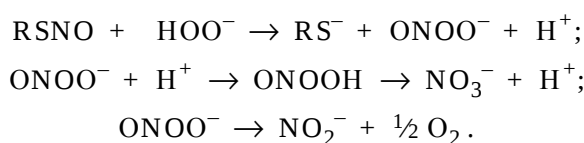


При взаємодії RSNO з йоном аскорбату в присутності EDTA відбувається розклад RSNO з утворенням NO і тіюлат-аніону [105]:

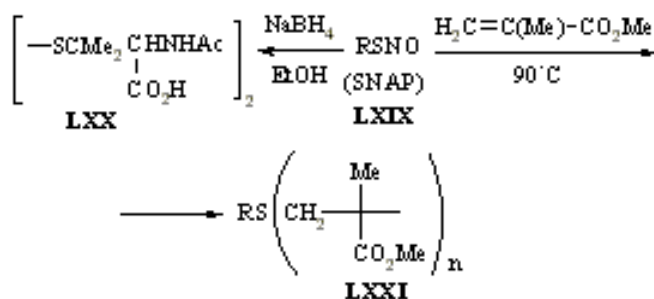


Участь моноаніону аскорбату в наведеній ре-

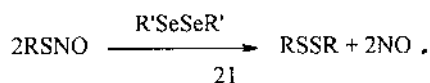
акції є припущенням авторів [105], але воно підтверджується даними кінетики реакції S-нітрозозистеїну (CysNO) з перекисом водню [109]. При цьому CysNO зазнає нуклеофільної атаки аніону HOO^- ($\text{p}K_a$ 11.5) на N-атом нітрозогрупи, в результаті чого генерується пероксинітрит, який розкладається за наведеними рівняннями. Атака гідропероксид-аніону на CysNO є стадією, що лімітує швидкість процесу. Найбільший вихід пероксинітриту при високих значеннях pH досягає 80 %, що пов'язано з появою при цих pH конкурентної реакції, а саме, гідролізу CysNO йоном гідроксиду з утворенням нітриту [109]:



Інші перетворення тіонітритів. У роботі [76] наведені дані з відновлення S-нітрозоз-N-ацетил-пеніциламіну (SNAP) (LXIX) боргідридом натрію та полімеризації SNAP з метилметакрилатом:



В огляді [5] повідомляється, що при дії диселенідів на RSNO спостерегається їх розклад за схемою:



РЕЗЮМЕ. Обобщены и проанализированы методы синтеза, структура, химические свойства и спектральные данные тионитритов — так называемых сигнальных молекул, являющихся одними из главных носителей монооксида азота в живых организмах.

SUMMARY. The synthesis methods and chemical properties of thionitrites — the so-called alarm molecules which are one of main transmitters of nitrogen monoxide in living organisms, have been generalized and analysed.

- Hogg N. // Free Radical Biol. Med. -2000. -**28**, № 10. - P. 1478—1486.
- Петров К.А., Андреев Л.Н. // Усп. химии. -1971. -**40**, № 6. -С. 1014—1057.
- Inanici Y., Parlar H. // Chem. Ztg. -1980. -**104**, № 12. -S. 365—367.
- Olah G.A., Arvanaghi M., Ohannesian L. // Synthesis. -1984. -№ 9. -P. 785—786.
- Wang K., Zhang W., Xian M. // Curr. Med. Chem. -2000. -7, № 8. -P. 821—834.
- Murad F. // Angew. Chem. -1999. -**38**, № 13—14. -P. 1857—1868.
- Mann B.E., Motterlini R. // Chem. Commun. -2007. -№ 24. -P. 4197—4208.
- Пат. 9852,580 WO. -1998; Chem. Abstr. -1999. -**130**. -20568x.
- Пат. 9055,317 WO. -1999; Chem. Abstr. -1999. -**131**. -317779n.
- Пат. 0050,037 WO. -2000; Chem. Abstr. -2000. -**133**. -203023x.
- Пат. 5958926 USA. -1999; Chem. Abstr. -1999. -**131**. -252588c.
- Пат. 853944 EP. -1997; Chem. Abstr. -1998. -**129**. -113508x.
- Oae S., Shinham K. // Org. Prep. Proc. Int. -1983. -15, № 3. -P. 165—198.
- Williams D.L.H. // Acc. Chem. Res. -1999. -**32**, № 10. -P. 167—198.
- Szacilowski K., Stasicka Z. // Progress in reaction kinetics and mechanism. -2006. -**24**, № 1. -P. 1—58.
- Tasker H.S., Jones H.O. // J. Chem. Soc. -1909. -**95**. -Pt. 2. -P. 1910—1918.
- Jones H.O., Matthews J.K. // Zbl. -1910. -Pt. 2. -S. 1862—1863.
- Rheinboldt H. // Ber. -1926. -**59**, № 6. -S. 1311—1313.
- Lecher H., Siefken W. // Ibid. -1926. -**59**, ; 6. -S. 1314—1321.
- Lecher H., Siefken W. // Ibid. -1926. -**59**, № 10. -S. 2594—2602.
- Rheinboldt H., Dewald M., Diepenbruck O. // J. Pract. Chem. -1931. -**130**, № 2. -S. 133—146.
- Rheinboldt H., Mott F., Motzskus E. // Ibid. -1932. -**134**, № 2. -S. 257—281.
- Pat. 853052 France; Chem. Abstr. -1942. -**36**. -2392⁷.
- Справочник химика. -М.;Л.: Химия, 1964. -Т. 2. -С. 16.
- Al-Kaabi S.S., Williams D.L.H. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. -1982. -№ 2. -P. 227—230.
- Morris P.A., Williams D.L.H. // Ibid. -1988. -**4**. -P. 513—521.
- Dix L.R., Williams D.L.H. // Ibid. -1984. -**1**. -P. 103—112.
- Vorlander D., Mittag E. // Ber. -1919. -**52**, № 1. -S. 413—423.
- Пат. 2,325,391 USA; Chem. Abstr. -1944. -**38**. -469⁸.
- Saville B. // Analyst. -1958. -**83**. -P. 670—672.
- Arulsamy N., Bohle D.S., Butt J.A. // J. Amer. Chem. Soc. -1999. -**121**, № 30. -P. 7115—7123.

32. Roy B., d'Hardemare A.M., Fountecave M. // J. Org. Chem. -1994. -**58**, № 23. -P. 7019—7026.
33. Zolfigol M.A. // Synth. Commun. -2000. -**30**, № 9. -P. 1593—1597.
34. Tapperman F., Rheinboldt H. // J. Pract. Chem. -1939. -**153**. -S. 65—76.
35. Field L., Dilts R.V. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -1978. -№ 6. -P. 249—250.
36. Moynihan H.A., Stanley M.R. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. -1994. -7. -P. 797—805.
37. Schulz U., Mc Calla D.R. // Canad. J. Chem. -1969. -**47**, № 11. -P. 2021—2027.
38. Kharitonov V.D., Sundquist A.R., Sharma V.C. // J. Biol. Chem. -1995. -**270**, № 47. -P. 28158—28164.
39. Phillipe R.J., Moore H. // Tobacco Sci. -1961. -5. -P. 121—124.
40. Phillipe R.J. // J. Mol. Spectroscopy. -1961. -**6**. -P. 492—496.
41. Tullett J.M., Rees D.D. // Mol. Biotechnol. -1999. -**11**, № 1. -P. 93—100.
42. Bartberger M.D., Houk K.N., Powell S.C. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2000. -**122**, № 24. -P. 5889—5890.
43. Doyle M.P., Terpstra J.W., Pickering R.A. // J. Org. Chem. -1983. -**48**, № 20. -P. 3379—3382.
44. Itoh M., Takenaka K., Okazaki R. et al. // Chem. Letters. -2001. -№ 12. -P. 1206—1207.
45. Petit C., Bernades-Genisson V., Hoffman P. et al. // Chem. Pharm. Bull. -2000. -**48**, № 11. -P. 1634—1638.
46. Petit C., Hoffman P., Souchard J.P. // Phosph. Sulf. Silicon. -1997. -**129**, № 9. -P. 59—67.
47. Oae S., Fukushima D., Kim Y.H. // J. Chem. Soc., Chem. Comm. -1977. -№ 12. -P. 407—408.
48. Oae S., Kim Y.H., Fukushima D. et al. // Chem. Letters. -1977. -№ 8. -P. 893—896.
49. Oae S., Kim Y.H., Fukushima D. // J. Chem. Soc. Perkin Trans 1. -1978. -№ 29. -P. 913—917.
50. Pat. Kokai Tokkyo Koho 78,108,906 Japan. -1977; Chem. Abstr. -1979. -**90**. -87011j.
51. Pat. Kokai Tokkyo Koho 59,172,456 Japan. -1984; Chem. Abstr. -1985. -**102**. -113012y.
52. Oae S., Shinham K., Fujimori K. // Bull. Chem. Soc. Japan. -1980. -**53**, № 3. -P. 775—784.
53. Iranpoor N., Firouzabadi H. et al. // J. Chem. Research. Synopses. -1999. -**11**. -P. 668—669.
54. Iranpoor N., Firouzabadi H., Heydari R. // Synth. Commun. -2003. -**33**, № 5. -P. 703—710.
55. Cornelis A., Laszlo P. // Synthesis. -1985. -№ 10. -P. 909—918.
56. Cornelis A., Laszlo P. // Synlett. -1994. -№ 3. -P. 155—161.
57. Manchot W., Gall H. // Ber. -1927. -**60**, № 39. -S. 2318—2322.
58. Manchot W., Kaeb F. // Ibid. -1927. -**60**, № 9. -S. 2175—2180.
59. Hallett G., Williams D.L.H. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. -1980. -№ 1. -P. 624—627.
60. Guo Z., Ramirez J., Li J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1998. -**120**, № 15. -P. 3726—3734.
61. Tsikas D., Boeger R.H., Bode-Boeger S.M. // J. Chromatogr. -1995. -**699**, № 1—2. -P. 363—369; Chem. Abstr. -1995. -**123**. -131889 c.
62. Studenbaker M.S., Zhang H., Means G.B. // Anal. Biochem. -1996. -**237**, № 2. -P. 193—197.
63. Mineshos G., Glavas S., Schurath U. // Monatsh. Chem. -1992. -**123**, № 27. -P. 501—508.
64. Heyns K., Bebenburg W. // Chem. Ber. -1956. -**89**, № 5. -S. 1303—1306.
65. Iorgensen K.A., Ghattas A.B., Lawesson S.O. // Tetrahedron. -1982. -38, № 9. -P. 1163—1168.
66. Hurd R.N., De La Mater G. // Chem. Rev. -1961. -**61**, № 3. -P. 45—86.
67. Al-Mallah K., Collings P., Stedman G. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1974. -№ 22. -P. 2469—2472.
68. Amado S., Dicks A.P., Williams D.L.H. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. -1998. -№ 9. -P. 1869—1875.
69. Krall H., Sugar V. // J. Ind. Chem. Soc. -1940. -**17**, № 7. -P. 475—479; Zbl. -1941, I. -2102.
70. Cronyn M.W., Nakagawa T.W. // J. Amer. Chem. Soc. -1952. -**74**, № 14. -P. 3693—3696.
71. Bahadir M., Nitz S., Parlar H. et al. // Z. Naturforsch. -1979. -**34B**, № 15. -P. 768—769.
72. Comprehensive Heterocyclic Chemistry // Ed. A.R. Katritzky, C.W. Rees, K.T. Potts. -Oxford; New York; Toronto: Pergamon Press, 1984. -**6**. -P. 463—512.
73. Ishikawa S., Katon J. // Sci. Reptse Tokyo Bunrika Daigaku. -1934. -**2A**. -P. 17; Chem. Abstr. -1934. № 28. -6128.
74. Tchir P.O., Spratley R.D. // Canad. J. Chem. -1975. -**53**, № 5. -P. 2318—2330.
75. Брицун В.Н., Борисевич А.Н., Самойленко Л.С., Лозинский М.О. // Журн. орган. химии. -2005. -**41**, № 5. -С. 759—761.
76. Field L., Dilts R.V., Ravichandran R. et al. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -1978. -№ 6. -P. 249—250.
77. De Fallois L.L.H., Decont J.H., Fontecave M. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. -1997. -**17**. -P. 2587—2595.
78. Williams D.L.H. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -1996. -**10**. -P. 1085—1091.
79. Ванин А.Ф. // Биохимия. -1998. -**63**, № 7. -С. 924—938.
80. Megson L.L., Georg I.R., Gray G.A. // J. Pharmacol. -1997. -**122**, № 8. -P. 1617—1624.
81. Ramirez J., Yu L., Li I. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. -1996. -**6**, № 21. -P. 2575—2580.
82. Askew S.C., Barnett J., Mc Aninly J. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. -1995. -**4**. -P. 741—745.
83. Mason J. // J. Chem. Soc. A. -1969. -**10**. -P. 1587—1592.
84. Bonnett R., Holleyhead R., Johnson B.L. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. -1975. -Pt. III. -P. 2261—2264.
85. Carnahan G.E., Lenhart P.G., Ravichandran R. // Acta Crystallogr. Sect B. -1978. -**34B**, № 8. -P. 2640—2643; Chem. Abstr. -1978. -**89**. -155864w.
86. Chan N.-L., Rogers P.H., Arnone A. // Biochemistry. -1998. -**37**, № 47. -P. 16459—16464.
87. Goto K., Nino Y., Kawashima T. et al. // Tetrahedron. Lett. -2000. -**41**, № 44. -P. 8479—8483.
88. Химическая энциклопедия в 5 т. -М.: Совет. энцик-

- лопедия, 1988. -Т. 1. -С. 60.
89. *Химическая энциклопедия* в 5 т. -М.: Совет. энциклопедия, 1988. -Т. 3. -С. 27.
90. *Наумов В.А., Катаева О.Н.* Молекулярное строение органических соединений кислорода и серы в газовой фазе. -М.: Наука, 1990. -С. 108.
91. *Butler A.R., Williams D.L.H.* // *Chem. Soc. Rev.* -1998. -**22**, № 4. -P. 233—241.
92. *Hou Y., Wang J., Arias S. et al.* // *Bioorg. Chem. Lett.* -1998. -**8**, № 21. -P. 3065—3070.
93. *Mc Aninly J., Williams D.L.H., Ascew S.C. et al.* // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* -1993. -**23**. -P. 1758—1759.
94. *Dicks A.P., Swift H.R., Williams D.L.H. et al.* // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* -1996. -**4**. -P. 481—487.
95. *Swift H.R., Williams D.L.H.* // *Ibid.* -1997. -**10**. -P. 1933—1935.
96. *Le M., Zhang H., Means G.E.* // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* -1997. -**7**, № 11. -P. 1393—1399.
97. *Williams D.L.H.* // *Trans. Met. Chem.* -1996. -**21**, № 2. -P. 189—191.
98. *Dicks A.P., Beloso P.H., Williams D.L.H.* // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* -1997. -**8**. -P. 1428—1434.
99. *Butler A.R., Glidewell C.* // *Chem. Soc. Rev.* -1987. -**16**, № 4. -P. 361—380.
100. *Rheinboldt H., Mott F.* // *Ber.* -1932. -**65**, № 6. -S. 113—114.
101. *Barnett D.J., Mc Aninly, Williams D.L.H.* // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* -1994. -**6**. -P. 1131—1133.
102. *Dicks A.P., Li E., Munro A.P. et al.* // *Can. J. Chem.* -1998. -**76**, № 6. -P. 789—794.
103. *Wong P.S.-Y., Hyun J., Fukuto J.M. et al.* // *Biochemistry.* -1998. -**37**, № 16. -P. 5362—5371.
104. *Arnelle D.R., Stamler T.S.* // *Arch. Biochem. Biophys.* -1995. -**318**, № 2. -P. 279—285.
105. *Munro A.P., Williams D.L.H.* // *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2.* -1999. -**10**. -P. 1989—1993.
106. *Kim Y.H., Shinham K., Oae S.* // *Tetrah. Lett.* -1978. -**46**. -P. 4519—4522.
107. *Oae S., Shinham K., Kim Y. H.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* -1980. -**53**, № 4. -P. 1065—1069.
108. *Haake M.* // *Tetrahedron. Lett.* -1972. -**33**. -P. 3405—3407.
109. *Coupe P.J., Williams D.L.H.* // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* -1999. -**6**. -P. 1057—1058.

УДК 546.289.131+654.49 +544.18

Н.В. Шматкова, И.И. Сейфуллина, Л.Н. Огниченко, В.Е. Кузьмин

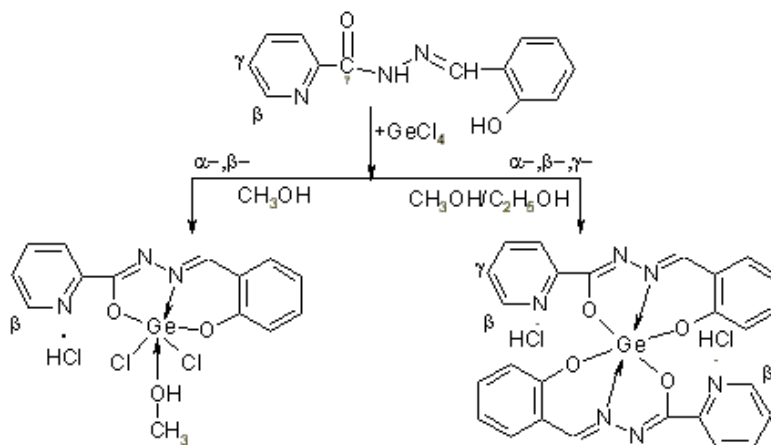
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ХЕЛАТОВ Ge (IV) С ПИРИДИНОИЛГИДРАЗОНАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ

Приведены данные о составе, способе координации и структурах комплексов Ge (IV) с α -, β -, γ -пиридиноилгидразонами 2-гидроксibenз-(H₂Ls: α -H₂Ps, β -H₂Ns, γ -H₂Is) и 2-гидрокси-1-нафт-(H₂Lnf: α -H₂Pnf, β -H₂Nnf, γ -H₂Inf)альдегидов: [GeCl₂(CH₃OH)(Ps·HCl)] (I), [GeCl₂(CH₃OH)(Ns·HCl)]CH₃OH (II), [Ge(Ls·HCl)₂] (III–V) и [Ge(LnfHCl)₂] $\cdot$ nH₂O (VI–VIII). Установлено, что во всех комплексах реализуется тридентатная координация через азометиновый атом азота и кислороды оксиазинной и окси-групп, при этом лиганд связывается в виде гидрохлорида. Для оценки полученных результатов проведен теоретический анализ относительной устойчивости и геометрических параметров комплексов I–VIII и структур, смоделированных на основе экспериментальных данных. Проведены квантово-химические расчеты полуэмпирическим методом PM3, а также методом DFT.

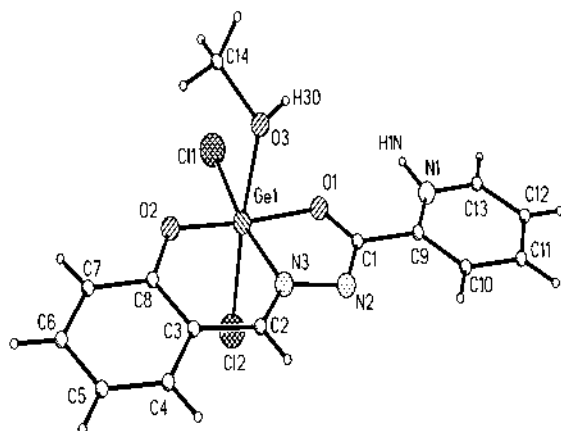
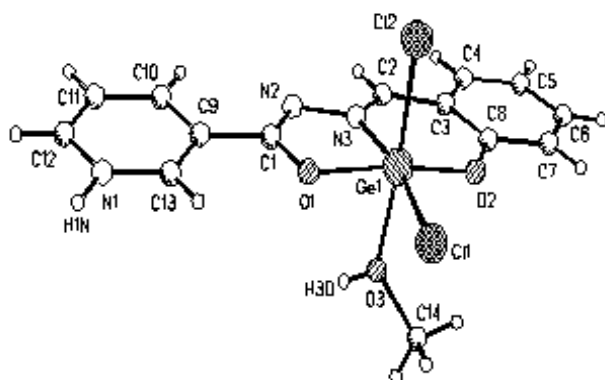
В ходе систематического исследования комплексообразования GeCl₄ с α -, β -, γ -пиридиноилгидразонами 2-гидроксibenз-(H₂L: α -H₂Ps, β -H₂Ns, γ -H₂Is) и 2-гидрокси-1-нафт-(H₂Lnf: α -H₂Pnf, β -H₂Nnf, γ -H₂Inf)альдегидов был накоплен массив экспериментальных данных о способах получения, составе и структуре образующихся комплексов. Так, при взаимодействии GeCl₄ с H₂Ps и H₂Ns в метаноле были получены комплексы с мольным соотношением Ge : лиганд, равным 1:1, состава [GeCl₂(CH₃OH)(Ps·HCl)] (I), [GeCl₂(CH₃OH)(Ns·HCl)]CH₃OH (II) и соотношением 1:2 состава [Ge(Ps·HCl)₂] (III) и [Ge(Ns·HCl)₂] (IV) [1, 2]. В отличие от этих гидразонов с H₂Is, независимо от мольного соотношения реагирующих компонентов, был выделен комплекс одного состава [Ge(Is·HCl)₂] (V) (рис. 1) [3].

Методами ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии было установлено, что во всех комплексах реализуется тридентатная координация через азометиновый атом азота и кислороды оксиазинной и окси-групп, при этом лиганд связывается в виде гидрохлорида (рис. 1).

Методом РСА было установлено, что кристаллические структуры [GeCl₂(CH₃OH)(Ps·HCl)] $\cdot$ 0.5CH₃OH и [GeCl₂(CH₃OH)(Ns·HCl)]CH₃OH состоят из комплексных частиц (GeCl₂(CH₃OH)-

Рис. 1. Схема взаимодействия GeCl₄ с пиридиноилгидразонами.

(Ps·H)⁺ и (GeCl₂(CH₃OH)(Ns·H))⁺ с положительным зарядом, сосредоточенным на протонированном атоме азота пиридинового кольца, а также изолированных анионов Cl⁻(3) и неупорядоченных молекул CH₃OH. Координационный полиэдр {GeCl₂O₃N} формируется за счет двух атомов хлора, азометинового атома азота N(3) и двух атомов кислорода оксиазинной O(1) и депротонированной гидроксо-О(2)-групп лиганда, а также кислорода O(3) молекулы метанола (рис. 2, 3). Реализуется искаженный октаэдр, в котором аксиальные связи Ge(1)–Cl(2) и Ge(1)–O(3) значительно длиннее аналогичных экваториальных (Ge(1)–O(1), Ge(1)–O(2), Ge(1)–Cl(1)) (табл. 1). Сле-

Рис. 2. Строение $(\text{GeCl}_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{Ps}\cdot\text{H}))^+$.Рис. 3. Строение $(\text{GeCl}_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{Ns}\cdot\text{H}))^+$.

дует отметить, что при взаимодействии GeCl_4 с указанными гидразонами (H_2Ls) в этаноле независимо от соотношения исходных компонентов образуются комплексы одного состава $\text{Ge} : \text{H}_2\text{Ls} = 1:2$ $[\text{Ge}(\text{Ls}\cdot\text{HCl})_2]$ (III–V) (рис. 1) [3].

Прослежено влияние замены альдегидного фрагмента в молекулах пиридиноилгидразонов (2-гидроксibenз- и 2-гидрокси-1-нафт-) на состав и строение образующихся комплексов. Оказалось, что с пиридиноилгидразонами 2-гидрокси-1-нафталдегида (H_2Lnf) в метаноле и этаноле образуются комплексы только одного состава $\text{Me} : \text{H}_2\text{Lnf} = 1:2$ — $[\text{Ge}(\text{Lnf}\cdot\text{HCl})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (VI–VIII), при этом способ координации и протонированная форма лиганда сохраняются (рис. 4) [4].

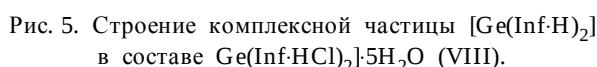
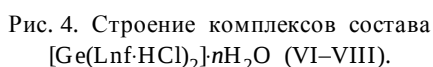
Указанное строение было подтверждено PCA комплекса с изоникотиноилгидразоном $[\text{Ge}(\text{Inf}\cdot\text{HCl})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (VIII) (рис. 5). Координационный полиэдр (VIII) представляет собой немного искаженный октаэдр (валентные углы, центрированные на этом атоме, варьируются в диапазонах $81.4(1)$ – $95.8(1)^\circ$ и $174.1(3)$ – $172.83(9)^\circ$). Атом германия образует четыре аксиальные связи с атомами кислорода и две экваториальные с атомами азота, которые, по всей видимости, можно рассматривать как гипервалентные (табл. 1). Связи атома германия с атомами кислорода O(1) и O(2) неэквивалентны. Так, наблюдается удлинение связей $\text{Ge}(1)\text{—O}(1)$ до $1.902(2)$ Å (A), $1.904(2)$ Å (B) по сравнению с $\text{Ge}(1)\text{—O}(2)$ $1.848(2)$ Å (A), $1.856(2)$

Т а б л и ц а 1

Результаты расчета энергии и геометрических параметров комплексов 1, 2, 3, 7–15 с использованием метода DFT

Номер структуры	Расчет HyperChem (данные PCA для комплексов I, II, VIII)						
	E (DFT), ккал/моль	$d(\text{Ge—O}(1))$, Å	$d(\text{Ge—O}(2))$, Å	$d(\text{Ge—N}(3))$, Å	$d(\text{Ge—O}(3))$, Å	$d(\text{Ge—Cl}(1))$, Å	$d(\text{Ge—Cl}(2))$, Å
1	–2464772.0	2.032	1.987	2.104	1.824	2.289	2.224
I		(1.909)	(1.823)	(1.972)	(2.048)	(2.146)	(2.234)
2	–2464774.4	2.029	1.989	2.111	1.824	2.285	2.222
II		(1.901)	(1.831)	(1.976)	(2.046)	(2.189)	(2.233)
3	–2464773.0	2.028	1.995	2.113	1.823	2.284	2.221
		$d(\text{Ge—O}(1))^*$	$d(\text{Ge—O}(2))^*$	$d(\text{Ge—N}(3))^*$	$d(\text{Ge—O}(1))^{**}$	$d(\text{Ge—O}(2))^{**}$	$d(\text{Ge—N}(3))^{**}$
10	–2519540.1	1.930	1.969	1.895	1.927	1.896	1.969
11	–2519545.3	1.935	1.968	1.891	1.935	1.892	1.967
12	–2519544.5	1.934	1.966	1.893	1.936	1.891	1.967
VIII		(1.902)	(1.937)	(1.856)	(1.904)	(1.856)	(1.944)

* Геометрические характеристики для лиганда 1; ** для лиганда 2.



Молекулы лигандов в соединении VIII представляют собой моноанионы с двумя формальными отрицательными зарядами, локализованными на атомах кислорода и положительным зарядом, локализованным на гетероцикле.

В результате полученных экспериментальных данных о комплексообразовании GeCl_4 с α -, β -, γ -пиридиноилгидразонами 2-гидроксibenз- и 2-гидрокси-1-нафталъдегидов было обнаружено, что:

– атом азота гетероцикла в H_2Ps , также как и в H_2Ns и H_2Is , протонируется, а не связывается с германием.

Для анализа полученных результатов был проведен теоретический анализ относительной устойчивости и геометрических параметров структур 1—15 (рис. 6, 7). Для таких структур были проведены квантово-химические расчеты полуэмпирическим методом PM3, а также методом DFT (Density Functional Theory) с использованием программы Hyperchem 7.5 [5].

Предварительно, в соответствии с экспериментальными данными PCA о пространственной организации донорных атомов лигандов в октаэдрическом полиэдре германия в комплексах I, II были смоделированы структуры 1, 2 и 3 (рис. 6).

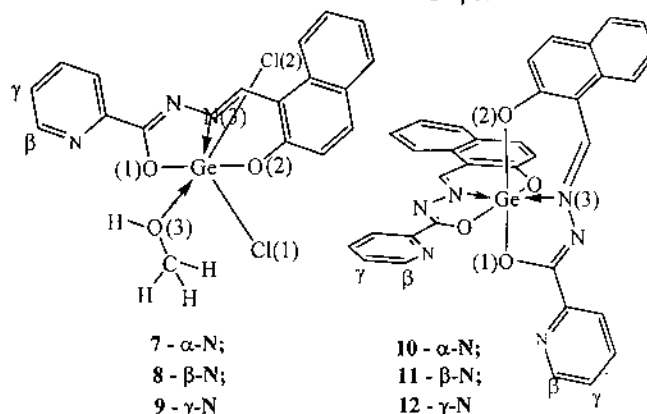


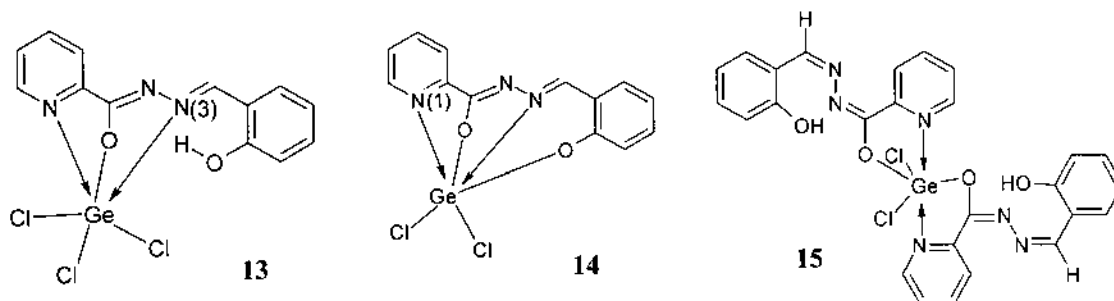
Рис. 6. Схемы структур комплексов 1—12.

Т а б л и ц а 2

Данные геометрических параметров комплексов 4, 5, 6, 15 в результате расчета полуэмпирическим методом PM3

Связь	4	5	6	15			
	<i>d</i> (связи), Å	<i>d</i> (связи), Å	<i>d</i> (связи), Å	Связь	<i>d</i> (связи), Å	Валентные углы, град	
Ge–O(1)*	1.889	1.889	1.889	Ge–N(1)*	2.023	Cl(1)–Ge–N(1)**	174.7
Ge–O(2)*	1.854	1.852	1.853	Ge–O(1)*	1.834	O(1)*–Ge–O(1)**	158.0
Ge–N(3)*	1.946	1.943	1.942	Ge–N(1)**	2.413	N(1)*–Ge–Cl(2)	173.0
Ge–O(1)**	1.889	1.889	1.889	Ge–O(1)**	1.830	N(1)*–Ge–O(1)**	81.0
Ge–O(2)**	1.854	1.852	1.853	Ge–Cl(1)	2.259	O(1)*–Ge–Cl(2)	96.1
Ge–N(3)**	1.946	1.943	1.942	Ge–Cl(2)	2.262	Cl(1)–Ge–N(1)*	81.5
<i>E</i> (PM3), ккал/моль	–18.3	–21.9	–20.4	–57.7			

* Геометрические характеристики для лиганда 1; ** для лиганда 2.

Рис. 7. Схемы возможных типов комплексов германия (IV) с H_2Ps состава $[\text{GeCl}_3(\text{HPs})]$ (13), $[\text{GeCl}_2(\text{Ps})]$ (14), $[\text{GeCl}_2(\text{HPs})_2]$ (15).

В результате расчетов полуэмпирическим методом PM3 была установлена их энергетическая выгодность, данные о длинах связей и величинах углов в полиэдре германия в структурах 1, 2 и 3 хорошо согласуются с результатами PCA комплексов I, II (см. табл. 1). Для комплексов состава $\text{Ge} : \text{H}_2\text{Ls} = 1:2$ подобный расчет также подтвердил энергетическую выгодность образования структур 4, 5 и 6 (рис. 6, табл. 2). Для комплексов 1–6 методом DFT были получены аналогичные результаты.

Однако обнаруженная энергетическая выгодность структур 1–6 не позволяет объяснить, почему с изоникотиноилгидразоном нам не удалось выделить смешанно-лигандный комплекс со структурой 3. Видимо, решающую роль в этом случае играет меньшая растворимость комплекса со структурой 6 по сравнению с 3, также существующем в реакционной среде.

Подобная работа была проделана и с комплексами германия с α -, β -, γ -пиридиноилгидразонами 2-гидрокси-1-нафт-(H_2Lnf : α – H_2Pnf , β – H_2Nnf ,

γ – H_2Inf) альдегидов. Предварительно были смоделированы соответствующие комплексы состава $\text{Ge} : \text{H}_2\text{Lnf} = 1:1$ (структуры 7–9) и 1:2 (структуры 10–12). В результате расчетов полуэмпирическим методом PM3 не удалось объяснить причину того, что комплексы H_2Pnf , H_2Nnf и H_2Inf состава 1:2 образуются, а состава 1:1 — не образуются. Все комплексы были энергетически выгодны, и не наблюдалось никаких искажений геометрических параметров. В связи с этим нами был проделан более подробный расчет методом DFT. При оптимизации методом DFT структур 7, 8 и 9 наблюдается значительное увеличение длины связи $\text{Ge}-\text{O}(3)$, происходит сильное искажение октаэдрической конфигурации, и образование таких комплексов энергетически не выгодно. Наряду с этим, в результате расчетов соответствующих характеристик для структур 10–12 была подтверждена энергетическая выгодность образующихся на практике комплексов $[\text{Ge}(\text{Lnf} \cdot \text{HCl})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (VI–VIII) (рис. 4), а также хорошее

согласование основных длин связей и валентных углов для структур 10—12 и экспериментальных данных для $[\text{Ge}(\text{InfHCl})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (VIII) (табл. 1).

Учитывая характерное для германия (IV) координационное число, равное шести, для пиколиноилгидразона H_2Ps была также проанализирована возможность образования некоторых альтернативных структур с участием азота гетероцикла (рис. 7).

Были смоделированы структуры 13, 14 и 15, в которых атом азота гетероцикла участвует в замыкании пятичленного цикла, связываясь при этом с германием. В результате расчета полуэмпирическим методом PM3 для структур 13 и 14 (три- и тетрадентатный лиганд) было обнаружено, что данные комплексы не образуются, поскольку расчет показывает отсутствие связей $\text{Ge}-\text{N}(3)$ в 13 и $\text{Ge}-\text{N}(1)$ в 14 (рис. 8). То есть, несмотря на возможность замыкания с германием дополнительного пятичленного цикла, в данном случае атом азота гетероцикла не участвует в координации. Именно поэтому нами были получены комплексы I, VI (рис. 1) с тридентатноциклической координацией через азометиновый атом азота, кислороды оксиазинной и окси-групп и протонированной по пиридиновому атому азота формой лиганда.

В результате расчетов полуэмпирическим методом PM3 для структуры 15 с бидентатной координацией H_2Ps была обнаружена неравноценность длин связей $\text{Ge}-\text{N}(1)^*$ и $\text{Ge}-\text{N}(1)^{**}$ и валентных углов, что приводит к искажению октаэдра (рис. 9, табл. 2). Этим, по-видимому, и объясняется, почему на практике при соотношении реагирующих компонентов $\text{GeCl}_4 : \text{H}_2\text{Ps} = 1:2$ такой комплекс не был получен.

Таким образом, результаты квантово-химических расчетов подтверждают энергетическую устойчивость координационных соединений германия (IV), полученных экспериментально. Обнаружено, что образование комплексов германия с гидразонами 2-гидрокси-1-нафталальдегида состава $\text{Ge} : \text{H}_2\text{Lnf} = 1:1$ энергетически не выгодно, а протонирование пиридинового атома азота в пиколиноилгидразоне предпочтительно по сравне-

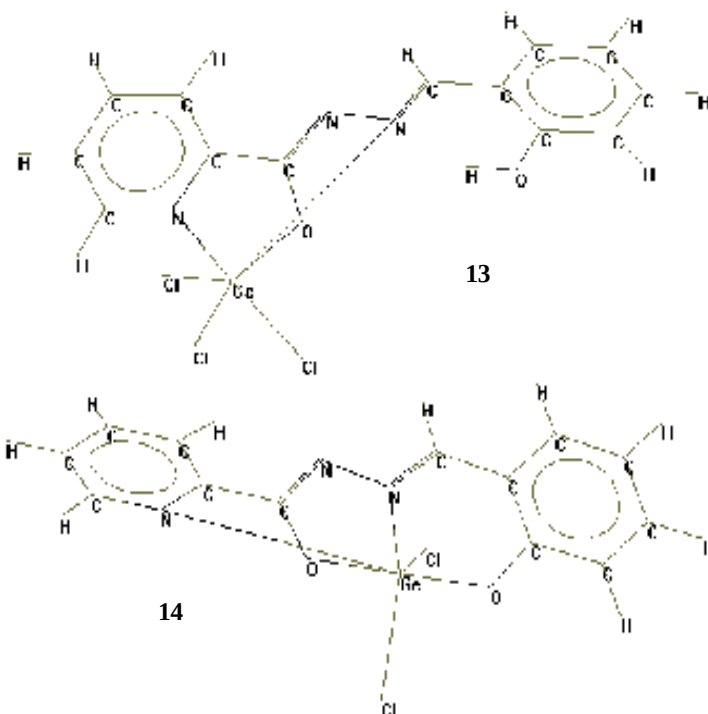


Рис. 8. Структуры комплексов 13 и 14 в результате расчета.

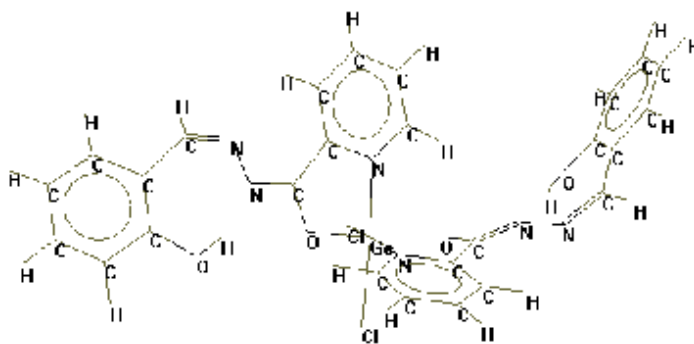


Рис. 9. Структура комплекса 15.

нию с вовлечением его в координацию независимо от проявляемой при комплексообразовании с германием дентатности лиганда H_2Ps .

Авторы выражают благодарность за проведенные РСА О.В. Шишкину (НКТ "Институт монокристаллов" НАН Украины) и З.А. Стариковой (ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН).

РЕЗЮМЕ. Наведено дані про склад, спосіб координації і структуру комплексів Ge (IV) з α -, β -, γ -піридиноїлгидразонами 2-гідроксибенз- (H_2Ls : α – H_2Ps , β – H_2Ns , γ – H_2Is) і 2-гідрокси-1-нафт- (H_2Lnf : α – H_2Pnf ,

$\beta - H_2Nnf$, $\gamma - H_2Inf$)альдегідів: $[GeCl_2(CH_3OH)(P-HCl)]$ (I), $[GeCl_2(CH_3OH)(Ns-HCl)]CH_3OH$ (II), $[Ge(Ls-HCl)_2]$ (III–V) і $[Ge(Lnf-HCl)_2] \cdot nH_2O$ (VI–VIII). Встановлено, що в усіх комплексах реалізується тридентатна координація через азометинний атом нітрогену і атоми оксигену оксизинної та окси-груп, при цьому ліганд зв'язується у вигляді гідрохлориду. Для оцінки отриманих результатів проведено теоретичний аналіз відносної стійкості та геометричних параметрів комплексів I–VIII та структур, які змодельовані на основі експериментальних даних. Проведено квантово-хімічні розрахунки полумпіричним методом PM3, а також методом DFT.

SUMMARY. The data on the composition, coordination mode and structures of Ge(IV) complexes with 2-hydroxybenz- $(H_2Ls: \alpha - H_2Ps, \beta - H_2Ns, \gamma - H_2Is)$ and 2-hydroxynaphthaldehyde- $(H_2Lnf: \alpha - H_2Pnf, \beta - H_2Nnf, \gamma - H_2Inf)$ α -, β -, γ -pyridinoylhydrazones are given: $[GeCl_2(CH_3OH)(Ps-HCl)]$ (I), $[GeCl_2(CH_3OH)(Ns-HCl)]CH_3OH$ (II), $[Ge(Ls-HCl)_2]$ (III–V) and $[Ge(Lnf-HCl)_2] \cdot nH_2O$ (VI–VIII).

In all complexes ligands is coordinated through nitrogen atoms of azomethin group and oxygens of oxazin and oxy-groups. The quantum-chemical calculation of relative stability and geometrics of complexes I–VIII and modeled on the experimental data structures by semi empirical method PM3 and DFT method has been carried out.

1. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Старикова З.А. // Журн. неорган. химии. -2005. -50, № 11. -С. 1676—1682.
2. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Старикова З.А. // Там же. -2004. -49, № 3. -С. 401—407.
3. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Марцинко Е.Э. // Координац. химия. -2004. -30, № 3. -С. 228—234.
4. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Шишкин О.В., Зубатюк Р.И. // Журн. неорган. химии. -2007. -52, № 4. -С. 486—494.
5. Hyperchem 7.5 software Hypercube Inc., 1115, NW 4th Street, Gainesville, FL 32601 USA. Trial version from <http://www.hypercube.com>.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 20.09.2008

УДК 546.34'43'654'73

С.А. Неділько, І.В. Фесич, О.Г. Дзязько, В.О. Дрозд, І.Л. Багінський

ПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗАМІЩЕНИХ КОБАЛЬТАТІВ У СИСТЕМІ Li—La—Ba—Co—O

Вивчено процеси фазоутворення в системі Li—La—Ba—Co—O. Методами ІЧ-спектроскопії та термогравіметричного аналізу встановлено, що взаємодія між оксидами відбувається дуже повільно і лише вище 800 °С спостерігається утворення складних оксидів. Йодометричним титруванням вивчено зміну окисно-відновного стану кобальту в процесі термообробки на повітрі близько 15 год при температурі 850 °С та встановлено, що зі збільшенням ступеня заміщення x ступінь окиснення кобальту зменшується. Методами рентгенофазового аналізу, електронної скануючої мікроскопії досліджено мікроструктуру та фазовий склад зразків. У концентраційному інтервалі $0 \leq x \leq 0.25$ знайдено перехід електричних властивостей: напівпровідник—метал—напівпровідник, що є наслідком неоднакового перекриття енергетичних зон у зонній структурі матеріалів при рості кількості допованого агента.

Зростання інтересу до перовскітоподібних сполук та їх заміщених аналогів пов'язано із отриманням на їх основі нових функціональних матеріалів для сучасної електроніки та техніки. Завдяки можливості широкого варіювання електричних, магнітних і каталітичних властивостей у результаті гетеровалентного заміщення La в $LaCoO_3$, складні оксиди складу $A_{1-x}B_xCoO_{3\pm\delta}$ ($A = PЗЕ$; $B = Ca, Sr, Ba$) знаходять нині все більш широке застосування [1, 2].

Стійкість до окисного середовища, висока електропровідність допованих кобальтатів рідкіснозе-

мельних елементів дозволяють застосовувати їх як електродні матеріали високотемпературних паливних елементів, катоди для CO_2 -лазерів. Висока каталітична активність цих сполук у реакціях окиснення широко використовується при створенні каталізаторів для окиснення CO у двигунах внутрішнього згорання. Відкриття в плівках складних манганітів лантану ефекту гігантського магнітоопору привело до можливості використання даного типу матеріалів для створення елементів пам'яті [3, 4].

Тверді розчини $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$ достатньо

© С.А. Неділько, І.В. Фесич, О.Г. Дзязько, В.О. Дрозд, І.Л. Багінський, 2009

добре вивчені в літературі. Так, авторами [5] встановлено, що на повітрі при 1100 °С утворюється ряд твердих розчинів $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ у концентраційному інтервалі $0 \leq x \leq 0.8$. Усі зразки з $x > 0.8$ були двофазні і на рентгенограмах поряд з рефlekсами граничного твердого розчину ($x=0.8$) спостерігались рефlekси $\text{BaCoO}_{3-\delta}$. Для зразків $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) досліджено температурні залежності електропровідності та магнітної сприйнятливості [6]. Цими ж авторами було показано, що залежність провідності від складу при кімнатній температурі має вигляд параболи із максимумом поблизу $x=0.2-0.3$. При $x=0$ та 0.1 зразки проявляють напівпровідникові властивості, при $x \geq 0.2$ досліджені сполуки є сегнетоелектриками; сполука $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$ має металічний тип провідності. Введення барію в підґратку лантану приводить до зменшення ромбічних спотворень перовскітної структури в інтервалі $0 \leq x \leq 0.5$, а вже при $x \geq 0.5$ тверді розчини мають ідеальну кубічну структуру (пр.гр. $Pm3m$).

Приймаючи до уваги чисельні літературні джерела [7, 8], ми вважаємо, що сполуки типу $\text{Li}_x\text{La}_{1-3x}\text{Ba}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.33$) можуть бути перспективними матеріалами для каталізаторів та кисневих мембран. Введення в кобальтат лантану поряд із йоном лужно-земельного металу одностороннього йона літію може сприяти більш високій розупорядкованості структури, ніж у випадку введення лише двовалентного металу, що в свою чергу пояснює утворення дефектних складних оксидів. Крім того, цікавим є дослідження впливу Li та Ba на зміну електричних властивостей зразків.

Метою даної роботи є визначення меж існування твердих розчинів у системі Li-La-Ba-Co-O, вивчення кисневої нестехіометрії та дослідження їх фізико-хімічних властивостей.

Для отримання твердих розчинів загального складу $\text{Li}_x\text{La}_{1-3x}\text{Ba}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.33$) використовували свіжо приготовані розчини нітратів лантану, кобальту, барію та полікристалічний кобальтат літію $\text{LiCoO}_{1.97}$ (кваліфікація х.ч.) промислового виробництва.

На першому етапі синтезу отримували прекурсор (сумісноосажену шихту карбонатів (СОК) лантану, кобальту та барію). Для осаження використовували 1 М розчин Na_2CO_3 (кваліфікація х.ч.). Оскільки авторами роботи [9] було встановлено, що повне осаження йонів металів розчином Na_2CO_3 досягається при мольному спів-

відношенні суми осаджуваних йонів до осаджувача $n=1.75$ в інтервалі $\text{pH} \approx 10$, ми застосували цю методику для сумісного осаження йонів металів. Одержані осади відфільтровували, промивали великою кількістю дистильованої води, потім водно-ацетоновою (1:1 за об'ємом) сумішшю та чистим ацетоном. Промивні води перевіряли методами якісного аналізу на відсутність катіонів натрію (реакція з цинк ураніацетатом). Продукти осаження висушували на повітрі впродовж 3 діб, розтирали в агатовій ступці та піддавали термічній обробці при 700 °С (12 год) — I етап та (при 800 °С, 24 год) — II етап. До отриманої суміші порошок додавали необхідну кількість $\text{LiCoO}_{1.97}$, суміш гомогенізували, пресували на таблетки при ізостатичному тиску та витримували 15 год при температурі біля 850 °С на повітрі.

Термогравіметричні дослідження шихти СОК проводились на дериватографі системи F. Paulic-G. Paulic-L. Erdey угорської фірми MOM в інтервалі температур 20—900 °С на повітрі. Маса зразків для аналізу складала 0.2—0.4 г. Швидкість нагріву — 10 град/хв; охолодження самочинне. Рентгенографічні дослідження зразків здійснювали за методом порошку на приладі Enraf-Nonius CAD-4 з графітовим монохроматором на MoK_α -випромінюванні ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$). Зразки також досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на приладі JEOL JSM-35С.

Для встановлення зміни окисно-відновного стану кобальту в зразках твердих розчинів у процесі термообробки проводили хімічний аналіз на вміст нестехіометричного кисню методом йодометричного титрування [9].

Резистивні вимірювання в інтервалі температур 300—77 К здійснювали на установці АСТН. Електричний опір визначали чотирьохконтактним методом при змінному струмі з частотою приблизно 985 Гц. Інтервал вимірюваних опорів 10^{-5} — 10^2 Ом (точність вимірювання опору $\pm(0.01+10^{-5})/R \cdot 100\%$; точність вимірювання температури ± 1 К). Зразки для резистивних вимірювань мали форму дисків діаметром $d=10$ мм та товщиною 1—2 мм.

Для оцінки впливу температурного фактору на процеси, які перебігають в шихті при термообробці, було проведено дериватографічні дослідження шихти СОК (прекурсору). Показано, що оптимальні умови синтезу сполук знаходяться в межах 800—850 °С в залежності від кількості замісника. При $T \leq 800$ °С на кривій ДТА чітко помітні три

ендотермічні мінімуми, які відповідають процесам дегідратації та розкладу сумісно осаджених гідрокарбонатів.

Слід відзначити, що всі синтезовані зразки прекурсорів є мілкодисперсними порошками чорного кольору.

За результатами рентгенодифракційного фазового аналізу РФА, одержані тверді розчини $\text{Li}_x\text{La}_{1-3x}\text{Ba}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$ мали область гомогенності в інтервалі заміщень від 0 до 0.25. Для синтезованих зразків було визначено параметри елементарної комірки. При цьому нами встановлено, що при $x \geq 0.15$ відбувається структурний фазовий перехід від орторомбічної симетрії (пр.гр. $Pmmm$) до моноклінної (пр.гр. $P2_1$), що опосередковано підтверджує суттєвий вплив вакансійного розупорядкування в аніонній підгратці.

Крім того, як показано на рис. 1, для зразків з орторомбічною структурою по мірі збільшення кількості Li^+ та Ba^{2+} відбувається монотонне змен-

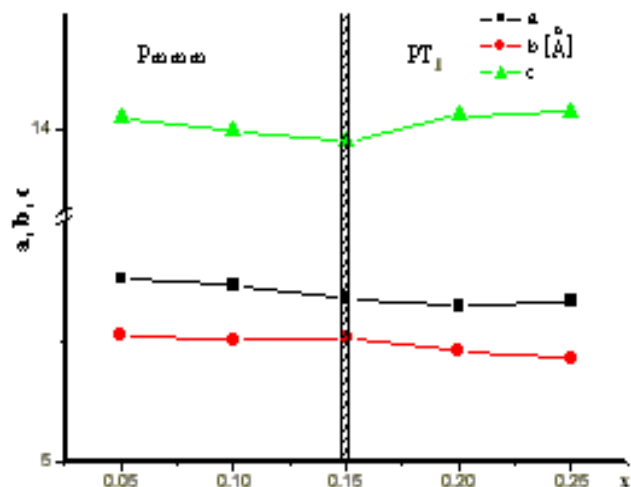


Рис. 1. Концентраційні залежності параметрів кристалічної ґратки однофазних зразків складу $\text{Li}_x\text{La}_{1-3x}\text{Ba}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.25$).

шення параметрів елементарної комірки, пов'язане з меншим сумарним йонним радіусом замісників у порівнянні з лантаном [10]. Для моноклінно спотворених зразків спостерігається протилежна картина у зміні параметрів ґраток. До того ж при збільшенні концентрації замісників параметр b зменшується. Цей факт свідчить про зростання деформації $[\text{CoO}_6]$ -октаєдрів в порівнянні з правильною ромбоєдричною структурою кобальтату лантану LaCoO_3 та відхиленню кута $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$ від 180° , як наслідок, зниженням симетрії зразків ($Pmmm \rightarrow P2_1$).

При великих значеннях ступеня заміщення утворення однофазних зразків не зафіксовано. Натомість встановлено, що в умовах синтезу відбувається термічна деструкція сполуки $\text{Li}_{0.33}\text{Ba}_{0.67}\text{CoO}_3$ на LiCoO_2 та BaCoO_2 , рефлексії яких чітко спостерігаються на рентгенодифракційній картині.

Аналіз мікроструктурних даних показав, що досліджувані часточки є структурними агломератами, розміри яких не перевищують 1 μm , в той час як розміри зерен $\text{LiCoO}_{1.97}$ становлять у середньому 4 μm . Це свідчить про незначний ступінь кристалічності утворених матеріалів (рис. 2, а). Тобто, можливо, за рахунок нетривалого термічного гартування зразків на повітрі ще не повністю завершився процес формування індивідуальних кристалітів певної геометричної форми. Крім того, завдяки методу СЕМ вдалося помітити на мікрофотографіях складного оксиду $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{2.27}$ домішкову фазу $\text{LiCoO}_{1.97}$ у вигляді зерен неправильної форми (рис. 2, б, в).

Аналіз кисневої нестехіометрії одержаних складних оксидів показав, що малі кількості замісника (Ba^{2+} та Li^+) приводять до різкого підвищення середнього ступеня окиснення кобальту, який лінійно зменшується при подальшому збільшенні кількості замісників. Значення середнього ступеня окиснення кобальту Co^{n+} від ступеня заміщення x наведені нижче.

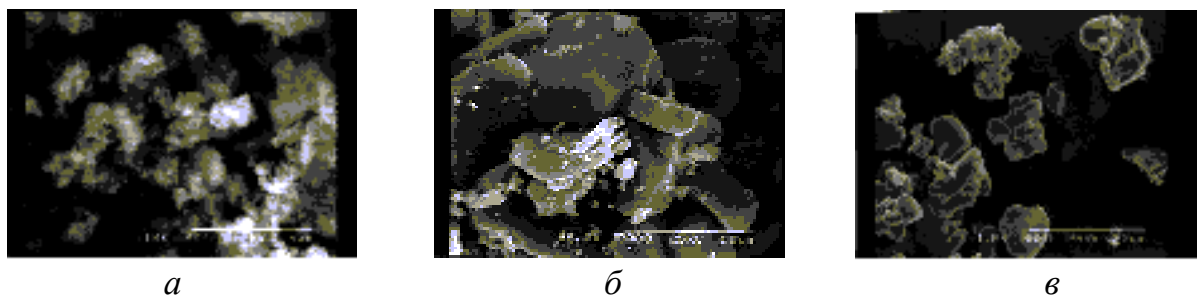


Рис. 2. Мікрофотографії зразків: а — $\text{Li}_{0.2}\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.4}\text{CoO}_{2.27}$; б — $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{2.27}$; в — $\text{LiCoO}_{1.97}$.

Co^{n+}	3.53	3.41	3.22	3.02	2.89	2.74	3.34
x	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35

Зразок з $x=0.33$ відхиляється від загальної закономірності, що пояснюється наявністю домішкових фаз, які мають більшу нестехіометрію за киснем.

Рис. 3 ілюструє чіткий перехід між напівпровідниковими ($\text{LaCoO}_{3-\delta}$), металічними ($x=0.15, 0.20$) та напівпровідниковими ($x=0.25$) властивостями оксидних матеріалів $\text{Li}_x\text{La}_{1-3x}\text{Ba}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$. Така зміна електричних властивостей може бути пов'язана з тим, що в даних сполуках заповнена електронами зона частково перекривається із зоною вільних енергетичних рівнів. І, як наслідок, рівні

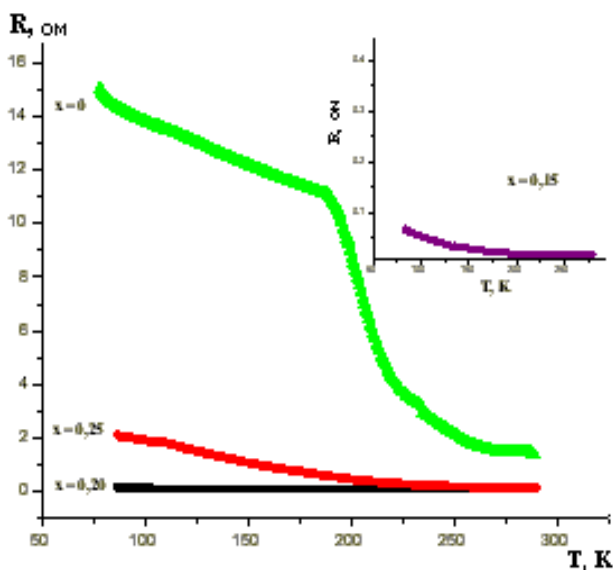


Рис. 3. Залежність опору зразків системи $\text{Li}_x\text{La}_{1-3x}\text{Ba}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$ від температури.

зони зближуються між собою, що значно полегшує подолання енергетичного бар'єру, який відповідає ширині забороненої зони ΔW . Так, для зразків з $x = 0, 0.15, 0.20, 0.25$ на основі експериментальних даних знайдені величини ширини забороненої зони. Вони становлять 0.225, 0.086, 0.096 та 0.213 eV відповідно. Тобто при малих значеннях ступеня заміщення відбувається більш ефективно перекриття зон за рахунок меншої кількості кисневих дефектів, в результаті чого кількість рівнів у зоні стає більшою, ніж кількість електронів на них, і тому стає можливим перехід електронів між близько розташованими станами в зонній структурі. При збільшенні кількості допованих

металів перехід від металічного ($x = 0.15, 0.20$) до напівпровідникового ($x = 0.25$) типу провідності обумовлений не природою йона-замісника, а, імовірно, збільшенням кисневих дефектів та додатковим вкладом електроопору домішкових фаз у загальний опір матеріалів.

Таким чином, синтезовано нові складні оксиди складу $\text{Li}_x\text{La}_{1-3x}\text{Ba}_{2x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.33$), встановлено їх стехіометричний склад та досліджено фізико-хімічні властивості. Зокрема, показано, що заміщення лантану на літій та барій приводить до зміни симетрії кристалічної ґратки сполук із орторомбічної на моноклінну. Межі існування твердих розчинів становлять $x=0-0.25$. Металічний характер провідності зразків в області гомогенності, що можливо, обумовлений ефективним перекриттям зон у зонній структурі кобальтів, вказує на можливість застосування отриманих композицій в якості компонентів катодних матеріалів та провідних шарів для мікроелектроніки та сенсорної техніки.

РЕЗЮМЕ. Исследованы процессы фазообразования в системе Li-La-Ba-Co-O . Методами ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа определено, что взаимодействие между оксидами осуществляется очень медленно и лишь выше 800°C наблюдается образование сложных оксидов. Иодометрическим титрованием исследовано изменение окислительно-восстановительного состояния кобальта в процессе термической обработки на воздухе приблизительно 15 ч при температуре 850°C и установлено, что с увеличением степени замещения x степень окисления кобальта уменьшается. Методами рентгенофазового анализа, электронной сканирующей микроскопии исследована микроструктура и фазовый состав образцов. В концентрационном интервале $0 \leq x \leq 0.25$ найден переход электрических свойств: полупроводник—металл—полупроводник, который является следствием неодинакового перекрытия энергетических зон в зонной структуре материалов при росте количества допированного агента.

SUMMARY. Processes of phase formation in the Li-La-Ba-Co-O system have been investigated. IR spectroscopy and thermogravimetric analyses indicated rather slow interaction between oxide. Formation of complex oxides is observed only at the temperature, which is higher than 800°C . A change of redox state of cobalt during thermal treatment in air atmosphere about 15 h at 850°C was researched with an iodometric titration method. Increase in substitution degree x was found to result in a decrease of cobalt oxidation degree. Microstructure and phase composition were investigated with XR analysis and scanning electron spectroscopy method. Transitions

on of electric properties of semiconductor—metal—semiconductor was found in the concentration interval of $0 \leq x \leq 0.25$. It is a result of different overlap of energy bands in energy-band structure of the materials under increase of amount of doped agent.

1. Dyer P.N., Richards R.E., Russek S.L., Taylor D.M. // Solid State Ionics. -2000. -**134**, № 1–2. -P. 21.
2. Lane J.A., Benson S.J., Waller D., Kilner J.A. // Ibid. -1999. -**121**. -P. 201.
3. Troyanchuk I., Khalyavin D., Solovykh T. // J. Phys.: Condens. Mater. -2000. -**12**. -P. 2485.
4. Cherepanov V., Aksenova T., Kiselev E., Gavrilova L.

- // Solid State Sciences. -2008. -**10**, № 4. -P. 438—443.
5. Cherepanov V.A., Gavrilova L.Ya., Petrov A.N. // Proc. the Electrochem. Soc. Inc. -Pennington, New Jersey, USA. -1997. -**97**, № 40. -P. 897—906.
 6. Patie S.B., Keer H.V., Chakvalarty D.K. // Phys. Status Solid. -1979. -**2**. -P. 681—686.
 7. Shao Z., Yang W., Cong Y. et al. // J. Membrane Science. -2000. -**172**. -P. 177.
 8. Lim K.S., Lee K.S., Han I.S. et al. // J. Korean Ceramic Society. -2001. -**38**, № 10. -P. 886.
 9. Куличенко В.А., Неділько С.А., Дзязько О.Г. // Вісн. Київ. ун-ту. -1996. -Вип. 33. -С. 130—132.
 10. Shannon R.D. // Acta Cryst. -1976. -**A32**. -P. 751—767.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 24.09.2008

УДК 541.183

Т.В. Мальцева, Е.О. Куделко, Т.В. Яценко, В.Н. Беляков

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ АМОРФНЫХ ОКСИГИДРАТОВ НА АДСОРБЦИЮ И ПОДВИЖНОСТЬ КАТИОНОВ Cu (II), Cd (II), Pb (II)

Изучено влияние введения протонодонорного ($\text{MnO}(\text{OH})_2$) и протоноакцепторного ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) компонентов в состав оксигидратов Zr (IV), Sn (IV) и Ti (IV) на адсорбцию и подвижность катионов Cu (II), Cd (II), Pb (II). Обнаружено, что увеличение ионного потенциала оксид-образующего металла оксигидратных адсорбентов приводит к повышению избирательности поглощения катионов. Найдено, что подвижность адсорбированных катионов изменяется в пределах $0.1\text{—}2.0 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а максимальные значения получены для двойных оксигидратов, содержащих $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Оксигидраты образуют широкий ряд адсорбционных материалов, обладающих как анионо-, так и катионообменными свойствами. Гелевые (аморфные) оксидные фазы по сравнению с кристаллическими характеризуются более высокими значениями равновесных и неравновесных показателей ионообменного поглощения — таких, как концентрация поверхностных групп (N_S), коэффициент распределения ионов (K_d), время полуобмена ($t_{1/2}$), коэффициент диффузии (D) [1]. Адсорбция ионов оксигидратными материалами изучается в настоящий момент достаточно интенсивно [1—3]. Однако полученные данные не систематизированы, а исследования по влиянию заряда и структурных характеристик поверхности на энергию связи оксигидратов с различными ионами практически отсутствуют. Поэтому исследование свойств поверхности оксигидратов и выявление взаимосвязи между зарядом поверхности, кислотно-основными и сорбционными свойствами

является актуальным. Наиболее интересными объектами научного исследования в данной области могут быть сложные (двойные) оксигидраты. Подтверждением этому может служить тот факт, что для двойных оксигидратов на основе оксидов Zr (IV), Sn (IV) и Ti (IV), содержащих в качестве второго компонента $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, обнаружены высокие значения подвижности адсорбированных катионов Cu (II), Cd (II), Pb (II) (до $0.5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Такие значения показывают возможность использования оксидных материалов для очистки водных растворов с применением градиента электрического потенциала [4].

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния заряда поверхности на адсорбцию и подвижность поглощенных ионов Cu (II), Cd (II), Pb (II) в двойных оксигидратах на основе оксидов ZrO_2 , SnO_2 , TiO_2 , содержащих протонодонорный ($\text{MnO}(\text{OH})_2$) либо протоноакцепторный ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) оксидный компонент. Для

© Т.В. Мальцева, Е.О. Куделко, Т.В. Яценко, В.Н. Беляков, 2009

сравнения были изучены свойства индивидуальных оксигидратов. Предполагалось, что введение протонодонорного либо протоноакцепторного компонента в оксигидратные адсорбенты приведет к перераспределению кислотно-основных свойств.

Задача настоящего исследования заключалась в изучении селективных и кинетических свойств индивидуальных и двойных оксигидратов, обладающих различными электроповерхностными характеристиками по отношению к катионам Cu (II), Cd (II), Pb (II).

Оксигидратные аморфные материалы получали (со)осаждением гидроксидов из растворов соответствующих хлоридов. Метод синтеза включал стадию гелеобразования, отмывку от избытка солей и сушку при 70 °С. Исходные соотношения вводимых компонентов при синтезе составляли 1:1 для двойных оксигидратов, содержащих $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, и 1:1, 3:1 — для содержащих $MnO(OH)_2$ (первый компонент — гидродиоксид металла). Точки нулевого заряда (ТНЗ) определяли потенциометрическим титрованием в 0.12 М растворе KNO_3 , удельную поверхность $S_{уд}$ — по методу БЭТ из изотерм адсорбции паров азота при 77 К (газомер ГХ-1).

Поверхностные характеристики оксигидратов

Оксигидрат (вносимое соотношение при синтезе)	pH ⁰	$S_{уд}, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$N_S, \text{ нм}^{-2}$	K_d			$\bar{u}_{Cu(II)} \cdot 10^{-10}, \text{ м}^2 \cdot \text{Б}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
				Cu (II)	Cd (II)	Pb (II)	
$ZrO_2 \cdot nH_2O$	6.3	53	11	15	—	114	0.6
$Zr_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ (1:1)	6.0	290	4	9	78	25	0.9
$Zr_xMn_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ (3:1)	4.7	193	8	20	—	31	0.4
$Zr_xMn_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ (1:1)	5.2	290	3	14	24	24	< 0.1
$TiO_2 \cdot nH_2O$	5.6	198	11	271	5590	18150	1.3
$Ti_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ (1:1)	5.8	227	5	11	—	13	1.6
$Ti_xMn_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ (3:1)	4.0	240	7	23	—	35	0.7
$Ti_xMn_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ (1:1)	4.2	278	3	35	39	46	0.1
$Al_2O_3 \cdot nH_2O$	6.9	98	8	14	—	87	0.8
$Al_xMn_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ (3:1)	5.1	152	8	43	—	74	0.9
$Al_xMn_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ (1:1)	5.2	170	12	25	—	82	0.7
$SnO_2 \cdot nH_2O$	3.7	84	6	23	52	78	0.2
$Sn_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ (1:1)	6.4	224	6	10	—	13	1.9
$Sn_xMn_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ (3:1)	3.6	170	8	19	—	27	0.2
$Sn_xMn_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ (1:1)	3.2	165	3	24	51	47	< 0.1
$MnO_2 \cdot nH_2O$	2.7	78	8	22	92	35	0.2

Сорбционные свойства оксигидратов изучали в водных растворах KNO_3 , $CuCl_2$, $CdCl_2$ и $Pb(NO_3)_2$. Анализ содержания ионов Cd (II), Pb (II) в растворах проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии, а ионов Cu (II) — спектрофотометрическим методом ($\lambda = 812 \text{ нм}$). Концентрацию поверхностных OH-групп рассчитывали по максимуму адсорбции катионов с учетом стехиометрии обмена ионов гидроксония.

Кинетические свойства сорбционных материалов оценивали по времени полуобмена $t_{0.5}$ ионов Cu (II) при сорбции из 0.05 М растворов $CuCl_2$. Выбор концентрации раствора был обусловлен тем, что лимитирующей стадией сорбции в этих условиях является внутридиффузионная кинетика [5]. Коэффициенты диффузии D рассчитывали по уравнению:

$$D = 0.03 \frac{d^3}{4t_{0.5}}, \quad (1)$$

где $t_{0.5}$ — время полуобмена, с; d — эффективный диаметр частиц оксигидрата.

По данным кинетических экспериментов с использованием уравнения Нернста–Эйнштейна были рассчитаны значения подвижности $\bar{u}$ адсорбированных ионов Cu (II).

Результаты исследований структурно-химических свойств поверхности оксигидратов представлены в таблице — значения точек нулевого заряда, величины удельной поверхности, концентрации обменных групп, коэффициенты распределения различных ионов и значения подвижности адсорбированных ионов Cu (II) $\bar{u}_{Cu(II)}$. Анализ данных таблицы показывает, что исследованные материалы можно рассматривать как амфолиты ($ZrO_2 \cdot nH_2O$, $Zr_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$, $TiO_2 \cdot nH_2O$, $Ti_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$, $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, $Sn_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$), так и неорганические катиониты (остальные оксигидраты), значение ТНЗ которых ниже 5.5. По данным термогравиметрии, содержание конституционной воды в двойных оксигидратах составило 15–30 % для содержащих $MnO(OH)_2$ и 30–40 %

— для содержащих $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

При анализе ФТ-ИК-спектров материалов выявлены полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп в области 3400 см^{-1} и полоса поглощения деформационных колебаний —OH -групп молекул H_2O в области 1640 см^{-1} .

Значения точек нулевого заряда индивидуальных оксигидратов несколько смещены в область нейтральных значений pH по сравнению с известными из литературы значениями для кристаллических оксидов, что может быть связано с влиянием конституционной воды.

По данным химического анализа, содержание Mn в двойных оксигидратах составляет 10—20 % для выбранного при синтезе соотношения 1:1 и до 40 % — для соотношения Me : Mn = 3:1. Содержание Al в двойных оксигидратах изменяется в пределах 30—50 %.

При введении диоксида марганца в качестве второго компонента наибольшее изменение в значении ТНЗ наблюдалось для амфолитов (ZrO_2 , TiO_2), тогда как для катионообменного оксигидрата SnO_2 значение точки нулевого заряда практически не изменилось. Увеличение количества протонодонорного компонента MnO_2 в двойных оксигидратах не приводит, как ожидалось, к смещению ТНЗ в область более низких значений, что может быть связано с повышением доли микропор в образцах и снижением зарядового механизма поглощения. Двойные оксигидраты, содержащие протоноакцепторный компонент $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, характеризуются близкими значениями ТНЗ (6.0—6.2), только у двойных оксигидратов состава $\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1:1, 1:3) ТНЗ смещена в область более низких значений и составляет соответственно 5.2 и 5.1. В целом перераспределение кислотно-основных свойств в двойных оксигидратах соответствует 0.3—2.7 pH.

Полученные значения удельной поверхности позволяют сделать вывод о том, что двойные оксигидраты имеют большие значения $S_{\text{уд}}$ по сравнению с индивидуальными. Следует заметить, что при значениях $S_{\text{уд}}$ более $250 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ наблюдается снижение концентрации поверхностных гидроксильных групп (3 группы на 1 нм^2). Значения коэффициентов распределения катионов в большинстве случаев не превышают $10^2 \text{ г-экв} \cdot \text{см}^{-3}$. Полученные высокие значения K_d для TiO_2 указывают на высокую селективность взаимодействия с изучаемыми катионами.

По величине подвижности адсорбированных

ионов изученные материалы можно разделить на четыре группы. Первая состоит из оксигидратов, подвижность ионов в которых не превышает $0.1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Это двойные оксигидраты Zr (IV), Sn (IV) и Ti (IV), содержащие диоксид марганца и синтезированные в соотношении 1:1. Для этих материалов характерны высокие величины удельной поверхности (свыше $250 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и низкие концентрации поверхностных адсорбционных групп (3). Низкая концентрация поверхностных групп указывает на наличие пор, радиус которых не превышает 0.3—0.5 нм [6]. Подтверждением этому могут быть низкие значения коэффициентов распределения ионов Cu (II), Cd (II), Pb (II).

Вторую группу образуют катионообменные оксигидраты (значения ТНЗ 2.7—3.6), для которых наблюдаются высокие коэффициенты стехиометрии обмена катионов: $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — 1.2, $\text{MnO}(\text{OH})_2$ — 1.5, $\text{Sn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3:1) — 0.6, а их кинетические характеристики (подвижность) также не очень высоки — до $0.2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

К третьей группе можно отнести индивидуальные оксигидраты $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и двойные, содержащие $\text{MnO}(\text{OH})_2$, синтезированные при соотношении Me : Mn = 3:1. Величина подвижности адсорбированных ионов для этих материалов находится в диапазоне $0.2—0.9 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а коэффициент стехиометрии обмена близок к 0.

Для четвертой группы характерны высокие ($1.0—2.0 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) значения подвижности ионов. Она состоит из двойных оксидов, содержащих $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. К ней также можно отнести и индивидуальный TiO_2 . Таким образом, можно сделать вывод о том, что при введении $\text{MnO}(\text{OH})_2$ в количестве до 25 % синтезированные материалы характеризуются максимальными значениями подвижности адсорбированных катионов, обладая при этом достаточно высокой селективностью. Увеличение количества вводимого $\text{MnO}(\text{OH})_2$ до 50 % ухудшает кинетические свойства двойных оксигидратов. Двойные оксигидраты, содержащие $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, характеризуются высокими значениями подвижности адсорбированных катионов. При этом можно полагать, что при адсорбции анионов высокие значения подвижности анионов также сохраняются, поскольку они обусловлены внешнесферным характером образующихся на поверхности комплексов.

Значения подвижности катионов Cd (II), Pb (II), адсорбированных оксигидратными адсор-

бентами, были также рассчитаны. Оказалось, что они несколько ниже, чем катионов Cu (II) (не более чем на 40 %).

При адсорбции катионов Cu (II), Cd (II), Pb (II) амфолитами высока вероятность их гидролиза в сорбированном виде на поверхности [1]. Поверхностные гидролизные формы благодаря внешнесферному характеру образующихся комплексов могут обладать сравнительно высокой подвижностью. Очевидно, что для ионов Cu (II), для которых pH гидролиза ниже, чем для Cd (II) и Pb (II), содержание гидролизных форм в одних и тех же экспериментальных условиях будет выше.

Наиболее высокая подвижность адсорбированных катионов наблюдается в индивидуальных амфолитах и в амфолитах, содержащих $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Это можно объяснить наличием достаточно большого количества протонакцепторных поверхностных групп и высоким содержанием конституционной воды (до 40 %).

Теоретическим показателем электростатической селективности поглощения можно считать отношение коэффициента распределения ионов к максимальной величине адсорбции, как степень реализации величины полного заряда поверхности при одной и той же равновесной concentra-

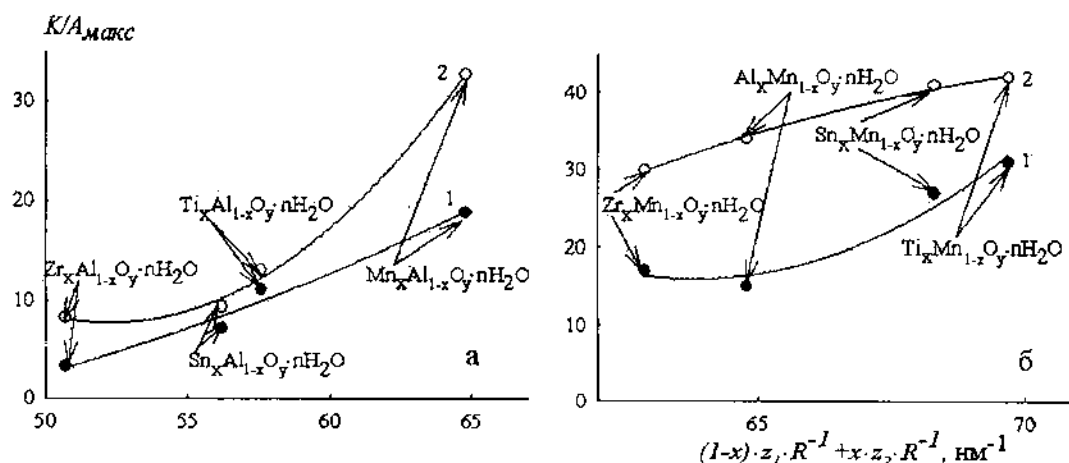


Рис. 1. Зависимости отношения коэффициента распределения ионов к максимальному поглощению от ионного потенциала оксид-образующего металла для оксигидратов $\text{Me}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (a) и $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1:1) (б): 1 — ионы Cu (II); 2 — ионы Pb (II).

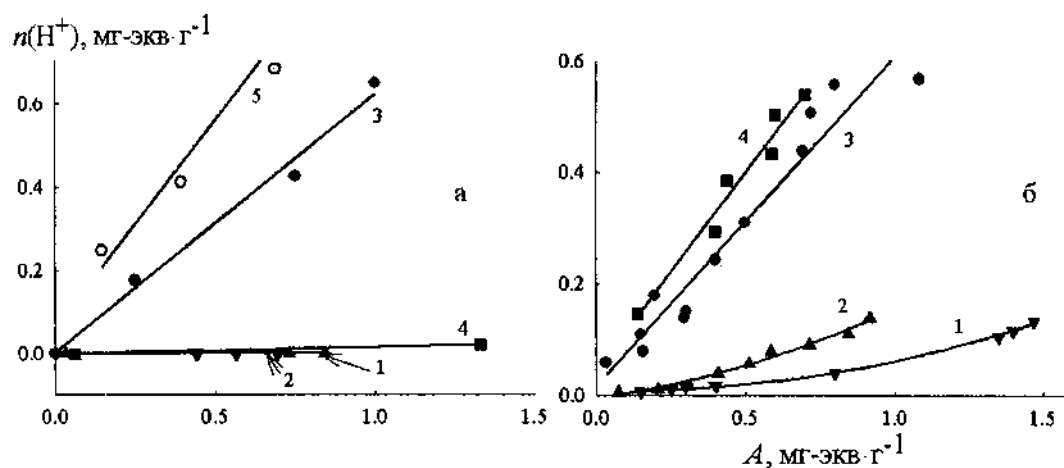


Рис. 2. Зависимости удельного количества выделившихся в раствор ионов H_3O^+ от количества адсорбированных ионов Cu (II) оксигидратами $\text{Me}_x\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (a), $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1:1) (б), где Me: 1 — $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 2 — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 3 — $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 4 — $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 5 — $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

ции в растворе. На рис. 1 представлены зависимости этого отношения от ионного потенциала [7], рассчитанного для двойных оксигидратов, содержащих как протоноакцепторные, так и протонодонорные компоненты. Видно, что в обоих случаях увеличение ионного потенциала приводит к росту избирательности поглощения катионов.

На рис. 2 показаны зависимости удельного количества выделившихся в раствор ионов гидроксония от количества адсорбированных ионов Cu (II) как индивидуальными оксигидратами (а), так и двойными (б), в состав которых при синтезе был введен протонодонорный оксид $MnO(OH)_2$ в соотношении 1:1. Следует заметить, что среди индивидуальных оксигидратов только $SnO \cdot nH_2O$ обладает катионообменными свойствами (коэффициент стехиометрии обмена близок к 1). Для двойных оксигидратов, содержащих $MnO(OH)_2$, катионообменные свойства также являются преобладающими. Для оксигидратов, содержащих $MnO(OH)_2$ в небольшом количестве, и для оксигидратов, содержащих $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, коэффициент обмена иона гидроксония близок к нулю, максимальное значение — 0.3 у $Sn_x \cdot Mn_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ (3:1). Таким образом, у всех групп изучаемых оксигидратных адсорбентов доля анионообменных центров достаточно высока.

В результате проведенного исследования можно сделать вывод о том, что, сочетая в себе различные кислотно-основные свойства, двойные оксигидратные сорбенты на основе металлов III—IV групп являются перспективными для решения задач, связанных с очисткой воды. Изученные оксигидратные материалы, обладая развитой удельной поверхностью, могут применяться в качестве селективных адсорбентов с целью извлечения примесей из водных растворов. Высокоселективный индивидуальный оксигидрат титана может быть использован для извлечения тяжелых металлов из разбавленных растворов. Обладая свойством проводимости и высокими значениями подвижности ионов, при наложении электрического поля двойные оксигидраты на основе $Al_2O_3 \cdot$

nH_2O и оксигидратов металлов Zr, Sn, Ti могут быть эффективны в электродеионизационных схемах очистки воды.

Выражаем благодарность кандидату химических наук А.В. Пальчику за помощь в синтезе оксигидратов.

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив введення протонодонорного ($MnO(OH)_2$) та протоноакцепторного ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$) компонентів у склад оксигідратів Zr (IV), Sn (IV) і Ti (IV) на адсорбцію та рухливість катіонів Cu (II), Cd (II), Pb (II). Виявлено, що збільшення йонного потенціалу оксидуючого металу оксигідратних адсорбентів приводить до зростання селективності поглинання катіонів. Знайдено, що рухливість адсорбованих катіонів змінюється у діапазоні $0.1—2.0 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а максимальні значення розраховано для подвійних оксигідратів, що містять компонент $Al_2O_3 \cdot nH_2O$.

SUMMARY. It was studied the influences of addition of protonodonor ($MnO(OH)_2$) and protonoacceptor ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$) components on adsorption and mobility of ions Cu (II), Cd (II), Pb (II) into composite (hydr)oxides of Zr (IV), Sn (IV) and Ti (IV). It was found that increasing in ionic potential of forming metal of oxides bring to selectivity's rising. It was found that the mobility of adsorbed ions in (hydr)oxides changes within the limits of $0.1—2.0 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. And the highest value of the mobility of adsorbed ions in (hydr)oxides were found in double composites based on $Al_2O_3 \cdot nH_2O$.

1. Hingston F.J. // Ann Arbor Science. -1981. -P. 51—90.
2. Печенюк С.И. // Усп. химии. -1992. -**61**, вып. 4. -С. 711—733.
3. Criscenti L.J., Sverjensky D.A. // Amer. J. Sci. -1999. -**299**. -P. 828—899.
4. Куделко Е. О., Пальчик А.В., Мальцева Т.В. // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 1. -С. 67—69.
5. Гельферих Ф. Иониты и ионный обмен. -М.: Изд-во иностр. лит., 1962. -С. 490.
6. Janusz W. Problemy wyznaczania stałych rownowag termodynamicznych. -Lublin: Uniwersytet Marii Curie-Sklodowskiej, 2000. -P. 257.
7. Koivula R. Acad. Diss. -Helsinki, 2003.
8. Grahame D.C., Parsons R. // J. Amer. Chem. Soc. -1961. -**83**, № 6. -P. 1291—1296.

Е.В. Зиновик, В.В. Приседский, Е.М. Максимова, И.А. Наухацкий, М.Б. Стругацкий
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ
В СИСТЕМЕ Ni—Mn—Fe—O

Впервые во всей концентрационной области системы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—NiFe}_2\text{O}_4\text{—Ni}_2\text{MnO}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4$ синтезированы обжигом на воздухе и в кислороде твердые растворы со структурой шпинели. Определены параметр кристаллической решетки a , точка Кюри T_c , магнитный момент насыщения μ при 0 К. С помощью ранее разработанного метода рассчитаны энергии Гиббса реакций окисдных (ионных) превращений и зависимости a , T_c , μ от состава, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными. Подтверждена корректность, рациональность и перспективность метода.

Твердые растворы со структурой шпинели применяют при синтезе материалов с функциональными свойствами. Однако более широкому их использованию при разработке новых материалов препятствует отсутствие аналитических зависимостей состав—свойство в многокомпонентных системах, что связано с высокой трудоемкостью их получения традиционными методами. Поэтому нами [1] предложен рациональный метод получения таких зависимостей. В настоящей работе поставлена задача проверить корректность этого метода при исследовании шпинельных твердых растворов в системе Ni—Mn—Fe—O, для которых указанные зависимости отсутствуют.

Шихту готовили по керамической технологии [2] путем смешивания и помола оксидов Fe_2O_3 , NiO, MnO_2 квалификации ч.д.а., предварительного обжига на воздухе при 1070 К в течение 8 ч и повторного помола и обжига при тех же условиях. Из шихты прессовали таблетки. Образцы, предназначенные для обжига в кислороде, во избежание нежелательного перехода $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$, формовали из исходной смеси оксидов без предварительного обжига. Состав, условия синтеза шпинельных твердых растворов, а также результаты фазового анализа образцов после окончательного обжига приведены в табл. 1. Для образца 7 данные взяты из работы [3]. По

мере увеличения концентрации Fe_3O_4 или MnFe_2O_4 температуру обжига повышали. Синтез растворов проводили на воздухе, а с большим содержанием Ni_2MnO_4 (табл. 1, образцы 12–15) — в кислороде при давлении, равном 1 атм ($1.01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$). Продолжительность выдержки во всех случаях составляла 20 ч. Образцы, синтезируемые на воздухе, закалывали посредством бы-

Т а б л и ц а 1

Состав и условия синтеза шпинельных оксидов в системе Ni—Mn—Fe—O

Образец	Система	Состав (x)	Атмосфера	T (обжига и закалки), К	Фазовый состав образца *
1	$(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x}$	0.15	Воздух	1670	S
2		0.25	”	1620	S
3		0.33	”	1520	S
4		0.50	”	1470	S
5		0.60	”	1370	S
6		0.80	”	1200	S
7		1.0	”	1085	S [3]
8	$(\text{Ni}_2\text{MnO}_4)_x(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$	0	”	1520	S
9		0.25	”	1470	S
10		0.33	”	1420	S
11		0.50	”	1270	S
12		0.60	O ₂	1020,	S
13		0.65	”	Медленное	S
14		0.85	”	охлаждение	S + F
15	$(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{0.25}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.25} \cdot (\text{NiFe}_2\text{O}_4)_{0.25}(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{0.25}$	1.0	”		S + F
16			Воздух	1370	S

* S — шпинельная фаза, F — фаза другой структуры.

трого перемещения их при температуре обжига в холодную воду.

Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов исследовали на аппарате ДРОН-3 методом порошков в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Монохроматором служил кристаллографит. Съемку проводили с использованием внутреннего и внешнего стандартов. Ошибка определения параметра кристаллической решетки a находилась в пределах ± 0.0003 нм. Методы определения молекулярного магнитного момента насыщения μ и точки Кюри T_c описаны нами в работах [4, 5]. Погрешность измерения μ не превышала 3 %, а T_c — ± 2 К.

Из табл. 1 видно, что все образцы, за исключением 14, 15, состоят из шпинельной фазы*. Образцы 14, 15 являются двухфазными, что, по-видимому, связано с недостаточным давлением кислорода в атмосфере обжига. Зависимости a , T_c , μ от состава однофазных растворов представлены на рис. 1, 2. Они имеют сложный характер. Найдем их с помощью термодинамического подхода [1], используя лишь справочные данные по свойствам химических соединений. Для этого в соответствии с работой [1] на рис. 3 нанесены все формаль-

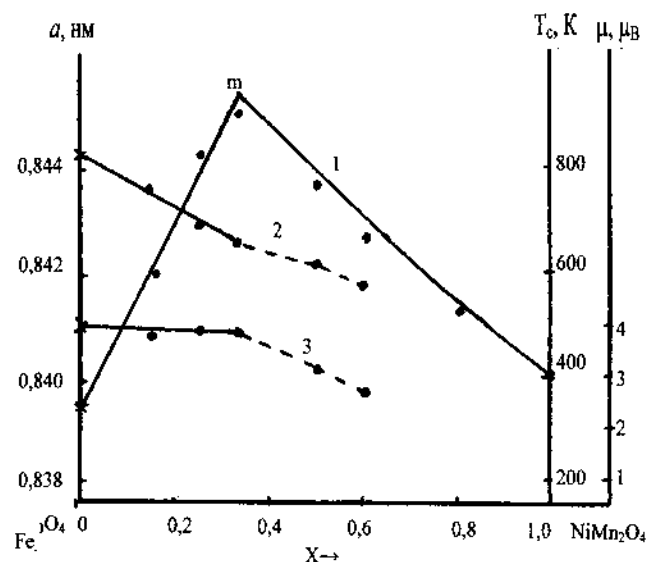


Рис. 1. Зависимость параметра кристаллической решетки a (1), точки Кюри T_c (2) и магнитного момента насыщения при 0 К (3) от состава твердых растворов $(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x}$. Точки — эксперимент (x — данные [6, 7]), пунктирные линии — экспериментальные зависимости, сплошные — расчет.

* Правильность заключения об однородном состоянии образцов по данным рентгенофазового анализа проверена и подтверждена исследованиями на электронном микроскопе образцов 4, 11 (табл. 1).

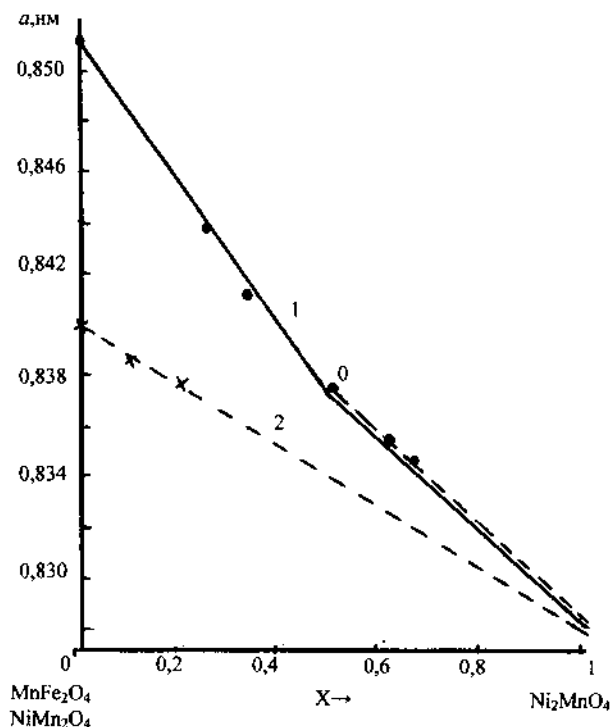


Рис. 2. Зависимость параметра кристаллической решетки a от состава твердых растворов: 1 — $(\text{Ni}_2\text{MnO}_4)_x(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$; 2 — $(\text{Ni}_2\text{MnO}_4)_x(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{1-x}$. Точки — эксперимент (x — данные [3]), пунктирные линии — экспериментальные зависимости и их экстраполяция, сплошные — расчет.

но возможные в системе Ni—Mn—Fe—O моношпинели. При этом исходили из валентностей и их сочетаний, проявляемых металлами в шпинельной структуре, а также общей формулы шпинели — M_3O_4 (M — металлы разных валентностей и природы) и электронейтральности [1].

Далее согласно данным [1] устанавливали, какие из моношпинелей являются химическими соединениями.

Оксиды $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$, $\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3)$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$, $\text{Ni}_2\text{MnO}_4(2\text{NiO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3)$ являются соединениями, так как их свойства или ионный состав нельзя непрерывно перевести в свойство или ионный состав их составных частей изменением состава (критерии соединения [8—10]), поскольку последние имеют другую структуру и переход к ним сопровождается прерывностью фазового состава.

Шпинели NiMn_2O_4 , MnFe_2O_4 , FeMn_2O_4 располагаются внутри шпинельных систем (рис. 3), поэтому их свойства можно непрерывно перевести в свойства составляющих изоструктурных оксидов. Прерывность возможна в ионном составе

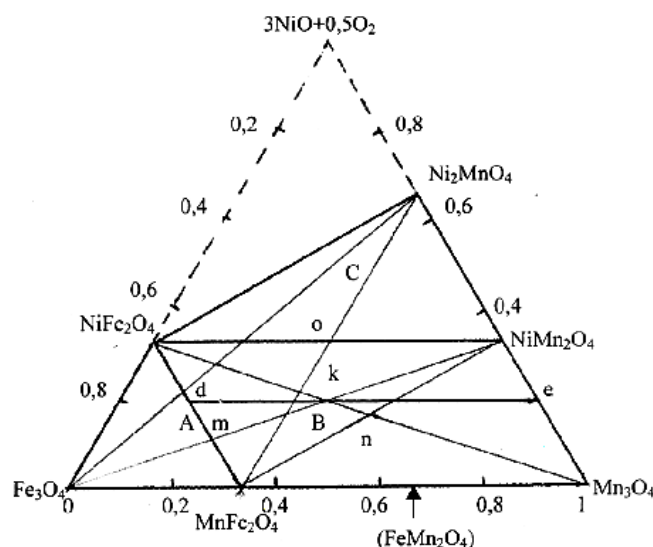


Рис. 3. Химические соединения и область твердых растворов со структурой шпинели в системе Ni—Mn—Fe—O.

[7, 8, 10]. Однако однозначное определение его представляет проблему, поэтому решим ее, как в работе [1], через энергию Гиббса реакций оксидных (ионных) превращений, которую будем находить по уравнению:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta S_{298}^0 T. \quad (1)$$

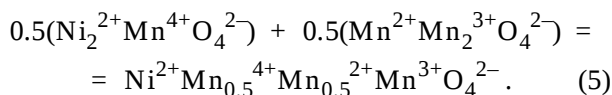
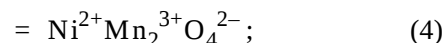
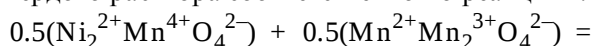
Изменения энтальпии и энтропии вычисляли по уравнениям:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum(n_i \Delta H_{i,298}^0)_{\text{кон}} - \sum(n_i \Delta H_{i,298}^0)_{\text{нач}}; \quad (2)$$

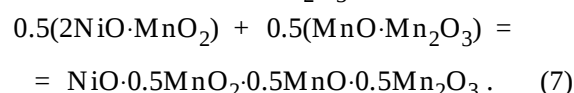
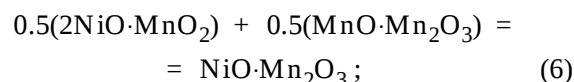
$$\Delta S_{298}^0 = \sum(n_i S_{i,298}^0)_{\text{кон}} - \sum(n_i S_{i,298}^0)_{\text{нач}}, \quad (3)$$

где n_i , $\Delta H_{i,298}^0$, $S_{i,298}^0$ — соответственно стехиометрические коэффициенты, стандартные энтальпии и энтропии образования начальных и конечных веществ реакций; T — температура, К. Использовали данные работы [11]. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

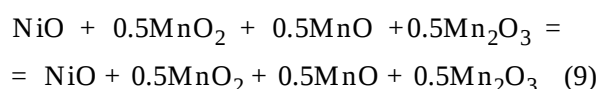
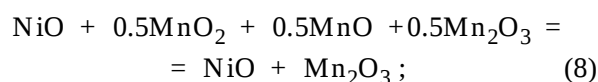
В системе Ni_2MnO_4 — Mn_3O_4 (рис. 3) возможно образование химического соединения или твердого раствора соответственно по реакциям:



Выразим члены уравнений (4), (5) через простые оксиды:

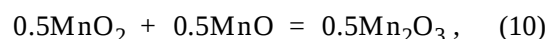


Видно, что уравнения (5), (7) описывают процесс образования шпинели без изменения ионного состава, а уравнения (4), (6) — с изменением. Влияние нестехиометрии на ионный состав сравнительно мало, поэтому не учитывалось. Общая составляющая — смешение оксидов — практически равноценна [1], опустим ее, записав члены реакции в виде свободных оксидов:



и будем сравнивать реакции по второй составляющей — изменению ионного (оксидного) состава — через ΔG_T^0 .

Уравнение (8) после сокращения имеет вид:



$$a \quad \Delta H_{298}^0 = -0.5 \cdot 957.5 + 0.5 \cdot 521 + \\ + 0.5 \cdot 385.1 = -25.6 \text{ кДж},$$

$$\Delta S_T^0 = 0.5 \cdot 0.110 - 0.5 \cdot 0.053 - 0.5 \cdot 0.062 =$$

Т а б л и ц а 2

Изменение энергии Гиббса реакций оксидных (ионных) превращений в расчете на образование шпинельных оксидов в количестве 1 моль

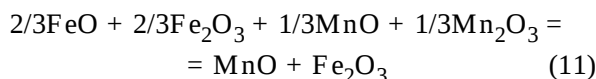
Уравнение	ΔG_T^0 , кДж/моль	Уравнение	ΔG_T^0 , кДж/моль
(8)	$-25.6 + 0.002T$	(13)	$35.0 - 0.007T$
(9)	0	(15)	$-35.0 + 0.007T$
(11)	$-35.0 + 0.007T$	(18)	$-25.6 + 0.002T$
(12)	0	(21)	0

$$= -0.002 \text{ кДж/град}, \Delta G_T^0 = -25.6 + 0.002T.$$

Видно, что знак ΔG_T^0 в пределах применяемых температур (табл. 1) определяется знаком ΔH_{298}^0 . Следовательно, оксидные превращения по уравнению (8) и соответствующие им ионные — $\text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+} \rightarrow 2\text{Mn}^{3+}$ — энергетически подтверждаются. Смешение NiO , Mn_2O_3 приводит к образованию химического соединения $\text{Ni}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$.

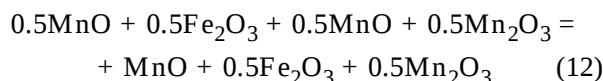
Для уравнения (9) $\Delta G_T^0 = 0$, что свидетельствует об отсутствии оксидных (ионных) превращений при формировании твердого раствора.

Аналогичным образом было установлено, что MnFe_2O_4 является химическим соединением, образованию которого соответствуют оксидные превращения (ионные — $\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$) по реакции:

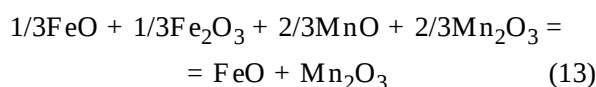


с $\Delta G_T^0 < 0$ (табл. 2).

Составу FeMn_2O_4 отвечает твердый раствор, который формируется согласно уравнению:



с $\Delta G_T^0 = 0$. Это подтверждается и тем обстоятельством, что предполагаемому химическому соединению с оксидным превращением (ионным — $\text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$) по реакции:



отвечает $\Delta G_T^0 > 0$ (табл. 2).

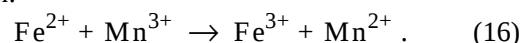
Далее [1], на рис. 3 между всеми химическими соединениями проведем прямые линии и в характерных точках их пересечения (*m*, *o*, *n*) найдем линии, на которых происходит изменение ионного состава (соединений) и которые разбивают область растворов на участки с аддитивными зависимостями свойств от состава. Поскольку эти точки одновременно принадлежат двум пересекающимся системам, то с помощью этих систем можно выразить их составы. Так, состав в точке *m* можно записать уравнением:

$$(\text{Ni}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4^{2-})_x(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4)_{1-x} = (\text{MnFe}_2\text{O}_4)_y(\text{NiFe}_2\text{O}_4)_{1-y} \quad (x=1/3, y=2/3), \quad (14)$$

или в виде несмешивающихся оксидов:

$$1/3(\text{NiO} + \text{Mn}_2\text{O}_3) + 2/3(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 2/3(\text{MnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + 1/3(\text{NiO} + \text{Fe}_2\text{O}_3). \quad (15)$$

Выражение ΔG_T^0 (табл. 2) свидетельствует о том, что реакция (15) протекает слева направо, поэтому состав в точке *m* представляет собой твердый раствор MnFe_2O_4 с NiFe_2O_4 , а не NiMn_2O_4 с Fe_3O_4 . Формирование этих соединений как компонентов раствора является следствием ионного превращения:



При движении от системы MnFe_2O_4 — NiFe_2O_4 к Fe_3O_4 (рис. 3) это соединение оказывается в избытке и раствор становится трехкомпонентным (MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , Fe_3O_4). Следовательно, эта система отсекает от концентрационной области участок (треугольник) А (рис. 3), в пределах которого компонентами, определяющими свойства растворов, являются соединения, расположенные в его вершинах.

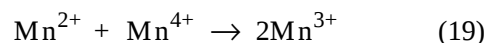
Состав в точке *o* выразим уравнением:

$$(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_x(\text{Ni}_2\text{MnO}_4)_{1-x} = (\text{NiFe}_2\text{O}_4)_y(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{1-y}, \quad (17)$$

где $x=y=0.5$, или соответствующим ему уравнением:

$$0.5(\text{MnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + 0.5(2\text{NiO} + \text{Mn}_2\text{O}_3) = 0.5(\text{NiO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + 0.5(\text{NiO} + \text{Mn}_2\text{O}_3). \quad (18)$$

Выражения ΔG_T^0 (табл. 2) свидетельствуют о том, что в точке *o* (а также и в системе NiFe_2O_4 — NiMn_2O_4) происходит превращение ионов:



с образованием химических соединений NiFe_2O_4 , NiMn_2O_4 в качестве компонентов твердого раствора $(\text{NiFe}_2\text{O}_4)_y(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{1-y}$.

По мере движения от этой системы к Ni_2MnO_4 раствор обогащается этим соединением и становится трехкомпонентным (NiFe_2O_4 , NiMn_2O_4 , Ni_2MnO_4). В результате система (линия) NiFe_2O_4 — NiMn_2O_4 отсекает от концентрационной области треугольник шпинельных растворов С (рис. 3), компонентами которых являются соединения, расположенные в его вершинах.

В оставшемся четырехугольнике растворов интерес представляет только точка *n* (рис. 3). Выразим ее состав с помощью пересекающихся в ней систем уравнением:

$$\begin{aligned} & (\text{MnFe}_2\text{O}_4)_x(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{1-x} = \\ & = (\text{NiFe}_2\text{O}_4)_y(\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4)_{1-y}, \quad (20) \end{aligned}$$

где $x=y=0.5$, или по аналогии с уравнениями (4), (8) выражением:

$$\begin{aligned} & 0.5(\text{MnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + 0.5(\text{NiO} + \text{Mn}_2\text{O}_3) = \\ & = 0.5(\text{NiO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + 0.5(\text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3). \quad (21) \end{aligned}$$

Вычисленное $\Delta G_T^0=0$ свидетельствует об отсутствии ионного превращения и о том, что уравнения (20), (21) описывают равновесие. Тогда компонентами твердых растворов четырехугольника В (рис. 3) являются четыре соединения, расположенные в его вершинах.

Таким образом, согласно термодинамическому подходу [1], структурно нечувствительные свойства твердых растворов участков А, В, С можно рассчитать по правилу аддитивности, исходя из соответствующих свойств соединений, расположенных в их вершинах. Корректность такого вывода оценим с помощью экспериментальных данных.

На рис. 1 представлены значения a , T_c , μ в системе $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—NiMn}_2\text{O}_4$, которая проходит через участки растворов А ($0 \leq x \leq 0.333$), В ($0.333 \leq x \leq 1.0$) (рис. 3). В соответствии с полученными выше результатами выразим составы твердых растворов в участке А с помощью трех, а в участке В — четырех компонентов. Так, в интервале $0 \leq x \leq 0.333$:

$$\begin{aligned} & (\text{NiMn}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x} = \\ & = (\text{NiFe}_2\text{O}_4)_x(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{2x}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-3x}. \quad (22) \end{aligned}$$

Применяя для правой части (22) правило аддитивности и используя значения a , T_c , μ для Fe_3O_4 [6, 7], NiFe_2O_4 , MnFe_2O_4 [12], находим:

$$a, \text{ нм} = 0.8394 + 0.0181x; \quad (23)$$

$$T_c, \text{ К} = 840 - 545x; \quad (24)$$

$$\mu, \mu_B = 4.00 - 0.30x. \quad (25)$$

Из рис. 1 видно, что рассчитанные по уравнениям (23)—(25) зависимости $a(x)$, $T_c(x)$, $\mu(x)$ (сплошные линии) хорошо согласуются с экспериментальными данными (точки).

В интервале $0.333 \leq x \leq 1.0$ растворы четырехкомпонентные, поэтому аналитически их составы установить не удастся. Найдем их графически [7]. Для определения состава, например, в точке К (рис. 3) проведем через нее прямую $d\text{—}e$, параллельную линиям $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{—NiMn}_2\text{O}_4$.

Из геометрического построения мольные доли соединений в точках d , k , e равны соответствующим долям длины противоположных концентрационных отрезков, на которые эти точки делят системы. Так, точка d делит систему $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{—MnFe}_2\text{O}_4$ на отрезки $d\text{—MnFe}_2\text{O}_4$, $d\text{—NiFe}_2\text{O}_4$, длины которых по отношению к их суммарной длине составляют соответственно 0.6 и 0.4. Следовательно, точке d отвечает состав $(\text{NiFe}_2\text{O}_4)_{0.6}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.4}$, а точке e — $(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{0.6}(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{0.4}$ (условие параллельности противоположных сторон четырехугольника). Тогда состав в точке k можно записать через составы растворов в точках d , e и доли длин отрезков $d\text{—}k$, $k\text{—}e$, которые равны соответственно 0.4 и 0.6:

$$\begin{aligned} & [(\text{NiFe}_2\text{O}_4)_{0.6}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.4}]_{0.6}[(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{0.6} \\ & (\text{Mn}_3\text{O}_4)_{0.4}]_{0.4}. \quad (26) \end{aligned}$$

После раскрытия квадратных скобок получаем окончательный состав:

$$\begin{aligned} & (\text{NiFe}_2\text{O}_4)_{0.36}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.24} \\ & (\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{0.24}(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{0.16}. \quad (27) \end{aligned}$$

Далее, из равенства для состава в точке К (рис. 3):

$$\begin{aligned} & (\text{NiMn}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x} = (\text{NiFe}_2\text{O}_4)_{0.36}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.24} \\ & (\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{0.24}(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{0.16} \quad (28) \end{aligned}$$

находим $x=0.6$. С учетом (28) рассчитаем a для $(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{0.6}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.4}$ (рис. 1, k), исходя из значений a [12] соединений — компонентов раствора:

$$\begin{aligned} a, \text{ нм} & = 0.8341 \cdot 0.36 + 0.8511 \cdot 0.24 + \\ & + 0.8399 \cdot 0.24 + 0.8558 \cdot 0.16 = 0.8430. \end{aligned}$$

Полученная таким образом зависимость $a(x)$ (рис. 1, линия) хорошо согласуется с экспериментом (точки). Отсутствие справочных данных для NiMn_2O_4 , Mn_3O_4 не позволило рассчитать зависимости $T_c(x)$, $\mu(x)$.

Система $(\text{Ni}_2\text{MnO}_4)_x(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$ пересекает участки твердых растворов В, С (рис. 2, 3) соответственно с четырьмя ($0 \leq x \leq 0.5$) и тремя ($0.5 \leq x \leq 1.0$) шпинельными компонентами (соединениями). Зависимость $a(x)$ в интервале $0 \leq x \leq 0.5$ получали с помощью геометрических построений (описано выше) и расчетов по правилу аддитивности с учетом значений параметра кристаллической решетки: MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , NiMn_2O_4 , Mn_3O_4 . Из рис. 2 видно хорошее согласие рассчи-

танных и экспериментальных данных. Такое же согласие ($a_p=0.8452$ нм, $a_3=0.8450$ нм) наблюдается и для твердого раствора — $(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{0.25}(\text{NiFe}_2\text{O}_4)_{0.25}(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{0.25}$ (рис. 3, точка n' , табл. 1, образец 16).

В интервале $0.5 \leq x \leq 1.0$ трехкомпонентный состав твердых растворов можно выразить следующим уравнением:

$$(\text{Ni}_2\text{MnO}_4)_x(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{1-x} = (\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{1-x}(\text{NiFe}_2\text{O}_4)_{1-x}(\text{Ni}_2\text{MnO}_4)_{2x-1}. \quad (29)$$

Применяя для правой части уравнения (29) правило аддитивности и используя значения a для NiMn_2O_4 , NiFe_2O_4 , Ni_2MnO_4 находим:

$$a(x) = 0.8460 - 0.0180x. \quad (30)$$

Для Ni_2MnO_4 параметр решетки найден ($a = 0.8280 \pm 0.0003$ нм) из экстраполяции наших экспериментальных данных и работы [3] по двум системам в пределах концентрационного участка С (рис. 2). Рассчитанная по уравнению (30) зависимость $a(x)$ также коррелирует с экспериментальными данными.

Изменение характера зависимостей $a(x)$, $T_c(x)$, $\mu(x)$ в системе $(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x}$ при $x=0.333$ (рис. 1, точка m) и в системе $(\text{Ni}_2\text{MnO}_4)_x(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$ при $x=0.5$ (рис. 2, точка O) обусловлены сменой химических соединений и ионного состава в твердых растворах. Этот вывод согласуется с выводом, сделанным выше по данным термодинамических расчетов.

Таким образом, проведенные в работе исследования подтверждают корректность, рациональность и перспективность термодинамического подхода [1] при получении зависимостей свойств от состава в многокомпонентных системах оксидов со структурой шпинели.

РЕЗЮМЕ. Вперше у всій концентраційній області системи $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—NiFe}_2\text{O}_4\text{—Ni}_2\text{MnO}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4$ синтезо-

вані випалом на повітрі і в кисні тверді розчини зі структурою шпінелі. Визначено параметр кристалічної решітки a , точка Кюрі T_c , магнітний момент насичення при 0 К. За допомогою раніше розробленого методу розраховані енергії Гіббса реакцій оксидних (йонних) перетворень та залежності a , T_c , μ від складу, які добре узгоджуються з експериментальними даними. Підтверджено коректність, раціональність та перспективність методу.

SUMMARY. For the first time in the whole concentration area of the system $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—NiFe}_2\text{O}_4\text{—Ni}_2\text{MnO}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4$ synthesized by burning on air and in oxygen solid solutions with structure spinel. Crystal lattice a parameter, Curie T_c point, magnet moment of saturation in 0 K are defined. With the help of the worked out method Gibbs energies of oxide transformation reactions and dependence a , T_c , μ on the composition which agree with the experimental data are calculated. Correctness, rationality and perspectiveness are acknowledged.

1. Зиновик Е.В. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 12. -С. 81—87.
2. Рабкин Л.И., Соскин С.А., Эпштейн Б.Ш. Ферриты. -Л.: Энергия, 1968.
3. Wickham D.G. // I. Inorg. Nuclei. Chem. -1964. -26. -Р. 1369—1373.
4. Зиновик М.А., Найдено Е.П., Жиликов С.М. // Изв. вузов. Физика. -1975. -№ 10. -С. 114—117.
5. Пухов И.К., Давидович А.Г., Зиновик М.А. // Завод. лаборатория. -1974. -№ 4. -С. 409—412.
6. Зиновик М.А., Балакирев В.Ф., Чуфаров Г.И. // Докл. АН СССР. -1982. -263, № 4. -С. 885—889.
7. Зиновик М.А. // Журн. неорган. химии. -1984. -29, № 7. -С. 1811—1817.
8. Реми Г. Курс неорганической химии. - М.: Мир, 1966.
9. Зиновик М.А. // Журн. неорган. химии. -1981. -26, № 8. -С. 1990—1994.
10. Зиновик М.А. // Там же. -1988. -33, № 5. -С. 1272—1276.
11. Барон Н.М., Пономарева А.М., Равдель А.А. и др. Краткий справочник физико-химических величин. -Л.: Химия, 1983.
12. Зиновик М.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1998. -34, № 12. - С. 1472—1476.

О.М. Гавриленко, О.І. В'юнов

**СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРСПЕКТИВНИХ МАТЕРІАЛІВ
ДЛЯ ТВЕРДОТІЛЬНИХ ЛІТІСВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ**

Розглянуто ряд перспективних твердих електролітів для Li^+ -йонних джерел струму. Досліджено утворення та структурні особливості (кристалохімічні параметри, нестехіометрію по лужному металу) твердих розчинів перовскітної структури в системах $(\text{La}, \text{Li}, \text{A})\text{Nb}_2\text{O}_6$ (A — Na, Sr) та $\text{Sr}_{1-x}\text{Li}_x\text{ZrO}_3$. Показано кореляцію йонної провідності та розмірного фактору в заміщених ніобатах лантану.

Створення нових твердотілих матеріалів для літійонних джерел струму обумовлене необхідністю вирішення проблем енергетики в умовах зростаючого дефіциту природних енергоносіїв. Серед електролітів особливе місце займають тверді електроліти, які характеризуються високою механічною міцністю, термо- та хімічною стабільністю, уніполярною високою йонною провідністю [1]. Перспективність сполук зі структурою перовскіту пояснюється особливостями каркасних структур (жорстка тривимірна сітка поліедрів та канали міграції йонів), що створюють умови для реалізації швидкого йонного транспорту. Наявність значної кількості вакансій в ніобаті лантану зі структурою дефектного перовскіту $(\text{La}_{2/3}\cdot_{4/3}\text{Nb}_2\text{O}_6)$ дозволило отримати на його основі матеріали з високими значеннями літєвої провідності ($\sigma \sim 10^{-4}$ — 10^{-5} См·см⁻¹ при 290 К) [2—4]. Показано [3, 4], що однією з причин зниження величини σ в ніобатах лантану—літію було зменшення розміру каналу міграції. Оскільки відомо [5], що розмір структурного каналу залежить від об'єму елементарної комірки кристалічної ґратки, який визначається радіусом йонів, викликає інтерес дослідження літійвмісних ніобатів, частково заміщених йонами Na^+ [6] та Sr^{+2} [7].

Іншим аспектом успішного практичного використання твердого літєвого електроліту поряд з високим значенням йонної провідності є його електрохімічна стабільність в контакт з електродним матеріалом. В цьому плані перспективними є нові літійвмісні системи на основі цирконату стронцію зі структурою перовскіту [8], оскільки літературні дані свідчать про стабільність цирконатів у контакт з літєвим анодом [9].

У даній роботі обговорюються особливості синтезу та структури перспективних матеріалів для Li^+ -йонних джерел струму; розглянуто коре-

ляцію йонної провідності та розмірного фактору в системах $(\text{La}, \text{Li}, \text{A})\text{Nb}_2\text{O}_6$ (A — Na, Sr).

Синтез зразків літійвмісних ніобатів лантану та цирконатів стронцію здійснювали методом твердофазних реакцій (ТФР). Як вихідні реагенти використовували La_2O_3 марки LO-1, Nb_2O_5 ос.ч., Li_2CO_3 ос.ч., Na_2CO_3 ос.ч., SrCO_3 х.ч., ZrO_2 х.ч. Методика синтезу детально описана в роботах [3, 6—8]. Вміст літію у зразках визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії. Наважку зразка (0.1 г) для аналізу розчиняли в суміші $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ та H_2SO_4 (конц.) при нагріванні. Склад продуктів контролювали методом рентгенофазового аналізу (РФА) (ДРОН-4, CuK_α -випромінювання; Ni-фільтр). Як зовнішні стандарти використовувались SiO_2 (стандарт 2Θ) и NIST SRM1976- Al_2O_3 (сертифікований стандарт інтенсивності). Параметри кристалічної структури уточнювали по методу повнопрофільного аналізу Рітвельда. Електрофізичні вимірювання здійснювали по методиці, описаній в роботах [3, 4]. Електронна складова провідності не перевищувала 0.05 % від загальної.

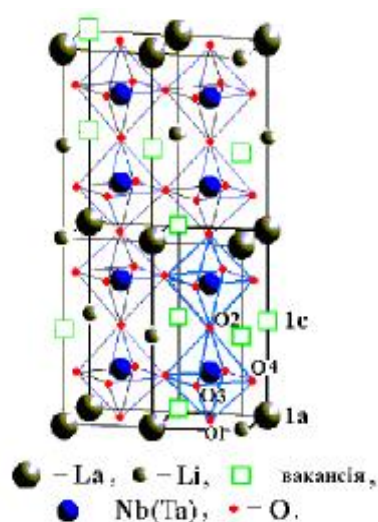
З метою зменшення втрат лужного компонента при високотемпературному синтезі зразків $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\cdot_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (LLNbO) як прекурсори використовували стехіометричну суміш La_2O_3 — Li_2CO_3 — Nb_2O_5 , а також попередньо синтезовані сполуки LiNbO_3 , LiNb_3O_8 і LaNbO_4 , визначені нами [10] як проміжні фази при утворенні перовскітної фази. Вказані умови дозволили знизити втрати літію від 26 до 11—15 % мол.

В області однофазності LLaNbO ($x = 0$ —0.25), відбувалось утворення твердих розчинів заміщення зі структурою дефектного перовскіту орторомбічної сингонії [3, 4] (табл. 1). З ростом вмісту лужного металу мало місце зміщення координат атомів Nb в октаедрі NbO_6 . Зміщення атомів Nb у бік “пустих” шарів (1c) у базовій структурі ніо-

Т а б л и ц я 1

Структурні параметри складних оксидів $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x} \cdot 4/3-2x \text{Nb}_2\text{O}_6$ як функція вмісту літію (x)

Параметри	$\text{La}_{0.64}\text{Li}_{0.08}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.03$)	$\text{La}_{0.56}\text{Li}_{0.32}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.11$)	$\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.17$)	$\text{La}_{0.46}\text{Li}_{0.62}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.21$)	$\text{La}_{0.42}\text{Li}_{0.74}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.25$)
Кристаліграфічні параметри, Å					
a	3.9184 (1)	3.906 (2)	3.9002 (1)	3.8948 (1)	3.8943 (1)
b	3.9086 (1)	3.907 (2)	3.9005 (2)	3.9112 (2)	3.900 (1)
c	7.9081 (2)	7.8785 (2)	7.8521 (2)	7.7936 (5)	7.794 (2)
$V, \text{Å}^3$	121.115 (6)	120.21 (9)	119.452 (6)	118.72 (1)	118.38 (5)
Позиції йонів					
Nb, z/c	0.2610 (2)	0.2596 (2)	0.2580 (2)	0.2545 (4)	0.2503 (7)
Площа структурного каналу $S, \text{Å}^2$					
$1(a) \leftrightarrow 1(a) *$	14.48	14.31	14.17	13.25	12.42
$1(a) \leftrightarrow 1(c) **$	15.32	15.26	15.21	15.23	15.19
$1(c) \leftrightarrow 1(c) ***$	16.44	16.39	16.37	16.89	17.51

* $|\text{O}_1-\text{O}_1| \cdot |\text{O}_4-\text{O}_4| \cdot \sin \alpha_2$; ** $|\text{O}_3-\text{O}_3| \cdot |\text{O}_4-\text{O}_4| \cdot \sin \alpha_3$; *** $|\text{O}_2-\text{O}_2| \cdot |\text{O}_3-\text{O}_3| \cdot \sin \alpha_1$; $|\text{O}_2-\text{O}_2|=a$.Рис. 1. Структура $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x} \cdot 4/3-2x \text{Nb}_2\text{O}_6$ типу дефектного перовскіту. Позиції атомів: La (1a) 0 0 0; Nb (2t) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ z; O_1 (1f) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ 0; O_2 (1h) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$; O_3 (2s) $\frac{1}{2}$ 0 z; O_4 (2r) 0 $\frac{1}{2}$ z. Позиції вакансій (1c): 0 0 $\frac{1}{2}$.

бату лантану (рис. 1) відбувалось у зворотному напрямку в Li-вмісних зразках, оскільки заповнювались позиції 1c, причому при $x=0.17$ вакансії були присутні лише в цих позиціях [4]. Канали міграції літію в структурі LLNbO (табл. 1) є в напрямках $1a \leftrightarrow 1a$, $1a \leftrightarrow 1c$ та $1c \leftrightarrow 1c$. Враховуючи кореляцію між атомними відстанями, концентраційних залежностей провідності та величини

каналу в напрямку $1c \leftrightarrow 1c$ [4], останній ми визнаємо енергетично більш сприятливим шляхом міграції йонів літію в LLNbO.

З метою розширення структурних каналів у LLNbO було запропоновано часткове введення йонів Na^+ в А-підгратку [6]. Тверді розчини зі структурою дефектного перовскіту орторомбічної сингонії (просторова група $Pmmm$) $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\text{Na}_{2y} \cdot 4/3-2x-y \text{Nb}_2\text{O}_6$ (LLNNbO) формувались при $x \leq 0.23$ (табл. 2). Йони Na^+ , на відміну від Li^+ , можна вважати структуроутворючими [CI] в структурі дефектного перовскіту, зважаючи на йонні радіуси присутніх у системі А-йонів ($r_{\text{Na}^+ \text{к.ч.6}} = 1.02 \text{ Å}$, $r_{\text{La}^{3+} \text{к.ч.6}} = 1.06 \text{ Å}$, $r_{\text{Li}^+ \text{к.ч.6}} = 0.74 \text{ Å}$). При однаковому співвідношенні $[\bullet]/[\text{Li}]$ концентрація [CI] у $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\text{Na}_{2y} \cdot 4/3-2x-y \text{Nb}_2\text{O}_6$ (LLNNbO) порівняно з LLNbO є більшою. При однаковій концентрації носіїв заряду (йонів літію) відбувалось, як показав аналіз структурних параметрів, збільшення $V_{\text{ел.к}}$ дефектного перовскіту (табл. 1, 2), що забезпечило ріст Li-йонної провідності в LLNNbO [6].

Вплив гетеровалентного заміщення йонами більшого радіуса на структурні особливості та транспортні властивості ніобатів був також вивчений у системі $\text{La}_{2/3-x-y}\text{Li}_{3x-y}\text{Sr}_{2y} \cdot 4/3-2x \text{Nb}_2\text{O}_6$ (LLSNbO). Заміщення проводилось в області значних концентрацій літію (x) і таким чином, щоб зберігалась початкова кількість вакантних місць. Прису-

Т а б л и ц я 2

Структурні параметри складних оксидів $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\text{Na}_{2y \cdot 4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ як функція вмісту літію (x)

Параметри	$\text{La}_{0.475}\text{Li}_{0.475}\text{Na}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.17$)	$\text{La}_{0.44}\text{Li}_{0.58}\text{Na}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.21$)	$\text{La}_{0.42}\text{Li}_{0.64}\text{Na}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.23$)	$\text{La}_{0.36}\text{Li}_{0.82}\text{Na}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.29$)	$\text{La}_{0.32}\text{Li}_{0.94}\text{Na}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.33$)
Кристалографічні параметри, Å					
a	3.9124 (7)	3.9030 (6)	3.9035 (8)	3.905 (2)	3.903 (2)
b	3.9076 (7)	3.9039 (7)	3.9038 (9)	3.903 (2)	3.903 (1)
c	7.8856 (8)	7.8387 (5)	7.8458 (5)	7.804 (3)	7.804 (3)
$V, \text{Å}^3$	120.56 (3)	119.43 (3)	119.42 (4)	118.92 (9)	118.88 (9)
Позиції йонів					
Nb, z/c	0.2623 (6)	0.2556 (5)	0.2556 (5)	0.2516 (9)	0.2515 (8)

тність великої кількості носіїв заряду та вакансій, можливість збільшення розміру провідних каналів за рахунок об'ємних йонів стронцію створювало передумови для покращення йонного транспорту в даній системі порівняно з LLNbO . Результати РФА свідчили про утворення гомогенних продуктів зі структурою дефектного перовскіту орторомбічної сингонії (просторова група $Pmmm$) до 4 % мол. $[\text{Sr}^{+2}]$. Поза межами області гомогенності було ідентифіковано також фази стронційвмісних ніобатів SrNb_2O_6 та $\text{Sr}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Дослідження фазового складу в залежності від температури термообробки показало зменшення співвідношення $\text{Sr}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{SrNb}_2\text{O}_6$, що пояснювалось розкладом $\text{Sr}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ з утворенням

LaNbO_4 , що приймає участь у формуванні перовскітної структури літєвмісних ніобатів лантану. Як і у випадку натрійвмісних ніобатів лантану-літію, для LLSNbO спостерігалось збільшення $V_{\text{ел.к}}$ з ростом кількості стронцію в системі, що узгоджувалось з правилом Вегарда щодо утворення твердих розчинів при заміщенні йонами більшого розміру. Методом комплексного імпедансу було показано, що опір усіх отриманих зразків LLSNbO нижчий порівняно з LLNbO (рис. 2). Таким чином, збільшення каналів міграції при заміщенні йонами великого радіусу сприяє кращому йонному транспорту Sr -вмісних літійпровідних ніобатів лантану [7].

Розглянуті матеріали на основі ніобату лантану характеризувались високими значеннями йонної провідності ($\sigma \sim 10^{-4} - 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 290 K), високою щільністю кераміки. Однак необхідною умовою успішної роботи матеріалу як твердого електроліту є стабільність в контакт з електродним матеріалом. Відновлення йонів Nb^{+5} у кераміці на основі LLNbO при контакт з активним літєвим анодом зумовлює деградацію матеріалу (виникнення електронної провідності, почорніння зразків). Тому використання літійпровідних ніобатів у джерелах струму потребує застосування захисних покриттів між мембраною та електродом.

З літературних даних відомо, що цирконати літію при їх використанні в якості електроліту є стійкими в контакт з електродними матеріалами, однак мають досить низькі значення йонної провідності ($\sigma \sim 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 870 K [9]). Це стало передумовою синтезу та дослідження літєвмісних сполук у розрізі $\text{SrZrO}_3 - \text{Li}_2\text{ZrO}_3$, оскільки передбачалось отримати тверді розчини зі структурою

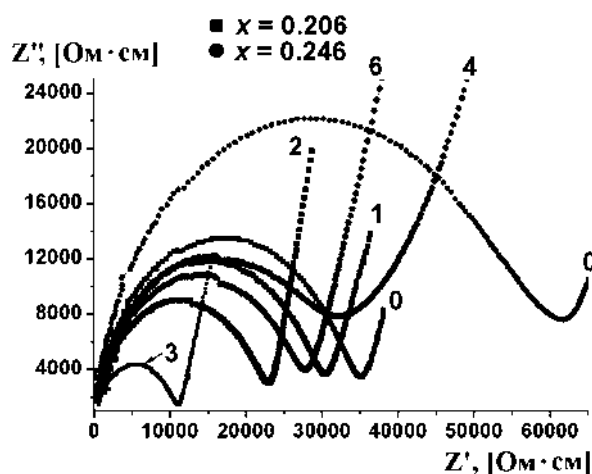


Рис. 2. Спектри комплексного імпедансу зразків $\text{La}_{2/3-x-y}\text{Li}_{3x-y}\text{Sr}_{2y}\text{V}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ в залежності від концентрації стронцію, % мол. ($T=300 \text{ K}$).

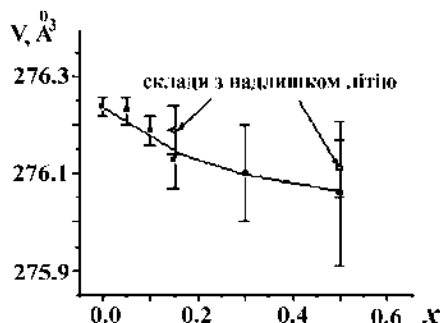


Рис. 3. Концентраційна залежність об'єму елементарної комірки (V) перовскіту $\text{Sr}_{1-x}\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_3$.

перовскіту, яка є оптимальною для йонного транспорту. Результати РФА зразків після спікання в системі $\text{Sr}_{1-x}\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_3$ ($x=0-0.9$) свідчили про утворення структури перовскіту в усьому досліджуваному концентраційному діапазоні. Формування однофазного перовскіту орторомбічної сингонії спостерігалось в області $x=0-0.15$. Було також показано температурний інтервал існування перовскітної фази. Встановлено, що температура початку формування перовскіту в літійвмісних зразках нижча порівняно з безлітєвим цирконатом стронцію. Застосування досить високих температур при спіканні цирконатів зумовило необхідність детально розглянути питання нестехіометрії по літію. Аналіз отриманих даних показав тенденцію до збільшення втрат літію при зростанні його масової частки у складах, заданої згідно із стехіометрією. Так, у спечених зразках в області гомогенності x від 0.05 до 0.15 втрати літію складають від 90 до 98 % відповідно. Було показано вплив умов синтезу на нестехіометрію по літію. Використання надстехіометричної кількості літію та спікання зразків у засипці порошку аналогічного хімічного складу дозволило зменшити втрати літію в кераміці літійвмісних цирконатів стронцію до 5–10 % [8].

На рис. 3 наведено концентраційну залежність об'єму елементарної комірки перовскіту зразків $\text{Sr}_{1-x}\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_3$. Дана область хімічних складів у відповідності з правилом Вегарда розглядається як ряд твердих розчинів заміщення, оскільки відбувається заміщення йонів Sr^{+2} літєм. Для зразків при x 0.15 та 0.5 з надлишком літію (20 % мас.) спостерігається збільшення V , що можна по-

яснити впровадженням літію у міжвузля.

Таким чином, у даній роботі охарактеризовано ряд потенційних матеріалів для Li^+ -йонних джерел струму. Досліджено вплив природи структуроутворюючих йонів на кристалохімічні особливості літійпровідних ніобатів лантану. Показано роль розміру каналів міграції в Li^+ -йонному транспорті сполук зі структурою дефектного перовскіту.

РЕЗЮМЕ. Рассмотрен ряд перспективных твердых электролитов для Li -ионных источников тока. Исследованы образование и структурные особенности (кристаллохимические параметры, нестехиометрия по щелочному металлу) твердых растворов перовскитной структуры в системах $(\text{La}, \text{Li}, \text{A})\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($\text{A} - \text{Na}, \text{Sr}$) и $\text{Sr}_{1-x}\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_3$. Показана корреляция ионной проводимости и размерного фактора в замещенных ниобатах лантана.

SUMMARY. The perspective solid electrolytes for the Li -ionic batteries is considered. The formation and structural features (crystallochemical parameters, lithium non-stoichiometry) of the perovskite solid solutions in the system $(\text{La}, \text{Li}, \text{A})\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($\text{A} - \text{Na}, \text{Sr}$) and $\text{Sr}_{1-x}\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_3$ were investigated. The correlation of ionic conductivity and size-factor in substituted niobates of lanthanum has been shown.

1. Бурмакин Е.И. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. -М.: Наука, 1992. -С. 263.
2. Белоус А.Г., Новосадова Е.Б., Дидух И.Р. и др. // Ионные расплавы и электролиты. -1986. -№ 4. -С. 68—73.
3. Белоус А.Г., Гавриленко О.Н., Пашкова Е.В., Мирный В.Н. // Электрохимия. -2002. -**38**, № 4. -С. 479—484.
4. Belous A., Pashkova E., Gavrilenko O. et al. // J. Europ. Ceram. Soc. -2004. -**24**. -Р. 1301—1304.
5. Вест А. Химия твердого тела / Пер. с англ. -М.: Мир, 1988. -С. 440—441.
6. Гавриленко О.М., Пашкова О.В., Белоус А.Г. // Укр. хім. журн. -2005. -**71**, № 8. -С. 73—77.
7. Gavrilenko O.N., Belous A.G., Kovalenko L.L., Pashkova Ye.V. // Materials and Manufacturing Processes. -2008. -**23**. -Р. 607—610.
8. Гавриленко О.М., Соловйова К.Д. // Укр. хім. журн. -2008. -**73**, № 3. -С. 27—30.
9. Зелютин Г.В. Дис. ... канд. хім. наук. -Екатеринбург, 1994. -С. 178.
10. Белоус А.Г., Пашкова Е.В., Гавриленко О.Н. и др. // Укр. хім. журн. -2000. -**66**, № 9. -С. 37—41.

В.К. Яцимирский, В.Г. Герасева, Т.Н. Безуглая, В.Е. Диук

ОКИСЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ

Исследована кинетика окисления аскорбиновой кислоты в присутствии гетеробиметаллических комплексных соединений $[\text{Cu}(\text{L}^1/\text{L}^2)]\text{MCl}_4$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mn}$; L^1 — 4,6,6-триметил-1,9-диамино-3,7-дiazанона-3-ен; L^2 — 1,15-дигидрокси-7,9,9-триметил-3,6,10,13-тетраазапентадека-6-ен). Получено кинетическое уравнение и предложена схема процесса, согласно которой реакция протекает через образование промежуточного комплекса катализатора с кислородом и аскорбат-моноанионом. Лимитирующей стадией процесса является распад тройного комплекса.

Металлокомплексные соединения, в состав которых входят жизненно важные металлы — медь, цинк, марганец и другие, с азот-содержащими лигандами являются перспективными биокатализаторами [1]. В жизнедеятельности живых организмов важное место занимают процессы окисления аскорбиновой кислоты и разложения пероксида водорода. Повышенный интерес к этим процессам связан как с попытками создания ряда лекарственных препаратов [2—4], так и представлениями о радикальном механизме реакций окисления. Необходимо отметить, что до настоящего времени не предложен однозначный механизм ни разложения H_2O_2 , ни окисления аскорбиновой кислоты. Это связано с тем, что на эти процессы оказывают влияние многие факторы: pH раствора, природа веществ, применяемых в качестве буфера, облучение, наличие примесей и т.д. В присутствии соединений Co(II) , Fe(II) , Cu(II) , Mn(II) , Ni(II) и других [3—6] окисление аскорбиновой кислоты существенно ускоряется.

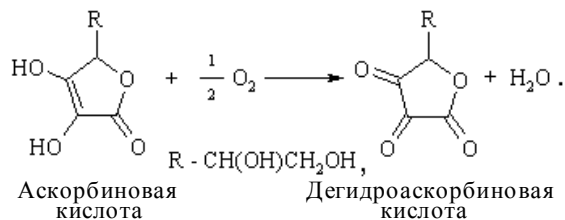
Ранее [7] нами было установлено, что гетеробиметаллические комплексные соединения (ГМК) $[\text{Cu}(\text{L}^1/\text{L}^2)]\text{MCl}_4$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mn}$; L^1 — 4,6,6-триметил-1,9-диамино-3,7-дiazанона-3-ен; L^2 — 1,15-дигидрокси-7,9,9-триметил-3,6,10,13-тетраазапентадека-6-ен) проявляют высокую каталитическую активность в реакции разложения H_2O_2 . Кинетика разложения H_2O_2 в основном определяется природой комплексного катиона $[\text{Cu}(\text{L}^1/\text{L}^2)]^{2+}$. Природа второго металла, а также присутствие электролитов в значительно меньшей степени влияют на активность ГМК [7, 8].

Настоящая работа посвящена изучению активности комплексных соединений $[\text{Cu}(\text{L}^1/\text{L}^2)]\text{MCl}_4$ в реакции окисления аскорбиновой кислоты молекулярным кислородом в водном растворе.

Гетеробиметаллические комплексные соединения $[\text{Cu}(\text{L}^1/\text{L}^2)]\text{MCl}_4$ были получены методом прямого темплатного синтеза [9]. Реакцию окисления аскорбиновой кислоты (H_2A) молекулярным кислородом изучали при 25°C и pH 6.86, используя фосфатный буфер. Начальные концентрации веществ составляли: H_2A — $2 \cdot 10^{-4}$, $[\text{Cu}(\text{L}^1/\text{L}^2)]\text{MCl}_4$ — $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Исходный раствор H_2A ($c = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) устойчив к окислению молекулярным кислородом. Начальные концентрации O_2 в растворе равнялись $1.25 \cdot 10^{-4}$, $2.5 \cdot 10^{-4}$ или $1.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Необходимую концентрацию кислорода получали продувкой растворов кислородом либо смесью кислород—аргон.

За изменениями концентрации аскорбиновой кислоты в ходе реакции следили с помощью спектрофотометра (Cary 50 Scan, Varian), фиксируя оптическую плотность растворов при 265 нм через определенные промежутки времени. Реакцию проводили непосредственно в кювете спектрофотометра. Отдельными исследованиями было установлено, что осуществление реакции в большом объеме реакционной среды с постоянным перемешиванием и пропусканием газовой смеси заданного состава не ведет к увеличению скорости процесса и/или изменению механизма по сравнению с предложенным вариантом изучения кинетики непосредственно в кюветах.

Суммарное уравнение изучаемого процесса можно записать так:



На рис. 1 приведены кинетические кривые окисления аскорбиновой кислоты молекулярным кислородом без катализаторов, а также в присутствии комплексных соединений $[\text{Cu}(\text{L}^1/\text{L}^2)]\text{MCl}_4$, CuCl_2 или смесей $\text{CuCl}_2\text{—MnCl}_2$, $\text{CuCl}_2\text{—ZnCl}_2$. Согласно полученным данным, при pH 6.86 некаталитическое окисление H_2A проходит с заметной скоростью. Наибольший каталитический эффект наблюдается в присутствии в растворе CuCl_2 . Комплексные соединения $[\text{Cu}(\text{L}^1/\text{L}^2)]\text{MCl}_4$ проявляют несколько меньшую активность, а хлориды марганца и цинка как соединения, образующие компе-

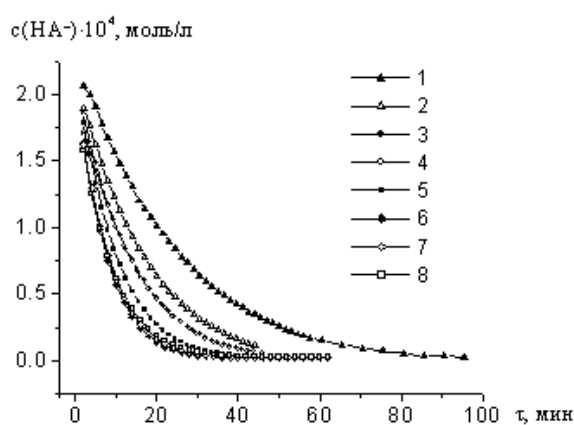
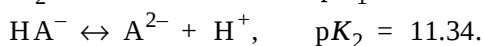
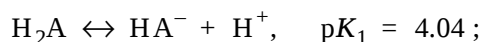


Рис. 1. Кинетические зависимости окисления аскорбиновой кислоты в присутствии гетеробиметаллических комплексов меди: 1 — без катализатора; 2 — $[\text{CuL}^1]\text{MnCl}_4$; 3 — $[\text{CuL}^2]\text{MnCl}_4$; 4 — $[\text{CuL}^1]\text{ZnCl}_4$; 5 — $[\text{CuL}^2]\text{ZnCl}_4$; 6 — смесь CuCl_2 и ZnCl_2 ; 7 — смесь CuCl_2 и MnCl_2 ; 8 — CuCl_2 . ($c_{\text{кат}} = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л, pH 6.86, $T = 298$ К).

ксный анион ГМК, являются малоактивными. Для всех исследованных катализаторов порядок по аскорбиновой кислоте (табл. 1) имеет различные значения, иногда существенно отличающиеся от единицы, что указывает на сложный характер процесса окисления H_2A .

Известно, что L-аскорбиновая кислота представляет собой лактон, содержащий две спиртовые группы, и является, с одной стороны, сильным восстановителем ($E^0_{\text{A/H}_2\text{A}} = 0.390$ В), а с другой — двухосновной кислотой, способной к диссоциации [6]:



Таким образом, при pH 6.86 аскорбиновая кислота в растворе находится практически полностью в виде аскорбат-моноаниона (HA^-), который достаточно быстро окисляется до дегидроаскор-

биновой кислоты (A), причем согласно [6] ряд активности имеет следующий вид: $\text{H}_2\text{A} < \text{HA}^- < \text{A}^{2-}$.

Механизм некаталитического окисления аскорбиновой кислоты молекулярным кислородом детально рассмотрен совсем недавно [10]. При нейтральных pH первой стадией процесса является взаимодействие аскорбат-моноаниона с молекулой кислорода. Затем реакция может идти по двум маршрутам, один из которых (наиболее вероятный) ведет к образованию супероксид-радикала ($\text{O}_2^{\bullet-}$) и радикала монодегидроаскорбиновой кислоты ($\text{HA}^\bullet$).

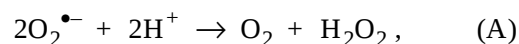
Каталитическое окисление аскорбиновой кислоты, по мнению большинства исследователей, также сопровождается образованием радикальных форм, причем среди продуктов идентифицируются аскорбат-радикалы ($\text{A}^\bullet$), гидроксильные радикалы ($\text{HO}^\bullet$) и пероксид водорода [4, 11–14].

Существование в реакционной среде большого количества промежуточных соединений, в том числе и содержащих металлокомплекс, обуславливает сложность установления всех кинетических стадий процесса, и, как следствие, отсутствие единого общепринятого механизма процесса.

Можно выделить два типа кинетических схем, отличающихся ролью катализатора в процессе окисления H_2A . К первому типу относятся всевозможные совокупности стадий, ведущие к образованию тройного комплекса катализатор—кислород—аскорбиновая кислота (аскорбат-моноанион).

Согласно предложенной в работе [15] схеме, реакция каталитического окисления аскорбиновой кислоты протекает через такие стадии: координирование металлокомплекса с кислородом (обратимая реакция); вхождение в образовавшееся промежуточное соединение аскорбиновой кислоты и образование тройного комплекса (обратимая реакция); распад тройного комплекса (необратимая реакция), который является лимитирующей стадией.

В предложенном механизме одним из продуктов, образующихся в лимитирующей стадии, является супероксид-радикал $\text{O}_2^{\bullet-}$. На образование $\text{O}_2^{\bullet-}$ в процессе окисления аскорбиновой кислоты указывается в работе [11], причем предполагается, что далее супероксид-радикал может либо рекомбинировать с образованием пероксида водорода:

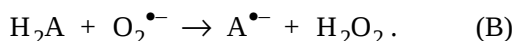


либо, и это кинетически более выгодный процесс [3], взаимодействовать с аскорбат-моноанионом или с недиссоциированной кислотой, давая начало новым направлениям радикально-цепных реакций [2]:

Т а б л и ц а 1

Кинетические параметры некаталитического и каталитического окисления H_2A при различной концентрации кислорода ($c(O_2)$, моль/л)

Катализатор	$1.25 \cdot 10^{-4}$ моль/л			$2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л			$1.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л		
	n	k'_{ef} , мин	$k''_{ef} \cdot 10^{-4}$, мин·л/моль	n	k'_{ef} , мин	$k''_{ef} \cdot 10^{-4}$, мин·л/моль	n	k'_{ef} , мин	$k''_{ef} \cdot 10^{-4}$, мин·л/моль
—	0.81	25.3 ± 0.7	24.9 ± 0.9	0.93	14.3 ± 0.7	12.4 ± 0.7	0.84	7.5 ± 0.4	5.2 ± 0.5
$[CuL^1][MnCl_4]$	0.93	18.9 ± 0.3	3.6 ± 0.4	0.93	12.8 ± 0.1	2.8 ± 0.1	0.90	5.2 ± 0.1	1.9 ± 0.1
$[CuL^2][MnCl_4]$	0.93	12.8 ± 0.2	3.1 ± 0.2	0.94	11.3 ± 0.2	2.5 ± 0.4	0.94	3.5 ± 0.1	1.5 ± 0.1
$[CuL^1][ZnCl_4]$	0.99	15.4 ± 0.4	2.5 ± 0.4	0.93	11.8 ± 0.1	1.6 ± 0.2	0.94	5.00 ± 0.02	0.9 ± 0.03
$[CuL^2][ZnCl_4]$	0.99	12.8 ± 0.1	1.6 ± 0.3	0.94	8.7 ± 0.1	1.0 ± 0.2	0.98	3.62 ± 0.03	0.8 ± 0.06
$CuCl_2$	—	—	—	0.99	8.1 ± 0.02	0.5 ± 0.05	—	—	—
$CuCl_2 + MnCl_2$	—	—	—	0.95	6.7 ± 0.03	1.0 ± 0.1	—	—	—
$CuCl_2 + ZnCl_2$	—	—	—	0.93	6.8 ± 0.1	1.3 ± 0.1	—	—	—



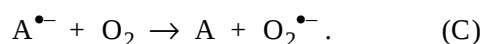
В результате реакции в качестве побочного продукта окисления аскорбиновой кислоты образуется пероксид водорода. Концентрация H_2O_2 в реакционной среде не может быть высокой, поскольку пероксид может не только вступать в дальнейшие превращения, направленные на образование продуктов окисления H_2A , но и разлагаться с участием катализатора.

Таким образом, при каталитическом окислении H_2A молекулярным кислородом, как и при некаталитическом, в растворе происходит одно-электронное окисление H_2A с образованием $O_2^{\bullet-}$ и затем — молекулы H_2O_2 .

Тройной комплекс может образовываться и при начальном взаимодействии катализатора с аскорбиновой кислотой (аскорбат-моноанионом). При этом координация аниона кислоты (или другого электронодонорного лиганда) происходит в аксиальное положение согласно [2]. Данный тип кинетических схем характеризуется отсутствием валентных переходов у катиона металла.

Принципиальным отличием второго типа кинетических схем каталитического окисления аскорбиновой кислоты молекулярным кислородом является наличие перехода катализатора из одной валентной формы в другую и обратно [12, 13]. Для такого рода схем характерно первоначальное (обратимое) образование промежуточного соединения комплексного катиона металла с аскорбат-моноанионом. Затем на второй (лимитирующей) стадии это соединение распадается с образованием ас-

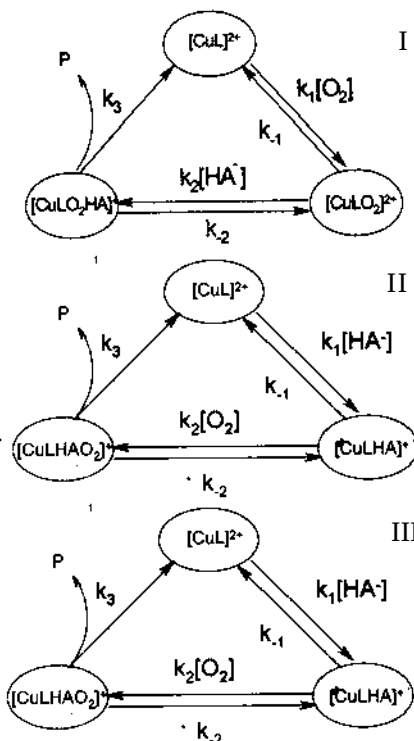
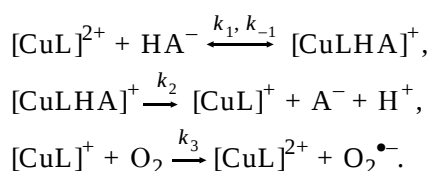
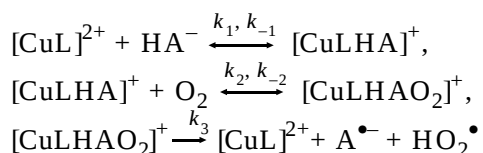
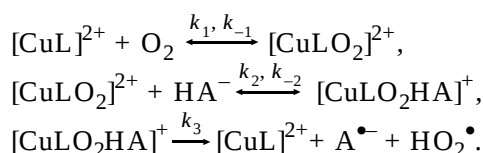
корбат-радикала ($A^{\bullet-}$). В результате этого процесса восстанавливается катион металла. Возвращение катализатора в первоначальное состояние происходит в результате его взаимодействия с кислородом, супероксид-радикалом и/или другими частицами с окислительными свойствами. Образующийся аскорбат-радикал далее также может вступать в реакцию:



Таким образом, в настоящее время не вызывает сомнений значительный вклад радикальных реакций в процесс окисления аскорбиновой кислоты. Роль катализатора для всех возможных схем сводится к активации реагентов (кислорода, аскорбиновой кислоты или аскорбат-моноаниона), образованию промежуточных соединений различного состава и осуществлению наиболее энергетически невыгодных стадий, обеспечивающих образование радикалов и/или пероксида водорода. Некоторые дальнейшие превращения радикалов являются быстрыми, не влияют на суммарную скорость процесса и могут быть представлены стадиями (A)—(C).

В настоящей работе рассмотрены три наиболее общие кинетические схемы (см. ниже) окисления аскорбиновой кислоты молекулярным кислородом в присутствии ионов переходных металлов.

Тройные комплексы $[CuLO_2HA]^+$ и $[CuLHAO_2]^+$ (схемы I и II соответственно) с одинаковой брутто-формулой могут иметь различное строение в зависимости от той или иной последовательности



$$k''_{ef} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_3 c(\text{O}_2)},$$

$$\text{где } K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}, K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}}.$$

Принимая, что в схемах I и II лимитирующей стадией является третья, а в схеме III — вторая стадия, слагаемые, выделенные жирным, вносят определяющий вклад в значения k'_{ef} и k''_{ef} .

Необходимо отметить, что в координатах $c(\text{HA}^-)/r = f(c(\text{HA}^-))$ удовлетворительно линеаризуются все полученные экспериментальные данные для широкого интервала концентрации кислорода (от 1.25 до 12-ти кратного избытка, диапазон степени протекания 0—90 %), что дает возможность опре-

стадий, приводящих к их образованию.

На основании этих схем были предложены графы и выведены общие кинетические уравнения. Следует отметить, что полученные уравнения схожи и могут быть представлены в виде общего уравнения:

$$r = \frac{c_{\text{HA}^-}}{k'_{ef} + k''_{ef} c_{\text{HA}^-}}, \quad (1)$$

которое в линеаризованной форме приобретает вид:

$$\frac{c_{\text{HA}^-}}{r} = k'_{ef} + k''_{ef} c_{\text{HA}^-}.$$

Однако эффективные константы общего кинетического уравнения (1) различны:

для схемы I:

$$\begin{aligned} k'_{ef} &= \frac{1}{k_2} + \frac{1}{K_2 k_3} + \left(\frac{1}{K_1 k_2} + \frac{1}{K_1 K_2 k_3} \right) \cdot \frac{1}{c(\text{O}_2)}, \\ k''_{ef} &= \frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_1 c(\text{O}_2)}; \end{aligned} \quad (2)$$

для схемы II:

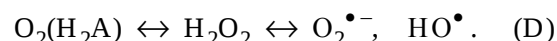
$$\begin{aligned} k'_{ef} &= \frac{1}{k_1} + \left(\frac{1}{K_1 k_2} + \frac{1}{K_1 K_2 k_3} \right) \cdot \frac{1}{c(\text{O}_2)}, \\ k''_{ef} &= \frac{1}{k_3} + \left(\frac{1}{k_2} + \frac{1}{K_2 k_3} \right) \cdot \frac{1}{c(\text{O}_2)}; \end{aligned} \quad (3)$$

для схемы III:

$$k'_{ef} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{K_1 k_2},$$

делить эффективные константы (табл. 1). Видно, что при увеличении концентрации кислорода происходит закономерное уменьшение эффективных констант. Полученная зависимость от концентрации кислорода свидетельствует в пользу схем I или II, то есть описание кинетики окисления H_2A в присутствии $[\text{Cu}(\text{L}^1/\text{L}^2)][\text{MCl}_4]$ с помощью схемы III не является адекватным.

Неизменность математической модели при варьировании концентрации кислорода от большого избытка до практически стехиометрического соотношения объясняется неучастием кислорода в скоростьопределяющих стадиях, что, вероятно, связано с протеканием реакции с участием таких промежуточных соединений как $\text{O}_2^{\bullet-}$, $\text{HO}^{\bullet}$, пероксид водорода и др. Вследствие высокой реакционной способности этих промежуточных соединений и возможности прохождения ряда процессов (A)—(C) с их участием стационарные концентрации $\text{O}_2^{\bullet-}$, $\text{HO}^{\bullet}$, H_2O_2 в реакционной среде должны быть незначительны и, по-видимому, связаны с концентрациями кислорода и аскорбиновой кислоты таким равновесием:



Дальнейший анализ и выбор наиболее оптимальной схемы связан с анализом зависимостей

Т а б л и ц а 2

Кинетические параметры и рассчитанные константы некаталитического и каталитического окисления H_2A

Катализатор	k'_{ef} , мин		k''_{ef} , мин·л/моль		Константы схемы I				
	a	$b \cdot 10^3$	$a \cdot 10^{-3}$	b	k_1 , мин $^{-1}$	$k_3 \cdot 10^5$, моль/мин·л	$K_1 \cdot 10^{-3}$, л/моль	$K_2 \cdot 10^{-3}$, л/моль	$\frac{[\text{CuLO}_2\text{HA}]^+}{[\text{CuLO}_2]^{2+}}$
—	5.0 ± 0.7	2.5 ± 0.3	23 ± 3.3	27 ± 3.9	0.04 ± 0.008	4.3 ± 0.9	2.0 ± 0.3	4.6 ± 0.7	—
$[\text{CuL}^1][\text{MnCl}_4]$	4.2 ± 1.0	1.9 ± 0.3	18 ± 1.0	2.3 ± 0.3	0.43 ± 0.06	5.6 ± 0.3	2.2 ± 0.3	4.3 ± 0.6	0.86 ± 0.13
$[\text{CuL}^2][\text{MnCl}_4]$	3.8 ± 0.5	1.3 ± 0.5	14 ± 2.0	2.2 ± 0.4	0.45 ± 0.08	7.1 ± 1.0	2.9 ± 0.4	3.7 ± 0.5	0.74 ± 0.11
$[\text{CuL}^1][\text{ZnCl}_4]$	4.4 ± 1.5	1.5 ± 0.3	7.4 ± 0.4	2.1 ± 0.1	0.48 ± 0.02	14 ± 0.7	2.9 ± 0.4	1.7 ± 0.2	0.34 ± 0.05
$[\text{CuL}^2][\text{ZnCl}_4]$	2.9 ± 0.8	1.3 ± 0.2	6.7 ± 1.5	1.1 ± 0.3	0.9 ± 0.2	15 ± 2.0	2.2 ± 0.3	2.3 ± 0.3	0.46 ± 0.07

k'_{ef} и k''_{ef} от концентрации кислорода (рис. 2). Как видно, полученные зависимости являются линейными. Из значений подгоночных параметров a и b для схем I и II были определены константы k_1 , k_3 , K_1 , K_2 (см. уравнения (2) и (3)) и отношение концентраций промежуточных веществ для на-

чального участка кинетической кривой. Оказалось, что описание кинетических данных некаталитического и каталитического окисления H_2A с помощью схемы II предполагает аномально высокие (выше в 6.5—13 раз) значения K_1 в случае некаталитического окисления. Кроме того, рассчитанная концентрация тройного комплекса $[\text{CuLHAO}_2]^+$ в начале реакции значительно больше концентрации промежуточного соединения $[\text{CuLHA}]^+$, из которого этот комплекс образуется. Эти и некоторые другие особенности полученных результатов в рамках схемы II указывают, по нашему мнению, на ее непригодность к описанию экспериментальных данных, хотя следует отметить, что схемы I и II кинетически абсолютно равноценны.

Таким образом, наиболее адекватной схемой для описания кинетики некаталитического и каталитического окисления H_2A является схема I. Полученные значения констант этой схемы (табл. 2) позволяют сделать некоторые выводы о закономерностях окисления аскорбиновой кислоты с участием ГМК.

Ряд каталитической активности ГМК (рис. 1) согласуется с рядом, полученным из значений k_3 , что еще раз подтверждает адекватность предложенной схемы, предусматривающей образование тройного комплекса катализатор—кислород—аскорбиновая кислота (аскорбат-моноанион), а также принятое мнение о распаде этого комплекса как о лимитирующей стадии процесса в целом.

Закономерности образования промежуточного соединения ГМК-кислород не так существенны для успешного прохождения процесса окисления H_2A . Так, для наиболее активного ГМК значения k_1 в 2 раза больше соответствующих значений для

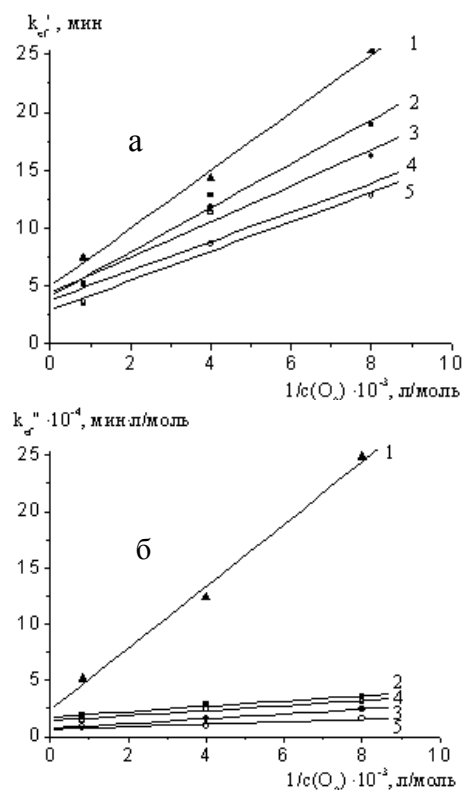


Рис. 2. Зависимость k'_{ef} (а) и k''_{ef} (б) от обратной концентрации кислорода: 1 — без катализатора; 2 — $[\text{CuL}^1][\text{MnCl}_4]$; 3 — $[\text{CuL}^1][\text{ZnCl}_4]$; 4 — $[\text{CuL}^2][\text{MnCl}_4]$; 5 — $[\text{CuL}^2][\text{ZnCl}_4]$.

других ГМК и в 20 раз больше k_1 некаталитического окисления; однако этот ГМК имеет меньшую константу равновесия K_1 .

Несмотря на близкие значения K_1 для $\text{CuL}^1\text{MnCl}_4$, $\text{CuL}^2\text{MnCl}_4$ и $\text{CuL}^1\text{ZnCl}_4$ в случае ГМК, содержащих марганец, образование тройного комплекса происходит более эффективно за счет больших значений константы равновесия K_2 . Для марганецсодержащих ГМК отношение концентраций тройного комплекса и промежуточного соединения ГМК-кислород примерно в два раза больше, чем для ГМК, содержащих цинк (табл. 2). При средних и низких концентрациях кислорода это увеличение не является существенным, и большая скорость реакции наблюдается в присутствии $\text{CuL}^1\text{ZnCl}_4$, что обеспечивается за счет более высокой k_3 . В то же время при повышении в реакционной среде концентрации кислорода абсолютные значения концентрации тройного комплекса в случае марганецсодержащих ГМК возрастают настолько, что скорость окисления H_2A с участием $\text{CuL}^2\text{MnCl}_4$, несмотря на меньшую k_3 , становится несколько больше, чем с участием $\text{CuL}^1\text{ZnCl}_4$.

Установленный ряд активности исследованных ГМК в процессе окисления H_2A является обратным ряду, найденному для процесса разложения пероксида водорода [7]. Это можно объяснить заметным участием радикальных частиц и пероксида водорода в процессе окисления H_2A . Уменьшение стационарной концентрации пероксида и радикальных частиц под действием ГМК, то есть сдвиг равновесия уравнения (D) в сторону молекулярного кислорода, будет приводить к уменьшению скорости окисления аскорбиновой кислоты. Найденная высокая активность хлорида меди (II) в окислении H_2A может объясняться двумя факторами. Во-первых, катион меди (II) в аквакомплексе является более доступным по сравнению с ГМК для образования промежуточных соединений с реагентами. Во-вторых, хлорид меди (II) в данной концентрации не активен в разложении пероксида водорода и, таким образом, практически не изменяет его стационарную концентрацию, что является косвенным подтверждением значительной роли радикальных частиц и пероксида водорода в окислении аскорбиновой кислоты.

РЕЗЮМЕ. Досліджено кінетику окиснення аскорбінової кислоти в присутності гетеробіметалічних ком-

плексів міді $[\text{Cu}(\text{L}^1/\text{L}^2)][\text{MCl}_4]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mn}$; L^1 — 4,6,6-триметил-1,9-діаміно-3,7-діазанона-3-єн; L^2 — 1,15-дигідрокси-7,9,9-триметил-3,6,10,13-тетраазапентадека-6-єн). Одержано кінетичне рівняння і запропоновано схему процесу, згідно з якою реакція перебігає через утворення проміжного комплексу каталізатора з киснем і аскорбат-моноаніоном. Лімітуючою стадією процесу є розклад потрійного комплексу.

SUMMARY. The kinetics of ascorbic acid oxidation in presence of heterobimetallic complexes $[\text{Cu}(\text{L}^1/\text{L}^2)][\text{MCl}_4]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mn}$; L^1 — 4,6,6-trimethyl-1,9-diamino-3,7-diazanona-3-ene; L^2 — 1,15-dihydroxy-7,9,9-trimethyl-3,6,10,13-tetraazapentadeca-6-ene) was studied. The kinetic equation was obtained and the scheme of process passing through the formation of intermediate complex between catalyst, oxygen and ascorbate-monoanion was proposed. The limiting stage of process is the decomposition of the triple complex.

1. Кольман Я., Рем К.-Г. // Наглядная биохимия. -М.: Мир, 2000.
2. Борисенкова С.А., Гиренко Е.Г., Каля О.Л. // Рос. хим. журн. -1998. -№ 5. -С. 111—115.
3. Гиренко Е.Г., Борисенкова С.А., Каля О.Л. // Изв. АН. Сер. Хим. -2002. -№ 7. -С. 1137—1142.
4. Петрова Е.Г., Борисенкова С.А., Каля О.Л. // Там же. -2004. -№ 10. -С. 2224—2228.
5. Scarpa M., Vianello F., Signor L. et al. // Inorg. Chem. -1996. -35. -P. 5201—5206.
6. Moya H.D., Coichev N. // J. Braz. Chem. Soc. -2006. -17, № 2. -С. 364—368.
7. Дюк В.Е., Шевченко Д.В., Безуглая Т.Н. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2005. -41, № 1. -С. 17—23.
8. Дюк В.Е., Герасева В.Г., Безуглая Т.Н., Яцимирский В.К. // Там же. -2008. -44, № 4. -С. 240—247.
9. Пат. 71308 А України, МПК H01M 4/90, H01M 4/92. -Опубл. 15.11.04; Бюл. № 11.
10. Miyake N., Kim M., Kurata T. // Boisci. Biotech. Biochem. -1997. -61. -P. 1693—1695.
11. Scarpa M., Stefanato R., Viglino P., Rigo A. // J. Biol. Chem. -1983. -258. -P. 6695—6697.
12. Яцимирский К.Б., Лабуда Я.Н. // Докл АН СССР. -1984. -276, № 4. -С. 880—883.
13. Стрижак П.Е. // Теорет. и эксперим. химия. -1994. -30, № 5. -С. 277—282.
14. Stolarczyk K., Bilewicz R., Siegfried L., Kaden T. // Inorg. Chim. Acta. -2003. -348. -P. 129—134.
15. Tsukahara K., Ushio H., Yamamoto Y. // Chem. Lett. -1980. -P. 1137—1140.
16. Wagnerova D.M., Blanck J., Veprek-Siska I. // J. Collect. Czech. Chem. Commun. -1982. -47. -P. 755—765.
17. Борисенкова С.А. // Нефтехимия. -1991. -31, № 3. -С. 391—408.
18. Борисенкова С.А., Давиденко Н.Е., Клименков С.В., Руденко А.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Хим. -1982. -23, № 4. -С. 390—393.

УДК 541.135

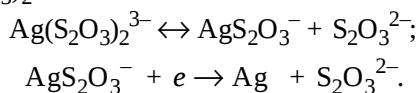
Э.А. Стезерянский, И.А. Гурьянова-Доскоч, А.А. Омельчук

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТИОСУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА

Методом стационарных поляризационных кривых на неподвижном серебряном электроде изучено электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра в растворах с соотношением $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3$ 1:1.2—1:100 и pH 8.5. Определены величины токов обмена и коэффициенты переноса электрона, рассчитано среднее координационное число разряжающихся на электроде комплексов и предложен механизм электрохимического восстановления комплексов серебра. Электрохимически активной частицей в растворах с соотношением $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3 \geq 1:5$ является $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. При малом содержании тиосульфата ($\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3 = 1:1.2$) на электроде восстанавливается гидратированный ион серебра Ag^+ , образующийся при диссоциации преобладающего в объеме раствора комплекса AgS_2O_3^- . В растворах, где присутствуют оба комплекса AgS_2O_3^- и $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, реакции восстановления Ag^+ и $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ протекают параллельно.

Тиосульфат-ионы широко используют в качестве нетоксичного и доступного лиганда для образования комплексов серебра. Наряду с многоотоннажным применением в процессах обработки фотоматериалов, тиосульфат натрия применяют в гидрометаллургии [1] и гальванотехнике [2]. Извлечение металлического серебра из растворов его тиосульфатных комплексов целесообразно выполнять электрохимическим способом, поэтому знание закономерностей электрохимического восстановления таких соединений серебра необходимо для выбора оптимальных технологических параметров.

Механизм катодного восстановления тиосульфатных комплексов серебра из растворов с соотношением $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3 \geq 1:20$ исследован в работах [3—5]. Авторы [3, 4] считают, что электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра протекает по СЕ-механизму: электрохимически активным комплексом является AgS_2O_3^- , образующийся при диссоциации $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$:



Ранее нами было сделано заключение [5], что в электродной реакции принимает участие преобладающий в объеме раствора комплекс $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. Состав раствора влияет на кинетику и механизм электрохимических процессов.

Цель данной работы — изучение кинетики и

механизма электрохимического восстановления комплексов серебра из растворов с разным содержанием тиосульфата натрия.

Исследование кинетики восстановления комплексов серебра проводили методом стационарных поляризационных кривых на неподвижном серебряном электроде. Катодные поляризационные кривые восстановления тиосульфатных комплексов и анодные кривые растворения серебра получали с использованием управляемого персональным компьютером потенциостата IPC-pro M (НТФ “Вольт”, Россия). Первичную обработку полученных цифровых данных выполняли с помощью прилагаемого к потенциостату программного обеспечения. Скорость развертки потенциала составляла $1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Измерения проводили в стеклянной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с разделенными стеклянным фильтром электродными пространствами.

Площадь серебряного рабочего электрода составляла 0.81 см^2 . В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку. Электрод сравнения — хлоридсеребрянный электрод с насыщенным раствором NaCl ($E = 0.197 \text{ В}$ относительно нормального водородного электрода). Все потенциалы в этой работе приведены в шкале этого электрода.

Перед съемкой поляризационных кривых рабочий электрод полировали на ткани порошками оксида алюминия с размером частиц 20 и 1 мкм. Перед каждым измерением поверхность электрода протирали влажной пастой из смеси гидрок-

сида кальция и динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) с последующей промывкой дистиллированной водой. До измерений из растворов удаляли кислород продувкой аргона в течение 20 мин. Исследования проводили при температуре растворов $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

Рабочие растворы содержали $5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ AgClO_4 , разное количество тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — $6\text{--}500 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ (соотношение $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3$ от 1:1.2 до 1:100) и $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ перхлората натрия NaClO_4 . Растворы готовили из $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ раствора перхлората серебра AgClO_4 . Его получали растворением в хлорной кислоте свежеприготовленного осадка карбоната серебра Ag_2CO_3 , полученного при добавлении в раствор нитрата серебра AgNO_3 раствора бикарбоната натрия NaHCO_3 . Концентрацию серебра в этом растворе уточняли методом атомной адсорбционной спектроскопии.

Рабочие растворы готовили перед измерениями смешиванием рассчитанных объемов растворов, содержащих $5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ AgClO_4 , $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NaClO_4 (1:0) и $5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ AgClO_4 , $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NaClO_4 (1:100). Необходимое значение кислотности рабочих растворов ($\text{pH } 8.5 \pm 0.5$) создавали добавлением гидроксида натрия или хлорной кислоты. Квалификация реактивов — ч.д.а.

Равновесные концентрации комплексов в растворах рассчитывали с использованием программы Comics [6].

В исследуемой системе $\text{Ag}^+ - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ присутствуют несколько комплексных частиц. Их состав, реакции образования и константы устойчивости приведены в табл. 1. В этой системе образуется ионная пара NaS_2O_3^- (реакция (4)). Представлялось интересным рассмотреть влия-

Т а б л и ц а 1

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^-	$\text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \leftrightarrow \text{AgS}_2\text{O}_3^-$ (1)	9.28	[7]
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	$\text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \leftrightarrow \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ (2)	12.63	[8]
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$	$\text{Ag}^+ + 3\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \leftrightarrow \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ (3)	12.76	[8]
NaS_2O_3^-	$\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \leftrightarrow \text{NaS}_2\text{O}_3^-$ (4)	0.59	[9]

ние этой реакции на равновесия в растворах и на механизм электрохимических процессов. С этой целью равновесные концентрации частиц в растворах рассчитывали с учетом реакции (4) и без него. Распределение ионных форм тиосульфатных комплексов серебра в зависимости от концентрации тиосульфата натрия приведено на рис. 1.

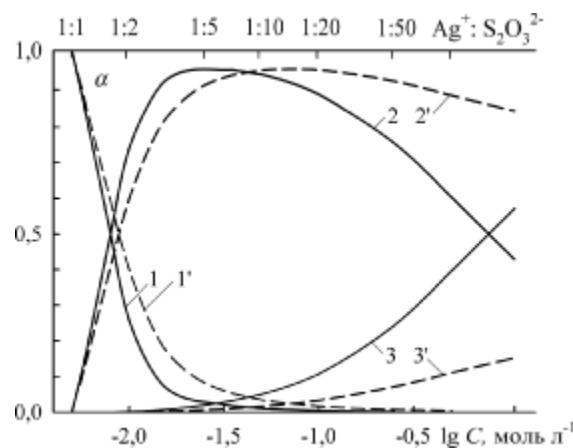


Рис. 1. Зависимость распределения ионных форм комплексов серебра от концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, рассчитанные без (1—3) и с учетом (1'—3') реакции (4). Комплексы серебра: 1,1' — AgS_2O_3^- ; 2,2' — $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$; 3,3' — $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$. $C_{\text{Ag}} = 5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$, $C_{\text{NaClO}_4} = 0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Все ионы серебра связаны в комплексы — AgS_2O_3^- (1,1'), $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ (2,2') и $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ (3,3'). При соотношении $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3 = 1:1$ ионы серебра присутствуют в виде комплекса AgS_2O_3^- (рис. 1, кривые 1,1'), с увеличением концентрации тиосульфата появляется комплекс $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ (рис. 1, кривые 2,2') и при соотношении $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3 = 1:2$ в растворе присутствуют AgS_2O_3^- и $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ в равных количествах. В интервале концентраций растворов с соотношением $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3 = 1:5\text{--}1:50$ (при расчете без учета протекания реакции (4)) и до 1:100 (с учетом (4)) в растворе преобладает комплекс $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. Из рис. 1 следует, что учет реакции образования ионной пары NaS_2O_3^- (уравнение (4)) приводит к уменьшению содержания в растворе комплекса $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ из-за конкурирующего комплексобразования с ионом тиосульфата $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Поляризационные кривые электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра и анодного растворения серебра приведены на рис. 2. На катод-

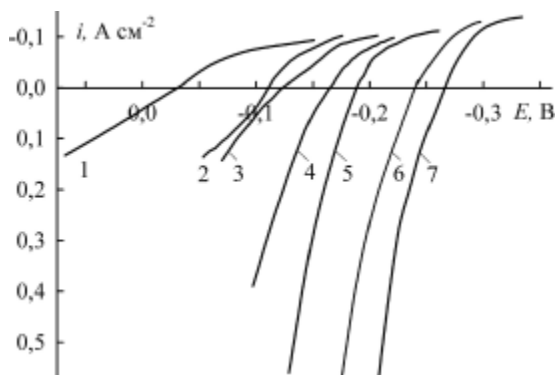


Рис. 2. Катодные и анодные поляризационные кривые восстановления тиосульфатных комплексов серебра ($v = 1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$), полученные в растворах, содержащих $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaClO}_4$, $5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ AgClO}_4$ и разное количество $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$: 1 — 6 (соотношение $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3 = 1:1.2$); 2 — 10 (1:2); 3 — 15 (1:5); 4 — 50 (1:10); 5 — 100 (1:20); 6 — 250 (1:50); 7 — 500 (1:100).

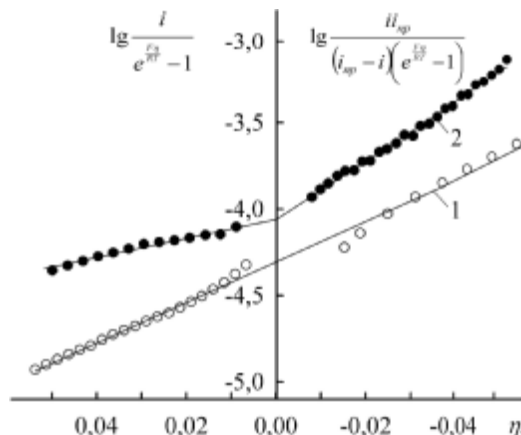


Рис. 3. Поляризационные кривые восстановления комплексов серебра, представленные в координатах Есина. Содержание $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$: 1 — 7.5 (соотношение $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3 = 1:1.5$); 2 — 50 (1:10).

ных поляризационных кривых наблюдаются предельные токи, стационарный потенциал сдвигается в сторону отрицательных значений с увеличением концентрации тиосульфата.

Для определения кинетических параметров электрохимической реакции поляризационные кривые анализировали в координатах Есина $\eta - \lg i / (e^{F\eta/RT} - 1)$ (рис. 3). Для катодных процессов учитывали совместное влияние обратной реакции и диффузионных затруднений процесса. В растворах с соотношением $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3 \geq 1:5$ величина катодных тафелевских наклонов составляет 58—60 мВ, что свидетельствует о диффузионных ограничениях электродного процесса (рис. 3, кривая 2). Для этих растворов коэффициент переноса α определяли из наклонов анодных поляризационных кривых. Кинетические параметры электрохимического процесса восстановления тиосульфатных комплексов серебра приведены в табл. 2.

Для определения состава электрохимически активного комплекса рассчитывали значение среднего координационного числа разряжающегося иона $\bar{k}$ (равное числу лигандов в комплексе, непосредственно участвующем в электродной реакции) по уравнению [10, 11]:

$$\bar{k} = \bar{n} + \frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg [\text{S}_2\text{O}_3]} + \frac{\alpha z F}{2.3 RT} \cdot \frac{\partial E}{\partial \lg [\text{S}_2\text{O}_3]}, \quad (5)$$

где $\bar{n} = \left(\sum_{i=1}^3 i \beta_i [\text{S}_2\text{O}_3]^i \right) / \left(\sum_{i=0}^3 \beta_i [\text{S}_2\text{O}_3]^i \right)$ — среднее

Т а б л и ц а 2

Кинетические параметры электрохимической реакции восстановления тиосульфатных комплексов серебра

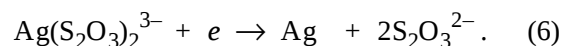
Соотношение $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3$	$C_{\text{S}_2\text{O}_3}$, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$-E$, В	$-\lg i_0$, $\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$	b_k , В	α	$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg [\text{S}_2\text{O}_3]}$	$\frac{\partial E}{\partial \lg [\text{S}_2\text{O}_3]}$
						без учета (4)	
						с учетом (4)	
1 : 1.2	0.006	0.008	4.30	0.069	0.86	0	-0.069
1 : 1.5	0.0075	0.028	4.31	0.082	0.72	0	-0.069
1 : 2	0.01	0.092	4.30	0.086	0.69	0	-0.069
1 : 5	0.025	0.124	4.25	0.148	0.40	0.264	-0.069
1 : 10	0.05	0.164	4.06	0.169	0.35	0.487	-0.120
1 : 20	0.01	0.187	3.90	0.169	0.35	0.452	-0.097
1 : 50	0.25	0.234	3.85	0.174	0.34	0.296	-0.120
1 : 100	0.5	0.268	3.84	0.174	0.34	0.160	-0.120
						0.090	-0.097

координационное число тиосульфатных комплексов серебра, присутствующих в объеме раствора в электрохимической системе $\text{Ag}^{2+}-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$. Зависимости логарифма тока обмена $\lg i_0$ и стационарного потенциала E от логарифма равновесной концентрации тиосульфата $\lg[\text{S}_2\text{O}_3]$ нелинейны (табл. 2) и для того, чтобы определить значения $\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg [\text{S}_2\text{O}_3]}$ и $\frac{\partial E}{\partial \lg [\text{S}_2\text{O}_3]}$, экспериментальные величины $\lg i_0$ и E аппроксимировали эмпирической функцией с минимальным отклонением и дифференцировали ее. Например, зависимость $\lg i_0 = f([\text{S}_2\text{O}_3])$ аппроксимировали функцией $f = y_0 + a/\{1 + \exp(-(x - x_0)/b)\}$, где $a = 0.4635$; $b = 0.1970$; $x_0 = -1.4205$; $y_0 = -4.3034$. Коэффициент корреляции $r = 0.999$. Рассчитанные без и с учетом протекания реакции (4) значения $\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg [\text{S}_2\text{O}_3]}$ и $\frac{\partial E}{\partial \lg [\text{S}_2\text{O}_3]}$ (табл. 2) различаются вследствие разной равновесной концентрации ионов тиосульфата $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$.

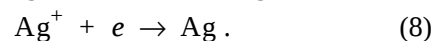
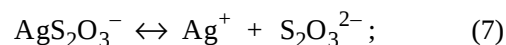
Зависимости средних координационных чисел комплексов $\bar{n}$ и $\bar{k}$, а также распределение ионных форм комплексов серебра от равновесной концентрации тиосульфата приведены на рис. 4. Анализ рисунка показывает, что учет реакции образования ионной пары NaS_2O_3^- (уравнение (4)) приводит к уменьшению равновесной концентра-

ции тиосульфата $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$, но не изменяет распределение комплексов серебра (кривые 1–3, 1'–3') и вид зависимости $\bar{n}$ от $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ (кривые 4, 4'). Зависимости среднего координационного числа разряжающегося иона $\bar{k}$ от $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$, определенные без учета и с учетом протекания реакции (4) (кривые 5, 5') также близки.

Для растворов с соотношением $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3$ 1:5—1:100, где в объеме раствора преобладает комплекс $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, значения $\bar{k}$, равные 1.70 и 1.94, близки к величинам среднего координационного числа $\bar{n}$ 1.98—2.20. Это свидетельствует о том, что электрохимически активным комплексом в этих растворах является $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$.



Величины $\bar{k}$ 0.15 и 0.38 значительно отличаются от значений $\bar{n} = 1.15$ —1.18 для раствора, где преобладает комплекс AgS_2O_3^- (соотношение $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3 = 1:1.2$). Это позволяет сделать вывод, что электрохимически активная частица не содержит иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ($\bar{k} \approx 0$) и в реакции переноса электрона принимает участие гидратированный ион серебра Ag^+ , который образуется при диссоциации AgS_2O_3^- :



В растворах, где присутствуют оба комплекса AgS_2O_3^- и $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ (соотношение $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3$ 1:1.5—1:2), параллельно протекают реакции восстановления тиосульфатного комплекса $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ (уравнение (6)) и гидратированного иона серебра Ag^+ (уравнения (7), (8)). Следует отметить, что растворы с соотношением $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3 \leq 1:2$ неустойчивы и быстро разлагаются.

Несмотря на то, что сделанное заключение о механизме электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра не зависит от учета реакции образования ионной пары NaS_2O_3^- (это обусловлено значениями констант устойчивости присутствующих в растворе соединений), при расчете равновесных концентраций комплексов эту реакцию следует учитывать.

На основании рассмотренных результатов можно сделать вывод, что в растворах с соотношением $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3 \geq 1:5$ электрохимически активной частицей является присутствующий в растворе комплекс $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. В растворах с малым содержанием тиосульфата ($\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3 = 1:1.2$) на электроде восстанавливается гидратированный ион Ag^+ ,

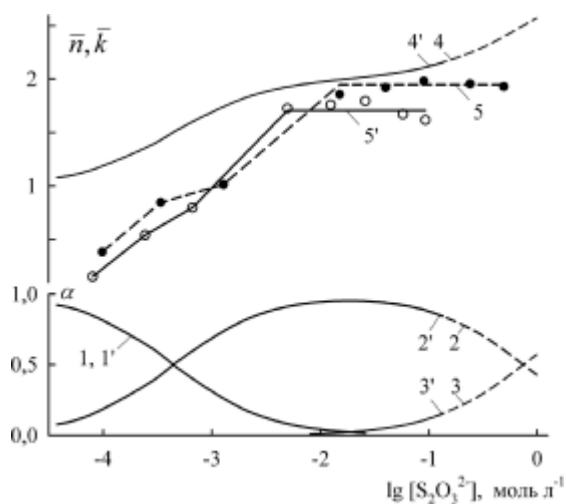


Рис. 4. Зависимости распределения тиосульфатных комплексов серебра (1, 1'–3, 3'), $\bar{n}$ (4, 4') и $\bar{k}$ (5, 5') от равновесной концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, рассчитанные без (1–5) и с учетом (1'–5') реакции (4). Комплексы: 1, 1' — AgS_2O_3^- ; 2, 2' — $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$; 3, 3' — $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$.

образующийся при диссоциации AgS_2O_3^- . При совместном содержании обоих комплексов AgS_2O_3^- и $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ (соотношение $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3$ 1:1.5—1:2) электрохимическое восстановление Ag^+ и $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ протекает параллельно.

РЕЗЮМЕ. Методом стационарных поляризационных кривых на нерухомом срібному електроді вивчено електрохімічне відновлення тіосульфатних комплексів срібла в розчинах із співвідношенням $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3$ 1:1.2—1:100 і рН 8.5. Визначені величини струмів обміну і коефіцієнти переносу електрона, розраховано середнє координаційне число комплексів, що розряджаються на електроді, та запропоновано механізм електрохімічного відновлення комплексів срібла. Електрохімічно активною часткою в розчинах із співвідношенням $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3 \geq 1:5$ є $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. При малій концентрації йонів тіосульфату ($\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3 = 1:1.2$) на електроді відновлюються гідратовані йони срібла Ag^+ , які утворюються при дисоціації комплексів Ag_2SO_3^- , що домінують в об'ємі розчину. В розчинах, де присутні обидва комплекси AgS_2O_3^- і $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, реакції відновлення Ag^+ і $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ протікають паралельно.

SUMMARY. The electrochemical reduction of silver thiosulfate complexes has been studied by stationary polarization curves method on a silver electrode in solutions with $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 1:1.2—1:100 ratio and pH 8.5. Values of exchange currents and electron transfer coefficients have been determined. The average coordination number of complexes discharged at the electrode has been calculated and

the electrochemical reduction mechanism of silver complexes has been proposed. The electrochemically active particles in solutions with $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3 \geq 1:5$ ratio is $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. At small thiosulfate content ($\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3 = 1:1.2$), a hydrated Ag^+ ion, which is formed on dissociation of the AgS_2O_3^- complexes predominating in bulk solution, is reduced on the electrode. In solutions where there are both complexes AgS_2O_3^- and $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, the reduction reactions of Ag^+ and $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ proceed concurrently.

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. Ginzburg G. // Talanta. -1976. -23, № 2. -P. 149—152.
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. Gimblett F.G.R., Monk C.B. // Trans. Farad. Soc. -1955. -51, № 6. -P. 793—802.
10. Кравцов В.И. Равновесия и кинетика электродных реакций комплексов металлов. -Л.: Химия, 1985.
11. Городыский А.В., Кублановский В.С., Литовченко К.И. и др. // Электрохимия водных растворов. -Киев: Наук. думка, 1981. -С. 3—10.

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

Поступила 01.09.2008

УДК 544.52 : 541.138 : 621.352

Г.Я. Колбасов, В.М. Огенко, И.А. Русецкий, О.В. Набока, И.А. Слободянюк

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК GaAs И CdSe, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРИТАМИ

Изучены фотоэлектрохимические процессы на пленочных GaAs- и CdSe-фотоэлектродах, поверхность которых модифицирована фуллеритами. Показано, что модифицирование электродов приводит к увеличению их фоточувствительности. Проанализированы причины увеличения эффективности преобразования, связанные, в основном, с уменьшением скорости поверхностной рекомбинации.

Для использования в качестве электродов электрохимических преобразователей солнечной энергии перспективными являются полупроводниковые материалы, имеющие высокое значение коэф-

фициента поглощения света в видимой области спектра, в частности GaAs и CdSe. Для повышения эффективности преобразования энергии солнечного света могут быть использованы различные

© Г.Я. Колбасов, В.М. Огенко, И.А. Русецкий, О.В. Набока, И.А. Слободянюк, 2009

методы модифицирования поверхности полупроводников, например, осаждение наночастиц металлов и проводящих полимеров, создание на их основе полупроводниковых наногетероструктур и других наноструктурных систем. Нами исследовались эпитаксиальные пленки *n*-GaAs толщиной 1 мкм, химически осажденные на монокристаллическую GaAs-подложку, а также электроды на основе наночастиц CdSe. Пленки CdSe получали путем пульверизации суспензии мелкодисперсных порошков CdSe и CdCl₂ на Ti-подложку и последующего их спекания в инертной атмосфере при 600—650 °С в течение 15—30 мин. Размер кристаллитов в пленке CdSe после рекристаллизации составлял 1—2 мкм.

Для модифицирования поверхности был использован бензольный экстракт фуллеренов, полученный дуговым методом. Исследование масс-спектров показало, что в растворе находились преимущественно фуллерены C₆₀, C₇₀, C₈₄ [1]. Для модифицирования CdSe высушенный экстракт сублимировали, с последующей конденсацией, на охлаждаемую CdSe-подложку в вакууме при 600 °С в течение 30 мин. Модифицирование GaAs фуллеритами осуществляли единичным нанесением капли разбавленного экстракта на обезжиренную поверхность. Растворитель удаляли в режиме быстрой сушки на воздухе в течение 1—2 мин. Наноструктурированную поверхность полупроводников изучали методами АСМ (рис. 1) с помощью NanoScope IIIa Dimension 3000TM и СЭМ (ULTRA 55 FESEM, центр коллективного пользования НАНУ). Установлено, что при высушивании растворителя,

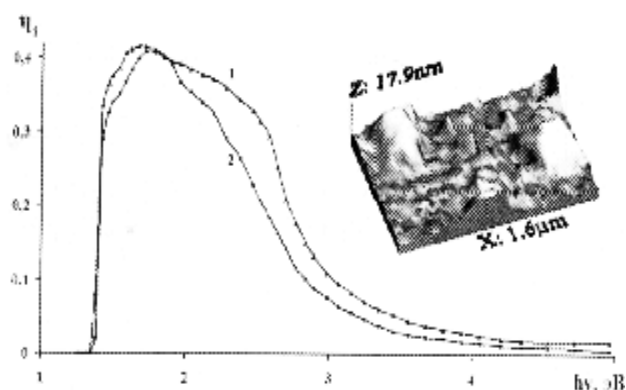


Рис. 1. Зависимость квантового выхода фотоэлектрохимического тока η_i от энергии квантов света $h\nu$ в растворе 1н. KCl для исходного GaAs-электрода (2) и модифицированного фуллеритами (1). Микрофотография (АСМ) поверхности арсенида галлия, модифицированной фуллеритами. Потенциалы — 0 В (1, 2).

в области трехфазного контакта, образуются преимущественно кристаллы размером до 15 нм, которые равномерно осаждаются на поверхности (рис. 1) полупроводникового электрода, и незначительное количество кристаллов размером 50—500 нм, характеризующихся пластинчатой формой и отстоящих друг от друга на 500—1000 нм.

Спектральные зависимости фотоэлектрохимического тока измеряли на установке, в состав которой входили монохроматор МДР-2, а источником света являлась ксеноновая лампа ДКСШ-500 со стабилизированным током разряда. Количество квантов света, падающих на электрод, определяли при помощи термоэлектрического преобразователя РТН-10С. Для изучения кинетики релаксации фотопотенциала использовали импульсный азотный лазер ЛГИ-21 ($\lambda = 0.337$ мкм, $P_{\text{и}} = 1300$ Вт/см², $\tau_{\text{и}} = 15$ нс). Временное разрешение измерительной установки составляло 50 нс. Фоточувствительность электродов определялась в полисульфидном растворе (1 М Na₂S + 1 М NaOH + 1 М S), в котором изучаемые электроды относительно стабильны [2].

Модифицирование электродов фуллеритами приводило к увеличению квантового выхода фотоэлектрохимического тока в широкой спектральной области (рис. 1). Для анализа полученных результатов воспользуемся теорией переноса фотогенерированных носителей заряда через межфазную границу раздела полупроводник—электролит [2] с учетом того фактора, что суммарный фототок через межфазную границу раздела состоит из тока неосновных носителей заряда (дырочного фототока $i_p(\lambda)$) для GaAs *n*-типа проводимости) и тока основных носителей заряда (электронного фототока $i_c(\lambda)$):

$$i(\lambda) = i_p(\lambda) - i_c(\lambda), \quad (1)$$

где спектральную зависимость величины i_c можно определять выражением [2]:

$$i_c = \frac{e\Phi K}{K + eF_s/kT} \left[1 + \frac{eF_s D_n}{kT(S_n + k_s^c)} \right]^{-1}. \quad (2)$$

Здесь Φ — интенсивность света; F_s — электрическое поле на поверхности полупроводника; D_n — диффузионная длина электронов; K — коэффициент поглощения света полупроводником, зависящий от длины волны света λ ; k_s^c — скорость катодной реакции; S_n — скорость поверхностной рекомбинации электронов. Как следует из выражения (2), величина i_c зависит как от скорости

катодной реакции k_s^c , так и скорости поверхностной рекомбинации электронов S_n .

Частицы фуллеритов, нанесенные на поверхность GaAs, усиливали его электрокаталитическую активность в реакции выделения водорода. После нанесения фуллеритов уменьшился потенциал выделения водорода. По-видимому, фуллериты осаждаются на активные центры, образованные различными поверхностными дефектами, которые находятся в зоне трехфазного контакта во время испарения раствора. Невысокая концентрация фуллеренов в растворе приводит к осаждению их в виде кластерных структур типа nC_{60} .

Для изучения рекомбинационных процессов (рис. 2) исследовали кинетику релаксации фотопотенциала E_{ϕ} после освещения полупроводников импульсным азотным лазером. В результате установлено, что кинетика спада фотопотенциала $E_{\phi}(t)$ зависит от состояния поверхности GaAs. Измерение кинетики процесса релаксации показало, что модифицирование поверхности фуллеритами приводит к уменьшению потерь фотогенерированных носителей заряда на рекомбинацию, что проявляется в увеличении характеристического времени релаксации и возрастании амплитуды фотопотенциала, то есть повышении фоточувствительности электрода. Таким образом, кинетика релаксации поверхностной фото-э.д.с. подтверждает данные о влиянии поверхностной рекомбинации на величину фототока.

Полученные результаты можно объяснить как взаимодействием фуллеритов с медленными центрами рекомбинации, так и рядом фотохимических реакций, протекающих под воздействием УФ-излучения. Так, известно, что при взаимодействии фуллерена C_{60} с поверхностью n -GaAs происходит небольшой перенос заряда к C_{60} (≤ 0.02 электрона на молекулу [3]). Возможно, такое смещение способно инактивировать медленные центры рекомбинации, предположительно являющиеся заряженными. Кроме того, локально образующиеся при УФ-облучении фотополимеры фуллеренов могут существенно влиять на электронотранспортные процессы вследствие проявления отличных от исходных фуллеренов свойств [4]. Следует отметить, что относительное повышение квантового выхода фотоэлектрохимического тока после модифицирования GaAs фуллеритами в коротковолновой

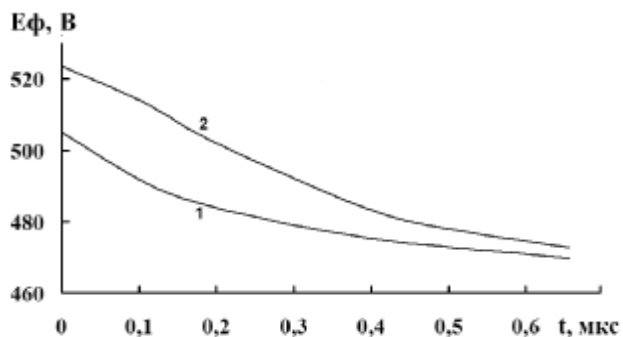


Рис. 2. Быстрая релаксация ($\tau_{1/2} = 40$ мкс) фотопотенциала на GaAs-электроде в растворе 1н. KCl (1) и после модифицирования поверхности фуллеритами (2).

части спектра ($h\nu > 3$ эВ) было существенно выше, чем в длинноволновой части (рис. 1). Этот факт можно объяснить тем, что фуллериты обладают полупроводниковыми свойствами, характерными для полупроводника n -типа. Поэтому в коротковолновой области спектра, где сильно проявляются процессы рекомбинации и переноса заряда через ПЭС для GaAs, вклад в фотоэлектрохимический ток фотогенерированных в фуллеритах основных носителей заряда возрастает.

РЕЗЮМЕ. Вивчено фотоелектрохімічні властивості напівпровідникових плівок на основі CdSe та GaAs. Показано, що ефективність фотоперетворення збільшується після модифікування поверхні CdSe та GaAs фуллеритами. Проаналізовано причини збільшення ефективності фотоперетворення на модифікованих CdSe- та GaAs-електродах.

SUMMARY. Photoelectrochemical properties of semiconductor films on the basis of CdSe and GaAs are studied. It is shown, that efficiency of photoconversion increases after modification of surface CdSe and GaAs fullerenes. The reasons of increase in efficiency of photoconversion on modified CdSe- and GaAs-electrodes are analysed.

1. Голдун О.В., Волковинская Л.С., Огенко В.М. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 1. -С. 15—19.
2. Дмитрук Н.Л., Колбасов Г.Я., Тараненко Н.И., Карпов И.И. // Поверхность. Физика, химия, механика. -1985. -№ 11. -С. 34—38.
3. Ohno T.R., Chen Y., Harvey S.E. et al. // Phys. Rev. B. -1991. -44, № 24. -P. 13747—13755.
4. Onoe J., Nakayama T., Aono M., Hara T. // J. Phys. and Chem. Solids. -2004. -65. -P. 343—348.

УДК 547.89:548.737

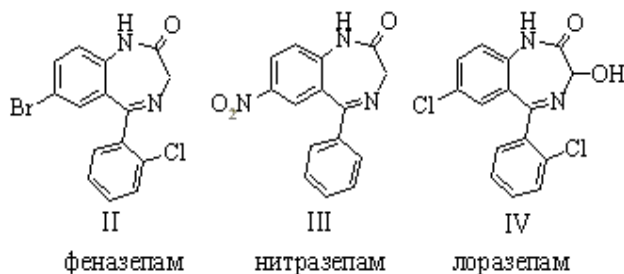
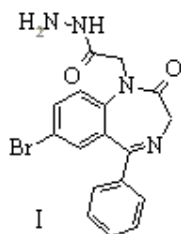
Ю.А. Симонов, В.И. Павловский, М. Гданец, Ю.М. Чумаков, С.А. Андронати

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ГИДАЗЕПАМА

Методом рентгеноструктурного анализа установлена кристаллическая и молекулярная структура селективного анксиолитика — 1-гидразинокарбонилметил-7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-она (гидазепам). Показано, что для молекулы гидазепам в кристалле реализуются только межмолекулярные водородные связи с образованием 10-членного псевдоцикла $-O(1)-C(13)-N(14)-N(15)-H...O(1)-C(13)-N(14)-N(15)-H-$. Дополнительно в кристалле реализованы $C(8)-H...Br$ невалентные взаимодействия.

1-Гидразинокарбонилметил-7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-он — гидазепам I — селективный анксиолитик, применяющийся в медицинской практике в качестве дневного транквилизатора [1, 2].

Гидазепам I, в отличие от многих препаратов 1,4-бенздиазепиновой природы, использующихся в медицинской практике, имеет невысокий аффинитет к центральному бенздиазепиновым рецепторам и сравнительно высокий аффинитет к митохондриальным бенздиазепиновым рецепторам. В связи с этим представляет интерес изучение структурных отличий гидазепам от других транквилизаторов (II—IV) [3—5], широко применяющихся в медицинской практике. Ранее [1, 2] строение молекулы гидазепам было изучено методами ИК-, УФ-спектроскопии, масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР (1H и ^{13}C). С целью более детального изучения конформационных особенностей гидазепам был выращен его монокристалл и выполнено рентгеноструктурное исследование.



Для эксперимента отобран бесцветный кристалл

призматического габитуса с линейными размерами 0.5×0.5×0.3 мм. Определение параметров элементарной ячейки и сбор дифракционных данных проведен в дифрактометре KUMA CCD-4 на MoK_{α} -излучении при температуре 130 К. Кристалл находился на расстоянии 60 мм от CCD детектора. Всего в 4 сериях измерений были зарегистрированы интенсивности с 488 рамок (frames) с интервалом сканирования по углу внутри рамки 0.75° , время регистрации одной рамки — 5 с.

Экспериментальные данные обработаны с помощью программ фирмы KUMA Diffraction (Вроцлав, Польша), при этом вводилась поправка на поглощение в кристалле.

Структура решена в рамках комплекса программ SHELXS97 [6] и уточнена в анизотропном варианте для неводородных атомов. Атомы водорода найдены объективно и уточнялись в изотропном приближении с фиксированным $U_{изотр}$ равным $1.2 U_{экви}$ связанного с ними неводородного атома. Уточнение проведено в рамках комплекса программ SHELXL-93 [7]. Основные характеристики эксперимента и уточнения структуры приведены в табл. 1, координаты базисных атомов депонированы в Кембриджском банке структурных данных, CCDC № 616630.

В кристалле отдельные молекулы гидазепам I связаны в каркасную структуру посредством системы водородных связей (рис. 1). Наиболее короткой из них является $N(14)-H...O(2)$, равная $2.882(3) \text{ \AA}$, которая объединяет за счет оси 2_1 отдельные молекулы в цепи, направленные вдоль оси b кристалла. Терминальный атом азота $N(15)$ гидразидной группы участвует в двух H-связях. Через водородную связь $N(15)-H...N(4) — 3.292(3) \text{ \AA}$ молекулы объединены в цепи, направленные вдоль

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики и детали эксперимента для гидазепама

Эмпирическая формула	$C_{17}H_{15}BrN_4O_2$
Молекулярный вес	387.24
Температура, К	130(2)
Длина волны, Å	0.71073
Сингония, пр.гр.	Моноклинная, $C2/c$
Параметры элементарной ячейки	$a = 23.625(5)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.907(2)$ Å, $\beta = 92.60(3)^\circ$ $c = 13.358(3)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
V , Å ³	3123.3(12)
Z	8
Плотность (вычисленная), мг/мм ³	1.647
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	2.651
$F(000)$	1568
Размеры кристалла, мм	0.5×0.5×0.3
Диапазон θ для сбора данных, град	3.45–29.14
Диапазон индексов собранных данных	$-16 \leq h \leq 16$, $-13 \leq k \leq 8$, $-17 \leq l \leq 18$
Собрано рефлексов/независимых рефлексов	6276/2717
Комплектность по углу θ	$[R_{int} = 0.0543]$ 64.5 %
$GOOF$	1.023
R -фактор $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0405$, $wR_2 = 0.1117$
R -фактор по всем отражениям	$R_1 = 0.0465$, $wR_2 = 0.1164$
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$, eÅ ⁻³	0.467, 0.990

оси c кристалла. В целом образуются водородно-связанные сетки, объединенные за счет центра симметрии (связь $N(15)-H...O(1)$) в трехмерный каркас. При образовании centrosymmetricного фрагмента в кристалле образуется 10-членный псевдоцикл — $-O(1)-C(13)-N(14)-N(15)-H...O(1)-C(13)-N(14)-N(15)-H-$. Дополнительно в кристалле реализованы $C(8)-H...Br$ невалентные взаимодействия (рис. 2). Расстояния $C...Br = 3.657$, $H...Br = 3.032$ Å.

Молекулярная структура соединения I подобна другим соединениям класса 1,4-бенздиазепинов. Семичленный гетероцикл соединен с бромбензгруппой. Фенильный радикал в 5-м положении составляет с бромбензгруппой диэдральный угол 66.7° . В феназепама II соответствующий угол равен 75.4° [3], в соединениях III и IV — 62.6° , 59.5° и 78° [4, 5]. Семичленный цикл имеет конформацию ванны с диэдральными углами между фрагментом $N(1)C(2)N(4)C(15)$ и $N(4)C(3)C(2)$ —

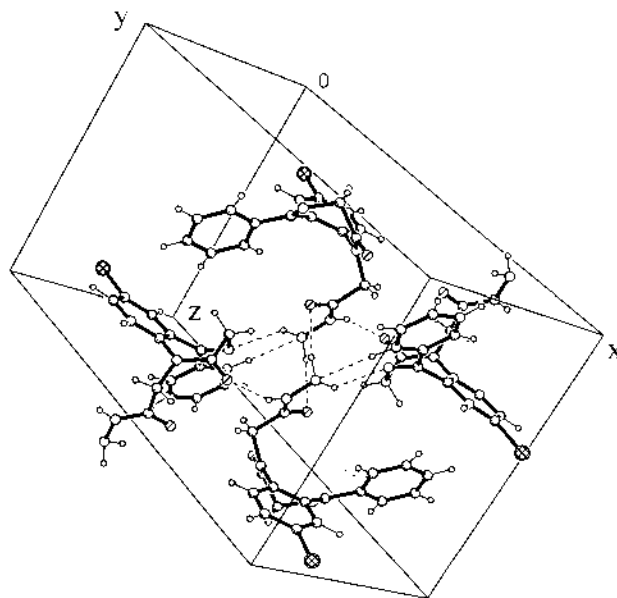


Рис. 1. Фрагмент упаковки молекул гидазепама I в кристалле.

Т а б л и ц а 2

Основные длины связей (d) и углы (ω) для гидазепама

Связь	d , Å	Угол	ω , град
$N(1)-C(2)$	1.377(4)	$C(2)-N(1)-C(10)$	122.4(3)
$N(1)-C(10)$	1.418(5)	$C(2)-N(1)-C(12)$	118.9(3)
$N(1)-C(12)$	1.472(4)	$C(10)-N(1)-C(12)$	117.7(3)
$C(2)-O(2)$	1.223(5)	$O(2)-C(2)-N(1)$	122.3(3)
$C(2)-C(3)$	1.517(5)	$O(2)-C(2)-C(3)$	123.5(3)
$C(3)-N(4)$	1.476(4)	$N(1)-C(2)-C(3)$	114.2(4)
$N(4)-C(5)$	1.281(4)	$N(4)-C(3)-C(2)$	106.3(2)
$C(5)-C(51)$	1.488(4)	$C(5)-N(4)-C(3)$	116.7(2)
$C(5)-C(11)$	1.496(4)	$N(4)-C(5)-C(51)$	118.6(2)
$C(7)-Br(1)$	1.880(4)	$N(4)-C(5)-C(11)$	123.7(3)
$C(10)-C(11)$	1.409(5)	$N(1)-C(12)-C(13)$	107.6(2)
$C(12)-C(13)$	1.531(4)	$O(1)-C(13)-N(14)$	123.3(3)
$C(13)-O(1)$	1.235(3)	$O(1)-C(13)-C(12)$	120.6(3)
$C(13)-N(14)$	1.332(4)	$N(14)-C(13)-C(12)$	116.1(2)
$N(14)-N(15)$	1.423(3)	$C(13)-N(14)-N(15)$	121.7(2)

62.8° и $N(1)C(5)C(10)C(11)$ — 38.0° . Значения этих углов указывают на меньшую “глубину” ванны, чем в нитразепама [4], в молекуле которого эти углы составляют 60.3° и 32.3° соответственно. Отметим малую твистованность ванны. Выход атомов, определяющих ее среднюю плоскость, не превыша-

ет 0.027 Å. Характеристикой семичленных циклов является величина ΔC_s — степень отклонения симметрии от C_s . Для ее расчета был использован критерий Дьюэкса [8]: $\Delta C_s = [1/5(T_1^2 + T_4^2 + T_6^2 + (T_2+T_3)^2 + (T_5+T_7)^2)]^{1/2}$, где T_1-T_7 — внутрициклические торсионные углы, начиная со связи N(1)–C(2). Эта величина равна 4.66°, что больше, чем в феназепаме (3.6°) и лоразепаме (3.1° и 2.9° для двух независимых молекул). Все параметры конформации молекулы гизазепама соответствуют критериям, предложенным [8, 9] для биологически активных молекул 1,2-дигидро-3Н-1,4-бензодиазепин-2-онов.

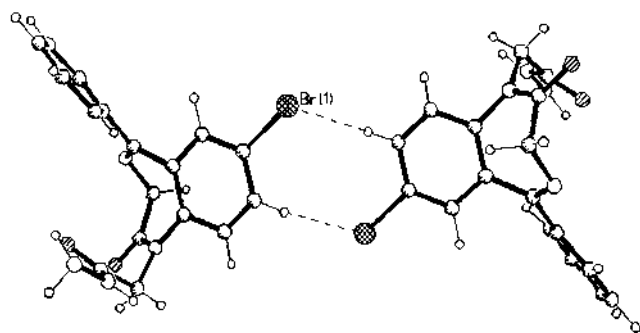
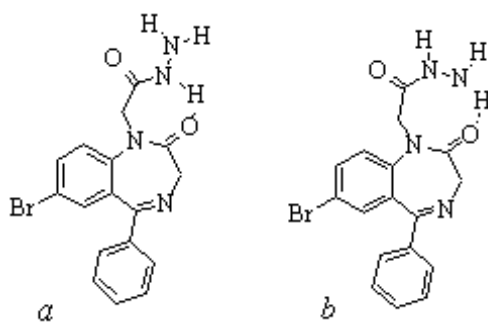


Рис. 2. Невалентные взаимодействия C–H–Br между молекулами I.

Межатомные расстояния и валентные углы близки к найденным в других молекулах 1,4-бензодиазепинового ряда [3–5] (табл. 2).

Методом молекулярной механики проведены расчеты подвижности заместителя при атоме азота N(1) в предположении реализации внутримолекулярных N(15)–H...O(2) или N(14)–H...O(2) водородных связей с образованием следующих дополнительных псевдоциклов *a* и *b*:



Поиск предполагаемых конформаций выполнен по программе HyperChem методом Монте-Карло варьированием торсионных углов по связям N(1)–C(12) и C(12)–C(13) (рис. 3). Для найден-

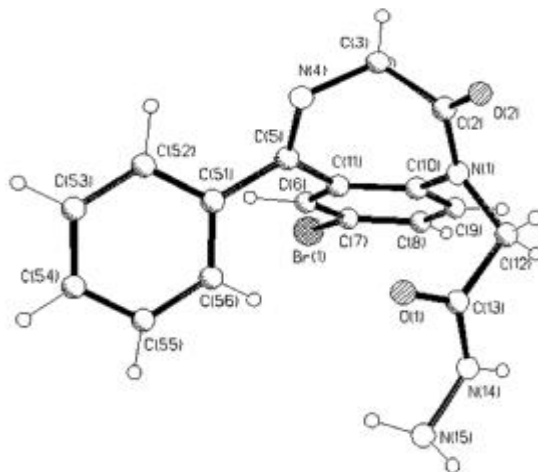


Рис. 3. Конформация молекулы гизазепама, рассчитанная по программе NuprChem методом Монте-Карло.

ного конформера значения соответствующих торсионных углов составляют 102.47° и –68.72°, а наименьший H...O(2) контакт (3.25 Å) наблюдается для водорода при атоме азота N(14). Таким образом, согласно проведенным расчетам, псевдоцикл с Н-связью между гидразидной группой и карбонильным атомом кислорода не образуется. Расчетные данные близки к данным, полученным методом рентгеноструктурного анализа.

Результаты работы можно рассматривать как подтверждение ранее высказанного предположения [1], что фармакологический спектр гизазепама в значительной степени определяется активностью его метаболитов.

РЕЗЮМЕ. Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено кристалічну і молекулярну структуру селективного анксиолітика — 1-гідразінокарбонілметил-7-бром-5-феніл-1,2-дигідро-3Н-1,4-бенздіазепін-2-она (гізазепам). Показано, що для молекули гізазепаму в кристалі реалізуються тільки міжмолекулярні водневі зв'язки з утворенням 10-членного псевдоциклу –O(1)–C(13)–N(14)–N(15)–H...O(1)–C(13)–N(14)–N(15)–H–. Додатково у кристалі реалізовані C(8)–H...Br невалентні взаємодії.

SUMMARY. Crystal and molecular structure of selective anxiolytic 1-hydrazinocarbonilmethyl-7-brom-5-phenyl-1,2-dihydro-3H-1,4-benzdiazepin-2-one (gisazepam) was established by the X-ray analysis. It has been shown that only intermolecular hydrogen bonds with formation of 10-membered pseudocycle –O(1)–C(13)–N(14)–N(15)–H...O(1)–C(13)–N(14)–N(15)–H– are realized in crystal for gisazepam molecule. C(8)–H...Br nonvalent interactions were realized in crystal additionally.

1. Андронати С.А., Воронина Т.А., Головенко Н.Я. и др. Гидазепам. - Киев: Наук. думка, 1992.
2. Горбатюк В.Я., Шапиро Ю.Е., Якубовская Л.Н., Андронати С.А. // Хим.-фарм. журн. -1996. -30, № 9. -С. 51—53.
3. Карапетян А.А., Андрианов В.Г., Стручков Ю.Т. и др. // Биоорганическая химия. -1979. -5, № 11. -С. 1684—1690.
4. Gilli G., Bertolasi V., Sacerdoti M., Borea P.A. // Acta Cryst. -1977. -B33. -P. 2664—2667.
5. Rambaud J., Delarbre J.L., Pauvert B. et al. // Ibid. -1987. -B43. -P. 2195—2199.

6. Sheldrick G.M. SHELX97. Program for the solution of crystal structure. -University of Gottingen, Germany, 1997.
7. Sheldrick G.M. SHELXL93. Program for the refinement of crystal structure. -University of Gottingen, Germany, 1993.
8. Gilli G., Borea P.A., Bertolasi V., Secerdoti M. Molecular Structure and Biological activity / Ed. J.F. Griffin, W.L. Duax. -Els. Scend Publ. Co. In.,1982. -P. 259—276.
9. Hamor T.A., Martin L.L. X-ray crystallography and drug action. -Oxford: Clarendon Press, 1984.

Институт прикладной физики АН Республики Молдова, Кишинев
 Физико-химический институт им. А.В. Богатского
 НАН Украины, Одесса
 Университет им. А. Мицкевича, Познань, Польша

Поступила 16.12.2005,
 вторично — 08.02.2009

УДК 542.952.1:547.379.53:541.127

В.В. Кравченко, А.Ф. Попов, А.Ф. Луцюк, А.А. Котенко

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ АРИЛСУЛЬФОНИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С ТРЕТИЧНЫМИ АМИНАМИ И N-ОКСИДАМИ АМИНОВ

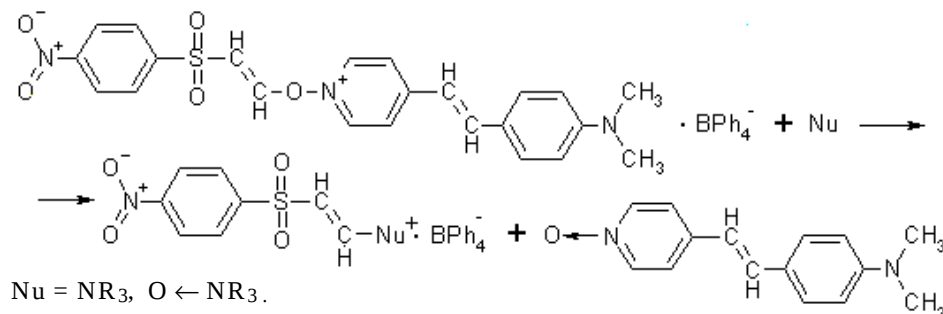
Изучена кинетика замещения оксипиридиновой группы в арилсульфонилвинилоксипиридиновых солях третичными аминами и N-оксидами аминов. На основе полученных данных о характере влияния эффектов структуры в третичных аминах и их N-оксидах и температуры на скорость указанных обменных процессов и сопоставления их с данными для реакций аминолита активированных винилгалогенидов установлен двустадийный механизм S_NVin -замещения для обменных процессов с участием винилониевых солей.

В продолжение работ по изучению кинетики и механизма реакций несимметричного фрагментарного обмена в винилониевых солях [1, 2] представляло интерес количественно оценить влияние структурных факторов в молекуле нуклеофила и температуры на скорость их протекания. С этой целью была изучена кинетика реакций *транс*- β -(4-нитрофенилсульфонил)винил-4-[(4-N,N-диметил)стирил]пиридиний-N-оксида тетрафенилбо-

рата с третичными аминами и N-оксидами в ацетонитриле при 25—45 °С (схема).

Константы скорости второго порядка (первого по каждому из реагентов) для всех исследованных реакций с участием третичных аминов и N-оксидов аминов приведены в таблице. Кроме того, в таблице для сравнения представлены аналогичные данные для взаимодействия *транс*- β -(4-нитрофенилсульфонил)винил-4-[(4-N,N-диметил)стирил]пиридиний N-оксида тетрафенилбората с рядом первичных и вторичных аминов.

Сопоставление полученных результатов показывает, что структура нуклеофила (Nu) существенно влияет на его реакционную способность в рас-



© В.В. Кравченко, А.Ф. Попов, А.Ф. Луцюк, А.А. Котенко, 2009

Константы скорости и активационные параметры реакций *транс*-b-(4-нитрофенилсульфонил)винил-4-[(4-N,N-диметил)стирил]пиридиний-N-оксида тетрафенилбората с аминами и N-оксидами в ацетонитриле

Нуклеофил	T, °C	k, л/(моль·с)
Триметиламин	25	12.9 ± 0.53
N-Метилпиперидин	25	2.62 ± 0.19
Триэтиламин	25	1.90 ± 0.08
Диметилбензиламин	25	1.48 ± 0.08
Трибутиламин	25	0.625 ± 0.054
Диизобутиламин	25	0.504 ± 0.087
Гексаметиленмин	25	8.16 ± 0.23
Метилпропиламин	25	3.26 ± 0.13
Диэтиламин	25	1.16 ± 0.11
Диизопропиламин	25	0.0901 ± 0.0085
Бутиламин	25	1.18 ± 0.02
Циклогексиламин	25	0.655 ± 0.011
Аллиламин	25	0.520 ± 0.09
<i>трет</i> -Октиламин	25	0.242 ± 0.032
N-оксид ДМАП	25	4.73 ± 0.31
N-оксид 3-метилпиридина	25	0.0273 ± 0.0017
N-оксид 2-метилпиридина	25	0.00345 ± 0.00043
N-оксид 4-нитропиридина	25	0.0000775 ± 0.000016
N-оксид пиридина	25	0.00680 ± 0.00041
	35	0.0132 ± 0.0011
	45	0.0298 ± 0.0012
	55	0.0597 ± 0.0009
$\Delta H^\ddagger$, кДж·моль ⁻¹		56.97
$\Delta S^\ddagger$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		-95.55

триваемом процессе несимметричного фрагментарного обмена. В ряду изученных третичных аминов и N-оксидов различие в реакционной способности достигает пяти порядков. При этом важное значение имеют как электронный эффект заместителей у нуклеофильного центра (атом азота в аминне или атом кислорода в N-оксиде), так и их пространственное строение.

Для количественной оценки влияния стерической и электронной структуры аминов и N-оксидов на их нуклеофильную реакционную способность в процессах S_NVin -замещения применимо уравнение [3]:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \Sigma \sigma^* + \delta E_N, \quad (2)$$

где $\Sigma \sigma^*$ характеризует индукционное влияние за-

местителей у атома азота амина или аминного фрагмента в N-оксиде; E_N — пространственное влияние структуры амина или N-оксида в целом; ρ^* и δ — чувствительность реакционной серии к названным эффектам.

При расчете параметров уравнения (2) с использованием всех данных таблицы получено выражение:

$$\begin{aligned} \lg k = & (2.15 \pm 0.12) - (2.08 \pm 0.07) \cdot \Sigma \sigma^* + \\ & + (0.72 \pm 0.04) \cdot E_N, \quad (3) \\ s = & 0.174, \quad r = 0.992, \quad n = 18. \end{aligned}$$

Значительно более низкие абсолютные значения параметров чувствительности данной реакции к индукционному влиянию ($\rho^*=2.08$) и стерическому эффекту амина (N-оксида) ($\delta=0.72$), чем для исследованной ранее реакции *транс*-4-нитрофенил- β -хлорвинилсульфона с алифатическими и гетероциклическими аминами разных классов в тех же условиях ($\rho^*=-3.52$, $\delta=1.68$ [4]), свидетельствует о том, что переходное состояние реакций аминнолиза винилониевых солей является более “рыхлым”, чем переходное состояние реакций аналогичных субстратов с галогеном в качестве уходящей группы.

Тот факт, что реакционная способность первичных, вторичных, третичных аминов, а также N-оксидов аминов в S_NVin -процессах с участием винилониевых солей хорошо описывается одной корреляционной зависимостью (уравнение (3)), свидетельствует о едином механизме замещения уходящей оксипиридиновой группы в арилсульфонилвинилоксипиридиновых солях в реакциях как с протонсодержащими (первичные и вторичные) аминами, так и с третичными аминами и их N-оксидами. Этот вывод дополнительно подтверждается хорошим совпадением параметров корреляции, когда рассматриваются только третичные амины и N-оксиды аминов (уравнение (4)) и все, включая первичные и вторичные амины, основания (уравнение (3)).

$$\begin{aligned} \lg k = & (1.98 \pm 0.25) - (2.05 \pm 0.09) \cdot \Sigma \sigma^* + \\ & + (0.65 \pm 0.09) \cdot E_N, \quad (4) \\ s = & 0.219, \quad r = 0.987, \quad n = 10. \end{aligned}$$

С учетом полученных ранее данных о влиянии структуры реагентов и природы растворителя на скорость аминнолиза арилсульфонилвиниламмониевых солей первичными и вторичными аминами [5—7] можно считать, что этот меха-

низм представляет собой стадийный процесс присоединения–отщепления, когда скорость определяется присоединением нуклеофила к винильному β-углеродному атому, а отщепление ониевой группы происходит в последующей быстрой стадии.

Этот вывод хорошо согласуется с рассчитанными значениями активационных параметров для реакции *транс*-β-(4-нитрофенилсульфонил)-винил-4-[(4-N,N-диметил)стирил]пиридиний-N-оксида тетрафенилбората с N-оксидом пиридина (см. таблицу), которые являются обычными для реакций S_NVin -замещения, протекающих по механизму присоединения–отщепления [8, 9].

Кинетические измерения проводили с использованием спектрофотометрического метода на спектрофотометре СФ-26 [6]. Использованные в работе ацетонитрил и амины очищали по стандартным методикам. Их физико-химические характеристики соответствуют литературным данным.

транс-β-(4-Нитрофенилсульфонил)винил-4-[(4-N,N-диметиламино)стирил]пиридиний-N-оксид тетрафенилборат. К раствору 1.0 г *транс*-β-(*n*-нитрофенилсульфонил)винилхлорида и 1.0 г 4-[(4-N,N-диметиламино)стирил]пиридин N-оксида в 20 мл ацетонитрила прибавляли 1.4 г тетрафенилбората натрия. Раствор оставляли на ночь, после чего отфильтровывали выпавший хлорид натрия. Тетрафенилборатную соль высаждали из ацетонитрильного раствора диэтиловым эфиром. Выход 0.8 г (28.1 %), т.пл. 242 °С (разл.).

Найдено, %: С 73.02, Н 5.57, N 5.29. Вычислено, %: С 73.15, Н 5.49, N 5.44.

РЕЗЮМЕ. Вивчено кінетику заміщення оксіпіридинієвої групи в арилсульфонілвінілоксіпіридинієвих солях третинними амінами та N-оксидами амінів. На

основі отриманих даних про характер впливу ефектів структури в третинних амінах та їхніх N-оксидах, а також температури на швидкість зазначених обмінних процесів і зіставлення їх з даними для реакцій амінолізу активованих вінілгалогенідів обгрунтовано двохстадійний механізм S_NVin -заміщення для обмінних процесів за участю вінілонієвих солей.

SUMMARY. The kinetics of the substitution oxypyridinium group arylsulphonylammonium salts tertiary amines and their N-oxides have been studied. The influence of tertiary amines and their N-oxides structure and temperature on rate of the processes has been quantitatively estimated. Based on results of kinetics these processes have been found to be proceed by two-stage mechanism S_NVin -substitution for exchange processes with participation of vinylonium salts.

1. Кравченко В.В., Попов А.Ф., Котенко А.А. // Журн. орган. химии. -1992. -**28**, № 10. -С. 2007—2010.
2. Кравченко В.В., Луцюк А.Ф., Попов А.Ф. и др. // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 5. -С. 54—56.
3. Кравченко В.В., Попов А.Ф. // Журн. орган. химии. -1993. -**29**, № 12. -С. 2426—2430.
4. Кравченко В.В., Попов А.Ф., Котенко А.А. // Там же. -1992. -**28**, № 10. -С. 2001—2006.
5. Попов А.Ф., Кравченко В.В., Костенко Л.И. и др. // Журн. орган. химии. -1986. -**22**, № 10. -С. 2135—2138.
6. Кравченко В.В., Костенко Л.И., Попов А.Ф. и др. // Там же. -1986. -**22**, № 11. -С. 2322—2326.
7. Кравченко В.В., Попов А.Ф., Котенко А.А. // Там же. -1992. -**24**, № 7. -С. 1480—1485.
8. Власов В.М. // Успехи химии. -2006. -**75**, № 9. -С. 851—883.
9. Rappoport Z. // Adv. Phys. Org. Chem. -1969. -**7**, № 1. -Р. 1—114.

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

Поступила 12.11.2008

УДК 678.664: 661.683

В.Л. Будзінська, С.С. Іщенко, Є.В. Лебедєв

ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОГО АМІНОКИСЛОТОЮ СИЛКАТУ НАТРІЮ ТА ІЗОЦІАНАТНОГО ОЛІГОМЕРА

Синтезовано органо-неорганічні композити на основі модифікованого ϵ -амінокапроновою кислотою силкату натрію та макродіізоціанату. Методом ІЧ-спектроскопії показано, що при зростанні кількості модифікатора збільшується вихід поліуретансечовини, полісечовини в системі на основі модифікованого силкату натрію та макродіізоціанату в порівнянні з немодифікованою системою. Отримані гібридні органо-неорганічні композити характеризуються високими значеннями деформативності та водостійкості, що пов'язано з особливостями формування структури композитів.

Область застосування органо-неорганічних композитів за останнє десятиліття набула значного розвитку [1, 2]. Це пов'язано з унікальними властивостями гібридних систем, отриманих золь-гель методом [3, 4]. Системи на основі неорганічних та органічних олігомерів мають комплекс властивостей, що залежать від комбінування співвідношення вихідних традиційних матеріалів та способу їх отримання [5, 6]. Альтернативним способом отримання гібридних композитів є спільна полімеризація органічних та неорганічних складових [7, 8]. Під час полімеризації відбувається взаємодія між функціональними групами неорганічних та органічних складових з утворенням композитів з комплексом властивостей, не притаманних вихідним сполукам [9].

Раніше [10] авторами були отримані органо-неорганічні системи на основі модифікованого ϵ -капролактамом силкату натрію та ізоціанатовмісними уретанами з покращеним комплексом фізико-механічних властивостей та низькими показниками водопоглинання.

У даній роботі представлені результати модифікації силкату натрію (СН) ϵ -амінокапроновою кислотою (АКК) з метою отримання на основі модифікованого СН і макродіізоціанату (МДІ) композитів з особливими властивостями.

Об'єктами дослідження були продукти взаємодії модифікованого АКК силкату натрію з ізоціанатовмісним уретаном при співвідношенні СН та модифікованого СН до МДІ 40 % ваг. : 60 % ваг. Для синтезу органо-неорганічних композицій використовували макродіізоціанат (МДІ) на основі поліоксипропіленгліколю ММ 1052 і толуїленді-

ізоціанату (суміш ізомерів 2,4 – 65 % і 2,6 – 35 %). МДІ мав 7 ± 0.5 % NCO-груп.

Модифікували СН водним розчином амінокапронової кислоти (66.6 г АКК на 100 г води), вводячи різну кількість АКК по відношенню до СН.

Силкат натрію мав силкатний модуль (відношення кількості г/моль SiO_2 до Na_2O) 2.85 ± 0.05 , вміщував води 60 ± 3 % мас.

Усі реакції проводили при кімнатній температурі та постійному перемішуванні.

Основні результати роботи одержані з використанням ІЧ-спектроскопії, рН-метрії та комплексом фізико-механічних досліджень.

ІЧ-спектри вихідних та кінцевих продуктів реакцій знімали на спектрометрі TENSOR 37 фірми BRUKER в області $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ при температурі $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$. Зразки готували у вигляді таблеток з KBr. рН середовищ вимірювали на рН-метрі — мілівольтметр рН-150М зі скляним електродом. Міцність і відносне подовження при розриві зразків ОНК визначали згідно із ГОСТ 18299 після старіння зразків протягом 14 діб при кімнатній температурі на розривній машині Р-5 при швидкості 50 мм/хв. Водопоглинання зразків проведено відповідно ГОСТу 4650 після старіння зразків протягом 14 діб при кімнатній температурі.

Для роботи готували розчини силкату натрію з різною кількістю розчину ϵ -амінокапронової кислоти. Кількість АКК розраховували в молях по відношенню до гідроксиду натрію (NaOH), який знаходиться в СН. Готували наступні співвідношення NaOH : АКК (моль): 1:0.001, 1:0.02, 1:0.05, 1:0.1, 1:0.15, 1:0.2, 1:0.3, 1:0.4, 1:0.5, 1:1. Суміші витримували протягом 5 діб з періодичним пе-

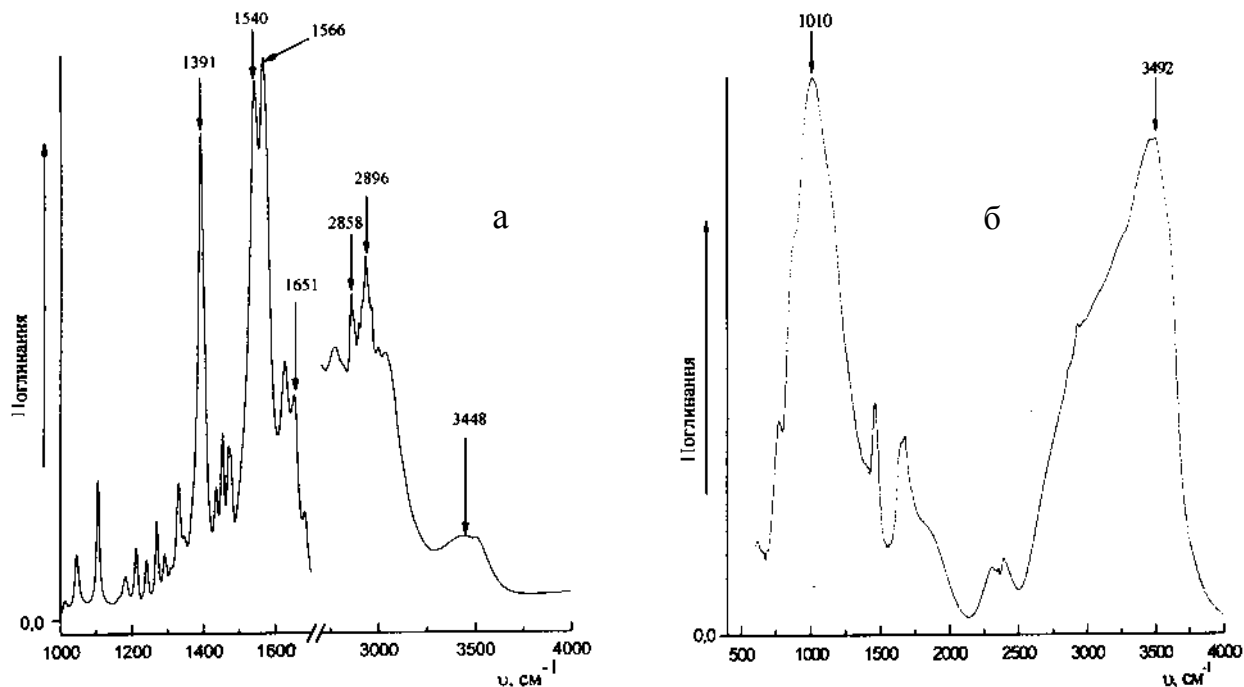


Рис. 1. ІЧ-спектри вихідних сполук: *a* — АКК; *б* — СН.

ремішуванням та визначенням рН середовища. Слід зазначити, що суміші СН+АКК при співвідношеннях NaOH : АКК, вищих за 1:0.5, через 24 год утворюють дві фази — гель і рідину. рН сумішей СН+АКК складало 11.7 і з часом воно не змінювалось (рН СН 11.7, а рН АКК 8.4).

Кінцеві продукти сумішей АКК з СН були досліджені методами ІЧ-спектроскопії. На рис. 1 наведені ІЧ-спектри вихідних сполук — АКК (спектр *a*) і СН (спектр *б*). На ІЧ-спектрі АКК чітко прописуються смуги, які згідно з літературними даними [11, 12] можна віднести наступним чином: смуга незначної інтенсивності при 3448 cm^{-1} відповідає деформаційним коливанням ОН-групи, смуги при 2896 та 2858 cm^{-1} характеризують валентні коливання CH_2 -груп. Валентні коливання йонізованого карбоксилу спостерігаємо при 1566 і 1540 cm^{-1} , смуги при 1470 та 1453 cm^{-1} відповідають деформаційним коливанням CH_2 -груп у ланцюзі АКК. Чіткий пік при 1391 cm^{-1} характеризує деформаційні коливання водневих зв'язків між ОН та C=O групами АКК, смуги слабкої інтенсивності при 1651 і 1625 cm^{-1} можна віднести до деформаційних коливань NH_3^+ амінокислоти, яка має NH_2 -групу. На спектрі СН спостерігаємо смуги поглинання, характерні для силкатів, а саме: інтенсивна широка смуга при

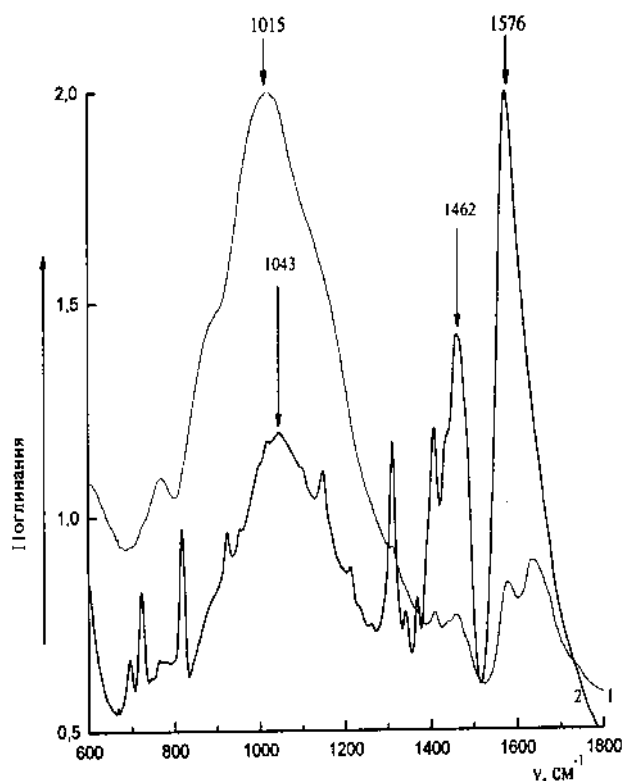


Рис. 2. ІЧ-спектри суміші СН+АКК при різному співвідношенні NaOH : АКК: 1 — 1:0.05; 2 — 1:0.4.

3492—2500 cm^{-1} , що відповідає коливанням ОН-груп різного ступеня зв'язаності, та смуга при 1010 cm^{-1} , що характеризує валентні коливання силікат-аніонів різної молекулярної маси [13, 14].

При додаванні до СН АКК на ІЧ-спектрах (рис. 2) спостерігаємо зміни. Смуга поглинання силікат-аніонів в області 1015—1050 cm^{-1} зменшується і зсувається в область більших частот у порівнянні зі спектром СН (рис. 1, б). На спектрах модифікованого СН у порівнянні зі спектром АКК (рис. 1, а) з'являються смуги йонізованого карбоксилу, а саме смуга при 1576 (асиметричні валентні коливання) та при 1462 cm^{-1} (симетричні валентні коливання). При збільшенні кількості модифікатора піки, характерні для валентних коливань COO^- , стають більш інтенсивними (рис. 2). Область ІЧ-спектрів продуктів модифікації СН 3500—2500 cm^{-1} залишається практично без змін (спектр не приводиться).

Як зазначалося вище, при співвідношенні $\text{NaOH} : \text{АКК} = 1:1$ суміш розділяється на два прошарки — гель та рідину. Ці прошарки були висушені та зняті їхні ІЧ-спектри. Виявилось, що ці спектри мають однакові смуги поглинання (за інтенсивністю та місцем поглинання), які характерні для розчину АКК (рис. 1, а). Виникає питання, чому не прописуються на ІЧ-спектрах смуги силікат-аніонів конденсованого СН? Це можна пояснити наступним чином: АКК, яка вводиться в СН, утворює з катіонами Na^+ сіль, в результаті цього в системі СН порушується рівновага, що приводить до поліконденсації СН [14]. Розчин СН втрачає катіони натрію, при цьому утворюється кремнієва кислота, яка конденсується по гідроксильним групам до полікремнієвої кислоти. АКК сорбується на конденсованому кремнієвокисловому каркасі полікремнієвої кислоти [15] і через це на спектрі не проявляються смуги, характерні для силікат-аніонів, а саме в області 1040 cm^{-1} .

Усі ці процеси повинні були вплинути на властивості композитів на основі модифікованого АКК СН та МДІ, оскільки маємо в системі додаткові реакційноздатні NH_2 -групи. При взаємодії модифікованого АКК силікату натрію з МДІ слід було чекати утворення більшої кількості поліуретансечовин, полісечовин. При порівнянні ІЧ-спектрів продуктів взаємодії СН, модифі-

кованого різною кількістю АКК з МДІ, виявлено, що смуги, які відповідають сечовинним зв'язкам, прописуються не зовсім чітко, а у вигляді плеча. З метою віднесення сечовинних груп була проведена гаусовська математична обробка смуги Амід І. Результати математичної обробки приведені на рис. 3. Аналіз цих спектрів показав, що співвідношення смуг 1625 і 1675 cm^{-1} у залежності від кількості АКК міняється. Із збільшенням кількості АКК внесок сечовинних груп різного ступеня зв'язаності зростає. Напівширина смуг 1625 і 1675 cm^{-1} у системі при співвідношенні $\text{NaOH} : \text{АКК} = 1:0.5$ (рис. 3, а) менша, ніж у системі при співвідношенні $\text{NaOH} : \text{АКК} = 1:1$ (рис. 3, б). Слід зазначити, що із збільшенням концентрації АКК у системі СН+АКК+МДІ зростає інтенсивність смуги 1086 cm^{-1} (спектр не приведено), її можна

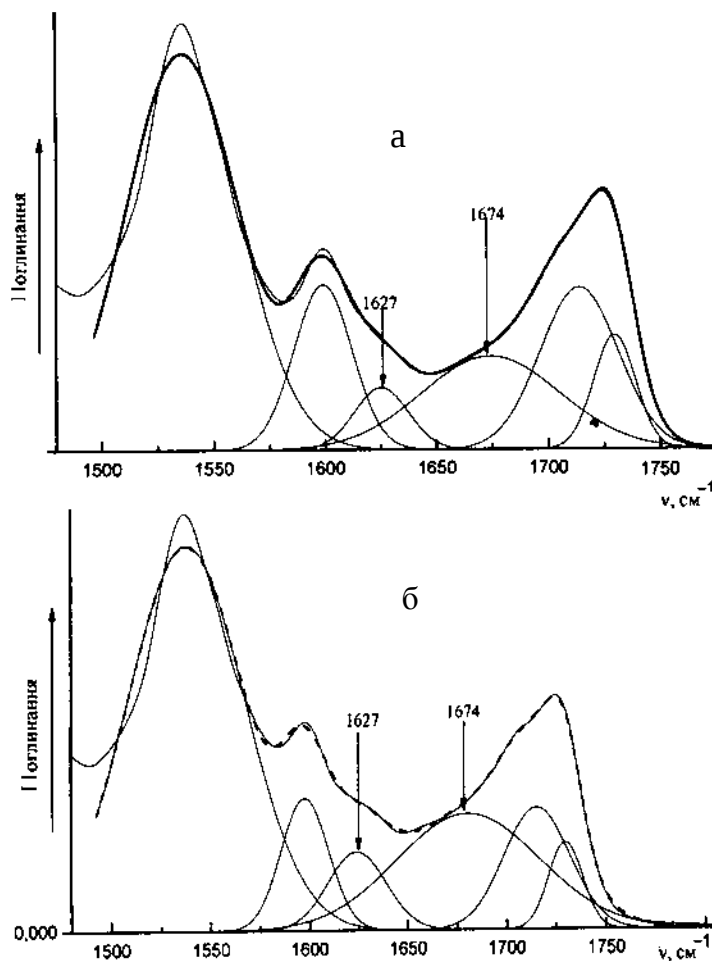


Рис. 3. ІЧ-спектри продуктів реакції СН+АКК+МДІ при різному співвідношенні $\text{NaOH} : \text{АКК}$ (моль) та їх складові компоненти: а — 1:0.05; б — 1:1.

віднести до поглинання зв'язків Si–O–Si (кремнікисневий каркас [16]) та Si–O–C (уретаноподібні структури [12, 13]).

Усі описані вище процеси впливають на фізико-механічні властивості ОНК на основі модифікованого амінокапронової кислотою силікату натрію та макродіізоціанату. В таблиці наведені значення міцності та відносного подовження при розриві різних за складом композицій. Як видно з таблиці, при збільшенні вмісту АКК значення міцності не змінюються, в той час як відносне подовження зростає, а в системі при співвідношенні 1:0.5 взагалі збільшується у чотири рази в порівнянні з немодифікованою системою. Такі значення деформативності пов'язані з особливостями формування органо-неорганічних композитів. Як було показано раніше [17], ОНК формуються із глобулярних утворень неперервної органічної матриці (МДІ) і розподілених у ній сферичних часточок дисперсної неорганічної фази (СН_{мод}).

Міцність та відносне подовження при розриві різних зразків ОНК

NaOH : АКК у модифікованому СН, моль	σ_{14} діб, МПа	l_{14} діб, %
—	5.92	430.0
1 : 0.1	4.38	629.0
1 : 0.15	2.99	617.3
1 : 0.2	2.63	615.2
1 : 0.3	2.55	567.4
1 : 0.4	2.30	507.1
1 : 0.5 (гель)	0.77	1507.3

Оскільки між органічною матрицею та дисперсною фазою існує прошарок у вигляді сорбованої АКК на поліконденсованому СН, який відіграє роль міжструктурного пластифікатора, то це і обумовлює високі значення деформативності в системі [18].

Особливості формування структури ОНК вплинули і на показники водопоглинання зразків ОНК. На рис. 4 представлена діаграма зміни водопоглинання різних за складом зразків у часі. Як видно з діаграми, при збільшенні вмісту модифікатора водопоглинання зменшується і на сьому добу система взагалі не поглинає воду. Відомо, що наявність неорганічної фази приводить до більшого поглинання води [19]. У нашому випадку

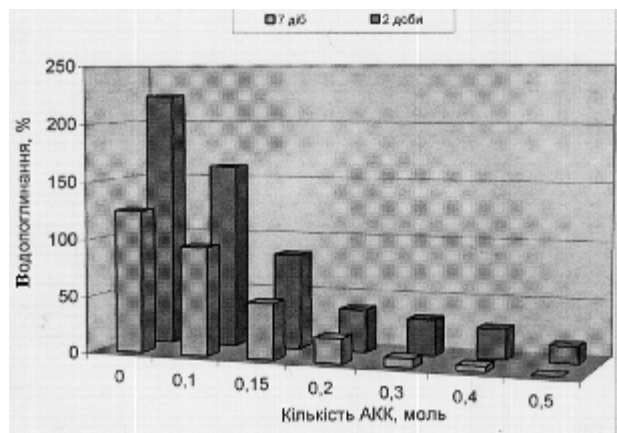


Рис. 4. Діаграма водопоглинання зразків ОНК.

при модифікації СН зменшується активна поверхня неорганічної складової за рахунок як взаємодії з МДІ, так і за рахунок сорбції на кремнікисневому каркасі АКК. Скоріш за все, лінійна молекула АКК і її солі щільним шаром покривають поліконденсований СН і на поверхні конденсованого СН знаходяться гідрофобні СН₂-групи АКК, що і сприяє зменшенню водопоглинання [20]. Будова органо-неорганічного композиту теж впливає на механізм сорбції. В системі на основі МДІ та модифікованого СН проходять додаткові хімічні реакції, в результаті яких система перетворюється в більш „защиту” і тому зменшується кількість як макро- так і мікропор, що в свою чергу також впливає на процес водопоглинання. Зразки із більшою кількістю АКК більш „защиті”, що сприяє зниженню показників водопоглинання.

Таким чином, при модифікації силікату натрію АКК при різній кількості модифікатора утворюється Na-сіль ϵ -амінокапронової кислоти, що приводить до поліконденсації СН з утворенням полікремнієвої кислоти, на поверхні якої сорбується Na-сіль АКК. На основі модифікованого СН та МДІ отримані гібридні органо-неорганічні композити з високими значеннями деформативності та водостійкості. Підвищені значення деформативності і водопоглинання пов'язані з протіканням додаткових хімічних реакцій при утворенні ОНК та особливостями формування структури композитів.

РЕЗЮМЕ. Синтезированы органо-неорганические композиты на основе модифицированного ϵ -аминокапроновой кислотой силиката натрия и макродиизоцианата. Методом ИК-спектроскопии показано, что при увеличении количества модификатора возрастает выход

полиуретанмочевины, полимочевины в системе на основе модифицированного силиката натрия и макродиизоцианата по сравнению с немодифицированной системой. Полученные гибридные органо-неорганические композиты характеризуются высокими значениями деформации и водостойкости, что связано с особенностями формирования структуры композитов.

SUMMARY. Organic-inorganic composites based on macrodiisocyanate and Na-silicate modified with ϵ -aminocaproic acid were synthesized. It was shown by means of IR-analysis that increasing of the modifier content results in the increasing of the concentration of polyurethane urea and polyurea comparing to the unmodified systems. Hybrid organic-inorganic composites obtained are characterized by high deformation and water-resistant properties due to the peculiarities of composites structuring.

1. Brennan A.B., Wilkes G.L. // Polymer. -1991. -32. -P. 733—739.
2. Novak B.M. // Adv. Material. -1993. -5. -P. 422—433.
3. Hsu Y.G., Lin F.J. // Appl. Polymer Science. -2000. -75. -P. 275—283.
4. Kim K.M., Kadachi, Chujo Y. // Polymer.- 2002. -43. -P. 1171—1175.
5. Hsu Y.G., Lin F.J., Chiang I.L. // Mater. Science and Engineering B. -2001. -87. -P. 31—39.
6. Hsu Y.G., Chang L.F., Wang C.P. // Mater. Science and Engineering A. -2004. -367. -P. 205—217.
7. Лебедев Е.В., Ищенко С.С., Придатко А.Б. // Ком-

позиционные полимерные материалы. -1999. -21, № 1. -С. 3—12.

8. Лебедев Е.В., Ищенко С.С., Будзінська В.Л. // Вопросы химии и хим. технол. -2002. -3. -С. 80—86.
9. Ищенко С.С., Лебедев Е.В. // Укр. хим. журн. -2001. -67, № 8. -С. 116—119.
10. Будзінська В.Л., Ищенко С.С., Денисенко В.Д., Лебедев Е.В. Тези доп. XI Укр. конф. з високомолекуляр. сполук, Дніпропетровськ, 1–5 жовтня 2007 р.
11. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. -М.: Мир, 1965.
12. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
13. Ищенко С.С., Придатко А.Б., Новикова Т.И., Лебедев Е.В. // Высокомолекуляр. соединения. -1996. -38, № 5. -С. 786—791.
14. Айлер Р. Химия кремнезема. -М.: Мир, 1982.
15. Чуйко А.А., Горлов Ю.И., Лобанов В.В. Строение и химия поверхности кремнезема. -Киев: Наук. думка, 2007.
16. Лазарев А.М. Колебательные спектры и строение силикатов. -Л.: Наука, 1968.
17. Ищенко С.С., Росовицкий В.Ф., Придатко А.Б. и др. // Журн. прикл. химии. -1998. -Вып. 11. -С. 1929—1933.
18. Ищенко С.С., Павлов В.И., Федорченко Е.И., Лебедев Е.В. // Композиц. полимер. материалы. -2000. -22, № 1. -С. 40—45.
19. Mamunya Ye.P., Kanapitsas A., Pissis P. et al. // Macromolec. Symp. -2003. -198. -P. 449—460.
20. MamunyaYe.P., Shtompel V.I., Lebedev Ye.V. et al. // Europ. Polymer J. -2004. -40. -P. 2323—2331.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 23.10.2008

УДК 54-126:678.01:678.665:678.84

В.Г. Серов, Ю.П. Гомза, В.И. Литвяков, Л.П. Робота, Ю.В. Савельев

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ НОВЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Надмолекулярная структура новых гибридных органо-неорганических систем мостиковых полисилесквioxанов с краун-эфирными и мочевиными фрагментами изучена с использованием метода широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей. Оценено усредненное расстояние между неорганическими включениями как наноструктурный элемент системы, что позволяет отнести синтезированные гибриды к наноматериалам.

Создание наноматериалов является одним из передовых направлений химического материаловедения, которое активно развивается в послед-

ние годы [1]. Часто роль наноразмерных модификаторов в системах на основе полимерных материалов выполняют неорганические частицы раз-

© В.Г. Серов, Ю.П. Гомза, В.И. Литвяков, Л.П. Робота, Ю.В. Савельев, 2009

личной природы — глинистые [2], оксидные [3] и т.д. Модифицирующее влияние наночастиц напрямую связано с поверхностными явлениями [1], что требует наличия в системе условий для создания поверхностей с большой площадью. В процессе формирования системы органический полимер — наночастицы происходит реорганизация структуры органического полимера в областях, прилегающих к поверхности наночастиц, что является инструментом улучшения эксплуатационных свойств полимерных материалов [1]. В развитие описанного выше подхода к созданию наноструктурированных систем мы рассматриваем органо-неорганические гибриды как полимерные материалы, в которых в процессе создания наноразмерных включений могут участвовать и органические, и неорганические фрагменты. Формирование таких нановключений возможно благодаря выделению ковалентно-связанных органических и неорганических фрагментов в нанофазы размерами до ста нанометров, которые имеют четко выраженную границу межфазового разделения между органической и неорганической фазами [3].

Создание и регулирование структур с наноразмерными элементами требует адекватных аналитических методов, позволяющих анализировать структурные особенности нанокомпозиционных материалов с пространственным масштабом до ста нанометров. Наиболее удобными для данных целей являются рентгенографические методы, которые используются для исследования надмолекулярной организации полимеров уже несколько десятилетий [4]. Данный метод продемонстрировал результативность в исследовании как кристаллических, так и аморфных полимеров. Закономерным выглядит использование рентгенографических методик, разработанных для исследования органических полимерных материалов в приложении к новому направлению гибридных полимеров органо-неорганической природы. Данные методики, при использовании двух вариантов проведения эксперимента — изучения малоуглового (МРРЛ) и широкоугового рассеяния рентгеновских лучей (ШРРЛ), позволяют изучать структурные особенности исследуемого материала в размерных пределах до сотен нанометров.

Надо отметить, что уже в работах Юденштейна (Judeinstein), одного из создателей направления органо-неорганических гибридов, рассеяние рентгеновского излучения в варианте МРРЛ использовалось для анализа структуры материала

[3]. Объектом исследования были органо-неорганические композиты на базе тетраэтоксисилана (ТЭОС), тетраэтиленгликоля и перхлората лития. По данным эксперимента авторы рассчитывали размеры неорганических включений и расстояния между ними [3].

Применение рентгенографических методов для изучения природных неорганических материалов с модифицированной при помощи органических молекул поверхностью, так называемых органо-глин, которые формально можно рассматривать как химически-структурные аналоги органо-неорганических гибридов, позволяет изучать процесс трансформации неорганической фазы при введении ее в органическую среду. Глина в природном виде, как и при ее органической модификации, имеет организацию в виде пластин, собранных в стопки. При введении органоглины в органический полимер происходят процессы "набухания" стопок за счет проникновения органического полимера в их межслоевое пространство (интеркаляция) и в дальнейшем — диспергирования неорганических пластин в органическом полимере (эксфолиация). Анализируя профили ШРРЛ, по положению первого интенсивного рефлекса, который ассоциируют с рефлексом от плоскости (001), определяют изменение расстояния между пластинами в стопках по изменению значения d_{001} , рассчитанного для данного рефлекса [2]. Так, например, при интеркаляции акрилового полимера в монтмориллонит величина d_{001} , которую рассчитывали по формуле $d_{001} = 2\pi/q$, где q — волновой вектор $q = 4\pi\lambda^{-1}\sin(\theta)$ (θ — половина угла рассеяния, λ — длина волны рентгеновского излучения) составляет 1.87 нм [2]. Для систем полиуретан—органо-модифицированные глины по данным ШРРЛ наблюдается пик с максимумом $2\theta = 4.8^\circ$ [5]. В данной статье авторы не приводят численной оценки межслоевого расстояния, но применив указанную выше формулу для d_{001} , можно его рассчитать, и для данной системы d_{001} составляет 1.84 нм.

При переходе к системам, где неорганическая фаза не вводится в органический полимер, а образуется *in situ* в процессе получения материала [6] по реакции гидролитической поликонденсации алкоксисиланов:



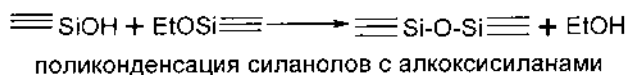


Схема 1.

рентгенографические методы также эффективны для изучения структуры. Однако в данном случае структурная организация неорганической фазы отличается от таковой для образцов, содержащих органоглины. Если в случае органоглин присутствует структурный параметр с четкой периодичностью повторения — расстоянием между пластинами в стопках, то для систем на базе алкоксисиланов, без использования условий специфической ассоциации в процессе формирования, получают материалы, в которых неорганическая фаза характеризуется слабой структурной упорядоченностью и по данным рентгеновского рассеяния можно наблюдать только ее ближний порядок. На профилях ШРРЛ и МРРЛ наблюдается довольно четкий пик, отвечающий рассеянию рентгеновских лучей на пространственно-упорядоченной структуре с ближним порядком, роль элементов которой играют неорганические включения [7], что позволяет для данных систем оценить характеристику структурной организации материалов как усредненное расстояние между неорганическими включениями. На базе додециламина и глицидоксипропилил(триметоксисилана) (соотношение 1:2) был синтезирован прекурсор гидролитической поликонденсации, использованный для получения органо-неорганического гибрида, для последнего по данным МРРЛ и ШРРЛ определили усредненное расстояние между неорганическими включениями, равное 3.4 нм [7].

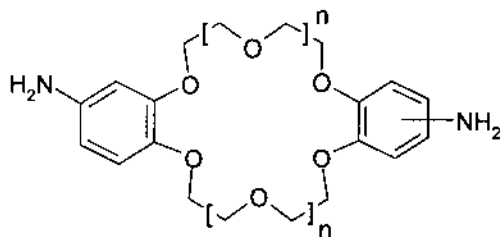
Возможно, использование реакции гидролитической поликонденсации для получения материалов с периодически повторяющейся структурой требует введения в реакционную среду дополнительных веществ, регулирующих условия структурообразования. Однако нужно осторожно сравнивать такие структуры с кристаллом, поскольку в данном случае материал может иметь структуру, состоящую как из элементов, не полностью упорядоченных, так и из кристаллических структур. Формирование периодически структурированных материалов на базе ТЭОС и других алкоксисиланов — прекурсоров неорганической фазы, метакрилового и/или акриламидного полимера и цетилтриметиламмоний бромиды как поверхностно-активного вещества, отвечающего за создание периодической структуры конечного материала,

изучали в работе [8]. Данному образцу авторы приписывают структуру, в которой слои, образованные неорганическим веществом, разделены межслоевым пространством, содержащим органический полимер. Структура находит отображение в профиле рассеяния рентгеновских лучей — кроме рефлекса плоскости (001) можно найти и относительно интенсивные рефлексы этой плоскости более высокого порядка (00n).

Таким образом, анализ литературы показывает, что рентгенография является одним из основных методов изучения структурных особенностей органо-неорганических материалов. Потенциал данного метода может быть значительно расширен при использовании эмпирических данных о структурных элементах материала и привлечении разнообразных теоретических моделей структурной организации для трактовки результатов. С его помощью можно исследовать в органической матрице как периодические (кристаллические или подобные им), так и слабоупорядоченные неорганические структуры.

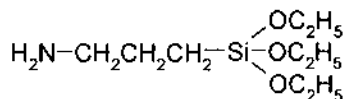
Цель работы — изучение надмолекулярной структуры новых гибридных органо-неорганических систем — мостиковых силесксилосанов с краун-эфирными и мочевиными фрагментами в органическом спейсере. Создание таких систем требует получения адекватной информации о надмолекулярной структуре гибридов. Такая информация крайне необходима для нахождения связи структуры и свойств образцов новых материалов.

Органо-неорганические гибридные системы (ОНГ) получены нами по реакции гидролитической поликонденсации алкоксисиланов (схема 1), состав исследованных образцов представлен в табл. 1. В качестве алкоксисиланов использовали бис(триэтокси)органосиланы с краун-эфир- и мочевино-содержащим спейсером. Как реагенты в синтезе алкоксисиланов применяли следующие вещества (схема 2):



- n=1 - диаминодибензо-18-краун-6 (ДАДБ18К6)**
n=2 - диаминодибензо-24-краун-8 (ДАДБ24К8)
n=3 - диаминодибензо-30-краун-10 (ДАДБ30К10)

OCN—CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂—NCO
гексаметилендиизоцианат (ГМДИ)



3-аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС)

Схема 2.

Бис(триэтокси)органосиланы получали с использованием реакции мочевинообразования в несколько стадий согласно [9]. Вначале диаминодибензокраун-эфир превращали в реакционноспособные диизоцианатные прекурсоры по реакции с ГМДИ, затем их вводили в реакцию с алифатическим амином (АПТЭС), несущим центры образования неорганической фазы. Получали ОНГ в виде гелей, которые подвергали выдержке в течение ~20 сут и сушили до постоянного веса, а затем дробили в криогенных условиях.

При этом мочевиные группы выполняют функцию химической прививки краун-эфирного фрагмента к участку, формирующему неорганическую фазу, — фрагменту органотриалкоксисилана.

ШРРЛ были получены на дифрактометре ДРОН-2.0 в излучении медного анода с никелевым фильтром в первичном пучке. Оптическая схема дифрактометра модифицирована для проведения эксперимента “на прохождение”. Регистрацию рассеянной интенсивности проводили в режиме пошагового сканирования сцинтилляционного детектора в диапазоне углов рассеяния от 4 до 40° ($\lambda = 0.154$ нм). Экспериментальные значения интенсивности ШРРЛ после удаления фонового вклада нормировали к одному объему рассеяния и одинаковой интенсивности первичного пучка, учитывая поглощение рентгеновских лучей образцом.

Детали проведения широкоугольного эксперимента, первичной обработки данных и параметры рентгенооптической схемы приведены в работе [4].

Методом ШРРЛ исследованы структурные особенности наногибридных материалов, представленных в табл. 1.

Из данных ШРРЛ (рисунок, образец ОНГ-1) видно, что рассеяние лучей указанным образом характеризуется двумя широкими максимумами в области малых и средних углов рассеяния (положение их вершин находится при значении угла 4.4 и 12.2 град, M_1 и M_2 соответственно), что отвечает значению Брегговских расстояний $d_{M1} = 2.229$, $d_{M2} = 0.806$ нм соответственно.

Т а б л и ц а 1

Реагенты в синтезе прекурсоров органо-неорганических гибридных систем

Гибрид	Диаминодибензокраун-эфир	Диизоцианат	Триэтоксисилан
ОНГ-1	ДАДБ18К6	ГМДИ	АПТЭС
ОНГ-2	ДАДБ24К8	ГМДИ	АПТЭС
ОНГ-3	ДАДБ30К10	ГМДИ	АПТЭС

П р и м е ч а н и е. Соотношение диаминодибензокраун-эфир : диизоцианат : триэтоксисилан = 1:2:2.

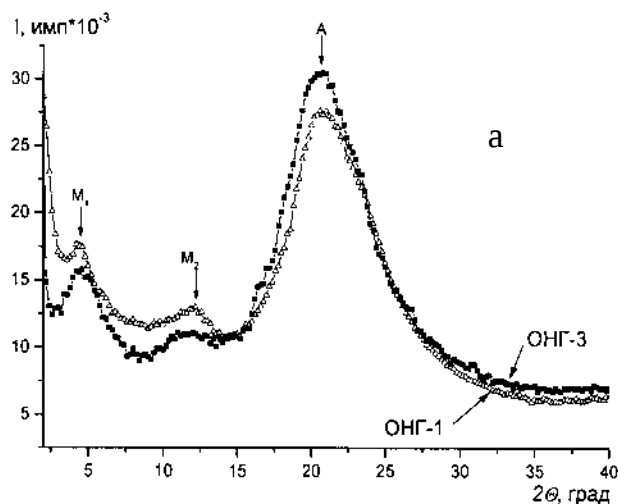
Вершина следующего максимума находится при значении угла рассеяния 20.8 град, что отвечает расстоянию средней периодичности пространственного распределения неорганических включений (СППР) — d , равному 0.474 нм. Согласно работе [4], для полиуретановых сетчатых материалов последний максимум отвечает так называемому аморфному гало (максимум А), что свидетельствует об аморфном характере материала, а значение d соответствует среднему расстоянию между фрагментами молекулярных цепей.

Первые два максимума, M_1 и M_2 , отвечают значительно большим расстояниям СППР, чем

Т а б л и ц а 2

Параметры максимумов ШРРЛ органо-неорганических гибридных систем

Образец	Обозначение пика	d , нм	2θ , град
ОНГ-1	M_1	2.229	4.4
	M_2	0.806	12.2
	A	0.474	20.8
ОНГ-2	M_1	2.229	4.4
	M_2	0.890	11.0
	K_1	0.755	13.0
	K_2	0.524	18.8
	A	0.470	21.0
	K_3	0.436	22.6
	K_4	0.383	25.8
	K_5	0.334	29.6
ОНГ-3	M_1	2.127	4.6
	M_2	0.832	11.8
	A	0.473	20.8

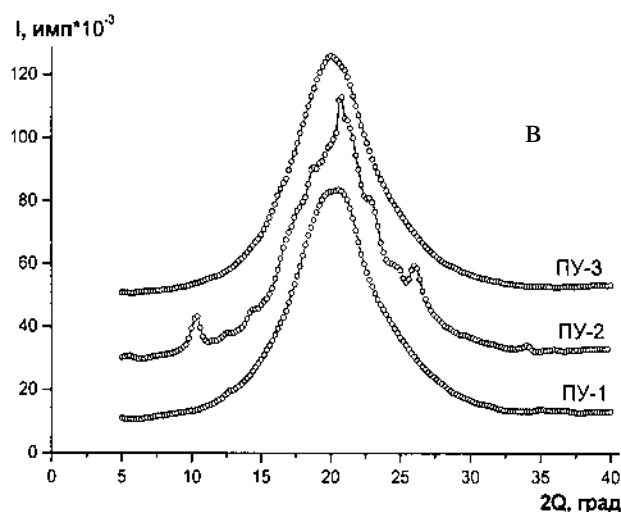
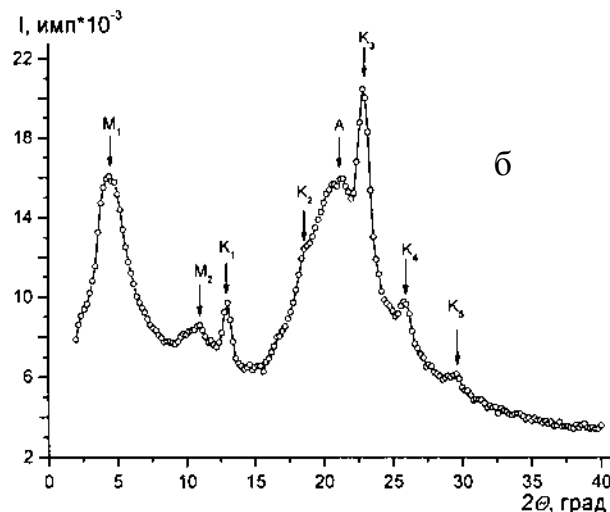


расстояние между фрагментами молекулярных цепей линейных фрагментов макромолекул.

Аналогичный характер имеют профили широкоугольного рассеяния образца ОНГ-3 (рисунок, а). Соответствующие значения угла рассеяния 2θ и расстояния СППР d приведены в табл. 2.

На дифрактограмме образца ОНГ-2 (рисунок, б), кроме описанных выше максимумов M_1 , M_2 и А, можно наблюдать ряд узких пиков, характерных для наличия в образце кристаллических структур, — K_{1-5} . Значение степени кристаллическости ($x_{кр}$) относительно интегральных интенсивностей рассеяния кристаллической и аморфной фаз (метод Метьюза), рассчитанное согласно уравнению $x_{кр} = Q_{кр}/Q_{кр} + Q_{ам}$, где $Q_{кр}$ — площадь под кристаллическими рефлексами, а $Q_{кр} + Q_{ам}$ — общая площадь под кривой когерентного рассеяния [4], равно 20 %. Таким образом, объемная часть кристаллических образований в аморфной матрице наногибрида (образец ОНГ-2) составляет 20 %.

Поскольку наличие кристаллических образований является неожиданным фактом для подобных материалов, а также ввиду наличия на профилях ШРРЛ отражений (гало А), характерных для органических полимеров, по химической структуре аналогичных исследуемому спейсеру, для оценки природы происхождения пиков на профилях ШРРЛ мы провели сравнительный анализ дифрактограмм органо-неорганических гибридных систем с дифрактограммами линейных полиуретанов (ПУ). ПУ синтезированы на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (ДФМДИ), полифурита-1000 (ПФ) и диаминодобензокраун-эфиров



Кривые ШРРЛ образцов ОНГ-1 и ОНГ-3 (а); ОНГ-2 (б); образцов сравнения — линейных полиуретанов, содержащих краун-эфирные фрагменты (в).

(ПУ-1 — ДАДБ18К6, ПУ-2 — ДАДБ24К8, ПУ-3 — ДАДБ30К10) (рисунок, в). Как видно из сравнительного анализа, максимумы M_1 и M_2 характеризуют структурные особенности гибридов, тогда как гало А, как мы уже описали при рассмотрении рисунка, а, характерно и для полиуретанов. Для образцов на основе ДАДБ24К8 (ОНГ-2 и ПУ-2) характерно наличие узких пиков на дифрактограммах. Данные пики (K_n) не являются характерными для структурной упорядоченности гибридов, а свидетельствуют о структурной особенности фрагментов ДАДБ24К8, что, возможно, связано с конформационными особенностями индивидуального ДАДБК24К8 [10].

Мы полагаем, что по данным расстояний СППР максимумов М можно судить о расстоянии между неорганическими включениями. Такие данные являются частичной характеристикой структуры синтезированных гибридов, значение ее состоит в том, что введение именно неорганических включений в структуру органического полимерного материала мы рассматриваем как путь к улучшению характеристик исходных полимеров.

Таким образом, использование рентгенографического метода ШРРЛ в изучении новых гибридных органо-неорганических систем мостиковых силсесквиоксанов с краун-эфирными и мочевиными фрагментами в органическом спейсере позволило оценить расстояние между неорганическими включениями и охарактеризовать наличие кристаллических и аморфных участков. С использованием данного метода была показана наноразмерность одного из структурных элементов материала — расстояние между неорганическими включениями, которое составляет приблизительно 2.1—2.2 нм. Полученные данные могут быть использованы для регулирования надмолекулярной организации гибридов с целью получения материалов с повышенными эксплуатационными свойствами.

Введение в структуру гибридных систем краун-эфирных фрагментов является перспективой создания комплексобразующих материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками [11], а также возможностью дополнительной самоорганизации систем путем создания “сэндвичевых” структур: краун-эфирный фрагмент органического спейсера-катион металла-краун-эфирный фрагмент органического спейсера.

РЕЗЮМЕ. Надмолекулярну структуру нових гібридних органо-неорганічних систем місткових полісилсесквіоксанів з краун-ефірними та сечовинними фрагментами вивчено за допомогою метода ширококутового розсіювання рентгенівських променів. Оцінено середню відстань між неорганічними включеннями як наноструктурний елемент системи, що дозволяє віднести синтезовані системи до наноматеріалів.

SUMMARY. Supramolecular structure of novel hybrid organo-inorganic systems of bridge polysilsesquioxanes with crown-ether and urea fragments has been studied by wide angle X-ray scattering (WAXS). Averaged distance between inorganic inclusions has been evaluated as system's nanostructure element, which allows to refer the synthesized hybrids to nanomaterials.

1. *Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований* / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса и П. Аливисатоса. -М.: Мир, 2002.
2. *Nobel M.L., Picken S.J., Mendes E.* // Progress in Organic Coatings. -2007. -**B.58**. -P. 96—104.
3. *Judeinstein P., Titman J., Stamm M., Schmidt H.* // Chem. Mater. -1994. -**B.6**. -P. 127—134.
4. *Лунатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е.* Рентгенографические методы изучения полимерных систем. -Киев: Наук. думка, 1982.
5. *Sankaraiah Subramani, Jun-Young Lee, Jung Hyun Kim, In Woo Cheong* // Composites Science and Technology. -2007. -**B.67**. -P. 1561—1573.
6. *Савельев Ю.В., Робота Л.П., Коробейник А.В. и др.* // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 11. -С. 64—68.
7. *Hernan E. Romeo, Maria A. Fanovich, Roberto J.J. Williams et al.* // Macromolecules. -2007. -**B.40**. -P. 1435—1443.
8. *Smarsly B., Gamweitner G., Assink R., Jeffrey Brinker C.* // Progress in Organic Coatings. -2003. -**B.47**. -P. 393—400.
9. *Серов В.Г., Перехрест А.И., Литвяков В.И. и др.* // Доп. НАНУ. -2008. -№ 7. -С. 135—140.
10. *Хираока М.* Краун-соединения. -М.: Мир, 1986.
11. *Веселов В.Я., Савельев Ю.В., Греков А.П.* // Композ. полимер. материалы. -1993. -Вып. 55. -С. 3—31.