

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 12

Том 75
декабрь
2009

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ТРУНОВА О.К., ШОВКОВА Г.В., БОНЬ В.В., ГУДИМА А.О. Дослідження комплексоутворення в системі $Zn(II)$ —оксіетилідендифосфонова кислота 71
- БІЛЯВИНА Н.М., ТИМОШЕНКО М.В., ТІТОВ Ю.О., МАРКІВ В.Я., СЛОБОДЯНИК М.С. Ізотермічне окиснення сполук та фаз системи $Y-Cu-Ga$ 77
- КОРОВ'ЯНКО О.О., ПРОВАЛЬСЬКА Т.В., ХАЛАВКА Ю.Б., КОПАЧ О.В., ЗОНІКСЕН К. Вплив умов синтезу та додаткової обробки на морфологію наночастинок срібла 82
- ЦИМБАЛЮК В.В., ВОЛОЩУК А.Г., КОБАСА І.М. Вплив термічної обробки на сорбційні властивості базальтового туфу 85
- ШЕНДРИК О.М., КАНИБОЛОЦЬКА Л.В., ОДАРЮК І.Д., БЕЗНОС В.В. Окиснення фенольних антиоксидантів киснем у водних середовищах 90
- ДІЮК В.Є., ГОРЛОВА А.О., МАХАНЬКОВА В.Г., ЧЕБОТЬКО Г.К., САВИЦЬКА А.М., КОКОЗЕЙ В.М. Каталітична активність різнометальних комплексів Cu^{II}/Mn^{II} з етилендіаміном в реакції розкладу пероксиду водню 96
- КАПІНУС Є.І., ВІКТОРОВА Т.І., ХАЛЯВКА Т.О. Механізм і кінетика фотокаталітичної деструкції ДДТ на оксидних титанвмісних каталізаторах 102

Аналітична хімія

- ЧЕБОТАРЬОВ О.М., ЄФІМОВА І.С., ХОМУТОВА М.Н. Особливості комплексоутворення в редокс-системі церій (IV)—4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтол-1 у розчинах та її аналітичні форми 106

Органічна хімія

- КУШНІР В.М., КУШНІР О.В., ВОВК М.В. Синтез та рістстимулююча дія хлоридів 4-арил-5-етоксикарбоніл-6-трифенілфосфоніометил-3,4-дигідропіримідин-2(1H)-онів 111
- ПОЛТОРАК Д.В., ГУТОВ О.В., РУСАНОВ Є.Б., ЧЕРНЕГА О.М. 4,4'-Біпіридиній 1,1,2,3,3-пентаціанопропіленід — новий зручний конструкційний блок для кристалчної інженерії 114

Інформація. Хроніка

- Сучасні проблеми неорганічної нанохімії і технології (об'єднана сесія наукових рад НАН України з проблем "Неорганічна хімія" та "Електрохімія") 117
- Показчик до тому 75 Українського хімічного журналу за 2009 рік 121

Содержание

Неорганическая и физическая химия

- ТРУНОВА Е.К., ШОВКОВА А.В., БОНЬ В.В., ГУДИМА А.О. Исследование комплексообразования в системе $Zn(II)$ —оксietiлидендифосфоновая кислота 71
- БЕЛЯВИНА Н.Н., ТИМОШЕНКО М.В., ТИТОВ Ю.А., МАРКИВ В.Я., СЛОБОДЯНИК Н.С. Изотермическое окисление соединений и фаз системы $Y-Cu-Ga$ 77

КОРОВЯНКО А.А., ПРОВАЛЬСКАЯ Т.В., ХАЛАВКА Ю.Б., КОПАЧ О.В., ЗОНИКСЕН К. Влияние условий синтеза и дополнительной обработки на морфологию наночастиц серебра	82
ЦИМБАЛЮК В.В., ВОЛОЩУК А.Г., КОБАСА И.М. Влияние термической обработки на сорбционные свойства базальтового туфа	85
ШЕНДРИК А.Н., КАНИБОЛОЦКАЯ Л.В., ОДАРИК И.Д., БЕЗНОС В.В. Окисление фенольных антиоксидантов кислородом в водных средах	90
ДИЮК В.Е., ГОРЛОВА А.А., МАХАНЬКОВА В.Г., ЧЕБОТКО Г.К., САВИЦКАЯ А.Н., КОКОЗЕЙ В.Н. Каталитическая активность разнометалльных комплексов $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ с этилендиамином в реакции разложения пероксида водорода	96
КАПИНУС Е.И., ВИКТОРОВА Т.И., ХАЛЯВКА Т.А. Механизм и кинетика фотокаталитической деструкции ДДТ на окисдных титансодержащих катализаторах	102
Аналитическая химия	
ЧЕБОТАРЕВ А.Н., ЕФИМОВА И.С., ХОМУТОВА М.Н. Особенности комплексообразования в редокс-системе церий (IV)—4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 в растворах и ее аналитические формы	106
Органическая химия	
КУШНИР В.М., КУШНИР О.В., ВОВК М.В. Синтез и ростстимулирующее действие хлоридов 4-арил-5-этоксикарбонил-6-трифенилфосфониометил-3,4-дегидропиримидин-2(1 <i>H</i>)-онов	111
ПОЛТОРАК Д.В., ГУТОВ А.В., РУСАНОВ Э.Б., ЧЕРНЕГА А.Н. 4,4'-Бипиридиний 1,1,2,3,3-пентацианопропиленид — новый удобный конструкционный блок для кристаллической инженерии	114
Информация. Хроника	
Современные проблемы неорганической нанохимии и технологии (объединенная сессия научных советов НАН Украины по проблемам "Неорганическая химия" и "Электрохимия")	117
Указатель к тому 75 Украинского химического журнала за 2009 год	121

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

TRUNOVA Ye.K., SHOYKOVA A.V., BON' V.V., GUDIMA A.O. Investigation of complexes formation of zinc (II) with hydroxyethanediphosphonic acid	71
BELAYAVINA N.N., TIMOSHENKO M.V., TITOV Yu.A., MARKIV V.Ya., SLOBODYANIK N.S. Isothermal oxidation of the compounds and phases in the Y—Cu—Ga system	77
KOROVYANKO O.O., PROVALSKAYA T.V., KHALAVKA Yu.B., KOPACH O.V., SOENNICHSEN C. Influence of synthesis conditions and additional treatment on the morphology of Ag nanoparticles	82
TSIMABALJUK V.V., VOLOSCHUK A.G., KOBASA I.M. Influence of thermal processing on sorption properties of the basalt tufa	85
SHENDRIK A.N., KANIBOLOTSKAYA L.V., ODARYUK I.D., BEZNOS V.V. Oxidation of phenol antioxidants by oxygen in aqueous media	90
DIYUK V.Ye., GORLOVA A.A., MAKHANKOVA V.G., CHEBOTKO G.K., SAVITSKAYA A.M., KOKOZAY V.N. Catalytic activity of $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ heterometallic complexes with ethylenediamine at reaction of hydrogen peroxide decomposition	96
KAPINUS Ye.I., VIKTOROVA T.I., KHALYAVKA T.A. Mechanism and kinetics of photocatalytic destruction DDT on oxide titaniumcontaining catalysts	102

Analytical Chemistry

CHEBOTARYOV A.N., YEFIMOVA I.S., KHOMUTOVA M.N. Peculiarities of complex formation in redox system cerium (IV)—4-sulfo-2(4'-sulfonaphthalene-1'-azo)naphthol-1 in solutions and its analytical forms	106
--	-----

Organic Chemistry

KUSHNIR O.V., VOVK M.V. Synthesis and growth-stimulating action of 4-aryl-5-ethoxycarbonyl-6-triphenylphosphoniomethyl-3,4-dehydropyrimidine-2(1 <i>H</i>)-one chlorides	111
POLTORAK D.V., GUTOV A.V., RUSANOV E.B., CHERNEGA A.N. 4,4'-Bipyridinium 1,1,2,3,3-pentacyanopropenide — new convenient building block for the crystal engineering	114

Informatin. News Items

Present-day problems of inorganic nanochemistry and technology (joint session of the scientific councils of the Ukrainian NAS on the problems "Inorganic chemistry" and "Electrochemistry")	117
Index of Volume 75 of Ukrainian Journal of Chemistry for 2009	121

УДК 54.386 : 546.47

О.К. Трунова, Г.В. Шовкова, В.В. Бонь, А.О. Гудима

**ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ
В СИСТЕМІ Zn(II)—ОКСІЕТИЛІДЕНДИФОСФОНОВА КИСЛОТА**

Досліджено комплексоутворення в системі Zn(II)—оксіетилідендифосфонову кислоту (співвідношення компонентів 1:1; 1:2) у водних розчинах та у твердому стані методами ЯМР, рН-потенціометрії, ДТА, РСА та ІЧ-спектроскопії. Встановлено, що у розчинах залежно від рН середовища та співвідношення Zn(II):H₅L утворюються по-різному протоновані комплекси загальної формули ZnH_nL (1:1) та Zn(H_nL)₂ (1:2), де n=1–3. Розраховано константи стійкості комплексів та побудовано діаграми їх розподілу комплексних форм у залежності від рН розчину. Встановлена структура сполуки K₂[Zn(H₃L)₂(H₂O)₂]·7H₂O, яка має *цис*-конфігурацію координованих лігандів і кристалізується в просторовій групі P2(1)/c.

Останнім часом особливу увагу дослідники приділяють вивченню комплексоутворюючих властивостей дифосфонових кислот. Це обумовлено тим, що з більшістю катіонів металів дані реагенти утворюють в широкому діапазоні рН стійкі, переважно добре розчинні у воді комплекси [1], піддаються фотодеградації, особливо в кислому середовищі [2] та в присутності важких металів [3], проявляють протипухлинні властивості [4]. Водночас відомо, що цинк — важливий біологічно активний елемент, який у значній кількості знаходиться в металопротеїнах [5], має протизапальну, протіанемічну, протиревматичну дію [6].

Метою даної роботи є вивчення комплексоутворення оксіетилідендифосфонатних комплексів цинку у водних розчинах у залежності від співвідношення компонентів та дослідження комплексів у твердому стані.

У роботі використано нітрат цинку Zn(NO₃)₂·7H₂O (х.ч.), оксіетилідендифосфонову кислоту H₂O₃PC(CH₃)(OH)PO₃H₂ (hedp, H₅L) (ч.), попередньо перекристалізовану з води. Точну концентрацію цинку визначено методом комплексонометричного титрування з edta [7]. Вимірювання рН проведено на рН-метрі 150-МА, точність визначення ± 0.05. Потенціометричне титрування виконано при 25 °С та йонній силі 0.1 (KNO₃).

Гідратний склад комплексів визначено методом диференційно-термічного аналізу. Дериватограми записано на дериватографі Q-1500D системи F. Paulik–J. Paulik–L. Erdey в інтервалі температур 25–500 °С зі швидкістю нагрівання 5/хв у платиновому тиглі. Вміст Н, С, Р, К, Zn встанов-

лено за стандартними методиками. ІЧ-спектри сполук реєстровано на спектрометрі Specord M80 в області 400–4000 см⁻¹ у вигляді таблеток з КВг. ЯМР-дослідження на ядрах ³¹P проводили на приладі AVANCE 400 фірми Bruker. Рентгеноструктурні дослідження комплексу K₂[Zn(H₃L)₂(H₂O)₂]·7H₂O виконували на монокристалічному дифрактометрі Bruker SMART APEX2 (MoK_α-випромінювання, графітовий монохроматор) з матричним CCD-детектором при температурі –100 °С. Структуру розшифровано прямими методами та уточнено методом найменших квадратів (МНК) по квадратам структурних амплітуд (F^2) у повноматричному анізотропному наближенні для всіх неводневих атомів із застосуванням комплексу програм SHELXTL [8]. Атоми водню, які зв'язані з атомами вуглецю, поставлено в ідеалізованих геометричних позиціях та уточнено по моделі “наїзника” з $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{iso}}(\text{C})$. Атоми водню, зв'язані з атомами кисню, виявлено об'єктивно з різницевого ряду Фур'є залишкової електронної густини та уточнено з $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{iso}}(\text{O})$. Оскільки до складу комплексу входять “важкі” атоми цинку та калію, при уточненні введено обмеження на довжину зв'язку $d(\text{O}–\text{H}) = 0.82 \text{ Å}$ для всіх зв'язків (O–H).

При дослідженні комплексоутворення Zn-hedp методом ³¹P ЯМР використано метод зсуву [9], який оснований на аналізі зміщення усереднених сигналів усіх можливих по-різному протонованих форм комплексів по відношенню до сигналу атома фосфору вільного ліганду. При порівнянні залежності сигналу ³¹P чистої hedp та її сис-

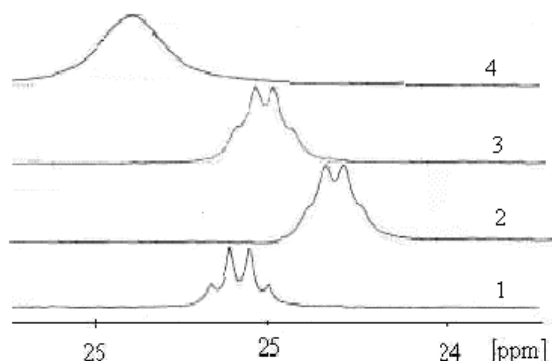


Рис. 1. Характерні спектри ЯМР ^{31}P комплексів Zn — hedp у залежності від рН розчинів: 1 — рН 0.5; 2 — рН 3; 3 — рН 1; 4 — рН 7.

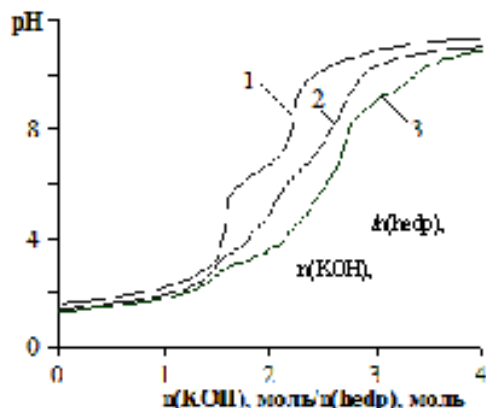


Рис. 2. Криві потенціометричного титрування hedp (1); $\text{Zn(II)} : \text{hedp} = 1:2$ (2), $1:1$ (3). $C_{\text{hedp}} = 10^{-2} \text{ M}$.

тем з цинком від рН спостерігається деяке зміщення сигналів у слабке поле внаслідок утворення в системах Zn — hedp різнопротонованих комплексних форм.

При низьких рН у спектрах ЯМР ^{31}P зафіксовано очікувані кватерти комплексних сполук (рис. 1). Підвищення рН спричиняє ступінчасте відщеплення протонів від різних PO_3H_2 -груп hedp , також з можливістю утворення димерних комплексів 2:2. Тому при рН 6—8 спектри мають вигляд уширених сигналів ($\Delta\nu_{1/2}$ 70—90 Hz) внаслідок повільного обміну між нееквівалентно протонованими фосфоновими групами. Трансформація форми сигналів може бути обумовлена не лише процесами депротонування, але і зміною геометрії hedp внаслідок утворення нових хелатних зв'язків.

На рис. 2 наведено криві рН-потенціометричного титрування системи Zn(II) — hedp при різних співвідношеннях компонентів. Як видно з рисунку, крива потенціометричного титрування чисто-

го ліганду лежить вище відповідних кривих титрування комплексонатів цинку, що свідчить про підвищення концентрації гідроген-йонів внаслідок проходження реакції комплексоутворення. При $0 < n(\text{KOH})/n(\text{hedp}) < 1$ хід кривих титрування чистого комплексону і в присутності йонів цинку майже не відрізняється. При подальшому додаванні лугу різниця в кривих титрування збільшується, особливо для еквімолярної системи Zn — hedp . Так, при додаванні двох еквівалентів лугу на кривій 3 (рис. 2) спостерігається “сходінка”, що свідчить про утворення в системі Zn(II) — hedp (1:1) трипротонованого комплексу ZnH_3L . Для системи із співвідношенням $\text{Zn(II)} : \text{hedp} = 1:2$ аналогічна “сходінка” спостерігається при $n_{\text{KOH}} = 1.5$, що може бути пов'язано з утворенням комплексу $\text{Zn}(\text{H}_3\text{L})_2$. При додаванні трьох еквівалентів KOH на кривих 2 та 3 наявність “сходінки” обумовлена утворенням дипротонованих комплексів ZnH_2L і $\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2$ відповідно. Слід зазначити, що надлишок ліганду в системі Zn(II) — hedp зсуває процеси комплексоутворення в менш кислу область.

За допомогою математичної програми CLINP 2.1 [10] було розраховано константи стійкості різних комплексних форм Zn — hedp та визначено області їх існування (табл. 1, рис. 3).

Як видно з табл. 1, в ряду $\text{Zn}(\text{H}_3\text{L})_n \rightarrow \text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_n$

Т а б л и ц я 1

Константи стійкості комплексів Zn — hedp *

$\text{Zn} : \text{H}_5\text{L}$	Комплексна форма**	$\lg K_{\text{ст}}$	Літературні дані	
			[11]	[12]
1:1	Zn_{aq}	—	—	—
	ZnH_3L	2.12	2.9	3.10
	ZnH_2L	4.88	5.66	4.51
	$\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_3\text{L})$	7.09	—	—
	ZnHL	11.41	10.73	7.36
	$\text{Zn}_2(\text{HL})_2$	12.35	—	—
1:2	Zn_{aq}	—	—	—
	ZnH_3L	2.56	2.9	3.10
	$\text{Zn}(\text{H}_3\text{L})_2$	10.40	—	—
	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_3\text{L})$	12.04	—	—
	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2$	16.13	—	—
	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})$	18.77	—	—
	$\text{Zn}(\text{HL})_2$	20.99	—	—

* $C_{\text{Zn(II)}} = 10^{-3} \text{ моль/л}$; ** формальні заряди комплексних йонів опущені.

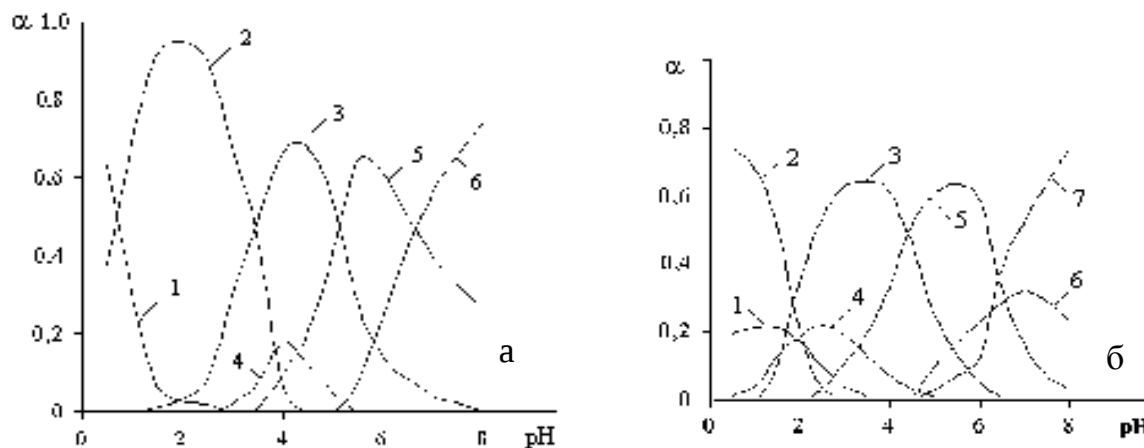


Рис. 3. Діаграма розподілу комплексних форм у системах Zn—hedp ($C_{\text{Zn(II)}} = 1 \cdot 10^{-2}$ М) у залежності від pH розчину: Zn : hedp = 1:1 (а): 1 — Zn_{aq} , 2 — ZnH_3L , 3 — ZnH_2L , 4 — $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_3\text{L})]$, 5 — ZnHL , 6 — $\text{Zn}_2(\text{HL})_2$; Zn : hedp = 1:2 (б): 1 — Zn_{aq} , 2 — ZnH_3L , 3 — $\text{Zn}(\text{H}_3\text{L})_2$, 4 — $\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_3\text{L})$, 5 — $\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2$, 6 — $\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})$, 7 — $\text{Zn}(\text{HL})_2$.

→ $\text{Zn}(\text{HL})_n$ ($n = 1, 2$) значення констант стійкості закономірно збільшуються, що пов'язано з послідовним відщепленням протонів від фосфонових груп hedp і утворенням координаційного зв'язку йона Zn (II) з атомами кисню PO_3 -груп. Порівняння значень констант стійкості для комплексів з однією формою аніону (ZnH_3L і $\text{Zn}(\text{H}_3\text{L})_2$, ZnH_2L і $\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2$, ZnHL і $\text{Zn}(\text{HL})_2$) показало різке збільшення констант стійкості при переході від еквімолярної системи до системи зі співвідношенням Zn : hedp = 1:2 (в 4,9, 3,3 і 1,8 раз відповідно). Імовірно, таке значне зростання констант стійкості оксидилідендифосфонатів цинку пов'язане з утворенням другого стійкого хелатного циклу, вклад якого в мінімум енергії системи зменшується, що зумовлене дисоціацією hedp і перерозподілом електронної густини в молекулах комплексонатів цинку. Значення констант стійкості димерів в еквімолярній системі Zn—hedp різні: для $\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_3\text{L})$ — фактично рівне сумі констант стійкості відповідних мономерів, а для $\text{Zn}_2(\text{HL})_2$ — відрізняється на порядок. Вірогідно, що в димерному комплексі $\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_3\text{L})$ зберігається будова відповідних монокомплексів, в той час як у димері $\text{Zn}_2(\text{HL})_2$ збільшується число зв'язків або число циклів відносно комплексу ZnH_2L . У системі Zn : hedp = 1:2 $\lg K_{\text{ст}}$ змішаних комплексів $\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_3\text{L})$ та $\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})$ дещо менше за значенням, ніж півсума констант комплексних сполук $\text{Zn}(\text{H}_3\text{L})_2$ і $\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2$ (13,27) та $\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2$ і $\text{Zn}(\text{HL})_2$ (18,56), тому в розчині ці форми знаходяться у невеликій кількості.

З діаграм розподілу комплексних форм у до-

сліджуваних системах (рис. 3, а,б) видно, що hedp утворює з цинком стійкі комплексні сполуки в широкому інтервалі pH, причому області існування по-різному протонованих комплексів значною мірою перекриваються між собою.

В еквімолярній системі Zn—hedp (рис. 3, а) при збільшенні pH розчинів проходить послідовне утворення протонованих форм комплексів за схемою: ZnH_3L (pH 0—3,5) → ZnH_2L (pH 3,5—5,2) → ZnHL (pH 5,2—6,7) → $\text{Zn}_2(\text{HL})_2$ (pH > 6,7). Імовірно, димерна форма комплексу $\text{Zn}_2(\text{HL})_2$ є початковим етапом для утворення поліядерних комплексів загальної формули $\text{Zn}_n(\text{HL})_n$, в яких можлива додаткова стабілізація комплексу за участю гідроксильних груп hedp.

У системі Zn : hedp = 1:2 (рис. 3, б) комплексоутворення проходить за схемою: ZnH_3L (pH 0—1,8) → $\text{Zn}(\text{H}_3\text{L})_2$ (pH 1,8—4,4) → $\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2$ (pH 4,4—6,5) → $\text{Zn}(\text{HL})_2$ (pH > 6,5). Слід зазначити, що в сильно кислому середовищі спостерігається утворення комплексу еквімолярного складу ZnH_3L . При pH ≥ 2,0 відбувається утворення комплексів лише зі співвідношенням компонентів Zn : hedp = 1:2, що більш енергетично вигідно завдяки хелатному ефекту — утворення другого стійкого шестичленного металоциклу (від кожної з молекул hedp).

Таким чином, для системи Zn—hedp при різних співвідношеннях компонентів процеси комплексоутворення проходять майже однаково: в сильноокислих середовищах відбувається формування комплексів з трипротонованим аніоном hedp з аквайона Zn (II), а при підвищенні pH комплекси з ди- та монопротонованим аніонами ліганду ут-

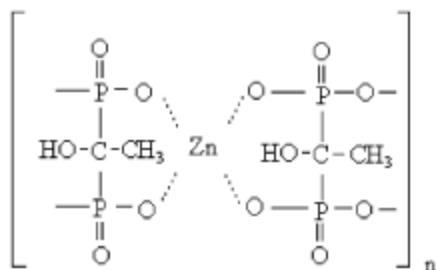
Т а б л и ц я 2

Дані елементного аналізу сполук $K[ZnH_2L(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ та $K_2[Zn(H_3L)_2(H_2O)_2] \cdot 7H_2O$

Сполука	Знайдено/розраховано, %				
	Zn	K	C	H	P
$K[ZnH_2L(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$	17.11/17.23	10.37/10.30	6.42/6.33	3.58/3.45	16.30/16.32
$K_2[Zn(H_3L)_2(H_2O)_2] \cdot 7H_2O$	9.02/9.16	11.07/10.96	6.72/6.73	4.28/4.24	17.32/17.36

ворюються при послідовній дисоціації більш протонуваних форм комплексів. Слід зазначити, що і в системі $Zn : hedp = 1:2$ відносно еквімолярної системи комплекси з однаковою протонною формою ліганду утворюються при більш високих рН розчину та мають більш широку область існування, що, ймовірно, пов'язано з меншим асортиментом комплексних форм при $Zn : hedp = 1:2$, ніж при $Zn : hedp = 1:1$.

Тверді комплекси із співвідношенням $Zn : hedp = 1:1$, $1:2$ при різних рН було виділено з розчинів за допомогою ізотермічного методу. В системі зі співвідношенням компонентів $1:1$ виникали полікристалічні плівки, що пов'язано з утворенням полімерної сполуки загальної формули $Zn_n(hedp)_n$, що містить фрагмент:



У системі зі співвідношенням $Zn : hedp = 1:2$ у слабкокислому середовищі випадав дрібно-кристалічний осад, а при $pH \approx 6.5$ з'являлися полімерні сітки, внаслідок утворення поліядерних комплексів.

Для обох досліджуваних систем при $pH \approx 4.0$ виділені тверді комплекси проаналізовано методами елементного аналізу, термогравіметрії та ІЧ-спектроскопії. Дані елементного аналізу наведено у табл. 2.

Для комплексів $K[ZnH_2L(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ і $K_2[Zn(H_3L)_2(H_2O)_2] \cdot 7H_2O$ за даними термогравіметрії спостерігаються ендоефекти при 86, 117 та 98 °С відповідно, які пов'язані з відщепленням молекул кристалізаційної та координаційно зв'язаної

Т а б л и ц я 3

Дані рентгеноструктурного аналізу

Емпірична формула	$C_4H_{30}K_2O_{23}P_4Zn$
Молярна маса	713.73
Температура, К	173
λ , Å	0,71073
Сингонія, просторова група	Моноклінна, $P2_1/c$
Параметри елементарної комірки	$a = 14.8763(10)$, $b = 12.9487(8)$, $c = 13.3648(10)$ Å, $\beta = 105.007(4)^\circ$
Об'єм, Å ³	2486.6(3)
Z ; $\rho_{розр}$, г/см ³	4; 1.906
μ , мм ⁻¹	1.675
$F(000)$	1464
Розмір кристалу, мм	0.49×0.17×0.10
Область збору даних, θ	Від 1.42 до 26.13
Діапазон h, k, l	$-18 \leq h \leq 18$, $-16 \leq k \leq 16$, $-12 \leq l \leq 16$
Всього відбиттів / незалежних	15603 / 4852 [$R(int) = 0.0350$]
Завершеність до $\theta = 26.13$	98 %
Корекція на абсорбцію	Напівемпірична по еквівалентам
Пропускання, min / max	0.4917 / 0.8464
Метод уточнення	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри S по F^2	4852 / 29 / 381 1.101
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0623$, $wR2 = 0.1662$
R (всі дані)	$R1 = 0.0761$, $wR2 = 0.1757$
Залишкова електронна густина max/min, e/Å ³	1.893 / -0.761

води, а також екзоєфекти при температурах 411, 435 та 246, 408, 477 °С відповідно, які зумовлені розкладанням органічної частини комплексу.

В ІЧ-спектрах комплексів зареєстровано зсув

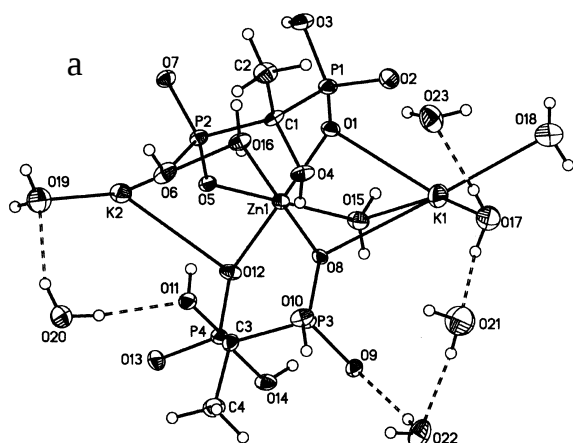
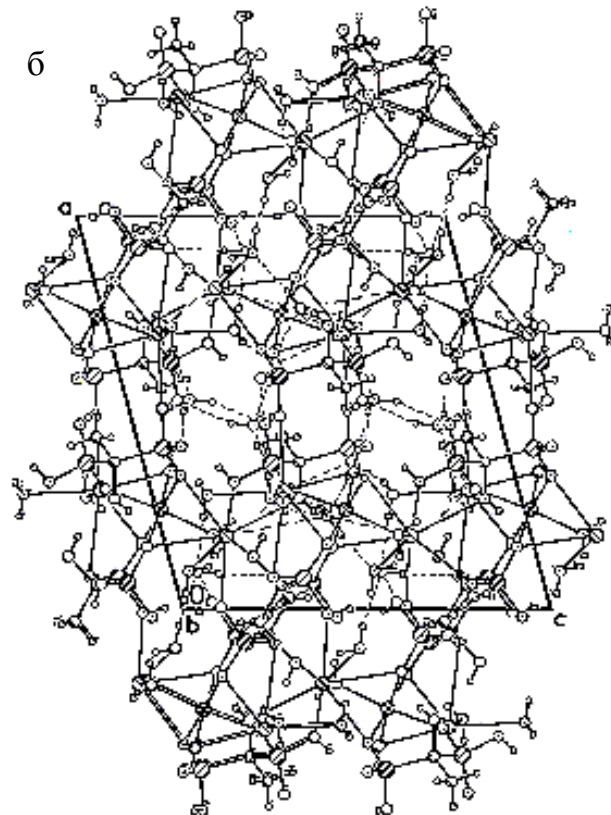


Рис. 4. *a* — Молекулярна структура комплексу $K_2[Zn(H_3L)_2(H_2O)_2] \cdot 7H_2O$; *б* — кристалічна упаковка комплексу $K_2[Zn(H_3L)_2(H_2O)_2] \cdot 7H_2O$, проекція вздовж осі *b*.



характеристичних смуг поглинання координованих фосфонових груп відносно вільного ліганду [13]:

$K[ZnH_2L(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$: 1154 cm^{-1} — $\nu_{as}(PO_2)$; 1085 cm^{-1} — $\nu_s(PO_2)$; 1011 cm^{-1} — $\sigma(PO_3)$; 958 cm^{-1} — $\nu_s(PO_3)$; $912\text{--}937\text{ cm}^{-1}$ — $\nu(POH)$;

$K_2[Zn(H_3L)_2(H_2O)_2] \cdot 7H_2O$: 1142 cm^{-1} — $\nu_{as}(PO_2)$; 1081 cm^{-1} — $\nu_s(PO_2)$; 1065 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} — $\nu_{as}(POH)$; 965 cm^{-1} — $\nu_s(POH)$; $944, 905\text{ cm}^{-1}$ — $\nu(POH)$.

Зміщення характерних смуг поглинання фосфорильної групи в ІЧ-спектрах у низькочастотну область підтверджують утворення комплексних сполук Zn (II) з hedp через атоми кисню PO_3 -груп. Для оксіетилідендифосфонату цинку еквімолярного складу поява смуг при 1011 і 958 cm^{-1} свідчить про витіснення протону з однієї фосфонові групи з утворенням комплексу з H_2L^{3-} -аніоном кислоти. Для комплексу зі співвідношенням ком-

понентів Zn : hedp = 1:2 спостерігається дещо більше зміщення характеристичних частот фосфорильної групи, що зумовлено утворенням додаткового хелатного циклу завдяки наявності другої молекули hedp.

Кристалічні структури комплексів цинку з hedp описано в роботах [14—16]. Авторами [14] показано, що внутрішня координаційна сфера комплексу Zn (II) з hedp сформована винятково за

Т а б л и ц я 4

Вибрані довжини зв'язків (*d*) та валентні кути (ω) у структурі $K_2[Zn(H_3L)_2(H_2O)_2] \cdot 7H_2O$

Зв'язок	<i>d</i> , Å	Кут	ω , град	Зв'язок	<i>d</i> , Å	Кут	ω , град
Zn(1)—O(1)	2.044(4)	O(1)—Zn(1)—O(12)	178.31(17)	P(1)—O(3)	1.564(4)	O(15)—Zn(1)—O(16)	95.38(19)
Zn(1)—O(12)	2.049(4)	O(1)—Zn(1)—O(15)	84.95(18)	P(2)—O(5)	1.510(4)	O(5)—Zn(1)—O(16)	88.94(17)
Zn(1)—O(15)	2.089(5)	O(12)—Zn(1)—O(15)	94.61(19)	P(2)—O(6)	1.551(4)	O(1)—Zn(1)—O(8)	88.02(17)
Zn(1)—O(5)	2.091(4)	O(1)—Zn(1)—O(5)	92.75(17)	P(2)—O(7)	1.507(4)	O(12)—Zn(1)—O(8)	93.61(16)
Zn(1)—O(16)	2.108(5)	O(12)—Zn(1)—O(5)	87.81(18)	C(1)—O(4)	1.447(7)	O(15)—Zn(1)—O(8)	88.62(18)
Zn(1)—O(8)	2.151(4)	O(15)—Zn(1)—O(5)	175.05(18)	C(3)—O(11)	1.445(7)	O(5)—Zn(1)—O(8)	86.92(16)
P(1)—O(1)	1.503(4)	O(1)—Zn(1)—O(16)	88.80(18)	O(4)—H(4)	0.850(2)	O(16)—Zn(1)—O(8)	174.65(17)
P(1)—O(2)	1.511(4)	O(12)—Zn(1)—O(16)	89.61(18)	O(11)—H(11)	0.840(2)		

Т а б л и ц я 5

Параметри водневих зв'язків для $K_2[Zn(H_3L)_2(H_2O)_2] \cdot 7H_2O$

D–H...A	$d(D-H)$	$d(H...A)$	$d(D...A)$	$\angle(DHA)$, град
	Å			
O(3)–H(3O)...O(7)# 2	0.82(2)	1.72(2)	2.534(6)	174(9)
O(4)–H(4O)...O(8)	0.82(2)	2.01(4)	2.787(6)	159(9)
O(6)–H(6O)...O(2)# 5	0.82(2)	1.71(4)	2.489(6)	158(9)
O(10)–H(10O)...O(13)# 4	0.82(2)	1.74(3)	2.539(6)	167(9)
O(11)–H(11O)...O(5)	0.81(2)	1.94(4)	2.725(6)	162(9)
O(14)–H(14O)...O(9)# 1	0.82(2)	1.81(3)	2.622(6)	168(9)
O(15)–H(151)...O(17)# 6	0.82(2)	1.88(2)	2.699(7)	172(9)
O(15)–H(152)...O(9)# 1	0.83(2)	1.93(3)	2.750(6)	167(9)
O(16)–H(161)...O(7)# 2	0.82(2)	2.05(3)	2.841(6)	164(9)
O(16)–H(162)...O(18)# 6	0.82(2)	1.84(3)	2.637(7)	163(9)
O(17)–H(171)...O(21)	0.82(2)	1.88(4)	2.670(9)	162(9)
O(17)–H(172)...O(23)	0.82(2)	2.08(2)	2.902(8)	176(9)
O(18)–H(181)...O(20)# 7	0.82(2)	2.01(4)	2.773(7)	155(9)
O(18)–H(182)...O(22)# 8	0.82(2)	1.93(3)	2.740(8)	168(9)
O(19)–H(191)...O(23)# 5	0.83(2)	2.20(4)	2.977(8)	156(8)
O(19)–H(192)...O(4)# 3	0.82(2)	1.94(2)	2.760(7)	174(9)
O(20)–H(201)...O(19)	0.82(2)	2.02(4)	2.787(7)	156(8)
O(20)–H(202)...O(11)	0.82(2)	1.97(3)	2.774(7)	168(9)
O(21)–H(211)...O(20)# 4	0.83(2)	1.94(3)	2.738(8)	161(9)
O(21)–H(212)...O(22)	0.82(2)	2.03(3)	2.850(9)	173(8)
O(22)–H(221)...O(9)	0.82(2)	2.11(4)	2.894(7)	159(9)
O(22)–H(222)...O(13)# 4	0.82(2)	1.91(3)	2.705(7)	164(9)
O(23)–H(231)...O(2)	0.82(2)	2.06(4)	2.808(7)	151(7)
O(23)–H(232)...O(7)# 9	0.82(2)	2.35(7)	2.938(7)	130(8)

П р и м і т к и. Перетворення симетрії для генерування еквівалентних атомів: #1 $-x+1, -y, -z+2$; #2 $-x, -y, -z+2$; #3 $x, -y+1/2, z+1/2$; #4 $x, -y+1/2, z-1/2$; #5 $-x, y+1/2, -z+3/2$; #6 $x, -y-1/2, z+1/2$; #7 $x, y-1, z$; #8 $-x+1, y-1/2, -z+3/2$; #9 $-x, y-1/2, -z+3/2$.

рахунок атомів кисню фосфонових груп ліганду. В роботі [15] одержано *транс*-ізомер комплексу $(Et_2NH_2)_2[Zn(H_3L)_2(H_2O)_2]$, а в [16] описано *цис*-ізомер $\{(HOCH_2CH_2)_3NH\}[Zn(H_{3,5}L)_2(H_2O)_2] \cdot 5H_2O$, який відрізняється від одержаного нами ступенем протонізації ліганду.

Монокристал $K_2[Zn(H_3L)_2(H_2O)_2] \cdot 7H_2O$ для структурних досліджень одержували з 0.02 М розчину, який нагрівали протягом 3 год при 60 °С. Через місяць витримання при кімнатній температурі у темному місці відбувалось виділення прозорих кристалів, розчинних у воді, мінеральних кисло-

тах і не розчинних в етанолі, ацетоні, диметилсульфоксиді.

Комплекс $K_2[Zn(H_3L)_2(H_2O)_2] \cdot 7H_2O$ кристалізується в моноклінній сингонії (просторова група $P2_1/c$) з однією молекулою в незалежній частині (рис. 4). Внутрішня координаційна сфера комплексу — двохзарядний аніон $[Zn(H_3L)_2(H_2O)_2]^{2-}$, де йон цинку двічі бідентатно-циклічно координується атомами кисню фосфонових груп трипротонованої *hedp*, а інші два вакантних місця займають молекули води. Координаційне оточення йона цинку має форму викривленого октаедра, витягнутого в напрямку O(8)–Zn(1)–O(16) (рис. 4, табл. 4). При аналізі лінійних та кутових параметрів координаційного оточення йона цинку встановлено *цис*-розташування координованих лігандів. Одна молекула *hedp*-ліганду координується в екваторіальній площині O(1)–Zn(1)–O(5) координаційного вузла; інша займає одну аксіальну O(12) і одну екваторіальну O(8) позиції. Координовані молекули води знаходяться в аксіальній O(15) і екваторіальній O(16) *цис*-позиціях. Катіони калію K(1) та K(2), що виявлені в структурі, компенсують негативний заряд комплексного аніону, утворюють цілий ряд переважно йонних зв'язків K–O та формують складні неправильної форми поліедри. Наявність в молекулі досліджуваного комплексу гідрофільних фосфонових груп є однією з причин присутності в структурі значної кількості кристалізаційної води. Як наслідок, при аналізі кристалічної структури комплексу виявлено розгалужену трьохвимірну мережу внутрішньомолекулярних та міжмолекуляр-

них водневих зв'язків, параметри яких наведено в табл. 5. Проекцію кристалічної упаковки по осі *b* наведено на рис. 4, б.

Одержаний нами комплекс $K_2[Zn(H_3L)_2(H_2O)_2] \cdot 7H_2O$ є ізоструктурним до комплексних сполук 3*d*-металів з *hedp* зі співвідношенням компонентів 1:2 [17].

Повний набір структурних даних $K_2[Zn(H_3L)_2(H_2O)_2] \cdot 7H_2O$ внесено в Кембріджську базу даних під номером CCDC 684746 і може бути отриманий безкоштовно за адресою:

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

РЕЗЮМЕ. Исследовано комплексобразование в системе Zn (II)—оксиэтилидендифосфоновая кислота (соотношение компонентов 1:1; 1:2) в водных растворах и в твердой фазе методами ЯМР, pH-потенциометрии, ДТА, РСА и ИК-спектроскопии. Установлено, что в растворах в зависимости от pH среды и соотношения Zn (II) : H₅L образуются по-разному протонированные комплексы общей формулы ZnH_nL (1:1) и Zn(H_nL)₂, где n = 1—3. Рассчитаны константы устойчивости комплексов и построены диаграммы их распределения в зависимости от pH раствора. Установлена кристаллическая структура соединения K₂[Zn(H₃L)₂(H₂O)₂]·7H₂O, которая имеет *цис*-конфигурацию координированных лигандов и кристаллизуется в P2(1)/c пространственной группе.

SUMMARY. The complexation in system Zn (II)—hydroxyethanediphosphonic acid with a ratio of components 1:1; 1:2 in water solutions and in a solid state is investigated by methods of NMR, pH-potentiometry, DTG, X-ray and IR-spectroscopy. It is established that in solutions depending on pH and ratio Zn (II): H₅L set of protonated complexes of general formula ZnH_nL (1:1) and Zn(H_nL)₂ formed, where n = 1—3. Stability constants of complexes have been calculated and diagrams of complexes distribution depending on pH of solution are presented. The crystal structure of K₂[Zn(H₃L)₂(H₂O)₂]·7H₂O is defined. The compound adopts a *cis*-configuration of coordinate ligands and crystallizes in P2(1)/c space group.

1. Кабачник М.И., Дятлова Н.М. Фосфорсодержащие комплексоны. -М.: Знание, 1989.
2. Fischer K. // Water Reseach. -1993. -27, № 3. -Р. 485—493.

3. Nowack B. // Ibid. -2003. -37, № 11. -Р. 2533—2546.
4. Ross J.R., Saunders Y., Edmonds P.M. et al. // Health Technology Assessment. -2004. -8, № 4.
5. Lippard J., Berg J. M. Principles of Bioinorganic Chemistry. -University Science Books. -Mill Valley, CA, 1994. -Р. 176.
6. Крисс Е.Е., Волченкова И.И., Григорьева А.С. и др. Координационные соединения металлов в медицине. -Киев: Наук. думка, 1986.
7. Живовиццев В.П., Селезнева Е.А. Аналитическая химия цинка. -М.: Наука, 1975. -С. 200.
8. Sheldrick, G.M. SHELXTL. Bruker AXS IncMadison, Wisconsin, USA. -2003.
9. Маров И.Н., Костромина Н.А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. -М.: Наука, 1979.
10. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексобразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели. Математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000. -С. 264—281.
11. Martell A.E. Stability constants of metal-ion complexes. -London: Oxford, 1971.
12. Rizkalla E.N., Zaki M.T.M., Ismail M.I. // Talanta. -1980. -27. -Р. 715—719.
13. Бухман Б.И., Уринович Е.М., Киреева А.Ю. и др. // Журн. неорганической химии. -1973. -18, № 9. -С. 2406—2409.
14. Song H.-H., Zheng L.-V., Wang Z. et al. // Inorg. Chem. -2001. -40. -Р. 5024—5029.
15. Сергиенко В.С., Афонин Е.Г., Александров Г.Г. // Журн. неорганической химии. -1998. -43, № 6. -С. 1002—1007.
16. Сергиенко В.С., Александров Г.Г., Афонин Е.Г. // Кристаллография. -2000. -45, № 2. -С. 262—269.
17. Сергиенко В.С. // Журн. неорганической химии. -2000. -45, № 11. -С. 1816—1822.

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

Надійшла 30.07.2009

УДК 546.641'56'681

Н.М. Білявина, М.В. Тимошенко, Ю.О. Тітов, В.Я. Марків, М.С. Слободяник

ІЗОТЕРМІЧНЕ ОКИСНЕННЯ СПОЛУК ТА ФАЗ СИСТЕМИ Y—Cu—Ga

При температурі 700 °С на повітрі досліджено кінетику ізотермічного окиснення сполук та фаз, які існують у багатій на мідь області концентрацій системи Y—Cu—Ga. Встановлено, що незалежно від кристалічної структури фаз реакції їх окиснення здійснюються на центрах, які з часом активуються згідно з експоненціальним законом за моделлю випадкового зародкоутворення. Серед усіх досліджених об'єктів найбільш стійким до корозії виявився галід Cu₉Ga₄.

За даними авторів [1—3], при температурі 700 °С у багатій на мідь області концентрацій си-

стеми Y—Cu—Ga існують 10 інтерметалічних сполук та фаз (табл. 1), які кристалізуються в 9 стру-

© Н.М. Білявина, М.В. Тимошенко, Ю.О. Тітов, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, 2009

Т а б л и ц я 1

Склад та кристалографічні характеристики сполук і фаз у багатій на мідь області системи Y—Cu—Ga при 700 °С

Склад	Тип структури	Періоди ґратки, нм		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Cu	Cu	0.36156(5)	—	—
YCu ₆	TbCu ₇	0.49680(3)	—	0.41333(2)
YCu ₄	Власний	0.8765(9)	0.5000(7)	0.4105(3)
		$\angle\gamma = 91.09(5)^\circ$		
Y ₁₄ Cu ₅₁	Gd ₁₄ Ag ₅₁	1.1569(3)	—	0.8674(4)
1-YCu _{5.5} Ga _{6.5}	ThMn ₁₂	0.86022(4)	—	0.51607(3)
2-YCu _{6.7} Ga _{4.3}	BaCd ₁₁	1.02658(7)	—	0.65774(6)
3-YCu _{6.4} Ga _{4.6}	SmCu _{6.2} Ga _{4.8}	1.4320(4)	1.0273(2)	0.6566(1)
		$\angle\gamma = 134.25(1)^\circ$		
4-Y ₂ Cu _{11.4} Ga _{5.6}	TmMn _{5.2} Ga _{4.8}	0.8678(2)	—	1.2688(1)
5-YCu _{3.2} Ga _{1.8}	CaCu ₅	0.50990(4)	—	0.41352(4)
Cu ₉ Ga ₄	Cu ₉ Al ₄	0.8734(4)	—	—

ктурних типах. Мідь, яка є основним компонентом перелічених фаз (вище 60 % ат. за вмістом), широко використовується в електротехніці та приладобудуванні, а також у металургії для отримання на її основі сплавів типу латуней, бронз та ін. Як відомо, 5—10 % цього металу щорічно втрачається через те, що при взаємодії сплавів на основі міді з повітрям на їхній поверхні утворюється шар продуктів окиснення, товщина якого залежить від корозійної стійкості матеріалу. Тому вивчення фізико-хімічних властивостей багатих на мідь сплавів та дослідження механізмів швидкості їх взаємодії з окремими компонентами навколишнього середовища (як при зберіганні, так і роботі в умовах підвищених температур) є актуальним та має практичну цінність.

Основу теорії окиснення металів (в тому числі й міді), яка базується на розгляді механізму переносу окиснювача через кристалічну ґратку речовини, було закладено в роботах Вагнера [4]. Деякі положення цієї теорії знайшли своє підтвердження при експериментальних дослідженнях кінетики та механізмів високотемпературного окиснення компактних зразків міді [5, 6]. Даних же про дослідження окиснення на повітрі порошків міді або порошків багатих на мідь сплавів ітрію та галію в літературі нами не знайдено. Проте такі дослідження можуть бути вельми інформативними з огляду на те, що за рахунок розвинутої по-

верхні порошкових матеріалів (високі значення питомої поверхні) процеси окиснення в них проходять значно скоріше. В результаті цього повнота окиснення досліджуваного матеріалу досягається за лічені години.

Мета даної роботи — вивчення кінетики ізотермічного окиснення на повітрі порошків багатих на мідь сполук та фаз системи Y—Cu—Ga при температурі 700 °С.

П'ятнадцять сплавів, склади яких належать до областей існування багатих на мідь фаз (табл. 1), виготовлено методом електродугової плавки в середовищі очищеного аргону з ітрію марки ИТМ (99.8 %), галію марки ГЛ000 (99.999 %) та електролітичної міді (99.99 %). Зливики сплавів, загорнутих в молібденову фольгу, запаювали в вакуумовані та заповнені аргон

ом кварцеві ампули і відпалювали у муфельних печах протягом 150 год при 800 °С. Після відпалу сплави ґартували в холодній воді без розбивання ампул.

Фазовий склад виготовлених сплавів контролювали методом рентгенівського фазового аналізу. Дифрактограми сплавів записували в мідному фільтрованому випромінюванні на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 [7] у дискретному режимі: крок сканування 0.05°, час експозиції в кожній точці 3 с. Первинну обробку дифракційних даних виконували за методом повнопрофільного аналізу. При цьому положення центрів ваги піків визначено з похибкою $\pm (0.001\text{—}0.005)^\circ$, а інтегральні інтенсивності — з похибкою $\pm (5\text{—}15\%)$.

Порошки досліджуваних фаз готували для окиснення з атестованих методами рентгенівського фазового та рентгеноструктурного аналізу сплавів. Кусочки відібраних сплавів ретельно розтирали в агатовій ступці. Отримані при цьому порошки послідовно просіювали через два сита з розміром вічок 0.1 та 0.05 мм. Порошки фази з розміром зерна від 50 до 100 мкм розташовували у двох алундових тиглях (контрольному та робочому) діаметром 15 мм (загальна вага досліджуваного матеріалу складала 0.5—1 г) і відпалювали на повітрі в муфельній печі при температурі $(700 \pm 5)^\circ\text{C}$. Час ізотермічної витримки порошків збільшували за логарифмічною шкалою від 1 до

Т а б л и ц я 2

Параметри процесу випадкового зародкоутворення при ізотермічному (700 °С) окисненні багатих на мідь сполук та фаз системи Y—Cu—Ga

Склад	Вміст компонентів сплаву, % ат.			Передекспоненційні множники, $\cdot 10^{-5}$, г/мм ²		Константи швидкості, $\cdot 10^{-3}$, хв ⁻¹	
	Y	Cu	Ga	A ₁	A ₂	k ₁	k ₂
Cu	—	100	—	129(3)	54(3)	89(6)	5(1)
YCu ₆	15	85	—	111(1)	142(5)	125(9)	13(3)
YCu ₄ + YCu ₆	18	82	—	74(2)	54(2)	79(7)	8(2)
YCu ₄ + YCu ₆	19	81	—	28(1)	62(2)	384(9)	13(2)
YCu ₄	20	80	—	48(1)	24(3)	1667(20)	11(2)
YCu ₄ + Y ₁₄ Cu ₅₁	21	79	—	36(3)	83(2)	769(15)	11(3)
Y ₁₄ Cu ₅₁	22	78	—	28(2)	29(3)	384(9)	12(2)
YCu ₂	33	67	—	128(5)	177(4)	149(8)	7(2)
1-YCu _{5.5} Ga _{6.5}	8	41	50	57(2)	48(2)	277(8)	5(1)
2-YCu _{6.7} Ga _{4.3}	8	55	37	232(5)	60(2)	45(3)	3(1)
3-YCu _{6.4} Ga _{4.6}	8	53	39	120(3)	95(5)	52(4)	3(1)
4-Y ₂ Cu _{11.4} Ga _{5.6}	10	61	29	91(2)	189(7)	139(12)	5(1)
5-YCu _{3.2} Ga _{1.8}	17	53	30	98(2)	158(4)	322(15)	5(1)
Cu ₉ Ga ₄	—	69	31	3(1)	11(2)	16(2)	1(1)

1000 хв. Через певні проміжки часу з контрольного тигля відбирали проби для рентгенфазового аналізу, а зміну маси порошку в робочому тиглі кожен раз після його витримки в печі визначали на аналітичних терезах ВЛР-20 г із точністю ± 0.0001 г.

При температурі 700 °С на повітрі досліджено кінетичні криві окиснення всіх багатих на мідь подвійних та потрійних сполук і фаз системи Y—Cu—Ga (табл. 1, 2), а також порошку міді та порошоків декількох сплавів, склад який близький до складів фаз YCu₄ та Y₁₄Cu₅₁. Мірою ступеня окиснення фази слугував параметр α — збільшення за певний час маси дослідженого порошку віднесене до одиниці вільної площі поверхні зразка.

Типові залежності параметра α від часу витримки при вибраній температурі зображені на рис. 1. Для інтерпретації отриманих результатів було застосовано феноменологічний підхід, який припускає підбір математичної функції, що найкраще описує експериментальні залежності і в той же час відповідає певним фізичним моделям теорії фазових перетворень. Такою математичною функцією,

яка ідеально описує усі експериментальні кінетичні криві $\alpha(t)$ (суцільні лінії на рис. 1), виявилася функція виду:

$$\alpha = A_1(1 - e^{-k_1 t}) + A_2(1 - e^{-k_2 t}), \quad (1)$$

де t — час витримки порошку при 700 °С; A_1, A_2, k_1, k_2 — константи (їх значення для кожної з досліджених кривих наведені в табл. 2)

Якщо перетворення (в даному випадку окиснення) у часі відбувається за експоненціальним законом:

$$\zeta = N_0(1 - e^{-kt'})^n, \quad (2)$$

де t — момент часу; ζ — доля речовини, що перетворилася; k — константа швидкості перетворення; N_0 — кількість в заморожених центрів зародкоутворення, то згідно з формальною теорією кінетики перетворень [8] проходження в реакційній зоні твердофазної реакції пов'язано з виникненням та зростанням активних центрів зародкоутворення на місцях підвищеної реакційної здатності. Якщо ж при цьому показник ступеня n дорівнює 1 (що має місце для всіх досліджених кінетичних кривих), то при такому процесі реалізується модель випадкового зародкоутворення активних центрів окиснення. В той же час закон параболічного росту для досліджених зразків не діє: для більшості з них залежності $\alpha^2(t)$ лінійні лише на дуже малому проміжку часу (до 1—15 хв), тому і визначити для них значення констант окалиноутворення для температури 700 °С не представлялося можливим.

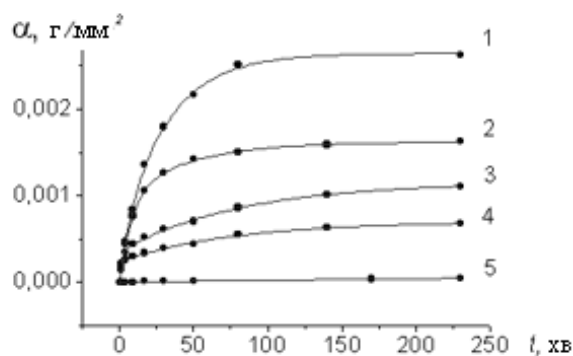


Рис. 1. Фрагменти кінетичних кривих (700 °С) окиснення: YCu_{6.7}Ga_{4.3} (1), Cu (2), YCu_{5.5}Ga_{6.5} (3), YCu₄ (4), Cu₉Ga₄ (5).

Значення передекспоненційних множників суттєво залежать від умов нормування і в даній роботі не розглядаються. Величини ж, обернені до констант швидкості перетворень (k_1^{-1} , k_2^{-1}), від умов нормування не залежать. Їх можна інтерпретувати як час, за який $0.38(e^{-1})$ долі центрів зародкоутворення буде активована для проходження реакції окиснення.

Аналіз отриманих результатів (табл. 2) показує, що константи k_1 та k_2 відрізняються одна від одної більше, ніж на порядок. При великому значенні k_1 рівняння (2) має вигляд σ -функції, яка швидко (при $t \approx 5k_1^{-1}$ хв, тобто в середньому через 15–30 хв) досягає свого насичення. При значеннях, які приймає параметр k_2 , функція (2) змінюється полого і наближається до своєї асимптоти значно пізніше (в середньому через 400–600 хв). Ураховуючи те, що процес ізотермічного окиснення досліджених сплавів описується рівнянням (1), його природно розглядати як суперпозицію двох процесів. Такими процесами можуть бути: реакція окиснення на активних центрах поверхні зразка (перший член в рівнянні (1)) та реакція окиснення на міжфазних границях, які існують в його об'ємі (другий член рівняння (1)). Через те, що активні центри окиснення на поверхні зразка вичерпуються швидко (малі значення k_1^{-1}), то перший процес триває недовго, і тоді превалує вже процес окиснення зразка в його середині.

За даними рентгенівського фазового аналізу контрольних проб, порошки досліджених сполук системи Y—Cu вже через 5–9 хв витримки на повітрі при 700 °C незалежно від їх кристалічної структури повністю розпадаються на чисті компоненти (мідь та ітрій), які вже безпосередньо взаємодіють із киснем з утворенням оксидів Cu_2O та Y_2O_3 . У подальшому Cu_2O поступово доокиснюється до CuO , який в свою чергу починає взаємодіяти з Y_2O_3 з утворенням куприту $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ (помітну кількість цієї сполуки зафіксовано в пробах порошків з 19–22 % ат. Y, окиснених на протязі 600 хв). Тобто окиснення на повітрі багатих на мідь сполук системи Y—Cu здійснюється на реакційно активних центрах за схемою (1).

Певний інтерес представляє суттєве збільшення значення константи k_1 для сполуки YCu_4

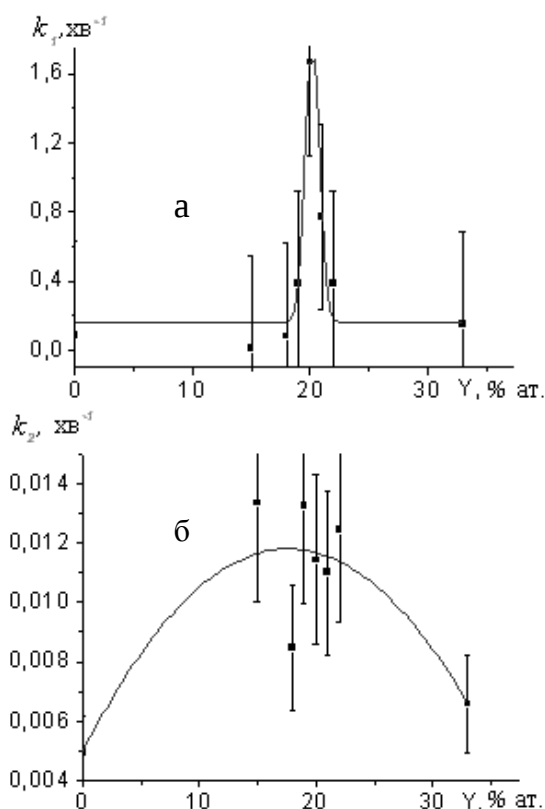


Рис. 2. Залежності значень констант швидкості k_1 (а) та k_2 (б) окиснення на повітрі (700 °C) сполук та фаз системи Y—Cu від вмісту в них ітрію.

(табл. 2). Для перевірки цього явища було досліджено кінетичні криві двофазних сплавів зі складами поблизу 20 % ат. Y. Отримані результати показують, що при окисненні порошків сплавів зі складом поблизу сполуки YCu_4 для них дійсно спостерігається різке збільшення значень константи швидкості k_1 (рис. 2). Зважаючи на те, що сплави з 18–23 % ат. ітрію тверді і під час подрібнення виготовлені з них порошки (тобто окремі порошинки) значно деформуються, то через велику кількість привнесених в них дефектів реакція окиснення на активних центрах поверхні проходить відразу (малі значення k_1^{-1}). Щодо значень константи k_2 , то для порошків з цієї області концентрацій вони також дещо вище, ніж для порошку міді або порошку сполуки YCu_2 (рис. 2), але це збі-

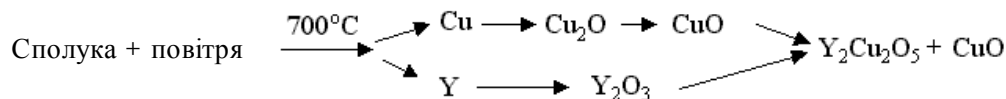


Схема 1.

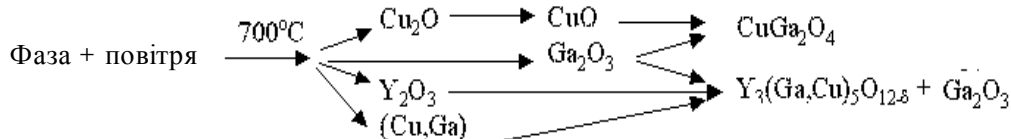


Схема 2.

льшення не таке суттєве, як для константи k_1 .

Порошок подвійного галіду Cu_9Ga_4 окиснюється значно повільніше, ніж усі інші сполуки та фази з досліджуваної області концентрацій, а отже, для нього характерні низькі значення констант швидкості (табл. 2). Розраховане для Cu_9Ga_4 за графіком залежності $\alpha^2(t)$ значення константи окалиноутворення при 700°C становить $6.1 \cdot 10^{-6} \text{ г}^2/\text{см}^4 \cdot \text{год}$ (для порівняння, значення константи окалиноутворення порошку міді дорівнює $4.05 \cdot 10^{-4} \text{ г}^2/\text{см}^4 \cdot \text{год}$ (700°C), а компактної міді — $5.46 \cdot 10^{-7} \text{ г}^2/\text{см}^4 \cdot \text{год}$ (600°C) та $1.62 \cdot 10^{-5} \text{ г}^2/\text{см}^4 \cdot \text{год}$ (800°C)). Через низьку швидкість окиснення за час проведення експерименту (2000 хв) сполука Cu_9Ga_4 перетворюється у твердий розчин (Cu,Ga) з $a = 0.3634(1)$ нм, а не окиснюється повністю, як інші досліджені фази. В контрольних пробах зразка Cu_9Ga_4 до 1000 хв витримки при 700°C , окрім твердого розчину (Cu,Ga) , зафіксовано невелику кількість оксиду $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, а його контрольні проби після 1500 хв витримки містять також і оксид CuGa_2O_4 .

За даними рентгенівського фазового аналізу основними продуктами розкладу досліджених потрійних фаз на першому етапі їх окиснення є подвійний галід $\beta\text{-(Cu,Ga)}$ з $a = 0.2883(2)$ нм (розупорядкований варіант сполуки Cu_9Ga_4) або твердий розчин (Cu,Ga) . Окрім них, контрольні проби містять Y_2O_3 , а також залежно від вмісту в потрійній фазі галію/міді Cu_2O та CuO (кількість яких із часом поступово збільшується) або CuGa_2 та $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Після тривалого окиснення (більше 900 хв) контрольні проби зразків потрійних фаз $2\text{-YCu}_{6.7}\text{Ga}_{4.3}$ та $3\text{-YCu}_{6.4}\text{Ga}_{4.7}$ містять твердий розчин зі структурою типу граната, який, зважаючи на суттєву зміну періоду його ґратки ($a = 1.2339(9)$ нм) порівняно зі значенням періоду ґратки для $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ($a = 1.2273$ нм), розчиняє певну кількість міді ($\text{Y}_3(\text{Ga,Cu})_5\text{O}_{12.8}$), а також галат CuGa_2O_4 . Враховуючи результати рентгенівського фазового аналізу, окиснення фаз $2\text{-YCu}_{6.7}\text{Ga}_{4.3}$ та $3\text{-YCu}_{6.4}\text{Ga}_{4.7}$, вірогідно, здійснюється за схемою 2.

У контрольних пробах продуктів окиснення інших досліджених потрійних фаз багатокомпо-

нентних оксидних фаз не зафіксовано.

Таким чином, у результаті вивчення кінетики ізотермічного окиснення на повітрі (700°C) подвійних та потрійних сполук і фаз з багатою на мідь області концентрацій системи Y—Cu—Ga встановлено, що реакції окиснення здійснюються на центрах, які з часом активуються згідно з експоненціальним законом за моделлю випадкового зародкоутворення незалежно від стадійності проходження реакцій (розпад вихідних фаз, окиснення продуктів розпаду з утворенням оксидів ітрію, міді або/та галію, а для інтерметалідів, що плавляються неконгруентно, також подальша взаємодія зазначених оксидів з утворенням куприту $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, галату CuGa_2O_4 або твердого розчину зі структурою гранату $\text{Y}_3(\text{Ga,Cu})_5\text{O}_{12.8}$). Серед досліджених інтерметалічних сполук та фаз досить стійким до корозії на повітрі виявився галід Cu_9Ga_4 . Дослідження його окиснення на повітрі буде продовжено на компактних зразках.

РЕЗЮМЕ. При температурі 700°C на воздуху исследована кинетика изотермического окисления соединений и фаз, существующих в богатой медью области концентраций системы Y—Cu—Ga . Установлено, что независимо от кристаллической структуры фаз реакции их окисления проходят на центрах, которые активизируются во времени по экспоненциальному закону в соответствии с моделью случайного зародышеобразования. Среди всех исследованных объектов наиболее коррозионноустойчивым оказался галлид Cu_9Ga_4 .

SUMMARY. The isothermal kinetics of the Cu-rich compounds and phases oxidations on air at 700°C were studied. The kinetics curve were plotted and fitted with an exponent functions. As a result it was shown that oxidation process of these compounds could be described within the random nucleation model. Compound Cu_9Ga_4 displayed the most corrosion stability among the other ones.

1. Chakrabarty D.J., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. -1981. -2, № 3. -Р. 315—319.
2. Марків В.Я., Белявіна Н.М., Жунківська Т.Г. // Доп. АН УРСР. Сер. А. -1982. -№ 2. -С. 80—83.
3. Марків В.Я., Белявіна Н.Е., Шевченко І.П. // Вестн. Киев. ун-та. Физика. -1983. -Вып. 24. -С. 8—11.

4. Wagner C. // Atom Movement. -Cleveland: Amer. Soc. Metals, 1951. -P. 153.
5. Bridges D, Baur J., Baur Y., Fassel W. // J. Electrochem. Soc. -1956. -**103**, № 9. -P. 475—478.
6. Лебедев К.А., Приседский В. В., Виноградов В.М. Особенности кинетики и строения реакционной зоны при высокотемпературном окислении меди. -Донецк: ДонНТУ, 2004. -С. 36.
7. Марків В.Я., Белявіна Н.М. // Тез. доп. II міжнар. конф. КФМ 97. -Львів. -1997. -С. 260—261.
8. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. -М.: Мир, 1978. -Т. 1.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 14.05.2009

УДК 546.57–022.532.057

О.О. Коров'янка, Т.В. Провальська, Ю.Б. Халавка, О.В. Копач, К. Зоніксен

ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ ТА ДОДАТКОВОЇ ОБРОБКИ НА МОРФОЛОГІЮ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА

Модифіковано методи синтезу срібних наночастинок у поліольному середовищі. Вивчено вплив термообробки, характеристик розчинника та інших факторів на морфологію наночастинок срібла. Для розширення можливостей подальшого медичного використання наносрібла досліджено метод синтезу в гліцерині.

Стрімкий розвиток нанохімії зумовлює нові можливості для широкого використання нанорозмірних структур у медицині, фармацевтичній хімії, біотехнології, мікроелектроніці, оптоелектроніці тощо [1]. Сучасні тенденції в хімії наноматеріалів, внаслідок необхідності поглиблення знань про будову і функціонування природних об'єктів, живих організмів на молекулярному рівні, полягають в удосконаленні методів синтезу наноструктур із заданими фізико-хімічними параметрами з метою застосування їх у якості біоміток та вивчення їх токсичності [2]. З огляду на це перспективними матеріалами для нанобіотехнології є металічні наночастинки (Ag, Au, Pd, Ni, Co, Cu та ін.). Як і в масивному металічному стані, властивості таких наночастинок визначаються поведінкою електронного газу (плазмону) — вільних електронів, здатних переміщатися в об'ємі частинки, проте вони володіють і рядом унікальних фізико-хімічних властивостей — зокрема, особливим характером взаємодії з світловими променями (розсіювання та поглинання), високою питомою поверхнею (впливає на каталітичні властивості та токсичність), низькими температурами плавлення тощо [3].

Металічні наночастинки є перспективними для візуалізації клітинної структури і вивчення клітинних процесів. Нині набув поширення новий напрям біологічної модифікації поверхні металі-

чних наночастинок антитілами і пептидами. Біомодифіковані наночастинки залежно від природи неорганічної складової можуть використовуватися як люмінесцентні мітки, мікропристрої для імплантації, а гібридні структури білок–наночастинка — як елементи для молекулярної електроніки. Широко вживані з цією метою органічні флюорофори (родамін, флюоресцеїн ізотіюціанат) мають недоліки, що пов'язані з їх низькою фотостабільністю, вузькими зонами поглинання і широким спектром випромінювання. Розвиток досліджень у цьому напрямку залежить від розуміння фізико-хімічних особливостей і технічних можливостей сполучення наночастинок і біомолекул.

Найбільш поширеними методами хімічного синтезу наночастинок металів вважають синтез у зворотних міцелах [4]. При цьому для відновлення металів використовують борвмісні відновники (NaBH_4 та NaBET_3H , LiBET_3H де Et — етиловий радикал $-\text{C}_2\text{H}_5$), термічний розклад прекурсора під дією розчинника, термічний розклад під дією мікрохвиль тощо. Наприклад, наночастинки молібдену (Mo) з розмірами 1—5 нм можна одержати відновленням розчиненої в толуолі солі молібдену за допомогою NaBET_3H . Для попередження агрегації частинок використовують поверхнево активні речовини (ПАР), такі як олеїнова кислота [4].

Серед усіх нанометалів, що знаходять широ-

ке практичне застосування, особливе місце благородних металів зумовлене проявом у них плазмонного резонансу під дією світла видимого оптичного діапазону.

Синтез наночастинок срібла здебільшого базується на конденсаційних методах, що полягають у відновленні металу з розчинних солей срібла [5—9]. При цьому застосовуються суто хімічні, а також фотохімічні, електрохімічні і навіть мікрохвильові методи [9]. Для хімічного відновлення використовують як неорганічні (натрій боргідрид, водень, гідразин, гідроген пероксид), так і органічні (лимонна кислота, аскорбінова кислота, формальдегід) відновлюючі агенти.

Найбільш вживаним методом синтезу Ag-наночастинок у водних розчинах є відновлення солей аргентуму натрій боргідридом у присутності багатоатомного спирту та N-вінілпіролідону. Таким чином можна одержати частинки з розмірами ~ 3 — 10 нм. Для одержання більших за розміром частинок (~ 50 — 100 нм) використовують модифікований метод, що базується на використанні зародків Ag-зерен, утворених відновленням солі аргентуму за допомогою NaBH_4 , для одержання більших частинок дією іншого відновлюючого агента. В цьому випадку відновлюючими агентами органічної природи є лимонна та аскорбінова кислоти. Можливі модифікації цього методу шляхом зміни концентраційних співвідношень реагентів, температури [7] та способу змішування [6, 8]. Незважаючи на різноманітність методів одержання наночастинок срібла, більшість із них приводить до неконтрольованого утворення частинок різної форми, розділення яких вимагає складних технологічних операцій [10], тому вивчення впливу умов на результати синтезу залишається актуальним.

У цій роботі наведено результати модифікації водного та поліольного методів синтезу срібних наночастинок з метою пошуку оптимальних умов для одержання монодисперсних частинок. Вибір розчинників (етиленгліколю та гліцерину) для синтезу обумовлений перспективами можливого застосування наночастинок срібла в медичній практиці [11].

Проведені в роботі синтези загалом об'єднано у дві групи — поліольний синтез та синтез у водному розчині.

Для поліольного синтезу згідно з [12, 13] використано аргентум нітрат, полівінілпіролідон (ПВП) ($M_r \approx 55000$), натрію бромід, гліце-

рин та етиленгліколь (Sigma-Aldrich). Попередньо 5 мл етиленгліколю (гліцерину) нагрівали на водяній бані при 155°C протягом 1 год. Розчин NaBr вводили у нагріту реакційну суміш, додавали до суміші розчин AgNO_3 в етиленгліколі та розчин на основі ПВП, NaBr і етиленгліколю. Розчин прогрівали протягом 1 год, промивали ацетоном та центрифугували. Для досліджень використано спиртовий розчин одержаних наночастинок Ag.

Оптичні спектри отриманих колоїдних розчинів вимірювали за допомогою комп'ютеризованої установки Ocean Optics USB-2000 у кварцевих кюветах товщиною 1 см при кімнатній температурі.

Точні розміри наночастинок визначено за результатами просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) (мікроскоп Philips EM 420). Для цього краплю досліджуваного розчину наночастинок наносили на графітову підкладку та висувували при 40°C .

Встановлено, що тривалість термообробки наночастинок, синтезованих в етиленгліколі, суттєво впливає на розміри та, відповідно, оптичні вла-

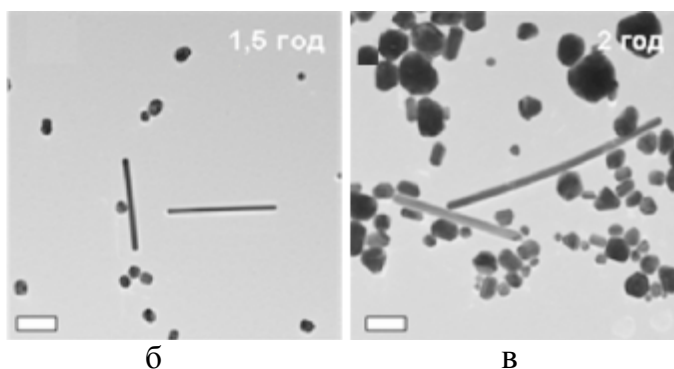
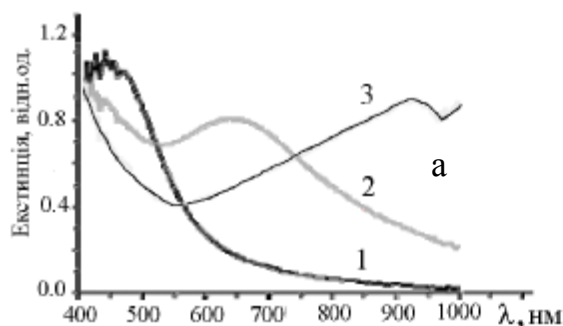


Рис. 1. Спектри екстинкції для зразків, відібраних протягом різного реакційного часу (а): 1 — 1; 2 — 1.5; 3 — 2 год та відповідні ПЕМ-знімки проб, взятих після 1.5 год (б) та після 2 год реакції (в).

стивості наночастинок срібла. Спектри екстинкції розчинів, відібраних протягом різного реакційного часу синтезу, показані на рис. 1, *а*. Через 1 год після початку синтезу в реакційній суміші переважають сферичні наночастинки, про що свідчить пік оптичної густини при 430 нм, який відповідає частоті плазмонного резонансу для паличкоподібних наночастинок. Триваліше нагрівання приводить до появи піку при 650 нм, що свідчить про утворення одновимірних наночастинок, для яких цей пік відповідає частоті плазмонного резонансу в напрямку довшої осі. Це підтверджується також результатами ПЕМ (рис. 1, *б*). При тривалості синтезу 3 год довжина нанопаличок зростає, що приводить до батохромного зсуву піку плазмонного резонансу. ПЕМ-дослідження (рис. 1, *в*) також показують збільшення розмірів (зокрема, довжини наночастинок), а також появу значної кількості нанопаличок меншої довжини, що приводить до зростання півширини плазмонного піку.

Для дослідження впливу температури та тривалості нагрівання реакційної суміші було проведено синтез при нижчих температурах нагріву (100—105 °С) тривалістю до 40 хв. Спектри поглинання та відповідні ПЕМ-знімки зразка зображено на рис. 2, *а, б*. Як бачимо, зменшення температури синтезу сприяє утворенню однорідних частинок сферичної форми.

Дослідження впливу центрифугування на колоїдні розчини срібних наночастинок (рис. 3) в етиленгліколі та гліцерині показали, що така додаткова обробка дозволяє відокремити крупніші частинки від дрібних, проте спричиняє укруп-

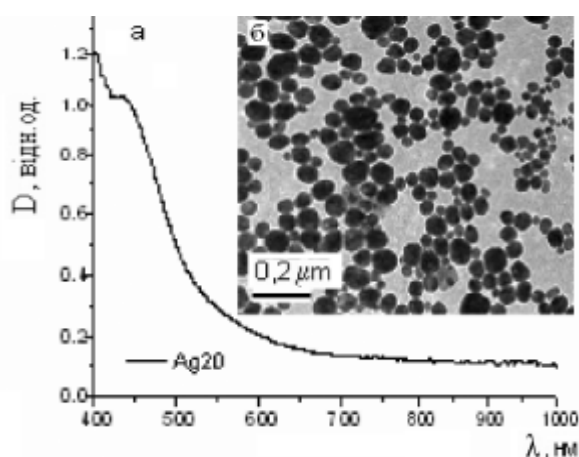


Рис. 2. Спектр екстинкції (*а*) та електронна мікрофотографія зразка (*б*), одержаного після 60 хв нагрівання при 100—105 °С.

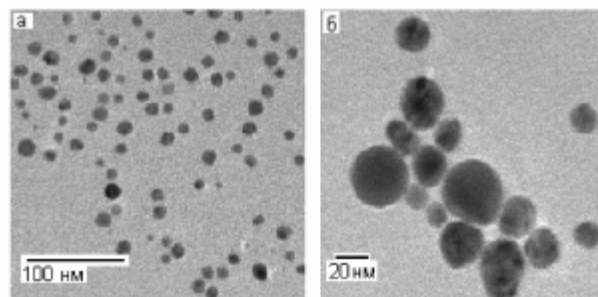


Рис. 3. ПЕМ-знімки зразка до (*а*) та після центрифугування (*б*).

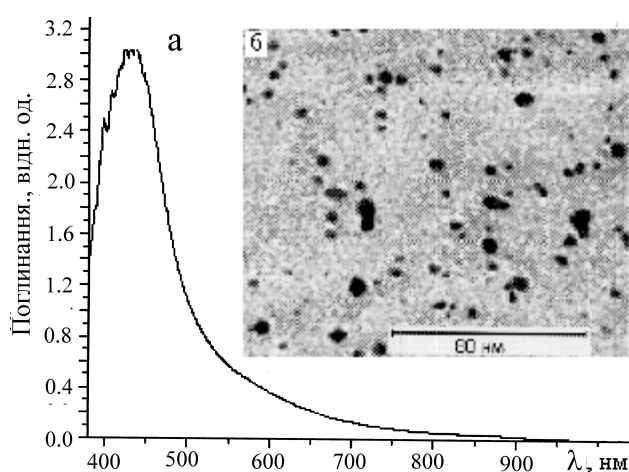


Рис. 4. Типові спектр поглинання (*а*) та ПЕМ-знімок (*б*) для зразків Ag, одержаних у гліцерині.

нення, скупчування та агрегацію частинок більшого розміру.

Для отримання наночастинок срібла в біологічно сумісних розчинниках, порівняння результатів та дослідження впливу природи розчинника на процес утворення срібних наночастинок в роботі запропоновано синтез наночастинок срібла в гліцерині згідно з методикою високотемпературного поліольного синтезу. Гліцерин широко використовують у фармацевтичній та косметичній практиці як біологічно сумісний розчинник. Крім того, зростання в'язкості гліцерину порівняно з етиленгліколем забезпечує сповільнення процесу синтезу наночастинок, що може бути основою для керування та контролю за процесами їх росту. Додаткову гомогенізацію отриманих наночастинок срібла забезпечували ультразвуковою обробкою тривалістю від 1 до 4 год.

На рис. 4 наведено спектри оптичного поглинання та ПЕМ-знімки наночастинок срібла в глі-

церині. Як видно з рис. 4, частинки, отримані в гліцерині, мають значно менші розміри.

У зразку не спостерігалися частинки інших форм, окрім сферичної. Відпрацювання та удосконалення цієї методики є перспективним для подальшого практичного використання біологічно сумісних розчинів на основі дрібнодисперсних наночастинок срібла. Дослідження отриманих зразків за допомогою мікроскопії темного поля показали, що для цих срібних наночастинок характерний прояв плазмонного резонансу. Цю їх властивість можна з успіхом застосовувати в оптичному виявленні хімічних або біохімічних субстанцій.

Таким чином, на основі серії експериментальних досліджень встановлено, що отримання наночастинок Ag, стабілізованих полівінілпіролідом у гліцерині, значно сповільнює їх ріст порівняно з етиленгліколем, що дозволяє керувати цим процесом.

РЕЗЮМЕ. Проведена модифікація методів синтезу наночастинок срібла в поліолійній середі. Изучено влияние термообработки, характеристик растворителя и других факторов на морфологию наночастинок срібла. Для расширения возможностей использования в медицине исследован метод синтеза в глицерине.

SUMMARY. In this work we present the modification of the chemical synthesis of Ag nanoparticles in polyol

solutions. Influence of the heat treatment and other factors on the Ag nanoparticles morphology were studied. Chemical synthesis of Ag nanoparticles in glycerin was studied for their medical applications.

1. Пул Ч., Оуенс Ф. Нанотехнологии. -М.: Техносфера, 2006.
2. Никандров В.В. Успехи биологической химии. - 2000. -40. -С. 357—396.
3. Yan Gao, Peng Jiang, Li Song et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. -2005. -№ 38. -P. 1061—1067.
4. Yadong Yin, Zhi-Yuan Li, Ziyi Zhong et al. // J. Mater. Chem. -2002. -№ 12. -P. 522—527.
5. Krassimir P. Velikov, Gabby E. Zegers, Alfons van Blaaderen. // Langmuir. -2003. -№ 19. -P. 1384—1389.
6. Robert Prucek, Libor Kvitek, Jan Hrbůl // Acta Univ. Palacki. Olom., Chemika. -2004. -№ 43. -P. 59—67.
7. Wang W., Chen X., Efrima S. // J. Phys. Chem. -1999. -103. -P. 7238—7246.
8. Kapoor S. // Langmuir. -1998. -№ 14. -P. 1021—1025.
9. Linfeng Gou, Mircea Chipara, Jeffrey M. Zaleski // Chem. Mater. -2007. -№ 19. -P. 1755—1760.
10. Hanauer M., Pierrat S., Zins I. et al. // Nano Lett. -2007. -7, № 9. -P. 2881—2885.
11. Пасечникова Н.В., Науменко В.О., Зборовська О.В. и др. // Клінічна фармація. -2007. -11, № 2. -С. 4—6.
12. Willey B., Sun Y., Xia Y. // Chem. Eur. J. -2005. № 11. -P. 454—463.
13. Sang Hyuk Im, Yun Tack Lee, Wiley B., Younan Xia // Angew. Chem. Int. Ed. -2005. -№ 44. -P. 2154—2157.

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича
Інститут фізичної хімії при університеті Йоганна Гуттенберга,
Майнц, Німеччина

Надійшла 18.04.2009

УДК 549.67:543.5

В.В. Цимбалюк, А.Г. Волощук, І.М. Кобаса

ВПЛИВ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ БАЗАЛЬНОГО ТУФУ

З використанням методів класичного хімічного аналізу, полуменевої фотометрії та атомно-абсорбційної спектроскопії проведено аналіз природного мінералу — базального туфу. Встановлено, що цей мінерал є алюмосилкатом з масовим співвідношенням $\text{Si}/\text{Al} = 4.5\text{—}4.7$. За результатами вимірювання суспензійного ефекту зроблено висновок про існування на поверхні базального туфу позитивно й негативно заряджених активних центрів. Показано, що термічна обробка базального туфу в інтервалі $105\text{—}500^\circ\text{C}$ активує його сорбційну здатність по відношенню до йонів F^- і NH_4^+ .

Природні мінеральні сорбенти давно і ефективно використовуються в технологіях водопідготовки та водоочищення. Завдяки фундаментальним дослід-

женням Ф.Д. Овчаренка та Ю.І. Тарасевича [1, 2] у хімію і технологію води було залучено ряд мінералів, серед яких домінують природні алюмосилкати.

© В.В. Цимбалюк, А.Г. Волощук, І.М. Кобаса, 2009

Базальтові туфи (БТ) — це природні алюмосилікати вулканічного походження, які у розвіданих родовищах представлені магматичними породами (вулканічне скло, базальти, шлаки) та мінералами (плагіоклаз і піроксен) [3]. Залежно від мінерального і хімічного складу, відповідної переробки їх застосовують у будівництві, промисловості будівельних матеріалів [4], сільському господарстві (добавки до кормів та пролонгатори мінеральних добрив) [5]. Володіючи елементами цеолітної структури, базальтові туфи є потенційними матеріалами для очищення природних і стічних вод [6], захоронення радіоактивних відходів [7].

До мінералогічного складу [4] зразків БТ родовища Полоцьке-2, які використовувалися в даній роботі, входять: цеоліти (35–40) % мас., монтморилоніти (30–40) % мас., польові шпати (10–15) % мас., кремнезем (4–5) % мас., гепатит (3–5) % мас. Середньостатистичні результати аналізу хімічного складу туфу, виражені через масові відсотки оксидів, наведені в табл. 1. Аналіз зразків базальтового туфу проводили методами класичного хімічного аналізу [8] (визначення Si, Al, Fe, Mg, Ca, P і S), полуменевої фотометрії [9] (визначення Na і K) та атомно-абсорбційної спектроскопії [10] (визначення важких металів).

Хімічний склад базальтових туфів родовища Полицьке-2 наведено нижче:

SiO ₂	67.44	MnO	0.09	K ₂ O	1.06
TiO ₂	1.75	MgO	5.02	P ₂ O ₅	0.16
Al ₂ O ₃	12.82	CaO	0.46	SO ₃	0.11
Fe ₂ O ₃	10.14	Na ₂ O	0.94		

Узагальнення результатів аналізу показує, що БТ є алюмосилікатами з масовим співвідношенням Si/Al = 4.5—4.7, які містять залізо в кількості 83.3—86.3 г/кг. Крім елементів, сполуки яких у перерахунку на оксиди наведені у табл. 1, досліджувані туфи містять також мікроелементи (цинк, мідь, кобальт, нікель) в кількостях 1.29—0.07 г/кг. Токсичних елементів (арсен, свинець, ртуть, хром) не виявлено.

Відомо, що термічна обробка природних мінералів суттєво впливає на їх структуру та фазовий склад, що в кінцевому результаті відображається на їх сорбційних і каталітичних властивостях [11]. Враховуючи сказане вище, нами досліджено вплив температури прожарювання на втрату маси і питому поверхню дисперсних ($d = 80$ — 110 мкм) зразків базальтового туфу (табл. 1). Визначення питомої поверхні БТ здійснювалось методом

Т а б л и ц я 1

Вплив температури прожарювання на питому поверхню та коефіцієнт втрати маси дисперсних зразків базальтового туфу

$T, ^\circ\text{C}$	Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$	Коефіцієнт втрати маси, %
105	7.3	2.12
250	7.8	2.48
400	7.7	2.62
500	7.6	3.05
750	4.5	3.45
850	3.4	3.58
1000	1.8	3.62

БЕТ, величини якої були одержані при хроматографічному дослідженні адсорбції аргону із потоку суміші аргон—гелій при температурі зрідженого азоту та наступної десорбції при підвищенні температури зразка внаслідок вилучення цього холодоагента.

Як випливає з одержаних даних (табл. 1), з підвищенням температури в інтервалі 105 — 1000 $^\circ\text{C}$ коефіцієнт втрати маси зростає. При цьому його величина змінюється в межах від 2.12 до 3.62 %. Така незначна втрата маси, по всій імовірності, зумовлена виділенням гігроскопічної та кристалізаційної води. Отже, можна констатувати, що досліджуваний базальтовий туф — досить стійкий у термічному відношенні мінерал, який практично не містить хімічних сполук, здатних розкладатися в інтервалі температур 105 — 1000 $^\circ\text{C}$. Незначне підвищення питомої поверхні (табл. 1) може бути пов'язане з виділенням кристалізаційної води та збільшенням мікропористості базальтового туфу. Зниження питомої поверхні при температурі вище 500 $^\circ\text{C}$ характерне для дисперсних матеріалів і пов'язане з процесами агломерації. Установлено, що при $t > 750$ $^\circ\text{C}$ спостерігається спікання дисперсного туфу, яке при температурах 1050 — 1100 $^\circ\text{C}$ супроводжується його розплавленням.

Показано [12], що ефективним інформаційним показником сорбційної активності дисперсних матеріалів є так званий суспензійний ефект, величина якого обчислюється за формулою:

$$\Delta p_H = p_{H_S} - p_{H_0},$$

де p_{H_S} — водневий показник суспензії у робо-

чому розчині; pH_0 — водневий показник вихідного робочого розчину. За величиною та знаком суспензійного ефекту можна встановити заряд адсорбційних поверхневих центрів і оцінити величину сорбції йонів H^+ та OH^- .

У роботі [13] методами рН-метрії та сорбції кислотно-основних індикаторів досліджували природу активних центрів силохрому марки СХ-120. Встановлено, що в ролі поверхневих активних центрів виступають центри Бернстеда ($\equiv Si-OH$) і центри Льюїса ($\equiv Si...O(H^+)H^-$). Молекули води, завдяки своїм амфотерним властивостям, можуть адсорбуватися на обох центрах, генеруючи при цьому в розчин йони і радикали H^+ , $H^\bullet$, H^- та OH^- , $OH^\bullet$, OH . Продукти сорбційної взаємодії змінюють кислотно-основну рівновагу в системі SiO_2-H_2O , що відображається у збільшенні або зменшенні рН-суспензії відносно робочого розчину. При цьому при зростанні рН-суспензії (додатний суспензійний ефект) на поверхні адсорбента домінують негативно заряджені центри, а у випадку зменшення рН-суспензії (від'ємний суспензійний ефект) сорбція відбувається на позитивно заряджених центрах.

З урахуванням вищесказаного нами проведення рН-метричне дослідження суспензій дисперсного БТ у воді та водних розчинах $Cu(CH_3COO)_2$, $Cr(CH_3COO)_3$, K_2CrO_4 . Результати у вигляді кінетичних кривих $pH=f(\tau)$ відображені на рис. 1.

Аналіз одержаних даних свідчить, що для

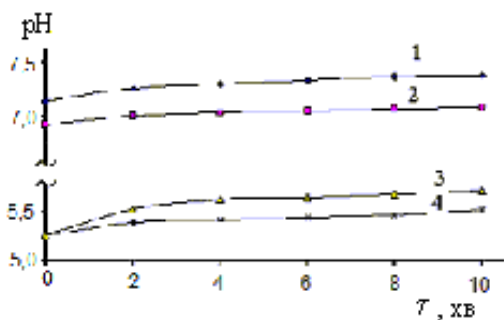
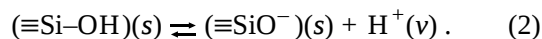
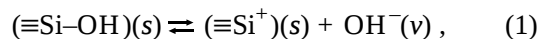


Рис. 1. Зміна рН суспензій з часом для природної форми базальтового туфу. Суспензійне середовище: 1 — H_2O ; 2 — K_2CrO_4 ; 3 — $Cu(CH_3COO)_2$; 4 — $Cr(CH_3COO)_3$. Концентрація розчинів солей — $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

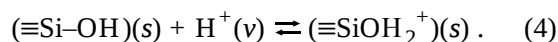
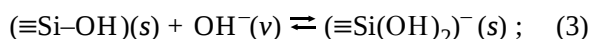
природної форми базальтового туфу (зразки висушені при 105 °С до сталої маси) суспензійний ефект додатний у всіх досліджуваних розчинах.

Відомо [14], що фактором, який визначає сорбційні та йонообмінні процеси в системах Me_xO_y —

H_2O , є ступінь дисоціації поверхневих гідроксильних груп оксидів. Дисоціація може відбуватися за двома схемами:



Заряджені активні центри можуть також утворюватися на поверхні оксидів у результаті їх сорбційної взаємодії з йонами H^+ і OH^- водного середовища:



Позначення s і v відносяться, відповідно, до поверхні оксиду та об'єму водного середовища.

Беручи до уваги сказане вище, можна пов'язати додатний суспензійний ефект у системі БТ— H_2O (рис. 1, крива 1) з дисоціацією поверхневих OH^- груп базальтового туфу за схемою (2), а також з сорбцією йонів H^+ на поверхні дисперсної фази за схемою (4).

У водних розчинах K_2CrO_4 , $Cr(CH_3COO)_3$ та $Cu(CH_3COO)_2$ характер кінетичних кривих $pH=f(t)$ залишається таким же, як і для суспензій БТ— H_2O , однак рівноважні значення pH_s цих суспензій зміщуються в кисле середовище (рис. 1, криві 2–4). При цьому ефект „підкислення” зростає в ряду $K_2CrO_4 < Cu(CH_3COO)_2 < Cr(CH_3COO)_3$. Якщо додатний суспензійний ефект пов'язати з сорбцією H^+ , то можна говорити про те, що досліджувані катіони конкурують з йонами гідрогену в процесах сорбції. При цьому конкуренція можлива як на енергетичному, так і на стеричному рівнях [15].

Отже, на підставі аналізу отриманих результатів та їх співставлення з літературними даними [14–16] можна зробити висновок про те, що на поверхні немодифікованого БТ (природна форма) існують позитивно й негативно заряджені активні центри. Ця обставина дозволяє розглядати базальтовий туф як поліфункціональний сорбент.

Для підтвердження цього припущення нами проведені дослідження сорбції йонів фтору та амонію на гранулах базальтового туфу природної форми і термічно модифікованих гранулах, у динамічному й статичному режимах. Методика експериментів описана в роботах [17, 18]. В якості сорбційних середовищ використовували водні розчини NaF та NH_4Cl з концентрацією 0.02 моль/дм³. Концентрацію йонів F^- у розчинах до і після сорбції визначали йонометрично [19], а концентрацію йонів NH_4^+ — фотоколориметрично [20].

У табл. 2 відображені експериментальні результати з дослідження сорбції фторид-йонів на зразках базальтового туфу, попередньо прожарених при різних температурах. Аналіз одержаних результатів (табл. 2) показує, що динамічна сорбційна ємність БТ є функцією двох параметрів — температури прожарювання гранул і величини рН розчинів NaF. Попередня термічна обробка гранул туфу в інтервалі температур 105—500 °С підвищує їх сорбційну ємність. При цьому вплив термічної обробки більш помітний у випадку сорбції фторид-йонів із слабкокислих та нейтральних розчинів.

Т а б л и ц я 2

Вплив температури попереднього прожарювання гранул базальтового туфу на його динамічну сорбційну ємність по відношенню до фторид-йонів (швидкість потоку розчину — 0.5 м/год)

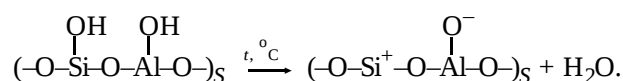
T, °C	Динамічна сорбційна ємність, мг/г					
	pH 6.5	pH 7.0	pH 8.2	pH 9.3	pH 10	pH 11.2
105	0.09	0.12	0.15	0.18	0.21	0.22
250	0.13	0.15	0.17	0.18	0.21	0.22
500	0.16	0.16	0.17	0.19	0.22	0.23
750	0.09	0.10	0.15	0.16	0.19	0.21
1000	0.04	0.05	0.09	0.11	0.15	0.19

З підвищенням рН розчину активуючий вплив термічної обробки на сорбційну активність базальтового туфу зменшується. Наприклад, при підвищенні температури прожарювання гранул туфу від 105 до 500 °С величина сорбції фторид-йонів із нейтрального розчину (рН 7.0) зростає на 37 %, тоді як у лужному розчині (рН 10) аналогічна термообробка підвищує сорбційну ємність усього на 5 %.

Для зразків БТ, які прожарювали при температурах вище 500 °С, спостерігається тенденція до зниження сорбційної ємності незалежно від рН сорбційного середовища природних мінеральних сорбентів.

Відомо [21], що термообробка природних алюмосилікатів у „м'яких” умовах (200—500 °С) активує їх сорбційні та каталітичні властивості. Активуючий вплив термічної обробки за цих умов пов'язують, як правило, з процесами поетапного виділення конституційної води і підвищенням пи-

томої поверхні. Наявність конституційної води, тобто поверхневих і структурних гідроксильних груп, — характерна ознака для природних алюмосилікатів. Під дією температури гідроксильний шар руйнується згідно з десорбційним механізмом [14], у результаті чого вивільняються „старі” і утворюються нові активні центри за схемою:



Термічна обробка природних мінеральних сорбентів викликає суттєві зміни як у природі адсорбційних центрів, так і в їх кількості. Згідно з даними роботи [12], гідроксильована поверхня природних алюмосилікатів містить 5–6 груп OH[–] на 1 нм². Прожарювання алюмосилікатів у інтервалі температур 105—800 °С знижує поверхневу концентрацію OH[–] на 87 %. Цеолітна структура мінералів при цьому зазнає незворотних змін, що знаходить своє відображення у зниженні питомої поверхні та пористості.

Узагальнення даних табл. 2 показує, що незалежно від умов попередньої термічної обробки гранул їх сорбційна ємність зростає при підвищенні рН сорбційного середовища. Беручи до уваги той відомий факт [16], що у водному середовищі поверхневі активні центри природних алюмосилікатів піддаються гідролізу й швидкість цих процесів зростає з підвищенням рН, відзначену вище сорбційну поведінку БТ можна пояснити тим, що під час контакту термічно оброблених гранул з водним середовищем у результаті гідролізу на поверхні базальтового туфу зростає концентрація структурних комплексів =Al–OH та =Fe–OH, гідроксильні групи яких здатні замінюватися на фторид-аніони. Вищеназвані фактори, ймовірно, і зумовлюють підвищення сорбційної здатності базальтового туфу в лужних розчинах NaF. До аналогічного висновку приходять автори [22], які досліджували сорбцію фторид-йонів на термічно і хімічно модифікованих цеолітах Холінського і Шивиртуйського родовищ.

Удосконалення існуючих і розробка нових методів вилучення сполук амонію із побутових, промислових і сільськогосподарських стічних вод є однією із важливих проблем хімії і технології води. Наявна достатня кількість наукових публікацій, які свідчать, що ефективними адсорбентами йонів NH₄⁺ із водних середовищ є природні алюмосилікатні мінерали цеолітної групи — клиноптилоліт, морденіт, еріоніт тощо [2]. Врахо-

вуючи високий ступінь цеолітизації кристалічної структури БТ, була проведена серія експериментів з дослідження сорбції йонів NH_4^+ із модельних розчинів. Отримані результати відображені на рис. 2 і в табл. 3. Для порівняння на рисунку представлена також залежність $C(\text{NH}_4^+) = f(t)$ (крива 1), отримана в роботі [17], автори якої досліджували адсорбцію йонів NH_4^+ на цеоліті Сокирицького родовища (умови експерименту ідентичні).

Як видно з рис. 2, сорбція катіонів NH_4^+ цеолітом протікає досить активно протягом 20–30 хв. Далі процес помітно сповільнюється. Сорбційна рівновага в системі цеоліт— NH_4^+ — H_2O встановлюється протягом 180 хв і відповідає залишковій концентрації NH_4^+ , яка дорівнює 0.38 мг/дм^3 . Сорбція йонів NH_4^+ на базальтовому туфі (природна форма) протягом 60 хв експерименту протікає менш інтенсивно, ніж на цеоліті. Але, на відміну від цеоліту, рівновага в системі БТ— NH_4^+ — H_2O досягається протягом 120 хв експерименту і при нижчій залишковій концентрації йонів амонію (0.36 мг/дм^3).

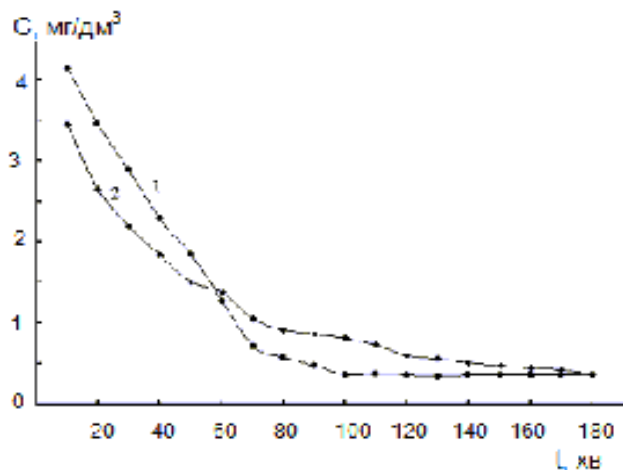


Рис. 2. Зміна концентрації йонів NH_4^+ з часом у процесі їх сорбції в статичному режимі. Сорбент: 1 — цеоліт; 2 — базальтовий туф.

Отже, одержані результати свідчать про те, що сорбційна здатність базальтового туфу по відношенню до йонів NH_4^+ співрозмірна з сорбційною здатністю цеоліту Сокирицького родовища.

У табл. 3 наведені результати дослідження сорбції катіонів NH_4^+ із модельних розчинів на зразках базальтового туфу, прожарених при різних температурах. Досліди проводили на адсорбційній колонці висотою 210 мм і діаметром 30 мм, у якій знаходилися гранули базальтового туфу ма-

Т а б л и ц я 3

Кількісні характеристики сорбції йонів NH_4^+ на базальтовому туфі в динамічному режимі

Температура прожарювання туфу, $^{\circ}\text{C}$	Ступінь сорбції, %	Динамічна сорбційна ємність, мг/г
105	33.0	13.1
250	38.8	15.4
500	43.2	16.8
750	30.7	12.2

сою 114 г. Швидкість фільтрації водного розчину NH_4Cl з початковою концентрацією 1.087 г/дм^3 (366 мг/дм^3 у перерахунку на NH_4^+) дорівнювала 5 м/г .

Аналіз одержаних даних (табл. 3) свідчить, що кількісні показники, які характеризують сорбційну здатність БТ по відношенню до йонів NH_4^+ , залежать від температури попереднього прожарювання сорбента. Термічна обробка туфу в інтервалі температур $105\text{—}500^{\circ}\text{C}$ активує сорбцію катіонів NH_4^+ , що може бути пов'язане із зростанням питомої поверхні й пористості гранул. Подальше підвищення температури прожарювання приводить до зниження сорбційної активності базальтового туфу.

Отже, аналіз отриманих результатів та їх зіставлення з літературними даними показує, що природа активних поверхневих центрів і, відповідно, сорбційні властивості базальтового туфу визначаються його хімічним складом та умовами попередньої термічної обробки. За кількісними характеристиками сорбції йонів NH_4^+ і F^- базальтовий туф наближається до природного цеоліту, що дозволяє розглядати його, як перспективний сорбційний матеріал поліфункціонального призначення.

РЕЗЮМЕ. С использованием методов классического химического анализа, пламенной фотометрии и атомно-абсорбционной спектроскопии проведен анализ природного минерала — базальтового туфа. Установлено, что этот минерал является алюмосиликатом с массовым соотношением $\text{Si/Al} = 4.5\text{—}4.7$. Согласно результатам измерения суспензионного эффекта сделан вывод о существовании на поверхности базальтового туфа положительно и отрицательно заряженных активных центров. Показано, что термическая обработка базальтового туфа в интервале $105\text{—}500^{\circ}\text{C}$ активизирует его сорбционную способность по отношению к ионам F^- и NH_4^+ .

SUMMARY. Natural minerals of the basalt tufa have been analyzed using methods of the classical chemical analysis, flame photometry and atom-absorption spectrometry. This mineral has been identified as an aluminosilicate with Si/Al ratio of 4.5—4.7. Presence of the positively and negatively charged active centers on the tufa surface has been proved through results of investigation of the suspension effect. It is shown that thermal processing of the basalt tufa in an interval 105—500 °C activates its sorption ability towards ions F^- and NH_4^+ .

1. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. -Киев: Наук. думка, 1975.
2. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. -Киев: Наук. думка, 1981.
3. Проскурко А.И. Минеральные ресурсы Украины. -Л.: Виш. шк., 1989.
4. Голяр Н.Г. Туфы: використання в галузях економіки. -Рівне, 2002.
5. Мельничук В.Г. // Агрономічні руди України. Матеріали міжвідомч. наук.-техн. конф. -Київ, 2004. -С.117—119.
6. Швець О.М., Волощук А.Г. // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Сер. Хім. -2004. -9, вип. 7. -С. 138—145.
7. Кочкин Б.Т. // Геоэкология. -1998. -№ 1. -С. 48—53.
8. Анализ минерального сырья / Под ред. Ю.Н. Книпович, Ю.В. Морачевского. -Л.: Госхимиздат, 1959.
9. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. -М.: Химия, 1987.
10. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционная спектроскопия. -Л.: Химия, 1983.
11. Арипов Е.А. Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование. -Ташкент: ФАН, 1970.
12. Айлер Р.К. Химия кремнезема: Растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия. -М.: Мир, 1982. -Ч. 2.
13. Нечипоренко А.П., Буренина Т.А., Кольцов С.И. // Журн. общ. химии. -1985. -55, № 9. -С. 1907—1912.
14. Танабе К. Твердые кислоты и основания. -М.: Мир, 1973.
15. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. -Киев: Наук. думка, 1992.
16. Гунько В.М. // Теорет. и эксперим. химия. -2000. -36, № 1. -С. 1—29.
17. Шнерх С., Тихонова Л., Мацієвська О. // Матеріали укр.-польської наук.-техн. конф.: Сучасні проблеми водопостачання і знешкодження стіч. вод. -Львів, 1996. -С. 66—73.
18. Шкутова Е.В., Тарасевич Ю.И. // Химия и технол. воды. -2004. -26, № 6. -С. 556—566.
19. Государственные стандарты СССР. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации фторидов. -М.: Изд-во стандартов, 1990.
20. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. -М.: Химия, 1974.
21. Ермоленко Н.Ф., Эфрос М.Д. Регулирование пористой структуры окисных адсорбентов и катализаторов. -Минск: Наука и техника, 1971.
22. Леонов С.Б., Мартынова Т.М., Черняк А.С. Очистка природных и сточных вод минеральными цеолитами. -Иркутск: Изд-во Иркутского ун-та, 1994.

Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича

Надійшла 05.08.2009

УДК 542.943:547.56:535.379

А.Н. Шендрик, Л.В. Каниболоцкая, И.Д. Одарюк, В.В. Безнос

ОКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ КИСЛОРОДОМ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Сопоставлена кинетика поглощения кислорода, расходования гидрохинона, накопления парабензохинона и H_2O_2 , хемилюминесценции (ХЛ) и ее спектрального состава при окислении разбавленных (10^{-3} — 10^{-4} М) растворов фенолов молекулярным кислородом в водно-щелочной среде. Высказаны предположения о механизмах вовлечения фенолов в радикальные окислительные реакции, генерирования супероксиданион-радикала, возникновения ХЛ-свечения.

Фенолы широко используются как антиоксиданты (АО) в технике, медицине, пищевой промышленности и других областях. Механизм ингибирования ими радикально-цепных реакций окисления органических веществ в олеофазах изучен

глубоко и всесторонне, однако их антирадикальная активность в водных средах требует дальнейших исследований. Предполагается [1—3], что как в органических растворителях, так и в воде фенолы являются эффективными ловушками перокси-

© А.Н. Шендрик, Л.В. Каниболоцкая, И.Д. Одарюк, В.В. Безнос, 2009

льных радикалов. В воде, однако, фенолы сами легко окисляются кислородом уже в слабощелочных растворах. Исследовались механизмы и кинетика этих процессов [4, 5], закономерности хемилюминесценции (ХЛ) [6—12], которую зафиксировали Ленард и Вульф при окислении пирогаллола еще в 1888 г. [13]. Дискуссионными остаются здесь механизмы зарождения радикалов, структура и происхождение электронновозбужденных интермедиатов — эмиттеров ХЛ-свечения, роль и направление реакций одноэлектронного переноса в этих процессах. В настоящей работе предпринята попытка экспериментального изучения этих вопросов.

Фенол (PhOH), гидрохинон (ГХ), пирокатехин (ПК), резорцин, пирогаллол (ПГ), флороглюцин, *n*-бензохинон (*n*-БХ) очищали сублимацией в вакууме. Все кинетические исследования проводили при 303—308 К, атмосферном давлении, в интервале pH 5.8—10.8 в следующих буферных системах: pH 9.2—10.8 — эквимольная смесь 0.1 М растворов Na₂CO₃ и NaHCO₃ (ч.д.а.); pH 5.8 — эквимольная смесь 0.1 М растворов K₂HPO₄ и KH₂PO₄ (ч.д.а.); pH 9.2 — перекристаллизованный 0.1 М раствор Na₂HPO₄ (ч.д.а.). Все растворы готовили на бидистиллированной воде непосредственно перед каждой серией опытов. В качестве высокоселективной ловушки супероксиданион-радикалов использовали фермент супероксиддисмутазу (СОД, Е.С. 1.15.1.1) бычьих эритроцитов (9054-89-1), Aldrich. Активность фермента составляла 10.3·10³ U.

Кинетику окисления изучали хемилюминесцентным, газовольюметрическим и спектрофотометрическим методами. В работе использовали хемилюминесцентную установку с цифровой обработкой сигнала посредством аналого-цифрового преобразователя (АЦП) L-305, LCARD, Россия. Интегральную интенсивность свечения ХЛ регистрировали фотоумножителем ФЭУ-38. Скоростью подачи воздуха и перемешивания обеспечивали протекание процесса в кинетической области. При построении кинетических кривых ХЛ из значений интенсивностей ХЛ-свечения вычитали среднюю величину предварительно измеренного темнового тока ($I = I_{\Sigma} - I_0$).

Количество поглощенного в реакции кислорода измеряли на газовольюметрической установке с микробюреткой [14] в диапазоне скоростей 5·10⁻⁶—5·10⁻⁸ М/с с погрешностью до 5 %. Кинетические кривые поглощения кислорода аппроксимировали полиномом *n*-степени. Начальные ско-

рости окисления вычисляли как первые производные от полиномов при $t \rightarrow 0$.

Положение максимума полосы ХЛ-свечения относительно оси длин волн определяли с помощью набора из 100 стандартных стеклянных светофильтров (СФ) — ГОСТ 9411-66. Интенсивность ХЛ-свечения, прошедшего через светофильтр, рассчитывали в точке максимума кинетических кривых ХЛ по формуле:

$$I_{\text{отн}}, \% = \frac{I^{\text{СФ}} \cdot 100}{I_{\text{исх}}} \cdot \frac{100}{T_{\text{max}}^{\text{СФ}}},$$

где $I_{\text{отн}}, \%$ — значение интенсивности сигнала в максимуме ХЛ-кривой, прошедшего через данный светофильтр, по отношению к максимально возможному в его отсутствие; $I^{\text{СФ}}, \text{мВ}$ — значение максимальной интенсивности сигнала ХЛ, прошедшего через данный светофильтр; $I_{\text{исх}}, \text{мВ}$ — значение максимальной интенсивности ХЛ в контрольном опыте в отсутствие СФ; $T_{\text{max}}^{\text{СФ}}, \%$ — значение среднего максимального пропускания, используемого для анализа СФ. Дополнительный множитель $100/T_{\text{max}}^{\text{СФ}}$ является поправочным. Он учитывает степень пропускания светофильтров.

Кинетику расходования гидрохинона и накопления *n*-БХ изучали методом УФ-спектрофотометрии. Максимум полосы поглощения *n*-БХ в 0.1 М растворе HCl равен 244 нм ($\epsilon = 21.0 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), а ГХ — 289 нм ($\epsilon = 2.6 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Окисление фенола тормозили 0.1 М раствором HCl.

Величины окислительно-восстановительных потенциалов (ΔE) для редокс-пар рассчитывали по уравнению Нернста [15].

Суммарное содержание активного кислорода и H₂O₂ определяли методом иодометрического титрования с использованием высокоселективного фермента каталазы [16] (Catalase, From Bovine Liver, C1345-1G, приобретенного в Sigma). Активность фермента в пробе составляла 147 U. При определении концентрации H₂O₂ порядка 10⁻⁴ М погрешность измерений не превышала 7 %.

Данные по кинетике поглощения кислорода и ХЛ-свечения при окислении воздухом разбавленных растворов (10⁻⁵—10⁻³ М) фенолов в слабощелочных средах приведены на рис. 1. Кислород поглощается всеми апробированными соединениями в исследуемых условиях, кроме фенола и резорцина. Для пирокатехина и флороглюцина наблюдается индукционный период. Количество поглощенного кислорода больше количеств, взятых

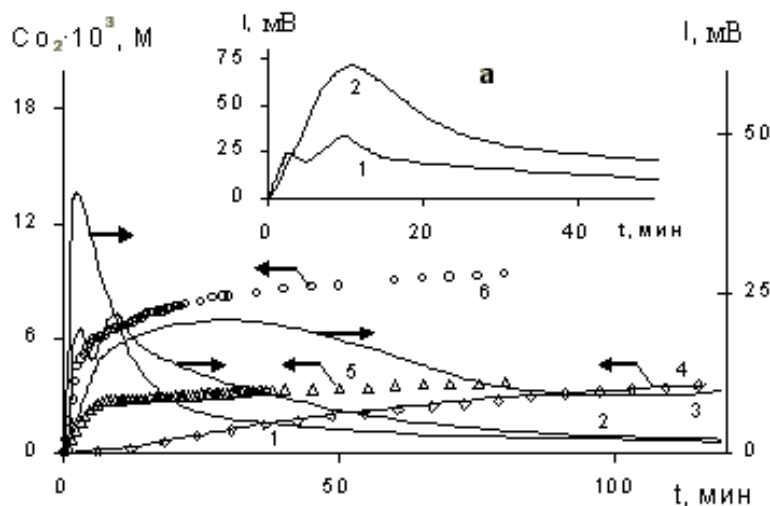


Рис. 1. Кинетика процесса окисления многоатомных фенолов. Данные получены хемилюминесцентным: 1 — ПГ ($C_0 = 7.5 \cdot 10^{-5}$ М); 2 — ГХ ($C_0 = 5.0 \cdot 10^{-3}$ М); 3 — ПК ($C_0 = 3.5 \cdot 10^{-3}$ М); газовольюметрическим: 4 — ПК ($C_0 = 5.0 \cdot 10^{-4}$ М); 5 — ПГ ($C_0 = 2.5 \cdot 10^{-4}$ М); 6 — ГХ ($C_0 = 1.0 \cdot 10^{-3}$ М) методами (карбонатный буфер, pH 9.2; 308 К). Вставка а — интенсивность ХЛ-свечения в процессе автоокисления ГХ ($C_0 = 5.0 \cdot 10^{-3}$ М): 1 — в карбонатной, 2 — фосфатной буферных системах (pH 9.2 и 9.0 соответственно, 308 К).

для опыта субстратов, то есть в окислительных превращениях участвуют не только исходные фенолы, но и их продукты. Зависимость начальной скорости окисления от концентрации гидрохинона и пирокатехина линейная, пирогаллола — степенная, с эффективным порядком по субстрату 2.5.

В карбонатном буферном растворе кинетическая кривая ХЛ для ГХ имеет два максимума, для 4-мПК и ПГ — один; для пирокатехина также зачастую наблюдается слабовыраженный второй максимум. При переходе от карбонатного (pH 9.2) к фосфатному (pH 9.0) буферу интенсивность ХЛ для ГХ возрастает и изменяется вид кинетической кривой (рис. 1, а). В щелочных растворах фенола, резорцина и флороглюцина ХЛ не наблюдается. Таким образом, из этих данных следует, что фенолы с разным числом гидроксильных групп в различных буферных системах с близкими значениями pH среды ведут себя по отношению к кислороду по-разному не только в количественном, но и в качественном отношении. Сразу можно отметить, что фенол и изомеры полифенолов, образование хиноидных продуктов из которых затруднено, в выбранных условиях достаточно устойчивы. Иными словами, взаимодействие фенолов с кислородом в воде эффективнее там, где легко образуются редокс-пары QH_2/Q .

Для уточнения механизма процесса, на примере гидрохинона, были сопоставлены кинетические кривые хемилюминесценции, расходования ГХ, поглощения кислорода, изменения концентрации *n*-бензохинона и пероксида водорода (рис. 2). Видно, что ГХ в системе быстро расходуется по закону нулевого порядка. Данный факт также подтверждается тем, что скорости расходования гидрохинона в карбонатном буфере (pH 9.2) составляют $(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$ и $1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с при начальных концентрациях вводимого ГХ $5.0 \cdot 10^{-3}$ и $2.0 \cdot 10^{-3}$ М соответственно. Пероксид водорода и *n*-БХ являются промежуточными продуктами, концентрации которых в системе изменяются симбатно (рис. 2). Количество поглощенного кислорода совпадает с количеством образовавшегося пероксида водорода лишь в самом начале процесса. Затем концентрация H_2O_2 проходит через максимум и убывает практически до нуля по исчерпанию ГХ в системе. Вся эта картина разворачивается в течение первых 20—30 мин окисления. При этом определенный по начальным скоростям поглощения кислорода порядок реакции по ГХ равен единице, то есть не соот-

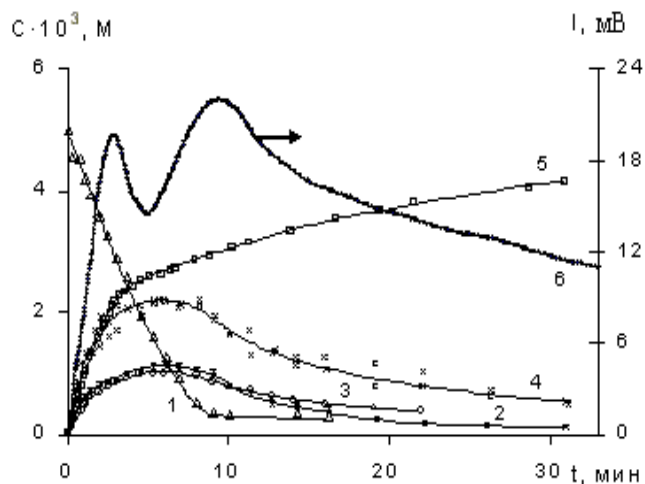
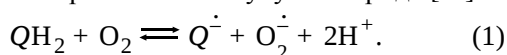


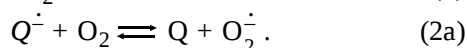
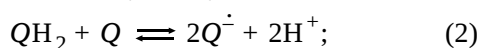
Рис. 2. Окисление гидрохинона ($C_0 = 5.0 \cdot 10^{-3}$ М) кислородно-воздушной смесью в карбонатном буфере (pH 9.2; 308 К): 1 — расходование ГХ; 2 — изменение концентрации *n*-БХ; 3 — H_2O_2 ; 4 — активного кислорода; 5 — поглощение кислорода; 6 — интенсивность ХЛ-свечения.

ветствует характеру кинетической кривой расщепления субстрата. Все это вместе взятое говорит о том, что представить механизм взаимодействия разбавленных растворов гидрохинона, а, скорее всего, и многоатомных фенолов в целом, с кислородом в слабощелочных средах какой-либо простой кинетической схемой даже на неглубокой степени конверсии вряд ли возможно и устанавливать его нужно поэтапно или постадийно.

Большинство авторов при рассмотрении процесса окисления многоатомных фенолов молекулярным кислородом в водных средах базируются на радикальном механизме, хотя и считают, что он отличается от такового в олеофазах [17—19]. Единого взгляда на механизм зарождения радикалов в данном процессе нет. Предполагается, что автоокисление фенолов в водных средах начинается с переноса электрона на молекулу кислорода [17]:



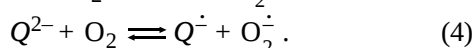
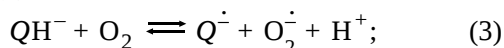
Авторы работ [18, 19] считают, однако, что из-за спинного запрета реакция (1) вряд ли является определяющей в генерировании радикалов. Предполагается, что здесь участвует хинон по схеме:



На возможность осуществления реакции (2a) указывается и в работах [17, 20].

В больших или меньших количествах хиноны всегда, видимо, есть в растворах фенолов. Они имеют высокое сродство к электрону, в частности, у *n*-БХ энергия этого сродства составляет 1.9—2 эВ [21—23], что существенно больше сродства к электрону кислорода (1.467 эВ). Следовательно, механизм (2) вероятнее механизма (1).

Однако нельзя, вероятно, полностью исключать и принципиальную возможность переноса электрона на молекулу кислорода непосредственно с фенолов (1) либо их анионов:



Таким образом, несмотря на то, что способность фенолов быстро окисляться кислородом воздуха уже в слабощелочных растворах [4, 5, 11] известна давно, четких представлений о механизмах активации кислорода в этих процессах нет.

Стандартные одноэлектронные редокс-потенциалы для ряда фенолов при pH 7 ($E^{0'}$) известны,

что позволяет определить условия равновесия представленных выше реакций радикалообразования. Такой анализ с учетом зависимости $E^{0'}$ от pH среды (табл. 1) был проведен для реакций (1) и (2) с участием фенола, гидрохинона и убихи-

Т а б л и ц а 1

Приведенные к значениям pH 8.0 и 9.2 величины стандартных редокс-потенциалов $E^{0'}$ для некоторых редокс-пар, 298 К

Редокс-пара	$E^{0'}$, мВ	E^{pH} , мВ	
		8.0	9.2
$\text{PhO}^\cdot, \text{H}^+/\text{PhQH}$	900 [26]	841	770
$\text{Q}^\cdot, 2\text{H}^+/\text{QH}_2$	448 [18]	330	188
$\text{CoQ}^\cdot, 2\text{H}^+/\text{CoQH}_2$	200 [27]	82	-60
$\text{Q}/\text{Q}^\cdot$	78 [18]	—	—
$\text{O}_2/\text{O}_2^\cdot$	-160 [15]	—	—

нола (CoQH_2). Расчеты выполнены для реакции (1) по уравнению:

$$\Delta E = E_{\text{O}_2/\text{O}_2^\cdot}^{0'} - E_{\text{Q}^\cdot, 2\text{H}^+/\text{QH}_2}^{\text{pH}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{O}_2][\text{QH}_2]}{[\text{O}_2^\cdot][\text{Q}^\cdot]}, \quad (5)$$

для реакции (2) — по уравнению:

$$\Delta E = E_{\text{Q}/\text{Q}^\cdot}^{0'} - E_{\text{Q}^\cdot, 2\text{H}^+/\text{QH}_2}^{\text{pH}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Q}][\text{QH}_2]}{[\text{Q}^\cdot]^2}. \quad (6)$$

Для реакции (1) при $[\text{QH}_2] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ и $[\text{O}_2] = 2.0 \cdot 10^{-4}$ М величина ΔE принимает нулевое значение при произведении концентрации радикалов ($[\text{Q}^\cdot][\text{O}_2^\cdot] = 1.1 \cdot 10^{-16}$, $2.1 \cdot 10^{-12}$, $2.3 \cdot 10^{-8}$ М² (в случае pH 9.2) и $8.4 \cdot 10^{-18}$, $1.0 \cdot 10^{-14}$, $1.1 \cdot 10^{-10}$ М² (в случае pH 8.0) для фенола, ГХ, CoQH_2 соответственно. В водных средах квазистационарные концентрации феноксильных анион-радикалов в реакции автоокисления различных оксибензолов составляют обычно 10^{-7} – 10^{-6} М [18, 24], а супероксиданион-радикалов — 10^{-9} – 10^{-8} М [25]. Следовательно, прямой перенос электрона на молекулярный кислород в рассмотренных условиях возможен для ГХ и CoQH_2 , а для фенола — нет, что подтверждается экспериментальными данными. Для реакции (2) система находится слева от точки равновесия ($[\text{QH}_2] = 5.0 \cdot 10^{-3}$, $[\text{Q}] = 5.0 \cdot 10^{-6}$ М) при концентрациях соответствующих анион-радикалов семихинона $< 2.0 \cdot 10^{-5}$ М² (при pH 9.2) и $1.4 \cdot$

10^{-6} (при pH 8.0), то есть образование радикалов возможно и по реакции (2), с той лишь разницей, что реакция (1) ведет к активным ($O_2^{\cdot-}$), а (2) — к малоактивным ($Q^{\cdot-}$) радикалам.

Для проверки наличия $O_2^{\cdot-}$ нами были выполнены опыты по влиянию на кинетику окисления ГХ, ПК и ПГ добавок селективного к данному радикалу фермента — СОД. Их результаты приведены на рис. 3. Видно, что начальная скорость поглощения кислорода в присутствии СОД уменьшается. При введении фермента на максимуме ХЛ-свечения наблюдается провал, а затем рост интенсивности, что особенно четко проявляется при автоокислении ПГ (рис. 3, а). Следовательно, вероятность участия $O_2^{\cdot-}$ в этом процессе является высокой.

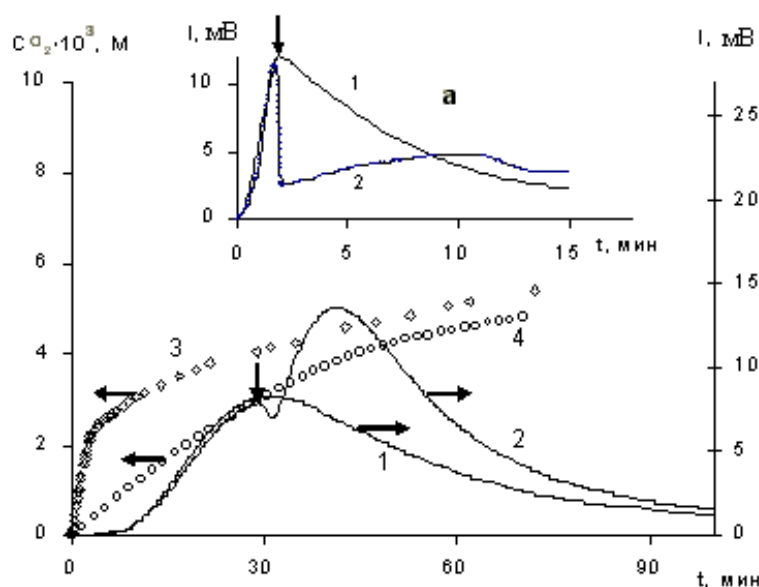
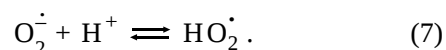


Рис. 3. Влияние СОД на кинетику автоокисления ГХ ($C_0=5.0 \cdot 10^{-3}$ М): 1 — ХЛ в отсутствие СОД; 2 — в присутствии СОД в фосфатном буфере, pH 8.0; 3 — поглощение кислорода в отсутствие СОД; 4 — в присутствии СОД в карбонатном буфере, pH 9.2. Вставка а — влияние СОД на ХЛ-свечение в реакции автоокисления ПГ ($C_0=2.5 \cdot 10^{-5}$ М): 1 — ХЛ в отсутствие СОД; 2 — в присутствии СОД в карбонатном буфере, pH 9.2. Вертикальными стрелками указано время ввода фермента.

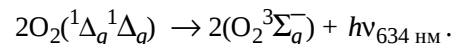
При протонировании $O_2^{\cdot-}$ -радикала образуется высоко реакционноспособный гидропероксильный радикал [28, 29]:



Величина константы этого равновесия равна $3.55 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ [30], то есть в щелочных средах

будет увеличиваться доля супероксидного, а в кислых — гидропероксильного радикала, о чем свидетельствуют и данные работы [28]. Это не означает, однако, что с уменьшением pH должны возрастать скорости реакций, которые развиваются через $HO_2^{\cdot}$ -радикал, поскольку подкисление среды будет тормозить образование супероксиданион-радикала по реакциям (1) или (3). В наших опытах снижение pH буферного раствора действительно приводило к торможению процесса вплоть до полной его остановки. В частности, окисления гидрохинона уже при pH 5.8 ($K_2HPO_4 + KH_2PO_4$) не наблюдалось в течение 3 ч.

В работах [7—10] предполагается, что наблюдаемое в видимой области при автоокислении пирогаллола ХЛ-свечение обусловлено эмиссией света димолярными комплексами синглетного кислорода (1O_2):



В то же время некоторые авторы, например на основании экспериментов по влиянию СОД на автоокисление пирогаллола, ставят под сомнение включение 1O_2 в эту реакцию [31]. Синглетно-возбужденный кислород способен и к собственной люминесценции при переходе в основное состояние, однако полоса испускания света в этом случае лежит в инфракрасной области и составляет 1270 нм [32]. Хорошо известно, что в реакциях окисления углеводов в отсутствие и в присутствии ингибиторов испускающими свет частицами являются молекулы соответствующих кетонов [33] и хинонов [34, 35]. Не исключено поэтому, что и в нашем случае эмиттерами свечения могут быть хиноны, которые образуются в ходе окисления.

Для выяснения этих вопросов был проанализирован спектральный состав ХЛ-свечения при окислении гидрохинона в карбонатном буфере. Установлено, что соотношение пиковых интенсивностей на кинетических хемилюминесцентных кривых изменяется при варьировании светофильтров. Это указывает на то, что появление двух экстремумов на кривых интенсивности ХЛ может быть обусловлено образованием двух эмиттеров с различными эмиссион-

ными спектральными характеристиками.

В литературе [36, 37] имеются данные о том, что анионы карбонатной буферной системы могут реагировать с радикалами, с образованием радикальных интермедиатов карбонатных анионов, которые в дальнейшем, участвуя в актах рекомбинации, способны образовывать димеры диоксида углерода (IV) в электронно-возбужденном состоянии $((\text{CO}_2)^*)$, а их дезактивация может сопровождаться ХЛ-свечением. Тогда при окислении ГХ в карбонатном буфере одним из эмиттеров ХЛ-свечения, вероятно, является димольный комплекс диоксида углерода (II). Однако это предположение требует дополнительных подтверждений.

В пользу предположения о том, что эмиттерами ХЛ-свечения являются вещества хиноидной природы, свидетельствуют и опыты, проведенные с флороглюцином, который не образует хинон. В изучаемой системе при pH 9.2 и 308 К водно-щелочной раствор флороглюцина достаточно интенсивно окисляется, однако хемилюминесценции нет (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что отношение начальных скоростей ($V_{\text{нач}}^S$) процесса автоокисления ГХ, ПК и ПГ, полученных газовой хроматографическим методом, для пар $V_{\text{нач}}^{\text{ПГ}}/V_{\text{нач}}^{\text{ГХ}}$, $V_{\text{нач}}^{\text{ПК}}/V_{\text{нач}}^{\text{ГХ}}$ и $V_{\text{нач}}^{\text{ПК}}/V_{\text{нач}}^{\text{ПГ}}$ отличаются в 2.3, 9.6 и 4.1 раза соответственно. Если данный расчет провести для полученных из кинетических ХЛ-кривых отношений максимумов интенсивностей ХЛ-свечения, то для тех же пар получим разницу в 34.7, 36.8 и 1.1 раза соответственно. Полученные данные можно объяснить, если предположить, что при окислении указанных субстратов молекулярным кислородом в карбонатном буфере образуются эмиттеры с различными квантовыми выходами (хиноны разного строения). Этот факт также ставит под сомнение гипотезу о том, что эмиттерами ХЛ-свечения при окислении фенолов являются димольные комплексы синглетного кислорода.

Таким образом, в водно-щелочных средах фенольные соединения интенсивно вовлекаются в окислительные реакции. Как показано, прямой перенос электрона с молекулы фенола на молекулярный кислород либо хинон являются термодинамически возможными процессами. Механизм превращения фенолов является, скорее всего радикальным и ключевая роль в нем принадлежит

Т а б л и ц а 2

Кинетические параметры реакции автоокисления фенолов и продуктов их окисления

Субстрат [S]·10 ³ , М	$I_{\text{max}}^* \cdot 10^2$, В		$V_{\text{нач}} \cdot 10^6$, М·с ⁻¹
	1 _{max}	2 _{max}	
Фенол	5.0	Не обнаружено	Не окисляется
Гидрохинон	5.0	1.97 ± 0.01	3.0 ± 0.2
	0.5	—	1.31 ± 0.07
Пирокатехин	5.0	1.86 ± 0.01	0.73 ± 0.05
Резорцин	5.0	Не обнаружено	Не окисляется
Пирогаллол	5.0	68.4 ± 0.5	7.0 ± 0.5
Флороглюцин	5.0	Не обнаружено	0.60 ± 0.04
<i>n</i> -Бензохинон	5.0	0.80 ± 0.01	—
	0.5	—	0.267 ± 0.006

* I_{max} — интенсивность в максимуме кинетической ХЛ-кривой.

супероксиданион-радикалу. Об этом свидетельствуют данные о влиянии на процесс СОД, кинетика и спектральный состав ХЛ-свечения, соотношения между реагентами, продуктами и интенсивностью ХЛ-свечения в ходе процесса. Все это не может, вероятно, не отражаться на эффективности фенолов как радикальных антиоксидантов в водных средах, должно учитываться при их практическом использовании в этом качестве и нуждается в дальнейшем исследовании.

РЕЗЮМЕ. Зіставлено кінетику поглинання кисню, витрачання гідрохінону, накопичення хінону та H_2O_2 , хемилюмінесценції (ХЛ) та її спектрального складу при окисненні розведених (10^{-3} — 10^{-4} М) розчинів фенолів у водно-лужному середовищі. Зроблено припущення щодо механізму залучення фенолів у радикальні окисні реакції, генерування супероксиданіон-радикалу, виникнення ХЛ-світіння.

SUMMARY. The kinetic of oxygen and hydroquinone consumption, quinone and uptake were correlated for autoxidation of diluted (10^{-3} — 10^{-4} M) phenolic solutions in water-alkaline media. The spectrum density of chemiluminescence (CL) which accompanied the reaction was determined. The mechanisms of involvement of phenols in radical oxidation process, superoxide generation, CL appearance were suggested.

1. Шиф А.И., Любченко С.Н., Борбулевич О.Я. // Изв. АН России. Сер. хим. -1999. -№ 1. -С. 139—146.

2. Писаренко Л.М. // Там же. -1999. -№ 5. -С. 890—895.
3. Прокофьев А.И. // Успехи химии. -1999. -**68**, № 9. -С. 806—816.
4. Князева М.С., Стадникова М.В. // Изв. АН СССР. Отд. техн. наук. Металлургия и топливо. -1960. -№ 6. -С. 182—184.
5. Wallher J., Heinz H.Z. // Elektrochem. -1962. -**66**, № 10. -Р. 814—823.
6. Audubert R. // Trans. Faraday Soc. -1939. -**35**. -Р. 197.
7. Мелузова Г.Б., Белова Л.А., Воронков В.Г. // Журн. физ. химии. -1970. -**44**. -С. 1328—1330.
8. Slawinska D., Lichtszeld K., Michalska T. // Polish J. Chem. -1978. -**52**. -Р. 1729—1741.
9. Казаков В.П., Дмитриева Е.В. // Журн. физ. химии. -1977. -**51**, № 2. -С. 410—413.
10. Slawinska D., Lichtszeld K., Michalska T. // II-nd Polish. Conf. Luminescence, N. Copernicus Univ. Torun. -1974. -№ 2. -Р. 113.
11. Plotnikov I. // Allgemeine Photochem. -1936. -Р. 247.
12. Trautz M., Schorigin P., Wissenssch A. // Photographie Photochem. -1905. -№ 3. -Р. 121.
13. Lenard P., Wolf M. // Ann. Phys. Chem. -1888. -**34**. -Р. 948.
14. Онейда И.А., Шендрик А.Н., Качурин И.О. и др. // Кинетика и катализ. -1994. -**35**, № 1. -С. 38—44.
15. Schafer F.Q., Buettner G.R. // Free Radicals Biology and Medicine. -2001. -**30**, № 11. -Р. 1191—1212.
16. Онейда И.А., Шендрик А.Н. // Укр. хим. журн. -1982. -**48**. -С. 713—716.
17. Brunmark A., Cadenas E. // Free Radical Biology and Medicine. -1989. -**7**. -Р. 435—477.
18. Roginsky V.A., Pisarenko L.M., Bors W., Michel Ch. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. -1999. -Р. 871—876.
19. Roginsky V., Barsukova T. // Ibid. -2000. -Р. 1575—1582.
20. Jarabak R., Harvey R.G., Jarabak J. // Archives of Biochemistry and Biophysics. -1997. -**339**, № 1. -Р. 92—98.
21. Heinis T., Chowdhury S., Scott S.L., Kebarle P. // J. Amer. Chem. Soc. -1988. -№ 110. -Р. 400—407.
22. Marks J., Comita P.B., Brauman J.I. // Ibid. -1985. -№ 107. -Р. 3718—3726.
23. Fukuda E.K., McIver R.T.Jr. // Ibid. -1985. -**107**. -Р. 2291—2297.
24. Alegria A.E., Lopez M., Guevara N. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. -1996. -**92**, № 24. -Р. 4965—4968.
25. Штамм Е.В., Пурмаль А.П., Скурлатов Ю.И. // Успехи химии. -1991. -**60**, № 11. -С. 2373—2411.
26. Scurlock R., Rougee M., Bensasson R.V. // Free Radicals Res. Commun. -1990. -**8**. -Р. 251—258.
27. DeVries S., Berden J.A., Slater E.S. // FEBS. Lett. -1980. -**122**. -Р. 143—148.
28. Sawyer D.T., Valentine J.S. // Acc. Chem. Res. -1981. -№ 14. -Р. 393—400.
29. Mochizuki M., Yamazaki S., Kano K. // Biochem. Biophys. Acta. -2002. -№ 1569. -Р. 35—44.
30. Сычев А.Я., Исак В.Г. // Успехи химии. -1995. -**64**, № 12. -С. 1183—1209.
31. Murklund S., Marklund G. // Eur. J. Biochem. -1976. -**47**. -Р. 469.
32. Khan A.U., Kasha M. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. -1994. -**91**. -Р. 12365—12367.
33. Аллабуттаев К.А., Васильев Р.Ф., Вичутинский А.А., Русина И.Ф. // Биоллюминесценция (мат. симп.). -1964. -С. 8.
34. Шендрик А.Н., Качурин И.О., Онейда И.А. // Теорет. и эксперим. химия. -1994. -**30**, № 2. -С. 103—107.
35. Нассар М., Николаевский А.Н., Шендрик А.Н., Онейда И.А. // Доп. НАН України. -2002. -С. 166—171.
36. Lin J.-M., Hobo T. // Anal. Chem. Acta. -1996. -**323**. -Р. 69.
37. Lin J.-M., Yamada M. // Anal. Chem. -1999. -**71**. -Р. 1760.

Донецкий национальный университет

Поступила 15.12.2008

УДК 541.49:542.97

В.Е. Днюк, А.А. Горлова, В.Г. Маханькова, Г.К. Чеботько, А.Н. Савицкая, В.Н. Кокозей **КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ РАЗНОМЕТАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{II}}$** **С ЭТИЛЕНДИАМИНОМ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ***

Показано, что разнометалльные соединения $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{MnCl}_4]$, $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}_2][\text{MnCl}_4]$ и $[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_3\text{Mn}(\text{NCS})_6](\text{NCS})_2$ являются эффективными катализаторами реакции разложения пероксида водорода. Активность этих соединений во время реакции существенно уменьшается, что объясняется их разложением под действием реакционной среды. Предложена математическая модель процесса, позволяющая рассчитать эффективные кон-

* Работа выполнена при частичной поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований.

© В.Е. Днюк, А.А. Горлова, В.Г. Маханькова, Г.К. Чеботько, А.Н. Савицкая, В.Н. Кокозей, 2009

станты процессов разложения H_2O_2 и дезактивации катализатора. Особенностью разложения пероксида в присутствии $\{[\text{Cuen}_2]_3\text{Mn}(\text{NCS})_6\}(\text{NCS})_2$ является индукционный период, который объясняется наличием тиоционатных групп в составе комплекса. Рассчитаны константы всех стадий процесса, а также энергии активации для температурного интервала 288—303 К.

Комплексные соединения переходных металлов, содержащие два и более металлических центра с разной электронной конфигурацией, являются перспективными катализаторами и могут использоваться в различных гомогенно-каталитических процессах [1]. Эти соединения также могут выступать прекурсорами при получении систем с заданным распределением металлических центров на поверхности твердого тела. Подобные комплексы были использованы для получения катализаторов восстановления кислорода для воздушных электродов химических источников тока [2], а также полимерных композитов, проявляющих фотоадсорбционные, электро- и фотофизические свойства [3].

Продолжая исследовать каталитическую активность разнометалльных соединений (РМС) с целью поиска эффективных катализаторов, мы изучили каталитические свойства соединений $[\text{Cuen}_2][\text{MnCl}_4]$, $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}_2][\text{MnCl}_4]$ и $\{[\text{Cuen}_2]_3\text{Mn}(\text{NCS})_6\}(\text{NCS})_2$ в реакции разложения пероксида водорода.

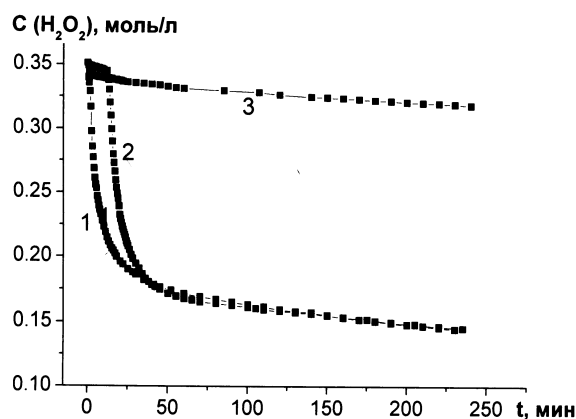
Исследованные РМС были получены по методикам [4, 5]. Реакцию разложения пероксида водорода изучали газометрическим методом [6] в температурном интервале 288—303 К. Температуру реакционной смеси определяли с точностью ± 0.1 К, температуру окружающей среды — с точностью ± 0.2 К, объем выделяющегося при реакции кислорода — с точностью 0.05 мл. Начальная концентрация H_2O_2 составляла 0.09—0.72 моль/л, концентрация комплекса — $1.63\text{—}6.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Концентрацию исходных растворов H_2O_2 периодически контролировали методом перманганатометрического титрования.

Концентрацию пероксида водорода в любой момент времени определяли по формуле:

$$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{2\Delta V}{V_p} \cdot \frac{P}{RT}, \quad (1)$$

где $\Delta V = V_{\text{max}} - V$ — разница максимального и текущего объема выделившегося кислорода соответственно; V_p — объем реакционной смеси (15.5 мл); P — атмосферное давление; R — универсальная газовая постоянная; T — температура окружающей среды.

На рисунке в качестве примера приведены

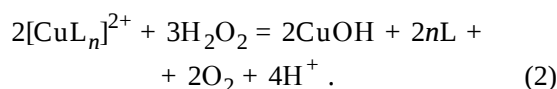


Типичные кинетические зависимости разложения ($T = 298$ К) пероксида водорода (0.36 моль/л) в присутствии РМС ($3.25 \cdot 10^{-4}$ моль/л): 1 — $[\text{Cuen}_2][\text{MnCl}_4]$; 2 — $\{[\text{Cuen}_2]_3\text{Mn}(\text{NCS})_6\}(\text{NCS})_2$; 3 — $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}_2][\text{MnCl}_4]$.

типичные зависимости концентрации H_2O_2 в присутствии исследованных РМС от времени. Наибольшую каталитическую активность проявляет $[\text{Cuen}_2][\text{MnCl}_4]$, а $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}_2][\text{MnCl}_4]$ в исследованном концентрационном интервале не активно. Характерной особенностью данной реакции является неполное разложение пероксида водорода: для $[\text{Cuen}_2][\text{MnCl}_4]$ степень превращения H_2O_2 составляет 44—72 %, для $\{[\text{Cuen}_2]_3\text{Mn}(\text{NCS})_6\}(\text{NCS})_2$ реакция проходит на 48—83 % и осложняется довольно длительным (почти 13 мин) индукционным периодом.

Неполное прохождение реакции связано с распадом РМС и сопровождается изменением цвета реакционной среды с синего на желтый с последующим выделением нерастворимого продукта в виде слабо окрашенного налета желтого цвета на стенках реактора. Изменение цвета раствора по времени совпадает с окончанием быстрого участка реакции, причем повторное добавление РМС к этой реакционной смеси ведет к практически полному разложению H_2O_2 .

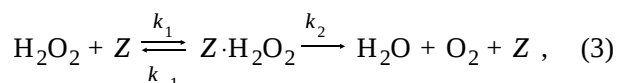
При исследовании электропроводности подобных систем до и после реакции [7] было показано, что наиболее вероятной причиной неполного протекания реакции является разложение РМС с образованием нерастворимого гидроксида меди (I) по уравнению:



Таким образом, кинетика разложения H_2O_2 осложняется необратимым ингибированием катализатора (дезактивацией под действием H_2O_2). Интерпретация такого сложного процесса требует привлечения адекватных математических моделей [8], основанных на представлениях о существовании в реакционной среде форм катализатора различной активности с возможностью их превращений.

Часто используемый [9—11] метод начальных скоростей не учитывает процессов эволюции катализатора в реакционной среде и не может применяться как основной метод исследования кинетики каталитических процессов такого типа.

Процесс каталитического разложения пероксида водорода можно описать, используя следующую кинетическую схему:



где Z — свободный катализатор; $\text{Z} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ — комплекс пероксида водорода с катализатором.

Для описания каталитической реакции первого порядка, сопровождающейся образованием в заметном количестве промежуточного соединения между катализатором и реагентом [8], справедливо кинетическое уравнение, в данном случае приобретающее вид:

$$r = -\frac{dc_{\text{H}_2\text{O}_2}}{d\tau} = \frac{k_2 K_M^{-1} c_c c_{\text{H}_2\text{O}_2}}{1 + K_M^{-1} c_{\text{H}_2\text{O}_2}} \quad (4)$$

где $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ — концентрация пероксида водорода; c_c — концентрация катализатора; k_2 — константа скорости второй стадии схемы (3); K_M — константа Михаэлиса–Ментен.

Уравнение (4) в зависимости от соотношения констант первой и второй стадии схемы (3) может быть преобразовано. Если K_M мала (равновесие первой стадии смещено в сторону образования комплекса катализатор–реагент), то $K_M^{-1} c_{\text{H}_2\text{O}_2} \gg 1$ и уравнение (4) можно записать так:

$$r = -\frac{dc_{\text{H}_2\text{O}_2}}{d\tau} = k_2 c_c \quad (5)$$

В этом случае скорость реакции не зависит от концентрации пероксида.

Если K_M велика (катализатор преимущест-

венно находится в свободном состоянии), то $K_M^{-1} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}_2} \ll 1$ и уравнение (4) преобразуется в равенство:

$$r = -\frac{dc_{\text{H}_2\text{O}_2}}{d\tau} = k_2 K_M^{-1} c_c c_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (6)$$

которое является уравнением первого порядка по пероксиду водорода.

Процесс необратимой дезактивации катализатора, вследствие незначительной его концентрации в растворе, можно считать реакцией первого порядка по катализатору:

$$c_i \xrightarrow{k_d} c_f \quad (7)$$

где c_i и c_f — начальная (более активная) и конечная (менее активная) формы катализатора соответственно; k_d — константа скорости дезактивации катализатора.

Уравнения (5) и (6) с учетом необратимой дезактивации катализатора (7) имеют вид:

$$r = -\frac{dc_{\text{H}_2\text{O}_2}}{d\tau} = k_2 c_0 e^{-k_d \tau} + k_2' c_0 (1 - e^{-k_d \tau}) = k_{0i} e^{-k_d \tau} + k_{0f} (1 - e^{-k_d \tau}) \quad (8)$$

$$r = -\frac{dc_{\text{H}_2\text{O}_2}}{d\tau} = k_2 K_M^{-1} c_0 c_{\text{H}_2\text{O}_2} e^{-k_d \tau} + k_2' K_M^{-1} c_0 c_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot (1 - e^{-k_d \tau}) = k_{1i} c_{\text{H}_2\text{O}_2} e^{-k_d \tau} + k_{1f} c_{\text{H}_2\text{O}_2} (1 - e^{-k_d \tau}) \quad (9)$$

где k_{0i} , k_{0f} , k_{1i} и k_{1f} — эффективные константы; c_0 — начальная концентрация катализатора.

Уравнения (8) и (9) являются математическими моделями, описывающими разложение H_2O_2 с участием двух форм катализатора. Эти уравнения, в дальнейшем называемые моделью 0 и моделью 1 (по значению порядка по пероксиду водорода), соответственно, в интегральной форме имеют вид:

$$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = c_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 - k_{0f} \tau - \frac{k_{0i} - k_{0f}}{k_d} + \frac{k_{0i} - k_{0f}}{k_d} \cdot e^{-k_d \tau} \quad (10)$$

$$\ln c_{\text{H}_2\text{O}_2} = \ln c_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 - k_{0f} \tau - \frac{k_{1i} - k_{1f}}{k_d} + \frac{k_{1i} - k_{1f}}{k_d} \cdot e^{-k_d \tau} \quad (11)$$

Константы k_{0i} , k_{1i} и k_{0f} , k_{1f} могут быть использованы для сравнения каталитической актив-

Т а б л и ц а 1

Кинетические параметры разложения пероксида водорода в присутствии $[\text{Cuen}_2][\text{MnCl}_4]$ и $\{[\text{Cuen}_2]_3\text{Mn}(\text{NCS})_6\}(\text{NCS})_2$ при различной начальной концентрации H_2O_2 (концентрация катализатора — $3.25 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

$c_{\text{H}_2\text{O}_2}^0$, моль/л	α , %	$\tau_{\text{инд}}$, мин	k_{1i}/c_0 , л/моль·мин	$k_d \cdot 10^2$, мин ⁻¹	k_{1k}/c_0 , л/моль·мин	$k_{1i}/k_d c_0 \cdot 10^{-3}$, л/моль	$\sigma \cdot 10^5$	n
$[\text{Cuen}_2][\text{MnCl}_4]$								
0.18	72	—	196.0	10.6	7.2	1.8	2.8	400
0.36	61	—	182.6	11.8	3.9	1.5	9.4	680
0.54	41	—	173.4	14.9	5.4	1.2	4.6	680
0.72	44	—	177.2	14.1	4.2	1.3	3.9	970
$\{[\text{Cuen}_2]_3\text{Mn}(\text{NCS})_6\}(\text{NCS})_2$								
0.09	83	122	130.5	6.4	2.6	2.0	1.2	230
0.18	62	40.5	143.1	7.1	4.3	2.0	6.6	340
0.36	61	12.8	176.7	7.9	2.8	2.2	2.3	680
0.72	51	3.7	237.6	14.4	3.5	1.7	2.1	1130

Т а б л и ц а 2

Кинетические параметры разложения пероксида водорода в присутствии $[\text{Cuen}_2][\text{MnCl}_4]$ и $\{[\text{Cuen}_2]_3\text{Mn}(\text{NCS})_6\}(\text{NCS})_2$ при различной начальной концентрации РМС (начальная концентрация H_2O_2 — 0.36 моль/л)

$c_0 \cdot 10^4$, моль/л	α , %	$\tau_{\text{инд}}$, мин	k_{1i}/c_0 , л/моль·мин	$k_d \cdot 10^2$, мин ⁻¹	k_{1k}/c_0 , л/моль·мин	$k_{1i}/k_d c_0 \cdot 10^{-3}$, л/моль	$\sigma \cdot 10^5$	n
$[\text{Cuen}_2][\text{MnCl}_4]$								
1.63	58	—	373.0	11.4	5.1	3.3	4.0	1280
3.25	61	—	182.6	11.8	3.9	1.5	9.4	680
6.50	64	—	107.0	14.1	3.2	0.8	9.8	350
$\{[\text{Cuen}_2]_3\text{Mn}(\text{NCS})_6\}(\text{NCS})_2$								
1.63	48	13.4	184.3	5.8	2.9	3.2	2.1	1060
3.25	61	12.8	176.7	7.9	2.8	2.2	2.3	680
6.50	68	9.5	123.8	21.7	2.9	0.6	4.5	380

ности РМС, поскольку характеризуют, в рамках соответствующих моделей, активности начальной и конечной формы катализатора соответственно.

Обработку экспериментальных данных с помощью уравнений (10) и (11) проводили нелинейным МНК в программе Matlab [8]. Параметром минимизации служило среднеквадратическое отклонение экспериментальных данных от рассчитанных по уравнениям (10) и (11), а критерием адекватности математической модели выступала его величина, отнесенная к общему количеству точек на кривой.

Как видно из табл. 1, 2, полученные кинетические кривые при различных концентрациях участников процесса лучше описываются в рамках модели 1, хотя необходимо отметить факт достаточно удовлетворительного качественного соответствия обеих моделей экспериментальным

данным, особенно на начальном участке (без учета индукционного периода).

В табл. 1, 2 приведены значения кинетических параметров, характеризующих разложение пероксида водорода в присутствии $[\text{Cuen}_2][\text{MnCl}_4]$ и $\{[\text{Cuen}_2]_3\text{Mn}(\text{NCS})_6\}(\text{NCS})_2$ при $T=298$ К.

Как видно (табл. 1, 2), исследованные РМС являются довольно активными катализаторами разложения H_2O_2 . Их активность несколько выше, чем исследованных ранее комплексов соединений меди подобного состава $[\text{Cu}(\text{L}^1/\text{L}^2)][\text{MCl}_4]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mn}$; 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) [9].

Увеличение начальной концентрации пероксида ведет к уменьшению (в 1.6 раза) степени превращения H_2O_2 и сопровождается увеличением константы дезактивации катализатора k_d . Умень-

шение эффективности катализаторов в этом случае связано с их разложением и указывает на участие пероксида в процессе их дезактивации. Вместе с тем степень превращения пероксида не может однозначно характеризовать каталитическую активность РМС. Более адекватным параметром является количество молекул H_2O_2 , превращаемое одной молекулой комплекса (n), которое можно рассчитать, исходя из выхода реакции (табл. 1, 2). Величина n сильно возрастает (от 250 до 1300) при увеличении концентрации H_2O_2 , что косвенно подтверждает правомерность использования модели 1 для обработки экспериментальных данных (равновесие стадии 1 схемы (3) смещено в сторону "свободного" катализатора).

Особенностью разложения пероксида в присутствии $[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_3\text{Mn}(\text{NCS})_6](\text{NCS})_2$ является наличие индукционного периода, величина которого увеличивается с уменьшением концентрации H_2O_2 . Существование индукционного периода определяется наличием тиоцианатных групп в составе комплекса. Окончание индукционного периода связано с катализируемым РМС окислением этих групп пероксидом до сульфата (окисление NCS пероксидом в отсутствие катализаторов происходит намного дольше (10–24 ч в зависимости от концентрации)). Таким образом, причиной возникновения индукционного периода является вхождение NCS -ионов в координационную сферу меди и блокирование аксиальных положений центрального катиона, что препятствует вхождению H_2O_2 в координационную сферу меди. Уменьшение соотношения k_{1i}/c_0 при снижении концентрации H_2O_2 связано с существенным разложением катализатора на протяжении индукционного периода. В случае $[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_3\text{Mn}(\text{NCS})_6](\text{NCS})_2$ эффективная константа k_{1i}/c_0 растет с увеличением концентрации пероксида, что связано с резким уменьшением индукционного периода, то есть времени, когда основной процесс не идет, а дезактивация катализатора возможна. В случае $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{MnCl}_4]$ k_{1i}/c_0 практически не зависит от концентрации пероксида, что полностью отвечает физическому смыслу данной константы. Соотношение $k_{1i}/k_d c_0$ практически постоянно и лишь незначительно уменьшается с увеличением концентрации H_2O_2 , что соответствует большей зависимости процесса дезактивации от его концентрации.

Константа k_{1k}/c_0 , характеризующая активность конечной формы катализатора, гораздо ни-

же k_{1i}/c_0 , что свидетельствует о правильности сделанных допущений об активности форм катализатора при выводе уравнений (10), (11). Изменение величины k_{1k}/c_0 не имеет монотонной зависимости от концентрации H_2O_2 , что может быть связано как с не очень точным ее определением (из-за особенностей обработки экспериментальных данных), так и сложной зависимостью каталитической активности конечной формы катализатора (CuOH) от концентрации H_2O_2 , соотношения $c_{\text{H}_2\text{O}_2}/c_c$, интенсивности перемешивания и т.д.

Согласно табл. 2, рост концентрации катализатора (при $c_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = \text{const}$) приводит к закономерному увеличению степени протекания реакции до 64–68 % при $c_0 = 6.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Также вместе с увеличением степени превращения наблюдается увеличение константы дезактивации катализатора (особенно в случае $[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_3\text{Mn}(\text{NCS})_6](\text{NCS})_2$), что свидетельствует о сложной зависимости кинетики стадии (7) от c_0 . При низком содержании РМС ($1.63\text{--}3.25 \cdot 10^{-4}$ моль/л) k_d практически не зависит от его концентрации, что указывает на действительно мономолекулярный характер процесса (7). Однако при $c_0 = 6.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л эта зависимость нарушается, по-видимому, вследствие возможности уменьшения степени диссоциации РМС с ростом концентрации. Уменьшение индукционного периода при увеличении концентрации РМС подтверждает сделанные ранее выводы о каталитическом окислении SCN^- .

Найденная зависимость k_{1i}/c_0 от c_0 для $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{MnCl}_4]$ очевидно, связана с вхождением в координационную сферу меди (II) ионов Cl^- по механизму обратимого ингибирования [7].

Значения k_{1i}/c_0 и константы дезактивации катализатора, полученные для температурного интервала 288–303 К, а также энергии активации, определенные из зависимостей $\ln(k_{1i}/c_0) = f(1/T)$ и $\ln(k_d) = f(1/T)$ приведены в табл. 3. Как видно из полученных результатов, энергии активации, характеризующие разложение пероксида водорода с участием изученных различных РМС, имеют невысокие значения, характерные для процессов, происходящих в растворах. По сравнению с комплексами, изученными в [9], данные процессы имеют более низкие энергии активации из-за большей активности РМС и большей степени превращения пероксида, что может быть связано в первую очередь с легкостью вхождения пероксида водорода в координационную сферу меди. Относительная лабильность комплексов также является

Т а б л и ц а 3

Характеристики разложения пероксида водорода при различных температурах в присутствии РМС

T, К	[Cuen ₂][MnCl ₄]		[{Cuen ₂ } ₃ Mn(NCS) ₆](NCS) ₂	
	k_{1i}/c_0 , л/моль·мин	$k_d \cdot 10^2$, мин ⁻¹	k_{1i}/c_0 , л/моль·мин	$k_d \cdot 10^2$, мин ⁻¹
288	92.6	6.6	85.7	2.9
293	117.6	8.7	120.5	5.0
298	182.6	11.8	176.7	7.9
303	212.9	14.7	201.7	9.2
E_a , кДж/моль	43 ± 5	39 ± 2	43 ± 5	58 ± 7
R^*	0.98	0.99	0.98	0.98

* R — коэффициент корреляции.

причиной небольшой энергии активации процесса дезактивации этих комплексов, что позволяет говорить о синхронном изменении эффективных констант k_{1i}/c_0 и k_d .

Симбатное поведение рассмотренных констант свидетельствует о согласованности дезактивации комплекса и разложения H_2O_2 , катализируемого этим комплексом, что позволяет говорить о дезактивации как о процессе, проходящем во время каталитического акта. По нашему мнению, наиболее вероятной причиной, приводящей к дезактивации, является процесс перестройки координационной сферы Cu (II).

Согласно литературным источникам [10], разложение пероксида водорода в присутствии азотсодержащих комплексов меди происходит по радикально-цепному механизму, хотя максимальная длина цепи составляет лишь несколько десятков. Судя по величине n , радикально-цепной механизм не вносит определяющего вклада в процесс разложения H_2O_2 .

Определенные величины n несколько выше для исследованных объектов по сравнению с [8], поэтому данная величина, наряду с k_{1i} и k_d , может использоваться для первичных выводов о каталитической активности РМС.

РЕЗЮМЕ. Показано, що різнометалльні сполуки [Cuen₂][MnCl₄], [Cu(phen)₂Cl₂][MnCl₄] і [{Cuen₂}₃Mn(NCS)₆](NCS)₂ є ефективними каталізаторами реакції розкладу пероксиду водню. Активність цих сполук впродовж реакції суттєво зменшується, що пояснюється їх

розкладом під дією реакційного середовища. Запропоновано математичну модель процесу, що дозволяє обчислити ефективні константи процесів розкладу H_2O_2 і дезактивації каталізатора. Особливістю розкладу пероксиду в присутності [{Cuen₂}₃Mn(NCS)₆](NCS)₂ є індукційний період, що пояснюється наявністю тіоціонатних груп у складі комплексу. Розраховано константи всіх стадій процесу, а також енергії активації для температурного інтервалу 288–303 К.

SUMMARY. Compounds [Cuen₂][MnCl₄], [Cu(phen)₂Cl₂][MnCl₄] and [{Cuen₂}₃Mn(NCS)₆](NCS)₂ are shown as effective catalysts at reaction of hydrogen peroxide decomposition. Activity of these compounds during the reaction are considerably decreasing, that can be explained by theirs decomposition at reaction medium. Mathematical model allowing to calculate effective constants of H_2O_2 decomposition and catalysts deactivation has been suggested. The peculiarity of H_2O_2 decomposition with [{Cuen₂}₃Mn(NCS)₆](NCS)₂ is induction period, that can be explained by presence of thiocyanate groups at complexes. Constants of all reaction stages and theirs activation energies at temperature range 288–303 K have been calculated.

1. Nesterov D.S., Kokozay V.N., Dyakonenko V.V. et al. // Chem. Commun. -2006. -Р. 4605—4607.
2. Пат. 71308 А України, МПК H01M 4/90, H01M 4/92. -Опубл. 15.11.04; Бюл. № 11.
3. Безнищенко А.А., Давиденко Н.А., Кокозей В.Н., Маханькова В.Г. // Доп. НАН України. Хімія. -2007. -№ 5. -С. 136—140.
4. Beznischenko A.O., Makhankova V.G., Kokozay V.N. et al. // Inorg. Chem. Act. -2009. -362. -Р. 1307—1314.
5. Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A. -1995. -Vol. 273. -Р. 64.
6. Практикум по физической химии / Под ред. И.В. Кудряшова. -М.: Высш. шк., 1986.
7. Дюк В.Е., Герасева В.Г., Безуглая Т.Н., Яцимирский В.К. // Теорет. и эксперим. химия. -2008. -44, № 4. -С. 24—247.
8. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. -М.: Мир, 1985.
9. Дюк В.Е., Шевченко Д.В., Безуглая Т.Н. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2005. -41, № 1. -С. 17—23.
10. Воробьева Т.П., Пурмаль А.П. // Журн. физ. химии. -1982. -56, № 5. -С. 1148—1153.
11. Melnyk A.C., Kildahl N.K., Rendina A.R., Busch D.H. // J. Amer. Chem. Soc. -1979. -101, № 12. -Р. 3232—3240.
12. Cotton F.A., Wilkinson G., Murillo C.A., Bochmann M. Advanced Inorganic Chemistry. -London: Wiley-interscience publ., 1999.

УДК 546.221.1

Е.И. Капинус, Т.И. Викторова, Т.А. Халявка

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ДДТ НА ОКСИДНЫХ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Установлено, что константа скорости деструкции ДДТ (k_d) увеличивается с ростом концентрации катализатора ($C_{\text{кат}}$) и выходит на плато. Плато на зависимостях k_d и $C_{\text{кат}}$ проявляется в результате линейного увеличения константы скорости фотокаталитического процесса с ростом $C_{\text{кат}}$ и линейного уменьшения этой константы вследствие сужения реакционной области поглощения света частицами фотокатализатора. Константа скорости фотокаталитической деструкции ДДТ в водном растворе увеличивается при добавлении спиртов, что свидетельствует о том, что лимитирующей стадией этой реакции является перенос электрона от фотокатализатора на молекулу ДДТ.

Инсектицид ДДТ (1,1,1-трихлор-2,2-бис(п-хлорфенил)этан) широко применялся против комаров, вредителей хлопка, соевых бобов, арахиса. Он является одним из немногих действительно эффективных средств против саранчи. Поэтому ДДТ широко использовался в 1950–60 гг. во всем мире, но затем был запрещен во многих странах по причине как острой, так и хронической токсичности для человека и способности накапливаться в организмах животных и человека. В настоящее время по-прежнему существует проблема удаления ДДТ из природных вод и уничтожения существующих запасов этого инсектицида.

Настоящая работа посвящена изучению фотокаталитического разрушения ДДТ на широкозонных мелкодисперсных титансодержащих фотокатализаторах. Как известно, фотокаталитические реакции могут быть использованы для деструкции разнообразных органических веществ с целью решения ряда экологических проблем [1–3]. В настоящей работе изучалось влияние концентрации фотокатализатора и добавок спиртов на скорость деструкции ДДТ в водных растворах для увеличения скорости процесса.

В качестве фотокатализаторов использовались мелкодисперсные анатаз с удельной поверхностью ($S_{\text{уд}}$) 70 и 170 м²/г, рутил с $S_{\text{уд}}$ равной 5 и 30 м²/г, а также титанат бария с $S_{\text{уд}}$ равной 76 м²/г. Все титансодержащие катализаторы были спектральной степени чистоты с содержанием окрашивающих примесей переходных металлов не более 10⁻⁵ %, которые были получены по методикам работ [4, 5]. Для таких образцов фотокатализаторов отличия в фотокаталитической активности могут быть обусловлены исключительно особенностями структуры различных образцов диок-

сида титана, а не примесями. Все титансодержащие катализаторы содержали сферические частицы размером до 50 мкм с расколами различной глубины, как показали исследования с помощью оптического микроскопа.

Облучение исследовавшихся растворов проводили с помощью лампы БУВ-30 мощностью 30 Вт, основное излучение которой приходится на 254 нм, в кварцевом реакторе в присутствии кислорода воздуха при перемешивании магнитной мешалкой со скоростью 100 об/мин.

Субстратами служили ДДТ и сафранин (Aldrich), которые практически не разрушались при облучении светом используемого фотокаталитического источника за 3 ч, в течение которых концентрация субстратов уменьшалась приблизительно в 10 раз в присутствии фотокатализатора.

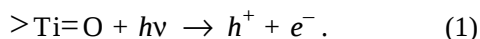
Для установления константы скорости процесса проводился отбор проб через определенное время с последующим фотометрическим определением концентрации субстрата.

Удельную поверхность катализаторов определяли методом тепловой десорбции аргона [6].

Облучение взвесей мелкодисперсных рутила и анатаза, а также титаната бария в водных растворах ДДТ и сафранина приводило к полной минерализации субстратов. Через несколько часов после облучения растворов ДДТ и сафранина в присутствии указанных фотокатализаторов в растворе присутствовали только соединения, не поглощающие свет, с длиной волны более 200 нм, то есть неорганические вещества и низкомолекулярные органические соединения.

Реакции фотокаталитической деструкции органических соединений на широкозонных полупроводниках, к которым относятся кристалличес-

кие модификации диоксида титана, связаны с генерацией дырок и электронов под действием света в частицах катализатора [2—4]:



Дырки и электроны зарождают цепь фотокалалитических превращений. Выход первичных продуктов увеличивается в результате замедления рекомбинации h^+ и e^- . Дырки могут взаимодействовать с поверхностными гидроксилами, давая высокорекреационные гидроксильные радикалы:



Ступенчатое гидроксильрование, протекающее в условиях фотокатализа, сопровождается де-струкцией большинства органических соединений [2]. Электрон, образующийся в процессе реакции (1), может взаимодействовать с акцепторами электрона, находящимися на поверхности катализатора. Примером такого процесса служит восстановление метиленового голубого на поверхности частиц диоксида титана с образованием соответствующего лейкооснования [7, 8]. Глубокая де-струкция субстрата может происходить в результате последующего ступенчатого гидроксильрования первичных продуктов восстановления суб-стратов (см., например, [8]). Кроме того, взаимодействие растворенного кислорода с фотогенери-рованными электронами вызывает образование супероксидных радикалов O_2^- и с радикалами, возникающими при протонировании O_2^- , также приводит к де-струкции органических соединений.

Де-струкция ДДТ на указанных фотокатали-заторах удовлетворительно описывается кинети-ческим уравнением первого порядка относительно субстрата при уменьшении концентрации суб-страта в пять–десять раз. Коэффициент корреля-ции составляет более 0.90 для зависимости $\ln D$ от t (D — оптическая плотность, t — время). Наблю-даемая константа скорости существенным обра-зом зависит от природы фотокатализатора и его концентрации в растворе.

Зависимость k_d от $C_{\text{кат}}$ для титансодержащих катализаторов представляет собой кривую, име-ющую два участка (рис. 1). При низких значениях $C_{\text{кат}}$ (≤ 2 г/л) наблюдается практически линейный рост k_d с увеличением содержания фотокатали-затора в растворе с последующим выходом на пла-то. Аналогичные зависимости наблюдаются для де-струкции ДДТ на других мелкодисперсных фо-

токатализаторах, таких как титанат бария и ру-тил, а также для фотодеструкции других субстра-тов, например, сафранина (рис. 1).

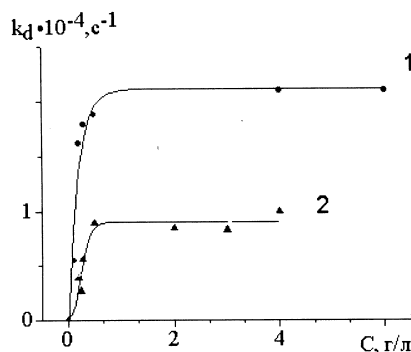


Рис. 1. Влияние концентрации фотокатализатора на константу скорости де-струкции сафранина (1) и ДДТ (2) в водном растворе на анатазе с удельной поверх-ностью 170 м²/г.

Константа скорости фотокалалитической де-струкции, в принципе, должна линейно увеличива-ться с ростом $C_{\text{кат}}$, если в системе отсутствуют какие-либо процессы, снижающие скорость про-цесса при увеличении $C_{\text{кат}}$. Таким фактором, ко-торый снижает константу скорости при высоких концентрациях фотокатализатора, является уме-ньшение объема, в котором осуществляется фото-калалитический процесс, в результате роста опти-ческой плотности на длине волны возбуждающе-го света. При высоком содержании диоксида ти-тана в растворе начинает играть роль рассеива-ние света частицами катализатора в приповерх-ностном слое, когда рассеянный свет выходит из реактора, не участвуя в фотокалалитическом про-цессе. Рассеивание света на больших глубинах приводит к его поглощению частицами катали-затора и, тем самым, этот свет не теряется для фо-токалалитического процесса.

Для одного и того же субстрата в области плато химическая природа фотокатализатора ска-зывается, если катализаторы существенно отли-чаются по рассеиванию света и коэффициентами экстинкции полос поглощения на длине волны света, вызывающего фотокалалитический процесс. Такие характеристики фотокатализаторов как удельная поверхность, пористая структура и осо-бенности кристаллического строения могут ока-зывать влияние на процесс, если эти факторы вли-яют на коэффициент экстинкции или на рассеива-ние света. Кроме того, скорость фотокалалитиче-

ского процесса также может зависеть от других факторов, которые не связаны с поглощением или рассеиванием света. Это сорбция субстратов на поверхности фотокатализаторов, эффективность процесса взаимодействия молекул субстрата с дырками и электронами и др. Поэтому можно проводить сравнение зависимостей k_d от $C_{\text{кат}}$ для систем, для которых близки факторы, не связанные с поглощением или рассеиванием света. Вместе с тем анализ зависимостей k_d от $C_{\text{кат}}$ может выявить роль этих факторов.

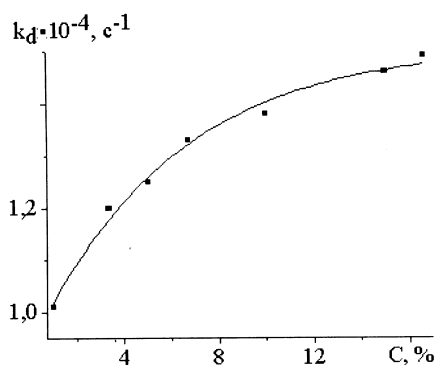


Рис. 2. Влияние концентрации изопропанола на константу скорости деструкции ДДТ на титанате бария в водном растворе. Концентрация титаната бария — 0.32 г/л.

Положение плато относительно оси k_d и положение области перехода на плато определяются наклоном "вертикального" участка, что показывает рис. 1. Видно, что зависимость k_d от $C_{\text{кат}}$ для ДДТ характеризуется менее крутой зависимостью "вертикального" участка по сравнению с деструкцией сафранина и соответственно более высоким расположением плато. Угол наклона "вертикальной" ветви зависимости k_d от $C_{\text{кат}}$ характеризует константу скорости взаимодействия субстрата с фотокатализатором. Как показывает рис. 1, константа скорости окислительно-восстановительной стадии для деструкции сафранина выше, чем для деструкции ДДТ, что может быть связано с более сильными электроноакцепторными свойствами сафранина по сравнению с ДДТ. Редокс-потенциал восстановления ДДТ неизвестен, поскольку присоединение электрона к молекулам этого соединения приводит к его необратимой деструкции. Тем не менее можно полагать из общехимических соображений, что сафранин является более сильным акцептором электрона, чем ДДТ.

Константа скорости фотокаталитической де-

струкции ДДТ в водном растворе увеличивается при добавке таких спиртов, как изопропанол и глицерин. Для этих спиртов зависимости k_d от концентрации добавки подобны: константа скорости увеличивается в полтора раза и при концентрации спирта 7—8 % выходит на плато (рис. 2). Причем k_d для одной и той же концентрации спирта весьма близки для изопропанола и глицерина. Выход на плато может быть обусловлен тем, что при указанной концентрации достигается максимально возможное значение сорбции данных спиртов на поверхности частиц фотокатализатора.

Как указывалось выше, фотокаталитическая деструкция органических соединений — много-ступенчатый процесс. Описанное влияние спиртов на кинетику деструкции ДДТ указывает на то, что лимитирующей стадией этой реакции является перенос электрона от фотокатализатора на молекулу ДДТ в первичном процессе. Ускоряющее действие добавок спирта на фотокаталитический процесс обусловлено реакцией спирта как донора электрона с дырками, образующимися при воздействии УФ-излучения на частицы катализатора (1), что предотвращает рекомбинацию h^+ и e^- , образовавшихся в процессе (1). Глубокая деструкция ДДТ происходит в результате последующего ступенчатого гидроксирования первичных продуктов, образовавшихся вследствие восстановления ДДТ.

Авторы выражают признательность В.В. Шимановской за предоставленные образцы титаносодержащих оксидных материалов.

РЕЗЮМЕ. Встановлено, що константа швидкості деструкції ДДТ (k_d) зростає із збільшенням концентрації каталізатора ($C_{\text{кат}}$) і виходить на плато. Плато на залежностях k_d і $C_{\text{кат}}$ проявляється в результаті лінійного збільшення константи швидкості фотокаталітичного процесу з ростом $C_{\text{кат}}$ і лінійного зменшення цієї константи внаслідок звуження реакційної області у зв'язку з поглинанням світла частинками фотокаталізатора. Константа швидкості фотокаталітичної деструкції ДДТ у водному розчині збільшується при додаванні спиртів, що є свідченням того, що лімітуючою стадією цієї реакції є перенос електрона від фотокаталізатора на молекулу ДДТ.

SUMMARY. Rate constant of DDT degradation (k_d) increases with increasing concentration of catalyst (C_{cat}) and flattens out at high concentration. The plateau in the dependence of k_d on C_{cat} appears as a result of

a linear increase in the rate constant of photocatalytic process with increasing C_{cat} and a linear reduction of the rate constant as a result of narrowing the field of reaction associated with the absorption of light by photocatalyst particles. The rate constant of photocatalytic DDT degradation in aqueous solution increases with the addition of alcohols, suggesting that the rate-limiting step of this reaction is electron transfer from the photocatalyst to the DDT molecule.

1. Hoffman V.R., Martin S.T., Choi W., Bahneman D.W. // Chem. Rev. -1995. -95, № 1. -P. 69—96.
2. Cunningham J., Al-Sayed G., Sedlak P., Caffrey J. // Catal. Today. -1999. -53, № 2. -P. 145—158.

3. *Photocatalysis: science and technology* / Eds. M. Kaneko, I. Okura. -Berlin: Springer Verlag, 2002.
4. Шимановская В.В., Стрелко В.В., Торчун Н.М. // Укр. хим. журн. -1990. -56, № 11. -С. 1255—1257.
5. Шимановская В.В., Двернякова А.Ф., Стрелко В.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1988. -24, № 7. -С. 1188—1191.
6. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. -М.: Химия, 1984.
7. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных соединений. -М.: Наука, 1967. -С. 493.
8. Халявка Т.А., Шимановская В.В., Стрелко В.В., Капинус Е.И. // Теорет. и эксперим. химия. -2001. -37, № 1. -С. 53—57.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

Поступила 04.06.2009

УДК 543.242. 422.3. 546.655. 547.235.2

А.Н. Чеботарев, И.С. Ефимова, М.Н. Хомутова

ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РЕДОКС-СИСТЕМЕ ЦЕРИЙ (IV)—4-СУЛЬФО-2(4'-СУЛЬФОНАФТАЛИН-1'-АЗО)НАФТОЛ-1 В РАСТВОРАХ И ЕЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ФОРМЫ

Изучены особенности реакции комплексообразования в окислительно-восстановительной системе церий (IV)—4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 в водной и водно-органических средах. Доказано восстановление церия (IV) до церия (III) с последующим его участием в реакции комплексообразования с одним из продуктов окисления молекулы реагента. Установлено, что в присутствии ацетонитрила образуется разнолигандный комплекс. Предложены две возможные аналитические формы, характеризующиеся различными минимальными пределами определения церия (IV).

Одной из актуальных задач аналитического контроля за содержанием различных металлов (М) в природных и промышленных объектах, является создание и разработка экспрессных и селективных методик их определения с использованием органических реагентов (ОР) [1]. Интерес представляют реакции комплексообразования с участием М и ОР, сопровождающиеся изменением окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) реакционных систем и, как следствие, форм и состояния их компонентов [2, 3]. Резко сужает круг М и ОР, способных принимать участие в таких реакциях без введения вспомогательных веществ, их относительная величина ОВП, которая обуславливает возможность взаимного окисления-восстановления, с последующим образованием устойчивого комплексного соединения (КС) определенной стехиометрии. Преимущество таких реакций в химическом анализе проявляется в увеличении их избирательности, при определении М в сложных по составу объектах [3, 4]. Один из ярких примеров таких реакций — чувствительная и достаточно селективная реакция хрома (VI) с бесцветным органическим реагентом — 1,5-дифенилкарбазидом в водном растворе, в ходе которой хром (VI) восстанавливается до хрома (III), а 1,5-дифенилкарбазид окисляется до 1,5-дифенилкарбазона с последующим образованием в качестве аналитической формы — малинового комплекса хром(III)—1,5-дифенилкарбазон.

К указанному типу реакций можно отнести взаимодействие ионов Hg (II) и Cr (VI) с одним из представителей азосоединений — 4-сульфо-2(4'-

сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 (кармоазин — КАН) [5—7] в растворах. Показано, что в результате окислительно-восстановительного процесса кармоазин окисляется до азоксисоединения (кармоазона) с последующим связыванием иона металла в его восстановленной форме в устойчивый комплекс и, как следствие, батохромного сдвига максимума светопоглощения на 80—90 нм.

Определенный интерес вызывают реакции взаимодействия ОР с сильными окислителями, обладающие большой величиной ОВП редокс-пары, что вызывает гипсохромный сдвиг максимума светопоглощения в УФ-область спектра. Так, наиболее чувствительные и селективные методы определения Се (IV) основаны на реакциях окисления ОР и сопровождаются уменьшением интенсивности их окраски (метиленовый оранжевый, тропеолин, метаниловый желтый) [8]. Нами показано [9], что при взаимодействии ионов Се (IV) ($E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1.74 \text{ В}$) с КАН происходит гипсохромный сдвиг максимума светопоглощения системы с образованием достаточно интенсивных полос при 250, 330 и 360 нм. Однако, как правило, отсутствует информация о стехиометрии, строении и особенностях образования продуктов взаимодействия подобных реакций, что в значительной мере затрудняет понимание химических основ таких редокс-систем при разработке новых, экспрессных и селективных методик определения ионов церия в природных и промышленных объектах.

В настоящей работе изучены особенности взаимодействия Се (IV) с КАН в водных и водно-органических средах с учетом специфики данной ре-

акции и ее основных компонентов методами спектрофотометрии и потенциометрии. На основании выполненных экспериментов предложены две аналитические формы, связанные с продуктами данной редокс-реакции, которые могут быть положены в основу новых спектрофотометрических методов определения церия в УФ и видимой областях спектра.

Исходные растворы Се (IV) готовили растворением точных навесок $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) в дистиллированной воде, подкисленной раствором H_2SO_4 , точную концентрацию которых устанавливали объемным методом с использованием аскорбиновой кислоты и индикатора — вариминового синего согласно методике [2]. Кармазин ($\text{NaO}_3\text{SC}_{10}\text{H}_6\text{N}=\text{NC}_{10}\text{H}_5\text{OH}\text{SO}_3\text{Na}$) — кристаллический порошок темно-красного цвета, с молекулярной массой 502 г/моль — устойчив на воздухе, хорошо растворим в воде и органических растворителях. Собственное светопоглощение водных растворов КАН приходится на $\lambda_{\text{макс}} = 530$ нм.

Для оптимизации условий проведения реакции комплексообразования водные растворы Се (IV) и КАН с концентрациями в пределах $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ смешивали в разных мольных соотношениях Се (IV) : КАН в широком интервале pH. Светопоглощение полученных реакционных смесей регистрировали на спектрофотометре СФ-56 в диапазоне 200—700 нм, при толщине поглощающего слоя 1 и 3 см, относительно водного раствора КАН соответствующей концентрации. Проведенные эксперименты показали, что стадия взаимного окисления-восстановления наиболее полно протекает при соотношении Се (IV) : КАН = 1:1 в интервале pH 1.5—2, а последующая стадия комплексообразования — при pH 10. Потенциометрическое титрование водного раствора Се (IV) ($C_{\text{Се(IV)}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; $V_{\text{Се(IV)}} = 6$ мл) проводили при температуре 20 ± 1 °С путем постепенного добавления водного раствора КАН ($\Delta V = 0.5$ мл; $C_{\text{КАН}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) и фиксированием изменения ОВП реакционной смеси с помощью платинового электрода в качестве индикаторного на иономере ЭВ-74.

Эксперименты по изучению влияния органических растворителей на реакционную способность компонентов данной химической системы проводили с использованием наиболее широко распространенных представителей диполярных растворителей: этанол, ацетон, ацетонитрил, диметил-

ацетамид, диметилформамид, диметилсульфоксид, с содержанием не более 50 % об.

Результаты потенциометрического титрования раствора Се (IV) в интервале pH 1.5—2 водным раствором КАН представлены на рис. 1, из которого видно, что в процессе титрования наблюдается заметное снижение потенциала системы от 1.25 до 0.55 В, с выраженным скачком потенциа-

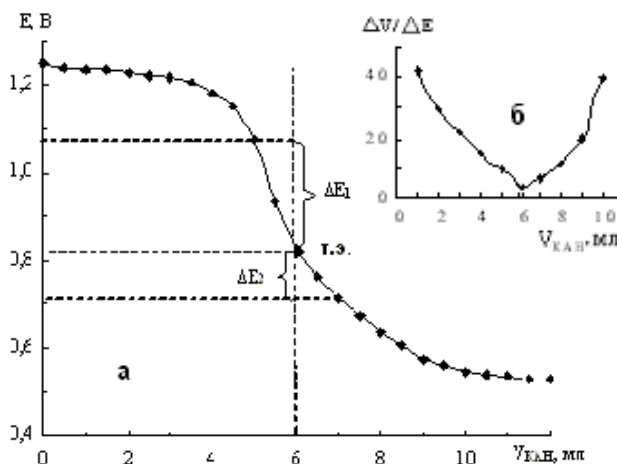


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования раствора церия (IV) водным раствором КАН: а — интегральная; б — дифференциальная.

ла и точкой эквивалентности (т.э.) при 0.83 В. Как следует из рис. 1, а, б, точка эквивалентности на кривой титрования приходится на 6 мл раствора КАН заданной концентрации, что отвечает соотношению Се (IV) : КАН = 1:1. Известно [10], что изменение ОВП системы до и после т.э., приходящееся на фиксированный объем титранта, характеризует относительную силу реагирующих компонентов редокс-системы. Так, изменение потенциала системы Се (IV)—КАН, приходящееся на $\Delta V = 1$ мл титранта, до достижения т.э. составляет $\Delta E_1 \approx 0.26$ В, а после т.э. — $\Delta E_2 \approx 0.10$ В, что свидетельствует об участии в окислительно-восстановительной реакции (ОВР) ионов Се (IV) — сильного окислителя и КАН — относительно слабого восстановителя.

Для подтверждения протекания ОВР и наличия восстановленной формы Се (III), которая существует в кислой среде ($\text{pH} \leq 2$) и характеризуется полосой светопоглощения в УФ-области спектра при 250 нм [8, 11], нами изучено изменение интенсивности светопоглощения реакционной смеси в интервале pH 0.5—8 при указанной выше

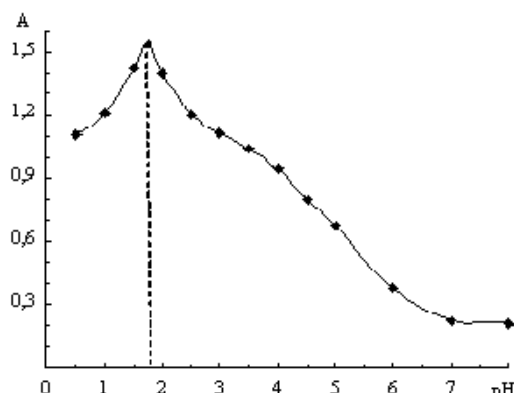


Рис. 2. Связь интенсивности светопоглощения ионов Се (III) при $\lambda_{\text{макс}} = 250$ нм с кислотностью среды в редокс-системе Се (IV)—КАН. $C_{\text{Се(IV)}} = C_{\text{КАН}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

длине волны (рис. 2). Выраженный максимум на полученной кривой при pH 1.75 однозначно указывает на оптимальное значение pH восстановления ионов Се (IV) до Се (III) в данной системе. Однако, учитывая что уже в достаточно кислой области (pH 0—4.5) в разбавленных водных растворах ионы Се (IV) в значительной мере поддаются гидролизу и способны существовать в различных гидроксиформах [12], а при pH 4.5 происходит их осаждение в виде Се (ОН)₄, представляло интерес установить состав гидроксиформы Се (IV) при pH 1.75, которая вступает в ОВР с КАН. При этом сведения о количественном содержании и интервалах существования соответствующих гидроксиформ ионов Се (IV) в водных растворах ограничены и малоинформативны [13, 14]. Для восполнения недостающей информации нами изучены и проанализированы электронные спектры свето-

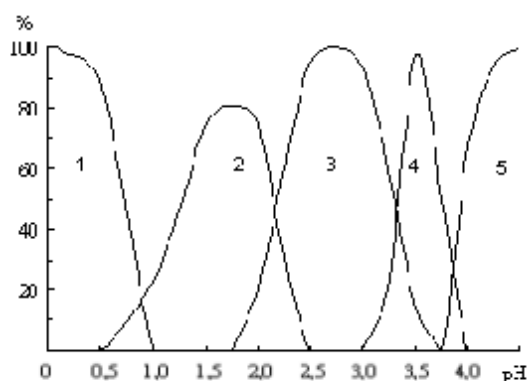
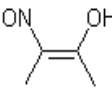


Рис. 3. Диаграмма распределения гидроксиформ Се (IV) в водном растворе в зависимости от кислотности среды: 1 — Се⁴⁺; 2 — Се(ОН)³⁺; 3 — Се(ОН)₂²⁺; 4 — Се(ОН)₃⁺; 5 — Се(ОН)₄.

поглощения водных растворов Се (IV), в указанных выше интервалах pH, в диапазоне длин волн 300—400 нм, соответствующих светопоглощению возможных гидроксиформ Се (IV). По результатам измерений построена диаграмма распределения обнаруженных гидроксиформ (рис. 3). Согласно данным рис. 2 и 3, можно утверждать, что реакционно-способной формой Се (IV), которая вступает в реакцию окисления—восстановления с КАН при pH 1.75, является Се(ОН)₃⁺.

Доказательством протекания стадии взаимного окисления—восстановления в системе Се (IV)—КАН с образованием соответствующих продуктов служат электронные спектры светопоглощения, зарегистрированные в диапазоне длин волн 200—400 нм при ранее установленных оптимальных условиях, и, для сравнения, спектры исходного раствора КАН в области 500—600 нм (рис. 4).

Как видно из рис. 4, в области 200—400 нм УФ-спектра наблюдаются три полосы: дуплет при 240—250 нм соответствует поглощению свободных ионов Се (III); полосы при 330 и 360 нм, по нашему мнению, соответствуют двум нитрозосоединениям (*o*-нитрозо-3-сульфонафтол-1 (НСол) и *n*-нитрозосульфонафталин (НСин)), которые являются продуктами окислительного диспропорционирования молекулы КАН по азогруппе. Следует отметить, что при заданной кислотности среды (pH 1.75) комплексобразование между новообразованными ионами Се (III) и потенциальным лигандом — НСол, в структуре которого имеется функционально-аналитическая группа  не происходит. Известно [3, 15], что органические соединения, включающие указанную выше группировку и существующие в

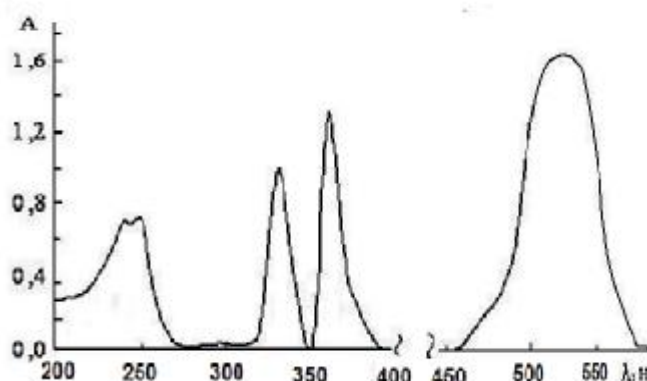
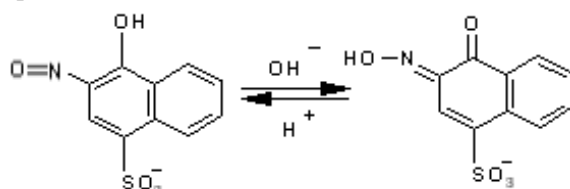


Рис. 4. Электронные спектры светопоглощения водных растворов кармоазина и продуктов его редокс-реакции с Се (IV) при pH 1.75. $C_{\text{Се(IV)}} = C_{\text{КАН}} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

кислой среде, приобретают значительную способность к комплексообразованию с определенными формами ионов М в щелочной среде, вследствие внутримолекулярной перегруппировки с участием донорных атомов кислорода и азота, согласно схеме, с последующим участием ее в комплексообразовании:



Учитывая вышесказанное, для создания оптимальной кислотности среды протекания стадии комплексообразования после осуществления процесса взаимного окисления-восстановления в исследуемой химической системе постепенно повышали pH реакционной смеси (ΔpH 0.5) с одновременной регистрацией спектров светопоглощения в диапазоне 200—700 нм. Результаты проведенного эксперимента показали, что максимальное связывание гидролизированных ионов Се (III) с НСол в новое КС наблюдается при pH 10 (рис. 5). Об этом свидетельствует исчезновение полос, характерных для свободных ионов Се (III) при 240—250 нм, продукта окисления НСол при 330 нм (рис. 4) и появление новой широкой полосы средней интенсивности при 640 нм (рис. 5, кривая 1б), отнесенной нами к продукту их взаимодействия. Полоса, отнесенная к поглощению НСин, осталась при неизменной длине волны 360 нм (рис. 5, кривая 1а). Следует отметить, что в данной реакционной системе при pH 10 осаждение Се (III)

в виде $Ce(OH)_3$ не происходит вследствие кинетических затруднений данного процесса, в сравнении с более выгодной кинетикой реакции комплексообразования частично гидролизованной формы Се (III) с НСол.

Принимая во внимание ранее установленное соотношение реагирующих компонентов Се (IV) : КАН = 1:1, бидентатный характер НСол, а также координационное число Се (III), можно считать, что наблюдаемая широкая среднеинтенсивная полоса при 640 нм (рис. 5, кривая 1б) соответствует разнолигандному комплексу, во внутреннюю сферу которого кроме НСол входят гидроксогруппы и молекулы воды. Для подтверждения этого изучено влияние на стадию комплексообразования диполярных растворителей, молекулы которых способны вытеснять воду из внутренней координационной сферы металла комплексообразователя, что приводит к изменению химико-аналитических характеристик вновь образованного разнолигандного КС [16]. Установлено, что в присутствии ацетонитрила (40 % об.) наблюдается заметное повышение интенсивности полос поглощения, зарегистрированных в УФ- и видимой областях спектра (рис. 5, кривые 2а и 2б). Наблюдаемый эффект, несомненно, обусловлен способностью молекул ацетонитрила влиять на ближайшее окружение гидролизированных ионов Се (III) и возможностью вхождения его молекул во внутреннюю координационную сферу металла-комплексообразователя. Постоянство максимумов светопоглощения продуктов реакции в водной и водно-ацетонитрильной среде свидетельствует о неизменности характера взаимодействия реагирующих компонентов системы.

В качестве аналитических длин волн, которые могут быть использованы при разработке спектрофотометрических методик определения Се (IV) в различных объектах, выбраны полосы с максимумами при 360 и 640 нм, характеризующиеся различными химико-аналитическими свойствами.

Данные таблицы указывают на преимущества водно-ацетонитрильной среды, по сравнению с водным раствором, о чем свидетельствует увеличение молярных коэффициентов светопоглощения выбранных аналитических форм, снижение минимального предела определения Се (IV) до 0.8 мкг/мл, а также расширение диапазона рабочих концентраций. Величина $pK_{уст}$ свидетельствует о высокой устойчивости КС в водной и водно-ацетонитрильной среде, что, несомненно, связано с эф-

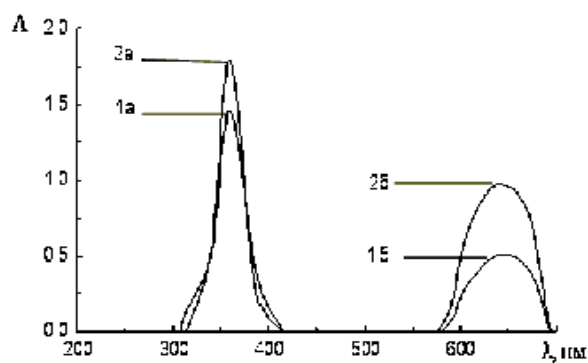


Рис. 5. Электронные спектры светопоглощения редокс-системы Се (IV)—КАН при pH 10: 1а,1б — водный раствор; 2а,2б — водно-ацетонитрильный раствор. $C_{Ce(IV)} = C_{КАН} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Химико-аналитические характеристики продуктов реакции в системе Се (IV)—КАН в водной и водно-ацетонитрильной средах

Аналитическая форма	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{нм}}$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$pK_{\text{уст}}$	$C_{\text{диапазон, мкг/мл}}$	Уравнение градуировочного графика
$\{\text{НСин} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n\}$	360	2.50	—	7.0–40.0, $l=1$	$y=0.1826c + 0.4290$, $R^2 = 0.9814$
$\{\text{НСин} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_m\}$	360	6.20	—	2.2–50.4, $l=1$	$y=0.5526c + 0.0575$, $R^2 = 0.9917$
				0.8–8.4, $l=3$	$y=0.2354c - 0.0080$, $R^2 = 0.9917$
$[\text{Ce}^{(\text{III})}\text{НСол}(\text{ОН})_x(\text{H}_2\text{O})_y]$	640	1.02	7.5	9.7–30.0, $l=1$	$y=0.0400c + 0.0700$, $R^2 = 0.9524$
$[\text{Ce}^{(\text{III})}\text{НСол}(\text{ОН})_x(\text{CH}_3\text{CN})_y]$	640	2.05	10.6	4.2–84.0, $l=1$	$y=0.1862c + 0.0265$, $R^2 = 0.9952$
				0.8–8.4, $l=3$	$y=0.0598c - 0.0036$, $R^2 = 0.9917$

фектом хелатирования в процессе комплексообразования Се (III) с НСол.

Таким образом, в данной работе, изучены особенности комплексообразования в окислительно-восстановительной системе Се (IV)—4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 в водной и водно-органических средах. Доказано восстановление Се (IV) до Се (III) с последующим его участием в реакции комплексообразования с одним из продуктов окисления молекулы КАН. Предложены две возможные аналитические формы, характеризующиеся различными минимальными пределами определения, каждая из которых может быть использована при разработке спектрофотометрических методик определения Се (IV) в различных по составу объектах с кармоазинном в качестве реагента.

РЕЗЮМЕ. Вивчено особливості реакції комплексоутворення в окисно-відновній системі церій (IV)—4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтол-1 у водному та водно-органічних середовищах. Доведено відновлення церію (IV) до церію (III) та його участь у реакції комплексоутворення з продуктом окислено-відновного розщеплення молекули реагенту. Встановлено, що у присутності ацетонітрилу утворюється різнолігандний комплекс. Запропоновані дві можливі аналітичні форми, які характеризуються різною межею визначення церію (IV).

SUMMARY. The features of the complexation reaction in cerium (IV)—4-sulfo-2(4'-sulfonaphthalene-1'-azo) naphthol-1 oxidation-reduction system in aqueous and water-organic media have been studied. The cerium (IV) reduction to cerium (III) and the subsequent participation of the latter in the complexation reaction with one of the products of the reactant molecule oxidation has been proved. The heteroligand complex formation have been found in the presence of acetonitrile. Two possible analytical forms with different minimal thresholds of cerium (IV) detectability have been supposed.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 22.06.2009

- Будников Г.К. // Сорос. образоват. журн. -2000. -6, № 3. -С. 45—51.
- Берка А., Вултерин Я., Зыка Я. Новые редокс-методы в аналитической химии. -М.: Химия, 1968.
- Марченко З. Фотометрическое определение элементов. -М.: Мир, 1971.
- Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. -М.: Едиториал УРСС, 2002.
- Кравцова Н.М. // Тр. комиссии по аналит. химии. -1958. -8 (XI). -С. 161—167.
- Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М. // Укр. хим. журн. -2008. -74, № 7. -С. 7—12.
- Чеботарев А.Н., Ефимова И.С. // Вісн. Харків. ун-ту. -2008. -№ 820, вып.16, № 39. -С. 136—141.
- Полужтов Н.С., Кононенко Л.И. Спектрофотометрические методы определения индивидуальных редкоземельных элементов. -Киев: Наук. думка, 1968.
- Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М. // Тез. докл. XXIII Междунар. Чугаевской конф. по координац. химии. -Одесса. -2007. -С. 247—248.
- Будников Г.К., Улахович Н.А., Медянцева Э.П. Основы электроаналитической химии. -Изд-во Казанского ун-та, 1986.
- Серебрянников В.В. Химия редкоземельных элементов (скандий, иттрий, лантаниды). -Изд-во. Томского ун-та, 1961.
- Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская В.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. -М.: Атомиздат, 1979.
- Трубачева Л.В., Печурова Н.И. // Журн. аналит. химии. -1981. -26, вып. 12. -С. 3254—3258.
- Воскресенская О.О., Скорик Н.А. // Журн. неорганич. химии. -2000. -45, № 12. -С. 2090—2098.
- Черних В.П., Зименковский Б.С., Гриценко И.С. Органічна хімія. Вуглеводні та їх функціональні похідні. Кн.2. -Харків: Основа, 1996.
- Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. -М.: Химия, 1983.

ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРИАЗЕНУ 3,5-ДИХЛОРАНІЛІНУ

Встановлено оптимальні умови виходу триазену 3,5-дихлораніліну з 4-нітрофенілдіазонієм. Методом ІЧ- та електронної спектроскопії вивчено структуру триазену. Визначено кислотно-основні (pK_a) та спектрофотометричні характеристики триазену.

Аналітична хімія вихідних форм пестицидів нині широко розвивається. Але, як відомо, пестициди синтезуються з метою їх швидкого розкладу. Часто буває так, що продукти розкладу (метаболіти) мають не нижчі, а вищі токсичні властивості (вторинні аміни — попередники нітрозамінів, альдегіди, феноли і т.п.). [1, 2] Крім того, метаболіти характеризуються значною гідрофільністю, що обумовлює їх високу рухливість, а наявність більш активних груп (аміно-, фенольних, карбоксильних) — їх високу хімічну активність [3]. Виходячи з цього, розробка методів визначення метаболітів є актуальним завданням сучасної аналітичної хімії.

У даній статті наведено результати досліджень по використанню реакції N-азосполучення для гідрофобізації 3,5-дихлораніліну та хіміко-аналітичні характеристики триазену його з 4-нітрофенілдіазонієм.

Водний розчин 3,5-дихлораніліну (Fluka) готували розчиненням 163 мг аміну в 50 см³ 0.01 М хлоридної кислоти. Потім розчин переносили в мірну колбу місткістю 100 см³ і 0.01 М хлоридною кислотою доводили до мітки. Водний розчин синтезованого згідно з [4] нітрофенілдіазонію готували розчиненням у бідистильованій воді та одержували концентрацію 2.5 мг/см³. Використовували фосфатний буфер — 0.15 М рН 4.8. Концентрацію гідроген-йонів визначали на рН-метрі Mettler Toledo (Швейцарія). Оптичну густину розчинів вимірювали на спектрофотометрі СФ-46, а спектри поглинання записували на спектрофотометрі Perkin-Elmer UV/Vis Lambda 3B (США). Хроматографічні дослідження проводили на рідинному хроматографі Perkin-Elmer" із спектрофотометричним детектором. Хроматографування виконували в ізократичному режимі: колонка сталава (250×4.6 мм), заповнена фазою Сіласорб С₁₈, рухома фаза ацетонітрил : вода = 70:30, детектування проводили при $\lambda = 392$ нм, об'єм про-

би, що вводиться, становив 20 мкл, швидкість подачі рухомої фази — 1.2 см³/хв. Інфрачервоні спектри записували на приладі Abator, фірма Nicolatt (США).

На відміну від фенолів аміни взаємодіють з діазоній катіоном у більш кислому середовищі [5] (рис. 1).

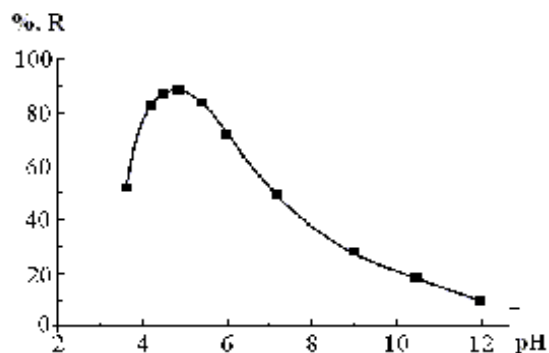
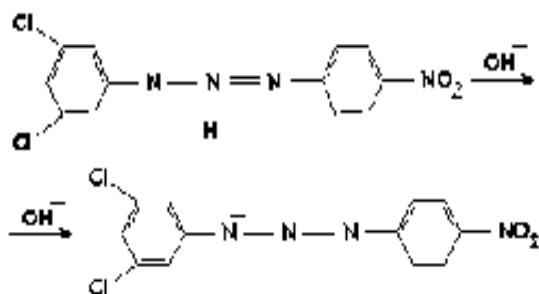


Рис. 1. Вплив рН розчину на вихід триазену 3,5-дихлораніліну. $c(\text{An}) = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $c(\text{R}) = 3.3 \cdot 10^{-4}$ М; 20 %-й етанол; час стояння розчинів 60 хв.

Зменшення виходу триазену 3,5-дихлораніліну при $\text{pH} < 4.8$ обумовлено домінуванням протонованої форми вихідного аміну, а зменшення при $\text{pH} > 5.5$ — зниженням концентрації діазоній-катіону [6]. При цьому вихід триазену аміну залежить також від часу проведення реакції [7], а також від надлишку діазореагенту [8].

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

У стакані місткістю 100 см³ розчиняли 60 мг аміну у 50 см³ водно-етанольного розчину при рН 5 (фосфатний буфер), після цього додавали 20 см³ розчину 4-нітрофенілдіазонію у воді (2.5 мг/см³). В результаті випав буро-оранжевий осад (нижче наведена формула реакції, що відбулася).



Осад переносили у воронку з фільтром (біла стрічка) і промивали декілька разів водою. Потім осад розчиняли в 60 см³ дихлоретану і в ділительній воронці двічі промивали бідистильованою водою.

Органічну фазу зливали і просушували безводним сульфатом натрію. Розчин фільтрували і органічний розчинник випарювали у вакуумі.

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

Температура плавлення триазену становить 205 °С. При визначенні структури органічних сполук широко використовується метод інфрачервоної спектроскопії [9]. На рис. 2 наведено ІЧ-спектри з Фур'є-перетворенням триазену 3,5-дихлораніліну. Інтенсивне поглинання при 846 см⁻¹ обумовлене валентними коливаннями зв'язку >C-Cl поглинання при 1571, 1594 см⁻¹ — валентними коливаннями атома гідрогену, зв'язаних з

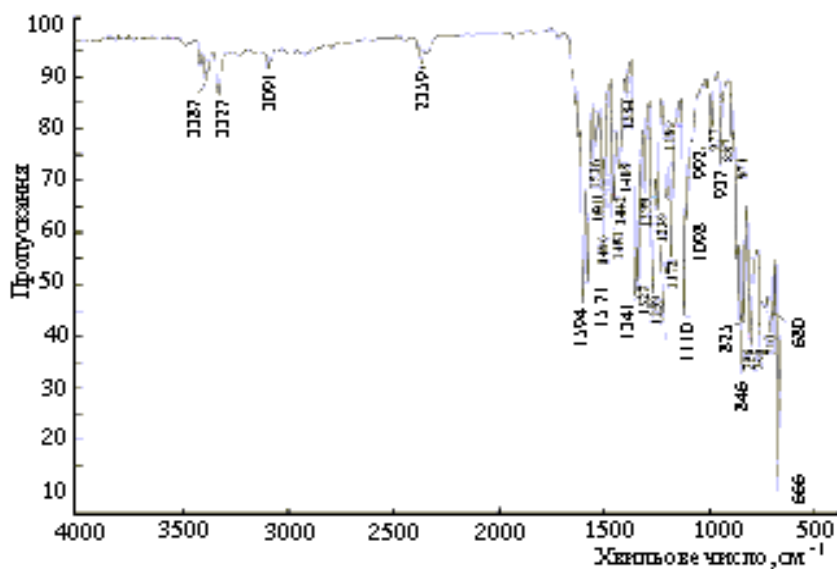


Рис. 2. ІЧ-спектри триазену 3,5-дихлораніліну.

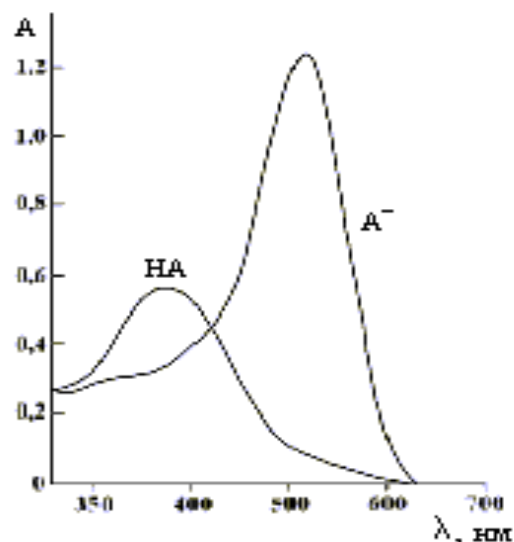


Рис. 3. Електронні спектри поглинання молекулярної (HA), та аніонної (A⁻) форм триазену 3,5-дихлораніліну. $c(\text{An}) = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $c(\text{R}) = 3.3 \cdot 10^{-4}$ М; рН 5; 20 %-й етанол; час стояння розчинів 60 хв.

атомом нітрогену в >N-N- групі триазену. Таким чином, методом ІЧ-спектроскопії підтверджена структура синтезованого триазену.

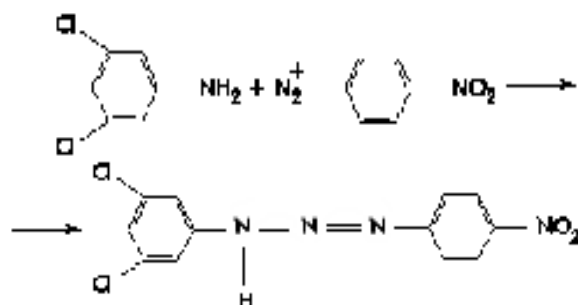
Співставляючи електронні спектри поглинання молекулярної (HA) та аніонної (A⁻) форм триазену (рис. 3) бачимо, що співвідношення між ними різко відрізняється ($\epsilon_{392} = 1.07 \cdot 10^4$; $\epsilon_{500} = 2.4 \cdot 10^4$). Це, можливо, обумовлено тим, що у випадку молекулярної форми два атоми хлору (мета-положення) своєю електронно-акцепторністю зменшують хромоформність молекули, у випадку ж аніонної форми, в результаті дисоціації протону, іміногрупи хромоформність системи різко зменшується.

За результатами зміни поглинання розчинів триазену від рН у максимумі поглинання аніонної форми (рис. 3) обчислено значення констант дисоціації протону іміногрупи (таблиця), яка дорівнює 11.62 ± 0.02 .

На перший погляд виглядає дивним той факт, що в молекулу азобарвника входять два атоми хлору (див. нижче схему), pK_a триазену таке, як і у випадку аміна (11.6). Це, можливо, обумов-

Результати обчислення константи дисоціації протону іміногрупи триазену 3,5-дихлораніліну з 4-нітрофенілдіазонієм у розчині етанолу 20 % об. ($I = 0.1(\text{KCl} - \text{KOH})$; $c = 1.15 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $\lambda = 500 \text{ nm}$; $l = 5 \text{ cm}$; СФ-46)

A_{HA}	pH	A_{A^-}	ACM	$\text{ACM} - A_{\text{HA}}$	$A_{\text{A}^-} + A_{\text{CM}}$	$\text{p}K_{\text{a}}$
0.06	11.2	1.22	0.36	0.30	0.86	11.65
0.06	11.4	1.22	0.48	0.42	0.74	11.65
0.06	11.5	1.22	0.56	0.50	0.66	11.62
0.06	11.7	1.22	0.70	0.64	0.52	11.61
0.06	11.8	1.22	0.75	0.69	0.47	11.63
0.06	11.9	1.22	0.84	0.78	0.38	11.59



лене тим, що два атоми хлору знаходяться в мета-положенні, як до іміногрупи, так і між собою, що в електронному плані дезактивує їх дію.

РЕЗЮМЕ. Установлені оптимальні умови вихода триазена 3,5-дихлораніліна з 4-нітрофенілдіазонієм. Методом ІЧ- і електронної спектроскоpii изучено структуру триазена. Определены кислотно-

основные ($\text{p}K_{\text{a}}$) и спектрофотометрические характеристики триазена.

SUMMARY. The optimum conditions for the production of triazene in reaction of 3,5-dichloroaniline with nitrophenyldiazonium were determined. The structure of triazene was elucidated by the method of infra-red and electronic spectrometry. Spectrophotometric behavior, acidic and basic characteristics ($\text{p}K_{\text{a}}$) of triazene were studied also.

1. Мага І.М., Маркович М.І., Шарга Б.М. // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія. -2005. -№ 13-14. -С. 142—145.
2. Мага І.М., Маркович М.І., Шарга Б.М. // Там же. -2007. -№ 17-18. -С. 75—76.
3. Pirisi F., Meloni M., Cabras P., Bioducci et al. // Pestic/ Ski. -1986. -17, № 2. -Р. 107—118.
4. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. -М.: Химия, 1970.
5. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии. -М.: Высш. шк., 2003.
6. Пат. № 26216, Україна, G01N 31/00, C07 209/86, C07C 241/00. -Опубл. 10.09.07; Бюл. № 14.
7. Пат. 86102, Україн, G01N 21/75, G01N 21/59, G01N 21/25, G01N 31/00. -Опубл. 25.03.09; Бюл. № 6.
8. Пат. 86563, Україна, G01N 30/00, G01N 21/75, G01N 21/69, G07C 241/00. -Опубл. 27.04.09; Бюл. № 8.
9. Yadav L.D.S. Organic Spectroscopy. -Dordrecht; Boston: Kluwer Academic Publishers, 2005.

Ужгородська прикордонна державна контрольно-токсикологічна лабораторія

Надійшла 03.08.2009

УДК 547.854 + 631.8.022.3

В.М. Кушнір, О.В. Кушнір, М.В. Вовк

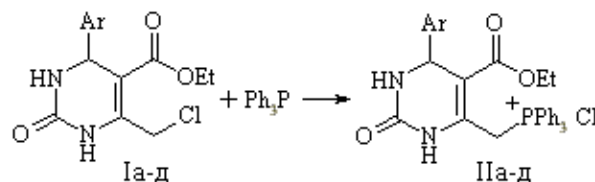
СИНТЕЗ ТА РІСТСТИМУЮЧА ДІЯ ХЛОРИДІВ 4-АРИЛ-5-ЕТОКСИКАРБОНІЛ-6-ТРИФЕНІЛФОСФОНІОМЕТИЛ-3,4-ДИГІДРОПІРИМІДИН-2(1H)-ОНІВ

Алкілуванням трифенілфосфіну 6-хлорометилпохідними 3,4-дигідропіримідин-2(1H)-онів синтезовано відповідні хлориди 6-трифеніл-фосфоніометил-3,4-дигідропіримідин-2(1H)-онів, які виявляють високу рістстимулюючу активність.

Впродовж двох останніх десятиріч похідні 3,4-дигідропіримідин-2(1H)-ону привертають увагу дослідників як системи із вираженим комплексом фармакологічної активності [1, 2]. Зокрема, в ряду естерів 3-заміснених 4-арил-3,4-дигідропіримідин-5-карбонових кислот виявлені блокатори кальцієвих каналів, що стало передумовою створення нових протигіпертензивних агентів [3, 4]. Окрім цього, серед них знайдені сполуки із протизапальною [5, 6], противірусною [7], бактерицидною [8] та хемотерапевтичною [9] дією. В той же час агрохімічні властивості представників ряду 3,4-дигідропіримідин-2(1H)-ону практично не вивчались, хоча деякі з них можуть виступати в ролі перспективних об'єктів для такої мети. В першу чергу це відноситься до нових похідних, екзофункціоналізованих онієвими угрупованнями, оскільки відома висока фізіологічна активність гетероциклічних амонієвих та фосфонієвих сполук [10—14]. З урахуванням того, що індол-3-ілкарбометилфосфоніохлорид (препарат Індофор) виявився ефективним стимулятором росту ярого ячменю та кукурудзи [15], видавалось доцільним здійснити синтез та оцінити рістрегулюючу дію низки 3,4-дигідропіримідин-2(1H)-онів з трифенілфосфоніометильними фрагментами в положенні 6 циклу.

З цією метою отримані нами раніше [16] одностадійним перетворенням із доступних реагентів 4-арил-5-етоксикарбоніл-6-хлорометил-3,4-дигідропіримідин-2(1H)-они (I а–д) були досліджені у реакції алкілування трифенілфосфіну. Підбором експериментальних умов з використанням різноманітних полярних розчинників встановлено, що тільки при нагріванні в киплячому діоксані впродовж 3 год взаємодія перебігає селективно і супроводжується утворенням хлоридів

4-арил-5-етоксикарбоніл-6-трифенілфосфоніометил-3,4-дигідропіримідин-2(1H)-онів (II а–д) з виходами 60—84 %.



I, II: Ar = Ph (а), 4-ClC₆H₄ (б), 4-BrC₆H₄ (в), 4-MeOC₆H₄ (г), 3-MeO-4-OH-C₆H₃ (д).

Склад синтезованих сполук узгоджується з результатами елементного аналізу, а структура — з даними вимірів ІЧ- та ЯМР (¹H, ³¹P)-спектрів (табл. 1). В ІЧ-спектрах наявні типові смуги поглинання зв'язків С=О складноестерної (1705—1715 см⁻¹) та уреїдної (1665—1675 см⁻¹) груп, а також зв'язків N—H (3260—3290 см⁻¹). Спектри ЯМР ¹H характеризуються дублетами ендоециклічних протонів Н⁴ 3,4-дигідропіримідинового кільця в інтервалі 5.11—5.14 м.ч. із J_{H—H} 3.9 Гц. Екзоциклічна метиленова група прописується як дублет триплетів у діапазоні 5.11—5.14 м.ч. із J_{H—H} 15.3—15.6 Гц та J_{H—P} 96.0—103.5 Гц. У спектрах ЯМР ³¹P ядро тетракоординатного фосфору фіксується в області 24.30—24.50 м.ч., що в поєднанні із спектрами ЯМР ¹H надійно підтверджує онієву структуру сполук типу II.

При дослідженні рістрегулюючих властивостей синтезованих речовин вивчали зміну енергії проростання, схожості, маси та довжини надземної і підземної частини рослин, а також активність ферментів каталази та пероксидази при передпосівній обробці насіння кукурудзи їх розчинами в концентраціях 0.001—0.01 %. Енергія

© В.М. Кушнір, О.В. Кушнір, М.В. Вовк, 2009

Т а б л и ц я 1

Хлориди 4-арил-5-етоксикарбоніл-6-трифенілфосфоніометил-3,4-дигідропіримідин-1(1*H*)-онів (П а–д)

Сполука	Вихід, %	$T_{\text{топл}}, ^\circ\text{C}$	Формула	Знайдено розраховано, %			ІЧ- спектр, ν, cm^{-1}	Спектри ЯМР, δ , м.ч.	
				N	Cl	P		^1H	^{31}P
П а	80	220–222	$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{P}$	$\frac{5.22}{5.03}$	$\frac{6.57}{6.36}$	$\frac{5.69}{5.56}$	1670, 1710	0.93 т (3H, CH_3 , $J=6.9$ Гц), 3.60 кв (2H, CH_2O $J=6.9$ Гц), 4.98 д (1H, H^4 , $J=3.9$ Гц), 5.14 дт (2H, CH_2 , $J_{\text{H-P}}=103.5$ Гц, $J_{\text{H-H}}=15.3$ Гц), 7.33 м (5H _{аром} , $J=8.7$ Гц), 7.65–7.89 м (16H, 15H _{аром} + NH), 9.48 с (1H, NH)	24.30
б	60	238–240	$\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$	$\frac{4.87}{4.74}$	$\frac{12.08}{11.99}$	$\frac{5.36}{5.24}$	1665, 1715	0.97 т (3H, CH_3 $J=6.9$ Гц), 3.62 кв (2H, CH_2O $J=6.9$ Гц), 5.00 д (1H, H^4 , $J=3.9$ Гц), 5.14 дт (2H, CH_2 , $J_{\text{H-P}}=103.5$ Гц, $J_{\text{H-H}}=15$ Гц), 7.14 д (2H _{аром} , $J=8.4$ Гц), 7.33 д (2H _{аром} , $J=8.4$ Гц), 7.69–7.90 м (15H _{аром}), 7.99 д (1H, NH, $J=3.9$ Гц), 9.62 с (1H, NH)	24.50
в	78	231–233	$\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{BrClN}_2\text{O}_3\text{P}$	$\frac{4.25}{4.41}$	$\frac{5.36}{5.58}$	$\frac{4.64}{4.87}$	1670 1710	0.95 т (3H, CH_3 $J=6.9$ Гц), 3.60 кв (2H, CH_2O $J=6.9$ Гц), 4.98 д (1H, H^4 , $J=3.9$ Гц), 5.12 дт (2H, CH_2 , $J_{\text{H-P}}=98.5$ Гц, $J_{\text{H-H}}=15.3$ Гц), 7.12 д (2H _{аром} , $J=7.8$ Гц), 7.30 д (2H _{аром} , $J=7.8$ Гц), 7.67–7.88 м (15H _{аром}), 7.96 д (1H, NH, $J=3.9$ Гц), 9.62 с (1H, NH)	24.50
г	78	251–253	$\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{P}$	$\frac{4.59}{4.77}$	$\frac{5.84}{6.04}$	$\frac{5.12}{5.28}$	1675, 1715	0.92 т (3H, CH_3 $J=6.9$ Гц), 3.61 кв (2H, CH_2O $J=6.9$ Гц), 3.76 с (3H, CH_3O), 4.96 д (1H, H^4 , $J=3.9$ Гц), 5.11 дт (2H, CH_2 , $J_{\text{H-P}}=96.0$ Гц, $J_{\text{H-H}}=15.3$ Гц), 6.82 д (2H _{аром} , $J=8.7$ Гц), 7.64–7.87 м (16H, 15H _{аром} + NH), 9.48 с (1H, NH)	24.40
д	84	243–245	$\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{ClN}_2\text{O}_5\text{P}$	$\frac{4.50}{4.65}$	$\frac{6.04}{5.88}$	$\frac{5.21}{5.14}$	1670, 1705	0.95 т (3H, CH_3 $J=7.2$ Гц), 3.57 кв (2H, CH_2O $J=7.2$ Гц), 3.66 с (3H, CH_3O), 4.92 д (1H, H^4 , $J=3.9$ Гц), 5.11 дт (2H, CH_2 , $J_{\text{C-P}}=98.5$ Гц), 6.51 д (1H _{аром} , $J=7.4$ Гц), 6.83 с (1H _{аром}), 6.73 д (2H _{аром} , $J=7.8$ Гц), 7.65–7.87 м (16H, 15H _{аром} + NH), 9.07 с (1H, OH), 9.42 с (1H, NH)	24.40

проростання характеризувалась кількістю насіння, яке проросло в термін, визначений державним стандартом (3—5 днів при заданому температурному режимі), схожість — кількістю насіння, що проросло на 7—10 день. Активність ферментів каталази в мл H_2O_2 , що розкладають 1 г речовини за 5 хв, визначали за методом М. Починка [17],

пероксидази — в умовних одиницях на 1 г тканини за методом В. Гавриленка [18].

Експериментом встановлено, що для досліджуваних речовин оптимальною є концентрація 0.01 % і власне на ній базувалась оцінка їх активності. Результати скринінгу наведено у табл. 2, з якої видно, що всі без винятку сполуки П а–д

Т а б л и ц я 2

Вплив хлоридів 4-арил-5-етоксикарбоніл-6-трифенілфосфоніометил-3,4-дигідропіримідин-1(1H)-онів (II а–д) на морфологічні та біохімічні показники рослин кукурудзи

Сполука	Концентрація	Енергія проростання	Схожість	Сира маса, мг		Довжина, мм		Активність ферментів	
				Стебло	Корінь	Стебло	Корінь	Каталаза	Пероксидаза
II а	0.01	46.66 ± 1.76	49.33 ± 0.33	3.31 ± 0.28	2.64 ± 0.27	137.29 ± 3.28	145.32 ± 4.84	193.19 ± 14.39	2.27 ± 0.006
	0.001	42.66 ± 0.33	48.00 ± 0.00	3.40 ± 0.19	3.00 ± 0.16	130.09 ± 2.69	218.42 ± 6.57	176.87 ± 5.44	2.36 ± 0.02
б	0.01	44.33 ± 0.66	49.33 ± 0.66	3.62 ± 0.19	3.81 ± 0.15	160.67 ± 5.36	101.28 ± 2.93	101.50 ± 4.78	1.72 ± 0.03
	0.001	46.33 ± 1.33	48.00 ± 0.57	3.61 ± 0.01	3.69 ± 0.19	138.88 ± 2.44	202.88 ± 5.64	236.72 ± 2.42	2.44 ± 0.02
в	0.01	48.66 ± 0.33	49.66 ± 0.33	3.44 ± 0.12	4.88 ± 0.32	116.38 ± 2.43	188.67 ± 4.78	182.62 ± 6.67	4.39 ± 0.12
	0.001	47.00 ± 2.51	49.33 ± 0.33	4.82 ± 0.26	5.49 ± 0.19	122.36 ± 3.47	220.97 ± 5.55	178.48 ± 3.87	4.33 ± 0.32
г	0.01	46.00 ± 1.00	48.66 ± 0.33	3.84 ± 0.17	3.50 ± 0.12	144.67 ± 2.45	219.52 ± 6.13	198.63 ± 23.71	2.4 ± 0.006
	0.001	46.33 ± 1.33	48.00 ± 0.57	3.61 ± 0.01	3.69 ± 0.19	138.88 ± 2.44	202.88 ± 5.64	236.72 ± 2.42	2.44 ± 0.02
д	0.01	45.00 ± 1.00	48.33 ± 0.66	4.96 ± 0.33	5.04 ± 0.07	120.03 ± 2.44	201.60 ± 4.73	165.33 ± 4.12	5.04 ± 0.7
	0.001	42.00 ± 1.00	49.66 ± 0.33	3.95 ± 0.02	5.28 ± 0.09	122.31 ± 3.21	207.53 ± 4.87	168.42 ± 5.13	5.34 ± 0.07
Контроль		44.00 ± 2.00	48.33 ± 0.33	1.70 ± 0.20	0.77 ± 0.14	56.00 ± 1.5	44.42 ± 1.66	95.29 ± 5.44	2.01 ± 0.01

суттєвим чином позначаються на морфологічних та біохімічних показниках рослин кукурудзи. При цьому найбільш ефективною є сполука II г, яка містить у положенні 4 піримідинового циклу 4-метоксильний замісник та істотно впливає на збільшення довжини та сирової маси стебла і кореня рослини (у 2—5 разів) при високих значеннях енергії проростання, а також активності ферментів каталази та пероксидази.

ІЧ-спектри сполук у KBr записані на приладі UR-20. Спектри ЯМР ^1H в $\text{DMSO}-d_6$ виміряні на приладі Bruker Avance DRX-500 (500.13 МГц), внутрішній стандарт — ТМС. Спектри ЯМР ^{31}P отримані на спектрометрі Varian-Gemini (80.95 МГц), зовнішній стандарт — 85 % H_3PO_4 .

Хлориди 4-арил-5-етоксикарбоніл-6-трифенілфосфоніометил-3,4-дигідропіримідин-2(1H)-онів (II а–д) (табл. 1). До розчину 0.01 моль хлорометил-3,4-дигідропіримідин-2(1H)-ону (I а–д) у 15 мл діоксану додавали 2.62 г (0.01 моль) трифенілфосфіну і кип'ятили впродовж 3 год. Реакційну суміш охолоджували, залишали на 24 год, утворений осад відфільтровували, промивали діоксаном, сушили на повітрі та кристалізували з етанолу.

РЕЗЮМЕ. Алкилированием трифенилфосфина 6-хлорметилпроизводными 3,4-дигидропириимидин-2(1H)-онов синтезированы соответствующие хлориды 6-трифенилфосфоніометил-3,4-дигидропириимидин-2(1H)-онов,

которые проявляют высокую ростстимулирующую активность.

SUMMARY. 6-Tryphenylphosphonyomethyl-3,4-dihydropyrimidine-2(1H)-ones chlorides were synthesized alkylation triphenylphosphine by 6-chloromethyl-3,4-dihydropyrimidine-2(1H)-ones derivatives. Title compounds displayed high growth stimulating activity.

1. Kappe O.C. // Eur. J. Med. Chem. -2000. -35. -P. 1043—1045.
2. Dallinger D., Stadler A., Kappe O.C. // Pure Appl. Chem. -2004. -76, № 5. -P. 1017—1024.
3. Mauer T.U., Kapoor T.M., Haggarty S.J. et al. // Science. -1999. -286, № 5441. -P. 971—974.
4. Rovnyak G.C., Atwal K.S., Hedberg A. et al. // J. Med. Chem. -1992. -35, № 24. -P. 3254—3263.
5. Modica M., Santagoti M., Santagoti A. et al. // Pharmazie. -2000. -55. -P. 500—508.
6. Tozkoparan B., Ertan M., Kelian P., Demirdamar R. // Farmaco. -1999. -54, № 9. -P. 588—593.
7. Kumar R., Nath M., Tyrrell D.L. // J. Med. Chem. -2002. -45, № 10. -P. 2032—2040.
8. Brandt M., Endermann R., Gahlmann R. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. -2003. -13, № 2. -P. 241—245.
9. Пат. Великобритания, 868030 // Chem. Abstr. -1962. -56. -1463h.
10. Броварець В.С., Борейко В.К., Виджак Р.М. та ін. // Фізіологічно активні речовини. -1999. -27. -С. 33—37.
11. Букачук О.М., Рожок О.М., Баранова Л.Я. // Наук.

- вісн. ЧДУ. -1997. -**16**. -С. 137—145.
12. *Sergiev I., Alexieva V., Karanov E., Petrov I.* // *Dolk. Bulg. Acad. Nauk.* -1998. -**51**. -Р. 67—70.
13. *Пат. Японія, 281518* // *Chem. Abstr.* -2000. -**133**. -292300d.
14. *The Pesticide Matual* / Ed. G. Tomlin. -Farnham: British Group Protection Council, 2000.
15. *Пат. Україна, 12159* // Бюл. изобрет. -1996. -№ 4.
16. *Пат. Україна, 36438* // Там же. -2008. -№ 20.
17. *Починок М.Н.* Методи біохімічного аналізу рослин. -Київ: Наук. думка, 1976.
18. *Гавриленко В.Ф., Ладыгина М.А., Холдобина Л.М.* Большой практикум по физиологии растений. - Киев: Наук. думка, 1973.

Чернівецький національний університет
ім. Ю. Федьковича
Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 10.09.2009

УДК 547.822+548.737

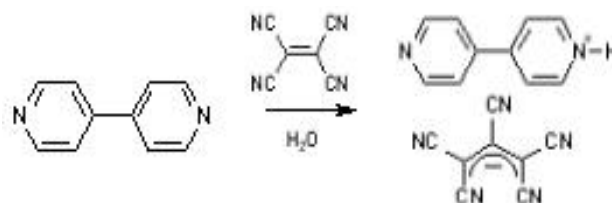
D.V. Poltorak, A.V. Gutov, E.B. Rusanov, A.N. Chernega

4,4'-BIPYRIDINIUM 1,1,2,3,3-PENTACYANOPROPENIDE — NEW CONVENIENT BUILDING BLOCK FOR THE CRYSTAL ENGINEERING

The successful combination of the known tectones — 4,4'-bipyridinium cation and 1,1,2,3,3-pentacyanopropenide anion — demonstrate a promising for study and modifications crystal structure with four strong intermolecular interactions of different types and directions (three orthogonal), namely: resonance-stabilized H-bonds, aromatic π -stacking, π -stacking of acyclic systems, and Coulomb attraction amplified by multiple C—H...N contacts; furthermore, there are four groups of chemically equivalent H-bonds directed along the same axis and two different anion geometries in seemingly equal environments. Crystal data: $a=9.767(4)$, $b=13.465(8)$, $c=14.274(7)$ Å, $\alpha=97.67(4)^\circ$, $\beta=107.89(3)^\circ$, $\gamma=108.19(4)^\circ$, $V=1642(2)$ Å³, space group $P\bar{1}$ (N 2).

It is not recently that chemists cowork with physicists on creation and investigation of new materials with properties requisite for technical progress, and it is a traditional part of chemist to find a substance promising to have derivatives with required qualities. In this respect 4,4'-bipyridines and its derivatives are very useful because of their unique physical properties [1, 2]. The 4,4'-bipyridine mono-salts, related to well-known and used widely viologens [1], are convenient tectones for the crystal engineering of functional materials. Nevertheless there are only a few communications on the synthesis and structural investigation of the such systems [3—5].

In this paper we report the crystal structure investigation of 4,4'-bipyridinium 1,1,2,3,3-pentacyanopropenide. The 4,4'-bipyridinium 1,1,2,3,3-pentacyanopropenide was synthesized by hydrolysis [6] (scheme below) of 4,4'-bipyridine · tetracyanoethylene complex [7] in refluxing aqueous ethanol (96 %). The substance may also be obtained by simple metathetical reaction [6] from commercially available 4,4'-bipyridine and readily synthesizable pentacyanopropenide salts [8]:



A suitable crystal was selected from the mother liquid and mounted to a glass fibre. Data were collected on Enraf-Nonius CAD4 diffractometer (graphite monochromated irradiation). Data were corrected for Lorenz and polarization effects and an empirical absorption correction based on azimuthal scan data [9] was applied. The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares technique in the anisotropic approximation for non-hydrogen atoms using CRYSTALS program package [10]. Crystallographic data are presented in table, molecular structure, the numbering scheme and selected geometrical parameters are given in fig. 1.

The crystal lattice consists of alternating layers of cations and anions, with Coulomb attraction being amplified by multiple C—H...N short contacts

© D.V. Poltorak, A.V. Gutov, E.B. Rusanov, A.N. Chernega, 2009

Crystallographic data for 4,4'-bipyridinium 1,1,2,3,3-pentacyanopropenide

Formula	C ₁₈ H ₉ N ₇	Volume	1642(2) Å ³	Refinement on	F ²
CCDC deposit no	287006	Z	4	Reflections used	2571
Formula weight	646.63 g·mol ⁻¹	Calculated density	1.308 g·cm ⁻³	I/σ(I) cutoff	2
Temperature	288 K	Absorption coefficient	0.691 cm ⁻¹	Parameters	499
Crystal class	triclinic	Radiation	CuK _α , β-filtered	Goodness of fit	0.9102
Space group	P 1̄ (N 2)	θ range	3.363–60.041°	Chebyshev weighting	10.9, 13.6, 5.57
a	9.767(4) Å	Index ranges	–10 ≤ h ≤ 10,	scheme coefficients	
b	13.465(8) Å		–15 ≤ k ≤ 14,	R(F)	0.072
c	14.274(7) Å		0 ≤ l ≤ 16,	wR(F ²)	0.107
α	97.67(4)°	Reflections measured	5203	Δρ _{min}	Δρ _{max}
β	107.89(3)°	Unique reflections	4869		
γ	108.19(4)°	Crystal size, mm	0.06×0.09×0.25		

(fig. 2, figures have 1 unit cell depth, unit cell is shown). Cationic layers are formed by aromatic π -stacking of antiparallel linear threads of H-bonded cations (fig. 3).

Three named interactions are orthogonal and the fourth, π -stacking of acyclic anions, is directed at about 45° to interactions in cationic layers and is orthogonal to Coulomb attraction (fig. 3). This forms a rich base for studies of directional properties, such as compressibility, electric and magnetic susceptibility, etc.

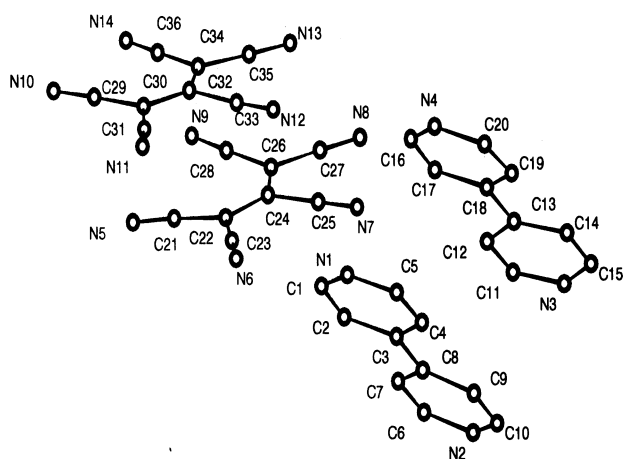


Fig. 1. Perspective view and numbering scheme of 4,4'-bipyridinium 1,1,2,3,3-pentacyanopropenide. Selected bond lengths (Å) and angles (°): C(3)–C(8) 1.494(8), C(13)–C(18) 1.478(8), N(1)–C(1) 1.318(8), N(1)–C(5) 1.341(8), N(2)–C(6) 1.331(8), N(2)–C(10) 1.346(8), N(3)–C(11) 1.336(8), N(3)–C(15) 1.335(8), N(4)–C(16) 1.332(8), N(4)–C(20) 1.344(9); C(1)–N(1)–C(5) 120.9(5), C(6)–N(2)–C(10) 118.0(5), C(11)–N(3)–C(15) 120.8(5), C(16)–N(4)–C(20) 117.3(5).

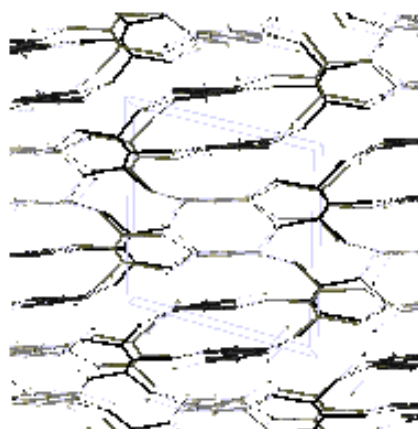


Fig. 2. View along H-bonds. Short C–H...N contacts are shown (dotted), expanded — in black, hanging — in light grey. Coulomb attraction is directed horizontally, aromatic π -stacking of cations — vertically, π -stacking of acyclic anions — from top above the figure plane to below under the figure plane.

Anions are found to have two geometries, planar and spirally distorted, without any explicit difference of the environment. This provokes a question about the geometry of anions and lattice symmetry under pressure and is subject to ab initio calculations.

Both cations [11] and anions [12] are fluorescent. Together with their unusual arrangement, network of C–H...N contacts capable of excitation transfer between layers and π -stacking for exchange between neighboring anions (and cations) with different geometry, the case is very reach for optical studies, especially for those employing polarized irradiation.

Considering the resonance-stabilized [13] nature

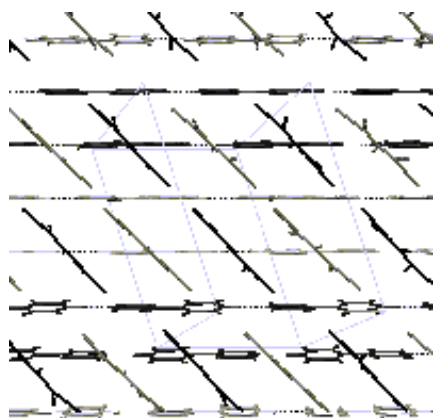


Fig. 3. View normal to layers. H-bonds (dotted) are directed horizontally, aromatic π -stacking of cations — vertically, π -stacking of acyclic anions — from lower left to upper right corner, Coulomb attraction between layers is perpendicular to figure plane. Planar anions are given in grey, distorted — in black.

of H-bonds (invariability of molecular structure to proton transfer), their strength ($d(\text{N}\cdots\text{N}) = 2.73 \text{ \AA}$), parallel directivity and the absence of other movable particles in the structure we suggest that the synchronous intermolecular proton transfer with the loss of inversion centers is possible under application of electric field, moving force being the arousal of strong dipole moment compensating the outer electric field. The effect should show up as an abrupt change in inductivity and the field dependence of hydrogen position should be observable by neutronography or precision X-ray studies.

Finally, both cations and anions are well-known [6] and simple, allowing variety of modifications to be done to achieve such goals of crystal engineering as selective exclusion/inclusion of desired interaction in an already complex system or creation of noncentrosymmetric structure to develop non-linear optics.

РЕЗЮМЕ. Удачная комбинация двух известных тектонов — катиона 4,4'-бипиридиния и аниона 1,1,2,3,3-пентацианопропиленида — демонстрирует многообещающую для исследований и модификаций кристаллическую структуру с четырьмя сильными межмолекулярными взаимодействиями различных типов и направленности (три из которых взаимно ортогональны), а именно: резонансно-стабилизированные водородные связи, ароматический π -стекинг, π -стекинг ациклических систем и кулоновское притяжение, усиленное $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ -

контактами. Более того, в кристалле четыре группы химически эквивалентных водородных связей направлены вдоль одной оси; два аниона имеют разные геометрические параметры в приблизительно одинаковом окружении. Основные кристаллографические параметры: $a=9.767(4)$, $b=13.465(8)$, $c=14.274(7) \text{ \AA}$, $\alpha=97.67(4)$, $\beta=107.89(3)^\circ$, $\gamma=108.19(4)^\circ$, $V=1642(2) \text{ \AA}^3$, пространственная группа $P \bar{1}$ (N 2).

РЕЗЮМЕ. Вдале поєднання двох відомих тектонів — катіону 4,4'-біпіридинію та аніону 1,1,2,3,3-пентаціанпропіленіду — демонструє багатообіцяючу для досліджень та модифікацій кристалічну структуру з чотирма сильними міжмолекулярними взаємодіями різних типів та направленості (три з яких ортогональні), а саме: резонансно-стабілізовані водневі зв'язки, ароматичний π -стекинг, π -стекинг ациклических систем та кулонівське притягання, посилене $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ -контактами. Більше того, у кристалічному стані чотири групи хімічно еквівалентних водневих зв'язків направлені вздовж однієї осі; два аніони мають різні геометричні параметри у приблизно однаковому оточенні. Основні кристаллографічні параметри: $a=9.767(4)$, $b=13.465(8)$, $c=14.274(7) \text{ \AA}$, $\alpha=97.67(4)$, $\beta=107.89(3)^\circ$, $\gamma=108.19(4)^\circ$, $V=1642(2) \text{ \AA}^3$, просторова група $P \bar{1}$ (N 2).

1. Monk P.M.S. The Viologens: physicochemical properties, synthesis, and applications of the salts of 4,4'-bipyridine. -New-York: John Wiley & Sons, 1998 (and ref. therein).
2. Kamogawa H., Suzuki T. // J. Chem. Soc. Chem. Com. -1985. -P. 525.
3. Hirose T. et al. // J. Solid State Chem. -2002. -168, № 2. -P. 535—546.
4. Kawata S. et al. // Cryst. Eng. Comm. -2002. -4. -P. 496.
5. Reetz M.T., Hoger S., Harms K. // Angew. Chem., Int.Ed. -1994. -33, № 2. -P. 181—183.
6. Middleton W.J., Little E.L., Coffman D.D., Engelhardt V.A. // J. Amer. Chem. Soc. -1958. -80, № 11. -P. 2795—2806.
7. Merrifield R.E., Phillips W.D. // Ibid. -1958. -80, № 11. -P. 2778—2782.
8. Kaminskii V.A., Slabko O.Y., Kachanov A.V., Buhvet-skii B.V. // Tetr. Lett. -2003. -44, № 1. -P. 139—140.
9. North A.C.T., Phillips D.C., Mathews F.S. // Acta Crystallogr. (A). -1968. -24, № 2. -P. 351—359.
10. Watkin D.J., Prout C.K., Carruthers J.R., Betteridge P.W. CRYSTALS, Issue 10, Chemical Crystallography Laboratory, Univ. of Oxford, 1996.
11. Isoda Y., Kawai H., Muta S., Nagamura T. // J. Photochem. Photobiol. A. -1996. -97, № 3. -P. 113—120.
12. Mazur U., Hipps K.W. // J. Phys. Chem. -1983. -87, № 23. -P. 4641—4647.
13. Bertolasi V., Gilly P., Ferretti V., Gilly G. // Acta Cryst. -1995. -B51. -P. 1004—1015.

Сучасні проблеми неорганічної нанохімії і технології

(Об'єднана сесія наукових рад НАН України з проблем „Неорганічна хімія” та „Електрохімія”)

28 вересня—2 жовтня 2009 року за ініціативою академіка С.В.Волкова (Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України) на базі Національного технічного університету „ХПІ” проведена виїзна сесія наукових рад за тематикою „Сучасні проблеми неорганічної нанохімії і технології” у форматі дискусійних круглих столів.

Серед учасників, а їх зібралось більше п'ятидесяти, представники Національної академії наук та вищої школи України — академіки С.В.Волков, А.Г.Білоус, В.Г.Кошечко, член-кореспондент НАН України А.О.Омельчук, ректор Національного технічного університету „ХПІ” професор Л.Л.Товажнянський, 23 доктори хімічних і технічних наук з різних регіонів і міст України (Києва, Харкова, Дніпропетровська, Донецька, Одеси, Сімферополя, Ужгорода, Чернівців), кандидати наук і молоді науковці з академічних установ і університетів.

Сьогодні нанонаука і заснована на її результатах нанотехнологія — один із самих передових напрямків сучасного природознавства, де значна роль належить нанохімії, що досліджує синтез, структуру, властивості та реакційну здатність частинок і сформованих із них ансамблів, які принаймні в одному вимірі мають розмір 1—100 нм. При такому маленькому розмірі інгредієнтів речовини здобувають унікальні властивості. Найбільший інтерес представляють частинки розміром в один або кілька нанометрів. Основна проблема нанохімії — з'ясувати, як впливає розмір частинок, що беруть участь у реакції, на їх хімічну активність. Нанотехнологію, в свою чергу, розглядають як процес створення і використання матеріалів нанорозмірного масштабу на рівні груп атомів, молекул і надмолекулярних структур.

У вступному слові С.В.Волков представив свій погляд на фактори, які визначають функціональні властивості нано- і мікроструктурованих матеріалів, серед яких не тільки розмір, але й розмірність, квантово-розмірні ефекти, ступінь впорядкування (наноструктури, „текстури”), функціональні властивості (магнітні, електричні, оптичні та інші). Висвітлив взаємозв'язок між нанотехнологіями і суспільством — наукові, соціальні і тех-

нічні аспекти, де саме очікується найбільший вплив нанотехнологій на розвиток суспільства (ВПК, енергетика, електроніка, охорона здоров'я). Відмітив необхідність комплексного підходу досліджень наноматеріалів, навів перелік сучасних наукових методів аналізу, будови і властивостей. Ознайомив присутніх з монографією С.В.Волкова, Є.П.Ковальчука, В.М.Огенка, О.В.Решетняка „Нанохімія. Наносистеми. Наноматеріали”, яка нещодавно вийшла з друку, а також з програмою курсу лекцій „Фундаментальные основы нанотехнологий” та „Современные проблемы нанотехнологии” під редакцією академіка РАН Ю.Д.Третьякова.

День перший. *Аналіз стану та сучасні проблеми нанохімії, а саме: синтез, вивчення структур, властивостей, методів характеристики та стабілізації одержаних наноутворень.* Ведучі — академік С.В.Волков, професор Л.Л.Товажнянський.

Своє бачення розвитку нанонауки і нанотехнологій запропонував Л.Л.Товажнянський, відкриваючи перший стіл. Він надав досить повну картину сучасних досліджень у сфері „нано”, зробив акценти на інтегровальному характері нанонауки та рівні розвитку нанотехнологій у світі, навів об'єми фінансування і ринку у цій сфері, які безперервно зростають. Нанонаука і нанотехнології є національними пріоритетами США, Японії, Німеччини і ряду інших країн. Серед напрямків, що інтенсивно розвиваються у світі в останні роки, можна відмітити: дослідження з синтезу наноутворень, метою яких є зменшення розмірів часток до 1—3 нм; управління процесом самоорганізації наночастинок шляхом зміни температури та рН середовища; отримання наночастинок різних форм — сферичних, у вигляді кілець, трубок, поясів, голок, пустотілих сфер і т.п., гібридних частинок, що включають неорганічні та органічні сполуки; створення мікроскопічного устаткування різного призначення. Л.Л.Товажнянський охарактеризував стан розвитку нанотехнологій в Росії та Україні. Незважаючи на невеликі обсяги фінансування, досягнення українських учених доволі значущі. Так, в НТУ „ХПІ” досліджують структури і властивості вуглецевих плівок, одержаних з пучка прискорених йонів C_{60} (фулеренів); синтезують ба-

гатошарові та напівпровідникові наноструктури, створюють наноплівкові датчики, матеріали для термоелектричного перетворення енергії, нанокаталізатори, керамічні вироби на основі нанопорошків, сенсори тощо.

Професор В.В.Приседський (Донецький національний технічний університет) та В.М.Погібко (НТЦ “Реактивелектрон”) ознайомили аудиторію з тонкощами синтезу нанодисперсних порошків SrTiO_3 з впливом умов термічного розкладання прекурсорів на наноструктурні характеристики титанату стронцію. Досліджуючи механізм термічної деструкції оксалатних прекурсорів титанату стронцію, виявили, що проміжний продукт термолізу діоксалатометатитанат стронцію розкладається за двома паралельними ланцюжками перетворень. Встановили, що для забезпечення протікання реакцій термічного розкладання прекурсорів в оптимальному напрямку синтезу необхідно проводити в високоградієнтних температурних полях. Така технологія дозволяє одержувати однофазні нанодисперсні порошки SrTiO_3 при температурі 900 °С, що на 300 °С нижче, ніж у звичайно застосовуваній технології.

Своїми міркуваннями щодо особливостей структури і динаміки молекулярних та йон-молекулярних систем в нанооб’ємах поділився к.х.н. О.М.Калугін (ХНУ ім. В.Н.Каразіна). Практичне застосування молекулярних та йон-молекулярних рідин, як правило, засноване на специфічній поведінці вказаних флюїдів в обмежених об’ємах, що задаються наноматеріалами, зокрема вуглецевими нанотрубками (ВНТ). З метою подальшого прогресу у практичному застосуванні подібних систем виконано систематичне дослідження впливу внутрішнього діаметру ВНТ на мікроструктуру та динаміку ацетонітрилу, метанолу, диметилсульфоксиду та розчинів Et_4NBF_4 в ацетонітрилі всередині ВНТ за допомогою молекулярно-динамічного моделювання. Зроблена спроба застосувати аналітичні моделі для прогнозування коефіцієнта самодифузії частинок флюїдів всередині ВНТ.

Не залишились осторонь обговорюваної тематики і дослідники координаційних сполук з Таврійського національного університету ім. В.І.Вернадського. Професор В.Ф.Шульгін зробив огляд досліджень, присвячених синтезу та вивченню структури і властивостей нанорозмірних біядерних комплексів міді, координаційні поліедри яких поєднані ароматичним спейсером. Синтезовані сполуки досліджено із залученням методів елемент-

ного і термогравіметричного аналізів, а також ІЧ-спектроскопії поглинання. Будову комплексів встановлено за даними рентгеноструктурного аналізу.

У рамках проблематики столу професор Л.П.Щербак (Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича) зробила акцент на синтезі і фізико-хімічних властивостях наночастинок халькогенідів кадмію, благородних металів та оксидів заліза. На обговорення були винесені результати досліджень впливу умов синтезу (температура, концентрація прекурсорів, природа стабілізатора тощо) на оптичні властивості та структуру наночастинок халькогенідів кадмію (CdS , CdSe , CdTe). Розглянуто також методи одержання наночастинок Ag , Au , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , які розробляються на кафедрі неорганічної хімії ЧНУ.

Учасники круглого столу обговорили виступ професора В.О.Черановського (ХНУ ім. В.Н.Каразіна), в якому йшлося про теоретичне моделювання наноманетиків на основі сполук перехідних металів. Завдяки аналітичному та числовому дослідженням енергетичного спектру та спінового впорядкування в основному стані декорованої прямокутної спінової ґратки, що згорнута у циліндр, автором запропонована модель “феромангнітної нанотрубки”, розглянута можливість синтезу відповідного наноструктурованого магнетика на основі біметалічних комплексів перехідних металів.

День другий. *Фізико-неорганічні та електрохімічні аспекти вирішення задач нанохімії для енергетики і екології, медицини і біології, створення багатифункціональних композитних матеріалів.* Ведучі — академік В.Г.Кошечко, член-кореспондент А.О.Омельчук).

У вступному слові В.Г.Кошечко відзначив, що нанохімія належить до числа наук, які надзвичайно швидко розвиваються. Нанохімія і нанотехнологія дозволяють створювати матеріали для самих різних галузей застосування (пристрої для електроніки, високочутливі і селективні сенсори, захисні наномасштабні плівки тощо). Широкого розвитку набули нанодослідження в області електрохімії, каталізу, колоїдних систем, біології, фармакології та медицини, особливо синтезу нанобіоматеріалів і лікарських препаратів, але, на жаль, мало вивчається шкідливий вплив останніх на людину, а він, безумовно, є. Обсяги фінансування нанодосліджень в Україні надто обмежені, проте досягнення українських учених доволі значущі. Були наведені приклади досліджень співробітників Інституту фізичної хімії НАН України з указаної тематики.

Другий стіл розпочався обговоренням проблеми створення матеріалів з прогнозованими функціональними властивостями, рівень яких може бути зумовлений нанорозмірними структурними елементами. Увага дослідників д.х.н. М.Д.Сахненка, д.т.н. М.В.Ведь (НТУ "ХПІ", Харків) та д.т.н. І.М.Зіня (ФМІ ім. Г.В. Карпенка, Львів) була зосереджена на електрохімічних аспектах синтезу багатофункціональних наноструктурних матеріалів і покриттів. З огляду на накопичений науковцями досвід з визначення взаємозв'язку між елементами логічного ланцюга склад—структура—властивості—галузі застосування вирішення такої проблеми вбачається у широкому використанні досягнень електрохімії. Було проаналізовано гіпотези та наукові підходи до формування таких наноструктурованих електрохімічних систем, як наноламінати і біологічно сприятливі покриття для імплантантів, складні інтерметалідні системи та способи гомогенізації їх поверхні, а також інші нагальні аспекти нанотехнологій.

Про досягнення і деякі труднощі, які виникли під час досліджень, розповів професор М.Д.Кошель (УДХТУ та ТРАНСМАГ, Дніпропетровськ). При розробці нанохімічних технологій для паливних елементів були синтезовані нові каталітичні матеріали на основі платини, модифіковані полісилосановими шарами, які досліджені на водневому електроді паливного елемента з твердофазним полімерним електролітом. Отримані електрохімічні осади свинцю, модифіковані оксидом силіцію з електроліту з домішками аеросилу, мають підвищений питомий електричний опір. Метою дослідження було одержання нанокомпозитних осадів на основі свинцю з властивостями ізолятора.

Далі увагою учасників столу заволодів професор В.Ф.Зінченко (ФХІ ім. О.В.Богатського НАН України), який займається синтезом нанодисперсних матеріалів на основі апатитів з метою подальшого їх використання в якості біосумісних речовин і сорбентів. Були висвітлені термодинамічні аспекти взаємодії вихідних речовин між собою та з сольовими розтопами як середовищем для синтезу апатитів. Наведено результати термогравіметричного та рентгенівського фазового аналізів синтезованих зразків. Показана можливість застосування апатитів як сорбентів йонів Eu (II) з сольових розтопів, а також важких металів з водних розчинів. Нанодисперсні матеріали на основі апатитів, модифіковані йонами Ag, є перспективними

для застосування у медицині.

Розкрити можливості біологічної активності кластерних комплексів ренію (III) вдалося професору О.В.Штеменку з колегами (УДХТУ). Однією з проблем, пов'язаних з введенням комплексних сполук ренію (III) в біологічні об'єкти, є нестійкість деяких з них до гідролітичних процесів і дії ферментів в організмі, що потенційно може знизити їх ефективність. Завдяки отриманню ліпосом з різними структурними типами комплексних сполук диренію (III) збільшена ефективність лікарських форм і показано, що ці з'єднання взаємодіють з основним компонентом лецитин-фосфатидилхоліном. Отримані наноліпосоми і наночастинки (розміром від 100 нм) комплексних сполук диренію (III), а також змішані наночастинки системи Re—Pt були використані в ряді біологічних експериментів і показали хороші результати. В усіх випадках система змішаних ліпосом Re—Pt була кращою.

Насичена киснем вода в контакт з мінералами служить реакційним середовищем для редокс-перетворень у природних умовах. Тому механізм провідності в гідратованих шарах наноструктур з розмірами порожнин від 20 до 100 нм, що містять кисень, і перенесення заряду в такій системі є ключовими при вивченні редокс-процесів утворення активних окислювачів і розробці наукових підходів до інтенсифікації процесів самоочищення природних водоймищ. Про ці дослідження доповіла детально розповіла к.х.н. К.Д.Першина (ТНУ ім. В.І.Вернадського). Інтерпретація одержаних даних визвала жваву дискусію і критичні зауваження.

День третій. *Технології та перспективи використання наноматеріалів — сенсорні системи, мембранні матеріали, джерела струму, фотоперетворювачі, кераміка тощо.* Ведучий — академік А.Г.Білоус.

Нанотехнології дозволяють створювати нові речовини з унікальними властивостями і застосовувати їх майже в усіх сферах діяльності людини — від електроніки та енергоресурсів до лікарських препаратів. У найближчі роки очікується вдосконалення методів отримання електроенергії з використанням поновлюваних джерел. Безпечні атомні електростанції, ефективні сонячні батареї, використання енергії моря і вітру — ось що нас чекає в майбутньому. Але для цього потрібні абсолютно нові матеріали, які вже сьогодні створюються вченими завдяки нанотехнологіям.

Професор Е.В.Панов (ІЗНХ НАНУ) запро-

понував учасникам столу дискусійну тему про можливість методу синтезу в розплавлених солях оксидних і вуглецевих сполук з метою одержання електродних матеріалів з прогнозованими функціональними властивостями. Були представлені експериментальні дані з синтезу в нітратних розплавах, допованих *d*- і *s*-металами нанокристалічних фаз оксидів Sn, Mn, і синтезу в хлоридних і карбонатних розплавах нанокристалічного вуглецю, а також процеси у нітратному розплаві, що приводять до зміни розміру зерна часток $\text{SnO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$ та $\text{MnO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$, типу і концентрації поверхневих дефектів (домішкових і структурних), адсорбційної і каталітичної активності поверхні цих оксидів. Розглянуто модель поверхні оксидних наночастинок Sn і Mn та її зв'язок з електронними процесами на поверхні наночастинок. Наведено кілька механізмів формування шаблонів нановуглецю: відновлення кисневих сполук вуглецю, хлорування та розкладання карбідів металів, диспропорціонування інтеркаляційних сполук графіту з лужними металами, а також приклади функціонального використання отриманих електродних матеріалів як неруйнівних анодів, електродів хімічних сенсорів, перезаряджуваних джерел струму, іоністорів. Інформація визвала інтерес, але в повному об'ємі дискусії, на жаль, не сталося.

Актуальне питання створення конструкційної кераміки було обговорено на прикладі синтезу наночастинок та нановолокон безкисневих сполук у матрицях вуглеграфітових і нітридкремнієвих матеріалів, яким займаються професор Г.Д.Семченко і співробітники з НТУ „ХПІ”. Зокрема, розглянуто синтез при низьких температурах наночастинок $\beta\text{-SiC}$ і $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, оксинітриду кремнію в процесі механоактивації порошків тугоплавких сполук при їх модифікуванні алкоксидом кремнію і термообробці гелів; синтез нановолокон з використанням в якості джерела вуглецю атомарного вуглецю, графіту, вуглецевих волокон і нанотрубок для самолікування дефектів структурних вуглеграфітових матеріалів. Йшлося також про створення тріщиностійкої конструкційної кераміки на основі SiC і Si_3N_4 шляхом самоармування їх структури наночастинами і нановолокнами $\beta\text{-SiC}$ і $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ в процесі гарячого пресування і спікання литих виробів.

Синтезом нових термоелектричних матеріалів із застосуванням нанотехнологій плідно займаються вчені Ужгородського національного університету (професори Є.Ю.Переш., І.Є.Барчій, к.х.н.

М.Ю.Сабов). На розгляд аудиторії були представлені фізичні, хімічні та технологічні аспекти одержання наноматеріалів та покращення їх властивостей. Вказано на перспективність використання наноматеріалів на основі складних халькогенідів талію та елементів IV, V груп Періодичної системи в якості термоелементів. Досягнення високих показників термоелектричної добротності напівпровідникових елементів базується на високих значеннях електропровідності, термо-е.р.с. та низькій теплопровідності. Одним із засобів зниження теплопровідності є зменшення фононної складової, яке може бути досягнуто саме використанням нанорозмірних матеріалів.

Дефіцит природних та енергетичних ресурсів стає все більшим, тому роботи, які направлені на розробку нетрадиційних методів отримання електроенергії, є дуже актуальними. Саме в цьому ключі дослідження з впливу наноструктурування поверхні напівпровідників на їх фоточутливість і процеси добування та акумулювання "сонячного водню" професора Г.Я.Колбасова (ІЗНХ НАНУ). Були розглянуті методи одержання напівпровідникових і металевих квантових точок і напівпровідникових наногетероструктур на поверхні електродів на основі сполук типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ і ряду оксидів металів; результати вивчення фоточутливості і рекомбінаційних процесів на наноструктурованих електродах; механізм формування електродного потенціалу та фотопотенціалу в електрохімічних системах на основі наноструктурованих електродів.

Електрохімічне конструювання каталітичних систем шляхом іммобілізації в об'єм і на поверхню поліаніліну (ПАН) нанорозмірних частинок паладію розглядається як метод створення ефективних електрокаталізаторів у ряді процесів і для використання у водневих сенсорах. Такими дослідженнями плідно займаються в НТУ „ХПІ” професор Б.І.Байрачний і к.х.н. Л.В.Ляшок. Ними вивчено механізм процесу електроосадження, характеристики ПАН як середовища осадження металу, що залежать від багатьох чинників і впливають на розподіл наночастинок металу в полімерній матриці. Досліджено вплив умов одержання Pd —ПАН-систем на їх електрокаталітичні властивості в реакції окиснення HCOOH . Використання системи Pd —ПАН дозволяє створити потенціометричні або амперометричні датчики для детектування водню. Крім того, завдяки електрохромному ефекту, що характерно для різних форм полі-

аніліну, можливе створення фотометричних і кондуктометричних датчиків.

Учасники сесії були ознайомлені з роботою „Технологічні основи виробництва йоду та його особливо чистих солей як основи наноматеріалів для функціональної кераміки та сенсорних систем”, що висунута на здобуття державної премії України. Від колективу авторів з різних організацій доповідь зробив д.х.н. В.Л. Чергинець (Інститут сцинтиляційних матеріалів НАНУ). Було заслухано також чотири доповіді за матеріалами докторських дисертацій: Ю.К.Пірського і Ю.С.Дзязько (ІЗНХ НАНУ), В.І.Булавина (НТУ „ХПІ”), І.П.Прица (УжНУ). Докторантам було задано багато питань і зроблено ряд цінних зауважень, які мають бути враховані до подання робіт на захист.

Загальна дискусія. Мета спільної сесії наукових рад, яку ставили перед собою організатори заходу, полягала у живому неформальному спілкуванні „за круглим столом” усіх учасників, в обговоренні нових ідей і проблем неорганічної на노хімії і технології, налагодженні нових контактів і співпраці.

Підсумовуючи роботу сесії, академік В.Г.Кошечко відмітив не тільки її високий науковий потенціал, але й ефективність вибраної форми зустрічей. У виступах, що були заслухані, перетинались проблеми „нано” неорганічної, фізичної хі-

мії, електрохімії. Вони в достатній мірі відобразили палітру заданої тематики і викликали жваві дискусії на засіданнях і поза ними. Попри численні цікаві дослідження і синтез нових наносполук, на жаль, ми поки що мало маємо „проривних” властивостей. Доброю традицією стало заслуховувати докторські дисертації. Було висловлено побажання залучати до таких зустрічей інші наукові ради академії, наприклад, з проблем хімічної кінетики і будови, фізичної хімії, екології та ін. „Мені було цікаво”, — такий підсумок від зустрічі у В.Г.Кошечка.

На думку академіка С.В.Волкова, формат зустрічі у вигляді круглих столів проявився ще не повною мірою. Мало хто з присутніх висловлював свої думки відносно перспектив розвитку окремих напрямів на노хімії в цілому, а виступи стосувались більш конкретних результатів, одержаних у своїх наукових колективах чи групах, подекуди нагадуючи звіт за виконану роботу. Наукові ради будуть продовжувати роботу по координації, підтримці пріоритетних напрямів досліджень, сприяти підвищенню рівня наукових робіт, співробітництву між науковцями академічних інститутів та вищої школи. Наступну сесію заплановано провести у 2010 році.

Учасники сесії виразили щиру подяку ректору НТУ „ХПІ” Л.Л.Товажнянському і його співробітникам за чітку організацію роботи сесії.

Л. Коваль, Т. Глушак

Содержание тома

Александров В.Д., Соболев О.В., Самойлова Е.Э., Щетковская Н.В., Постников В.А. Синтез кристаллов пентагидрата тиосульфата натрия из водных растворов	4, 85
Алемасова А.С., Мещанинова Н.В., Луговой К.С., Кудрявцев Р.Ю. Испарение соединений свинца (II) и кадмия (II) из концентратов в полужакрытом и открытом электротермических атомизаторах	4, 113
Алиева Р.А., Пашаев Ф.Г., Гасанов А.Г., Махмудов К.Т. Квантово-химические расчеты таутомерных форм 3-(2-гидрокси-3,5-дисульфобензилазо)пентан-2,4-диона и его комплексобразование с медью (II) в присутствии катионных поверхностно-активных веществ	10, 123
Апостолова Р.Д., Тронь А.В., Баскевич А.С., Шембель Е.М. Электролитические сульфиды железа, модифицированные твердым электролитом, в макете литиевого аккумулятора с жидким электролитом	8, 113
Баклан В.Ю., Колесникова И.П., Уминский М.В., Макодей Ф.В., Колесников А.В. Углеродные нанотрубки как катализаторы электровосстановления кислорода	4, 99
Баран Б.А., Бубликова Г.Т., Хрящевский В.М. Влияние электрического поля на кинетику окислительно-восстановительных реакций и процессов гидролиза	6, 94
Белос А.Г. Некоторые тенденции развития функциональных материалов на основе сложных оксидных систем	7, 3
Белявина Н.Н., Тимошенко М.В., Титов Ю.А., Маркив В.Я., Слободяник Н.С. Изотермическое окисление соединений и фаз системы Y—Cu—Ga	12, 77
Белявина Н.Н., Тимошенко М.В., Титов Ю.А., Маркив В.Я., Слободяник Н.С. Кристаллическая структура богатых медью фаз системы Y—Cu—Ga	9, 67
Берсирова О.Л., Кублановский В.С. Функциональные свойства электролитических осадков серебра в зависимости от условий осаждения и шероховатости поверхности	8, 109
Бойчук Т.М., Стружко В.Л., Орлик С.Н. Влияние состава и кислотности поверхности Fe-, Co-содержащих катализаторов на основе цеолитов и ZrO ₂ на разложение и восстановление оксида азота (I)	11, 35
Бондарь В.В., Захарова О.И., Высоцкий Ю.Б., Тюпало Н.Ф. Квантово-химическая трактовка возможности образования биядерного аквакомплекса в водных растворах серной кислоты	10, 90
Боштан А.А., Нечипорук В.В., Ткач В.В., Ткачук М.М. Поведение электрохимических систем со специфической сорбционной компонентой	6, 105
Боштан А.А., Юзькова В.Д., Ткачук М.М., Ткач В.В. Общие причины возникновения автоколебаний в процессе электровосстановления металлов в условиях пассивации	5, 28
Братенко М.К., Грозав А.М., Тащук К.Г., Вовк М.В. Синтез производных 3-[[4-(пиразолил)-метил]-2-фениламино-1,3-тиазолидина]	8, 119
Брицун В.Н., Лозинский М.О. Региоселективность циклоконденсаций N-арил-3-оксобутантиоамидов с азотсодержащими 1,3-динуклеофилами	7, 62
Брицун В.Н., Русанов Э.Б., Чернега А.Н., Шишкин О.В., Лозинский М.О. Необычная конформация N,N'-ди(1-алкил-5-бензоил-2-оксо-3-этоксикарбонил)-1,2-диаминоэтана: данные РСА и квантово-химических расчетов	6, 113
Бувайло А.И., Олексенко Л.П., Максимович Н.П., Матушко И.П. Сравнение сенсорных свойств наноразмерных оксидных материалов, полученных с помощью золь-гель метода и метода соосаждения	8, 104
Будзинская В.Л., Ищенко С.С., Лебедев Е.В. Органо-неорганические композиты на основе модифицированного аминокислотой силиката натрия и изоцианатного олигомера	3, 62
Булавин В.И., Вьюнник И.Н. О механизме сольватации ионов и радиусах сольватированных ионов галогеноводородов в n-спиртах	2, 91
Буряк Н.И. Синтез, строение сольваток комплексов Pd (II) и их низкотемпературное восстановление до наночастиц	11, 18
Бычко И.Б., Калишин Е.Ю., Стрижак П.Е. Синтез наночастиц железа контролируемого размера	10, 94

* Полужирным шрифтом обозначен номер журнала.

Верховлюк А.М., Беспалый А.А., Науменко М.И., Стародуб Н.П., Нога А.П. Поверхностные дефекты изделий из серебра	2,	112
Волков С.В., Фокина З.А., Пехнюк В.И., Янко О.Г., Харькова Л.Б., Демченко П.Ю., Аксельруд Л.Г., Гладышевский Р.Е. Синтез и строение новых халькогенбромидов осмия	7,	15
Вьюнов О.И., Товстолыткин А.И., Янчевский О.З. Компенсация заряда при замещениях марганца в манганите лантана	4,	91
Гавриленко О.Н., Вьюнов О.И. Синтез и исследование перспективных материалов для твердотельных литиевых источников тока	3,	39
Герасимчук А.И., Железнова Л.И., Мазуренко Е.А. Синтез и квантово-химическое исследование комплексобразования биметаллических комплексов Al (III), Cr (III), Fe (III) с ацетилацетоном и уксусной кислотой	1,	9
Гладышевский Евгений и Львовская кристаллохимическая школа (к 85-летию со дня рождения)	5,	65
Гончарук В.В., Орехова Е.А., Маляренко В.В. Кластерная структура тяжелой, обычной и легкой воды	6,	71
Горбачук Н.П., Кириенко С.Н., Сидорко В.Р., Обушенко И.М. Термодинамические характеристики Er_5Ge_3 при низких температурах	9,	42
Гресь Е.В., Головань С.В., Лебедев Е.В., Матюшов В.Ф. Акрилатные дисперсии серебра и композиционные полимерные материалы на их основе	1,	63
Гресь Е.В., Лебедев Е.В., Климчук Д.О., Матюшов В.Ф., Головань С.В. Композиты на основе акрилатных сополимеров и частиц серебра	5,	55
Дзязько Ю.С., Белякова Л.А. Влияние функциональных групп кремнеземов на электропроводность	10,	77
Дзязько Ю.С., Василюк С.Л. Влияние наноразмерного ионпроводящего наполнителя на зарядселективные свойства неорганических композиционных макропористых мембран	5,	16
Джюк В.Е., Горлова А.А., Маханькова В.Г., Чеботько Г.К., Савицкая А.Н., Кокосей В.Н. Каталитическая активность разнометаллических комплексов $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ с этилендиамином в реакции разложения пероксида водорода	12,	96
Джюк В.Е., Задерко А.Н., Грищенко Л.Н., Чернявская Т.В., Яцимирский В.К. Катализаторы дегидратации изопропилового спирта на основе хлорированного активированного угля	11,	43
Дурилин Д.А., Овчар О.В., Белоус А.Г. Многофазные системы на основе титанатов и силикатов магния как основа для новых СВЧ-диэлектриков	8,	88
Дяченко В.Д., Ткачев Р.П., Дяченко О.Д. 2-(4-Фенилтиазол-2-ил)тиоацетамид в синтезе функциональнозамещенных 2-меркаптопиридинов	6,	118
Желтвай И.И., Антонович В.П., Желтвай О.И. О форме градуировочных графиков при фотометрическом определении лигандов в виде комплексных соединений	1,	53
Журавлев И.З., Рандаревич Л.С., Стрелко В.В., Патриляк Н.М., Шапошникова Т.А. Структурно-сорбционные свойства термически модифицированных слоистых двойных гидроксидов $\text{Mg}-\text{Fe}$ (III)	1,	23
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 $\text{Ni}-\text{Mn}-\text{Fe}-\text{O}$	3,	33
Зинченко В.Ф., Еремин О.Г., Тимухин Е.В. Взаимодействие, состав и оптические свойства фаз в системах $\text{LnF}_3-\text{Ln}'\text{F}_3$ ($\text{Ln}-\text{Sm}, \text{Eu}$; $\text{Ln}'-\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$)	9,	18
Зинченко В.Ф., Тарасенко С.А., Нечипоренко А.В., Магунов И.Р., Витюкова Е.О. Структурные особенности кальциевых апатитов, синтезированных в солевых расплавах	8,	100
Иваненко О.П., Компаниченко Н.М., Омельчук А.А., Рудковская Л.М., Зинченко В.Ф. Взаимодействие тетрафторида циркония с нестехиометрическими фторидами лантаноидов (самария, европия, туллия и иттербия)	8,	83
Ищенко Е.В., Беда А.А., Джюк В.Е., Сидорчук В.В., Яцимирский В.К. Активированный уголь, модифицированный малеиновым ангидридом, как носитель для оксидных катализаторов окисления CO	5,	23
Калугин В.Д., Бешенцева О.А. Анализ кинетических и энергетических факторов при восстановлении металлов в гидродинамическом режиме	1,	33

Капинус Е.И., Викторова Т.И., Халявко Т.А. Механизм и кинетика фотокаталитической деструкции ДДТ на оксидных титансодержащих катализаторах	12, 102
Кисленко В.Н., Олейник Л.П., Курта О.С. Влияние природы карбоксилсодержащего полимера и ионов металла на стойкость пленки в водных растворах солей	9, 61
Клепо В.В., Рябов С.В., Керча Ю.Ю., Осташко В.В., Лаптий С.В., Василькевич О.А., Слисенко В.И. Исследование процессов комплексообразования солей металлов в растворах циклодекстринов	5, 50
Книга О.П., Ивлева Т.Н., Николаевский А.Н., Филиппенко Т.А., Хижан Е.И. Окисление фенольных соединений в водных дисперсиях	10, 102
Ковальчук Е.П., Решетняк О.В., Перевозник О.Б. Химическое взаимодействие солей арендиона с металлами	11, 10
Козин Л.Ф., Волков С.В., Гончаренко С.Г., Ткач С.В., Данильцев Б.И. Кинетика и механизм коррозионного растворения в воде активированного висмутом алюминия	11, 3
Козин Л.Ф., Гайдин А.В. Закономерности перенапряжения катодного выделения водорода на жидком галлиевом электроде в щелочном фторидно-трилонатном электролите	2, 99
Козин Л.Ф., Машкова Н.В. Кинетика и механизм выделения водорода на никелевом электроде, модифицированном сплавом никель—вольфрам	10, 106
Козин Л.Ф., Машкова Н.В. Кинетика и механизм выделения водорода на никелевом катоде, модифицированном сплавом никель—молибден, в щелочном растворе	11, 48
Колбасов Г.Я., Огненко В.М., Русецкий И.А., Набока О.В., Слободянюк И.А. Фотоэлектрохимические свойства пленок GaAs и CdSe, модифицированных фуллеритами	3, 53
Колесник В.В., Орлик В.Н., Олейник С.Ю., Россоха А.В. Термодинамический анализ процессов образования фуранов	10, 99
Коровякко А.А., Провальская Т.В., Халавко Ю.Б., Копач О.В., Зониксен К. Влияние условий синтеза и дополнительной обработки на морфологию наночастиц серебра	12, 82
Костенко Е.Е. Сорбционно-спектрофотометрическое определение Fe (III) с хромазуолом S	4, 107
Костенко Л.С., Зайцев В.Н. Кремнеземы, функционализированные производными аминокислот	10, 83
Кость С.С., Русакова Н.В., Мустафина А.Р., Коровин Ю.В. Спектрально-люминесцентные свойства комплексов неодима и иттербия с <i>n</i> -сульфатотиакаликс[4]ареном	2, 75
Кравченко В.В., Попов А.Ф., Луцюк А.Ф., Котенко А.А. Механизм реакций арилсульфонил-аммониевых солей с третичными аминами и N-оксидами аминов	3, 59
Кравчик К.В., Пашкова Е.В., Вьюнов О.И., Белоус А.Г. Структурные особенности кубических твердых растворов системы ZrO_2 — Y_2O_3 — Fe_2O_3	6, 71
Крамаренко А.В., Овчар О.В., Белоус А.Г. Влияние нестехиометрии на структуру и свойства сложных ниобатов $M^{2+}Nb_2O_6$, где M^{2+} — кобальт, цинк	5, 6
Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П. Электровосстановление бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II) на палладиевом электроде	7, 56
Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренькая Н.В. Спектрофотометрическое и pH-потенциометрическое определение констант устойчивости глицинатных комплексов палладия (II)	9, 50
Куличенко С.А., Старова В.С., Щербина М.Г., Дорожук В.А. Фазообразование в растворах додецилсульфата натрия в присутствии алифатических и ароматических спиртов	5, 39
Кушнир В.М., Кушнир О.В., Вовк М.В. Синтез и ростстимулирующее действие хлоридов 4-арил-5-этоксикарбонил-6-трифенилфосфониометил-3,4-дегидропиримидин-2(1H)-онов	12, 111
Лампека Р.Д., Павлова С.В., Фрицкий И.О., Искендеров Т.С., Скопенко В.В. Анионные комплексы меди (II) с оксимами пирувиламино кислот	9, 13
Лозинский М.О., Борисевич А.Н., Бригун В.Н. Тионитриты: синтез, структура и химические свойства	3, 3
Луцишин Ю.Я., Токайчук Я.О., Гладышевский Р.Е., Черни Р., Каличук Я.М. Кристаллическая структура соединения $Sm_2O_3Al_{15}$	5, 10
Малаховская Т.А., Глух О.С., Сабов М.Ю., Барчий И.Е., Переш Е.Ю. Термоэлектрические свойства монокристаллов соединений $Tl_4SnS_4(Se_4)$ и $Tl_2SnS_3(Se_3)$	5, 25
Малаховская Т.А., Сабов М.Ю., Барчий И.Е., Переш Е.Ю. Фазовые равновесия в системе Tl_2Se — $SnSe$, получение и свойства монокристаллов соединения Tl_4SnSe_3	2, 89
Мальшева Т.Л., Головань С.В. Структурообразование в смесях поливинилхлорид—полиуретановый эластомер	11, 63

Мальцева Т.В., Куделко Е.О., Яценко Т.В., Беляков В.Н. Влияние кислотно-основных свойств аморфных оксигидратов на адсорбцию и подвижность адсорбированных катионов Cu (II), Cd (II), Pb (II)	3, 28
Мирная Т.А., Асаула В.М., Яремчук Г.Г., Пономаренко А.А., Волков С.В. Синтез полупроводниковых наночастиц CdS в термотропной ионной жидкокристаллической среде и их оптические свойства	5, 3
Мирная Т.А., Токменко И.И., Яремчук Г.Г., Пономаренко А.А. Синтез, строение и некоторые свойства изовалерата 3d-переходных металлов	1, 16
Мирная Т.А., Токменко И.И., Яремчук Г.Г., Пономаренко А.А. Фазовая диаграмма и оптические свойства в системе $Li_2Co-C_7H_{15}COO$	7, 40
Мищук Д.А., Вьюнов О.И., Белоус А.Г. Микроструктура и релаксационные свойства гетерозамещенных сложных ниобатов $(Sr,Ba,Na)Nb_2O_6$	7, 45
Моренко В.В., Лыгина Е.С., Марченко В.И., Белый А.В. Фазообразование в системе $Y_2O_3-Fe_2O_3-(BaO_3-BaO-BaF_2)$	8, 98
Невинский В.А., Гребенников В.Н., Позгорелая Л.М., Манорик П.А., Шульженко А.В. Исследование строения и сорбционных свойств комплексов Cu (II) с хитозаном методом пьезокварцевого микровзвешивания	11, 23
Недилько С.А., Зенькович О.Г., Зеленько М.А., Шафорост Ю.А. Фазообразование ВТНП-соединений состава $LnBa_2Cu_3O_{7\pm\delta}$	7, 49
Недилько С.А., Фесич И.В., Дзязько А.Г., Дрозд В.А., Багинский И.Л. Проводящие свойства замещенных кобальтатов в системе $Li-La-Ba-Co-O$	3, 24
Нефедов В.Г., Куприн В.П. Влияние природы и состава растворов на формирование газовой фазы при электролизе воды	4, 101
Никитин С.О., Воловненко Т.А., Паламарчук Г.В., Шишкин О.В., Лампека Р.Д. Координационные соединения 3d-металлов с 1-(3-толуил)-2-амино-3-бензтиазолил-4(5H)-кетопирролом	8, 75
Осташко В.В., Рябов С.В., Кобылинский С.М., Лаптий С.В., Керча Ю.Ю., Кобылинская В.И., Шаламай А.С. Инкапсулирование молекул-"гостей" в полости β -циклодекстрина	9, 57
Пашинник В.Е., Козел В.Н., Шермолевич Ю.Г. Взаимодействие арил- и бензтиазолил-2-трифторсульфуранов с N-триметилсилилизоцианатом	7, 67
Петко К.И. 3(5)-метил-5(3)-алкокси-N-диформетил- и N-2H-полифторэтилипразолы	2, 11
Писарева Н.Е., Зуй М.Ф., Писарев Е.А., Зайцев В.Н. Микроволновая минерализация при анализе пищевых продуктов на содержание иода по реакции Сендела-Кольтофа	1, 58
Покуца А.П., Пристанский Р.Е., Копилец В.И., Мюзарт Ж. Влияние конкурентных реакций продолжения цепи на селективность промотированного глиоксалем окисления циклогексана	6, 97
Полторах Д.В., Гутов А.В., Русанов Э.Б., Чернега А.Н. 4,4'-Бипиридиний 1,1,2,3,3-пентацианопропиленид — новый удобный конструкционный блок для кристаллической инженерии	12, 114
Правда А.А., Радченкова А.П., Ларин В.И. Влияние комплексобразования на электроосаждение меди из растворов азотнокислой соли	6, 101
Прокопьев Е.В., Горичок И.В., Писклинец У.М. Константы равновесия квазихимических реакций дефектообразования в CdTe	6, 77
Пищеничный Р.Н., Бугаенко В.В., Омельчук А.А. Растворимость оксидов металлов в расплаве $NaF-ZrF_4$	9, 28
Риндич Н.А., Лявинец А.С. Ацилирование трет-бутилгидропероксида бензоилхлоридом в средах с высокой основностью	8, 123
Рождественская Л.М., Пальчик А.В., Беляков В.Н. Ионселективные свойства нанокомпозиционных мембран на основе фосфорнитрилхлоридов, модифицированных солями многовалентных металлов	8, 93
Русакова Н.В., Снурикова О.В., Семенишин М.М., Коровин Ю.В. Спектрально-люминесцентные свойства ионных ассоциатов на основе мезо-тетра-(N-метил-3-пиридил)-порфирина итербия и тетрасульфонатотиакаликс[4]-арена	8, 79
Рябов С.В., Бойко В.В., Бортницкий В.И., Дмитриева Т.В., Кобрин Л.В., Керча Ю.Ю. Масс-спектрометрическое исследование полученных в водной среде комплексов включения силилированного производного с органическими соединениями	11, 58

<i>Савельев Ю.В., Ахранович Е.Р., Веселов В.Я., Робота Л.П., Усенко А.А.</i> Газотранспортные свойства полиуретанов с (макро)гетероциклическими фрагментами в основной цепи	4, 118
<i>Савицкий Д.П., Макаров А.С., Загородний В.А., Кобитович О.М.</i> Структурно-реологические свойства высококонцентрированных гидросуспензий угля в присутствии магневых сульфолигнинных и моносахаридов	6, 85
<i>Савчук А.В., Бурак Н.И., Кочетова С.А., Туманова Н.Х.</i> Комплексообразование ионов родия в растворе на основе карбамида в электрохимических процессах	5, 35
<i>Савченко Д.А., Копилевич В.А., Войтенко Л.В., Слободяник Н.С., Жияк И.Д., Скрыль Н.А.</i> Синтез и термические преобразования гидратированного аммиачного комплекса меди (II)—цинка—кадмия	4, 80
<i>Сейфуллина И.И., Марчишко Е.Э., Миначева Л.Х., Песарозло А.Г., Сергиенко В.С.</i> Синтез, структура и перспективы применения новых координационных соединений германия (IV) с гидроксикарбоновыми кислотами	1, 3
<i>Семко Л.С., Горбик П.П., Дубровин И.В., Сиренко Е.Г., Абрамов Н.В., Усов Д.Г., Оранская Е.И.</i> Получение и исследование слоистых нанокомпозитов магнетит—диоксид кремния	1, 37
<i>Серов В.Г., Гомза Ю.П., Литвяков В.И., Робота Л.П., Савельев Ю.В.</i> Изучение структурных особенностей новых органо-неорганических гибридных наноматериалов с использованием рентгенографических методов	3, 66
<i>Серов В.Г., Литвяков В.И., Робота Л.П., Савельев Ю.В.</i> Влияние состава межузловой цепи на систему водородных связей в органо-неорганических гибридах, содержащих мочевиные и уретановые группы	5, 60
<i>Сессия: Современные проблемы неорганической нанохимии и технологии (объединенная сессия научных советов НАН Украины по проблемам "Неорганическая химия" и "Электрохимия")</i>	12, 117
<i>Симонов Ю.А., Павловский В.И., Гданец М., Чумаков Ю.М., Андронати С.А.</i> Кристаллическая и молекулярная структура гидазепама	3, 56
<i>Смирнова И.В., Шелепенко В.В., Попович З.П.</i> Зависимость анионной адсорбции дитизона от pH фонового электролита	2, 95
<i>Смола С.С., Русакова Н.В., Марчишко Е.Э., Сейфуллина И.И., Коровин Ю.В.</i> Спектроскопические свойства гетероядерных Ln (III)—Ge (IV) комплексов с этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной и диэтилентриамин-N,N,N',N''-пентауксусной кислотами	4, 75
<i>Смола С.С., Русакова Н.В., Марчишко Е.Э., Юданова И.В., Кузьмин В.Е., Сейфуллина И.И., Коровин Ю.В.</i> Влияние координационного окружения на 4f-люминесцентные свойства гетероядерных Tb (III)—Ge (IV) комплексов	7, 34
<i>Сокольский Г.В., Иванова Н.Д., Иванов С.В., Болдырев Е.И.</i> Фазовые превращения оксидно-марганцевой системы в продуктах анодного электросинтеза из фторидных электролитов в присутствии ионов лития	10, 115
<i>Соловьев В.В., Черненко Л.А.</i> Моделирование влияния катионного состава расплава на структурные особенности электрохимически активных частиц	1, 47
<i>Солопан С.А., Вьюнов О.И., Белоус А.Г.</i> Синтез, строение и электрофизические свойства многослойных композиционных структур на основе $Ba_{1-x}Y_xTiO_3$ и $(La,Sr)MnO_3$	1, 19
<i>Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Никителова Е.М., Викарчук В.М., Цыба Н.Н., Петренко Т.П., Алексеев Н.А.</i> Синтез и исследование новых комбинированных материалов на основе модифицированного угля и природных оксидов	11, 29
<i>Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Петренко Т.П., Сыч Н.В., Викарчук В.М., Цыба Н.Н., Трофименко С.И.</i> Структурно-сорбционные свойства углеродно-минеральных комбинированных сорбентов	9, 33
<i>Стадник О.А., Иванова Н.Д., Болдырев Е.И., Железнова Е.И.</i> Состав электрохимически синтезированных оксидных соединений молибдена	11, 55
<i>Стезержанский Э.А., Гурьянова-Доскоц И.А., Омельчук А.А.</i> Катодное восстановление тиосульфатных комплексов серебра из водно-диметилформамидного раствора	9, 46
<i>Стезержанский Э.А., Гурьянова-Доскоц И.А., Омельчук А.А.</i> Кинетика электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра	3, 49
<i>Стезержанский Э.А., Гурьянова-Доскоц И.А., Омельчук А.А.</i> Электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра при избытке лиганда	1, 43
<i>Тарасевич Ю.И.</i> Кластеры в адсорбционных слоях и на поверхности твердых тел	9, 3
<i>Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В., Жукова А.И.</i> Исследование энергетической неоднородности поверхности модифицированных слоистых алюмосиликатов с жесткой структурной ячейкой	10, 72

Ткаленко Д.А., Омельчук А.А., Вишневская Ю.П., Компаниченко Н.М. Комплексообразующие реагенты аналитической химии как ингибиторы коррозии металлов	7,	52
Трифонов М.Ю., Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И. Исследование бинарных смесей поверхностно-активных веществ различной природы	1,	28
Трофимчук А.К., Латаева А.В., Чуенко А.В. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение свинца в высокоминерализованных водах	10,	120
Трунова Е.К., Шовкова А.В., Бонь В.В., Гудима А.О. Исследование комплексообразования в системе Zn (II)—оксизилилдендифосфоновая кислота	12,	71
Турунок О.Ч., Дяченко Е.В., Гранчак В.М., Кучий С.Я. Кинетика азобной фотополимеризации акриламида в водной среде в присутствии олеофильных фотоинициаторов	4,	123
Усубалиев Б.Т., Ганбаров Д.М., Томуева А.Ш. Синтез и структурно-химические исследования клатратных соединений терефталатов меди (II) и кадмия (II)	2,	85
Хоменко Д.Н., Дорожук Р.А., Лампека Р.Д. Синтез и строение координационных соединений палладия с этиловым эфиром 5-(пиридил)-1,2,4-триазол- α -илуксусной кислоты	7,	30
Цымбалюк В.В., Волощук А.Г., Кобаса И.М. Влияние термической обработки на сорбционные свойства базальтового туфа	12,	85
Цымбалюк К.К., Деньга Ю.М., Антонович В.П. Определение полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях Черного моря методом хромато-масс-спектрометрии	5,	45
Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Хомутова М.Н. Особенности комплексообразования в редокс-системе церий (IV)—4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 в растворах и ее аналитические формы	12,	106
Чернюк О.М., Толмачева В.С., Вовк М.В. 2-замещенные 8,9-циклоалкилтиено[3,2- <i>e</i>][1,2,4]-триазоло[1,5- <i>c</i>]-пиримидин-5(6 <i>H</i>)-оны	6,	121
Шендрик А.Н., Каниболоцкая Л.В., Одарюк И.Д., Безнос В.В. Окисление фенольных антиоксидантов кислородом в водных средах	12,	90
Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И., Огниченко Л.Н., Кузьмин В.Е. Квантово-химическое обоснование образования хелатов Ge (IV) с пиридинойгидразонами ароматических альдегидов	3,	19
Шульгин В.Ф., Зуб В.Я., Ларин Г.М. Особенности строения и спектры ЭПР биядерных комплексов меди (II) с ацилгидразонами предельных дикарбоновых кислот	7,	19
Шумик В.В., Мельниченко Н.В., Цымбал И.Ф., Толмачева В.С., Вовк М.В. Синтез 5-трифлуорометилзамещенных 5,6-дигидро-7 <i>H</i> -[1,2,4]триазоло[5,1- <i>b</i>][1,3,5]тиадиазин-7-онов	2,	123
Ягупольский Лев Моисеевич	6,	127
Яновская Э.С., Дадашев А.Д., Тертых В.А. Комплексообразование катионов переходных металлов с полигексаметиленгуанидинхлоридом, химически закрепленным на поверхности силикагеля	2,	79
Янчевский О.З., Вьюнов О.И., Коваленко Л.Л., Мирошниченко А.П. Синтез и свойства твердых растворов $(1-x-y)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-y\text{BaTiO}_3$	9,	23
Яцимирский В.К., Герасева В.Г., Безуглая Т.Н., Диок В.Е. Окисление аскорбиновой кислоты молекулярным кислородом в присутствии гетеробиметаллических комплексов меди	3,	43
Яцимирский В.К., Ищенко Е.В., Гайдай С.В., Диок В.Е., Карташова Т.В. Оксидные Cu—Co—Fe катализаторы, нанесенные на КАУ, в реакции окисления СО	6,	91
Яценко Л.Н., Шумский В.Ф., Гетманчук И.П., Тодосийчук Т.Т. Реологические закономерности процесса гелеобразования при отверждении эпоксиуретанового олигомера	1,	67