

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 4

Том 74
апрель
2008

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- КИСЛЕНКО В.М., ОЛІЙНИК Л.П. Формування частинок оксиду міді у водному розчині полівінілпіролідону 67
- ШАПОВАЛОВ С.А., ДОБРІЯН М.О., САХНО Т.В., КИСЕЛЬОВА Я.С. Йонна асоціація катіона пі-
націанолу у водних розчинах у присутності аніонних поверхнево-активних речовин 71
- ГОРБАЧУК М.П., СИДОРКО В.Р., КУЛІКОВ Л.М., КИРІЄНКО С.М., ОБУШЕНКО І.М., ШАТСЬКИХ С.К.
Термодинамічні характеристики $\text{HoGe}_{1.5}$ в інтервалі температур 51.54—1837 К 76
- РАКИТСЬКА Т.Л., КЮСЕ Т.О., ВОЛКОВА В.Я. Адсорбційні властивості базальтового туфу і ката-
літична активність закріплених на ньому ацидокомплексів Pd (II) і Cu (II) в реакції окиснення
монооксиду вуглецю 80
- ЩЕНКО О.В., ДЯЧЕНКО А.Г., ЯЦИМИРСЬКИЙ А.В., ГАЙДАЙ С.В., ШКОДА Т.М., ОРАНЬСКА О.І.
 SiO_2 як носій для оксидних каталізаторів Cu—Co—Fe реакції окиснення CO 85

Електрохімія

- ЯРЕМЧУК Г.Г., МИРНА Т.А., ВОЛКОВ С.В., БОРДЮГ А.Б., КЛІМУШЕВА Г.В. Електрохімічні та елек-
трооптичні характеристики дикарбоксетил 4,4'-дипіридилій дихлориду в ліотропній рідкокри-
сталічній матриці 88
- КОЗІН Л.Х., МАШКОВА Н.В., МАНІЛЕВИЧ Ф.Д. Кінетичні закономірності та перенапряга виді-
лення водню на марганцевому катоді 91
- ЛУТ О.А., БІЛИЙ О.В. Електроокиснення амінокислот на платиновому електроді в лужних
розчинах 97
- ЗАХАРОВ І.І., БОНДАР В.В., ЗАХАРОВА О.І., ТЮПАЛО М.Ф. Розрахунок окиснювально-відновних
потенціалів аквакомплексів металів змінної валентності 101

Органічна хімія

- ДАВИДЕНКО І.Г., СЛОМИНСЬКИЙ Ю.Л., КАЧКОВСЬКИЙ А.Д., ТОЛМАЧОВ А.І. Поліметинові барв-
ники — похідні 7,8-дигідробензо[cd]фуоро[2,3-f]індолу 105
- ШУТЬ Д.М., КУДИНОВА М.О., КУРДЮКОВ В.В., КАЧКОВСЬКИЙ О.Д., ТОЛМАЧОВ О.І. Солітонні, де-
локалізовані, локальні рівні та електронні переходи в катіонах поліметинових барвників 113
- ЗЕЙНАЛОВА Л.Б., АЗИМОВА Р.К., МІРЗОЄВ В.Г., АБАСОВ С.І., АЗІЗОВ А.Г., РАСУЛОВ Ч.К. Цикло-
алкілювання фенолу метилцикленами в присутності фосфорної кислоти 119
- ЖИЗНЕВСЬКИЙ В.М., ГУМЕНЕЦЬКИЙ В.В., МАКАРЧУК І.І., МАЦЬКІВ О.О. Окиснення спиртів си-
вушної олії 122
- Правила для авторів 127

Содержание

Неорганическая и физическая химия

КИСЛЕНКО В.Н., ОЛИЙНЫК Л.П. Формирование частиц оксида меди в водном растворе поливинилпирролидона	67
ШАПОВАЛОВ С.А., ДОБРЯН М.А., САХНО Т.В., КИСЕЛЕВА Я.С. Ионная ассоциация катиона пинацианола в водных растворах в присутствии анионных поверхностно-активных веществ	71
ГОРБАЧУК Н.П., СИДОРКО В.Р., КУЛИКОВ Л.М., КИРИЕНКО С.Н., ОБУШЕНКО И.М., ШАТСКИХ С.К. Термодинамические характеристики $\text{HoGe}_{1.5}$ в интервале температур 51.54—1837 К	76
РАКИТСКАЯ Т.Л., КИОСЕ Т.А., ВОЛКОВА В.Я. Адсорбционные свойства базальтового туфа и каталитическая активность закрепленных на нем ацидокомплексов Pd (II) и Cu (II) в реакции окисления монооксида углерода	80
ИЩЕНКО Е.В., ДЯЧЕНКО А.Г., ЯЦИМИРСЬКИЙ А.В., ГАЙДАЙ С.В., ШКОДА Т.М., ОРАНСКАЯ Е.И. SiO_2 как носитель для оксидных катализаторов Cu—Co—Fe реакции окисления CO	85

Электрохимия

ЯРЕМЧУК Г.Г., МИРНАЯ Т.А., ВОЛКОВ С.В., БОРДЮГ А.Б., КЛИМУШЕВА Г.В. Электрохимические и электрооптические характеристики дикарбоксиэтил 4,4'-дипиридилий дихлорида в лиотропной жидкокристаллической матрице	88
КОЗИН Л.Ф., МАШКОВА Н.В., МАНИЛЕВИЧ Ф.Д. Кинетические закономерности и перенапряжение выделения водорода на марганцевом катоде	91
ЛУТ Е.А., БИЛЫЙ О.В. Электроокисление аминокислот на платиновом электроде в щелочных растворах	97
ЗАХАРОВ И.И., БОНДАР В.В., ЗАХАРОВА О.И., ТЮПАЛО М.Ф. Расчет окислительно-восстановительных потенциалов аквакомплексов металлов переменной валентности	101

Органическая химия

ДАВИДЕНКО И.Г., СЛОМИНСКИЙ Ю.Л., КАЧКОВСКИЙ А.Д., ТОЛМАЧЕВ А.И. Полиметиновые красители — производные 7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]индола	105
ШУТЬ Д.М., КУДИНОВА М.А., КУРДЮКОВ В.В., КАЧКОВСКИЙ А.Д., ТОЛМАЧЕВ А.И. Солитонные, делокализованные, локальные уровни и электронные переходы в катионах полиметиновых красителей	113
ЗЕЙНАЛОВА Л.Б., АЗИМОВА Р.К., МИРЗОЕВ В.Г., АБАСОВ С.И., АЗИЗОВ А.Г., РАСУЛОВ Ч.К. Циклоалкилирование фенола метилцикленами в присутствии фосфорной кислоты	119
ЖИЗНЕВСКИЙ В.М., ГУМЕНЕЦКИЙ В.В., МАКАРЧУК И.И., МАЦЬКИВ О.О. Окисление спиртов свищенного масла	122
Правила для авторов	127

Contents № 4

Inorganic and Physical Chemistry

KISLENKO V.N., OLJNYK L.P. Formation of the particles of copper oxide in water solution of polyvinylpyrrolidone	67
SHAPOVALOV S.A., DOBRIYAN M.A., SAKHNO T.V., KISELIOVA Y.S. Ionic association of cation of pinacyanol in the presence of anionic surfactants in aqueous solutions	71
GORBACHUK N.P., SIDORKO V.R., KYLIKOV L.M., KIRIYENKO S.N., OBUSHENKO I.M., SHATSKIKH S.K. Thermodynamic characteristics of $\text{HoGe}_{1.5}$ in temperature range 51.54—1837 K	76
RAKITSKAYA T.L., KYOSE T.A., VOLKOVA V.Ya. Adsorption properties of basalt tuff and catalytic activity of Pd (II) and Cu (II) acidocomplexes supported on it in the reaction of carbon monoxide oxidation	80
ISCHENKO O.V., DYACHENKO A.G., YATSIMIRSKY A.V., GAYDAY S.V., SHKODA T.M., ORANSKAYA Ye.I. SiO_2 as carrier for oxide Co–Cu–Fe catalysts in oxidation	85

Electrochemistry

YAREMCHUK G.G., MIRNAYA T.A., VOLKOV S.V., BORDYUG A.B., KLIMUSHEVA G.V. Electrochemical and electrooptical characteristics of bicarboxyethyl 4,4'-bipyridilium dichloride in lyotropic liquid crystalline matrix	88
KOZIN L.F., MASHKOVA N.V., MANILEVYCH F.D. Kinetic regularities and hydrogen evolution over-voltage at manganese cathode	91
LUT Ye.A., BILYI O.V. Electro-oxidation of amino acids at the platinum electrode in alkaline solutions	97
ZAHAROV I.I., BONDAR V.V., ZAHAROVA O.I., TJUPALO M.F. Calculation of oxidation-reduction potentials of aqua-complexes of transition metals	101

Organic Chemistry

DAVIDENKO I.G., SLOMINSKII Yu.L., KACHKOVSKII A.D., TOLMACHEV A.I. Polymethine dyes — 7,8-dihydrobenzo[cd]furo[2,3-f]indole	105
SHUT' D.M., KUDINOVA M.O., KURDYUKOV V.V., KACHKOVSKY O.D., TOLMACHEV O.I. Solitonic, delocalized, local levels and electron transitions in cations of polymethine dyes	113
ZEYNALOVA L.B., AZIMOVA R.K., MIRZOYEV V.G., ABASOV S.I., AZIZOV A.G., RASULOV Ch.Kh. Cycloalkylation of phenol with methylcyclens in the presence of phosphor-containing catalyst	119
ZHYZNEVSKII V.M., GUMENETSKII V.V., MAKARCHUK I.I., MATSKIV O.O. Oxidation of alcohols obtained from grain oils	122

Regulation for authors	127
----------------------------------	-----

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

УДК 541.12

В.Н. Кисленко, Л.П. Олийнык

ФОРМИРОВАНИЕ ЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Исследовано влияние начальной концентрации поливинилпирролидона, соли меди и pH на размер частиц оксида меди. Показано, что стабилизация частиц оксида меди в растворе поливинилпирролидона обусловлена структурообразованием полимера в водном растворе. Процесс образования частиц оксида меди протекает через стадии гидролиза аквакомплекса иона меди с образованием гидроксокомплексов различного состава, полимеризации гидроксокомплексов с образованием полиионов, которые агрегируют, формируя первичные частицы. Скорости этих процессов соизмеримы и преобладание одной из них зависит от начальной концентрации реагентов и pH среды. На размер частиц оксида меди практически не влияет исходная концентрация поливинилпирролидона, а зависимости радиуса частиц от pH среды и начальной концентрации соли меди в системе имеют экстремальный характер.

Исследование механизма образования и свойств частиц оксидов металлов, полученных из водорастворимых солей в растворах полимеров, обусловлено их широким использованием в электронике [1, 2] и при катализе гетерогенных реакций [3, 4]. Механизм образования частиц оксидов металлов включает бимолекулярные реакции мономерных ионов металлов или их кластеров [5] с образованием частиц критического размера. Скорость образования первичных частиц может быть описана уравнением Аррениуса [6]. Размер частиц оксидов металлов зависит как от исходной концентрации водорастворимых солей металлов, pH среды, так и от природы полимера, который является стабилизатором этих частиц [7]. В ряде случаев наблюдается флокуляция первичных частиц за счет взаимодействия функциональных групп полимера и ионов металла на поверхности частиц с образованием агрегатов больших размеров. Целью данной работы было исследование механизма образования частиц оксида меди из водного раствора сульфата меди при различных начальных концентрациях соли меди, pH среды в растворе неионогенного стабилизатора — поливинилпирролидона.

Для исследований использовали поливинилпирролидон (ПВП) с молекулярной массой $6 \cdot 10^4$ и безводный сульфат меди марки х.ч. Дисперсии гидроксида и оксида меди готовили последовательным прибавлением 1—10 мл 10 %-го раствора сульфата меди к 100 мл 0.2—10 %-го раствора поливинилпирролидона при постоянном пере-

мешивании и 10 %-го раствора гидроксида натрия до необходимого значения pH. Величину pH контролировали с помощью pH-метра pH-643 с точностью до 0.2. При значениях pH, близких к 7, эта величина быстро уменьшалась во времени в течение 3—5 мин, поэтому через 5—10 мин величину pH корректировали раствором щелочи. Из полученной смеси отбирали 2—10 мл пробы, которую при необходимости разбавляли дистиллированной водой в строго определенное количество раз для измерения оптической плотности дисперсии в диапазоне длин волн 315—630 нм на фотокolorиметре-нефелометре ФЭКН-56. Размер частиц рассчитывали по методу Шифрина—Слонома [8, 9]. Измерения pH и оптической плотности проводили через 0.5, 1, 2, 3, 4, 12, 24, 48 ч до тех пор, пока их значения не оставались постоянными в течение 24 ч. Для исследования адсорбции поливинилпирролидона на частицах дисперсии оксида меди измеряли вязкость растворов ПВП при различных значениях концентрации ПВП и pH раствора, взятого для получения дисперсии оксида меди. Также измеряли вязкость и оптическую плотность растворов ПВП над осадком после центрифугирования дисперсии при 8000 с^{-1} в течение 20 мин.

Оптическая плотность растворов ПВП над осадком после центрифугирования оказалась равной нулю, причем прибавление концентрированного раствора аммиака для образования ярко окрашенного комплекса меди изменяла оптическую плотность раствора в пределах погрешности при-

бора. Это свидетельствует об очень низкой концентрации соединений меди в растворе над осадком. Исследование спектров растворов солей меди в видимой области спектра как в присутствии, так и в отсутствие поливинилпирролидона в диапазоне pH от 2 до 5 показало их идентичность, что свидетельствует об отсутствии или очень низкой концентрации комплексов ионов меди с ПВП. Таким образом, частицы оксида меди в данной системе формируются из аквакомплексов и гидроксокомплексов меди. Вязкость исходных растворов ПВП и растворов над осадком после центрифугирования дисперсии оксида меди изменялась в пределах ошибки эксперимента во всем диапазоне исследованных концентраций поливинилпирролидона, что свидетельствует об очень низкой величине адсорбции полимера на частицах дисперсии. В то же время объем осадка, который образуется при свободной седиментации частиц оксида меди, в растворе ПВП значительно больше, чем в воде без полимера при одинаковых pH среды. Следует отметить, что объем осадка частиц дисперсии увеличивается с ростом концентрации ПВП в растворе. Очевидно, это связано со структурной стабилизацией частиц в растворе поливинилпирролидона.

Поскольку образование комплексов ионов меди с поливинилпирролидоном при низких начальных концентрациях соли меди и полимера практически не происходит, формирование частиц оксида меди протекает, очевидно, через стадию образования гидроксокомплексов. Концентрацию гидроксокомплексов меди при различных pH среды можно описать уравнениями:

$$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = [\text{Cu}^{2+}]_0 / (1 + 10^{pK_1}[\text{OH}^-] + 10^{pK_2}[\text{OH}^-]^2 + 10^{pK_3}[\text{OH}^-]^3 + 10^{pK_4}[\text{OH}^-]^4); \quad (1)$$

$$[\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+ = 10^{pK_1}[\text{OH}^-][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}; \quad (2)$$

$$[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4] = 10^{pK_2}[\text{OH}^-]^2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}; \quad (3)$$

$$[\text{Cu}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^- = 10^{pK_3}[\text{OH}^-]^3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}; \quad (4)$$

$$[\text{Cu}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-} = 10^{pK_4}[\text{OH}^-]^4[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}, \quad (5)$$

где $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ — концентрация аквакомплекса меди; $[\text{Cu}^{2+}]_0$ — начальная концентрация ионов меди в растворе; $K_1—K_4$ — константы нестойкости гидроксокомплексов меди с различным количеством гидроксильных групп, приведенные в [10].

Как видно из рис. 1, концентрация комплекса $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ достигает максимума при pH, близком к 7, а затем падает до нуля при pH 10. Максимальная концентрация комплекса $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ наблюдается при pH, близком к 9.

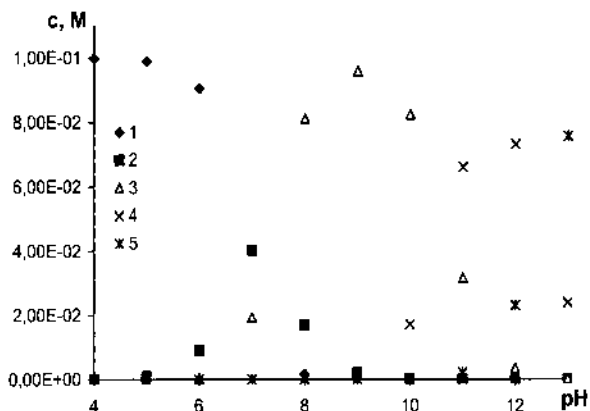


Рис. 1. Зависимость концентрации гидроксокомплексов меди $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (1); $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ (2); $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (3); $[\text{Cu}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ (4) и $[\text{Cu}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ (5) от pH среды при начальной концентрации ионов меди 0,1 моль/л.

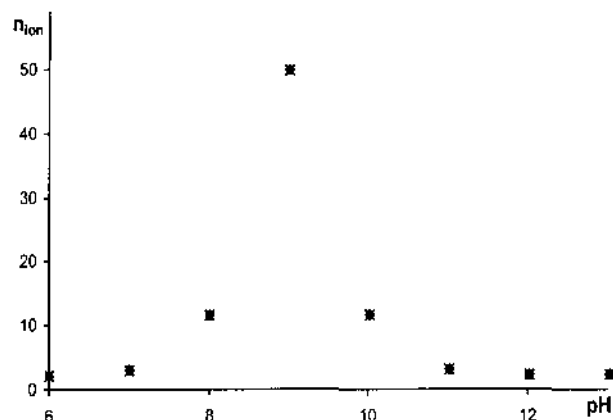


Рис. 2. Зависимость числа ионов меди в полиионе от pH среды при начальной их концентрации 0,1 моль/л.

Дальнейшее увеличение pH приводит к формированию отрицательно заряженных гидроксокомплексов меди, причем при pH около 12 в растворе преобладает комплекс $[\text{Cu}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$. Следует отметить, что данные зависимости соблюдаются в широкой области исходных концентраций ионов меди.

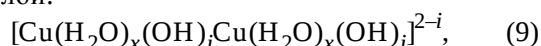
Гидроксокомплексы меди малорастворимы в воде и выпадают из раствора в виде поликомплексов с различным содержанием координированных молекул воды в них, которое в значительной мере зависит от pH среды. Концентрация ионов меди в растворе в равновесии с осадком зависит от степени гидратированности ионов меди в осадке и для гидроксида меди (II) может быть описана выражениями [11]:

$$\lg[\text{Cu}^{2+}] = 9,21 - 2\text{pH}; \quad (6)$$

$$\lg[\text{HCuO}_2^-] = -17.52 + \text{pH}; \quad (7)$$

$$\lg[\text{CuO}_2^{2-}] = -30.67 + 2\text{pH}. \quad (8)$$

Выражения (1)–(8) позволяют рассчитать концентрацию гидроксокомплексов меди, в зависимости от pH среды, как в водном растворе, так и в частицах дисперсии, выпавших из него. Следует учитывать, что на первой стадии образования частиц гидроксида или оксида меди происходит формирование растворимых или малорастворимых полиионов гидроксида меди с общей формулой:



где i и x — количество гидроксильных ионов и молекул воды, входящих в комплекс с данным ионом меди в цепи полииона. Оно может быть разным для различных ионов меди, входящих в цепь полииона.

Количество ионов меди в поликомплексе зависит от его заряда и, соответственно, его растворимости в воде. Полагая, что в середине цепи полииона находятся незаряженные комплексы типа $\text{Cu}(\text{OH})_2$, а на его концах — комплексы меди, несущие заряд $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ или $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$, концентрацию полиионов в системе можно рассчитать по формуле:

$$N_{pi} = ([\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+ + [\text{Cu}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^- + [\text{Cu}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-})/2. \quad (10)$$

Тогда среднее количество ионов меди в одном полиионе соответственно равно:

$$n_{\text{ион}} = [\text{Cu}^{2+}]_0/N_{pi}. \quad (11)$$

Рассчитанное количество ионов меди в одном полиионе, как показывает рис. 2, может достигать 50 при pH, близком 9, независимо от исходной концентрации ионов меди в растворе. Однако растворимость полиионов в воде, очевидно, зависит от отношения заряда полииона к длине его цепи и полиионы с длиной цепи, близкой к 4–5 [12], выпадают из раствора, образуя первичные частицы, в которых заряженные комплексные ионы меди находятся на поверхности частицы, формируя заряд первичной частицы гидроксида меди. Следует отметить, что полиионы агрегируют хаотично, поэтому структура первичных частиц фрактальная и они содержат большое количество не связанных в комплекс молекул воды. Лишь с течением времени ионы меди в первичных частицах перестраиваются, образуя упорядоченные структуры и теряя при этом молекулы воды как связанные в комплекс, так и не связанные. Локальная концентрация заряженных ионов меди на

поверхности частиц гидроксида-оксида меди увеличивается, что способствует их дальнейшему гидролизу и агрегации первичных частиц. При этом размер частиц увеличивается, а pH среды уменьшается в течение 6–72 ч в зависимости от исходной концентрации ионов меди и pH среды (рис. 3).

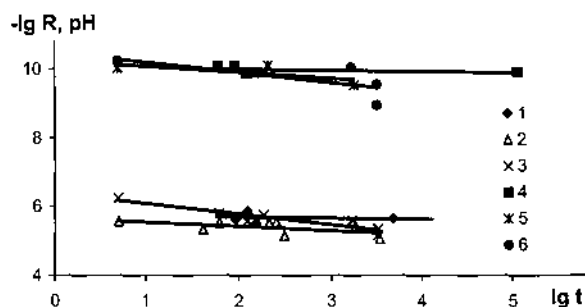


Рис. 3. Изменение во времени логарифма радиуса частиц оксида меди (1–3) и pH среды (4–6) при начальной концентрации сульфата меди 0.022 моль/л и поливинилпирролидона 95 (1, 4), 25 (2, 5) и 10 г/л (3, 6).

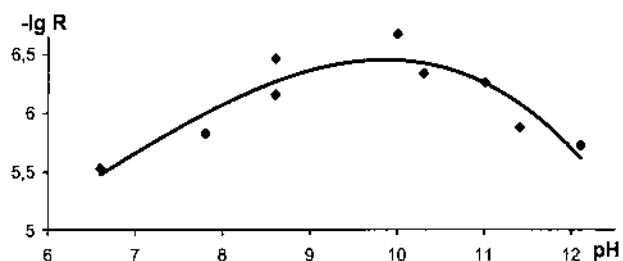


Рис. 4. Влияние pH среды на логарифм радиуса частиц оксида меди при начальной концентрации сульфата меди 0.022 моль/л и поливинилпирролидона 50 г/л.

Радиус сформированных частиц оксида меди практически не зависит от концентрации поливинилпирролидона в растворе, что свидетельствует в пользу высказанного ранее предположения о низкой величине адсорбции полимера на поверхности частиц и их стабилизации за счет структурообразования раствора полимера. При увеличении конечного pH среды радиус частиц оксида меди уменьшается до минимального значения при pH, близком к 10 (рис. 4), а дальнейшее увеличение pH ведет к увеличению среднего радиуса частиц. Это свидетельствует о том, что решающим фактором для формирования частиц оксида меди являются процессы образования полиионов меди из гидроксокомплексов и их агрегации в первичные частицы. Исследование влияния начальной концентрации солей меди в системе на размер частиц оксида меди при постоянной концентрации поливинилпирролидона и начального pH среды пока-

зало (рис. 5), що при увеличении концентрации ионов меди до 0.03 моль/л радиус частиц незначительно увеличивается. Дальнейшее увеличение начальной концентрации ионов меди приводит к снижению радиуса частиц оксида меди. Симбатное изменение pH среды конечной системы и радиуса частиц свидетельствует о параллельном проте-

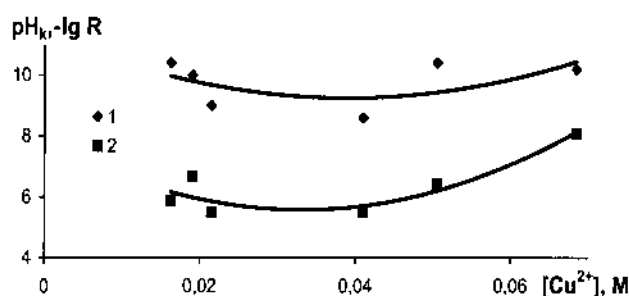


Рис. 5. Зависимость конечного pH среды (1) и логарифма радиуса частиц оксида меди (2) от начальной концентрации сульфата меди в смеси при начальной концентрации поливинилпирролидона 50 г/л.

кании процессов гидролиза ионов меди с формированием полиионов и агрегации последних, что и приводит к образованию частиц оксида меди. Уменьшение начальной концентрации солей меди ведет к снижению концентрации гидроксида натрия в системе, необходимого для достижения заданного начального pH, что соответственно ведет к уменьшению скорости гидролиза аквакомплекса меди. В то же время рост концентрации ионов меди приводит к увеличению концентрации водорастворимых полиионов меди и снижению скорости их агрегации в частицы, а соответственно, и размеров частиц.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив початкової концентрації полівинілпіролідону, солі міді та pH на розмір частинок оксиду міді. Показано, що стабілізація частинок оксиду міді в розчині полівинілпіролідону обумовлена структуроутворенням полімеру в розчині. Процес утворення частинок оксиду міді протікає через стадії гідролізу аквакомплексу йона міді з утворенням гідроксокомплексів різного складу, полімеризації гідроксокомплексів з утворенням поліонів, які агрегують, формуючи первинні частинки. Швидкості цих процесів співроз-

мірні і перевага одного з них залежить від початкової концентрації реагентів та pH середовища. На розмір частинок оксиду міді не впливає початкова концентрація полівинілпіролідону, а залежності радіуса частинок від pH середовища і початкової концентрації солі міді в системі мають екстремальний характер.

SUMMARY. Influence of initial concentration of polyvinylpyrrolidone, copper salt and pH on the size of copper oxide particles was investigated. Stabilization of copper oxide particles in polyvinylpyrrolidone solution is determined by structure formation of water solution of polymer. The process of formation of copper oxide particles proceeds through the stages of hydrolysis of aqua complex of copper ion with formation of hydroxocomplexes with different content of hydroxide groups, polymerization of hydroxocomplexes with polyion formation that aggregate to form primary particles. The rates of these processes are close each other and the preference one of them depends on the initial reagent concentration and medium pH. The size of copper oxide particles does not depend on initial concentration of polyvinylpyrrolidone and the relationships between particle radius and medium pH as well as initial concentration of copper salt in the system have extreme character.

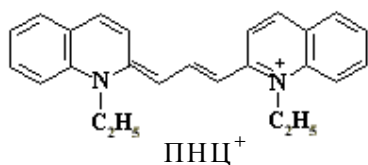
1. Jane S., Biswas P.K. // Mater. Lett. -1997. -32, № 2. -P. 263—268.
2. Fujii M., Hayashi S., Yamamoto K. // J. Appl. Phys. -1998. -83, № 7. -P. 7953—7967.
3. Toshima N., Shiraishi Y. // Encyclopedia of Surface and Colloid Science / Ed. A. Hubbard. -New-York: Marcel Dekker, 2002. -P. 879.
4. Lee K.L., Wolf E.E. // Catal. Lett. -1994. -26, № 2. -P. 297—302.
5. Larson M.A., Garside J. // Chem. Eng. Sci. -1985. -41, № 6. -P. 1285—1292.
6. Mullin J.W. // Crystallization / Ed. G. Butterworth-Heinemann. -Oxford, 1993. -Ch. 5. -P. 172.
7. Kislenko V.N. // J. Colloid Interface Sci. -2004. -275, № 1. -P. 183—190.
8. Воюцкий С.С., Панич Р.М. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии. -М.: Химия, 1974.
9. Нейман Р.Э. Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ. -М.: Высш. шк., 1972.
10. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1971.
11. Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е и др. Справочник химика. -М.: Химия, 1965. -Т. 3.
12. Чалый В.П. Гидроокиси металлов. -Киев: Наук. думка, 1972.

С.А. Шаповалов, М.А. Добриян, Т.В. Сахно, Я.С. Киселева

ИОННАЯ АССОЦИАЦИЯ КАТИОНА ПИНАЦИАНОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Рассмотрены агрегативные свойства пинацианола, а также способность его ионных ассоциатов взаимодействовать с поверхностно-активными веществами (ПАВ). Обсуждена возможность использования ассоциатов пинацианола для количественного определения содержания анионных ПАВ в водном растворе.

Ассоциация между ионами различных классов красителей (разнородная ассоциация, или гетероассоциация) в растворах вызывает существенное изменение светопоглощения и представляет как теоретический, так и практический интерес [1]. Обращает на себя внимание ассоциация в водных системах, поскольку вода является средой, в которой взаимодействующие протолитические и агрегативные формы частиц проявляют уникальные спектрально-люминесцентные свойства [1, 2]. При определенных условиях ассоциат красителя может выполнять функцию аналитического реагента, цветового маркера, биозонда. Это находит применение в решении актуальных проблем в количественном анализе, биохимии, биомедицине, в новых разработках гелеознергетики, оптоэлектроники и других современных технологий [3]. Среди красителей своей способностью к гетероассоциации отличаются полиметиновые красители. Им присущи высокая интенсивность светопоглощения, способность образовывать в растворе устойчивые ионные формы. В их ряду исследователями разных научных направлений на протяжении многих лет пристальное внимание уделено пинацианолу (ПНЦ, однозарядный катион — (1-этил-2-[3-(1-этил-1Н-хинолин-2-илиден)-пропенил]-хинолиний):



Первоначально ПНЦ синтезирован и испытан как стандарт черно-белого фотографического материала еще в начале XX века [4]. Последующие исследования связаны со спектральным изучением свойств ПНЦ в жидких средах различной природы — органических растворителях [5], растворах с добавками солей [6], предмицеллярных и мицеллярных системах [7, 8], фотоэмульсиях [9, 10]. В последние годы этот краситель привлекает внимание ученых, работающих в области физической, физико-орга-

нической, аналитической, биологической химии. В частности, ПНЦ применяется в изучении свойств биополимеров [11], стероидов [12], дендримеров [13], в разработке металлочувствительных голографических сенсоров [14], в исследовании олигомерных поверхностно-активных веществ (ПАВ) [15] и сложных по строению липополисахаридов [16].

Ранее [17-19] установлена возможность взаимодействия катиона ПНЦ (Ct^+) и его структурных аналогов с рядом органических анионов, результатом которого является образование в водных растворах ионных ассоциатов различного стехиометрического состава. Однако склонность ПНЦ к процессам молекулярной ассоциации еще исследована в недостаточной мере и требует дальнейшего изучения. Цель данного сообщения — более детально рассмотреть агрегативные свойства ПНЦ, а также способность его ассоциатов взаимодействовать с ионными ПАВ (в большей мере — с анионными), что может найти практическое применение в разработке новых способов количественного определения ПАВ в растворах.

В опытах использовали хлоридную соль пинацианола (торговая марка Sigma). Квалификация солей и неокрашенных реактивов — х.ч.; их дополнительную очистку не проводили. В достаточной чистоте красителей убеждались спектрофотометрически по известным значениям коэффициента молярного поглощения максимума полосы поглощения (λ_{max}) интенсивно окрашенных протолитических форм. Молекулы красителей считали полностью диссоциированными в водном растворе при всех используемых концентрациях. В качестве ПАВ использовали анионный додецилсульфат натрия (ДДСН) и катионный цетилпиридиний бромид (ЦПБ), которые содержали не менее 98 % основного вещества. Значения pH контролировали с помощью стеклянного электрода. Спектры поглощения измеряли при комнатной температуре непосредственно после приготовления фотометрируемых растворов на спектрофотометрах Hitachi-U 3210 или СФ-46. Погрешность определяемых зна-

чений $\lambda_{\max}$ составляла ± 0.5 нм. Численные значения оптической плотности, положенные в основу расчетов равновесной константы димеризации (β_{20}), проверялись подчинению закону светопоглощения Бугера–Бера. Методика проведения измерений изложена в работах [17, 18, 20].

Агрегативные свойства ПНЦ. В водных растворах ПНЦ в интервале pH 3.5–9.5 преимущественно находится в виде однозарядного катиона (показатель константы диссоциации двухзарядного катиона 3.5 [21]), который существенно протонируется при pH < 2.5 и заметно гидролизует при pH > 10.5. Процессы образования дикатиона или возникновения карбинольной формы сопровождаются нарушением резонансной системы и, как следствие, приводят к обесцвечиванию раствора.

Краситель имеет развитую колебательную структуру. Светопоглощение ПНЦ в воде зависит от собственной концентрации, поскольку краситель подвержен явно выраженной гомоассоциации. При $(4\text{--}8) \cdot 10^{-7}$ моль·л⁻¹ ПНЦ практически находится в мономерной форме, характеризующейся наиболее интенсивной длинноволновой полосой поглощения $\nu_{\max} = 16670$ см⁻¹ ($\lambda_{\max} = 600$ нм, так называемая α -полоса). При более высоких концентрациях ($1 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹) усиливается поглощение полосы с $\nu_{\max} = 18180$ см⁻¹ ($\lambda_{\max} = 550$ нм, β -полоса), что свидетельствует об увеличении доли димеризованных частиц в системе. При концентрациях $1 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ и более в спектре поглощения проявляется полоса с $\nu_{\max} = 19610$ см⁻¹ ($\lambda_{\max} = 510$ нм, γ -полоса), свойственная более агрегированным, чем димер, формам ПНЦ — Н-агрегатам [22].

На рис. 1 показаны спектральные изменения, свойственные гомоассоциации красителя. При увеличении концентрации ПНЦ светопоглощение раствора возрастает на всем спектральном диапазоне (кривые 1–9). Анализ изменений приводит к выводу об опережающем росте интенсивности β -полосы по отношению к α -полосе. Так, у кривых 1–6 преобладает интенсивность α -полосы, а у кривых 8, 9 — β -полосы. Такой ход кривых интерпретируется превращением мономера ПНЦ (Ct^+) в димер (Ct_2^{2+}) [22], при котором интенсивность α -полосы понижается, а β -полосы возрастает. Поскольку для рассмотрения процессов ионной ассоциации агрегация красителя имеет принципиальное значение, нами более детально изучены ее особенности.

Объединение между собой катионов ПНЦ можно представить схемой: мономер $\rightarrow$ димер $\rightarrow \dots \rightarrow$ Н-агрегат (n -мер). Димеризация катиона ПНЦ описывается равновесием $2\text{Ct}^+ \rightleftharpoons \text{Ct}_2^{2+}$ с термодинамической константой $\beta_{20} = a_{\text{Ct}_2} \cdot a_{\text{Ct}^+}^{-2}$, где a_{Ct} и

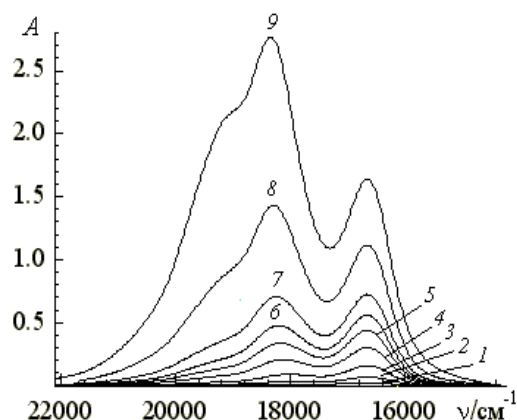


Рис. 1. Светопоглощение водного раствора ПНЦ. Концентрация ПНЦ, моль·л⁻¹: 1 — $5.0 \cdot 10^{-7}$, 2 — $1.0 \cdot 10^{-6}$, 3 — $2.0 \cdot 10^{-6}$, 4 — $4.0 \cdot 10^{-6}$, 5 — $6.0 \cdot 10^{-6}$, 6 — $8.0 \cdot 10^{-6}$, 7 — $1.0 \cdot 10^{-5}$, 8 — $2.0 \cdot 10^{-5}$, 9 — $4.0 \cdot 10^{-5}$. pH 9.2. Раствор сравнения — вода; толщина поглощающего слоя 1.00 см; A — оптическая плотность, отн. ед.; ν — волновое число, см⁻¹.

a_{Ct_2} — активности мономера и димера соответственно (заряды частиц здесь и далее не указаны, размерность константы л·моль⁻¹). В условиях низкой ионной силы раствора (что соответствует условиям спектрофотометрических измерений) можно считать, что a_{Ct} практически равна $[\text{Ct}]$, а a_{Ct_2} соответствует $[\text{Ct}_2]$, тогда $\beta_{20} = [\text{Ct}_2] \cdot [\text{Ct}]^{-2}$, где квадратными скобками обозначены равновесные концентрации (молярная шкала) частиц. Величины $[\text{Ct}]$ и $[\text{Ct}_2]$ определяются с помощью спектрофотометрических данных. При начальных концентрациях (C) красителя $\leq 1 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹ содержанием частиц Ct_n при $n > 2$ можно пренебречь по сравнению с концентрациями мономера и димера, тогда: $C = [\text{Ct}] + 2[\text{Ct}_2]$. Для значения оптической плотности раствора при определенной длине волны (A_λ) в соответствии с принципом аддитивности светопоглощения: $A_\lambda = (\epsilon_{\text{Ct}} \cdot [\text{Ct}] + \epsilon_{\text{Ct}_2} \cdot [\text{Ct}_2]) \cdot l$, где ϵ_{Ct} , ϵ_{Ct_2} — коэффициенты молярного поглощения мономера и димера при выбранной длине волны λ , l — толщина поглощающего слоя, см. Тогда величина константы димеризации $\beta_{20} = (A_\lambda - \epsilon_{\text{Ct}} \cdot C \cdot l) \cdot (\epsilon_{\text{Ct}_2} \cdot l - 2\epsilon_{\text{Ct}} \cdot l) \cdot (C \cdot \epsilon_{\text{Ct}_2} \cdot l - 2A_\lambda)^{-2}$. Если $l = 1$ см, получаем: $\beta_{20} = (A_\lambda - \epsilon_{\text{Ct}} \cdot C) \cdot (\epsilon_{\text{Ct}_2} - 2\epsilon_{\text{Ct}}) \cdot (C \cdot \epsilon_{\text{Ct}_2} - 2A_\lambda)^{-2}$. Способ расчета, заключающийся в решении системы из двух уравнений при неизвестных переменных β_{20} и ϵ_{Ct_2} , для двух серий измерений (по 7 значений концентраций каждая) дал значение $\lg \beta_{20} = 4.79 \pm 0.06$.

Как следует из значения величины β_{20} , димеризация ПНЦ в воде происходит сильнее, чем у ряда других катионных красителей (родамина 6Ж ($\lg \beta_{20} = 3.35 \pm 0.01$), метилового фиолетового ($2.66 \pm$

0.01), сафранина Т (2.41 ± 0.01), метиленового голубого (3.70 ± 0.01) [23], родамина Б (2.98 ± 0.03) [24]). В ряду структурных аналогов по склонности к димеризации ПНЦ уступает лишь некоторым тиакрбоцианиновым красителям (например, константа димеризации 3,3'-диэтилтиатрикарбоцианина достигает $2.4 \cdot 10^5$ [25]).

Как показали квантово-химические расчеты (процедура МОРАС 2000 [26, 27], пространственная оптимизация методом AM1, градиент сходимости двух последовательных итераций — не более 1 кДж/моль; общие принципы их осуществления применительно к структурам красителей и их ионных ассоциатов изложены в [28]), димер St_2^{2+} , в котором этильные радикалы взаимодействующих катионов расположены встречно друг другу (так называемый *транс*-димер, рис. 2), оказывается более энергетически выгодным по сравнению с *цис*-димером (этильные радикалы двух катионов направлены в одну и ту же сторону). В *транс*-димере плоскости катионов практически компланарны (расстояние между выделенными атомами 3.9 Å, угол между отмеченными атомами с вершиной в центре полиметиновой цепи составляет 33.9° , рис. 2), в то время как для *цис*-димера не удается определить какое-либо одно доминирующее строение. В последнем случае возможны несколько геометрически различающихся взаимных расположений двух катионов, характеризующихся, однако, примерно одинаковым значением общей энергии (превышающей таковую для *транс*-димера). Иными словами, энергия “безразлична” к геометрии *цис*-димера, поэтому случай *транс*-димеризации ПНЦ оказывается более предпочтительным. Попутно отметим, что экспериментально

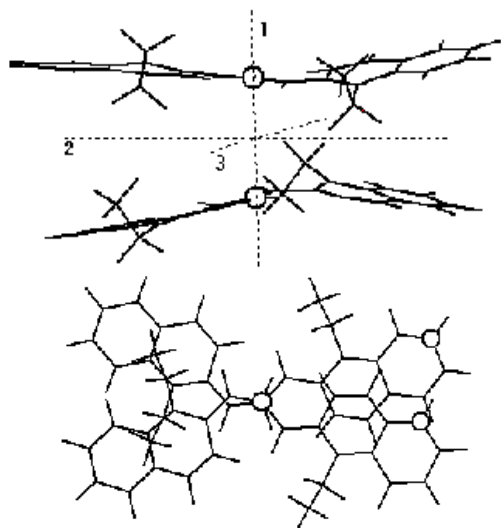


Рис. 2. Расположение катионов ПНЦ в *транс*-димере.

наблюдаемые процессы Н-агрегации ПНЦ в водном растворе можно представить вариантом последовательного (один над другим) *транс*-объединения частиц красителя.

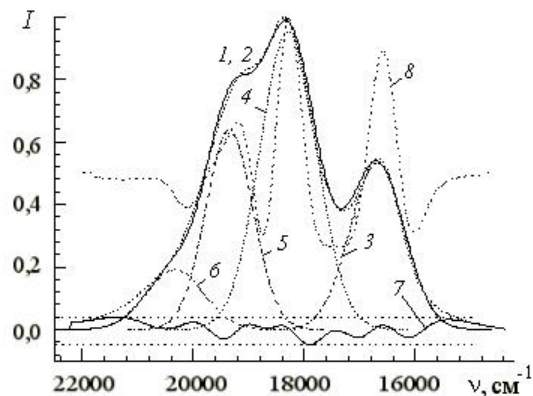


Рис. 3. Нормированный спектр поглощения раствора ПНЦ (концентрация ПНЦ $5.0 \cdot 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$): 1 — экспериментально наблюдаемое светопоглощение; 2 — суммарная кривая полос поглощения 3, 4, 5, 6; 7 — разностная кривая полос 1 и 2; 8 — производная 2-го порядка полосы 1. I — интенсивность светопоглощения, отн. ед.

Агрегаты более высоких порядков не удается наблюдать при высоких концентрациях красителя в водном растворе по причине недостаточной растворимости ПНЦ. Тем не менее сложная форма спектра свидетельствует об их присутствии уже при содержаниях $5 \cdot 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$. По нашим данным, полученным деконволюцией нормированного спектра (модель деконволюции — равнополосный гауссиан, нахождение расположения максимумов с помощью производной 2-го порядка), кривая светопоглощения ПНЦ состоит из четырех перекрывающихся полос (рис. 3). Правомочность деконволюции на 4 полосы также подтверждается практическим совпадением экспериментально фиксируемой формы спектра (кривая 1) с суммарным контуром (2) кривой светопоглощения. О последнем также свидетельствует узкий коридор разности их интенсивностей (кривая 7) — от -0.039 до $+0.032$ ед. Характеристики полос поглощения нормированного спектра приведены в таблице (полосы I, II, III, IV соответствуют кривым 3—6 на рис. 3). Из данных таблицы следует, что при указанной концентрации ПНЦ в растворе заметно содержание более агрегированных, чем димер, частиц. Так, на долю полос III и IV приходится примерно треть общего светопоглощения ПНЦ, в то время как поглощение α -полосы составляет только $\approx 23\%$. Полученные нами данные дополняют наблюдения авторов работ [21, 22].

Характеристики полос поглощения нормированного спектра ПНЦ (концентрация $5 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹)

Характеристика	Полоса				
	I	II	III	IV	Суммарная
$\nu_{\max}$, см ⁻¹	16680	18280	19360	20329	16660, 18360
$\lambda_{\max}$, нм	599.5	547.0	516.5	492.1	600.2, 544.7
I , отн. ед.	0.5319	0.9532	0.6374	0.1920	1.000, 0.547
Полуширина полосы, см ⁻¹	1122	1190	1008	1210	—
Площадь полосы, см ⁻¹	635.83	1190.67	683.09	246.90	2756.49
(доля от суммарной, %)	(23.07)	(43.20)	(24.78)	(8.96)	(100.0)

Взаимодействие ПНЦ и его гетероассоциатов с ионными ПАВ. Нами установлено, что светопоглощение ПНЦ зависит от содержания ПАВ в растворе, однако взаимодействие ПНЦ с катионными и анионными ПАВ имеет разный характер. Так, добавка катионного ЦПБ вплоть до создания предмицеллярных концентраций практически не меняет форму спектра ПНЦ (нами создавались концентрации ПНЦ $1 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹). Этот факт указывает на то, что между катионом красителя и ЦПБ каких-либо соединений не образуется, очевидно, вследствие взаимного электростатического отталкивания частиц. Спектры ПНЦ практически не изменяют своей формы даже при мицеллярных (критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) у ЦПБ составляет $(6.6\text{--}9.0) \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ [29]) содержаниях ЦПБ. Напротив, взаимодействие ПНЦ с анионным ДДСН в предмицеллярной области концентраций (ККМ у ДДСН составляет $8.5 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ при 293 К [29]) может приводить к образованию соединений типа ПНЦ⁺+ДДС, что согласуется с данными о взаимодействии красителей с противоionsами ПАВ [30]. Однако при мицеллярных содержа-

ниях ДДСН (и близких к ним) эти соединения разрушаются за счет сольubilизации цианина на поверхности гомомицелл. Нами установлено, что такая ситуация наблюдается независимо от значения начальной концентрации ПНЦ. Так, на рис. 4 приведены подобные спектральные изменения для раствора ПНЦ с концентрацией $2.7 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹, а на рис. 5 — с концентрацией $1.5 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹. В первом случае в растворе преобладает мономерная форма ПНЦ, а во втором доля димера ПНЦ сопоставима с долей мономера (ср. кривую 1 на рис. 5 с кривыми 6 и 7 на рис. 1). Однако независимо от разницы в “стартовых условиях” при содержаниях ДДСН $\geq$ ККМ_{ДДСН} формы кривых светопоглощения ПНЦ в обоих случаях практически совпадают (кривые 5 на рис. 4 и 5). Сходен и ход спектральных изменений: с постепенным увеличением содержания ДДСН наблюдается формирование длинноволновой α -полосы ПНЦ (кривые 4, 5 на рис. 5). Таким образом, спектр мицеллярных растворов ДДСН аналогичен спектру катиона ПНЦ, но несколько bathochромно смещен.

Ранее установлено, что ПНЦ склонен вступать

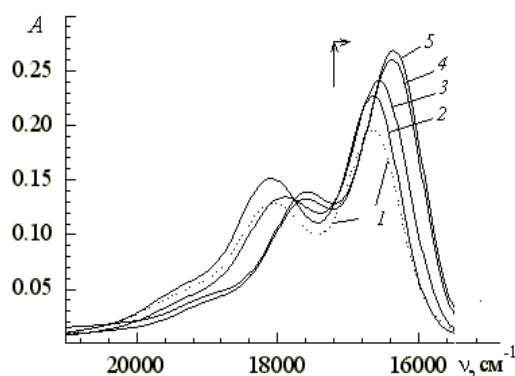


Рис. 4. Светопоглощение в системе ПНЦ + ДДСН. Концентрация ПНЦ: 1–5 — $2.7 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹, ДДСН: 1 — 0; 2 — $4.0 \cdot 10^{-4}$; 3 — $5.0 \cdot 10^{-4}$; 4 — $6.0 \cdot 10^{-4}$; 5 — $9.5 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹. pH 5.9, раствор сравнения — вода, толщина поглощающего слоя 1.00 см.

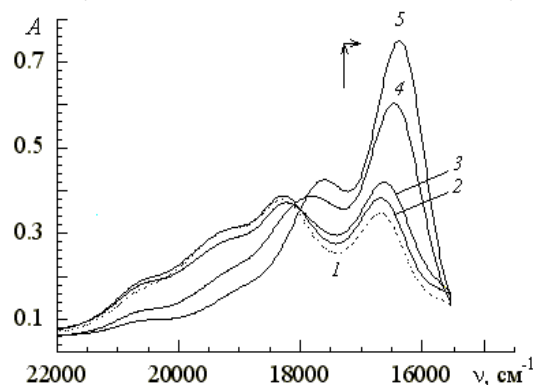
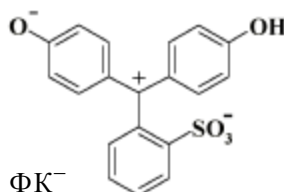


Рис. 5. Светопоглощение в системе ПНЦ + ДДСН. Концентрация ПНЦ: 1–5 — $1.5 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹, ДДСН: 1 — 0; 2 — $9.0 \cdot 10^{-4}$; 3 — $2.0 \cdot 10^{-3}$; 4 — $2.0 \cdot 10^{-2}$; 5 — $4.0 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹. pH 5.9, раствор сравнения — вода, толщина поглощающего слоя 0.20 см.

во взаимодействие с противоположно заряженными анионами разных классов красителей. Результатом является образование ионных ассоциатов разной стехиометрии, зависящей от зарядов противоионов и их концентраций. Так, установлено образование сульфоталеиновых и оксиксантовых ассоциатов состава $\text{St}^+ \cdot \text{HAn}^-$ и $(\text{St}^+)_2 \cdot \text{An}^{2-}$ (где HAn^- и An^{2-} — одно- и двухзарядные анионы красителей), имеющих разную устойчивость [18, 19]. Примечательно, что добавки ЦПБ или ДДСН к ассоциатам указанного состава вызывают разрушение последних. Во всех случаях в спектрах поглощения обнаруживается восстановление форм полос каждого из красителей. Среди сульфоталеиновых ассоциатов ПНЦ своим неочевидным характером спектральных изменений обращает на себя внимание система ПНЦ + феноловый красный (ФК) + ионное ПАВ:



Поскольку это явление может представить практический интерес, то оно изучено нами подробнее применительно к ассоциату $\text{ПНЦ}^+ \cdot \text{ФК}^-$. Создавались разные концентрации цианина ($5 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹), сульфоталеина ($1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹) и ПАВ (от $1 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹ до мицеллярных) при различных комбинациях. Оказалось, что величина оптической плотности при фиксированной длине волны A_λ и неизменных концентрациях обоих красителей возрастает с увеличением содержания ЦПБ или ДДСН (рис. 6) в растворе. Эти спектральные изменения

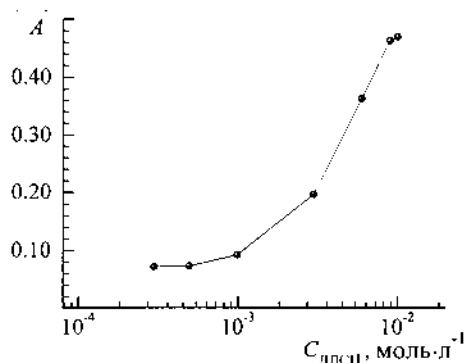


Рис. 6. Зависимость светопоглощения раствора, содержащего ПНЦ, ФК, ДДСН, от концентрации ДДСН. Концентрация ПНЦ $4.86 \cdot 10^{-6}$, ФК — $7.14 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹. pH 4.2, длина волны 608 нм, раствор сравнения — вода, толщина поглощающего слоя 1.00 см.

более рельефны для длинноволновой полосы ПНЦ, поскольку именно она имеет наиболее высокую интенсивность поглощения. Характерной особенностью обнаруженных эффектов в системах с ДДСН является наличие концентрационных участков, где имеется линейная зависимость величины A_λ от содержания ионного ПАВ. Подобные зависимости $A_\lambda = f(C_{\text{ПАВ}})$ могут быть положены в основу разработок как количественных и тестовых определений ионных ПАВ в растворе, так и методов оценки величины ККМ для ряда анионных ПАВ (что является предметом отдельного исследования). Так, опираясь на приведенные выше данные, еще предстоит выяснить, при каких условиях (степень агрегированности ПНЦ, концентрации противоиона и т.п.) аналитический эффект определений достигается в наибольшей мере. Однако уже ясно, что выгодной особенностью подобных разработок может оказаться сочетание весьма высокой чувствительности (на уровне $1 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹) цветной реакции и ее контрастности, которая обеспечивается наличием в растворе двух красителей, обладающих хорошо спектрально разрешенными полосами поглощения (для ФК⁻ в водном растворе $\lambda_{\text{max}} = 430$ нм). Последнее обстоятельство важно для тестовых определений, поскольку оно благоприятствует визуальной индикации аналитического сигнала.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто агрегативні властивості пінаціанолу, а також здатність його йонних асоціатів взаємодіяти з поверхнево-активними речовинами (ПАР). Обговорено можливість використання асоціатів пінаціанолу для кількісного визначення вмісту аніонних ПАР у водному розчині.

SUMMARY. The aggregative properties of pinacyanol have been considered as well as ability of its associates to the interaction with ionic surfactants. The useful of pinacyanol associates was discussed for the quantitative determination of anionic surfactants in aqueous solutions.

1. Ищенко А.А., Шаповалов С.А. // Журн. прикл. спектроскопии. -2004. -71, № 5. -С. 557, 578.
2. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Отв. ред. А.М. Кутепов. -М.: Наука, 2003.
3. Ishchenko A.A. // Polym. Adv. Technol. -2002. -13, № 10-12. -P. 744—752.
4. Hitchens A.B. // J. Franklin Inst. -1917. -184, № 2. -P. 179—203.
5. Sheppard S.E., Brigham H.R. // J. Amer. Chem. Soc. -1944. -66, № 3. -P. 380—384.
6. Merrill R.C., Spencer R.W. // Ibid. -1950. -72, № 7. -P. 2894—2899.

7. Herzfeld S.H. // J. Phys. Chem. -1952. -**56**, № 8. -P. 959—963.
8. Corrin M.L., Harkins W.D. // J. Amer. Chem. Soc. -1947. -**69**, № 3. -P. 679—683.
9. Mukerjee P. // Anal. Chem. -1956. -**28**, № 5. -P. 870—873.
10. Herz A.H. // Adv. Coll. Interface Sci. -1977. -**8**, № 4. -P. 237—298.
11. Mitra A., Chakraborty A.K. // Ind. J. Chem. Sect. A.: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor., Anal. Chem. -1998. -**37**, № 5. -P. 418—422.
12. Li Y., Dias J.R. // Chem. Rev. -1997. -**97**, № 1. -P. 283—304.
13. Teobaldi G., Zerbetto F. // J. Amer. Chem. Soc. -2003. -**125**, № 24. -P. 7388—7393.
14. Mayes A.G., Blyth J., Millington R.B. et al. // Anal. Chem. -2002. -**74**, № 15. -P. 3649—3657.
15. Laschewsky L., Wattebled M., Arotcarena J.-L. et al. // Langmuir. -2005. -**21**, № 16. -P. 7170—7179.
16. Mitra A., Nath R.K., Biswas S. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. -2006. -**178**, № 1. -P. 98—105.
17. Шаповалов С.А., Коваль В.Л., Мчедлов-Петросян Н.О. и др. // Докл. НАН Украины. -1999. -№ 2. -С. 156—161.
18. Шаповалов С.А. // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 3. -С. 25—29.
19. Шаповалов С.А. // Журн. физ. химии. -2005. -**79**, № 3. -С. 565—570.
20. Иценко А.А., Деревянко Н.А., Попов С.В. и др. // Изв. РАН. -1997. -№ 5. -С. 950—955.
21. Herz A.H. // Photogr. Sci. Eng. -1974. -**18**, № 2. -P. 207—215.
22. Sheppard S.E. // Rev. Modern Phys. -1942. -**14**. -Apr.-Jul. -P. 303—340.
23. Полужтов Н.С., Бельтюкова С.В., Мешкова С.В. // Журн. аналит. химии. -1971. -**26**, № 6. -С. 1042—1047.
24. Адамович Л.П., Мельник В.В., Мчедлов-Петросян Н.О. // Журн. физ. химии. -1979. -**53**, № 2. -С. 356—359.
25. West W., Pearce S. // J. Phys. Chem. -1965. -**69**, № 6. -P. 1894—1903.
26. Stewart J.J.P. // J. Computat. Chem. -1989. -**10**, № 2. -P. 209—220.
27. Stewart J.J.P. MOPAC 2000. User's Manual. -New-York: Fujitsu Limited, 2000.
28. Шаповалов С.А., Самойлов Е.А., Иванов В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -2006. -**49**, № 7. -С. 39—44.
29. Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. Поверхностно-активные вещества: Справочник. -Ленинград: Химия, 1979.
30. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. -М.: Наука, 1991.

Научно-исследовательский институт химии при Харьковском национальном университете им. В.Н. Каразина

Поступила 07.05.2007

УДК 536.631:722:665.289

Н.П. Горбачук, В.Р. Сидорко, Л.М. Куликов, С.Н. Кириенко, И.М. Обушенко, С.К. Шатских **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ $\text{HoGe}_{1.5}$ В ИНТЕРВАЛЕ** **ТЕМПЕРАТУР 51.54—1837 К**

Впервые исследована теплоемкость и энтальпия $\text{HoGe}_{1.5}$ в широкой области температур. Получены значения основных термодинамических функций при стандартных условиях: $C_p^0(298.15 \text{ K}) = 64.78 \pm 0.26$; $S^0(298.15 \text{ K}) = 107.3 \pm 0.9$; $\Phi'(298.15 \text{ K}) = 59.2 \pm 0.9 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $H^0(298.15 \text{ K}) - H^0(0 \text{ K}) = 14337 \pm 72 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Температурные зависимости энтальпии германида ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$) в интервале температур 298.15—1178, 1178—1686, 1714—1837 К имеют вид: $H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K}) = 6.444 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 63.34 \cdot T + 213190 \cdot T^{-1} - 20171$, $H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K}) = 8.422 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 64.25 \cdot T + 399581 \cdot T^{-1} - 21246$, $H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K}) = 118.04 \cdot T - 35193$ соответственно. Рассчитаны энтальпии и энтропии полиморфного превращения и плавления $\text{HoGe}_{1.5}$: $T_{\text{пр}} = 1178 \pm 15 \text{ K}$, $\Delta H_{\text{пр}} = 2.9 \pm 1.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S_{\text{пр}} = 2.5 \pm 1.2 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ и $T_{\text{пл}} = 1686 \pm 25 \text{ K}$, $\Delta H_{\text{пл}} = 52.6 \pm 4.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S_{\text{пл}} = 31.2 \pm 2.7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Редкоземельные металлы (РЗМ), их сплавы и соединения с другими элементами благодаря многообразию структурных типов являются источником новых материалов с широким спектром уникальных физико-химических свойств.

Являясь фундаментальными характеристика-

ми, термодинамические свойства соединений совместно со сведениями о строении диаграмм состояния представляют набор данных для прогнозирования фазовых равновесий в экспериментально неисследованных системах, понимания характера физико-химического взаимодействия компонен-

© Н.П. Горбачук, В.Р. Сидорко, Л.М. Куликов, С.Н. Кириенко, И.М. Обушенко, С.К. Шатских, 2008

тов. Наряду с достаточно полной изученностью диаграмм состояния систем РЗМ—Ge, термодинамические свойства фаз в этих системах изучены недостаточно, в особенности для элементов иттриевой подгруппы [1].

Цель настоящей работы — экспериментальное исследование теплоемкости и энтальпии $\text{HoGe}_{1.5}$, расчет его термодинамических характеристик для твердого и жидкого состояний. Какие-либо сведения, касающиеся термодинамических свойств полупроводникового германида гольмия, в литературе отсутствуют.

Образец для исследований был выплавлен из металлического гольмия марки ГоМ-1 (99.98 %) и монокристаллического полупроводникового германия (99.99 %) в электродуговой печи в среде аргона, очищенного плавлением титанового геттера и отожжен в течение 50 ч при температуре 1100 °С. Аттестация образца проведена методами химического и рентгенофазового анализа. Согласно аттестации, полученный сплав был двухфазным с содержанием 65 % мас. $\text{HoGe}_{1.5}$ и 35 % мас. Ho_3Ge_4 . По данным рентгенофазового анализа основная фаза ($\text{HoGe}_{1.5}$) имела структурный тип AlB_2 гексагональной сингонии с периодами решетки (нм): $a=0.3909$ и $c=0.4125$, что хорошо согласуется с данными [2].

Теплоемкость сплава массой 21,0997 г измерена адиабатическим методом с периодическим вводом тепла [3]. Погрешность измерений, согласно аттестации установки по стандартным образцам термодинамических свойств ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Мо), составила 0.4 %. Измерения энтальпии проведены методом смешения на высокотемпературном дифференциальном калориметре [4] в интервале температур 400—1200 К на образцах массой 0.2—0.3 г и на высокотемпературной калориметрической установке [5] с использованием образца массой 4.9629 г, помещенного в двойную танталовую ампулу. Погрешность измерения энтальпии не превышала 1.5 %. Экспериментальные значения теплоемкости приведены в табл. 1, а энтальпии — в табл. 2. Для расчета термодинамических функций $\text{HoGe}_{1.5}$ в широкой области температур в экспериментальные данные по теплоемкости и энтальпии были введены аддитивные поправки на наличие в сплаве примесной фазы. Ввиду отсутствия в литературе данных по теплоемкости и энтальпии Ho_3Ge_4 их величины найдены нами по правилу аддитивности с использованием соответствующих значений для элементов [6]. Сопоставление экспе-

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные значения теплоемкости ($\text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) исследованного сплава

$T, \text{ К}$	C_p°	$T, \text{ К}$	C_p°	$T, \text{ К}$	C_p°
51.54	110.77	119.29	188.59	220.78	220.81
53.62	115.41	126.79	195.50	231.87	223.11
58.04	122.60	134.95	198.89	242.88	225.01
64.75	133.81	144.08	200.57	254.91	226.28
72.28	147.29	154.43	204.70	266.93	228.51
78.03	154.48	165.70	207.91	276.01	230.01
81.85	157.70	177.31	211.89	283.56	230.67
90.20	166.61	188.91	213.61	289.78	231.10
98.00	172.89	200.79	217.01	294.37	231.40
105.39	178.99	210.06	218.61	297.41	231.65
112.46	185.78	210.71	218.80	301.14	231.84

риментальных и аддитивных величин теплоемкости и энтальпии для исследованных нами ранее однофазных германидов Ho_5Ge_3 и HoGe показывает их различие в пределах не более 1 % по теплоемкости и 5 % — по энтальпии. Уточненные на наличие примесной фазы величины теплоемкости $\text{HoGe}_{1.5}$ обработаны с помощью пакета программ, позволяющих проводить сглаживание температурной зависимости теплоемкости, экстраполяцию ее к 0 К и расчет термодинамических функций [3]. Сглаженные значения теплоемкости и рассчитанные величины энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса $\text{HoGe}_{1.5}$ при низких температурах приведены в табл. 3. Температурная

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные значения энтальпии ($\text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}$) исследованного сплава

$T, \text{ К}$	$H^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ К})$	$T, \text{ К}$	$H^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ К})$	$T, \text{ К}$	$H^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ К})$
463	39267	852	139667	1324	281179
521	53485	873	143312	1390	301003
537	57480	930	160353	1476	327926
580	68349	1009	174483	1559	352753
598	72564	1085	200365	1623	373869
641	83278	1109	208141	1674	392546
687	94918	1171	226050	1688	523546
767	116013	1185	238829	1714	606771
804	127360	1221	249216	1775	639771
812	127502	1239	251944	1837	664087

Т а б л и ц а 3

Теплоемкость, энтропия, приведенная энергия Гиббса (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) и энтальпия (Дж·моль⁻¹) HoGe_{1.5} при низких температурах

T, К	C _p ^o	S ^o	Φ'	H ^o (T) – H ^o (0 К)
10	—	0.7	0.3	4
20	—	2.3	0.9	28
30	—	5.7	1.8	116
40	—	10.8	3.4	295
50	—	16.7	5.5	560
60	35.24	22.7	7.8	891
70	39.70	28.6	10.4	1272
80	43.59	34.2	13.0	1692
90	46.61	39.4	15.7	2141
100	49.16	44.4	18.3	2614
110	51.28	49.1	20.9	3107
120	53.21	53.6	23.4	3616
130	54.76	57.4	25.9	4140
140	55.94	61.7	28.3	4677
150	56.90	65.5	30.7	5225
160	57.66	69.1	33.0	5783
170	58.39	72.6	35.2	6352
180	59.10	75.9	37.4	6929
190	59.78	79.0	39.5	7515
200	60.44	82.1	41.5	8109
210	61.06	85.0	43.5	8712
220	61.64	87.9	45.5	9322
230	62.19	90.6	47.4	9940
240	62.69	93.3	49.2	10565
250	63.16	95.8	51.0	11197
260	63.60	98.3	52.8	11836
270	64.00	100.8	54.6	12482
280	64.35	103.2	56.2	13135
290	64.62	105.5	57.9	13795
298.15	64.78	107.3	59.2	14337

зависимость энтальпии сплава (табл. 2) в интервалах 463—1171, 1185—1674, 1714—1837 К разная, что согласно [1] соответствует низко-, высокотемпературной модификации HoGe_{1.5} и его жидкой фазе. Экспериментальная точка при 1698 К соответствует твердо-жидкой области L+ HoGe [1].

Температуры α ↔ β полиморфного превращения и инконгруэнтного плавления HoGe_{1.5} найдены как средние для интервалов, разделяющих α, β и жидкую фазы германида (T_{пр} = 1178 ± 15 К, T_{пл} = 1686 ± 25 К), и хорошо согласуются с данными [1], составляющими соответственно 1198 (± 1 %) и 1673 (± 1 %) К.

Аппроксимация уточненных на наличие примеси данных по энтальпии HoGe_{1.5} для конденсированного состояния проведена уравнением Майера–Келли, а для жидкой фазы — линейной зависимостью.

Температурная зависимость энтальпии (Дж·моль⁻¹) германида в интервале 298.15—1178 К имеет вид:

$$H^o(T) - H^o(298.15 \text{ К}) = 6.444 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 63.34 \cdot T + 213193 \cdot T^{-1} - 20171. \quad (1)$$

Для согласования низкотемпературной теплоемкости с высокотемпературными данными коэффициенты (1) находили методом наименьших квадратов с учетом граничных условий [7]: H^o(T) – H^o(298.15 К) = 0 при 298.15 К и C_p^o(298.15 К) = 64.78 Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

На основании уравнения (1) получены температурные зависимости теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса (Дж·моль⁻¹·К⁻¹):

$$C_p^o(T) = 12.888 \cdot 10^{-3} \cdot T + 63.34 - 213190 \cdot T^{-2}; \quad (2)$$

$$S^o(T) = 12.888 \cdot 10^{-3} \cdot T + 63.34 \cdot \ln T + 106595 \cdot T^{-2} - 258.65; \quad (3)$$

$$\Phi'(T) = 6.444 \cdot 10^{-3} \cdot T + 64.34 \cdot \ln T + 20171 \cdot T^{-1} - 106595 \cdot T^{-2} - 321.99 \text{ Е}. \quad (4)$$

Температурная зависимость энтальпии (Дж·моль⁻¹) HoGe_{1.5} для интервала 1178—1686 К следующая:

$$H^o(T) - H^o(298.15 \text{ К}) = 8.422 \cdot 10^{-3} \cdot T + 64.25 \cdot T + 399581 \cdot T^{-1} - 21246. \quad (5)$$

Теплоемкость, энтропия и приведенная энергия Гиббса (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) в интервале температур 1178—1686 К аппроксимируются следующими зависимостями:

$$C_p^o(T) = 16.844 \cdot 10^{-3} \cdot T + 64.25 - 399581 \cdot T^{-2}; \quad (6)$$

$$S^o(T) = 16.844 \cdot 10^{-3} \cdot T + 64.25 \cdot \ln T + 199791 \cdot T^{-2} - 267.15; \quad (7)$$

$$\Phi'(T) = 8.422 \cdot 10^{-3} \cdot T + 64.25 \cdot \ln T + 21246 \cdot T^{-1} - 199791 \cdot T^{-2} - 331.40. \quad (8)$$

Температурная зависимость энтальпии (Дж·моль⁻¹) жидкой фазы HoGe_{1.5} описана линейной зависимостью:

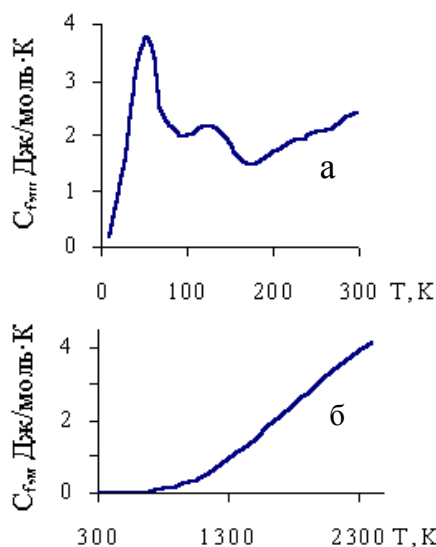
$$H^o(T) - H^o(298.15 \text{ К}) = 118.04 \cdot T - 35193. \quad (9)$$

Коэффициенты уравнений (5) и (9) найдены с учетом только первого граничного условия. Экстраполяция энтальпий германида, найденных по уравнениям (1), (5) и (9), к соответствующим

температурам позволила произвести расчет энтальпии и энтропии полиморфного превращения и плавления $\text{HoGe}_{1.5}$:

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{пр}} &= 2.9 \pm 1.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \quad \Delta S_{\text{пр}} = 2.5 \pm 1.2 \\ &\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}, \quad \Delta H_{\text{пл}} = 52.6 \pm 4.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \\ \Delta S_{\text{пл}} &= 31.2 \pm 2.7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.\end{aligned}$$

Анализ низкотемпературной теплоемкости $\text{HoGe}_{1.5}$ показывает, что она несколько выше, чем у изоструктурных ему германидов лютеция и гадолиния [8]. Поскольку низкотемпературная теплоемкость $\text{LuGe}_{1.5}$ и $\text{GdGe}_{1.5}$ может быть представлена суммой электронной и фононной составляющих, то наблюдаемое превышение ее для $\text{HoGe}_{1.5}$ объясняется наличием дополнительного вклада по Шоттки, связанного с термическим возбуждением $4f$ -электронов на более высокие энергетические уровни, возникшие вследствие расщепления основных состояний ионов Ho^{3+} энергетическим полем кристалла. Для нахождения вклада по Шоттки необходимо от общей изобарной теплоемкости отделить ее регулярную часть (сумма фононного и электронного вкладов). Рассматривая фононный вклад в теплоемкость для $\text{GdGe}_{1.5}$ и $\text{LuGe}_{1.5}$, можно сказать, что, с одной стороны, увеличение массы атомов-осцилляторов должно приводить к уменьшению частот их колебаний и, как следствие, к более высокому темпу роста теплоемкости, но, с другой стороны, уменьшение объема элементарной ячейки ведет к обратному эффекту. Кроме того, разными для этих соединений могут быть и коэффициенты электронной теплоемкости, а значит и разная зависимость электронной составляющей. Ввиду отсутствия данных о коэффициентах электронной теплоемкости и фононных спектрах рассматриваемых соединений регулярная часть теплоемкости $\text{HoGe}_{1.5}$ находилась как половина суммы изобарных теплоемкостей $\text{LuGe}_{1.5}$ и $\text{GdGe}_{1.5}$. Вклад по Шоттки $C_{f,\text{ш}}$ для $\text{HoGe}_{1.5}$ найден как разность его изобарной теплоемкости и регулярной ее части (рисунок, а). Монотонный рост теплоемкости исследованного германида вплоть до температуры плавления дает основания представить изобарную теплоемкость его при температурах выше комнатной в виде суммы фононного, электронного, ангармонического и вклада по Шоттки, обусловленного мультиплетной структурой термов Ho^{3+} ($C_{f,\text{м}}$). Нами проведена оценка составляющей $C_{f,\text{м}}$ для интервала 300—2400 К (рисунок, б). При расчете учитывались электронные переходы с основного уровня 5I_8 на первые три мультиплетные уровни 5I_7



Вклад в теплоемкость по Шоттки при низких (а) и высоких (б) температурах.

(5000 см^{-1}), 5I_6 (8600 см^{-1}), 5I_5 (11100 см^{-1}), а также переходы $^5I_7 \rightarrow ^5I_6$ [9]. Величины теплоемкости рассматриваемых германидов, полученные на основании данных по энтальпии, близки в пределах погрешности определения (4—5 %) для $\text{HoGe}_{1.5}$ и $\text{LuGe}_{1.5}$ и более низкие для $\text{GdGe}_{1.5}$ [10]. Поскольку фононная составляющая достигает своего предельного значения $3Rn$ (согласно классической теории), при температурах 500—600 К наблюдаемая разница определяется разными температурными зависимостями электронной и ангармонической составляющих теплоемкости, а также наличием у $\text{HoGe}_{1.5}$ дополнительного вклада $C_{f,\text{м}}$.

Рассматривая ряд изоструктурных германидов $\text{GdGe}_{1.5} \rightarrow \text{HoGe}_{1.5} \rightarrow \text{LuGe}_{1.5}$, следует обратить внимание на увеличение в этом направлении температур полиморфного превращения (1114 $\rightarrow$ 1178 $\rightarrow$ 1334 К), энтальпий превращения (1.2 $\rightarrow$ 2.9 $\rightarrow$ 3.3 кДж·моль $^{-1}$) и рост теплоемкости в точке превращения (2.2 $\rightarrow$ 7.0 $\rightarrow$ 9.6 %).

Процесс плавления в данном ряду германидов, наоборот, происходит при понижении температур плавления (1719 $\rightarrow$ 1686 $\rightarrow$ 1590 К) и энтальпий плавления (56.3 $\rightarrow$ 52.6 $\rightarrow$ 50.2 кДж·моль $^{-1}$). Скачок теплоемкости в точке плавления также уменьшается (51.8, 27.6, 26.7 %), что указывает на меньшее изменение структуры ближнего порядка, определяющей теплоемкость расплавов. Наблюдаемая закономерность в изменении термических характеристик, характеризующих фазовые превращения, вероятно, является следствием уси-

ления связей Me–Me и ослабления Me–Ge в рассматриваемом ряду.

РЕЗЮМЕ. Вперше досліджено теплоємність та ентальпію $\text{HoGe}_{1.5}$ в широкій області температур. Отримано значення основних термодинамічних функцій при стандартних умовах: $C_p^0(298.15 \text{ K}) = 64.78 \pm 0.26$; $S^0(298.15 \text{ K}) = 107.3 \pm 0.9$; $\Phi'(298.15 \text{ K}) = 59.2 \pm 0.9 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $H^0(298.15 \text{ K}) - H^0(0 \text{ K}) = 14337 \pm 72 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Температурні залежності ентальпії германіду ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$) в інтервалах температур 298.15—1178, 1178—1686, 1714—1837 K мають вигляд: $H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K}) = 6.444 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 63.34 \cdot T + 213190 \cdot T^{-1} - 20171$, $H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K}) = 8.422 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 64.25 \cdot T + 399581 \cdot T^{-1} - 21246$, $H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K}) = 118.04 \cdot T - 35193$ відповідно. Розраховано ентальпії і ентропії поліморфного перетворення та плавлення $\text{HoGe}_{1.5}$: $T_{\text{пр}} = 1178 \pm 15 \text{ K}$, $\Delta H_{\text{пр}} = 2.9 \pm 1.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S_{\text{пр}} = 2.5 \pm 1.2 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ і $T_{\text{пл}} = 1686 \pm 25 \text{ K}$, $\Delta H_{\text{пл}} = 52.6 \pm 4.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S_{\text{пл}} = 31.2 \pm 2.7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

SUMMARY. Heat capacity and enthalpy of $\text{HoGe}_{1.5}$ was investigated for the first time in wide temperature range. The values of thermodynamic functions were determined under standard conditions: $C_p^0(298.15 \text{ K}) = 64.78 \pm 0.26$; $S^0(298.15 \text{ K}) = 107.3 \pm 0.9$; $\Phi'(298.15 \text{ K}) = 59.2 \pm 0.9 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $H^0(298.15 \text{ K}) - H^0(0 \text{ K}) = 14337 \pm 72 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1}$. Temperature dependences of enthalpy ($\text{J} \cdot \text{mole}^{-1}$) of germanide were determined as: $H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K}) = 6.444 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 63.34 \cdot T + 213190 \cdot T^{-1} - 20171$, $H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K}) = 8.422 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 64.25 \cdot T + 399581 \cdot T^{-1} - 21246$, $H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K}) = 118.04 \cdot T - 35193$ respectively.

Институт проблем материаловедения
им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев

Поступила 20.04.2007

УДК 54.128.13:541.124:[542.943–386+546.262–386]:549.67

Т.Л. Ракитская, Т.А. Киосе, В.Я. Волкова

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БАЗАЛЬТОВОГО ТУФА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА НЕМ АЦИДОКОМПЛЕКСОВ $\text{Pd}(\text{II})$ И $\text{Cu}(\text{II})$ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Показано, что кислотнo-модифицированный базальтовый туф (Н-БТ6) избирательно адсорбирует $\text{Cu}(\text{II})$ из растворов, содержащих K_2PdCl_4 и CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$). Установлена взаимосвязь между адсорбируемостью CuX_2 и активностью катализатора $\text{Pd}(\text{II})$ - $\text{Cu}(\text{II})$ /Н-БТ6 в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода.

Базальтовый туф (БТ) — природный полиминеральный цеолит, содержащий клиноптилолит, морденит и монтмориллонит в определенном соотношении, является перспективным сорбентом для очистки сточных вод от ионов $\text{Cu}(\text{II})$ [1], а

118.04 · T – 35193, for 298.15—1178, 1178—1686, 1714—1837 K, respectively. The enthalpies and entropies of $\text{HoGe}_{1.5}$ polymorphic transformation and melting were calculated: $T_{\text{tr}} = 1178 \pm 15 \text{ K}$, $\Delta H_{\text{tr}} = 2.9 \pm 1.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S_{\text{tr}} = 2.5 \pm 1.2 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ and $T_{\text{tr}} = 1686 \pm 25 \text{ K}$, $\Delta H_{\text{tr}} = 52.6 \pm 4.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S_{\text{tr}} = 31.2 \pm 2.7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

1. Буянов Ю.И., Великанова Т.Я., Марценюк П.С. и др. Фазовые равновесия и термодинамика фаз в двойных системах редкоземельных металлов с германием. -Киев, 1998.
2. Єременко В.Н., Обушенко І.М., Буянов Ю.І. // Доп. АН УРСР. Сер.А. -1980. -№ 7. -С. 87—91.
3. Болгар А.С., Крикля А.И., Суодис А.П., Блиндер А.В. // Журн. физ. химии. -1998. -72, № 4. -С. 439—443.
4. Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер А.В. // Теплофизика высоких температур. -1996. -34, № 4. -С. 541—545.
5. Болгар А.С., Турчанин А.Г., Фесенко В.В. Термодинамические свойства карбидов. -Киев: Наук. думка, 1973.
6. Hultgren R., Desai R.D., Hawkins D.T. et al. Selected values of the thermodynamic properties of the elements. -Metal Park: Amer. Soc. Metals, 1973.
7. Литвиненко В.Ф., Болгар А.С., Муратов В.Б. и др. Деп. в ВИНТИ 19.04.1984, № 6300-В.
8. Горбачук Н.П., Болгар А.С. // Порошк. металлургия. -2001. -№ 1–2. -С. 71—75.
9. Ельяшевич М.А. Спектры редких земель. -М.: ГИТТЛ, 1953.
10. Горбачук Н.П., Болгар А.С. // Порошк. металлургия. -1999. -№ 9–10. -С. 41—44.

его кислотнo-модифицированные формы (Н-БТ) были впервые применены в качестве носителя ацидокомплексов $\text{Pd}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{II})$, катализирующих при совместном присутствии низкотемпературное окисление монооксида углерода кислородом воз-

© Т.Л. Ракитская, Т.А. Киосе, В.Я. Волкова, 2008

духа [2, 3]. Показано [4, 5], что активность таких катализаторов зависит не только от соотношения Pd (II) и Cu (II), но и от природы ацидолигандов, формирующих их координационные сферы. При этом наибольший каталитический эффект достигается в присутствии бромид-ионов. Кроме того, на активность катализатора существенно влияет природа носителя, определяющая механизм закрепления Pd (II) и Cu (II) на его поверхности. На носителях, обладающих слабыми ионообменными свойствами, например, SiO₂ (МСМК), трепел марки ТЗК-М, при импрегнировании водным раствором K₂PdCl₄, CuX₂ (X = Cl⁻, NO₃⁻) и KBr формируются каталитически активные биядерные комплексы, которые легко разрушаются водой при комнатной температуре, при этом все компоненты десорбируются с поверхности практически количественно [5]. Природным цеолитам свойственны ионообменные процессы, во многих случаях характеризующиеся высокой селективностью в рядах как однозарядных, так и двухзарядных ионов металлов [6—9]. В этой связи следует ожидать, что формирование каталитически активного гетероядерного комплекса может осложняться конкурентной адсорбцией ионов Pd (II) и Cu (II), зависящей как от природы адсорбционных центров носителя, так и от состава находящихся в растворе ацидокомплексов Pd (II) и Cu (II).

Цель работы — установить взаимосвязь между адсорбционными свойствами кислотно-модифицированного базальтового туфа и активностью закрепленных на нем ацидокомплексов Pd (II) и Cu (II) в реакции окисления монооксида углерода.

Кислотно-модифицированный базальтовый туф (Н-БТ6) получали обработкой природного БТ (с. Польша, Ровенская обл.) 3 М раствором HNO₃ при 98 °С в течение 6 ч. Рентгенофазовый анализ (CuK_α-излучение) показал, что образцы Н-БТ6 являются кристаллическими и сохраняют цеолитные фазы, свойственные исходному БТ. В результате кислотной обработки возрастают молярное соотношение SiO₂/Al₂O₃ — от 9.1 до 10.1 и величина удельной поверхности, измеренная по тепловой десорбции аргона — от 17 до 30 м²/г [2], что свидетельствует о dealюминировании образца БТ и изменении его структурных характеристик. Изучение суспензионного эффекта показало, что образцы Н-БТ6 в водной среде отщепляют ионы водорода, в результате чего рН водной суспензии уменьшается до 6.0.

Адсорбцию меди (II) образцами Н-БТ6 из водных растворов Cu(NO₃)₂ и CuCl₂ исследовали при

20 °С в статических условиях при постоянном встряхивании в течение 2 ч (время установления равновесия); соотношение масса образца : объем раствора = 1:100. Определение меди проводили в соответствии с пламенным вариантом атомно-абсорбционного метода на спектрофотометре Сатурн. Источником первичного излучения служила спектральная лампа с полым катодом типа ЛСП-1. Величину атомного поглощения — абсорбционность — регистрировали по аналитической спектральной линии меди (λ = 324.8 нм); нижняя граница определения элемента составляла 0.1 мкг/мл.

Образцы катализатора окисления монооксида углерода получали методом импрегнирования. 10 г носителя (Н-БТ6, средний размер зерен — 0.75 мм (фракция 0.5—1.0 мм)) пропитывали 4 мл водного раствора, содержащего в заданных соотношениях хлорид палладия (II), нитрат или хлорид меди (II) и бромид калия. Поскольку активность таких катализаторов существенно зависит от содержания воды [5], для оптимизации их состава и воспроизводимости результатов полученный влажный образец сушили в воздушной среде при температуре 110 °С до постоянной массы, а затем выдерживали в эксикаторе над раствором серной кислоты (30—35 %) в течение 1 ч так, чтобы образец адсорбировал 0.03 г H₂O на 1 г носителя. При таком содержании воды обеспечивается динамическое равновесие по парам воды при пропускании через слой катализатора газовой смеси (ГВС) с постоянной относительной влажностью (φ_{ГВС}), равной 76 %. В полученных образцах катализаторов K₂PdCl₄-CuX₂-KBr-H₂O/Н-БТ6 (X = Cl⁻, NO₃⁻) варьировали C_{CuX₂} при C_{Pd(II)} = 1.36·10⁻⁵ и C_{KBr} = 1.02·10⁻⁴ моль/г. Содержание компонентов катализатора рассчитывали на единицу массы сухого носителя.

Тестирование образцов на каталитическую активность в реакции окисления СО осуществляли в проточной по газу, термостатированной при 20 °С установке, в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Размеры реактора, дисперсность образцов и линейная скорость ГВС (U = 4.2 см/с) соответствуют режиму идеального вытеснения и протеканию реакции в кинетической области [2].

ГВС с концентрацией СО 300 мг/м³ получали разбавлением концентрированного газа (98—99 % об. СО) воздухом, очищенным с помощью фильтрующего материала ФП и активированного угля марки СКН-К. Начальную (C^н_{СО}) и конечную (C^к_{СО}) концентрации монооксида углерода определяли с помощью газоанализатора 621ЭХО4 (Аналитприлад, Украина) чувствительностью 2 мг/м³,

время установления показаний — не более 45 с.

Скорость реакции окисления СО рассчитывали по формуле:

$$W = \frac{\omega (C_{\text{CO}}^{\text{H}} - C_{\text{CO}}^{\text{K}})}{m_{\text{K}}}, \text{ моль/г}\cdot\text{с}, \quad (1)$$

где $\omega = 1.67 \cdot 10^{-2}$ — объемный расход ГВС, л/с; $C_{\text{CO}}^{\text{H}}, C_{\text{CO}}^{\text{K}}$ — начальная и конечная концентрации СО, моль/л; m_{K} — масса образца катализатора, г.

Ранее [2] установлен первый порядок реакции по СО и, поскольку процесс протекает в кинетической области, для стационарных участков кинетических кривых константу скорости реакции находили по формуле:

$$k_{\text{I}} = \frac{1}{\tau'} \ln \frac{C_{\text{CO}}^{\text{H}}}{C_{\text{CO}}^{\text{K}}} \text{ с}^{-1}, \quad (2)$$

где $\tau' = 0.69 \text{ с}$ — фиктивное время контакта ГВС с катализатором, рассчитанное как отношение высоты слоя катализатора к линейной скорости ГВС [10].

Несмотря на то, что природные и кислотномодифицированные образцы клиноптилолита и морденита эффективно адсорбируют из индивидуальных растворов ионы $\text{Cu}(\text{II})$ [6—9] и $\text{Pd}(\text{II})$ (в виде гидроксокомплексов $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_{4-n}(\text{OH})_n]^{2-n}$ или аммиачных комплексов $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ [11—13]), из смешанного раствора, содержащего одновременно K_2PdCl_4 , CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$) и KBr , $\text{Cu}(\text{II})$, независимо от аниона, адсорбируется избирательно и сравнительно прочно удерживается поверхностью носителя Н-БТ6. $\text{Pd}(\text{II})$ и KBr полностью десорбируются холодной водой.

Исследование адсорбции $\text{Cu}(\text{II})$ образцом Н-БТ6 из водных растворов CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$) (рис. 1) показывает, что величина адсорбции $\text{Cu}(\text{II})$ из нитратного раствора больше, чем из хлоридного, и особенно это проявляется при равновесной концентрации Cu^{2+} в растворе, превышающей $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Наблюдаемый эффект объясняется тем, что, в отличие от нитрат-иона, хлорид-ион хорошо адсорбируется и довольно прочно удерживается базальтовым туфом и поэтому конкурирует с медью (II), занимая те же активные центры носителя. Установлено, что нитрат-ионы полностью десорбируются после первой же обработки водой, тогда как хлорид-ионы остаются в образцах БТ даже после трехкратной промывки. Эти данные также послужили обоснованием выбора азотной кислоты для модифицирования БТ. Полученные результаты согласуются с данными [14] по сорбции $\text{Cu}(\text{II})$ из нитратных

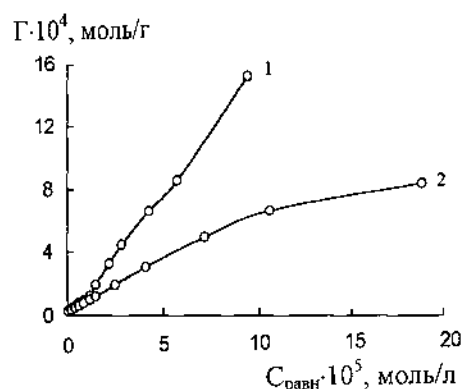


Рис. 1. Изотермы адсорбции меди (II) на Н-БТ6 при 20 °С из водных растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1) и CuCl_2 (2).

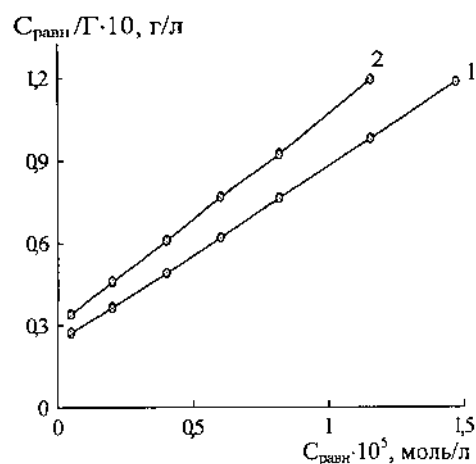


Рис. 2. Начальные участки изотерм адсорбции ионов меди (II) на Н-БТ6 из водных растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1) и CuCl_2 (2) в координатах уравнения Ленгмюра.

и хлоридных растворов природным клиноптилолитом (Северная Греция).

В соответствии с классификацией Гильса [15] начальные участки полученных изотерм адсорбции, отнесенных к ленгмюровскому типу, описываются линейным уравнением вида:

$$\frac{C_{\text{равн}}}{\Gamma_{\text{Cu}^{2+}}} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} K} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} C_{\text{равн}}, \quad (3)$$

где $C_{\text{равн}}$ — равновесная концентрация Cu^{2+} , моль/л; $\Gamma_{\text{Cu}^{2+}}$ — величина удельной адсорбции при равновесной концентрации, моль/г; Γ_{∞} — предельная величина удельной адсорбции, моль/г; K — константа, определяющая адсорбируемость Cu^{2+} (сродство адсорбата к адсорбенту), л/моль.

Судя по данным рис. 2, линейная зависимость реализуется в области концентраций $\text{Cu}(\text{II})$ от $1.0 \cdot 10^{-6}$ до $1.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Уравнение (3) с высокой ста-

тистической достоверностью ($R^2 > 0.99$) описывает экспериментальные данные по адсорбции Cu(II) ; значения констант уравнения Ленгмюра $\Gamma_\infty \cdot 10^4$ моль/г и $K \cdot 10^{-5}$ л/моль составляют соответственно: для системы Н-БТ6/ $\text{Cu(NO}_3)_2$ — 1.7 и 2.5, для НБТ6/ CuCl_2 — 1.2 и 2.8.

В случае адсорбционной системы Н-БТ6/ $\text{Cu(NO}_3)_2$ по уравнению Б. Никольского [16] рассчитана константа ионного обмена $K_{\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}}$, которая не является постоянной величиной и по мере заполнения поверхности уменьшается от 12.8 до 8.0, что свидетельствует об энергетической неоднородности поверхности адсорбента. В случае системы Н-БТ6/ CuCl_2 , из-за возможного участия в ионном обмене не только Cu^{2+} , но и малых количеств комплексной формы $\text{Cu}^{+}_{\text{aq}}$, применение упомянутого уравнения для расчета константы $K_{\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}}$ не представляется возможным.

Избирательность и зависимость величины адсорбции Cu(II) от природы аниона, а также неоднородность поверхности носителя существенным образом влияют на активность гетероядерного катализатора $\text{Pd(II)-Cu(II)/НБТ6}$. Типичные кинетические кривые, представленные в координатах $C_{\text{CO}}^k - t$ (t — время протекания реакции) (рис. 3), получены при разных концентрациях нитрата меди (II) в составе катализатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O/НБТ6}$. Для всех кинетических кривых наблюдаются стационарные участки, когда конечная концентрация CO не изменяется. Что касает-

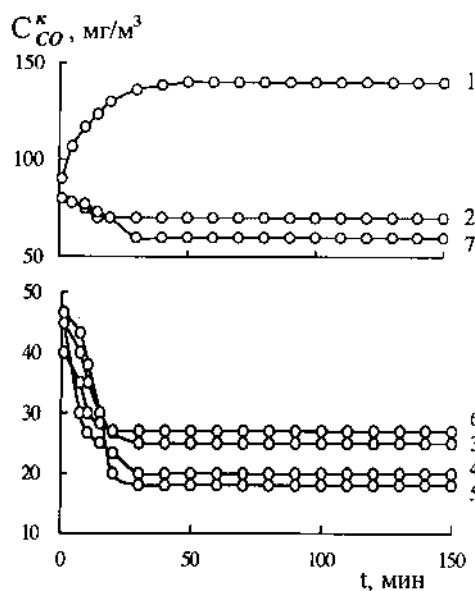


Рис. 3. Изменение C_{CO}^k во времени при разном содержании нитрата меди (II) в катализаторе $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O/НБТ6}$. $C_{\text{Cu(NO}_3)_2} \cdot 10^5$ моль/г: 1 — 0.3; 2 — 0.6; 3 — 1.8; 4 — 2.9; 5 — 4.1; 6 — 5.9; 7 — 7.1.

ся начальных участков кинетических кривых, то они аналогичны, за исключением кривой 1, полученной при самой низкой $C_{\text{Cu(NO}_3)_2}$: здесь до установления стационарного режима² реакции C_{CO}^k нарастает. Полученные данные свидетельствуют о сложности процессов формирования гетероядерного катализатора $\text{Pd(II)-Cu(II)/НБТ6}$, происходящих при окислении CO .

Показано, что с увеличением содержания нитрата меди (II) от $0.3 \cdot 10^{-5}$ до $7.1 \cdot 10^{-5}$ моль/г C_{CO}^k в стационарном режиме сначала понижается (кривые 1–5), достигая минимального значения при $C_{\text{Cu(NO}_3)_2} = 4.1 \cdot 10^{-5}$ моль/г, а затем повышается (кривые 6, 7).

Влияние концентрации нитрата и хлорида меди (II) на кинетические параметры реакции окисления CO в случае каталитических систем $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-CuX}_2\text{-KBr-H}_2\text{O/НБТ6}$ отражено в табл. 1. Сравнением полученных результатов установлено, что характер изменения кинетических параметров реакции определяется природой аниона. Так, с увеличением содержания в составе катализатора нитрата меди (II) W_{H} , $W_{\text{ст}}$ и k_1 сначала возрастают, потом остаются практически постоянными. В этой области изменения $C_{\text{Cu(NO}_3)_2}$ достигается высокая степень окисления CO , при которой $C_{\text{CO}}^k \leq \text{ПДК}_{\text{CO}}$ (20 мг/м³). При $C_{\text{Cu(NO}_3)_2} \geq 5.9 \cdot 10^{-5}$ моль/г активность катализатора понижается. В случае хлорида меди (II), при прочих равных условиях, активность катализатора намного ниже и уже при $C_{\text{CuCl}_2} = 0.6 \cdot 10^{-5}$ моль/г W_{H} , $W_{\text{ст}}$ и k_1 проходят через максимум (степень окисления CO в точке максимума составляет всего 58 %). Аналогичные зависимости обнаружены как для жидкофазных, так и для закрепленных на оксидных носителях Pd(II)-Cu(II) -катализаторов окисления CO [4, 5]. С учетом полученных значений Γ_∞ для адсорбции $\text{Cu(NO}_3)_2$ и CuCl_2 , а также их содержания в исследуемых катализаторах рассчитана доля ($\theta = C_{\text{Cu(II)}}/\Gamma_\infty$) заполненной поверхности носителя (табл. 1). Видно, что оба катализатора формируются при низких значениях θ , поэтому ход представленных кинетических зависимостей не может быть связан с насыщением поверхности носителя и образованием би- или полиядерных соединений Cu(II) , менее активных в данном каталитическом процессе. Очевидно, нельзя не учитывать тот факт, что с увеличением C_{CuX_2} возрастает содержание X^- -ионов, различающихся способностью образовывать ацидокомплексы с Pd(II) : логарифмы ступенчатых констант устойчивости PdCl_{4-2}^{2-} составляют $\lg \alpha_1 = 4\text{--}6$; $\lg \alpha_2 = 3\text{--}5$; $\lg \alpha_3 = 2.1\text{--}2.6$; $\lg \alpha_4 = 1.4\text{--}2.6$ [17], тогда как в широком диапазоне

Т а б л и ц а 1

Влияние концентрации меди (II) в составе катализаторов $K_2PdCl_4-CuX_2-KBr-H_2O/H-БТ6$ на кинетические параметры реакции окисления СО кислородом

$C_{Cu(II)} \cdot 10^5$, МОЛЬ/Г	θ	$W \cdot 10^9$, МОЛЬ/Г·С		k_p , С ⁻¹	C_{CO}^K , МГ/М ³	η_{CT} , %
		W_H	W_{CT}			
K ₂ PdCl ₄ -Cu(NO ₃) ₂ -KBr-H ₂ O/H-БТ6						
0.3	0.018	12.6	9.6	1.1	140	53.3
0.6	0.036	14.7	13.8	2.1	70	76.6
1.8	0.105	15.3	16.5	3.6	25	91.7
2.9	0.170	15.3	16.8	3.8	20	93.3
4.1	0.240	15.2	16.9	3.9	18	94.0
5.9	0.350	15.6	16.4	3.5	27	91.0
7.1	0.420	13.2	14.0	2.2	66	78.0
K ₂ PdCl ₄ -CuCl ₂ -KBr-H ₂ O/H-БТ6						
0.3	0.025	8.1	6.9	0.7	185	38.3
0.6	0.050	8.6	10.5	1.3	125	58.3
1.2	0.100	7.8	9.0	1.0	150	50.0
1.8	0.150	7.5	8.1	0.9	165	45.0
2.9	0.240	6.0	7.8	0.8	170	43.3
4.1	0.340	5.4	7.2	0.7	180	40.0

Т а б л и ц а 2

Результаты тестирования образцов катализатора состава $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/H-БТ6$ в реакции окисления монооксида углерода

Параметры	Исходный образец	Десорбция		
		холодной водой	кипячением в воде	кипячением в 0.1 М HNO_3
Содержание Cu (II), моль/г	$2.90 \cdot 10^{-5}$	$1.93 \cdot 10^{-5}$	$3.60 \cdot 10^{-6}$	$1.45 \cdot 10^{-7}$
Степень извлечения Cu (II), %	—	33.4	87.6	99.5
Степень превращения СО в стационарном режиме, %	93.3	90.0	46.6	0

концентраций нитрат-ионов в водном растворе формируется лишь мононитратный комплекс $PdNO_{3aq}^+$, характеризующийся $\lg \alpha_1 = 1.6 \pm 0.3$ [18]. Ввиду большего сродства к Pd (II) хлорид-иона по сравнению с нитрат-ионом его тормозящий эффект обнаруживается при меньшей концентрации соответствующей соли Cu (II).

Известно [5], что в отсутствие в составе катализатора Cu (II), так же, как и Pd (II), каталитическое окисление монооксида углерода не наблюдается. При тестировании образца катализатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/H-БТ6$ после десорб-

ции его компонентов холодной водой установлено, что он полностью теряет активность из-за удаления Pd (II) и бромид-ионов. Только при повторном импрегнировании образца раствором с первоначальным содержанием K_2PdCl_4 и KBr его каталитическая активность практически полностью возобновляется: понижение степени окисления СО в стационарном режиме составляет всего 3 %, что обусловлено уменьшением содержания в катализаторе меди (II) (табл. 2). После десорбции Cu (II) кипячением образца в воде ее содержание понижается на 87.6 %, а активность катализатора после добавления K_2PdCl_4 и KBr убывает практически вдвое по сравнению с исходным. Cu (II) полностью удаляется из катализатора в результате его кипячения в 0.1 М HNO_3 , после повторной пропитки образца раствором K_2PdCl_4 и KBr каталитический эффект не обнаруживается.

На основании совокупности полученных данных — адсорбция (рис. 1,2), десорбция (табл. 2) Cu (II), константы ионного обмена $K_{H^+/Cu^{2+}}$, влияние C_{CuX_2} ($X = Cl, NO_3^-$) на кинетические параметры реакции (рис. 3, табл. 1) — можно заключить, что на энергетически неоднородной поверхности Н-БТ6 формируются, по крайней мере, три типа связи Cu (II) с функциональными группами поверхности: очень слабая связь, разрушающаяся под действием молекул воды при температуре 20 °С (ее доля ~33 %); сравнительно слабая (~54 %) и более прочная (~13 %) связи, которые разрушаются, соответственно, при кипячении в воде и 0.1 М HNO_3 .

Таким образом, можно полагать, что около 67 % Cu (II) закреплено на Н-БТ6 по ионообменному механизму и, судя по данным табл. 2, именно эта Cu (II) более всего влияет на активность катализатора. Носитель выступает в качестве полианионного лиганда [19, 20], избирательно адсорбирующего ионы меди; Pd (II) (который, учитывая протонную кислотность поверхности носителя (рН 6), скорее всего, пребывает в виде гидроксобромидного комплекса [5, 21]) связан с ионами Cu (II) через молекулу воды или Х-ион ($X = Cl, NO_3^-$).

РЕЗЮМЕ. Показано, що кислотно-модифікований базальтовий туф (Н-БТ6) вибірково адсорбує Cu (II) з розчинів, що містять K_2PdCl_4 і CuX_2 ($X = Cl, NO_3^-$). Встановлено взаємозв'язок між адсорбцій-

ною здатністю CuX_2 і активністю каталізатора $\text{Pd(II)-Cu(II)/H-BT6}$ в реакції низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю.

SUMMARY. As is shown, the acid-modified basalt tuff (H-BT6) adsorbes Cu (II) selectively from solutions containing K_2PdCl_4 and CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$). The relationship has been found between the CuX_2 adsorbability and the activity of $\text{Pd(II)-Cu(II)/H-BT6}$ catalyst in the reaction of low-temperature carbon monoxide oxidation.

1. Швець О.М., Волощук А.Г. // Вісн. Одеськ. націон. ун-ту. Хімія. -2004. -9, вип. 7. -С. 138—145.
2. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я., Волощук А.Г. // Там же. -2005. -10, вип. 2. -С. 184—191.
3. Декларац. пат. 10634, Україна, МПК⁷ B01 J 23/44, B01 J 23/72. -Опубл. 15.11.2005; бюл. № 11.
4. Сокольский Д.В., Дорфман Я.А. Катализ лигандами окислительно-восстановительных реакций в водных растворах. -Алма-Ата: Наука КазССР, 1972.
5. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. -Одесса: Экология, 2005.
6. Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Пенчев В.Ж. и др. // Химия и технол. воды. -1991. -13, № 2. -С. 132—140.
7. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филозова Л.Д. Природные цеолиты. -М.: Химия, 1985.
8. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. -М.: Мир, 1976.
9. Petrus R., Warchol J. // Micropor. Mezopor. Mater.

- 2006. -93, № 1—3. -Р. 29—39.
10. Мухленов И.П., Добрыкина Е.И., Дерюжская В.И., Сороко В.Е. Технология катализаторов / Под ред. И.П. Мухленова. -Изд. 2-е, перераб. -Л.: Химия, 1979.
11. Vrublevska T.Ya., Vronska L.V., Korkuna O.Ya., Matvchouk N.M. // Adsorp. Sci. Technol. -1999. -17, № 1. -Р. 29—38.
12. Dams M., Drijkoningen L., Pauwels B. et al. // J. Catal. -2002. -209, № 2. -Р. 225—236.
13. Korkuna O., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J. et al. // Micropor. Mezopor. Mater. -2006. -87, № 1—3. -Р. 243—254.
14. Doula M.K., Ioannou A. // Ibid. -2003. -58, № 2. -Р. 115—130.
15. Adsorption from solution at the solid/liquid interface / Ed. G.D. Parfitt, C.H. Rochester. -London: Academ. Press Inc., 1983.
16. Никольский Б.И., Парамонова В.И., Мосевич А.Н. // Журн. физ. химии. -1960. -24, № 12. -С. 2664—2670.
17. Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов. -Л.: Наука, 1991.
18. Шойтцов Р. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. 02.00.01 -Неорганическая химия. -М.: МГУ, 1972.
19. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. -Киев: Наук. думка, 2002.
20. Zhang P., Zhang Z., Wang S., Mu X. // Catal. Commun. -2007. -8, № 1. -Р. 21—26.
21. Ракитская Т.Л., Паина В.Я., Эннан А.А. // Координац. химия. -1987. -13, вып. 10. -С. 1393—1397.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 28.03.2007

УДК 541.128

О.В. Іщенко, А.Г. Дяченко, А.В. Яцимирський, С.В. Гайдай, Т.М. Шкода, О.І. Оранська SiO_2 ЯК НОСІЙ ДЛЯ ОКСИДНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ Cu-Co-Fe РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ CO

Вивчено каталітичну активність та поверхневі властивості нанесених на силікагель оксидних каталізаторів Cu-Co-Fe реакції окиснення CO . Встановлено, що у зразка з 15 % мас. активної фази спостерігається максимальна каталітична активність. Термодесорбційні дослідження показали, що підвищення каталітичної активності корелює із збільшенням кількості низькотемпературної α_3 -форми CO_2 .

Проблема утилізації монооксиду вуглецю є одним з рушіїв пошуку каталізаторів для реакції окиснення CO . Цей каталітичний процес є зручним для вирішення різних теоретичних питань, тому окиснення монооксиду вуглецю є модельною реакцією у гетерогенному каталізі. Матеріал носія належить до основних факторів, поряд з каталітичною активною фазою та присутністю про-

моторів, що визначає якість каталізатора. Дисперсні кремнеземи використовуються в якості сорбентів, каталізаторів, носіїв у хроматографії та каталізі, наповнювачів полімерів, кристалізуючих реагентів та ін. Практично безмежні властивості для направленої модифікації його поверхні значно поширюють спектр перспективних напрямків його використання в науці та техніці. Ці-

© О.В. Іщенко, А.Г. Дяченко, А.В. Яцимирський, С.В. Гайдай, Т.М. Шкода, О.І. Оранська, 2008

кавим було дослідити поведінку силікагелю як носія в реакції окиснення СО.

Вивчення оксидних систем показало, що високу каталітичну активність має оксидна система Cu—Co—Fe [1]. Тому метою даної роботи було вивчення каталітичної активності та поверхневих властивостей оксидної системи Fe—Co—Cu , нанесеної на силікагель.

Зразки готували методом просочування силікагелю (SiO_2) розчинами солей металів (використовувались нітрати Cu , Co , Fe з розрахованим співвідношенням металів) з подальшим випаровуванням, висушуванням при 120°C протягом 8 год та формуванням у реакційному середовищі. Кількість активної маси змінювалась від 1 до 20 % мас.

Каталітичну активність вивчали на установці проточного типу при атмосферному тиску з хроматографічним аналізом газової суміші (20 % O_2 , 2 % CO , 78 % He). Мірою каталітичної активності була температура 100 %-го перетворення CO до CO_2 (t^{100}).

Рентгенівський фазовий аналіз проводився на автоматичному дифрактометрі ДРОН-4-07 з використанням фільтрованого CoK_α -випромінювання. Дифракційні спектри обробляли методом повнопрофільного аналізу з використанням оригінального пакета додаткових програм.

Стан поверхні оксидних каталізаторів вивчався методом термодесорбції з використанням мас-спектрометра MX 7304 А як детектора частинок, що відлітають, а також за низькотемпературною адсорбцією аргону.

На рис. 1 представлена характерна залежність ступеня перетворення CO до CO_2 для зразків, що

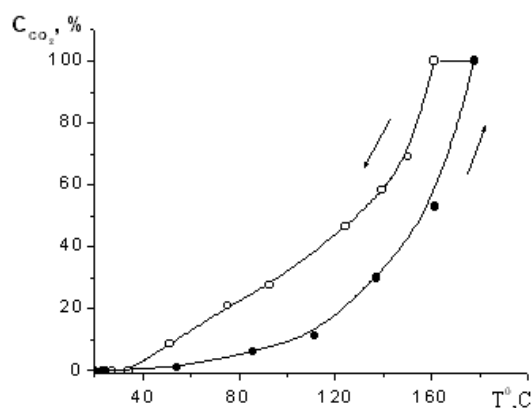


Рис. 1. Залежність ступеня перетворення CO до CO_2 , (C_{CO_2} , %) від температури для зразка з 15 % мас. активної фази, нанесеної на SiO_2 : о — точки на спуску температури, • — на підйомі температури.

отримані нанесенням активної маси на силікагель.

З наведених на рис. 1 даних видно, що температура 100 %-го перетворення CO до CO_2 для зразка з 15 % мас. активної фази дорівнює 178°C . Для всіх вивчених зразків, отриманих нанесенням на силікагель, спостерігається гістерезис проти годинникової стрілки. Існування температурного гістерезису для досліджених каталізаторів можна пояснити наявністю в поверхневому шарі слабо хемосорбованих фрагментів, які у своєму складі мають водень [2]. Ці радикали і є ініціаторами перебігу реакції окиснення CO в об'ємі газової фази за ланцюговим механізмом, що відповідає гетерогенно-гомогенному механізму реакції окиснення CO .

Значення активності та питомої поверхні цих зразків наведені в таблиці. Найактивнішим зразком є той, на поверхню якого нанесено 15 % мас. активної фази. Значення питомих поверхонь для всіх зразків знаходяться в межах $300 \text{ м}^2/\text{г}$.

Температури 100 %-го перетворення (t^{100}), питомі поверхні ($S_{\text{пит}}$) та температури максимумів десорбційних піків CO_2 ($T_m[\text{CO}_2]$) для Cu—Co—Fe -оксидних каталізаторів, нанесених на силікагель

Кількість нанесеної активної маси, % мас.	$S_{\text{пит}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	t^{100} , $^\circ\text{C}$	$T_m [\text{CO}_2]$	
			α_3	α_4
1	330	57 % перетв.	210	—
5	306	219	205	—
10	300	196	206	—
15	302	178	206	—

На рис. 2 наведено термодесорбційні спектри H_2O , O_2 та CO_2 з поверхневого шару зразка з 15 % мас. активної фази, які є характерними для всіх вивчених зразків. Для всіх зразків відсутня десорбція з поверхневого шару молекулярного кисню. Вода десорбується з поверхневого шару зразків у великих кількостях, причому основна її частина — при температурі до 200°C .

Згідно з теорією водневого зв'язування для поверхні кремнеземів видалення фізично зв'язаної води для дрібнопористих силікагелів відбувається до $180\text{—}200^\circ\text{C}$ [3]. Хемосорбовані форми води десорбуються у всьому інтервалі температур від 200 до 800°C , що і спостерігалось на ТД-спектрах.

Піки CO_2 на ТД-спектрах асиметричні, що свідчить про молекулярний характер десорбції. α_1 -Форма CO_2 з енергією десорбції (E_d) < 110

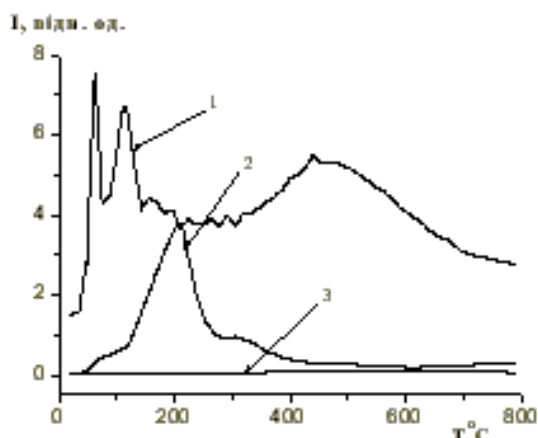


Рис. 2. ТД-спектри H_2O (1), CO_2 (2) та O_2 (3) з поверхневого шару для зразка з 15 % мас. активної фази, нанесеної на силікагель.

кДж/моль ($T_m < 110^\circ\text{C}$) відповідає фізичній адсорбції. Процес хемосорбції відбувається за рахунок стадійного механізму з початковою адсорбцією CO на поверхневих атомах кисню [4, 5], внаслідок якої утворюються достатньо стійкі інтермедіати CO_2 . За енергією зв'язку їх можна розділити на групи, розраховані значення E_d яких відповідають зазначеним α -формам:

α_2 -форма $\equiv E_d = 110\text{—}150$ кДж/моль
($T_m = 110\text{—}200^\circ\text{C}$);

α_3 -форма $\equiv E_d = 150\text{—}210$ кДж/моль
($T_m = 200\text{—}300^\circ\text{C}$);

α_4 -форма $\equiv E_d > 210$ кДж/моль ($T_m > 300^\circ\text{C}$).

З даних рис. 2 і таблиці видно, що в поверхневому шарі зразків спостерігається одна α_3 -форма CO_2 ($E_d = 150\text{—}200$ кДж/моль). Підвищення кількості цієї форми корелює з каталітичною активністю, тобто у зразка з найменшою $t^{100} = 178^\circ\text{C}$ (15 % мас. активної маси) цієї форми найбільше.

Імовірно, α_3 -форма відповідає більш міцно зв'язаній карбонатній структурі [3] (двоточкова адсорбція), яка утворюється при взаємодії CO з хемосорбованим та сусіднім атомами кисню ґратки. α_4 -Форма проявляється на ТД-спектрах разом з α_3 -формою при високих температурах і, на нашу думку, не бере участі в каталітичному процесі. Можливо, ця форма хемосорбованого CO_2 утворюється при взаємодії CO з двома хемосорбованими атомами кисню з утворенням відносно більш міцного карбоксилатного комплексу.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
Інститут хімії поверхні НАН України, Київ

Рентгенофазовим аналізом було показано, що при нанесенні оксидної системи Cu—Co—Fe на SiO_2 на поверхні утворюється дрібнодисперсна фаза CuO , в якій атоми Cu частково заміщені на Co та Fe , яка і є основою для окремих активних центрів, на яких CO_2 хемосорбується в α_3 -формі.

Для об'ємних оксидних каталізаторів Cu—Co—Fe було показано [4, 5], що для високої каталітичної активності необхідна присутність фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, яку не було знайдено для вивчених зразків. З цим пов'язане пониження каталітичної активності нанесених на силікагель зразків у порівнянні з масивними оксидними каталізаторами Cu—Co—Fe .

Таким чином, вивчення системи Cu—Co—Fe , нанесеної на SiO_2 , показало, що на поверхні утворюється фаза CuO , в якій атоми Cu частково заміщені на Co та Fe . Це приводить до того, що CO , адсорбуючись на поверхні каталізатора, утворює більш міцно зв'язані комплекси, які десорбуються при більш високих температурах, що і приводить до пониження каталітичної активності.

РЕЗЮМЕ. Изучена каталитическая активность и поверхностные свойства нанесенных на силикагель Cu—Co—Fe -оксидных катализаторов реакции окисления CO . Установлено, что у образца с 15 % мас. активной фазы наблюдается максимальная каталитическая активность. Термодесорбционные исследования показали, что повышение каталитической активности коррелирует с увеличением количества низкотемпературной α_3 -формы CO_2 .

SUMMARY. The catalytic activity and surface properties of supported on silica gel Cu—Co—Fe oxide catalysts in the reaction of CO oxidation is studied. It is determined, that for the sample with 15 % mas. of active phase maximum catalytic activity is observed. Thermodesorption investigations have been shown, that increase of catalytic activity correlates with increase of quantity of the low-temperature α_2 -form of CO_2 .

1. Яцимирский В.К., Максимов Ю.В., Суздаев И.П. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2003. -**39**, № 6. -С. 70—72.
2. Яцимирский В.К., Ищенко Е.В., Гайдай С.В. // Там же. -2005. -**41**, № 5. -С. 323—327.
3. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. -Харьков: Фолио, 1997.
4. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. -М: Академкнига, 2004. -С. 679.
5. Яцимирский В.К., Ищенко О.В., Гайдай С.В. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 4. -С. 98—100.

Надійшла 29.05.2007

УДК 541.48:541.138

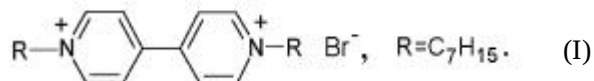
Г.Г. Яремчук, Т.А. Мирная, С.В. Волков, А.Б. Бордюг, Г.В. Климушева

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИКАРБОКСИЭТИЛ 4,4'-ДИПИРИДИЛИЙ ДИХЛОРИДА В ЛИОТРОПНОЙ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ

Изучено электрохимическое и электрооптическое поведение дикарбоксиэтил 4,4'-дипиридилий дихлорида в лиотропной жидкокристаллической матрице на основе каприлата калия. Определены потенциалы полуволн восстановления двухзарядного катиона дипиридила. Обнаружено, что электрохимические процессы в области потенциалов восстановления дикатиона вызывают изменения электронных спектров поглощения в видимой области длин волн, что обусловлено образованием катион-радикалов, а также их димеров.

Интерес к изучению электрохимических и электрооптических свойств четвертичных солей 4,4'-дипиридила (далее — виологенов) обусловлен возможностью их использования для создания новых фоторефрактивных материалов. Важной особенностью виологенов является их способность принимать участие в обратимых окислительно-восстановительных реакциях с образованием интенсивно окрашенных стабильных катион-радикалов, электронные спектры поглощения которых лежат в видимой и ближней УФ-областях [1]. При этом в исходном состоянии собственно сами виологены бесцветны. Среди большого класса электроактивных соединений виологены занимают особое место, поскольку они обладают высокой скоростью восстановления (10^{-8} — 10^{-9} с) и проявляют электрохромные свойства в растворах, полимерных матрицах и кристаллах, что чрезвычайно важно для практического применения. Благодаря хорошей растворимости виологенов в воде [2] их можно использовать в качестве допантов лиотропных водно-солевых жидкокристаллических матриц [3], например, алканоев металлов. В таких алканоевых матрицах, вследствие их высокой вязкости и хорошей электронодонорной способности, время жизни катион-радикалов может быть значительно больше, чем в других известных матрицах.

Ранее [4] нами было изучено электрохимическое и электрооптическое поведение дигептил 4,4'-дипиридилий дибромида (I) в лиотропной жидкокристаллической среде на основе каприлата калия:

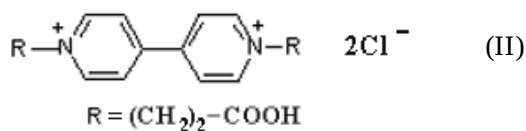


Электрохимическими исследованиями установлено, что дигептил 4,4'-дипиридилий дибромид восстанавливается в две одноэлектронные стадии с потенциалами полуволн -0.448 и -0.590 В. На первой стадии продуктом одноэлектронного восстановления дикатиона дипиридила является окрашенный в интенсивный синий цвет устойчивый катион-радикал. При этом в электронных спектрах поглощения наблюдали появление интенсивных полос поглощения с максимумами в областях 395 и 610 нм. На второй стадии восстановления катион-радикал захватывает еще один электрон, превращаясь в бирадикал, который мгновенно преобразуется в нейтральную молекулу гептилвиологена, характеризующуюся хиноидной структурой [5]. Образец при этом приобретает красный цвет. Увеличение количества димеров и нейтральных хиноидных фрагментов приводило к появлению в электронных спектрах поглощения полос с максимумами при 365 и 520 нм, причем интенсивность полосы поглощения при 610 нм резко падала. Используя критерий Томеша [6], мы установили, что первая стадия двухэлектронного восстановления дигептил 4,4'-дипиридилий дибромида в лиотропной жидкокристаллической матрице является квазиобратимой, а вторая стадия восстановления оказалась необратимой. Тогда как известно [5], что в апротонных растворителях обратимы обе стадии.

Представляло интерес исследовать влияние природы заместителя R при атоме азота виологена на его электрохимические и электрооптические свойства в лиотропном жидком кристалле. В работе [5] показано, что собственное поглощение дикатиона дипиридила (260—270 нм) слабо зависит

как от природы заместителя при атоме азота, так и от природы аниона.

В данной работе изучено электрохимическое и электрооптическое поведение дикарбоксиэтил 4,4'-дипиридилий дихлорида:



В исследуемом виологене II заместитель R имеет электроноакцепторный характер в отличие от ранее изученного виологена I, в котором заместитель R проявляет электронодонорные свойства [4]. Образец представлял собой лиотропную жидкокристаллическую композицию каприлата калия с водой в весовом соотношении компонентов 1:1, допированную 2 % вес. виологена II. Исходные реактивы (каприлат калия и дикарбоксиэтил 4,4'-дипиридилий дихлорид) подвергали тщательной очистке перекристаллизацией из водно-метанольных растворов. Для приготовления лиотропной жидкокристаллической композиции использовали бидистиллат.

Электрохимические исследования проводили методом циклической вольтамперометрии при помощи потенциостата ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8. Кривые ток—потенциал фиксировали самопишущим потенциометром ПДП. Скорость развертки потенциала составляла 20 мВ/с. Электрохимическая сэндвич-ячейка представляла собой две стеклянные пластинки, внутренняя поверхность которых была покрыта ИТО-электродами на основе $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2$. Толщина токопроводящего слоя составляла 20 мкм. Электродом сравнения служила платиновая проволока. Изучение электронных спектров поглощения образцов в видимом и УФ-диапазоне проводили с помощью спектрометра на основе монохроматора МДР-6.

Исследуемый образец помещали между пластинами, разделенными тефлоновыми прокладками толщиной 30 мкм. Предварительно образец продували сухим аргоном для удаления кислорода. При наблюдении в оптический поляризационный микроскоп Amplival образец имел конфокально-коническую или веерную текстуру, характерную для смектика А [3]. Измерения проводили при комнатной температуре ($t = 20^\circ\text{C}$).

Проводимость исследуемой лиотропной жидкокристаллической композиции является ионной. Прохождение тока в таком образце сопровождалось переносом вещества и протеканием на электродах окислительно-восстановительных реакций.

На рис. 1 представлена циклическая вольт-

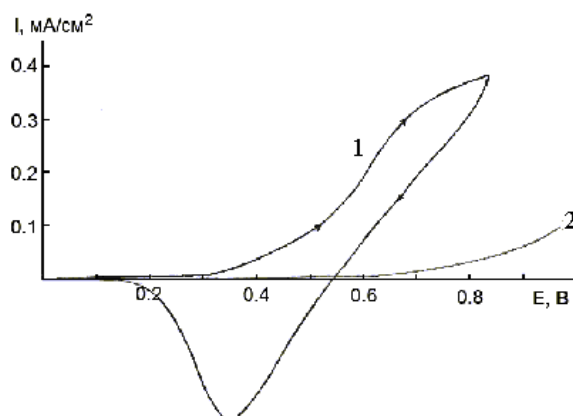


Рис. 1. Циклическая вольт-амперная зависимость (1) дикарбоксиэтил 4,4'-дипиридилий дихлорида в лиотропной жидкокристаллической матрице $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOK} \text{---} \text{H}_2\text{O}$ (1:1); 2 — фоновый электролит.

амперная зависимость исследуемого образца, характеризующаяся наличием размытой волны восстановления с потенциалом полуволны -0.585 В . В отличие от виологена I, в данном случае на вольт-амперной зависимости отсутствует вторая волна восстановления, что свидетельствует, по-видимому, о быстрых последующих превращениях катион-радикалов и при наших условиях проведения эксперимента волны восстановления не разрешились. Для образца II, в отличие от образца I, не наблюдалось изменение цвета от синего к красному. Образец II окрашивался сначала в синий, а затем в интенсивный фиолетовый цвет (смесь синего и красного), что указывает на то, что в системе процессы образования катион-радикалов, их димеров и хиноидных фрагментов протекают практически одновременно.

Как видно из рис. 1, обратный ход вольт-амперной кривой характеризуется наличием одной волны окисления с потенциалом полуволны — 0.460 В . Согласно критерию Томеша [6], процессы восстановления дикарбоксиэтил 4,4'-дипиридилий дихлорида в лиотропной жидкокристаллической матрице протекают химически обратимо и электрохимически необратимо.

Таким образом, замена в виологене электронодонорного гептильного заместителя (I) на электроноакцепторный карбоксиэтильный (II) оказывает заметное влияние на ход вольт-амперной зависимости.

Следует отметить, что значения потенциалов восстановления виологена заметно меньше величин реально прикладываемого напряжения к ячейке при исследовании нами спектральных характеристик образца. Это может быть связано с высо-

кими омическими потерями как на токопроводящих покрытиях стекол, служащих электродами, так и в самом вязком растворе электролита.

Известно, что собственно виологены характеризуются электронными спектрами поглощения, в которых присутствует только одна полоса в области $\lambda=260\text{--}270\text{ нм}$, обусловленная $\pi\text{--}\pi'$ -электронным переходом [1]. Внедрение виологенов в среды различной природы фактически не оказывает влияния на положение этой полосы.

Как и ожидалось, в отсутствие электрического поля исследуемая композиция является абсолютно прозрачной и имеет единственную полосу поглощения в УФ-области при $\lambda=265\text{ нм}$. При приложении разности потенциалов, начиная с 2.5 В, в электронном спектре поглощения наблюдаются изменения, связанные с образованием катион-радикалов и их димеризацией (рис. 2). При этом в спектрах сначала появляется характерная для процесса образования катион-радикалов полоса поглощения с максимумом в области 600 нм (рис. 2, кривая 2) и образец приобретает синюю окраску.

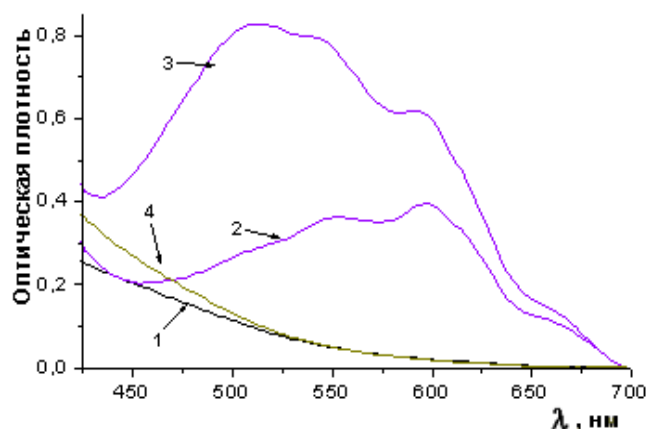


Рис. 2. Спектры поглощения дикарбоксиэтил 4,4'-дипиридилий дихлорида в лиотропной жидкокристаллической матрице до (1) и после приложения напряжения: при 2.5 (2), 3 (3) и 4 В (4).

Следует отметить также наличие плеча при 550 нм, свидетельствующего о присутствии в образце также димеров катион-радикалов. Последующий рост напряжения до 3 В приводит к увеличению интенсивности полос поглощения при 600 и 550 нм и появлению интенсивной полосы поглощения с максимумом в области 510 нм, что свидетельствует об образовании в образце значительного количества димеров катион-радикалов [7]. Действительно, при поляризации в прикатодной области процесс образования димеров должен усилиться, поскольку увеличивается вероятность встречи двух катион-ра-

дикалов. Ожидалось, что образец окрасится в красный цвет, однако в действительности происходит окрашивание образца в интенсивный фиолетовый цвет, который является результатом смешения “синей” и “красной” полос поглощения виологена II, что связано с присутствием в образце наряду с димерами значительного количества мономерных форм дипиридилиевых катион-радикалов. Увеличение напряжения до 4 В (рис. 2, кривая 4) вызывает необратимые изменения в образце, обусловленные электрохимическим разложением водно-солевой жидкокристаллической матрицы, образец полностью обесцвечивается и теряет свои электрохромные свойства.

Таким образом, настоящее исследование показало, что природа заместителя при атоме азота в катионе дипиридила (виологене) не влияет на спектроскопические характеристики исходного виологена, однако вызывает заметные изменения его электрохимического и электрооптического поведения. Более выраженные электроноакцепторные свойства карбоксиэтильного заместителя по сравнению с гептильным заместителем приводят к стабилизации и увеличению времени жизни мономерных форм катион-радикала виологена, что проявляется в отсутствии второй волны восстановления на вольт-амперной зависимости и одновременном существовании в спектрах электронного поглощения полос поглощения, характерных для мономерной и димерной форм дипиридилиевого катион-радикала.

РЕЗЮМЕ. Вивчено електрохімічну та електрооптичну поведінку дикарбоксиетил 4,4'-дипіриділій дихлориду в ліотропній рідкокристалічній матриці на основі капрілату калію. Визначено потенціали напівхвиль відновлення двозарядного катіону дипіридилу. Виявлено, що електрохімічні процеси в області потенціалів відновлення викликають зміни в електронних спектрах поглинання у видимій області довжин хвиль, що обумовлено утворенням катіон-радикалів, а також їх димерів.

SUMMARY. Electrochemical and electrooptical behaviour of bicarboxyethyl 4,4'-bipyridilium dichloride in lyotropic liquid crystalline matrix based on potassium caprylate has been studied. The potentials of redox half-waves for discharged bipyridilium cations have been determined. It has been found that electrochemical processes in the range of redox potentials give rise to the changes of electronic absorption spectra in the visible range, that results from the cation radicals and their dimers formation.

1. Ванников А.В., Гришина А.Д. Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов. -М.: Наука, 1984.
2. Мельников Н.Н., Новиков Е.Г., Хаскин Б.А. Химия

и биологическая активность дипиридилов и их производных. -М.: Химия, 1975.

3. *Mirnyaya T.A., Volkov S.V.* // Green industrial applications of ionic liquids. -Dordrecht; Boston; London: Kluwer publ., 2002. -Р. 439—456.
4. *Яремчук Г.Г., Мирная Т.А., Волков С.В.* // Вестн. Харьков. национ. ун-та. Сер. хим. -2005. -Вып. 12(35), № 648. -С. 226—229.

5. *Агасян П.К., Жданов С.И.* Вольтамперометрия органических и неорганических соединений. -М: Наука, 1985.

6. *Bard A.J., Faulkner L.R.* Electrochemical methods: Fundamentals and Applications. -New-York: Wiley, 2001.
7. *Иванов В.Ф., Гришина А.Д.* // Изв. АН СССР. Сер. Химия. -1977. -№ 8. -С. 1873—1875.

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

Поступила 04.05.2007

УДК 544.652:546.11 + 669.74

Л.Ф. Козин, Н.В. Машкова, Ф.Д. Манилевич

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА МАРГАНЦЕВОМ КАТОДЕ

Исследован процесс выделения водорода на марганцевом катоде в хлоридно-хлорнокислом растворе. Для объяснения S-образного перегиба на катодных поляризационных кривых предложено учитывать изменение заряда поверхности электрода после достижения потенциала нулевого заряда. Определены значения перенапряжения выделения водорода при различных плотностях тока и нескольких температурах. Показано, что при плотности тока 15.85 А/см² следует ожидать достижения безактивационной области электродного процесса.

Марганец обладает большим отрицательным значением стандартного электродного потенциала ($E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1.185 \text{ В}$) [1]. Поэтому электрохимическое извлечение марганца из водных растворов его солей сопровождается конкурирующей реакцией выделения водорода (РВВ) и возможно только при высоком перенапряжении РВВ на нем. Для объяснения часто наблюдаемых низких значений катодных выходов марганца по току, обусловленных параллельно протекающей РВВ, необходимы количественные данные о перенапряжении выделения водорода на марганцевом катоде. Имея такие данные, можно а priori определять величины поляризации электрода, необходимые для получения катодного марганца с приемлемым выходом по току.

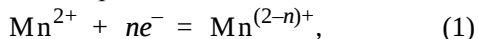
Исследования перенапряжения РВВ на марганце немногочисленны [2—6]. Основная информация о РВВ на марганце представлена в литературе именно как об электродном процессе, сопутствующем электроосаждению марганца, то есть приводятся парциальные поляризационные кривые разряда ионов марганца и водорода. Как правило, используются растворы сульфатных или хлоридных электролитов состава $x \text{ моль/л MnA} + y \text{ моль/л NH}_4\text{A}$ ($+ n \text{ моль/л NH}_3$), где А — анион соответствующей кислоты [7]. Полученные разными

авторами значения перенапряжения выделения водорода на марганцевом катоде при плотности тока 1 А/см² находятся в диапазоне 0.80—1.31 В [2—6]. Большой разброс обусловлен различиями в условиях проведения эксперимента, таких как чистота металлического марганца, используемого в качестве катода, способ обработки его поверхности, состав раствора и наличие в нем нежелательных примесей, усиливающих коррозионное растворение марганца с выделением водорода, методика измерений.

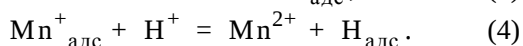
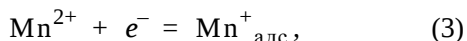
Предлогарифмический множитель b_k в кинетическом уравнении Тафеля, описывающем РВВ на марганце, согласно данным [2, 5], близок к теоретическому его значению для одноэлектронного электродного процесса $b_k = 2.303RT/\alpha F$ при $\alpha = 0.5$ (α — коэффициент переноса электрона, остальные обозначения имеют общепринятые значения). По мнению авторов [8], совместное выделение водорода при электроосаждении марганца определяется кинетическими закономерностями разряда ионов марганца, что свидетельствует о взаимосвязи этих процессов. Высказано предположение [8—10], что в условиях совместного разряда ионов марганца и водорода катодное выделение водорода протекает по каталитическому механизму, согласно которому ионы интермедиатов марганца $\text{Mn}^{(2-n)+}$ являются переносчиками электро-

© Л.Ф. Козин, Н.В. Машкова, Ф.Д. Манилевич, 2008

нов от катода к протонам [8]:



По мнению авторов [11], перенос зарядов осуществляют адатомы марганца, которые испытывают определенные затруднения при вхождении в кристаллическую решетку металла и взаимодействуют с раствором, что приводит к параллельному выделению водорода по механизму:



Цель данной работы — изучение кинетики и определение перенапряжения выделения водорода на марганцевом вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) из раствора состава 0.1 моль/л NaCl + 0.9 моль/л NaClO₄, pH 6.0 (раствор I) при температурах 18, 40 и 60 °С.

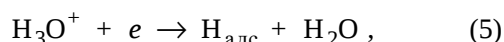
Рабочий марганцевый электрод готовили следующим образом. Платиновый вращающийся дисковый электрод площадью 0.2 см² механически полировали до зеркального блеска, тщательно промывали дважды перегнанной водой и обезжиривали этиловым спиртом. Затем на него в течение 30 мин катодно осаждали марганец из электролита состава 2 моль/л MnCl₂ + 2 моль/л NH₄Cl + 0.1 г/л H₂SeO₃, pH 6.0 (раствор II) при температуре 25—30 °С, скорости вращения электрода 980 об/мин и плотности тока 40 мА/см². После отключения тока электрод немедленно извлекали из раствора, промывали дистиллированной, а затем бидистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой. Из литературных источников известно, что при электроэкстракции марганца из водных растворов электролитов материал подложки оказывает определяющее влияние на аллотропную модификацию металла, выделяющегося на катоде. Однако авторы [12—14] показали, что присутствие в электролите соединений серы или селена со степенью окисления меньше 6+ нивелирует это влияние и марганец кристаллизуется на катоде в виде α-модификации.

На подготовленном таким образом марганцевом ВДЭ снимали катодные поляризационные кривые в герметичной ячейке из пирексного стекла объемом 0.20 дм³, катодное и анодное пространства которой были разделены стеклянным фильтром. В качестве вспомогательного электрода в анодном пространстве использовали пластину электролитического марганца. Ячейка была снабжена капилляром Луггина, тонкий конец которого находился в непосредственной близости от поверхно-

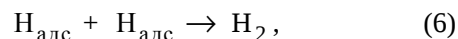
сти электрода. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения (х.с.э.). Квазистационарные поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата ПИ-50-1.1. Скорость развертки потенциала составляла 4 мВ/с. Температуру в ячейке поддерживали постоянной при помощи термостата У-4 с точностью ± 0.5 °С. Для удаления растворенного кислорода воздуха раствор электролита продували высокочистым аргоном. Поляризационные кривые начинали снимать через 4 мин после погружения дискового электрода в раствор. Скорость вращения электрода составляла 980 об/мин, что позволило устранить влияние диффузии на скорость электродного процесса в исследованном диапазоне плотностей тока. Для отвода газообразных продуктов электродного процесса использовали гидрозатвор, исключающий проникновение кислорода воздуха в ячейку.

Омическое падение напряжения в цепи рабочего электрода и в слое электролита между поверхностью электрода и капилляром Луггина определили с помощью коммутаторного метода с периодическим прерыванием тока. Период включения тока составлял 1·10⁻² с, период выключения — 2·10⁻³ с. Используя калиброванную сетку осциллографа С1-83, измеряли величину разрыва, появляющегося на временной зависимости потенциала после выключения тока и равного IR-составляющей измеряемого потенциала поляризованного электрода.

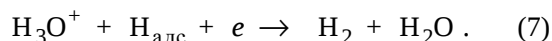
На рисунке, а приведены катодные поляризационные *i_к*—*E*-кривые, снятые в растворе I при температурах 18, 40 и 60 °С. Как показал анализ, эти кривые могут отвечать механизму выделения водорода, первой стадией которого является реакция Фольмера, приводящая к образованию H_{адс}:



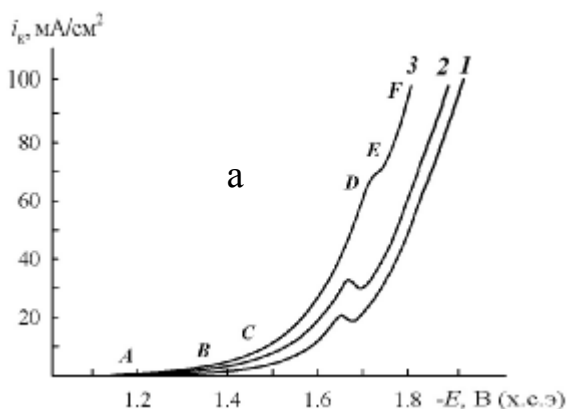
а второй стадией — образование молекулярного водорода либо по химической реакции десорбции Тафеля:



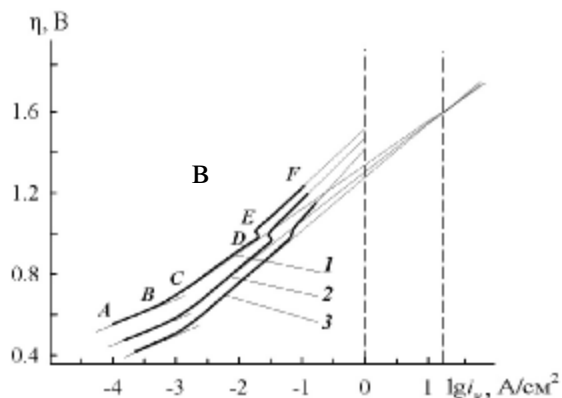
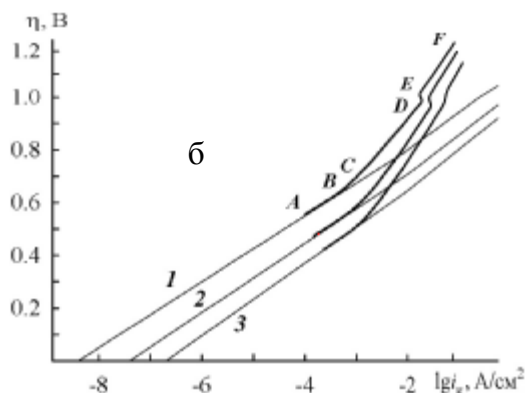
либо по реакции электрохимической десорбции Гейровского [15]:



Видно, что для кривых *i_к*—*E* характерен длительный начальный участок А—В, обусловленный большим перенапряжением реакции выделения водорода и, как следствие, низкой скоростью образования адсорбированных атомов водорода (малые плотности тока *i₁*). При смещении потенциала электрода *E* в сторону более отрицательных



Поляризационные кривые, полученные при катодной поляризации марганцевого электрода (а); определение тока обмена реакции выделения водорода на марганцевом катоде (б); зависимости перенапряжения реакции выделения водорода на марганцевом катоде от логарифма плотности тока (в) в электролите состава 0.1 моль/л NaCl + 0.9 моль/л NaClO₄ (рН 6.0) при температурах, °С: 1 — 18; 2 — 40; 3 — 60.



значений на 0.2 В плотность катодного тока i_k составляет 2.0 мА/см² при 18 °С и 3 мА/см² при 60 °С. Такой ход кривых i_k — E на участке A — B отвечает только реакции (5). Протекание реакции (6) возможно при плотности тока, способной обеспечить поверхностную концентрацию адатомов водорода $C_{H_{алс}}$ на марганцевом катоде, близкую к равновесной $C_{H_{алс}}^{равн}$, отвечающей реакции Фольмера (5) (участок B — C) [15]. Следовательно, участок B — C характеризует переходную область поляризационной кривой, которая отвечает условию $C_{H_{алс}} \leq C_{H_{алс}}^{равн}$. Резкий рост скорости РВВ наблюдается в диапазонах потенциалов, которым соответствуют участки C — D (i_2) и E — F (i_3) на поляризационных кривых. На этих участках $C_{H_{алс}} > C_{H_{алс}}^{равн}$ и, как следствие, наблюдается интенсивное выделение газообразного водорода, что характерно для реакции Гейровского (7).

Из рисунка также видно, что на поляризационных кривых имеются S-образные участки D — E , обусловленные, по нашему мнению, изменением заряда поверхности электрода после достижения потенциала нулевого заряда ($E_{нз}$) поверхности марганца. Аналогичные участки на поляризационных кривых РВВ наблюдали авторы [3], однако объяснение этому явлению не было дано.

Для определения перенапряжения выделения водорода η , которое равно разности между равновесным потенциалом (E_p) водородного электрода и потенциалом поляризованного электрода (E_j), необходимо установить значение равновесно-

го потенциала водородного электрода. Так как экспериментально определить равновесный потенциал водородного электрода на марганце не представляется возможным из-за высокой коррозионной активности марганца, мы рассчитали его по уравнению Нернста:

$$E_p = E^0 + 2.303RT/F \lg a_{H^+} = -2.303RT/F \cdot pH, \quad (8)$$

где E^0 — стандартный потенциал водородного электрода ($E^0 = 0.000$ В); a_{H^+} — активность ионов водорода в исследуемом растворе.

Значение рН в объеме исследуемого раствора I равно 6.0. Однако вблизи поверхности марганцевого электрода (в приэлектродном слое раствора электролита) рН изменяется и достигает величин 7.7—8.6 [16]. Эти значения мало изменяются в широком диапазоне плотностей тока и при рН в объеме электролита больше 3 и меньше 7 остаются практически постоянными. Мы рассчитали равновесные потенциалы водородного электрода на марганцевой подложке для рН 7.7 и температур 18, 40 и 60 °С. Так, при температуре 18 °С расчетное значение равновесного потенциала водородного электрода составило:

$$E_p = -(2.303 \cdot 8.31 \cdot 291 / 96480) \cdot 7.7 = -0.444 \text{ В}$$

(относительно нормального водородного электрода (н.в.э.) или 0.671 В относительно х.с.э.).

Значения равновесных потенциалов водородного электрода при температурах 40 и 60 °С составили соответственно –0.478 и –0.508 В относительно н.в.э. или –0.705 и 0.735 В относительно х.с.э. Полученные значения равновесного потенциала водородного электрода использовали для расчета перенапряжения РВВ на марганцевом катоде по уравнению $\eta = E_p - E_r$.

Катодная реакция (5) протекает только на той части поверхности марганцевого электрода, которая свободна от адсорбированных атомов водорода. Доля свободной поверхности равна $1 - \theta$, где θ — степень заполнения поверхности адсорбированными атомами водорода, и, следовательно, уравнение зависимости перенапряжения РВВ от плотности катодного тока, отвечающее реакции (5), имеет вид:

$$\eta = \frac{2.303RT}{\alpha_\phi F} \lg [k_k \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot (1 - \theta)] - \frac{2.303RT}{\alpha_\phi F} \lg i_k, \quad (9)$$

где k_k — константа скорости катодной реакции; $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ — активность ионов гидроксония; α_ϕ — коэффициент переноса электронов, участвующих в реакции Фольмера (5); i_k — плотность катодного тока.

Если учесть обменные реакции, протекающие на марганцевой подложке при выделении водорода, и, приняв $1 - \theta = \text{const}$, выразить их скорость через плотность тока обмена, то уравнение (9) упрощается к виду, используемому в теоретической электрохимии [15]:

$$\eta = \frac{2.303RT}{\alpha_\phi F} \lg i_0 - \frac{2.303RT}{\alpha_\phi F} \lg i_k, \quad (10)$$

где i_0 — ток обмена.

На рисунке, б представлены зависимости η от $\lg i_k$, полученные на исследованных температурах. Видно, что на них имеются три линейных участка $A-B$, $C-D$ и $E-F$ и один S-образный участок $D-E$. На участке $A-B$ экспериментально наблюдаемые угловые коэффициенты b_k при 18, 40 и 60 °С соответственно равны 0.125, 0.133 и 0.138 В. В этом случае коэффициенты переноса, рассчитанные по уравнению

$$\alpha_\phi = \frac{2.303RT}{b_k F}, \quad (11)$$

равны 0.462, 0.470 и 0.478 при температурах соот-

ветственно 18, 40 и 60 °С, то есть они увеличиваются при повышении температуры. Перенапряжение реакции выделения водорода на участке $A-B$ при $i_k = 1 \cdot 10^{-3}$ А/см² составляет 0.673 (18 °С), 0.582 (40 °С) и 0.508 В (60 °С). Константа a кинетического уравнения Тафеля, то есть величина перенапряжения реакции при плотности тока 1 А/см² равна 1.050 В при 18 °С, 0.970 В — при 40 °С и 0.922 В — при 60 °С. Температурный коэффициент перенапряжения составляет 3.05 мВ/град.

Токи обмена, отвечающие участкам $A-B$, определяли путем экстраполяции этих участков до $\eta=0$. Они составили $3.98 \cdot 10^{-9}$ А/см² (18 °С), $3.98 \cdot 10^{-8}$ А/см² (40 °С) и $1.99 \cdot 10^{-7}$ А/см² (60 °С). В результате расчета энергии активации по температурной зависимости тока обмена получено значение $E_a = 75.14$ кДж/моль, свидетельствующее о кинетическом контроле скорости выделения водорода на марганцевом электроде в хлоридно-хлорнокислом растворе (I) при плотностях тока, отвечающих участкам $A-B$ на кривых $\eta - \lg i_k$.

Следует рассмотреть, применим ли такой же формализм для описания реакции Тафеля (6), которая согласно [15] является чисто химической реакцией, константа скорости которой не зависит от потенциала электрода. Тафель, приняв, что предшествующая реакция Фольмера (5) и все последующие реакции протекают быстро, а реакция рекомбинации (6) — медленно, предложил следующее уравнение для перенапряжения электродного процесса:

$$\eta_p = \frac{2.303RT}{zpF} \lg i_p - \frac{2.303RT}{zpF} \lg i_k, \quad (12)$$

где p — порядок реакции (6) по адсорбированным атомам водорода, равный 2; z — число электронов, принимающих участие в элементарном акте реакции Фольмера, $z=1$; i_p — плотность тока предшествующей реакции (5).

Если учесть значения p и z , уравнение (12) можно представить в следующем виде:

$$\eta = \frac{2.303RT}{2F} \lg i_p - \frac{2.303RT}{2F} \lg i_k, \quad (13)$$

из которого следует, что угловой наклон b_k поляризационных кривых в координатах $\eta - \lg i_k$ должен составлять 0.0288 В при 18 °С, 0.0310 В — при 40 и 0.033 В — при 60 °С. Угловые наклоны полученных нами экспериментальных кривых на участке $A-B$ примерно в 4 раза превышают теоретические значения. Следовательно, уравнение Тафеля (13), часто используемое для анализа РВВ на марганцевом электроде, в данном случае применять нельзя.

После переходного участка $B-C$ на поляри-

зационных кривых (рисунок, б,в) имеются вторые прямолинейные участки $C—D$, а после S -образного перегиба $D—E$ — третьи участки $E—F$. Участки $C—D$ и $E—F$ обусловлены замедленностью электрохимической десорбции атомарного водорода по реакции Гейровского (7), для которой, с учетом степени заполнения поверхности электрода адатомами водорода, применимо уравнение:

$$\eta = \frac{2.303RT}{\alpha_1 F} \lg i_0 + \frac{2.303RT}{\alpha_1 F} \lg \theta - \frac{2.303RT}{\alpha_1 F} \lg i_k, \quad (14)$$

где α_1 — коэффициент переноса электронов, участвующих в реакции Гейровского.

Из анализа всех прямолинейных участков поляризационных кривых следует, что $i_1 \ll i_2$, $i_2 \ll i_3$, где i_i — скорости реакций, протекающих на катоде при потенциалах, отвечающих соответственно первым, вторым и третьим прямолинейным участкам поляризационных кривых. Поэтому уравнение (14) также можно привести к виду:

$$\eta = \frac{2.303RT}{\alpha_1 F} \lg i_0 + \frac{2.303RT}{\alpha_1 F} \lg i_k. \quad (15)$$

Из уравнений (14) и (15) следует, что при замедленности реакции электрохимической десорбции (7) экспериментальные зависимости $\eta—\lg i_k$ должны укладываться на прямые с коэффициентами наклона, равными $2.303RT/(\alpha_1 F)$, то есть 0.154 В при 18 °С, 0.1242 В — при 40 и 0.1321 В — при 60 °С ($\alpha=0.5$). Угловые коэффициенты b_k полученных нами экспериментальных кривых $\eta—\lg i_k$ на участке $C—D$ равны 0.216, 0.245 и 0.270 В соответственно при 18, 40 и 60 °С. Следовательно, коэффициенты переноса α_1 при этих температурах составляют соответственно 0.267, 0.254 и 0.240. Тафелева константа a для участков $C—D$ равна 1.355, 1.310 и 1.275 В при 18, 40 и 60 °С соответственно.

На участках $E—F$ угловые коэффициенты b_k поляризационных кривых при температурах 18, 40 и 60 °С соответственно равны 0.260, 0.285 и 0.320 В, что свидетельствует о замедленности реакции электрохимической десорбции (7), при этом α_1 равны 0.222, 0.218 и 0.197. Тафелева константа a для этих участков при указанных выше температурах соответственно равна 1.480, 1.448 и 1.395 В.

Высокие значения угловых коэффициентов $b_k \gg 2.303RT/(\alpha F)$ неоднократно встречались в работах авторов, исследовавших перенапряжение выделения водорода на марганце [3, 17]. Одной из причин такого явления может быть "экрани-

рование" части поверхности электрода гидроксидом марганца. В приэлектродном слое вследствие высокой коррозионной активности марганца присутствуют его ионы, а катодное выделение водорода приводит к накоплению в приэлектродном слое гидроксид-ионов. Ионы Mn^{2+} , взаимодействуя с гидроксид-ионами, образуют молекулы $Mn(OH)_2$, которые "блокируют" часть поверхности марганцевого электрода и поэтому разряд ионов водорода из ионов-протодоноров протекает только на "открытых" участках поверхности электрода. Причем площадь таких участков зависит от величины поляризующего тока. Подтверждением предположения об образовании гидроксида марганца (II) может служить тот факт, что pH в приэлектродном слое в широком диапазоне плотностей поляризующего тока изменяется незначительно (о чем упоминалось выше).

Интерес представляют S -образные участки $D—E$ поляризационных кривых (рисунок, б,в). Как отмечалось выше, такой ход кривых обусловлен изменением заряда поверхности электрода после достижения потенциала нулевого заряда. При снятии катодных поляризационных кривых на марганце в марганецсодержащем хлоридно-бромидном электролите (2.0 моль/л $MnCl_2$ + 2.0 моль/л NH_4Br , pH 5.5 ± 0.1) нами наблюдались перегибы на поляризационных кривых при потенциалах -1.110 В (18 °С), -1.127 В (40 °С) и -1.167 В (60 °С) (отн. н.в.э.), которые соответствовали расчетному значению потенциала нулевого заряда марганца $E_{H_3} = 1.11$ В (отн. н.в.э.) [18]. Сдвиг E_{H_3} при повышении температуры от 18 до 60 °С составил $\Delta E_{H_3} = 0.066$ В. В данном случае, как видно из рисунка, б, перегибы на кривых $\eta—\lg i_k$ наблюдаются при значении перенапряжения -0.99 В. Таким образом, полученные нами экспериментальные значения E_{H_3} в хлоридно-перхлоратном растворе, не содержащем ионов марганца, смещены в сторону более положительных значений потенциала. Наблюдаемый деполяризационный эффект обусловлен высоким сродством марганца к водороду. Марганец и его сплавы образуют с водородом гидриды различного состава MnH , MnH_2 , $MnNi_5H_x$, $ZrMn_2H_4$, $TiMn_2H_4$, $LaMn_2H_4$, а также многокомпонентные гидриды и широко используются в качестве поглотителей водорода в водородных аккумуляторах [19]. Энергия связи $E_{Mn-H} = 150$ кДж/моль, прочность поверхностной связи $Mn-H$, охватывающей лишь один атомный слой на поверхности металла, составляет примерно 125 кДж/моль [19, 20], а энергия диссоциации гидрида MnH составляет 230 ± 29 кДж/моль [21].

Из рисунка, в видно, что с ростом плотности

тока зависимость перенапряжения от температуры уменьшается и при плотности тока 15.85 A/cm^2 ($\lg i_k = 1.20$) экстраполированные участки $C-D$ пересекаются. По представлениям А.В. Горыдыского [22], точка пересечения экстраполированных прямолинейных участков поляризационных кривых $\eta - \lg i_k$ (при условии кинетического контроля скорости реакции) отвечает предельному перенапряжению

$$\eta_0 = \frac{E_a^0}{\alpha zF}, \quad (16)$$

где E_a^0 — начальная энергия активации. Энергия активации, соответствующая этому перенапряжению, равна нулю [22]. После достижения предельного перенапряжения электрохимическая система переходит в безактивационную область. Поскольку при нулевой энергии активации исчезает барьер для электродного процесса переноса заряда, то плотность тока должна возрастать без повышения перенапряжения. Полученные данные свидетельствуют, что реакция выделения водорода на марганце переходит в безактивационную область при $\eta = 1.615 \text{ В}$ и $i_k = 15.85 \text{ A/cm}^2$.

Полученные кинетические параметры РВВ на марганце и обнаруженная ее безактивационная область имеют большое значение для подтверждения теории предельного перенапряжения А.В. Горыдыского.

Таким образом, из изложенного выше можно сделать следующие выводы. Скорость катодного выделения водорода на марганце в хлоридно-хлорнокислом растворе при низких плотностях тока лимитируется скоростью реакции Фольмера, а при высоких плотностях тока замедленной становится реакция Гейровского. С помощью экспериментально-расчетного метода определены значения перенапряжения катодного выделения водорода на марганце в данном растворе при температурах 18, 40 и 60 °С и различных плотностях тока. S-образный перегиб на поляризационных кривых выделения водорода на марганцевом катоде (резкое смещение потенциала в сторону отрицательных значений) обусловлен изменением заряда поверхности электрода после достижения потенциала нулевого заряда поверхности. При $i_k = 15.85 \text{ A/cm}^2$ экстраполированные прямолинейные участки поляризационных кривых $\eta - \lg i_k$ пересекаются, что, согласно представлениям А.В. Горыдыского, отвечает достижению предельного перенапряжения и переходу электродного процесса в безактивационную область.

РЕЗЮМЕ. Досліджено процес виділення водню на марганцевому катоді в хлоридно-хлорнокислом розчині. Для пояснення S-подібного перегину на катодних поляризаційних кривих запропоновано враховувати зміну заряду поверхні електрода після досягнення потенціалу нульового заряду. Встановлено значення перенапруги виділення водню при різних густині струму і декількох температурах. Показано, що при густині струму 15.85 A/cm^2 слід очікувати досягнення безактиваційної області електродного процесу.

SUMMARY. The process of hydrogen evolution at manganese cathode was investigated in chloride-perchlorate solution. To explain the sigmoid inflexion on cathodic polarization curves it is proposed to take into account the change of electrode surface charge after reaching zero charge potential. The values of hydrogen evolution overvoltage at various current densities and several temperatures were determined. It has been shown that at the current density 15.85 A/cm^2 it may be expected that the electrode process reaches the region with zero activation energy.

1. Milazzo G., Caroli S. Tables of Standard Electrode Potentials. -New York; Brisbane; Toronto: Jhon Wiley and Sons, 1978.
2. Гамали И.В., Стендер В.В. // Журн. прикл. химии. -1962. -35, № 1. -С. 127—132.
3. Печерская А.Г., Стендер В.В. // Журн. физ. химии. -1950. -24, № 7. -С. 856—859.
4. Гофман Н.Т., Садунишвили О.С. Электрохимия марганца. -Тбилиси: Мецниереба, 1975. -Т. VI. -С. 164—202.
5. Жолудев М.Д., Стендер В.В. // Журн. прикл. химии. -1958. -31, № 5. -С. 719—723.
6. Hurlen T., Valand T. // Electrochem. Acta. -1964. -9, № 8. -Р. 1077—1085.
7. Гасик М.И. Марганец. -М.: Металлургия, 1992.
8. Лошкарев Ю.М., Стендер В.В., Галушко В.П. // Докл. 5-го Всесоюз. сем. по прикл. электрохимии, 17—19 октября 1962, Днепропетровск. -Киев: Наук. думка, 1964. -С. 58—66.
9. Gonsalves M., Pletcher D. // J. Electroanal. Chem. -1990. -285, № 12. -Р. 185—193.
10. Лошкарев Ю.М. // Укр. хим. журн. -1963. -29, № 9. -С. 918—925.
11. Гамали И.В., Ворожко А.В. // Электрохимия. -1980. -16, № 6. -С. 835—839.
12. Гамали И.В., Ворожко А.В., Трофименко В.В. и др. // Тр. Укр. респ. конф. по электрохимии. -Киев: Наук. думка, 1973. -Ч. 1. -С. 156—164.
13. Гамали И.В., Данилов Ф.И., Стендер В.В. // Журн. прикл. химии. -1964. -37, № 2. -С. 337—342.
14. Janicks J., Suliakas A., Niaura A. // Int. Soc. Electrochem. 37 Meet., Vilnius, Aug. 24—31, 1986. -Extend. Abstr. -2, S. 1, s. a. -Р. 127—129.
15. Феттер К. Электрохимическая кинетика. -М.: Химия, 1967.
16. Гамали И.В., Самсонов А.И., Бабенко О.М. // Электрохимия. -1981. -17, № 10. -С. 1533—1536.

17. Антропов Л.И., Горбачевская Л.А. Электрохимия марганца. -Тбилиси: Мецниереба, 1967. -Т. III.
18. Trasatti S. // J. Electroanal. Chem. -1971. -33, № 2. -Р. 351—378.
19. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология. Проблемы и перспективы. -Киев: Наук. думка, 2006.
20. Трасатти С. // Электрохимия. -2005. -41, № 12. -С. 1411—1424.
21. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник / Под ред. К.С. Краснова. -Л.: Химия, 1979.
22. Городынский А.В. Вольтамперометрия. Кинетика стационарного электролиза. -Киев: Наук. думка, 1988.

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

Поступила 27.03.2007

УДК 541.138.3.539.193

О.А. Лут, О.В. Білий

ЕЛЕКТРООКИСНЕННЯ АМІНОКИСЛОТ НА ПЛАТИНОВОМУ ЕЛЕКТРОДІ В ЛУЖНИХ РОЗЧИНАХ

Методом вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу досліджено електроокиснення гліцину, метіоніну та аспарагінової амінокислот на платиновому електроді в лужних розчинах. Розраховано значення енергії активації, константи швидкості електродного процесу та коефіцієнти дифузії амінокислот. Показано, що процес електроокиснення необоротний і супроводжується декарбоксилюванням. Напівемпіричним методом РМЗ встановлено геометричні параметри досліджуваних амінокислот та потенціали йонізації. Кінетичні характеристики процесу електроокиснення добре узгоджуються з розрахованими квантово-хімічними параметрами електронної структури.

Метаболізм у клітинах живих організмів, як типовий редокс-процес, супроводжується перенесенням електронів. Контролювати електронне перенесення можна, оформлюючи процес електрохімічно в штучно створених умовах. Через це методи електрохімії не тільки корисні, але часто і єдині можливі для аналізу шляхів (маршрутів) і механізму перенесення заряджених частинок у системах за участю біологічно активних компонентів і, зокрема, амінокислот.

Перші дослідження електролізу водних розчинів амінокислот були проведені ще в 30-х роках минулого століття [1, 2]. Амінокислоти вивчали різними електрохімічними методами [3—5]. Наприклад, в роботі [5] за допомогою кондуктометричних та потенціометричних вимірювань визначені граничні рухливості аніонів аспарагінової кислоти та гліцину. На підставі отриманих даних зроблені висновки про різні механізми йонного транспорту в розчинах амінокислот. Біполярний характер йонів амінокислот у водних розчинах зумовлює можливість адсорбції їх як на позитивно, так і на негативно зарядженій поверхнях електрода. Схеми взаємодії амінокислот з поверхнею електрода наведені в роботі [6]. Дослідження адсорбції метіоніну на платині [7] показали, що ме-

ханізм адсорбції метіоніну суттєво залежить від рН середовища: у кислих розчинах взаємодія з поверхнею платинового електрода здійснюється по місцю атома сірки, а в лужних — через аміногрупу. Проведені поляризаційні вимірювання в розчинах метіоніну вказують на специфічне електроокиснення метіоніну, що має місце в кислому, нейтральному і лужному середовищах. Стійкий анодний струм окиснення вдалося зафіксувати лише при концентраціях амінокислоти вище $5 \cdot 10^{-4}$ М, тоді як при більш низьких концентраціях поляризаційна крива практично не відрізняється від фону.

Електрохімічні процеси з участю амінокислот досліджували полярографічно, вольт-амперометрично, спектрофотометрично та потенціометрично [3—4, 8—10].

Не заперечуючи доцільність використання різних методів, слід зазначити, що вольтамперометрія з лінійною розгорткою потенціалу є найбільш адекватним методом дослідження біоорганічних сполук. Вивчення основних кінетичних характеристик процесу, впливу адсорбції для з'ясування механізму електрохімічного окиснення амінокислот ще далеко не повне [11—14]. Нами вибрані різні за складом і структурою амінокислоти: найпростіша — аміноетанова, двохоксенова — аспа-

© О.А. Лут, О.В. Білий, 2008

рагінова та метіонін, до складу молекул якого входить гетероатом сульфур. За результатами намагались знайти спільність та відмінність електрохімічної поведінки їх у лужному середовищі на платиновому електроді, розрахувати основні кінетичні характеристики таких процесів і запропонувати найбільш вірогідні механізми процесу електроокиснення. Цій меті були підпорядковані квантово-хімічні розрахунки електронної структури досліджуваних амінокислот.

Електроокиснення амінокислот вивчали методом вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу з використанням потенціостату ПИ-50-1. Потенціодинамічні криві записувались за допомогою спеціально розробленої комп'ютерної програми Science Plotter. Програма дає можливість реєстрації двоканального (X та Y) електричного сигналу з потенціостату та експорту отриманих даних у текстовий документ чи буфер обміну. Експортовані дані знаходяться у форматі: потенціал (В) та сила струму (мА). Розгортку потенціалу задавали в межах 0—2.4 В. Швидкість зміни потенціалу (V) становила 0.02—0.1 В/с. Вольтамперометричні дослідження проводили в триелектродній чарунці. Робочим електродом слугувала платинова дротина площею $1.4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$, допоміжним — платинова платинована платівка з видимою поверхнею $7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. В якості електрода порівняння використовували насичений аргент-хлоридний електрод. Розчинений кисень з розчину видаляли, пропускаючи високочистий аргон впродовж 15 хв.

На рис. 1 наведені найбільш характерні і добре відтворювані вольтамперограми електроокиснення амінокислот, які отримували в розчинах з рН 12. На кривих спостерігаються максимуми струму, які вказують на розряд амінокислоти. Попередні дослідження показали, що підвищення концентрації амінокислоти веде до зростання величин максимуму струму при сталих значеннях потенціалів [15, 16]. Отже, максимуми струму відповідають окисненню досліджуваних речовин.

Інтенсивність електродних процесів для амінокислот порівнювали за величинами енергій ак-

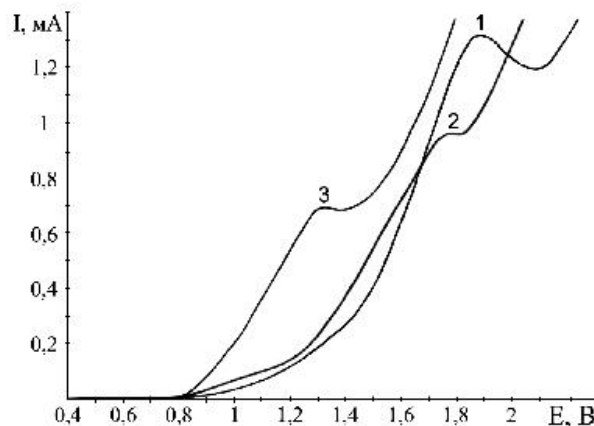


Рис. 1. Вольтамперометричні криві електроокиснення амінокислот: 1 — 0.1 М розчин гліцину; 2 — 0.1 М розчин метіоніну; 3 — 0.02 М розчин аспарагінової кислоти. Тут і на рис. 2, 3 рН 12, V — 0.05 В/с, фон — 0.5 М Na_2SO_4 .

тивації процесу та потенціалами їх розряду. Енергії активації ($E_{\text{акт}}$) визначали за кутом нахилу прямих, отриманих в координатах $\lg i - 1/T$ (рис. 2), їх значення наведені в таблиці.

Розраховані значення енергії активації добре корелюють з потенціалами електроокиснення амінокислот. Потенціал окиснення гліцину (рис. 1, крива 1), складає 1.89 В; для аспарагінової кислоти (рис. 1, крива 3) — 1.3 В, для метіоніну — 1.78 В (рис. 1, крива 2). Отже, процес електрохімічного окиснення для досліджуваного ряду амінокислот проходить найлегше для йона аспарагінової кислоти. Це узгоджується з даними квантово-хімічних розрахунків, зокрема, енергіями верхньої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) та зарядами на атомах (таблиця).

Згідно з [17] потенціали напівхвилі ($E_{1/2}$) лінійно залежать від ВЗМО. За теоремою Купменса [18] йонізація молекули зводиться до видалення електрона з ВЗМО. Енергія ВЗМО, яка береється з протилежним знаком, відповідає значенню потенціалу йонізації молекули. Проведені нами квантово-хімічні розрахунки енергії йонізації відриву

Експериментально визначені кінетичні параметри електроокиснення амінокислот

Амінокислоти	$E_{\text{акт}},$ кДж/моль	$K, \text{ с}^{-1}$	$D \cdot 10^6,$ $\text{см}^2/\text{с}$	X_c	X_v	Довжина зв'язку C—C, нм	ВЗМО, еВ	$E_{1/2}, \text{ В}$
Гліцин	29.85	$4.1 \cdot 10^{-7}$	4.7	0.20	0.30	0.15580	4.31	1.6
Метіонін	20.4	$7.6 \cdot 10^{-7}$	1.2	0.43	0.27	0.15719	2.55	1.46
Аспарагінова кислота	15.68	$3.6 \cdot 10^{-5}$	1.3	0.50	0.20	0.15691	1.04	1.1

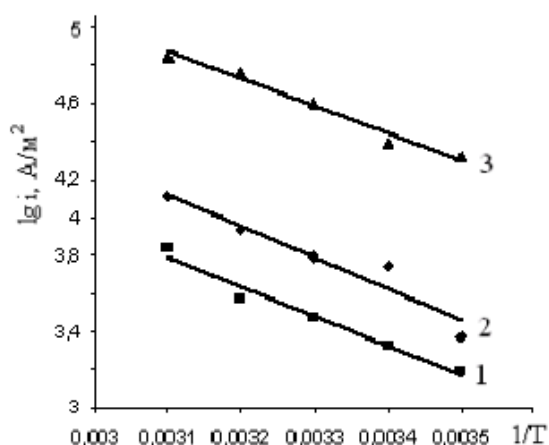


Рис. 2. Напівлогарифмічна залежність густини струму від оберненого значення температури для реакцій електроокиснення амінокислот: 1 — 0.02 М розчин аспарагінової кислоти; 2 — 0.1 М розчин гліцину; 3 — 0.1 М розчин метіоніну.

електрона від аніонів амінокислот показали, що найменшу енергію йонізації має аспарагінова кислота, а найбільшу — гліцин. Значення $E_{1/2}$ взяті з вольт-амперометричних кривих, а ВЗМО, довжини зв'язків розраховані напівемпіричним методом РМЗ (таблиця).

Форма потенціодинамічних кривих вказує на те, що процеси електроокиснення досліджених амінокислот є необоротними. Про це свідчить відсутність максимумів струму при однакових значеннях потенціалу на катодних ділянках циклічних вольт-амперних кривих.

Згідно з теорією вольтамперометрії, необоротність процесів підтверджується також розрахованими кутковими коефіцієнтами в координатах

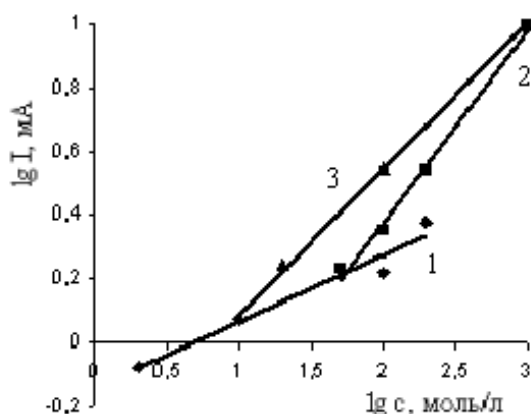


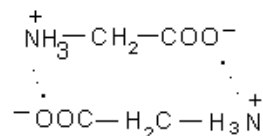
Рис. 3. Логарифмічна залежність максимуму сили струму електроокиснення амінокислот від концентрації: 1 — розчин гліцину; 2 — розчин аспарагінової кислоти; 3 — розчин метіоніну.

$\lg I_p / \lg c (X_c)$ [19], які виявились меншими за одиницю (рис. 3). Розрахована залежність $\lg I_p / \lg v - X_v$ (критерій Семерано) також вказує на необоротність процесу. Різна концентрація досліджуваних амінокислот на розраховані кутові коефіцієнти не впливає.

Для встановлення кінетичних характеристик та механізму електрохімічного окиснення амінокислот, окрім енергії активації [20], нами були розраховані константи швидкості (K), коефіцієнти дифузії амінокислот (D) (таблиця). За тангенсом кута нахилу лінійної залежності $\ln I / (I_{tr} - I)$ від E розраховували кількість електронів, які приймають участь в електродному процесі. Виявилось, що в електроокисненні приймають участь два електрона (для гліцину і метіоніну) та чотири електрона для аніона аспарагінової кислоти. Це узгоджується з даними квантово-хімічних розрахунків, згідно з якими електронна густина ВЗМО локалізується на атомі кисню карбоксильної групи. Частка електронної густини ВЗМО там складає 0.6, а на атомах N і C — 0.25 від заряду електрона. Отже, з більшою імовірністю має проходити реакція окиснення з наступним декарбоксилюванням через утворення проміжної сполуки карбокатиону, який є нестійким і відразу вступає у взаємодію з гідроксогрупами середовища з утворенням кінцевих продуктів реакції.

Для електрохімічних процесів у розчинах амінокислот, які відбуваються на платиновому електроді, лімітуючою стадією є або власне електрохімічна реакція, або доставка деполаризатора до поверхні електрода [21]. Розраховані нами константи швидкості мають досить малі значення, що вказує на низьку швидкість електрохімічного окиснення амінокислот. Лімітуватиме процес електроокиснення, швидше всього, відрив першого електрона, як і було відмічено в роботі [22].

Частинки амінокислот у нейтральних розчинах є цвітер-йонами, отже, можна було б припустити, що в таких розчинах відбувається асоціація молекул з утворенням димерів:



Наявність таких асоціатів у розчині мала б впливати як на швидкість дифузії деполаризатора до поверхні електрода, так і на сам електродний процес. Для того, щоб переконатись, чи має місце таке явище в розчині, ми визначили криоскопічним методом молекулярну масу амінокислот.

Отримані дані, наприклад, для гліцину ($M_{\text{експ}} = 73.8$ г/моль, $M_{\text{теор}} = 74.5$ г/моль), вказують на відсутність такої асоціації в розчинах. Про це свідчать також близькі значення коефіцієнтів дифузії, які розраховані за отриманими нами вольт-амперометричними кривими.

На підставі проведених досліджень можна зробити висновок про те, що різні за складом і за структурою амінокислоти в лужних розчинах на платиновому електроді електроокиснюються шляхом декарбоксилювання, і цей процес є необоротним. Отримані кінетичні характеристики процесу електроокиснення добре корелюють з даними квантово-хімічних розрахунків.

РЕЗЮМЕ. Методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала исследовано электроокисление глицина, метионина и аспарагиновой кислот на платиновом электроде в щелочных растворах. Рассчитаны значения энергии активации электродного процесса, константы скорости и коэффициенты диффузии. Показано, что процесс электроокисления необратим и сопровождается декарбоксилированием. Полуэмпирическим методом РМЗ установлены геометрические параметры аминокислот и потенциалы ионизации. Кинетические характеристики процесса электроокисления хорошо согласуются с рассчитанными квантово-химическими параметрами электронной структуры.

SUMMARY. This article focuses on glicin, methionin and asparaginic acid electro oxidation in alkaline solutions received by voltamperometric method with linear development of potential. The article contains calculations of the activation energy, the electrode process speed constant, and the aminoacids diffusion coefficient. The authors claim that the electrooxidation process is irreversible and accompanied by decarboxylation. Geometrical parameters and ionization potentials of amino acids under study were calculated by means of PM3 half-empirical method. The article proves that kinetic characteristics of electro oxidation process agree well with calculated quant-chemical parameters of electronic structure.

1. *Takayana Y., Harada N., Miduno Bull S.* // Chem. Soc. Jpn. -1937. -**12**. -Р. 342.
2. *Weinberg N.L., Weinberg H.R.* // Chem. Rev. -1968. -**68**. -Р. 449.

3. *Лыткин А.И., Чернявская Н.В., Румянцев И.А. и др.* // Журн. физ. химии. -2006. -**80**, № 4. -С. 583—587.
4. *Шапошник В.А., Елисеева Т.В., Текучев А.Ю., Луцки И.Г.* // Электрохимия. -2001. -**37**, № 2. -С. 195—201.
5. *Стрельникова О.Ю., Аристов И.В., Бобрешова О.В. и др.* // Вестн. ВГУ. Сер. Химия, биология. -2001. -№ 1. -С. 182—186.
6. *Богдановская В.А.* // Электрохимия. -1993. -**29**, № 4. -С. 441.
7. *Туманова Е.А., Сафронов А.Ю.* // Там же. -1998. -**34**, № 2. -С. 170.
8. *Карташова Т.В., Бобринская Е.В., Введенский А.В., Морозова Н.Б.* // Тез. докл. Всерос. совещ. с межд. уч. "ЭХОС-2006", Новочеркасск, Россия, сент. 2006. -С. 23—26.
9. *Даниэльс Ф., Олберти Р.* Физическая химия / Под ред. К.В. Топчиевой. -М.: Мир, 1978.
10. *Vodraska J., Stibor J., Janda M.* // Chemike lysty. -1984. -**78**. -Р. 803.
11. *Громова В.Ф., Шаповал Г.С., Миронюк И.Е.* // Тез. докл. Всерос. совещ. с межд. уч. "ЭХОС-2006", Новочеркасск, Россия, сент. 2006. -С. 146—148.
12. *Годжаев Н., Алиев И.* // Журн. ун-та Кавказ. Сер. Естествознания и техника. -2006. -№ 17. -С. 99—106.
13. *Dogan Alev, Sakiyan Iffet, Kihc Esma.* // J. Solut. Chem. -2004. -№ 12. -Р. 1539—1547.
14. *Аристов И.В., Бобрешова О.В., Елисеев С.Я., Кулинцов П.И.* // Электрохимия. -2000. -**36**, № 3. -С. 365.
15. *Білий О.В., Лут О.А.* // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. -2006. -Вип. 47. -С. 295—301.
16. *Лут О.А., Білий О.В.* // Наук. записки Тернопільського націон. ун-ту ім. В. Гнатюка. Сер. Хім. -2007. -№ 11. -С. 36—40.
17. *Hoijtink G.J.* // Rec. trav. Chim. -1958. -**77**. -Р. 555—561.
18. *Буриштейн К.Я., Шорыгин П.П.* Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. -М.: Наука, 1989. -С. 75—104.
19. *Гороховская В.И., Гороховский В.М.* Практикум по осциллографической полярографии. -М.: Высш. шк. -1973. -С. 35—37, 44, 45, 94—101.
20. *Делахей П.* Двойной слой и кинетика электродных процессов. -М.: Мир, 1967. -С. 278—285.
21. *Электрохимия органических соединений:* Пер. с англ. / Под ред. А.П. Томилова, Л.Г. Феоктистова. -М.: Мир, 1976. -С. 64, 84—107.
22. *Органическая электрохимия:* В 2-х кн. -Кн. 1 / Под ред. М. Бейзера и Х. Лунда. -Пер. с англ. / Под ред. В.А. Петросяна, Л.Г. Феоктистова. -М.: Химия, 1988.

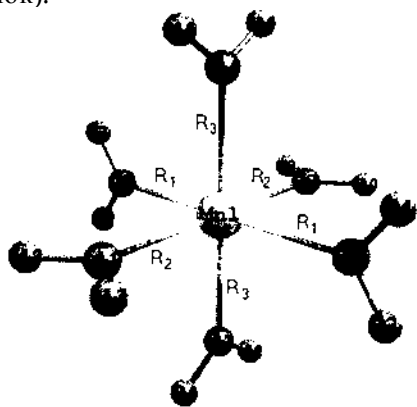
І.І. Захаров, В.В. Бондар, О.І. Захарова, М.Ф. Тюпало

РОЗРАХУНОК ОКИСНЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИХ ПОТЕНЦІАЛІВ АКВАКОМПЛЕКСІВ МЕТАЛІВ ЗМІННОЇ ВАЛЕНТНОСТІ

Неемпіричним квантово-хімічним методом функціонала густини DFT/B3LYP з використанням базису LANL2DZ показана можливість розрахунку окиснювально-відновних потенціалів електрохімічних систем $\text{Me}^{+(n+1)}/\text{Me}^{+n}$ для перехідних металів — ванадія, хрома, мангана, ферума і кобальта. У розрахунку енергії Гіббса реакції $\text{Me}^{+n} - e \rightarrow \text{Me}^{+(n+1)}$ використана модельна реакція для аквакомплексів у газовій фазі: $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+n} + \text{H}^+ \rightarrow [\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+(n+1)} + 1/2\text{H}_2\uparrow$. Розраховані значення потенціалів розглянутих окиснювально-відновних систем добре співпадають з експериментальними даними у водному розчині.

Квантово-хімічне моделювання електрохімічних процесів широко використовується в сучасних дослідженнях [1—4]. Так, проведене в роботі [5] DFT моделювання реакцій осадження металів для розрахунку стандартних окиснювально-відновних потенціалів йонів перехідних металів показало високу надійність і відносну точність квантово-хімічного підходу. У даній роботі вперше зроблена спроба квантово-хімічного розрахунку значень окиснювально-відновних потенціалів різних металів $\text{Me}^{+(n+1)}/\text{Me}^{+n}$.

Неемпіричним методом молекулярних орбіталей (МО) в теорії функціонала густини (DFT) з трьохпараметричним обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP [6, 7] нами проведені квантово-хімічні розрахунки молекулярних структур і частот коливання октаедричних аквакомплексів перехідних металів четвертого періоду для різних типів симетрії (T_h і D_{2h}). Наявність ефекту Яна-Теллера зазвичай приводить до пониження високосиметричного основного стану комплексу [8]. У даній роботі ми прийняли прямокутну структуру октаедричних комплексів з симетрією D_{2h} (рисунок).



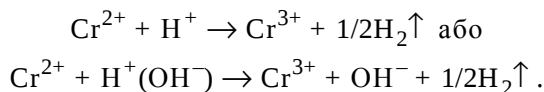
Оптимізована модель розрахунків структур октаедричних аквакомплексів перехідних металів за різними типами симетрії: T_h ($R_1=R_2=R_3$) та D_{2h} ($R_1 \neq R_2 \neq R_3$).

Оптимізація геометричних параметрів молекулярної структури комплексів проведена з використанням ефективного потенціалу LANL2 [9] для внутрішніх (остовних) оболонок атомів перехідних елементів. Для валентних орбіталей в розрахунках використано розширений double- ξ базис (DZ). (Такий варіант розрахунків в комплексі програм Gaussian-92 характеризується аббревіатурою B3LYP/LANL2DZ [10]). Заряди атомів розраховувалися на основі аналізу електронної густини по Маллікену. Всі розрахунки аквакомплексів проведені в наближенні “слабкого поля” (з максимальним значенням спіну d -електронів йона перехідного металу) і “сильного поля” (низькоспінового стану).

Попередньо було з’ясовано, що енергія утворення аквакомплексів металів у наближенні “сильного поля” помітно більша, ніж для “слабкого поля”. Всі оптимізовані молекулярні структури аквакомплексів у високоспіновому стані (рисунок) відповідають реальному енергетичному мінімуму (табл. 1) (розрахунок коливального спектру не має негативних значень частот). Так, енергія утворення $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ в “сильному полі” за результатами розрахунків більша за енергію утворення у “слабкому полі” на 0.09 а.о.д. (234.23 кДж).

У табл. 2 наведені результати B3LYP/LANL2DZ розрахунків енергетичних параметрів аквакомплексів перехідних металів у різних зарядових станах $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+n}$ (де $n = 2-3$).

Окиснювально-відновні системи, потенціали яких менші за потенціал водневого електроду, у водному середовищі термодинамічно нестійкі і їх відновлена форма вступає у взаємодію з йонами H^+ і відновлює їх з виділенням молекулярного водню. Наприклад:



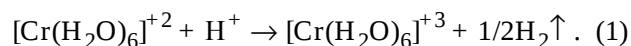
© І.І. Захаров, В.В. Бондар, О.І. Захарова, М.Ф. Тюпало, 2008

Т а б л и ц я 1

Геометричні параметри і заряди на атомах аквакомплексів металів змінної валентності

Аква-комплекс	Розрахований заряд		Тип симетрії	R_1	R_2	R_3
	на металі в комплексі	на молекулі води		Å		
$V(H_2O)_6^{2+}$	1.12	0.146	T_h	2.15	2.15	2.15
$V(H_2O)_6^{3+}$	1.45	0.258	D_{2h}	1.99	2.06	2.06
$Cr(H_2O)_6^{2+}$	1.10	0.15	D_{2h}	2.35	2.10	2.09
$Cr(H_2O)_6^{3+}$	1.30	0.28	T_h	2.00	2.00	2.00
$Mn(H_2O)_6^{2+}$	1.14	0.143	T_h	2.19	2.19	2.19
$Mn(H_2O)_6^{3+}$	1.33	0.22	D_{2h}	2.15	1.96	1.97
$Fe(H_2O)_6^{2+}$	1.04	0.16	D_{2h}	2.16	2.16	2.12
$Fe(H_2O)_6^{3+}$	1.32	0.28	D_{2h}	2.05	2.05	2.04
$Co(H_2O)_6^{2+}$	0.98	0.17	D_{2h}	2.14	2.12	2.06
$Co(H_2O)_6^{3+}$	1.22	0.29	D_{2h}	2.04	2.04	2.00

Ця реакція обрана нами як модель квантово-хімічних розрахунків газозфазної реакції для аквакомплексів:



Максимальна робота, яку може зробити система при протіканні реакції при постійному тиску і температурі, дорівнює зменшенню вільної енергії Гіббса ($-\Delta G$).

Т а б л и ц я 2

Повні енергії E_{total} , енергії нульових коливань E_0 і ентропії S_{298}^0 аквакомплексів перехідних металів у різних зарядових станах

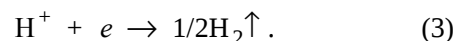
Аква-комплекс	E_{total} , ат.од.	Тип симетрії	Електронна конфігурація та спин йона у "слабкому полі"	Електронний терм	E_0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)
$V(H_2O)_6^{2+}$	-529.531884	T_h	$d^3, s=3/2$	$4A_g$	401.52	492.34
$V(H_2O)_6^{3+}$	-528.960697	D_{2h}	$d^2, s=1$	$3B_{3g}$	415.34	452.79
$Cr(H_2O)_6^{2+}$	-544.472743	D_{2h}	$d^4, s=2$	$5A_g$	397.07	531.05
$Cr(H_2O)_6^{3+}$	-543.914836	T_h	$d^3, s=3/2$	$4A_g$	414.59	433.91
$Mn(H_2O)_6^{2+}$	-562.110725	T_h	$d^5, s=5/2$	$6A_g$	396.36	519.82
$Mn(H_2O)_6^{3+}$	-561.476921	D_{2h}	$d^4, s=2$	$5A_g$	408.67	466.08
$Fe(H_2O)_6^{2+}$	-581.590621	D_{2h}	$d^6, s=2$	$5B_{1g}$	401.25	510.00
$Fe(H_2O)_6^{3+}$	-580.980305	D_{2h}	$d^5, s=5/2$	$6A_g$	409.18	462.68
$Co(H_2O)_6^{2+}$	-603.212027	D_{2h}	$d^7, s=3/2$	$4B_{3g}$	400.29	503.76
$Co(H_2O)_6^{3+}$	-602.554005	D_{2h}	$d^6, s=2$	$5B_{1g}$	409.70	456.21
H_2	-1.174416	$D_{\infty h}$	—	$1\Sigma_g$	26.65	130.28
O_2	-150.314740	$D_{\infty h}$	—	$3\Sigma_g$	8.66	205.81
H_2O	-76.414316	C_{2v}	—	$1A_1$	54.51	188.82

Звідси витікає, що для одноелектронного процесу ($n = 1$) в стандартних умовах

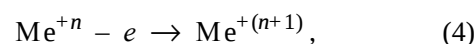
$$\Delta G_{298}^0 = F \cdot \phi^0, \quad (2)$$

де F — число Фарадея, кул; ϕ^0 — різниця потенціалів щодо водневого електроду, В.

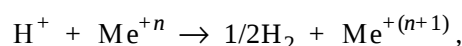
Всі значення електродних потенціалів зазвичай приводяться в довідкових виданнях за водневою шкалою, в якій як еталон прийнято потенціал електродного процесу відновлення водню:



Рівняння окислення металу у випадках, що розглядаються нами, має вигляд:



а для сумарного процесу (3) і (4):



яке відповідає модельній реакції (1).

Оскільки зміна енергії Гіббса напівреакції (3) в стандартних умовах дорівнює нулю, то розраховане ΔG_{298}^0 для реакції (1) характеризуватиме потенціал даного окиснювально-відновного процесу щодо водневого електроду.

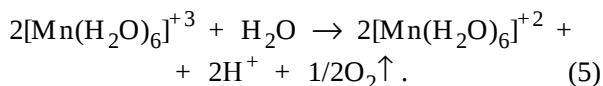
Розрахована нами зміна енергії Гіббса в газозфазній реакції (1) складає $\Delta G_{298}^0 = -36523.14$ Дж/моль (табл. 2), що відповідно до рівняння (2) дає значення для $\phi^0(Cr^{2+}/Cr^{3+}) = +0.378$ В. Напрямок мимовільного процесу (1) відповідає реакції окиснення Cr^{2+} . У літературі електродний процес зазвичай записується у бік відновлення Cr^{3+}/Cr^{2+} , тому знак $\phi^0(Cr^{2+}/Cr^{3+})$ буде негативний — -0.378 В. Розрахована величина потенціалу мало відрізняється від експериментального значення в рідкій фазі і складає -0.404 В [12].

Відзначимо, що в рідкій і газовій фазах переміщення електрона відбувається

за різними механізмами. У розчині при зовнішньо-сферному переносі електрон відновника на початку сольватується молекулами розчинника, а потім сольватований електрон реагує з окиснювачем, у той же час у газовій фазі відбувається безпосереднє переміщення електрона до йона і перекриття їх орбіталей [11]. Окиснювально-відновні системи, потенціали яких більше за потенціал кисневого електрода, у водному середовищі термодинамічно нестійкі і їх окиснена форма вступає у взаємодію з молекулами води і розкладає її з виділенням кисню. Наприклад:



Моделювання цієї реакції відповідає квантово-хімічному розрахунку газозфазної реакції для аквакомплексів:

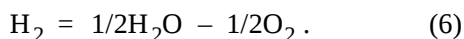


Розрахована нами зміна енергії Гіббса в газозфазній реакції (5) складає $\Delta G_{298}^0 = -54617.3$ Дж/моль, що відповідно до рівняння (2) дає значення для $\phi^0(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}) = +0.566$ В. Напрямок мимовільного процесу (3) відповідає реакції відновлення, а потенціал окиснювально-відновної системи $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ розраховано по рівнянню (5) щодо кисневого електрода.

Оскільки при електролізі води одночасно виділяється кисень і водень:



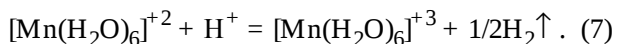
то можна оцінити потенціал кисневого електрода щодо водневого по модельній реакції в газовій фазі:



Розрахована зміна енергії Гіббса в газозфазній реакції (6) в рамках методу B3LYP/LANL2DZ складає $\Delta G_{298}^0 = -90017.6$ Дж/моль, що відповідно до рівняння (2) дає значення потенціалу кисневого електрода $\phi^0(\text{H}^+/\text{O}_2) = +0.933$ В.

З урахуванням знайденого нами значення потенціалу кисневого електрода можна визначити потенціал окиснювально-відновної системи $\phi^0(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}) = (0.566 + 0.933) = +1.499$ В щодо водневого електрода. Це значення добре співпадає з довідковою величиною для водних розчинів $+1.51$ В [12].

Можна також провести розрахунок потенціалу модельної реакції аквакомплексів щодо водневого електрода:



Для газозфазної реакції (7) розраховане нами значення енергії Гіббса складає $\Delta G_{298}^0 = +144632.3$ Дж/моль, що дає значення для $\phi^0(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}) = -1.499$ В. Тут мимовільний процес направлений у бік відновлення і розраховане значення потенціалу відновлення співпадає з розрахунком по рівнянню (5).

Нами розраховані також аналогічні одноелектронні реакції відновлення V^{+3} , Fe^{+3} , Co^{+3} і показано, що розраховані значення окиснювально-відновних потенціалів добре відповідають експериментальним значенням у водному розчині (табл. 3).

Т а б л и ц я 3

Розраховані та експериментальні значення окиснювально-відновних потенціалів (ϕ^0) систем $\text{Me}^{+(n+1)}/\text{Me}^{+n}$ у водних розчинах

Система $\text{Me}^{+(n+1)}/\text{Me}^{+n}$	$\Delta_r H^0$	$\Delta_r G_{298}^0$	ϕ^0 , В	
	кДж/моль		Розрахунок	Експеримент [12]
$\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$	+14.85	+49.68	-0.514	-0.255
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	+46.02	+36.52	-0.378	-0.404
$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	-148.03	-144.64	+1.499	+1.51
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	-82.01	-76.70	+0.795	+0.771
$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$	-208.74	-203.49	+2.100	+1.95

П р и м і т к а. Розрахунки теплоти $\Delta_r H^0$ реакцій $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+n} + \text{H}^+ \rightarrow [\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+(n+1)} + 1/2\text{H}_2\uparrow$ проведені з урахуванням енергій нульових коливань: $\Delta_r H^0 = \Delta_r E_{\text{total}} + \Delta_r E_0$. Енергію Гіббса $\Delta_r G_{298}^0$ розраховували по рівнянню: $\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S_{298}^0$.

Таким чином, показано, що для оцінки потенціалу одноелектронних окиснювально-відновних систем у рідинній фазі перехідних металів можна використовувати ab initio квантово-хімічні розрахунки для газозфазної реакції аквакомплексів:



РЕЗЮМЕ. Неэмпирическим квантово-химическим методом функционала плотности DFT/B3LYP с использованием базиса LANL2DZ показана возможность расчета окислительно-восстановительных потенциалов электрохимических систем $\text{Me}^{+(n+1)}/\text{Me}^{+n}$ для переходных металлов: ванадия, хрома, марганца, феррума и кобальта. В расчете энергии Гиббса реакции $\text{Me}^{+n} - e \rightarrow \text{Me}^{+(n+1)}$ использована модельная реакция для аквакомплексов в газовой фазе: $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+n} + \text{H}^+ \rightarrow [\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+(n+1)} + 1/2\text{H}_2\uparrow$. Рассчитанные значения по-

тенциалов рассмотренных окислительно-восстановительных систем хорошо совпадают с экспериментальными данными в водном растворе.

SUMMARY. By nonempirical quantum-chemical method of density functional theory DFT/B3LYP with use of basis LANL2DZ it is shown an opportunity of calculation of oxidation-reduction potentials of the electrochemical systems $\text{Me}^{+(n+1)}/\text{Me}^{+n}$ for transition metals: vanadium, chrome, manganese, iron and cobalt. In calculation of Gibbs's energy of electrode reaction $\text{Me}^{+n} - e \rightarrow \text{Me}^{+(n+1)}$ was used the model reaction in gas phase: $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+n} + \text{H}^+ \rightarrow [\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+(n+1)} + 1/2\text{H}_2\uparrow$. The calculated values of potentials for the considered oxidation-reduction systems well correspond to experimental data in a water solution.

1. Похмурський В., Корній С., Копилець В. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спец. вип. "Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів". -2006. -№ 5. -С. 26—33.
2. Копилець В., Корній С. // Там же. -2006. -№ 5. -С. 34—38.
3. Захаров І.І., Тюпало Н.Ф., Шаповалова І.Н., Та-

тарченко Г.О. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. -2005. -**41**, № 1. -С. 1—7.

4. Тюпало М.Ф., Захаров І.І. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спец. вип. "Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів". -2006. -№ 5. -С. 120—126.
5. Сердюк В.А., Варгальок В.Ф. // Вестн. Днепропетр. ун-та. Сер. Хим. -2005. -Вип. 11, № 7. -С. 35—37.
6. Becke A.D. // Phys. Rev. -1988. -**A38**. -P. 3098—3100.
7. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Ibid. -1988. -**B37**. -P. 785—789.
8. Захаров І.І., Колбасина О.І., Семенюк Т.Н. и др. // Журн. структур. химии. -1994. -**35**, № 2. -С. 32—39.
9. Hay P.J., Wadt W.R. // J. Chem. Phys. -1985. -**82**. -P. 270—310.
10. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 92/DFT, Rev. G.2. -Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., 1993.
11. Горбунов А.И., Гуров А.А., Филиппов Г.Г., Шаповалов В.Н. Теоретические основы общей химии. -М.: МГТУ, 2003.
12. Артеменко А.И., Малеванный В.А., Тикунова И.В. Справочное руководство по химии. -М.: Высш. шк., 1990.

Севєродонецький технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля

Надійшла 09.02.2007

УДК 547.712.752+668.819

И.Г. Давиденко, Ю.Л. Сломинский, А.Д. Качковский, А.И. Толмачев

ПОЛИМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ — ПРОИЗВОДНЫЕ 7,8-ДИГИДРОБЕНЗО[cd]-ФУРО[2,3-f]ИНДОЛА

На основе производных новой гетероциклической системы 7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]индола синтезированы полиметиновые красители (ПК). Показано, что дигидрофурановый цикл, приконденсированный по 6,7-положениям остатка бензо[cd]индола, значительно сильнее углубляет окраску ПК, полученных на его основе, чем алкоксильные заместители. Влияние заместителей в мезо-положении хромофора синтезированных пентаметинцианинов находится в соответствии с правилом Ферстера–Дьюара–Нотта.

Одними из наиболее глубоко окрашенных ПК являются производные бензо[cd]индола. Первые катионные ПК на основе этого гетероцикла получены давно [1, 2]. Синтезированы также основания монометинцианинов [3], красители стирилы [4, 5], монометинцианины [6], тетракарбоцианины [7] и скварилиевые красители [8, 9]. Изучена ассоциация карбоцианинов в бинарных смесях растворителей [10]. Исследована цветность ПК производных бензо[cd]индола с заместителями различной электронной природы в 6-м положении гетероостатков [11, 12]. Показано, что электронодонорные заместители (OCH_3 , NR_2) вызывают наибольший bathochromic shift максимума поглощения. Опираясь на этот факт, с целью исследования возможности

получения еще более глубоко окрашенных ПК нами был разработан синтез новой полиядерной гетероциклической системы, содержащей приконденсированный к бензо[cd]индолу в 6,7-положениях дигидрофурановый цикл [13, 14]. В настоящей работе описан синтез и спектральные свойства полученных на основе этой гетероциклической системы карбоцианинов, дикарбоцианинов как без заместителей в хромофоре, так и замещенных, а также трикарбоцианина.

В сообщениях [13, 14] описан синтез производных поликонденсированной системы 7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]индола строения 1 а,б. Были изучены некоторые химические превращения полученного гетероцикла. синтезирован пентакраситель

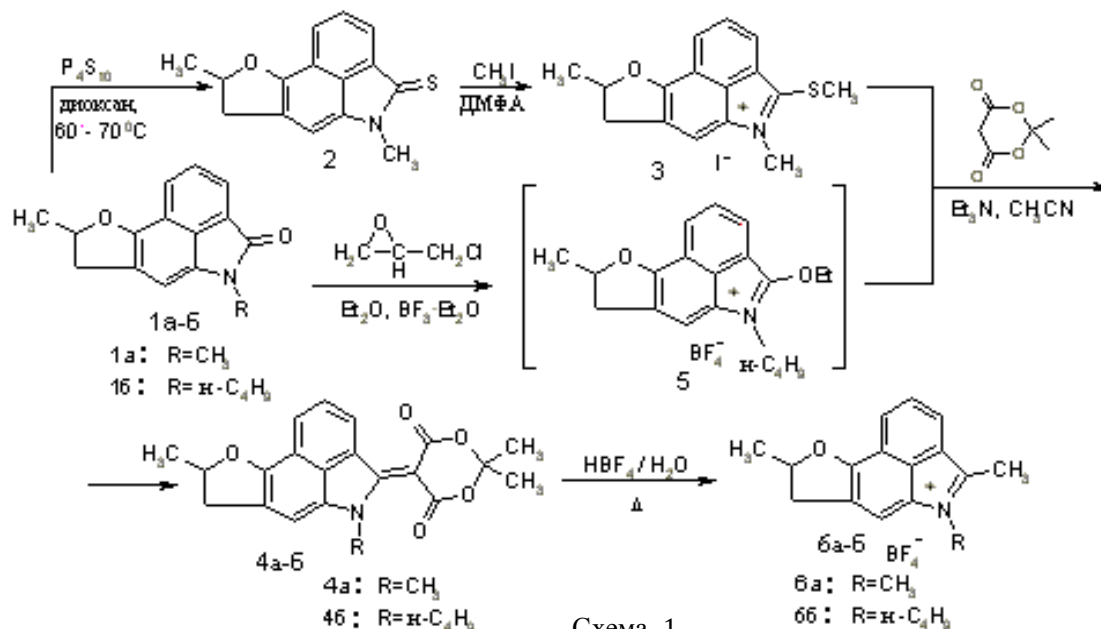


Схема 1.

© И.Г. Давиденко, Ю.Л. Сломинский, А.Д. Качковский, А.И. Толмачев, 2008

лей, в частности с использованием соли 3 мероцианин 4 а.

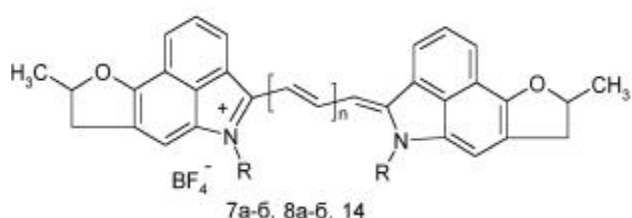
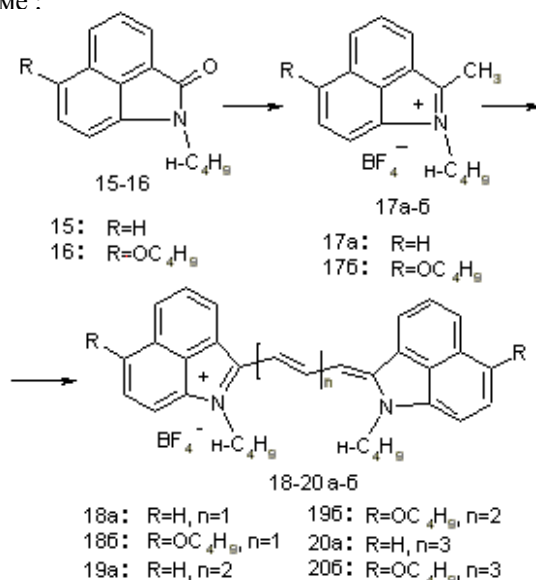
В настоящей работе действием борфтористоводородной кислоты на мероцианин 4 а, как это описано ранее для производных других азотистых гетероциклов [15], получена четвертичная соль 6 а с выходом 83 %. Второй, разработанный нами, способ получения аналогичных четвертичных солей заключается в том, что соль Меервейна в момент ее образования реагирует с соединением типа 1. Полученный таким образом исходя из 1 б 5-бутил-4-этокси-8-метил-7,8-дигидробензо[сd]фуоро[2,3-*f*]индолий тетрафторборат (5) без выделения вводили в реакцию с кислотой Мельдрума. Образовавшийся мероцианин 4 б также не выделяли, а в том же реакторе разлагали борфтористоводородной кислотой до четвертичной соли. Таким путем соль 6 б получена с 76 %-м выходом в расчете на 1 б (схема 1).

Эти четвертичные соли были использованы для получения ряда полиметиновых красителей. Так, конденсацией с триэтилортоформиатом в среде уксусного ангидрида и пиридина или с хлоргидратами дианилов малонового или глутаконового альдегидов в среде уксусного ангидрида в присутствии триэтиламина в атмосфере инертного газа были получены симметричные карбоцианины 7 а,б, дикарбоцианины 8 а,б и трикарбоцианин 14.

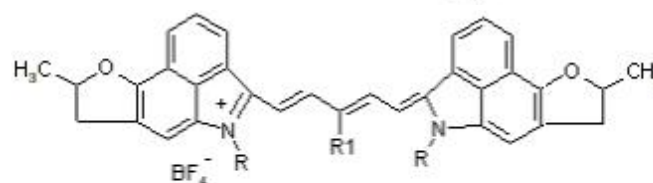
Синтезированы также пентаметинцианины 9—14 (схема 2), содержащие заместители различной электронной природы в мезо-положении хромофора. Их синтез проведен конденсацией четвер-

тичных солей 6 соответственно с *N*-фенил-*N*-[3-анилино-2-метилпроп-2-енилиден]аммоний хлоридом, 3,4-дигидро-2Н-пиран-5-карбальдегидом [16], 5,6-дигидро-1,4-диоксин-2-карбальдегидом [16], *N*-фенил-*N*-[3-анилино-2-хлоропроп-2-енилиден]аммоний хлоридом и гидратом натриевой соли 2-цианмалонового альдегида [17].

Для выяснения влияния приконденсированного дигидрофуранового цикла на цветность ПК производных бензо[сd]индола нами были синтезированы соответствующие незамещенные и 6,6'-дибутоксизамещенные красители 18—20 а-б по следующей схеме :



- 7a: R=CH₃, n=1 8a: R=CH₃, n=2
 7b: R=H-C₄H₉, n=1 8b: R=H-C₄H₉, n=2
 14: R=H-C₄H₉, n=3



- 9: R=H-C₄H₉, R₁=CH₃
 10: R=H-C₄H₉, R₁=(CH₂)₃OH
 11: R=H-C₄H₉, R₁=O(CH₂)₂OH
 12: R=H-C₄H₉, R₁=Cl
 13: R=CH₃, R₁=CN

Схема 2.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что ПК 7 а,б; 8 а,б; 14 на основе нового гетероцикла поглощают значительно глубже ($\Delta\lambda \geq 100$ нм), чем производные бензо[сd]индолия 18 а, 19 а, 20 а. Влияние приконденсированного дигидрофуранового цикла на величину батохромного сдвига максимума поглощения почти в два раза больше, чем бутокси-группы (ср. 7 б, 8 б, 14 с 18 б, 19 б, 20 б соответственно). Большой батохромный сдвиг максимума поглощения у красителей производных 8-метил-7,8-дигидробензо[сd]фуоро[2,3-*f*]индолия по сравнению с красителями на основе 6-бутоксibenzo[сd]индолия связан с большими электронодонорными свойствами дигидрофуранового фрагмента по сравнению с бутоксигруппой за счет плоскостного расположения первого в гетероостатке. Аналогичный эффект углубления окраски известен в ряду дифенилметановых красителей при переходе от производных диалкиланилина к производным юлолидина [18]. Описано изменение электронодонорных свойств алкоксильной группы в зависимости от угла ее поворота

Т а б л и ц а 1

Характеристики длинноволновых полос поглощения красителей

Соединение	Метанол			Дихлорметан		
	$\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$ л/моль·см)	$\Delta\lambda$, нм	$\Delta\nu^B$, см ⁻¹	$\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$ л/моль·см)	$\Delta\lambda$, нм	$\Delta\nu^B$, см ⁻¹
7 а	782 (5.33), 864 (9.74)	104 ^а	1848	800 888 ^г	119 ^а	1052
7 б	791 (5.51), 872 (10.27)	112 ^а	1792	801 (6.72), 892 (13.71)	123 ^а	1026
8 а	866 (7.24), 960 (16.07)	100 ^а	1010	879 (6.71), 989 (18.6)	114 ^а	788
8 б	868 (7.91), 967 (18.96)	107 ^а	920	884 (8.05), 993 (23.45)	118 ^а	762
9	866 (6.58), 965 (15.49)	-2 ^б	951	880 (6.35), 990 (18.40)	-3 ^б	759
10	866 (5.70), 963 (13.00)	-4 ^б	967	879 (5.49), 988 (14.90)	-5 ^б	785
11	877 (7.07), 984 (16.86)	17 ^б	957	902 (5.89), 1013 (17.05)	20 ^б	776
12	864 (7.37), 964 (17.18)	-3 ^б	896	882 (6.45), 992 (18.68)	-1 ^б	724
13	815 (6.85), 904 (14.80)	-63 ^б	1019	843 (6.89), 935 (18.20)	-54 ^б	816
14	958 (7.74), 1083 (14.40)	109 ^а	1707	981 (6.99), 1112 (19.30)	117 ^а	835
18 а	692 (5.73), 760 (13.28)	—	910 698 (5.90),	769 (15.20) —	758	
18 б	743 (6.58), 819 (13.42)	59 ^а	1792	752 (6.42), 834 (14.31)	65 ^а	1026
19 а	775 (7.60), 860 (23.44)	—	697	787 (7.13), 875 (26.80)	—	630
19 б	824 (7.93), 917 (21.09)	57 ^а	773 840 (7.52),	937 (24.00) 62 ^а	678	
20 а	876 (9.41), 974 (22.56)	—	839	890 (7.54), 995 (28.31)	—	623
20 б	926 (9.39), 1033 (19.89)	59 ^а	987	946 (9.47), 1057 (29.96)	62 ^а	725

^а Величина батохромного сдвига при переходе от красителей 18 а, 19 а, 20 а; ^б сдвиги максимумов поглощения

в производных бензола [19], а также влияния ее плоскостного расположения в полиметиновой цепи на цветность красителей [20, 21]. Согласно работе [22] рассчитана эффективная длина ядра 5,8-диметил-7,8-дигидробензо[сd]фуоро[2,3-*f*]индолия, которая равна 7.6. Величины батохромного смещения максимумов поглощения при переходе от красителей производных незамещенного бензо[сd]индолия к производным 6-бутоксид-бензо[сd]индолия и 8-метил-7,8-дигидробензо[сd]фуоро[2,3-*f*]индолия больше приблизительно на 10 нм для растворов в дихлорметане, чем для растворов в метаноле. Это, очевидно, связано с тем, что в последнем растворителе за счет образования водородной связи снижаются электронодонорные свойства кислородсодержащих (–O–) группировок. Как видно из данных табл. 1, для растворов в хлористом метиле красители 7, 8, 14 обладают более широкой полосой поглощения по сравнению с красителями 18–20.

Интересно также сравнить величины винилового сдвига, $V = \lambda_{\max}(n+1) - \lambda_{\max}(n)$, в винило-гических сериях цианиновых красителей: незамещенных, с алкокси-группой в положении С₆ бензо[сd]индолия и с дигидрофурановым циклом, при конденсированном по положениям С₆ и С₇. Сравнение соответствующих величин в табл. 1 для растворов красителей в дихлорметане дает следующие

результаты: $V = 106$ нм и 120 нм в ряду незамещенных красителей 18 а, 19 а и 20 а. Изменение строения концевых гетероостатков приводит к некоторому уменьшению первого винилового сдвига (при сравнении пары красителей с $n=1$ и $n=2$: 103 нм — для цианинов с алкокси-группой и 101 нм — для цианинов, содержащих дигидрофурановый цикл; в то время как второй виниловый сдвиг, $V = \lambda_{\max}(n=3) - \lambda_{\max}(n=2)$, практически не меняется: 120 нм для пары красителей 19 б, 20 б и 119 нм для соединений 8 б, 14. Причиной такого эффекта может быть, по-видимому, взаимодействие длинноволнового перехода красителя с близлежащими локальными уровнями в самом гетероцикле [23, 24]. При удлинении полиметиновой цепи нижний вакантный и, особенно, верхний занятый уровни, участвующие в первом переходе, смещаются так, что энергетическая щель при этом уменьшается, однако локальные уровни значительно менее чувствительны к введению новых виниловых групп, вследствие чего расстояние между граничными уровнями и локальными уровнями увеличивается, а их взаимодействие, соответственно, уменьшается и не оказывает такого влияния на энергию первого перехода по сравнению с красителями с более коротким хромофором.

При сопоставлении спектральных свойств ди-

карбодианинов 9—13, содержащих заместители различной электронной природы в мезо-положении, с красителями 8 а, б видно, что сдвиги максимумов поглощения подчиняются правилу Ферстера–Дюара–Нотта [25—27] — электронодонорный заместитель (–OAlk, кр. 11) приводит к батохромному сдвигу максимума поглощения, а электроноакцепторные заместители (–Cl, –CN, кр. 12, 13) — к гипсохромному. Влияние на сдвиг максимума поглощения таких слабо электронодонорных заместителей, как CH₃– или HO(CH₂)₃–группы (кр. 9, 10) противоречит этому правилу, что наблюдалось и ранее [21].

Спектры ЯМР ¹H растворов веществ записаны на приборе Varian VXR-300 (300 МГц) с внутренним стандартом ТМС, электронные спектры поглощения — на спектрофотометре Shimadzu UV-3100 в концентрации $c = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Спектральные свойства всех синтезированных красителей приведены в табл. 1. Выходы, температуры плавления, данные элементного анализа и спектров ЯМР ¹H синтезированных соединений приведены соответственно в табл. 2 и 3.

4,5,8-Триметил-7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]-

индолий тетрафторборат (6 а). Раствор 15 г (41 ммоль) мероцианина 4 а [14] в 50 мл уксусной кислоты и 70 мл 50 % HBF₄ кипятили 40 мин. При охлаждении выпадал осадок, его отфильтровывали, промывали 2 %-й соляной кислотой, Et₂O. Выход соли 11 г (83 %). ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, δ , м.д., J Гц): 1.58 (д, 3H, ³J_{HH}=6.3, CH₃), 3.08 (с, 3H, CH₃), 3.10–3.15 (м, 1H, CH₂), 3.61–3.69 (м, 1H, CH₂), 4.16 (с, 3H, NCH₃), 5.43–5.48 (м, 1H, CH), 8.08 (дд, 1H, ³J_{HH}=7.8, ³J_{HH}=7.5, ArH), 8.41 (с, 1H, ArH), 8.68 (д, 1H, ³J_{HH}=7.8, ArH), 8.94 (д, 1H, ³J_{HH}=7.5, ArH). $\lambda_{\max}^{\text{нм}}$ ($\epsilon \cdot 10^4$ л/моль·см), дихлорметан: 284 (2.4), 328 (1.32), 390 (0.88), 511 (0.76).

5-Бутил-4,8-диметил-7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]индолий тетрафторборат (6 б). В литровый реактор загружали раствор 19.6 г (70 ммоль) 1 б в 150 мл сухого хлороформа, 19 мл (22.5 г, 240 ммоль) эпихлоргидрина, 65 мл сухого эфира. Смесь нагревали до кипения и прикапывали в течение 2 ч раствор 40 мл (46.16 г, 325 ммоль) эфирата трехфтористого бора в 80 мл сухого хлороформа. Затем кипятили еще 7 ч. Охлаждали под аргоном, растворители отгоняли в вакууме. К остатку приливали 85 мл сухого толуола и снова упаривали в вакууме

Т а б л и ц а 2

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа соединений 6—20

Соединение	Выход, %	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			C	H	N		C	H	N
6 а	83	240 (разл.)	59.09	4.80	4.40	C ₁₆ H ₁₆ BF ₄ NO	59.11	4.96	4.31
6 б	76	200 (разл.)	62.21	5.86	3.74	C ₁₉ H ₂₂ BF ₄ NO	62.15	6.04	3.81
7 а	26	>260	69.36	5.06	4.96	C ₃₃ H ₂₉ BF ₄ N ₂ O ₂	69.24	5.11	4.89
7 б	36.5	>260	71.37	6.26	4.39	C ₃₉ H ₄₁ BF ₄ N ₂ O ₂	71.34	6.29	4.27
8 а	54.5	>260	70.30	5.38	4.86	C ₃₅ H ₃₁ BF ₄ N ₂ O ₂	70.25	5.22	4.68
8 б	53	>260	72.20	6.54	4.24	C ₄₁ H ₄₃ BF ₄ N ₂ O ₂	72.14	6.35	4.10
9	41	>260	72.36	6.50	4.19	C ₄₂ H ₄₅ BF ₄ N ₂ O ₂	72.41	6.51	4.02
10	20	>260	71.39	6.70	4.00	C ₄₄ H ₄₉ BF ₄ N ₂ O ₃	71.35	6.67	3.78
11	45	>260	69.71	6.41	3.78	C ₄₃ H ₄₇ BF ₄ N ₂ O ₄	69.54	6.38	3.77
12	36	>260	68.79	5.80	4.03	C ₄₁ H ₄₂ BClF ₄ N ₂ O ₂	68.68	5.90	3.91
13	43	>260	69.27	4.86	6.65	C ₃₆ H ₃₀ BF ₄ N ₃ O ₂	69.35	4.85	6.74
14	40	>260	72.60	6.29	—	C ₄₃ H ₄₅ BF ₄ N ₂ O ₂	72.88	6.40	3.95
16	83	Масло	76.48	7.93	4.76	C ₁₉ H ₂₃ NO ₂	76.73	7.80	4.71
17 а	58	141–142	61.83	5.74	4.35	C ₁₆ H ₁₈ BF ₄ N	61.77	5.83	4.50
17 б	56	128–130	62.74	6.57	3.96	C ₂₀ H ₂₆ BF ₄ NO	62.68	6.84	3.65
18 а	46.5	251–252	72.60	6.19	5.20	C ₃₃ H ₃₃ BF ₄ N ₂	72.80	6.11	5.15
18 б	32	258–259	71.42	7.28	4.13	C ₄₁ H ₄₉ BF ₄ N ₂ O ₂	71.51	7.17	4.07
19 а	61	243–244	73.67	6.13	5.04	C ₃₅ H ₃₅ BF ₄ N ₂	73.69	6.18	4.91
19 б	55	211–212	72.29	7.10	3.98	C ₄₃ H ₅₁ BF ₄ N ₂ O ₂	72.26	7.19	3.92
20 а	39	201–202	74.43	6.36	4.73	C ₃₇ H ₃₇ BF ₄ N ₂	74.50	6.25	4.70
20 б	45	129–130	72.83	7.28	3.80	C ₄₅ H ₅₃ BF ₄ N ₂ O ₂	72.97	7.21	3.78

Т а б л и ц а 3

Данные ЯМР ^1H спектроскопии синтезированных ПК

ПК	ЯМР ^1H , δ , м.д., J, Гц
7 а**	1.52 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6.5$, 2CH_3), 2.89–2.94 (м, 2H, 2CH_2), 3.40–3.46 (м, 2H, 2CH_2), 3.69 (с, 6H, 2NCH_3), 5.16–5.22 (м, 2H, 2CH), 6.75 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.2$, $\text{CH}_\alpha+\text{CH}_\gamma$), 7.38 (с, 2H, ArH), 7.85 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, ArH), 8.04 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$, ArH), 8.28 (с, 2H, ArH), 8.61 (т, 1H, $^3J_{\text{HH}}=13$, CH_β)
7 б**	0.96 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$, $2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.41–1.46 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.54 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}}=5.7$, 2CH_3), 1.71–1.78 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.98–3.01 (м, 2H, 2CH_2), 3.50–3.57 (м, 2H, 2CH_2), 4.20 (м, 4H, 2NCH_2), 5.23–5.31 (м, 2H, 2CH), 6.89 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.0$, $\text{CH}_\alpha+\text{CH}_\gamma$), 7.52 (с, 2H, ArH), 7.90 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, ArH), 8.10 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$, ArH), 8.39 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$, ArH), 8.76 (т, 1H, $^3J_{\text{HH}}=13$, CH_β)
8 а**	1.51 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6.0$, 2CH_3), 2.49–2.58 (м, 2H, 2CH_2), 2.81–2.89 (м, 2H, 2CH_2), 3.48 (с, 6H, 2NCH_3), 5.17–5.21 (м, 2H, 2CH), 6.37 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.5$, $\text{CH}_\alpha+\text{CH}_\gamma$), 6.72 (т, 1H, $^3J_{\text{HH}}=11.5$, CH_γ), 7.12 (с, 2H, ArH), 7.74 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, ArH), 7.94 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, ArH), 8.15 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=12.0$, $\text{CH}_\beta+\text{CH}_\beta$), 8.46 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$, ArH)
8 б**	0.94 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.0$, $2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.35–1.45 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.53 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6.0$, 2CH_3), 1.65–1.75 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.92–3.00 (м, 2H, 2CH_2), 3.44–3.52 (м, 2H, 2CH_2), 4.10 (м, 4H, 2NCH_2), 5.18–5.28 (м, 2H, 2CH), 6.62 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.0$, $\text{CH}_\alpha+\text{CH}_\gamma$), 6.91 (т, 1H, $^3J_{\text{HH}}=12.0$, CH_γ), 7.39 (с, 2H, ArH), 7.84 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, ArH), 8.07 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, ArH), 8.39 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=12.0$, $\text{CH}_\beta+\text{CH}_\beta$), 8.69 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$, ArH)
9**	0.95 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$, $2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.36–1.46 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.53 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6.0$, 2CH_3), 1.69–1.79 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.22 (с, 3H, CH_3), 2.94–3.01 (м, 2H, CH_2), 3.46–3.57 (м, 2H, CH_2), 4.16–4.26 (м, 4H, 2NCH_2), 5.17–5.29 (м, 2H, CH), 6.55 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.5$, $\text{CH}_\alpha+\text{CH}_\gamma$), 7.42 (с, 2H, ArH), 7.83 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, ArH), 8.06 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$, ArH), 8.24 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.5$, $\text{CH}_\beta+\text{CH}_\beta$), 8.77 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, ArH)
10**	0.94 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, $2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.37–1.46 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.53 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6.0$, 2CH_3), 1.70–1.79 (м, 6H, 3CH_2), 2.78–2.87 (м, 2H, CH_2), 2.94–3.05 (м, 2H, CH_2), 3.48–3.50 (м, 4H, CH_2 , CH_2OH), 4.19–4.30 (м, 4H, 2NCH_2), 4.73 (с, 1H, OH), 5.19–5.31 (м, 2H, CH), 6.65 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.5$, $\text{CH}_\alpha+\text{CH}_\gamma$), 7.48 (с, 2H, ArH), 7.88 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, ArH), 8.10 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, ArH), 8.28 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.5$, $\text{CH}_\beta+\text{CH}_\beta$), 8.81 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$, ArH)
11**	0.93 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$, $2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.40–1.48 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.53 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6.0$, 2CH_3), 1.68–1.74 (м, 4H, 2CH_2), 2.93–3.01 (м, 2H, CH_2), 3.48–3.57 (м, 2H, CH_2), 3.84–3.87 (м, 2H, OCH_2), 4.08–4.10 (м, 2H, OCH_2), 4.12–4.14 (м, 4H, 2NCH_2), 5.22–5.38 (м, 3H, 2CH , OH), 6.80 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.5$, $\text{CH}_\alpha+\text{CH}_\gamma$), 7.43 (с, 2H, ArH), 7.87 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, ArH), 8.00–8.15 (м, 4H, ArH, $\text{CH}_\beta+\text{CH}_\beta$), 8.73–8.80 (м, 2H, ArH)
12**	0.96 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$, $2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.35–1.45 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.53 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6.0$, 2CH_3), 1.70–1.80 (м, 4H, CH_2CH_2), 2.93–3.01 (м, 2H, CH_2), 3.45–3.54 (м, 2H, CH_2), 4.14–4.26 (м, 4H, 2NCH_2), 5.18–5.29 (м, 2H, CH), 6.56 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.5$, $\text{CH}_\alpha+\text{CH}_\gamma$), 7.56 (с, 2H, ArH), 7.85 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, ArH), 8.09 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$, ArH), 8.42 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.5$, $\text{CH}_\beta+\text{CH}_\beta$), 8.76 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, ArH)
14**	0.93 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$, $2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.37–1.43 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.53 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}}=5.7$, 2CH_3), 1.62–1.71 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.88–2.98 (м, 2H, CH_2), 3.42–3.50 (м, 2H, CH_2), 4.01–4.05 (м, 4H, 2NCH_2), 5.17–5.21 (м, 2H, CH), 6.62 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=14.0$, $\text{CH}_\alpha+\text{CH}_\gamma$), 6.77 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.0$, $\text{CH}_\gamma+\text{CH}_\gamma$), 7.31 (с, 2H, ArH), 7.53 (т, 1H, $^3J_{\text{HH}}=13.0$, CH_δ), 7.74 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.4$, $^3J_{\text{HH}}=7.8$, ArH), 7.79–8.01 (м, 4H, $\text{CH}_\beta+\text{CH}_\beta$, ArH), 8.40–8.46 (м, 2H, ArH)
18 а***	0.97 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$, $2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.43–1.52 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.82–1.91 (м, 2H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4.39 (т, 4H, $^3J_{\text{HH}}=7.0$, 2NCH_2), 7.20 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.5$, $\text{CH}_\alpha+\text{CH}_\gamma$), 7.71–7.76 (м, 4H, ArH), 7.87–7.90 (м, 2H, ArH), 8.06 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, $^3J_{\text{HH}}=8.1$, ArH), 8.35 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$, ArH), 8.65 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$, ArH), 9.20 (т, 1H, $^3J_{\text{HH}}=13.0$, CH_β)
18 б**	0.96 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.2$, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.01 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.39–1.49 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.51–1.61 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.75–1.88 (м, 8H, $4\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4.15 (т, 4H, $^3J_{\text{HH}}=6.3$, 2NCH_2), 4.24–4.32 (м, 4H, 2OCH_2), 6.91 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=14.0$, $\text{CH}_\alpha+\text{CH}_\gamma$), 6.97 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$, ArH), 7.52 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$, ArH), 7.97 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$, $^3J_{\text{HH}}=8.1$, ArH), 8.27 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$, ArH), 8.43 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, ArH), 8.80 (т, 1H, $^3J_{\text{HH}}=13.5$, CH_β)

ПК	ЯМР ^1H , δ , м.д., J , Гц
19 а***	0.95 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$, $2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.41–1.51 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.71–1.80 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.28–4.32 (м, 4H, 2NCH_2), 6.91 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.0$, $\text{CH}_\alpha+\text{CH}_\alpha'$), 7.12 (т, 1H, $^3J_{\text{HH}}=12.5$, CH_γ), 7.59 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=6.9$, ArH), 7.67 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, ArH), 7.80 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$, ArH), 7.97 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, ArH), 8.29 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$, ArH), 8.75 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}}=12.5$, $^3J_{\text{HH}}=13.0$, $\text{CH}_\beta+\text{CH}_\beta'$), 8.88 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, ArH)
19 б**	0.95 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, $2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.00 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.35–1.47 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.48–1.59 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.68–1.85 (м, 8H, $4\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.10 (т, 4H, $^3J_{\text{HH}}=6.3$, 2NCH_2), 4.17–4.19 (м, 4H, 2OCH_2), 6.59 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=14.0$, $\text{CH}_\alpha+\text{CH}_\alpha'$), 6.85 (т, 1H, $^3J_{\text{HH}}=13.0$, CH_γ), 6.92 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$, ArH), 7.38 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.4$, ArH), 7.87 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$, ArH), 8.17 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$, ArH), 8.34 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.0$, $\text{CH}_\beta+\text{CH}_\beta'$), 8.68 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$, ArH)
20 а**	0.98 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, $2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.41–1.53 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.75–1.85 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.25–4.33 (м, 4H, 2NCH_2), 6.88 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.5$, $\text{CH}_\alpha+\text{CH}_\alpha'$), 6.91 (т, 2H, $J_{\text{HH}}=13.0$, $\text{CH}_\gamma+\text{CH}_\gamma'$), 7.50 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.2$, ArH), 7.63 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$, ArH), 7.73 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.4$, ArH), 7.86 (т, 1H, $^3J_{\text{HH}}=13.0$, CH_δ), 7.89 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$, ArH), 8.19 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.4$, ArH), 8.36 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.0$, $\text{CH}_\beta+\text{CH}_\beta'$), 8.65 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$, ArH)
20 б***	0.94 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.2$, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.00 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.37–1.48 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.51–1.58 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.71–1.80 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.81–1.90 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.09–4.18 (м, 8H, 2NCH_2 , 2OCH_2), 6.65 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.5$, $\text{CH}_\alpha+\text{CH}_\alpha'$), 6.74 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=12.5$, $\text{CH}_\gamma+\text{CH}_\gamma'$), 6.92 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$, ArH), 7.35 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$, ArH), 7.60 (дд, 1H, $^3J_{\text{HH}}=12.5$, $^3J_{\text{HH}}=13.5$, CH_δ), 7.81 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$, ArH), 8.01 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.2$, $\text{CH}_\beta+\text{CH}_\beta'$), 8.15 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$, ArH), 8.48 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$, ArH)

* Для растворов в CDCl_3 , ** в $\text{DMCO}-d_6$, *** в $\text{DMCO}-d_6$ в присутствии CF_3COOD , **** в CF_3COOD .

под аргоном. (Температура бани при всех отгонках должна быть не выше 60°C). Операцию повторяли дважды. К полученной соли 5 вливали 50 мл абсолютного этанола, растворяли смолистый остаток и присыпали 14 г (100 ммоль) кислоты Мельдрума. После того как кислота растворится быстро прикапывали 49.3 мл (35.78 г, 350 ммоль) триэтиламина при $20\text{--}25^\circ\text{C}$. Фиолетовый раствор мероцианина 4 б при комнатной температуре выдерживали в течение 5 ч. Затем вливали 95 мл концентрированной HCl и кипятили сначала с воздушным холодильником 30 мин, вливали 5 мл 50 %-й HBF_4 кипятили еще 30 мин. Охлаждали, вливали 250 мл воды и 25 мл 50 %-й HBF_4 , перемешивали еще 15 мин. Соль экстрагировали 3×150 мл CHCl_3 . Хлороформный слой промывали слегка подкисленной водой, упаривали на роторе. Вливали 30 мл метанола и снова упаривали. К остатку приливали 100 мл сухого эфира, фильтровали. Выход соли 17 г. Для получения чистой соли ее растворяли в 160 мл хлористого метилена при комнатной температуре, добавляли 1 г активированного угля, фильтровали и осаждали 250 мл петролейного эфира. Через 15 мин отфильтровывали соль. На фильтре промывали 25 мл смеси хлористого метилена с петролевым эфиром (1:2), сухим диэти-

ловым эфиром. Сушили в темном месте на воздухе. Выход 15.4 г (76 %). ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$, δ , м.д., J Гц): 0.96 (т, 3H, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.4–1.4 (м, 2H, CH_2CH_3), 1.58 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}=6.3$, CH_3), 1.8–1.9 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.10–3.15 (м, 1H, CH_2), 3.61–3.69 (м, 1H, CH_2), 4.61 (т, 2H, NCH_2), 5.43–5.50 (м, 1H, CH), 8.09 (дд, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, ArH), 8.47 (с, 1H, ArH), 8.68 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$, ArH), 8.94 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, ArH). λ_{max} нм ($\epsilon: 10^4$ л/моль·см), ди-хлорметан: 284 (2.08), 329 (1.22), 391 (0.75), 514 (0.69).

1-Бутилбензо[cd]индол-2(1H)-он (15) был синтезирован по методике, описанной в [28]. ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 0.96 (т, 3H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.37–1.50 (м, 2H, CH_2CH_3), 1.72–1.82 (м, 2H, CH_2CH_3), 3.92 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, NCH_2), 6.90 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.0$, ArH), 7.45 (дд, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.0$, $^3J_{\text{HH}}=8.4$, ArH), 7.51 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.4$, ArH), 7.70 (дд, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.0$, $^3J_{\text{HH}}=8.4$, ArH), 7.99 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.4$, ArH), 8.05 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.0$, ArH).

6-Бутокси-1-бутилбензо[cd]индол-2(1H)-он (16). К нагретому до 70°C раствору 53.3 г (220 ммоль) 1-бутил-6-гидроксибензо[cd]индол-2(1H)-она [14] в 140 мл безводного ДМФА при перемешивании присыпали 152 г (1.1 моль) растертого прокаленного поташа. При интенсивном перемешивании и температуре 70°C прикапывали 33 мл (53.3 г, 220 ммоль)

1-иодбутана за 3 ч. Реакционную массу при этой же температуре перемешивали 1 ч. Массу фильтровали, осадок на фильтре промывали горячим ДМФА (2×30 мл) и хлороформом (3×30 мл), растворители упаривали. Остаток растворяли в бензоле и хроматографировали на окиси алюминия. Выход 54 г (83 %). ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 0.96 (т, 3H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.03 (т, 3H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.36–1.49 (м, 2H, CH_2CH_2), 1.53–1.65 (м, 2H, CH_2CH_2), 1.71–1.81 (м, 2H, CH_2CH_2), 1.85–1.94 (м, 2H, CH_2CH_2), 3.90 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$, NCH_2), 4.10 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$, OCH_2), 6.65 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.7$, ArH), 6.76 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.7$, ArH), 7.68 (дд, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.1$, $^3J_{\text{HH}}=8.1$, ArH), 8.07 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.1$, ArH), 8.26 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$, ArH). λ_{max} нм ($\epsilon \cdot 10^4$ л/моль·см), дихлорметан: 267 (1.89), 284 (1.00), 400 (0.44).

1-Бутил-2-метилбензо[cd]индолий тетрафторборат (17a) получен аналогично 6б с выходом 58 %. ЯМР ^1H (CF_3COOD , δ , м.д., J , Гц): 1.01 (т, 3H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.47–1.57 (м, 2H, CH_2CH_3), 1.99–2.10 (м, 2H, CH_2CH_2), 3.16 (с, 3H, CH_3), 4.62 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, NCH_2), 7.91 (т, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$, ArH), 8.06 (т, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$, ArH), 8.12 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, ArH), 8.30 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$, ArH), 8.61 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$, ArH), 8.66 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, ArH). λ_{max} нм ($\epsilon \cdot 10^4$ л/моль·см), дихлорметан: 244 (1.47), 334 (1.29), 363 (1.09), 378 (1.28).

Соль 17б получена аналогично. ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 0.96 (т, 3H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.06 (т, 3H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.42–1.49 (м, 2H, CH_2CH_2), 1.58–1.66 (м, 2H, CH_2CH_2), 1.90–2.00 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4.30 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.2$, NCH_2), 4.64 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.4$, OCH_2), 7.07 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$, ArH), 7.96 (дд, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$, $^3J_{\text{HH}}=8.1$, ArH), 8.18 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$, ArH), 8.67 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$, ArH), 8.71 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$, ArH). λ_{max} нм ($\epsilon \cdot 10^4$ л/моль·см), дихлорметан: 272 (1.14), 326 (1.21), 389 (0.66), 452 (0.67).

4-[3-(5,8-Диметил-7,8-дигидробензо[cd]фууро[2,3-f]индол-4(5H)-илиден)проп-1-енил]-5,8-диметил-7,8-дигидробензо[cd]фууро[2,3-f]индолий тетрафторборат (7a). В атмосфере аргона раствор 0.65 г (2 ммоль) четвертичной соли 6а, 0.65 мл диэтоксиметилацетата и 0.08 мл (0.08 г, 1 ммоль) пиридина в 4 мл уксусного ангидрида кипятили 2 мин. Краситель выпадал из кипящего раствора. Через 3 ч осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством уксусного ангидрида, толуолом, спиртом, метанолом, ацетонитрилом (2×1 мл), диэтиловым эфиром. Краситель (0.2 г) кипятили с 1.5 мл метанола, фильтровали, промывали эфиром. Выход 0.15 г (26 %).

Красители 7б, 18а–б были синтезированы

аналогично из соответствующих солей. Чистый краситель 7б получен переосаждением изопропанолом из ацетонитрила. Красители 18а,б очищали кристаллизацией из смеси ацетонитрил—этанол (1:3).

4-[5-(5,8-Диметил-7,8-дигидробензо[cd]фууро[2,3-f]индол-4(5H)-илиден)пента-1,3-диенил]-5,8-диметил-7,8-дигидробензо[cd]фууро[2,3-f]индолий тетрафторборат (8a). В атмосфере аргона раствор 0.325 г (1 ммоль) соли 6а, 0.13 г (0.5 ммоль) хлоргидрата дианила малонового альдегида в 3 мл уксусного ангидрида в присутствии 0.14 мл (1 ммоль) триэтиламина кипятили 2 мин. Через 2 ч осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром (2×3 мл), переосаждали из нитрометана изопропанолом. Выход 0.16 г (54.5 %).

Краситель 8б получен аналогично. Очищали переосаждением из ацетонитрила изопропанолом.

5-Бутил-4-[5-(5-бутил-8-метил-7,8-дигидробензо[cd]фууро[2,3-f]индол-4(5H)-илиден)-3-метилпента-1,3-диен-1-ил]-8-метил-7,8-дигидробензо[cd]фууро[2,3-f]индолий тетрафторборат (9). В атмосфере аргона раствор 0.55 г (1.5 ммоль) соли 6б, 0.19 г (0.7 ммоль) N-фенил-N-[3-анилино-2-метилпропенилиден]аммоний хлорида в смеси 3 мл пиридина и 1 мл уксусного ангидрида в присутствии 0.20 мл (1.5 ммоль) триэтиламина кипятили 5 мин, осаждали 50 мл диэтилового эфира. Через 1 ч осадок отфильтровывали, промывали этиловым спиртом (2×1 мл), диэтиловым эфиром (2×3 мл). Осадок кипятили 2 мин с 2 мл метанола, горячим фильтровали, переосаждали из нитрометана изопропанолом. Выход 0.20 г (41 %).

Краситель 12 был получен аналогично из соли 6б и N-фенил-N-[3-анилино-2-хлорпропен-2-илиден]аммоний хлорида. Сырой осадок кипятили 2 мин в 1.5 мл As_2O_3 , горячим фильтровали, на фильтре краситель промывали эфиром. Переосаждали из ацетонитрила изопропанолом.

5-Бутил-4-[5-(5-бутил-8-метил-7,8-дигидробензо[cd]фууро[2,3-f]индол-4(5H)-илиден)-3-(3-гидроксипропил)пента-1,3-диен-1-ил]-8-метил-7,8-дигидробензо[cd]фууро[2,3-f]индолий тетрафторборат (10). В атмосфере аргона раствор 0.55 г (1.5 ммоль) соли 6б, 0.15 г (1.3 ммоль) 3,4-дигидро-2H-пиран-5-карбальдегида [16] в смеси 3 мл пиридина и 1 мл уксусного ангидрида в присутствии 0.10 мл (0.75 ммоль) триэтиламина кипятили 2 мин, осаждали 50 мл диэтилового эфира. Через 1 ч осадок отфильтровывали, промывали этиловым спиртом (2×1 мл), диэтиловым эфиром (2×3 мл). Осадок кипятили 2 мин с 2 мл метанола, горячим фильтровали, переосаждали из ацетонитрила диэтиловым эфиром. Выход 0.11 г (20 %).

Краситель 11 был получен аналогично из 1.5 ммоль соли 6 б и 0.14 г (1.23 ммоль) 5,6-дигидро-1,4-диоксин-2-карбальдегида [16]. Выход 0.25 г (45 %).

4-[3-Циано-5-(5,8-диметил-7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]индол-4(5H)-илиден) пента-1,3-диенил]-5,8-диметил-7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]индолий тетрафторборат (13). Профильтрованный раствор 0.49 г (1.5 ммоль) соли 6 а, 0.10 г (0.75 ммоль) гидрата натриевой соли 2-цианмалонового альдегида [17] в смеси 4 мл ацетонитрила и 3 мл уксусного ангидрида в присутствии 0.10 мл (0.75 ммоль) триэтиламина кипятили 2 мин. Через 2 ч осадок отфильтровывали, промывали метанолом (3×3 мл), водой (3×3 мл), бензолом (3×2 мл), ацетонитрилом (4×2 мл), диэтиловым эфиром (2×3 мл). Осадок кипятили 2 мин с 5 мл ацетонитрила, фильтровали. Выход 0.20 г (43 %).

Краситель обладает низкой растворимостью, поэтому ^1H ЯМР спектр снимали в растворе CF_3COOD . Судя по данным ^1H ЯМР спектра, CH_α в протонированной форме красителя обменивались на D. Продукт существует в виде дисоли: 1.59 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}=6.0$, CHCH_3), 1.60 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}=6.3$, CHCH_3), 3.04–3.13 (м, 2H, 2CH), 3.56–3.68 (м, 2H, 2CH), 4.19 (с, 3H, NCH_3), 4.28 (с, 3H, NCH_3), 5.42–5.50 (м, 2H, 2CHCH₃), 7.49 (с, 1H, CH_β), 7.90–8.02 (м, 5H, $\text{ArH} + \text{CH}=\text{C}-\text{CN}$), 8.65 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$, ArH), 8.73 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$, ArH), 8.78 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$, ArH).

5-Бутил-4-[(7-(5-бутил-8-метил-7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]индол-4(5H)-илиден) гепта-1,3,5-триенил)-8-метил-7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]индолий тетрафторборат (14). В атмосфере аргона раствор 0.37 г (1 ммоль) соли 6 б, 0.14 г (0.5 ммоль) хлоргидрата дианила глутаконового альдегида в смеси 4 мл ацетонитрила и 2 мл уксусного ангидрида в присутствии 0.28 мл (2 ммоль) триэтиламина нагревали при 50 °C 30 мин, осаждали 30 мл диэтилового эфира. Через 1 ч осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром (2×5 мл), переосаждали из метанола изопропанолом. Выход 0.14 г (40 %).

1-Бутил-2-[5-(1-бутилбензо[cd]индол-2(1H)-илиден) пента-1,3-диенил]бензо[cd]индолия тетрафторборат (19 а). К 0.35 г (1.35 ммоль) хлоргидрата дианила малонового альдегида добавляли 5 мл абсолютного спирта и нагревали до кипения. Затем вносили 0.93 г (3 ммоль) четвертичной соли 17 а, 2 мл уксусного ангидрида и прикапывали 0.45 мл (0.33 г, 3.2 ммоль) триэтиламина. Раствор кипятили 7 мин. Через 2 ч краситель отфильтровывали, промывали этанолом (2×3 мл), водой (2×5 мл), диэтиловым эфиром (2×5 мл), переосаждали из ацетонитрила этанолом. Выход 0.47 г (61 %).

Краситель 19 б получен аналогично с выходом 55 %.

1-Бутил-2-[7-(1-бутилбензо[cd]индол-2(1H)-илиден) гепта-1,3,5-триенил]бензо[cd]индолия тетрафторборат (20 а). Раствор 1 г (3.3 ммоль) соли 17 а, 0.43 г (1.5 ммоль) хлоргидрата дианила глутаконового альдегида в смеси 7 мл абсолютного этилового спирта и 2 мл уксусного ангидрида в присутствии 0.50 мл (3.6 ммоль) триэтиламина кипятили 5 мин, осаждали 20 мл диэтилового эфира. Через 2 ч осадок отфильтровывали, промывали уксусным ангидридом (2×1 мл), диэтиловым эфиром (2×5 мл). Краситель (0.44 г) растворяли в 8 мл ацетонитрила, фильтровали, осаждали 16 мл горячего этилового спирта. Выход 0.36 г (39 %).

Краситель 20 б был получен аналогично из соответствующей соли с выходом 45 %.

РЕЗЮМЕ. На основі похідних нової гетероциклічної системи 7,8-дигідробензо[cd]фуоро[2,3-f]індолу синтезовано поліметинові барвники (ПБ). Показано, що дигідрофурановий цикл, приконденсований по 6,7-положенням гетерозалишку бензо[cd]індолу, значно поглиблює забарвлення ПБ, отриманих на його основі, порівняно з алкоксизамісниками. Вплив замісників у мезоположенні хромофору синтезованих пентаметинціанінів знаходиться у відповідності з правилом Ферстера–Дьюара–Нотта.

SUMMARY. Based on the new heterocyclic system, 7,8-dihydrobenzo[cd]furo[2,3-f]indole, polymethine dyes (PDs) have been synthesized. As shown, the dihydrofuran ring fused at positions 6 and 7 of the benzo[cd]indole nucleus deepens the colour of the corresponding PDs much more than the alkoxy groups introduced at the same positions. The effect of substituents at the meso position of the pentamethinecyanines obtained is consistent with the Foerster–Dewar–Knott rule.

1. Докунихин Н.С., Штейнберг Я.Б. // Журн. орган. химии. -1960. -30, № 3. -С. 1989—1992.
2. Штейнберг Я.Б. // Химия гетероцикл. соединений. -1973. -№ 3. -С. 340, 341.
3. Ficken G.E., Kendall J.D. // J. Chem. Soc. -1960. -№ 4. -P. 1537—1541.
4. Fubricius D. // Chem. Funct. Dyes. -1993. -№ 2. -P. 789—794.
5. Mitewa M., Mateeva N., Antonov L., Deligeorgiev T. // Dyes and Pigments. -1995. -27. -P. 219—225.
6. Gradjev N., Deligeorgiev T. // Ibid. -1994. -24. -P. 93—98.
7. Сломинский Ю.Л., Радченко И.Д., Чепелева Л.В. // Укр. хим. журн. -1992. - 58, № 8. -С. 686, 687.
8. Dust M., Neumann P., Hauser P. Appl. DE 3.631.843; C.A., 1988; 109, 75205.
9. Shigeyuki Yagi, Yutaka Hyodo, Shinya Matsumoto

- et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. -2000. -4. -P. 599—603.
10. *Ishchenko A.A., Kramarenko F.G., Maydannic A.G. et al.* // J. Inf. Rec. Mater. -1991. -19, № 3. -P. 207—219.
 11. *Михайленко Ф.А., Василенко Н.П., Качковский А.Д. и др.* // Журн. орган. химии. -1982. -18, № 2. -С. 435—441.
 12. *Василенко Н.П., Михайленко Ф.А.* // Укр. хим. журн. -1986. -52, № 4. -С. 401—405.
 13. *Davydenko I., Popov S., Slominsky Yu.* // Proc. 20th Int. Congr. on Heterocyclic Chemistry. -Palermo, Italy, 2005. -P. 355.
 14. *Давиденко И.Г., Сломинский Ю.Л., Толмачев А.И.* // Укр. хим. журн. -2007. -73, № 10. -С. 120—125.
 15. *Сломинский Ю.Л., Толмачев А.И., Шулежко Л.М.* // Там же. -1975. -41, № 3. -С. 284—286.
 16. *Сломинский Ю.Л., Ефименко Н.И., Кузнецов Н.В., Красавцев И.И.* // Укр. хим. журн. -1977. -43, № 7. -С. 713—716.
 17. *Trofimenko S.* // J. Org. Chem. -1963. -28. -P. 2755—2759.
 18. *Barker C., Hallas G.* // J. Chem.Soc. -1969. -№ 9. -P. 1068—1071.
 19. *Serfaty I.W., Hodgins T., McBee E.T.* // J. Org. Chem. -1972. -37. -P. 2651—2656.
 20. *Хиля В.П., Кутров Г.П., Бабичев Ф.С.* // Химия гетероцикл. соединений. -1967. -№ 3. -С. 1043—1047.
 21. *Сломинский Ю.Л., Радченко И.Д., Толмачев А.И.* // Журн. орган. химии. -1979. -15, № 2. -С. 400—407.
 22. *Качковский А.Д.* // Успехи химии. -1997. -66, № 8. -С. 715—734.
 23. *Kachkovski A.D.* // Dyes and Pigments. -1994. -24. -P. 171—183.
 24. *Кудинова М.А., Курдюков В.В., Качковский А.Д., Толмачев А.И.* // Химия гетероцикл. соединений. -1998. -№ 4. -С. 494—500.
 25. *Foerster Th.* // Z. Phys. Chem. -1940. -48, № 1. -P. 12—16.
 26. *Dewar M.J.S.* // Chem. Soc. -1950. -3. -P. 2329—2334.
 27. *Knott E.J.* // Ibid. -1951. -2. -P. 1024—1028.
 28. *Marzolph G., Blank H.* U. Ger. Offen. DE 3.445.252; С.А., 1986; 105:133748h.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 18.09.2007

УДК 547.812.5;818.1;821.3:541.651

Д.М. Шуть, М.А. Кудинова, В.В. Курдюков, А.Д. Качковский, А.И. Толмачев

СОЛИТОННЫЕ, ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫЕ, ЛОКАЛЬНЫЕ УРОВНИ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КАТИОНАХ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Рассмотрена локализация граничных и близких к ним молекулярных орбиталей и природа электронных переходов с их участием в катионах полиметиновых красителей. Установлено, что смещение валентной зоны и зоны проводимости, а также появление в щели специфического солитонного уровня в заряженных сопряженных системах ведет к снятию вырождения переходов, существующего в нейтральных молекулах. Исследования красителей со сложными концевыми группами показали, что в них могут существовать локальные уровни, переходы с которых на солитонный уровень практически не чувствительны к длине хромофора, что подтверждается спектрами поглощения пирило-поликарбодианинов и их гетероаналогов.

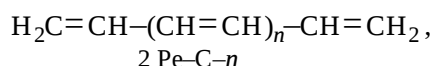
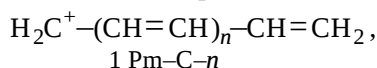
Полиметиновые красители известны более столетия, однако продолжают широко исследоваться, особенно с использованием новых современных экспериментальных методов (см. например, обзор [1] и ссылки там). Кроме традиционного использования в качестве сенсibilizаторов галоидного серебра в фотографии, флуоресцентных зондов, активных и пассивных компонент лазерных сред [2], в последние время они нашли применение в нелинейно-оптических материалах [3]. Это стимулирует дальнейшие исследования особенностей электронного строения этого типа ионов линейных π -сопряженных молекул, прежде всего в высших возбужденных состояниях. Измерением спектров двух- и трехфотонного поглощения, спек-

тров поглощения с возбужденного состояния (excited state absorption) удается зондировать состояния S_2 , S_3 и даже более высокие возбужденные состояния, а параллельные квантово-химические исследования позволяют корректно интерпретировать природу высших переходов [4—6]. Смещение зоны проводимости и валентной зоны и изменение плотности уровней при инжектировании заряда (положительного или отрицательного) в коллективную систему π -электронов приводит к изменению природы высших переходов и к увеличению вероятности участия локальных уровней донорных и акцепторных концевых групп [7]. Детальное рассмотрение природы высших электронных переходов и их связь с отдельными фраг-

© Д.М. Шуть, М.А. Кудинова, В.В. Курдюков, А.Д. Качковский, А.И. Толмачев, 2008

ментами сопряженных молекул необходимо при конструировании молекул с эффективными нелинейно-оптическими параметрами.

Незамещенные полиметин-катионы и стрептоцианины. В рамках простейших моделей линейные π -сопряженные системы, как катионные полиметины 1, так и нейтральные полиены 2:



трактовались как идеальные проводники, а энергии переходов вычислялись как разность энергий уровней ϵ_i и ϵ_j , принимающих участие в переходе: $E_{i \rightarrow j} = \epsilon_i - \epsilon_j$. Для достаточно длинных молекул (то есть при пренебрежении членами порядка $1/N$, где N — общее число π -центров) энергии высших переходов оказывались кратными энергии первого перехода: $E_{0 \rightarrow k} \approx kE_{0 \rightarrow 1}$, где $k = j - i$ [8].

Эквидистантное расположение π -уровней для катион-полиметинов с выровненными длинами углерод-углеродных связей сохраняется и в приближении МО Хюккеля, в то время как в полиенах оно нарушается из-за значительного альтернирования длин соседних связей, а значит — и резонансных интегралов β [8]. Для обоих типов

систем, 1 и 2, из-за симметричного расположения хюккелевских заполненных и вакантных уровней относительно несвязывающего уровня (теорема парности [8]), электронные переходы с участием одного из граничных уровней и уровня, соседнего с другим граничным уровнем, то есть два первых высших перехода, оказываются вырожденными, а их энергии вдвое превышают энергию перехода $| \text{ВЗМ} \rightarrow \text{ОНВМО} >$ (конфигурация Φ_1). Из-за симметрии полиметин-катионов 1 (группа C_{2v}) и регулярного чередования уровней разной симметрии, a_2 и b_2 , первый переход с участием граничных МО противоположной симметрии антисимметричен: $1A_1 \rightarrow 1B_1$ (основное состояние с закрытой электронной оболочкой полносимметрично, $1A_1$); он поляризован вдоль полиметиновой цепи и разрешен для однофотонного поглощения. Если в переходах участвуют уровни одинаковой симметрии (a_2 и a_2 или b_2 и b_2); они симметричны: $1A_1 \rightarrow m A_1$. Для незамещенной цепочки они запрещены для однофотонного поглощения и могут проявляться только в двухфотонных спектрах [9]. Симметричные переходы поляризованы перпендикулярно по отношению к первому переходу, что экспериментально подтверждается измерением спектров анизотропии возбуждения флуоресценции (для цианиновых красителей см., например, [6]).

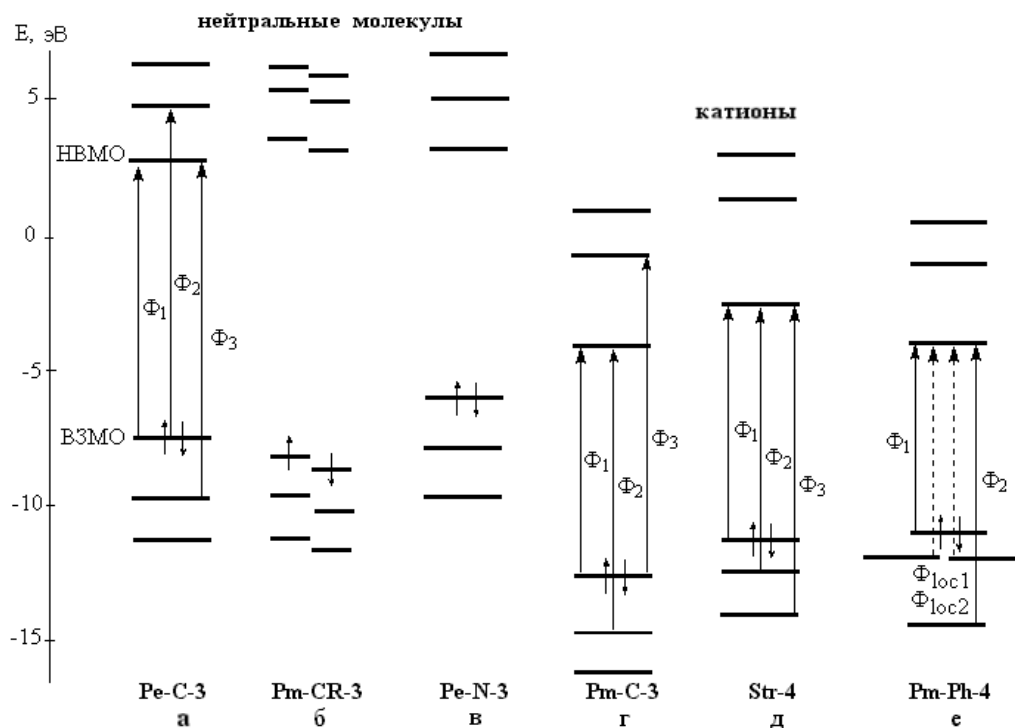
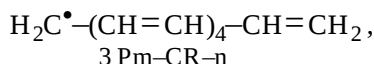
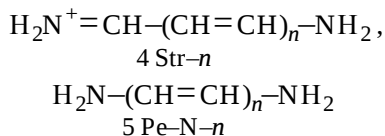


Рис. 1. Положение электронных уровней (ab initio, базис СТО 6-31Г**) красителей 1—6 и однократные возбужденные конфигурации Φ_i (Φ_{loc1} и Φ_{loc2} соответствуют переходам электрона с локальных уровней).

Однако для катионных полиметинов 1 в приближениях, корректно учитывающих электронное взаимодействие, схема высших электронных переходов существенно изменяется — из-за солитонного характера электронного строения ионов π -сопряженных систем (см. обзор [7] и ссылки там). При этом в щели появляется примесный или солитонный вакантный уровень, а зоны смещаются вниз по сравнению с нейтральными полиенами или радикалами нечетных полиметинов 3 [7]:



как это видно из рис. 1, где представлены положения граничных и близких к ним уровней в незамещенных линейных сопряженных соединениях 1—3 и в их α,ω -диаминопроизводных 4, 5.



Середина щели (ϵ_m) для нейтральных полиенов 2 и катион-радикалов полиметинов 3 (усредненная величина для α - и β -электронов) практически совпадают, соответственно –2.542 и –2.553 эВ, несмотря на то, что системы 2 и 3 принадлежат к разным типам: полиеновому (четные) и полиметиновому (нечетные). С удлинением цепи сопряжения на одну виниленовую группу величина ϵ_m изменяется мало: –2.525 и –2.523 эВ соответственно для систем 2 и 3. Введение концевых аминогрупп в полиен сопровождается смещением уровней соединения 5 ($n=4$) вверх, так что $\epsilon_m = -1.22$ эВ. В то же время граничные уровни катионов 1 и 4 расположены значительно ниже уровней соответствующих нейтральных аналогов 2 и 5. Кроме того, расстояния между двумя верхними заполненными уровнями, как видно из рис. 1, ϵ_d , меньше расстояния между двумя нижними вакантными уровнями, в отличие от полиенов 2 (рис. 1, a). В результате схемы высших возбужденных переходов в полиенах и полиметин-катионах должны существенно различаться.

В рамках приближения ППП, когда функция p -го возбужденного состояния Ψ_p строится в базе однократно возбужденных конфигураций $\Phi_{i \rightarrow j}$ (или представленных в виде векторов с номерами соответствующих МО: $|i\rangle \rightarrow |j\rangle$), так что $\Psi_p = \sum T_{p,i \rightarrow j} \Phi_{i \rightarrow j}$, где $T_{p,i \rightarrow j}$ — коэффициенты разложения, расчеты показывают, что в полиенах 2 функции высших возбужденных состояний (более строго, синглетных переходов, $|S_p\rangle$) строятся как

пары расщепленных (из вырожденных) возбужденных состояний. При использовании 9 базисных конфигураций, затрагивающих 3 верхние занятые МО на 3 вакантные МО, получаем:

$$\begin{aligned} |S_1\rangle (\text{симметрия } B_1) &= 0.99(|\text{ВЗМО}\rangle \rightarrow |\text{НВМО}\rangle) + \dots \\ |S_2\rangle (A_1) &= 0.68(|\text{ВЗМО}\rangle \rightarrow |\text{НВМО}+1\rangle) + \\ &+ 0.68(|\text{НВМО}-1\rangle \rightarrow |\text{ВЗМО}+1\rangle) + \\ |S_3\rangle (A_1) &= 0.70(|\text{ВЗМО}\rangle \rightarrow |\text{НВМО}+1\rangle) - \\ &- 0.70(|\text{ВЗМО}-1\rangle \rightarrow |\text{НВМО}+1\rangle) + \\ |S_4\rangle (B_1) &= 0.71(|\text{ВЗМО}-2\rangle \rightarrow |\text{НВМО}\rangle) - \\ &- 0.71(|\text{ВЗМО}\rangle \rightarrow |\text{НВМО}+2\rangle) + \dots \\ |S_5\rangle (B_1) &= 0.71(|\text{ВЗМО}-2\rangle \rightarrow |\text{НВМО}\rangle) + \\ &+ 0.71(|\text{ВЗМО}\rangle \rightarrow |\text{НВМО}+2\rangle) + \dots \end{aligned}$$

Вклад остальных конфигураций значительно меньше: $T_{p,i \rightarrow j} < 0.1$. Расщепление пары симметричных состояний $|S_2\rangle$ и $|S_3\rangle$ равно 0.22 эВ, а пары $|S_4\rangle$ и $|S_5\rangle$ — 0.27 эВ.

В отличие от полиенов высшие возбужденные состояния в полиметинах 1 ($n=3$) описываются практически одной конфигурацией:

$$\begin{aligned} |S_1\rangle (B_1) &= 0.98(|\text{ВЗМО}\rangle \rightarrow |\text{НВМО}\rangle) + \\ &+ 0.18(|\text{ВЗМО}-1\rangle \rightarrow |\text{НВМО}+1\rangle) + \dots \\ |S_2\rangle (A_1) &= 0.99(|\text{ВЗМО}-1\rangle \rightarrow |\text{НВМО}\rangle) - \\ &- 0.10(|\text{ВЗМО}\rangle \rightarrow |\text{НВМО}+1\rangle) + \\ &+ 0.14(|\text{ВЗМО}-2\rangle \rightarrow |\text{НВМО}+1\rangle) + \dots \\ |S_3\rangle (A_1) &= 0.99(|\text{ВЗМО}\rangle \rightarrow |\text{НВМО}+1\rangle) + \\ &+ 0.10(|\text{ВЗМО}-1\rangle \rightarrow |\text{НВМО}\rangle) + \\ &+ 0.11(|\text{ВЗМО}-1\rangle \rightarrow |\text{НВМО}+2\rangle) + \dots \\ |S_4\rangle (B_1) &= 0.99(|\text{ВЗМО}-2\rangle \rightarrow |\text{НВМО}\rangle) - \\ &- 0.12(|\text{ВЗМО}\rangle \rightarrow |\text{НВМО}+2\rangle) + \dots \\ |S_5\rangle (B_1) &= 0.99(|\text{ВЗМО}\rangle \rightarrow |\text{НВМО}+2\rangle) + \\ &+ 0.12(|\text{ВЗМО}-2\rangle \rightarrow |\text{НВМО}\rangle) + \dots \end{aligned}$$

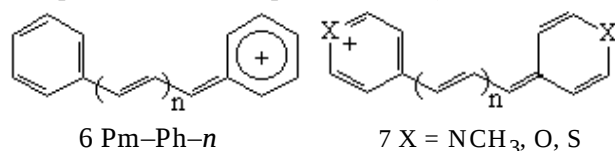
Практически “чистые” ($T_{p,i \rightarrow j} > 0.9$) высшие возбужденные состояния дают расчеты и в полуэмпирическом приближении ZINDO/S (примеры представлены в таблице). Введение простейших концевых групп в стрептоцианинах 4 качественно не влияет на природу высших возбужденных состояний. Следует отметить, что виниленовый сдвиг $V = \lambda_n - \lambda_{n-1}$ (смещение полосы соответствующего перехода при удлинении полиметиновой цепи на 1 виниленовую группу) для высших переходов значительно меньше, чем для перехода $|\text{ВЗМО}\rangle \rightarrow |\text{НВМО}\rangle$ (см. таблицу).

Полиметин-катионы с локальными уровнями. Теперь рассмотрим полиметиновые красители, со-

Вычисленные характеристики переходов полиметиновых красителей (ZINDO/S; все однократно возбужденные конфигурации; геометрия — AM1)

Краситель	<i>n</i>	Переход	λ , нм	<i>f</i>	<i>V</i> , нм	Симметрия	Основная конфигурация, $T_{p,i \rightarrow j}$
1 Pm-C	2	$S_0 \rightarrow S_1$	415	1.300		B_1	$ S_1\rangle = 0.98 H \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_2$	261	0.006		A_1	$ S_2\rangle = 0.95 H-1 \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_3$	234	0.073		A_1	$ S_3\rangle = 0.96 H \rightarrow L+1\rangle$
	6	$S_0 \rightarrow S_1$	685	2.209		B_1	$ S_1\rangle = 0.95 H \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_2$	397	0.000		A_1	$ S_2\rangle = 0.93 H-1 \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_3$	333	0.000		A_1	$ S_3\rangle = 0.95 H \rightarrow L+1\rangle$
4 Str	5	$S_0 \rightarrow S_1$	734	1.780		B_1	$ S_1\rangle = 0.93 H \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_2$	399	0.000		A_1	$ S_2\rangle = 0.89 H-1 \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_3$	356	0.062		A_1	$ S_3\rangle = 0.90 H \rightarrow L+1\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_4$	307	0.163		B_1	$ S_4\rangle = 0.98 H \rightarrow L+2\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_5$	300	0.023		B_1	$ S_5\rangle = 0.80 H-2 \rightarrow L\rangle$
	6	$S_0 \rightarrow S_1$	848	1.804	114	B_1	$ S_1\rangle = 0.92 H \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_2$	454	0.001	54	A_1	$ S_2\rangle = 0.95 H-1 \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_3$	386	0.052	30	A_1	$ S_3\rangle = 0.89 H \rightarrow L+1\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_4$	341	0.049	27	B_1	$ S_4\rangle = 0.79 H-2 \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_5$	330	0.197	30	B_1	$ S_5\rangle = 0.79 H \rightarrow L+2\rangle$
	1	$S_0 \rightarrow S_1$	491	1.401		B_1	$ S_1\rangle = 0.98 H \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_2$	395	0.025		Loc(a)	$ S_2\rangle = 0.86 H-2 \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_3$	394	0.052		Loc(s)	$ S_3\rangle = 0.86 H-1 \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_4$	290	0.121		A_1	$ S_4\rangle = 0.95 H-3 \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_5$	290	0.121		A_1	$ S_5\rangle = 0.95 H-3 \rightarrow L\rangle$
6 Pm-Ph	2	$S_0 \rightarrow S_1$	551	1.768	60	B_1	$ S_1\rangle = 0.96 H \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_2$	388	0.023	-7	Loc(a)	$ S_2\rangle = 0.90 H-2 \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_3$	388	0.033	-6	Loc(s)	$ S_3\rangle = 0.90 H-1 \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_4$	324	0.115	34	A_1	$ S_4\rangle = 0.96 H-3 \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_5$	324	0.115	34	A_1	$ S_5\rangle = 0.96 H-3 \rightarrow L\rangle$
	3	$S_0 \rightarrow S_1$	608	2.062	57	B_1	$ S_1\rangle = 0.96 H \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_2$	381	0.025	-7	Loc(a)	$ S_2\rangle = 0.90 H-3 \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_3$	379	0.025	-9	Loc(s)	$ S_3\rangle = 0.90 H-2 \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_4$	356	0.091	32	A_1	$ S_4\rangle = 0.96 H-1 \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_5$	356	0.091	32	A_1	$ S_5\rangle = 0.96 H-1 \rightarrow L\rangle$
	4	$S_0 \rightarrow S_1$	658	2.325	50	B_1	$ S_1\rangle = 0.95 H \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_2$	385	0.089	29	A_1	$ S_2\rangle = 0.92 H-1 \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_3$	373	0.011	-8	Loc(a)	$ S_3\rangle = 0.82 H-3 \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_4$	372	0.015	-7	Loc(s)	$ S_4\rangle = 0.82 H-2 \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_5$	372	0.015	-7	Loc(s)	$ S_5\rangle = 0.82 H-2 \rightarrow L\rangle$

держат сложные концевые группы с собственной π -электронной системой; простейшим примером могут служить α,ω -дифенилполиметины 6 и их гетероаналоги 7 (π -система последних, однако, содержит на 2 электрона больше):



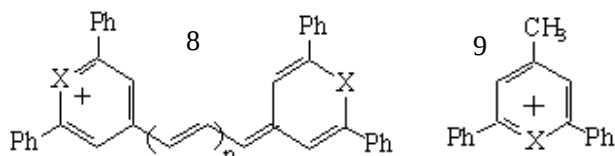
Красители 6 и 7, кроме солитонных и делокализованных МО, содержат орбитали, локализованные только в концевых остатках, точнее, на ато-

мах углерода в положениях 2, 3, 5 и 6 в каждом 6-звенном цикле, в то время как в положениях 1 и 4 эти локальные МО имеют узлы. Как видно из рис. 1, e , локальные уровни практически вырождены. Появление локальных уровней в валентной зоне (а также в зоне проводимости) не влияет на порядок чередования симметричных (b_2) и антисимметричных (a_2) делокализованных МО. Из-за того, что один из узлов локальной МО расположен на углеродном атоме, связанном с полиметиновой цепью, локальная орбиталь не взаимодействует с делокализованными МО и ее энергия практически не чувствительна к длине сопряженной це-

пи. В то же время введение новых виниленовых групп (увеличение n) сопровождается закономерным возрастанием общего числа π -уровней и смещением верхних заполненных уровней вверх. Расчеты предсказывают, что в красителях 6 при $n = 1, 2$ и 3 локальными являются $|V3MO-1\rangle$ и $|V3MO-2\rangle$, как это показано на рис. 1, *e*; тогда как при $n \geq 4$ $|V3MO-2\rangle$ оказывается делокализованной, а локальными будут следующие 2 заполненные МО.

Введение в положение 4 гетероатома приводит к понижению положения локальных уровней у пиродоцианинов и их пирило- и тиапирилоаналогов 7. Так, расчеты в приближении ZINDO/S (при параметре Overlap weight factor, OWF=0.45) для красителей 7 при $n=2$ дают следующие энергии локальных уровней: $\epsilon_{loc} = -12.39$ эВ ($X = NCH_3$), -12.81 эВ ($X = O$), -12.67 эВ ($X = S$), в то время как для соответствующего α,ω -дифенилполиметина 6 $\epsilon_{loc} = -11.71$ эВ.

Локальные уровни чувствительны к расширению собственной системы концевых групп путем введения заместителей в те положения, как, например, в красителях 8:



Из расчетов следует, что в тиапирилоцианинах ($X = S$) переход от красителей 7 к их производным 8 повышает энергии локальных уровней на 2.79 эВ, так что они становятся $|V3MO-1\rangle$ и $|V3MO-2\rangle$, а $\epsilon_{loc} = -9.88$ эВ.

Поскольку локальные уровни в симметричных красителях вырождены и нечувствительны к длине цепи, переходы с их участием должны отличаться от переходов с делокализованных уровней. Во-первых, они должны быть вырождены; во-вторых, если учесть, что нижний вакантный уровень является солитонным, а следовательно, не чувствителен к длине цепи, то можно ожидать, что энергии вырожденных локальных переходов не будут изменяться при удлинении хромофора. Расчеты α,ω -дифенилполиметинкатионов 6 предсказывают даже некоторое уменьшение энергий локальных переходов (таблица), что, по-видимому, связано с уменьшением взаимодействия

локальных МО при удалении их друг от друга.

В качестве экспериментального подтверждения независимости энергий локальных переходов от длины хромофора могут служить спектры поглощения винилогического ряда тиапирилоцианинов 8 ($X = S$, $n = 0, 1, 2$ и 3), у которых четко проявляется коротковолновая полоса, соответствующая двум вырожденным переходам: $|V3MO-1\rangle \rightarrow |NBMO\rangle$ и $|V3MO-2\rangle \rightarrow |NBMO\rangle$ [10]. Как видно из рис. 2, *a*, удлинение хромофора вызывает регулярное смещение полосы, обусловленной переходом $|V3MO\rangle \rightarrow |NBMO\rangle$, в то время как коротковолновая полоса в области 400 нм, которой отвечают два квази-вырожденных локальных переходы, положения практически не изменяет. В случае трикарбоцианина ($n=3$) выше локальных орбиталей оказываются уже две делокализованные орбитали, и, как результат, между длинноволновой полосой (λ_{max} 1020 нм) и вырожденными переходами (полоса с λ_{max} 410 нм) появляется малоинтенсивная полоса с λ_{max} 530 нм, соответствующая пе-

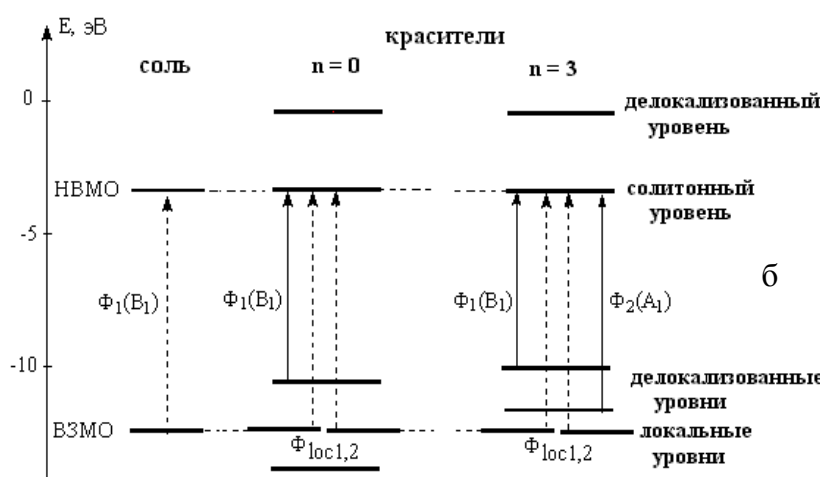
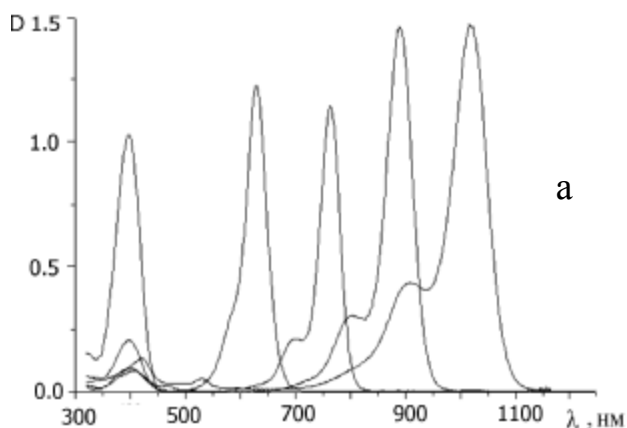


Рис. 2. Спектры поглощения (*a*) и соответствующие электронные переходы (*b*) в тиапирилоцианинах 8 и в соли 9.

переходу с делокализованной $|ВЗМО-1\rangle$ на солитонную орбиталь, как это видно из рис. 2, б.

Положение локального уровня у красителей 8 должно быть практически таким же, как положение верхнего заполненного уровня в соли 9. Одинаковым у солей 9 и соответствующих красителей 8 должно быть и положение НВМО как солитонного уровня, поэтому энергия локальных переходов у красителей 8 должна практически совпадать с энергией первого перехода соответствующей соли (рис. 2, б), что и подтверждается экспериментально: $\lambda_{\max,1} = 398$ нм (соль 9, $X = S$) и $\lambda_{\max,2} = 400$ нм (8, $X = S$, $n=0$), 402 нм ($n=1$), 405 нм ($n=2$), 410 нм ($n=3$). Аналогичное совпадение положения соответствующих полос поглощения красителей 8 и их солей 9 наблюдается и для других гетероаналогов; например, при $n=1$ для пиридоцианина ($X = NCH_3$) $\lambda_{\max,2} = 304$ нм, а для соли $\lambda_{\max,1} = 301$ нм; для пирилоцианина ($X = O$) $\lambda_{\max,2} = 395$ нм, а для соответствующей соли $\lambda_{\max,1} = 402$ нм. Замена фенильной группы 2-тиенильной углубляет окраску пирилеевой соли $\lambda_{\max,1} = 470$ нм; практически так же смещается и коротковолновая полоса у красителя, полученного из этой соли: $\lambda_{\max,2} = 460$ нм при $n=1$ [10].

Таким образом, в катионных полиметиновых красителях, содержащих сложные концевые остатки с собственной разветвленной π -системой, кроме делокализованных переходов, появляются переходы с локальных уровней, принципиально отличающиеся чувствительностью к изменению молекулярной топологии.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто локалізацію фронтальних та близьких до них молекулярних орбіталей і природу електронних переходів за їхньою участю в катіонах поліметинових барвників. Встановлено, що зсув валентної зони та зони провідності, а також поява в щільності специфічного солітонного рівня в заряджених спряжених системах веде до зняття виродження переходів, яке існує в нейтральних молекулах. Дослідження барв-

ників зі складними кінцевими групами показали, що в них можуть існувати локальні рівні, переходи з яких на солітонний рівень практично не чутливі до довжини хромофора, що підтверджується спектрами поглинання пірило-полікарбоціанінів та їх гетероаналогів.

SUMMARY. The location of the frontier and nearest molecular orbitals and the nature of the electron transitions involving these MOs in the cationic polymethine dyes have been considered. It was established that the shifting of the valence and conductive bands and the appearance of the specific solitonic level in the energy gap in the charged conjugated systems lead to the removing of the transition degeneration which exists in the neutral molecules. The investigation of the polymethine dyes with the complex end groups has shown that the totally local orbitals can exist; the electron transitions from them to the solitonic level are practically insensitive to the chromophore length, what was confirmed by the absorption spectra of the pyrylopolycarbocyanines and their heteroanalogues.

1. Mishra A. // Chem. Rev. -2000. -**100**. -P. 1973—2011.
2. Tyutyulkov N., Fabian J., Mehlhorn A. et al. Polymethine Dyes. Structure and Properties. -Sofia: St. Kliment Ohridski University Press, 1991.
3. Meyers F., Marder S.R., Perry J.W. // Chemistry of Advanced Materials. An Overreviw. Chapt. 6. / Ed. L.V. Interrante, M.J. Hampden-Smith. -New York; Chichester; Weinheim; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley-VCH. Inc., 1998. -P. 207—268.
4. Albota M., Beljonne D., Bredas J.L. et al. // Science. -1998. -**281**. -P. 1653—1656.
5. Negres R., Przhonska O.V., Hagan D.J. et al. // IEEE J. on selected topics in Quantum Electronics. -2001. -7. -P. 849—863.
6. Lepkovich R.S., Cirloganu C.M., Fu J. et al. // J. Opt. Soc. Amer. B. -2005. -**22**. -P. 2664—2685.
7. Качковский А.Д. // Теорет. и эксперим. химия. -2005. -**41**. -P. 133—154.
8. Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит. -М.: Мир, 1965.
9. Zojer E., Beljonne D., Pacher P., Bredas J.-L. // Chem. Eur. J. -2004. -**10**. -P. 2668—2680.
10. Kudanova M.A., Kachkovsky A.D., Kurdyukov V.V., Tolmachev A.I. // Dyes and Pigments. -2000. -**45**. -P. 1—7.

Л.Б. Зейналова, Р.К. Азимова, В.Г. Мирзоев, С.И. Абасов, А.Г. Азизов, Ч.К. Расулов

ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА МЕТИЛЦИКЛЕНАМИ В ПРИСУТСТВИИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Исследовано циклоалкилирование фенола пяти- и шестичленными метилцикленами в присутствии катализатора-цеолита, пропитанного фосфорной кислотой, на непрерывно действующей установке. Применение такого катализатора позволяет получать продукты с выходом в пределах 71.4—76.5 % от теоретического.

Алкил-, циклоалкилфенолы являются исходным сырьем для синтеза высокоэффективных антиоксидантов, полимеров, присадок к маслам, пленкообразователей лакокрасочных покрытий, вулканизующих агентов, лекарственных препаратов и других химических добавок [1—12]. Эффективность действия их в значительной степени зависит от природы и положения заместителей в бензольном кольце.

В настоящей статье приведены результаты изучения взаимодействия фенола с 1-метилциклопентеном, 1- и 3-метилциклогексенами с применением в качестве катализатора Цеолита-У, пропитанного *о*-фосфорной кислотой (Цеолит-Р).

Для получения *n*-(метилциклоалкил)-фенолов использовали свежеперегнанный фенол, 1-метилциклопентен (1-МЦП) с температурой кипения 74—75.5 °С, n_D^{20} 1.4347, ρ_4^{20} 0.7782, молекулярной массой 82, чистотой 98 %, 1-метилциклогексен (1-МЦГ) с температурой кипения 110—111 °С, n_D^{20} 1.4500, ρ_4^{20} 0.8200, молекулярной массой 96, чистотой 99.8 %, 3-метилциклогексен (3-МЦГ) с температурой кипения 103—104 °С, n_D^{20} 1.4530, ρ_4^{20} 0.8142, молекулярной массой 96, чистотой 98.6 %.

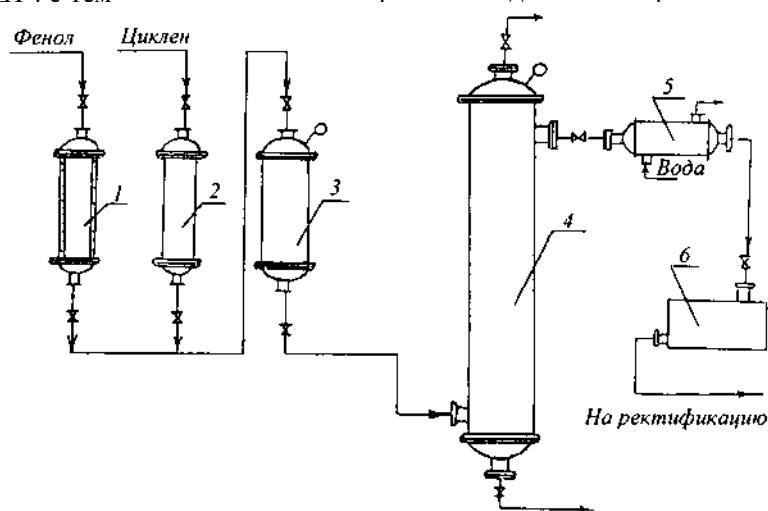
Катализатор готовили, тщательно смешивая алюмогель с катализатором крекинга — Цеолитом типа У ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 4.8, степень ионного обмена — 97 %). Полученную массу формовали, продавливая через фильеру (диаметр 1.6 мм), гранулировали и прокаливали. Затем катализатор пропитывали 10 %-м раствором *о*-фосфорной кислоты (в пересчете на P_2O_5), выпаривали, сушили в печи при 100 °С и прокаливали с непрерывным подъемом температуры от 200 до 600 °С.

Алкилирование фенола метилцикленами осуществляли на лабораторной непрерывно действующей установке. Принципиальная технологическая схе-

ма установки приведена на рисунке. Фенол из емкости 1 и метилциклен из емкости 2 в нужном соотношении подаются в смеситель 3. В емкости фенола температура поддерживается 45 °С. После смешения фенола с метилцикленом в смесителе реакционная смесь подается в низ реактора 4. Реакционная смесь, пройдя через слой катализатора, после охлаждения в холодильнике 5, собирается в емкость 6. Полученный алкилат из емкости 6 направляется на ректификацию.

При ректификации сначала при атмосферном давлении отгоняли не вошедшие в реакцию метилциклен (до 200 °С), а затем под вакуумом (10 мм рт.ст.) выделяли фенол и целевые продукты реакции, определяли их чистоту, физико-химические показатели, подтверждали структуру спектральными методами.

Хроматографический анализ осуществляли на хроматографе ЛХМ-72 с детектором по теплопроводности. Длина колонки — 2 м, твердый носитель — хроматон — N-AW-DMC, промытый кислотой и силанизированный диметилхлорсиланом,



Принципиальная технологическая схема каталитического алкилирования фенола метилцикленами: 1 — емкость для фенола; 2 — емкость для метилциклена; 3 — смеситель; 4 — реактор; 5 — холодильник; 6 — емкость для алката.

фракция 0.2 ± 0.25 мм. Неподвижная фаза — 5 %-й метилсилоксановый эластомер SE-30. Начальная температура колонки 50°C , конечная — 280°C , скорость программирования — 10°C в мин, скорость газа-носителя гелия — 50 мл/мин, температура испарителя — 355°C , температура детектора 300°C , скорость диаграммной ленты — 60 мм/ч. Для расчета использовали метод внутренней нормализации, основанный на приведении к 100 % суммы площадей пиков.

ИК-спектры записывали на спектрометре UR-20. Спектры ПМР снимали на приборе Вариян Т-60 CCl_4 с внутренним стандартом — тетраметилсилоксаном.

Взаимодействие фенола с метилцикленами в присутствии катализатора Цеолит-Р протекает с образованием *o*-, 2,4-ди- и *n*-замещенных алкилфенов (см. схему ниже).

С целью нахождения оптимальных условий, обеспечивающих максимальный выход *n*-метилциклоалкилфенолов, изучали влияние температуры, мольного соотношения исходных компонентов и объемной скорости на выход и селективность целевых циклоалкилфенолов.

Температуру реакции варьировали в интервале от 60 до 130°C , мольное соотношение фенола к метилциклелу — от 2:1 до 1:2 моль, а объемной скорости — от 0.3 до 0.7 ч^{-1} .

Для примера в табл. 1 приведены результаты опытов по алкилированию фенола 1-МЦП в присутствии катализатора Цеолит-Р.

Из табл. 1 видно, что при температуре 80°C и объемной скорости 0.5 ч^{-1} достигается наибольший выход целевого продукта — 71.4 % при селективности 97.6 %. Повышение температуры до 100°C

Т а б л и ц а 1

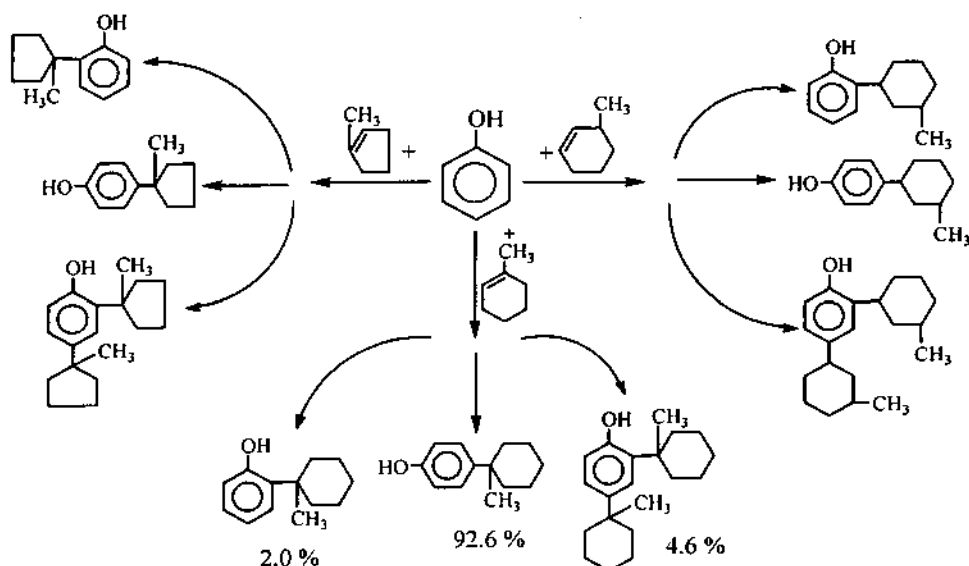
Результаты взаимодействия фенола с 1-МЦП на лабораторной непрерывно действующей установке

Условия реакции *		Выход <i>n</i> -(1-МЦП)- фенола, %	Селективность по циклоалкил- фенолу, %
<i>T</i> , $^\circ\text{C}$	Фенол 1-МЦП, моль		
70	1:1	62.3	96.4
80	1:1	71.4	97.6
90	1:1	70.6	92.3
100	1:1	67.9	88.1
80	2:1	68.2	89.4
80	1:1	71.4	97.6
80	1:2	69.4	85.7
80	1:1	70.3	91.4
80	1:1	71.4	97.6
80	1:1	68.7	97.8

* Объемная скорость — 0.5 ч^{-1} .

$^\circ\text{C}$ приводит к уменьшению выхода целевого продукта до 67.9 % и селективности — до 88.1 % при объемной скорости 0.5 ч^{-1} . При увеличении соотношения фенол : 1-МЦП от 2:1 до 1:2 выход *n*-(1-МЦП)-фенола повышается от 68.2 до 71.4 %. Дальнейшее увеличение количества фенола или 1-МЦП не дает положительных результатов и выход целевого продукта остается на том же уровне. При изменении объемной скорости от 0.3 до 0.7 ч^{-1} наблюдается увеличение селективности незначительно, но при этом уменьшается выход от 71.4 до 68.7 %.

Таким образом, оптимальными условиями получения *n*-(1-МЦП)-фенола являются: температу-



ра 80 °С, мольное соотношение фенол : 1-МЦП, равное 1:1, и объемная скорость 0.5 ч⁻¹. При этих условиях выход целевого продукта составляет 71.4 % от теоретического, а селективность — 97.6 % по *n*-циклоалкилфенолу.

n-(1-МЦП)-фенол имеет температуру кипения 145—148 °С (при 10 мм рт.ст.) и температуру плавления после перекристаллизации из гексана 90 °С.

Аналогичные результаты получены для *n*-(1-метилциклогексил)- и *n*-(3-метил-циклогексил)-фенола. При оптимальном режиме выход *n*-(1-МЦГ)- и *n*-(3-МЦГ)-фенолов составляет 76.5 и 68.3 % соответственно.

Хроматографическим анализом установлено, что при использовании метилциклогексена, получаемого на основе фракции С₅ пиролиза бензина и содержащего в своем составе α- и β-метил-циклогексены, образуется циклоалкилфенол, в основном представленный суммой 2-, 4- и 2,4-α-метил- или β-метил-циклогексилфенолов.

Полученные результаты убеждают в том, что β-метилциклогексен-(3-метил-циклогексен-1) менее реакционноспособен, чем α-метилциклогексен-(1-метилциклогексен-1), за счет удаления электронодонорной группы —CH₃ от кратной связи циклогексенового кольца. Однако главная причина значительного роста выхода *n*-(1-МЦГ)-фенола заключается, вероятно, в том, что на кислотном катализаторе происходит одновременно и изомеризация двойной связи в циклогексеновом кольце из положения 3 в наиболее устойчивое положение 1 (гемм), что и приводит к увеличению выхода *n*-(1-МЦГ)-фенола (схема приведена далее).

В табл. 2 представлены физико-химические характеристики синтезированных *n*-(3-метил-



циклоалкил)-фенолов.

Идентификацию синтезированных продуктов проводили методами ПМР- и ИК-спектроскопии. В ПМР-спектре *n*-(1-метилциклопентил)-фенола присутствует синглет CH₃-группы в области 1.22 м.д., уширенный синглет насыщенного углеводородного кольца (δ=1.77 м.д.), синглет в области ОН-группы 5—6 м.д., сдвигающийся при разбавлении в сильное поле и мультиплет 1,4-замещенного бензольного кольца, приближенно соответствующий спектру вида АВ со средним химическим сдвигом 6.87 м.д. и константой ν, равной 8.5 ± 0.5 Гц.

Соотношение интенсивностей приведенных четырех сигналов равно 3:8:1:4 соответственно.

ИК-спектр этого соединения — *n*-(1-метилциклопентил)-фенола — содержит полосы поглощения в области 825, 1240, 1510, 1592—1610 см⁻¹, характерные для пара-замещенного бензольного кольца и полосу с максимумом при 3220 см⁻¹ (ассоциированная ОН-группа).

Пятичленный гемм-замещенный цикл характеризуется полосами поглощения в области 2920, 2850 см⁻¹ (валентные колебания ОН-групп) и 1440 см⁻¹ (деформационные колебания CH₂-групп). Метильной группе соответствуют полосы при 1365 и 2940 см⁻¹.

Спектр ПМР *n*-(1-метилциклогексил)-фенола содержит четыре сигнала, соотношение интенсивностей которых равно 3:10:1:4.

Т а б л и ц а 2

Физико-химические характеристики *n*-(метилциклоалкил)-фенолов

Структурные формулы	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}/10$ мм рт.ст.	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Молекулярная масса		Элементный состав, %			
					Вычислено		Найдено	
			Вычислено	Найдено	С	Н	С	Н
	145–148	90	176	176	81.8	9.1	82.3	8.4
	161–164	96	190	190	82.1	9.5	82.4	8.8
	158–159	90.5	190	190	82.1	9.5	82.5	9.1

Синглет в области 1.12 м.д. обусловлен протоном CH_3 -группы, присоединенной к четвертичному углеродному атому. Мультиплет с большим пиком ($\delta=1.77$ м.д.) 1.5 м.д. характерен для насыщенного углеводородного кольца. ОН-группа подтверждена синглетом в области 5—6 м.д., 1,4-замещенное бензольное кольцо — мультиплетом, соответствующим спектру вида АА ВВ или приближенному виду АВ со средним химическим сдвигом в области 6.90 м.д. и константой спин-спинового взаимодействия, равной 8.5 ± 0.5 Гц).

ИК-спектр поглощения пара-(1-метилциклогексил)-фенола содержит полосы в области 1505 , 1592 — 1610 cm^{-1} (бензольное кольцо), 3010 , 3030 cm^{-1} (валентные колебания $=\text{CH}_2$), 825 cm^{-1} (неплоские деформационные колебания $=\text{CH}_2$); ОН-группа определяется полосой при 1240 cm^{-1} и в области 3100 — 3500 cm^{-1} . Гемм-замещение циклогексанового кольца подтверждено полосами валентных колебаний С—Н при 2920 и 2845 cm^{-1} , а также полосами при 1108 , 1345 cm^{-1} , характеризующими δ_{CH} в цикле. Метильная группа характеризуется деформационными колебаниями при 1370 и 1460 cm^{-1} .

ИК- и ПМР-спектры *n*-(3-МЦГ)-фенола идентичны спектрам *n*-(1-МЦГ)-фенола.

Как видно из табл. 2, найденные молекулярный вес, элементный состав синтезированных соединений соответствуют вычисленным.

Анализируя экспериментальные данные, можно заключить, что Цеолит-Р в сравнении с известными катализаторами [3, 8] является более эффективным для осуществления реакции циклоалкилирования фенола 1-МЦП, 1-МЦГ и 3-МЦГ.

РЕЗЮМЕ. Досліджено циклоалкілювання фенолу п'яти- і шестичленими метилцикленами в присутності

катализатора-цеоліта, просякненого фосфорною кислотою, на безперервно діючій установці. Застосування такого катализатора дозволяє отримувати продукти з виходом в межах 71.4—76.5 % від теоретичного.

SUMMARY. The investigation of cycloalkylation reactions of phenol with five- and six-chained methylcyclens in the persistently operation unit in the presence of zeolite-Y catalyst, saturated with orto-phosphoric acid, and finding out of the influences of different parameters on the yield and selectivity of the purposed products are studied in the article.

1. Пат. 2174506, Россия. -Опубл. РЖХим. -2001. -19Н70П.
2. Пат. 2233262, Россия. -Опубл. РЖХим. -2003. -19Н98П.
3. Садыков Ш.Г., Бабинов А.Б., Зейналова Л.Б. и др. // Нефтехимия. -1996. -**36**, № 2. -С. 158—168.
4. Расулов Ч.К., Набиев Ф.А., Бабаева Р.К. и др. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. -2001. -№ 2. -С. 37—39.
5. Pat. 6448453, USA.
6. Корень Д.К., Загорный В.А., Келарев В.И., Лагутина Т.А. // Химия и технол. топлив и масел. -2003. -№ 1. -С. 61—64.
7. Фарзалиев В.М., Аллахвердиев М.А., Алиев Ш.Р. и др. // Журн. прикл. химии. -2003. -**76**, вып. 8. -С. 1321—1323.
8. Расулов Ч.К., Зейналова Л.Б., Бабаева Р.К. и др. // Азерб. хим. журн. -2006. -№ 3. -С. 114—117.
9. Пат. 1376511, Россия.
10. Дюбенко О.И., Никулина В.В., Терах Е.И. и др. // Нефтехимия. -2005. -**45**, № 5. -С. 1—5.
11. Марков А.Ф., Просенко А.Е., Шварц Я.Ш. и др. // Хим.-фарм. журн. -2006. -**40**, № 4. -С. 117—121.
12. Расулов Ч.К., Азизов А.Г., Зейналова Л.Б., Азимова Р.К. // Материалы VI международ. конф. "Химия нефти и газа". -Томск, сент. 2006. -С. 455, 456.

Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку

Поступила 07.05.2007

УДК 541.128.13

В.М. Жизневський, В.В. Гуменецкий, І.І. Макачук, О.О. Мацьків

ОКИСНЕНИЯ СПИРТІВ СИВУШНОЇ ОЛІЇ

Вивчено окиснення спиртів сивушної олії до кисневмісних сполук — пропіонового, ізомасляного, метакрилового, ізовалеріанового альдегідів, окиснення пропіонового та ізомасляного альдегідів у відповідні кислоти і одержано метакрилати на основі ізобутилового спирту. Досліджено окиснювальне перетворення спиртів сивушної олії (*n*-пропілового, ізобутилового, ізоамілового) та ізомасляного альдегіду на цінний продукт хімічної промисловості — метилметакрилат. Обрано високоактивні катализатори процесів та визначено оптимальні умови їх здійснення.

© В.М. Жизневський, В.В. Гуменецкий, І.І. Макачук, О.О. Мацьків, 2008

Сивушна олія є відходом процесу одержання етанолу зброджуванням крохмало- або цукровмісної сировини і залежно від сировини в середньому містить (% мас.): вода — 8; етанол — 14; *n*-пропанол — 8; ізобутанол — 17; ізопентанол — решта. На даний час спирти сивушної олії використовують насамперед як розчинники, хоча їх можна переробляти на цінні хімічні продукти.

Метою роботи є утилізація спиртів сивушної олії окиснювальним перетворенням на відповідних каталізаторах.

Методика приготування каталізаторів, виконання експериментів та аналізів продуктів наведена в роботі [1]. Дослідження виконані у проточній системі зі стаціонарним шаром каталізатора (Кт), імпульсною подачею реакційної суміші та повним хроматографічним аналізом продуктів реакції.

Окиснення етанолу до оцтового альдегіду (ОА), останнього — до оцтової кислоти та дегідратація спирту в етилен добре описані в літературі, зокрема, окиснення на каталізаторі Fe–Te–Mo (1:0.85:1) [2]. Встановлено, що при 673 К, тривалості контакту $\tau_k=0.4$ с, відношенні $O_2/\text{спирт} = 0.66$ у спиртоповітряній суміші конверсія спирту становить 72 %, селективність за ОА — 80 %, продуктивність за ОА — 5.7 кг/л_{Кт}·год.

Окиснення *n*-пропанолу на окисному Кт Fe–Te–Mo (1:0.85:1), промотованому BaCl₂ (BaCl₂ : Mo = 0.1:1), який мав кращі каталітичні властивості у цьому процесі, наведені на рис. 1.

Видно, що за умов досліджень *n*-пропанол повністю реагує при 573 К. Продуктом реакції є пропіоновий альдегід (ПА), максимум концентрації якого ($75 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³) отримано при 523 К і вона поступово зменшується з підвищенням темпе-

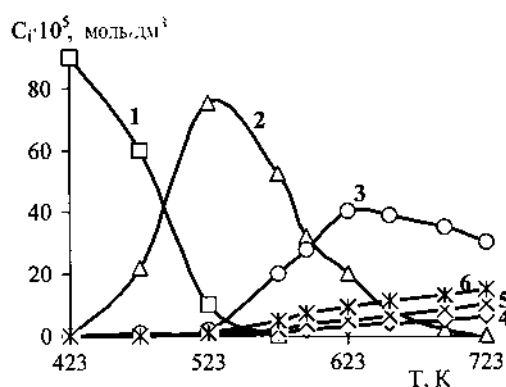


Рис. 1. Окиснення *n*-пропанолу (2 % мол. спирту в повітрі) на каталізаторі Fe–Te–Mo–O_x, промотованому BaCl₂ (Ba : Mo = 0.2): 1 — *n*-пропанол; 2 — ПА; 3 — пропілен; 4 — акролеїн; 5 — CO; 6 — CO₂. Імпульсна установка: $V_{\text{имп}}=0.5$ см³; $V_{\text{п}}=0.56$ см³/с; $\tau_k=2.4$ с.

Т а б л и ц я 1

Окиснення пропіонового альдегіду на окисному каталізаторі Mo₁₂As_{0.6}P₁Cu_{0.25} у проточній установці зі стаціонарним шаром Кт *

T_p, K	ХПА**, %	Селективність при, %		Вихід ПК, %
		ПК	CO ₂	
493	18.0	98.0	2.0	17.6
523	32.0	95.5	4.5	30.6
553	51.0	93.5	6.5	47.7
583	75.0	92.0	8.0	69.0
613	95.0	88.0	12.0	83.6
643	100.0	74.0***	25.0	74.0

* $V_{\text{п}}=0.56$ см³/с; $\tau_k=3.6$ с; концентрація пропіонового альдегіду — 5 % мол. у повітрі; ** ХПА — конверсія ПА; *** решта до 100 % — неідентифіковані продукти.

ратури. При максимальній температурі досліджень (723 К) ПА зникає в інших продуктах реакції. Утворення пропілену, акролеїну і продуктів повного окиснення (CO+CO₂+H₂O) починається при 523 К. Максимальна кількість пропілену ($40 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³) утворюється при 623–653 К, при подальшому підвищенні температури його вихід зменшується до $30 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ внаслідок, очевидно, окиснення до акролеїну, який починає утворюватись при 573 К, а при 723 К його максимальна концентрація становить $6 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Концентрація продуктів повного окиснення CO+CO₂ при 723 К дорівнює $25 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Оптимальними умовами одержання ПА є $T=532$ К, $\tau_k=2.4$ с, при яких конверсія спирту — 89 %, селективність за ПА — 98 %, вихід ПА — 87.2 %, решта — пропілен та CO₂ (разом 2 % мол.).

Одержаний ПА можна окиснити до пропіонової кислоти (ПК).

Ми досліджували окиснення ПА у ПК на каталізаторі Mo₁₂As_{0.6}P₁Cu_{0.25}O_x, який за нашими даними [3] мав високу ефективність при окисненні метакролеїну (МА) до метакрилової кислоти (МАК). Вплив температури на реакцію окиснення ПА при $\tau_k=3.6$ с наведений у табл. 1. Видно, що основними продуктами реакції є ПК і CO₂. Селективність за ПК поступово зменшується з підвищенням температури реакції і при 643 К утворюється 25 % CO₂ та 74 % ПК, решта — неідентифіковані продукти. Оптимальними за виходом ПК умовами реакції є: $T=613$ К і $\tau_k=3.6$ с, при яких конверсія ПА становить 95 %, а вихід ПК — 83.6 % на поданий альдегід; селективність за ПК — 88 %.

Отже, виконані дослідження показують, що

n-пропанол на запропонованих каталізаторах можна перетворити на пропіонову кислоту з виходом 87.2 % ПА на стадії окиснення спирту та на стадії окиснення ПА до ПК — 83.6 %. Загальний вихід ПК на поданий спирт — 72.9 %.

Результати окиснення ізобутанолу (ІБС) наведено на рис. 2. Видно, що повне перетворення ІБС у досліджуваних умовах відбувається при 523 К. Продуктами реакції при 523 К є ізомасляний альдегід (ІМА) — 68 %, ізобутилен — 30 % та CO₂ — близько 2 %. Підвищення температури процесу спричиняє зменшення селективності за ІМА. Якщо цільовим продуктом реакції є МА, то оптимальною температурою окиснення є $T_p=643\text{--}653\text{ К}$, при якій утворюється максимальна кількість цього альдегіду. Надалі його на інших Кт можна окиснити до МАК. З літературних джерел відомо, що ця друга стадія процесу одержання МАК з ізобутилену є найменш селективною, тому вихід МАК у розрахунку на олефін не перевищує 70 %.

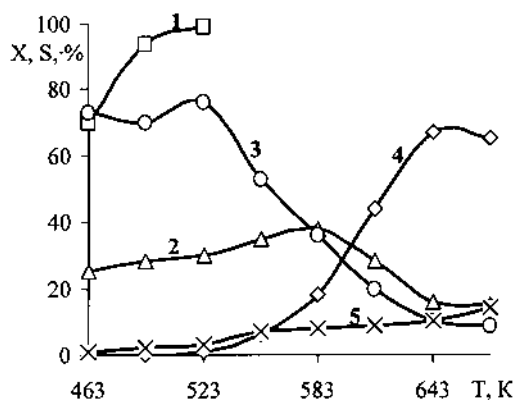
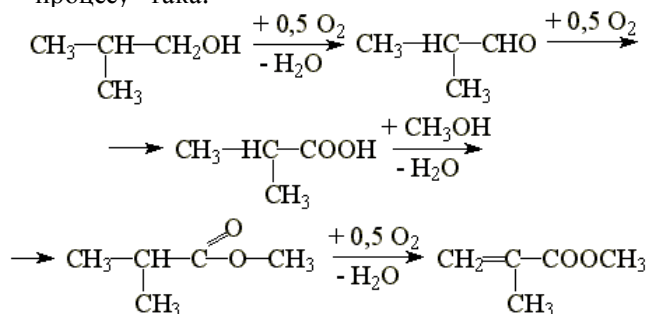


Рис. 2. Залежність селективності утворення продуктів окиснення ІБС на вихідному (непромотованому) каталізаторі Fe–Te–Mo–O_x від температури окиснення при $\tau_k=1.2\text{ с}$: 1 — ІБС; 2 — ІБ; 3 — ІМА; 4 — МА; 5 — CO₂. Проточна установка з нерухомим шаром Кт та імпульсною подачею реакційної суміші складу 4 % мол. ІБС у повітрі: $V_{\text{имп}}=12.5\text{ см}^3$; $V_{\text{п}}=0.56\text{ см}^3/\text{с}$.

На нашу думку, використовувати ізобутанол для одержання МАК та її естерів, зокрема метилметакрилату, можна в інший спосіб, а саме: спершу — одержання ІМА окисненням ІБС; надалі ІМА окиснюють до ізомасляної кислоти (ІМК), а останню піддають окиснювальному дегідруванню до МАК. Правда, остання стадія також є недостатньо селективною. Кращі результати за селективністю одержують у випадку окиснювального дегідрування метилізобутирату (МІБ), який синтезують естерифікацією ІМК метанолом у присутності Кт — паратолуолсульфокислоти. Загальна схема цього

процесу така:



Згідно з нашими дослідженнями [4], кращим каталізатором для другої і останньої стадій є Mo₁₂P₁As_{0.6}Cu_{0.25}O_x, на якому повне перетворення МІБ (при $\tau_k=2.4\text{ с}$, концентрації МІБ у повітрі — 5 % мол.) досягнуто при 513 К з селективністю за метилметакрилатом (ММА) 88 %.

Окиснення ІМА до ІМК здійснювали також на каталізаторі Mo₁₂P₁As_{0.6}Cu_{0.25}O_x. Результати досліджень зведені до табл. 2. Видно, що оптимальними умовами процесу є: $T_p=613\text{ К}$, $\tau_k=2.4\text{ с}$, за яких вихід ІМА дорівнює 84.6 %, конверсія альдегіду — 92 %, селективність — 92 %. Як вже згадувалося, одержану ІМК естерифікують метанолом та отримують метилізобутират, останній піддають окиснювальному дегідруванню до ММА, який є цінним мономером для синтезу різних полімерних продуктів.

Окиснювальне дегідрування метилізобутирату (МІБ) на деяких окисних каталізаторах, досліджених нами, наведено у табл. 3. З одержаних результатів видно, що максимальну активність за конверсією МІБ проявляє каталізатор К₃. За цим параметром каталізатори утворюють ряд К₃>К₁>К₂. За селективністю утворення ММА при X=100 % (у дуж-

Т а б л и ц я 2

Окиснення ІМА в ІМК на каталізаторі Mo₁₂P₁As_{0.6}Cu_{0.25} у проточній установці зі стаціонарним шаром Кт *

$T_p, \text{ К}$	$X_{\text{ІМА}}, \%$	Селективність за, %		Вихід ІМК, %
		ІМК	CO ₂	
463	6.0	100.0	—	6.0
493	15.0	99.0	1.0	14.8
523	25.0	97.0	3.0	24.2
553	40.0	96.0	4.0	38.4
583	66.0	95.0	5.0	62.8
613	92.0	92.0	8.0	84.6
643	100.0	80.0	20.0	80.0

* Концентрація ІМА у повітрі — 5 % мол., $\tau_k=2.4\text{ с}$;

** $X_{\text{ІМА}}$ — конверсія ізомасляного альдегіду.

Т а б л и ц я 3

Окиснювальне дегідрування МІБ на деяких оксидних Кт у проточній установці з імпульсною подачею реакційної суміші 5 % мол. МІБ у повітрі

К _т	Склад К _т , атом. та S _п , м ² /г	T, К	X _{МІБ} , %	Селективність			
				ОК	Ац	ММА	CO+CO ₂
K ₁	Mo ₁₂ P _{1.2} Sb _{0.5} W _{0.6} K _{0.7} Cu _{0.15} O _x S _п =5.2	463	50.0	—	3.0	97.0	—
		483	70.0	—	3.5	96.0	0.4
		503	90.0	0.1	3.6	95.7	0.6
		513	100.0	0.15	3.8	95.0	0.9
		523	100.0	0.3	4.5	94.0	1.1
K ₂	Mo ₁₂ P ₁ As _{0.6} Cu _{0.25} O _x S _п =5.3	473	37.0	—	4.0	95.0	1.0
		493	60.0	—	3.5	95.0	1.5
		513	74.0	0.15	7.5	89.0	2.5
		523	100.0	0.2	7.0	89.0	3.8
		533	100.0	0.3	8.5	86.0	5.1
K ₃	Mo ₁₂ P ₁ Cr ₁ As _{0.6} Cu _{0.25} O _x S _п =4.9	453	49.5	—	3.5	95.0	1.5
		473	63.0	—	4.0	94.0	2.0
		483	100.0	0.15	5.8	91.4	2.5
		493	100.0	0.25	6.0	90.3	3.5
		503	100.0	0.4	5.8	89.8	4.0

П р и м і т к а. X — конверсія, ОК — оцтова кислота, Ац — ацетон, S_п — питома поверхня; V_{імп}=9.1 см³, V_п=0.56 см³/с, τ_к=2.4 с.

ках S_{ММА}) ряд виглядає так: K₁ (95.0)>K₃ (91.4)>K₂ (89.0). Отже, кращим за виходом ММА при повній конверсії МІБ є каталізатор K₁, який і пропонується для здійснення цього процесу в промисловості.

Також встановлено, що окиснювальне дегідрування ІМК до МАК у присутності Кт, наведених у табл. 3, відбувається з меншою селективністю. Так, на K₁ при T=613 К конверсія ІМК становить 82 %, селективність за МАК — 53 %, утворюються також оцтова кислота, ацетон, невелика кількість пропілену (~5 %) та значна кількість CO+CO₂ (>30 %). При нижчих температурах конверсія ІМК є малою — при 523 К вона становить 35 %.

Досліджено також окиснювальне дегідрування ІМА на Fe : Te : Mo (1:0.85:1) Кт та на цьому каталізаторі, промотованому магнієм. Отримані результати зведені до табл. 4, з якої видно, що основними продуктами окиснювального дегідрування ІМА є МА і метилвінілкетон (МВК). Додатковими експериментами встановлено, що МВК утворюється конденсацією ацетону з формальдегідом. Невелика кількість останнього (<1 %) зафіксована у продуктах реакції. На непрототованому Кт утворюється більше МА, ніж МВК, а на промотованому Mg, навпаки, при T ≤ 593 К — більше МВК. Видно, що промотор зменшує вихід продуктів пов-

ного окиснення, проте, якщо необхідно отримати більше МА, то процес потрібно проводити на непрототованому Кт. У цьому випадку оптимальною є T=593 К, за якої конверсія ІМА становить 97 %, а селективність за сумою продуктів неповного окиснення (ΣПНО) — 82 %.

Досліджено окиснення сивушної олії на Кт Fe–Te–Mo–O_x, промотованому BaCl₂ (BaCl₂/Mo=0.1). Результати наведені на рис. 3.

Встановлено, що всі спирти в досліджуваних умовах реагують повністю. Повне перетворення ізобутилену відбулося при 523 К. За цих умов утворюється максимальна кількість МА (30 % мол. на сивушну олію). Селективність за ІМА становить 23 %, оцтовим альдегідом — 13 %, ізовалеріановим альдегідом (ІВА) — 34 %, (CO+CO₂) — 2.1 %, решта — неідентифіковані продукти.

Таким чином, встановлено, що

Т а б л и ц я 4

Окиснювальне дегідрування ІМА (2 % мол. у повітрі) на Кт Fe–Te–Mo–O_x

T_p, K	$X_{IMA}, \%$	Селективність за, %				
		МА	МВК	Ац	ΣПНО	CO+CO ₂
Fe : Te : Mo (1:0.85:1), $S_n=1.5 \text{ м}^2/\text{г}$						
533	72.0	48.3	38.0	9.5	96.8	3.2
553	83.0	46.2	39.0	7.5	93.7	5.0
573	93.0	45.0	35.0	6.3	89.0	11.0
593	97.0	45.0	31.0	6.0	82.0	18.0
613	100.0	43.0	28.0	4.0	75.0	25.0
Fe : Te : Mo : Mg (1:0.85:1:0.1), $S_n=0.6 \text{ м}^2/\text{г}$						
533	38.0	31.0	57.0	10.0	98.0	1.7
553	48.0	32.0	55.0	9.0	96.0	3.0
573	70.0	35.0	50.0	8.0	93.0	6.5
593	90.0	37.0	42.0	7.0	86.0	14.0
613	95.0	40.0	30.0	6.0	76.0	24.0

П р и м і т к а. МА, МВК, Ац — метакролеїн, метилвінілкетон, ацетон відповідно; ΣПНО — сума продуктів неповного окиснення; S_п — питома поверхня каталізатора. Проточна установка з імпульсною подачею реакційної суміші: V_{імп}=9.1 см³, V_п=0.56 см³/с, τ_к=1.6 с.

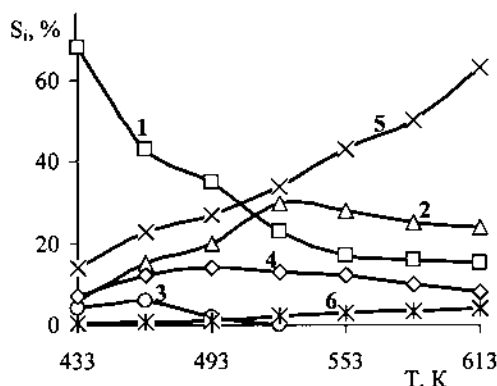


Рис. 3. Вплив температури на окиснення сивушної олії з використанням каталізатора Fe–Te–Mo–O_x, промоторного BaCl₂ (Ba/Mo = 0.1): 1 — IMA; 2 — МА; 3 — iC₄H₈; 5 — IBA; 6 — CO+CO₂. Проточна установка з імпульсною подачею реакційної суміші 5 % мол. у повітрі: V_{имп} = 9.1 см³; V_п = 0.56 см³/с; τ_к = 3.6 с.

спирти сивушної олії (відходу виробництва етанолу зброджуванням крохмалистої сировини) можна переробляти на важливі хімічні продукти та метакрилати різними методами, зокрема, етанол окиснювати в оцтовий альдегід, *n*-пропанол — у пропіонову кислоту, ізобутанол можна перетворювати двома способами: окиснювати ІБС до ІМА, потім до ІМК, останню — естерифікувати метанолом до МІБ і надалі піддавати окиснювальному дегідруванню в ММА; окиснювати ІБС до ІМА і останній перетворювати у МА і МВК окиснювальним дегідруванням, отриманий МА окиснювати до метакрилової кислоти, а МВК використовувати як мономер для одержання полімерних продуктів. Ізоаміловий спирт можна окиснювати до ізовалеріанового альдегіду, який

має великий попит у парфумерній та фармацевтичній промисловості.

РЕЗЮМЕ. Изучено окисление спиртов сивушного масла в кислородсодержащие соединения (пропионовый, изомасляный, метакриловый и изовалериановый альдегиды), окисление пропионового и изомасляного альдегидов в соответствующие кислоты и получены метакрилаты на основе изобутилового спирта. Исследовано окислительное преобразование спиртов сивушного масла (*n*-пропилового, изобутилового, изоамилового) в ценные продукты химической промышленности, а изомасляного альдегида — в метилметакрилат. Определены высокоактивные катализаторы процессов и оптимальные условия их осуществления.

SUMMARY. The work is dedicated to the oxidation of alcohols' obtained from grain oils into valuable oxygen-containing compounds, such as propione, isobutyl, methacryl and isovaleriane aldehydes with further conversion of aldehydes into corresponding acids and obtaining of methacrylates based on isobutyl alcohol. The oxidative conversion of alcohol from "grain oil" and isobutyl aldehyde into methylmethacrylate has been examined. The high-active catalysts have been founded and process optimal conditions have been determined.

1. Жизневский В.М., Гуменецкий В.В., Бажан Л.В. // Журн. физ. химии. -1999. -73, № 8. -С. 1366—1370.
2. Федевич Є.В., Жизневський В.М., Мокрий Є.М. // Вісн. Львів. політехн. ін-ту. Хім. та технол. орган. речовин. -1969. -№ 36. -С. 32—40.
3. Бажан Л.В., Жизневський В.М., Кхан М.Р. // Вісн. ДУ "Львівська політехніка". Хім. та технол. речовин та їх застосування. -1997. -№ 316. -С. 111, 112.
4. Жизневський В.М., Гуменецкий В.В., Майкова С.В. та ін. // Вопросы химии и хим. технологии. -2002. № 2. -С. 56—59.