

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 5

Том 74
май
2008

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ШВЕЦЬ О.М., БСЛЯКОВА Л.О. Адсорбція ртуті (II) з розведених розчинів на поверхні органо-кремнеземів 3
- ГОРБАЧУК М.П. Визначення ентальпій поліморфних перетворень у деяких силіцидах та германідах рідкоземельних металів 8
- ПОКУЦА А.П., ГРАНЖ П. Синтез, аналіз і застосування гетерогенних нітридних каталізаторів в амонолізі пропану 13
- ДЗЯЗЬКО Ю.С., ЧАЙКІНА М.В. Електропровідні і діелектричні властивості нанорозмірних механічно активованих сумішей апатитів 20

Електрохімія

- ВОЛКОВ С.В., ПАНОВ Е.В., ОГЕНКО В.М., ЛАПШИН В.Ф. Особливості процесів формування вуглецевих наночасток при електролізі хлоридних і карбонатних розплавів 28
- ТКАЧ В.В., БЕРБЕЦЬ М.А., НЕЧИПОРУК В.В. Електролітичний діод як перетворювач первинної інформації 32
- КОЗІН Л.Х., ГАЙДІН О.В. Перенапряга виділення водню на рідкому галієвому електроді у лужному розчині фториду калію 37
- ШЕВЧЕНКО О.П., БІЛИЙ О.В. Електрохімічне відновлення бензойної кислоти на наноструктурованих нікелевих електродах 42

Аналітична хімія

- ЖЕЛТВАЙ О.І., АНТОНОВИЧ В.П., ЖЕЛТВАЙ І.І. Комплекси міді (II) з макроциклічними тетрамінами — реагенти для екстракційно-фотометричного визначення ібупрофену 46
- КОРМОШ Ж.О., КОРОЛЬЧУК С.І., БАЗЕЛЬ Я.Р. Екстракційно-фотометричне визначення осмію поліметиновим барвником 51

Органічна хімія

- ПЕТКО К.І. Взаємодія гетероциклічних систем, що містять амбідентний нуклеофільний центр, з сірковуглецем 55
- КАЛЬЧЕНКО О.І., ЧЕРЕНОК С.О., КАЛЬЧЕНКО В.І. Хроматографічне дослідження комплексоутворення фосфорильованих калікс[4]аренів з урацилом та аденином 58
- КАШКОВСЬКИЙ В.І., КАРПИК Е.Н., ДОЛЯ Л.П. Метатезис гексена-1 і гептена-1 на твердих реній-та молібденвмісних каталізаторах 62

Содержание

Неорганическая и физическая химия

ШВЕЦ А.Н., БЕЛЯКОВА Л.А. Адсорбция ртути (II) из разбавленных растворов на поверхности органокремнеземов	3
ГОРБАЧУК Н.П. Определение энтальпий полиморфных превращений в некоторых силицидах и германидах редкоземельных металлов	8
ПОКУЦА А.П., ГРАНЖ П. Синтез, анализ и применение гетерогенных нитридных катализаторов в аммонолизе пропана	13
ДЗЯЗЬКО Ю.С., ЧАЙКИНА М.В. Электропроводящие и диэлектрические свойства наноразмерных механически активированных смесей апатитов	20

Электрохимия

ВОЛКОВ С.В., ПАНОВ Э.В., ОГЕНКО В.М., ЛАПШИН В.Ф. Особенности процессов формирования углеродных наночастиц при электролизе хлоридных и карбонатных расплавов	28
ТКАЧ В.В., БЕРБЕЦ Н.А., НЕЧИПОРУК В.В. Электролитический диод как преобразователь первичной информации	32
КОЗИН Л.Ф., ГАЙДИН А.В. Перенапряжение выделения водорода на жидком галлиевом электроде в щелочном растворе фторида калия	37
ШЕВЧЕНКО А.П., БЕЛЫЙ О.В. Электрохимическое восстановление бензойной кислоты на наноструктурированных никелевых электродах	42

Аналитическая химия

ЖЕЛТВАЙ О.И., АНТОНОВИЧ В.П., ЖЕЛТВАЙ И.И. Комплексы меди (II) с макроциклическими тетраминами — реагенты для экстракционно-фотометрического определения ибупрофена	46
КОРМОШ Ж.О., КОРОЛЬЧУК С.И., БАЗЕЛЬ Я.Р. Экстракционно-фотометрическое определение осмия полиметиновым красителем	51

Органическая химия

ПЕТКО К.И. Взаимодействие гетероциклических систем, имеющих амбидентный нуклеофильный центр, с сероуглеродом	55
КАЛЬЧЕНКО О.И., ЧЕРЕНКО С.А., КАЛЬЧЕНКО В.И. Хроматографическое исследование комплексообразования фосфорилированных каликс[4]аренов с урацилом и аденином	58
КАШКОВСКИЙ В.И., КАРПИК Э.Н., ДОЛЯ Л.П. Метатезис гексена-1 и гептена-1 на твердых рений-молибденсодержащих катализаторах	62

Contents № 5

Inorganic and Physical Chemistry

SHVETS A.N., BELYAKOVA L.A. Adsorption of mercury (II) from dilute solutions on a surface of organosilicas	3
GORBACHUK N.P. The determination of polymorphic transformations enthalpies for some rare earth silicides and germanides	8
POKUTSA A.P., GRANGE P. Synthesis, analysis and application heterogeneous nitride catalysts: for propane ammoxidation	13
DZYAZKO Yu.S., CHAIKINA M.V. Conductive and dielectric properties of nanosized apatite mixtures activated mechanically	20

Electrochemistry

VOLKOV S.V., PANOV E.V., OGENKO V.M., LAPSHIN V.F. Peculiarities of carbon nanoparticles formation by molten chlorides and carbonates electrolyts	28
TKACH V.V., BERBETS N.A., NECHIPORUK V.V. Electrolytic diode as primary-data converter	32
KOZIN L.F., GAIDIN A.V. Hydrogen evolution overpotential at a liquid gallium electrode in an alkaline fluoride electrolyte	37
SHEVCHENKO A.P., BELYI O.V. Electroreduction of benzoic acid at nanostructured nickel electrodes	42

Analytical Chemistry

ZHELTVAI O.I., ANTONOVICH V.P., ZSELTVAI I.I. Copper's (II) complexes with macrocyclic tetramines as a reagents for the extraction-photometric ibuprofen determination	46
KORMOSH Zh.O., KOROLCHUK S.M., BAZEL Ya.R. Extraction spectrophotometric determination of osmium by means of polymethine dye	51

Organic Chemistry

PETKO K.I. The interaction of some heterocyclic systems possessing ambident nucleophilic centres with carbon disulfide	55
KALCHENKO O.I., CHERENOK S.A., KALCHENKO V.I. Chromatographic studies of the complex formation of phosphorylated calix[4]arenes by uracil and adenine	58
KASHKOVSKII V.I., KARPIK E.N., DOLYA L.P. Metathesis of hexene-1 and heptene-1 on rhenium- and molybdenum-containing solid catalysts	62

УДК 544.723 + 547.458.68

А.Н. Шве́ц, Л.А. Бе́лякова

**АДСОРБЦИЯ РТУТИ (II) ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ
НА ПОВЕРХНОСТИ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМОВ ***

Синтезированы органокремнеземы, содержащие в поверхностном слое силанольные, аминопропильные и β -циклодекстриновые группы; определен химический состав и рассчитаны константы ионизации активных центров их поверхности. Изучена адсорбция Hg (II) из разбавленных растворов в зависимости от времени контакта с органокремнеземами и концентрации растворов нитрата ртути. С помощью ИК-спектроскопии, химического и элементного анализа, а также адсорбционных измерений установлено, что основными центрами адсорбции ртути (II) являются химически закрепленные группы бромпроизводного гептакис-(6-*O*-(толуолсульфонил))- β -циклодекстрина. Результатом адсорбции катионных форм ртути (II) является образование в поверхностном слое β -циклодекстринсодержащего органокремнезема супрамолекулярных структур состава $[Hg]:[Br]:[\beta\text{-CD}] = 4:8:1$.

Взаимодействие циклодекстринов со многими органическими соединениями изучено достаточно подробно [1, 2], в то время как систематические исследования комплексообразования с ионами металлов в литературе отсутствуют. Несомненный интерес представляет изучение адсорбционной специфичности циклодекстринов по отношению к ионам тяжелых металлов, например, ртути. Для практических целей наиболее пригодны нерастворимые циклодекстрины. В связи с этим большое внимание уделяется получению модифицированных водонерастворимых циклических олигосахаридов, переводу циклодекстринов в нерастворимое состояние путем получения циклодекстринсодержащих материалов с помощью импрегнирования и полимеризации соответствующих мономеров [1–3].

Альтернативным способом получения нерастворимых циклодекстринов может быть их химическая иммобилизация на поверхности неорганических носителей. Химическое закрепление циклодекстринов на поверхности высокодисперсных непористых и широкопористых неорганических носителей имеет преимущества по сравнению с другими способами иммобилизации, например, геометрическая и структурная однородность центров адсорбции, высокая скорость достижения равновесия. Поскольку соединения ртути имеют высокую токсичность, актуальным является создание новых ад-

сорбентов для количественного экспресс-анализа примесей ртути в воде и пищевых продуктах, а также для эффективного ее извлечения из разбавленных водных растворов.

В данной работе изучено влияние химической иммобилизации бромпроизводного гептакис-(6-*O*-(толуолсульфонил))- β -циклодекстрина (Br-Ts- β -CD) на адсорбционную способность аморфного широкопористого кремнезема по отношению к ионам Hg (II). Бромпроизводное гептакис-(6-*O*-(толуолсульфонил))- β -циклодекстрина синтезировал С.В. Рябов.

Макропористый аморфный кремнезем — силихром С-120 с удельной поверхностью 118 м²/г, средним диаметром пор 40 нм и концентрацией силанольных групп 0.4 ммоль/г служил исходным кремнеземным адсорбентом.

Инфракрасные спектры регистрировали на одноклучевом ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Thermo Nicolet NEXUS в интервале частот 4000—400 см⁻¹. Для записи ИК-спектров пресовали пластинки адсорбентов массой 30 мг, давление пресования 10⁸ Па.

Элементный анализ выполняли на приборе Elemental Analyzer EA 1110 (табл. 1).

Концентрацию силанольных групп в изученных адсорбентах определяли по хемосорбции диметилхлорсилана, аминопропильных групп — с помощью рН-титрования (иономер I-120.1), а также

* Работа выполнена при финансовой поддержке Европейской комиссии (грант ICA2-CT-10052) и комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины “Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии” (N 0103U006289).

термогравиметрического анализа (термоанализатор Q-1500 D), как и содержание иммобилизованного β -циклодекстрина [4].

Величины констант ионизации функциональных групп кремнеземных адсорбентов (табл. 2) определяли по результатам потенциометрического титрования навесок кремнезема (0.1 г) растворами 0.1 М NaOH (0.1 М HCl) с постоянной ионной силой $I=0.1$, используя уравнение Гендерсона-Гассельбаха: $pK = pH + \lg(1-\alpha)/\alpha$ при $\alpha \rightarrow 0$.

Адсорбцию ионов ртути (II) изучали в статических условиях методом отдельных навесок (0.1 г, 50 мл $(0.25-1.50) \cdot 10^{-3}$ М водного раствора $Hg(NO_3)_2$, $pH \sim 3$, $22^\circ C$) в зависимости от времени контакта с кремнеземными адсорбентами и концентрации раствора. Содержание Hg (II) в исходных и равновесных растворах определяли методом атомной абсорбционной спектроскопии на приборе Pye Unicam SP-9.

Все первичные гидроксильные группы β -циклодекстрина замещены тозилными группами, а все вторичные OH-группы верхнего края β -CD в положении 2 и две гидроксильные группы в положении 3 — бромомоацетильными группами [5]. В табл. 1 приведены результаты элементного анализа бромпроизводного гептакис-(6-О-(толуолсульфонил))- β -циклодекстрина.

Т а б л и ц а 1

Элементный анализ (%) органокремнеземов и бромпроизводного гептакис-(6-О-(толуолсульфонил))- β -циклодекстрина

Анализируемое вещество	H	C	N	S	Br
Адсорбент 2	0.45	1.00	0.40	—	—
Адсорбент 3	0.80	2.20	0.40	0.25	0.75
Br-Ts- β -CD	3.69	39.64	—	6.80	21.77

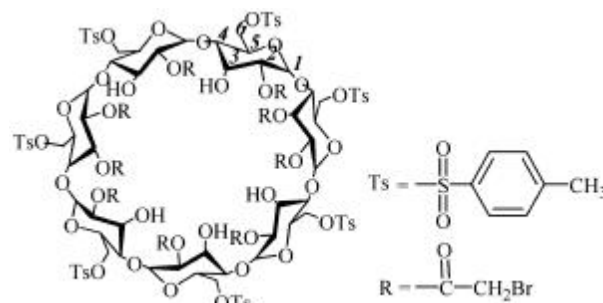
Т а б л и ц а 2

Химический состав поверхностного слоя и структурно-сорбционные параметры кремнеземных адсорбентов

Адсорбент	Удельная поверхность, m^2/g	pK_i	Содержание функциональных групп, ммоль/г			Отношение $[Hg]: [функциональная группа]$
			Силанольные	Аминопропильные	β -Циклодекстрин	
1	118	6.90 ± 0.02	0.40*	—	—	0.25
2	111	4.10 ± 0.02	0.12	0.28*	—	0.28
3	90	—	0.12	0.27	0.01	4.0

* Функциональные группы, для которых приведены pK_i .

Строение бромпроизводного гептакис-(6-О-(толуолсульфонил))- β -циклодекстрина (Br-Ts- β -CD) представлено ниже:



Для химической иммобилизации Br-Ts- β -CD использовали двухстадийное модифицирование поверхности кремнезема, которое включало взаимодействие исходного кремнезема с γ -аминопропилтриэтоксисилоном, а затем с Br-Ts- β -CD. Модифицирование поверхности кремнезема аминопропильными группами проводили по методике, описанной в работе [6]. Взаимодействие аминопропилкремнезема с бромпроизводным гептакис-(6-О-(толуолсульфонил))- β -циклодекстрина осуществляли в условиях оптимального протекания реакции электрофильного замещения протона аминопропильных групп поверхности кремнезема β -циклодекстриновыми группами [4]. Результаты элементного анализа модифицированного кремнезема свидетельствуют о том, что прививка Br-Ts- β -CD происходит преимущественно по тозилной группе (табл. 1).

В ИК-спектре аминопропилкремнезема (рис. 1) регистрируются полосы поглощения 3377 , 3307 и 1571 см^{-1} , принадлежащие валентным и деформационным колебаниям связи N-H в привитых аминогруппах, и полосы поглощения 2954 , 2929 , 2880 и 1458 , 1413 см^{-1} , относящиеся к валентным и деформационным колебаниям связей C-H в углеводородных группах [7, 8].

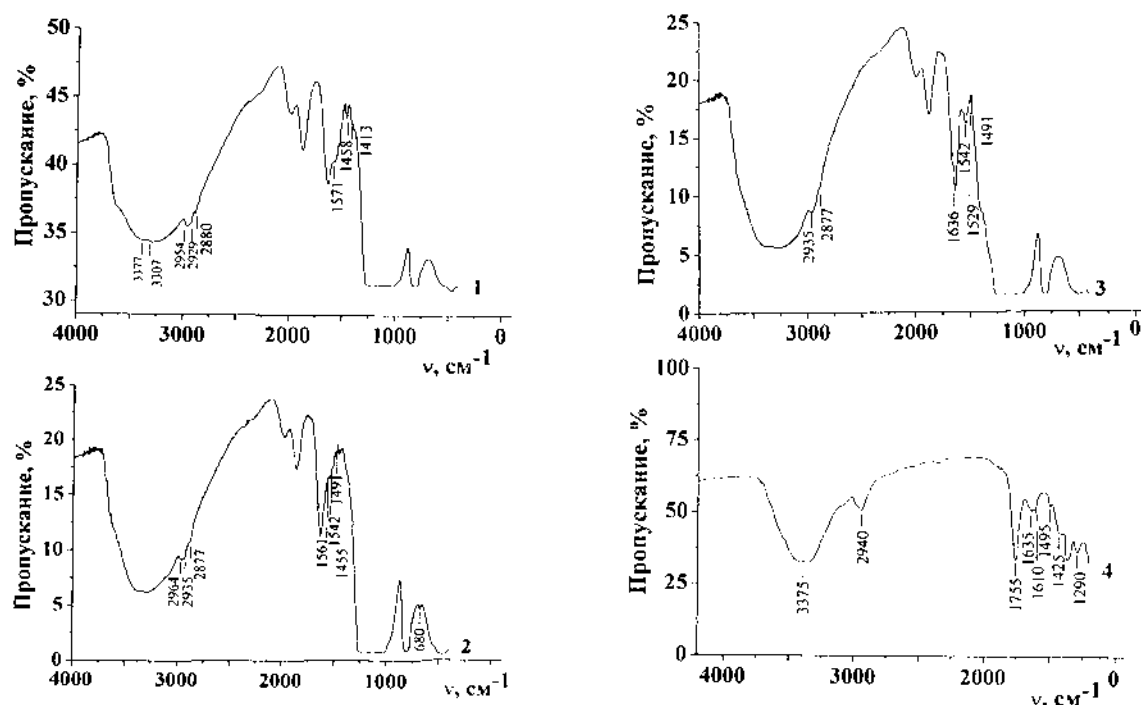


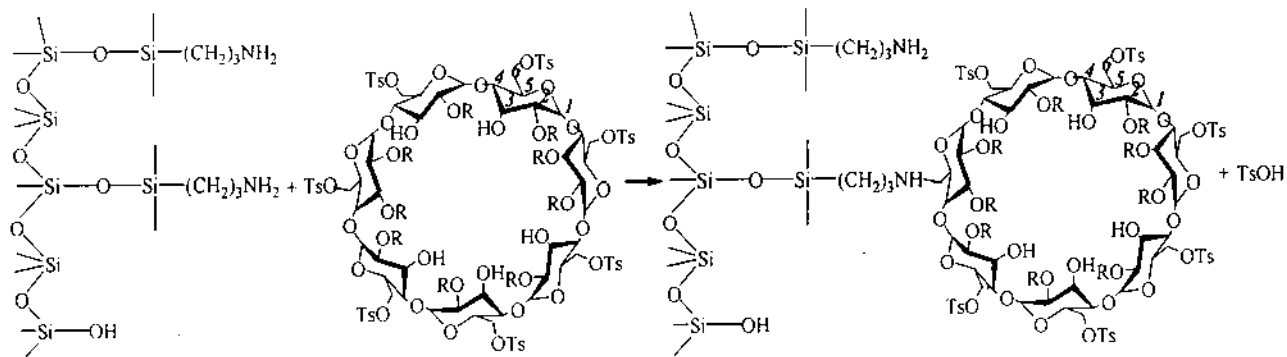
Рис. 1. ИК-спектры аминопропилкремнезема до (1) и после взаимодействия с бромпроизводным гептакис-(6-*O*-(толуолсульфонил))- β -циклодекстрина (2), после адсорбции ртути (II) (3). ИК-спектр бромпроизводного гептакис-(6-*O*-(толуолсульфонил))- β -циклодекстрина (4).

В ИК-спектре бромпроизводного гептакис-(6-*O*-(толуолсульфонил))- β -циклодекстрина присутствуют следующие полосы поглощения (рис. 1): 3375 см^{-1} — валентные колебания связи О–Н вторичных гидроксильных групп Ts-Br- β -CD, связанных водородной связью [1]; 2940 см^{-1} — валентные колебания связи С–Н в метиленовых группах; 1755 см^{-1} — валентные колебания связи С=О в бромометиловых группах; 1635 см^{-1} — деформационные колебания связи О–Н в группах СОН и/или в молекулах воды; 1610 и 1495 см^{-1} — валентные колебания связи С=С бензольного кольца тозилных групп; 1425 и 1290 см^{-1} — деформационные колебания связи С–Н в углеводородных группах; 1365 см^{-1} —

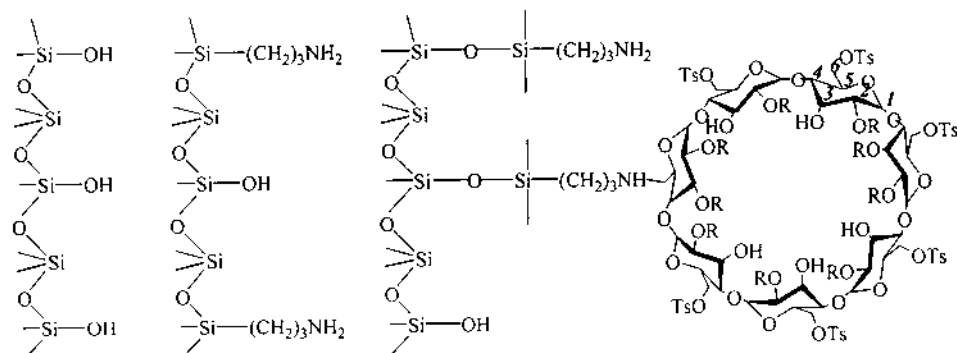
валентные асимметричные колебания связи S=O в $\text{R}_1\text{—O—SO}_2\text{—R}_2$ -группах [8–10].

В ИК-спектре аминопропилкремнезема, модифицированного бромпроизводным гептакис-(6-*O*-(толуолсульфонил))- β -циклодекстрина, имеются полосы поглощения, принадлежащие Br-Ts- β -CD, а именно, полосы валентных колебаний связей С=С (1491 см^{-1}) и С–Br (680 см^{-1}), а также полоса поглощения 1542 см^{-1} вторичных аминогрупп (рис. 1).

Посадочная площадка Ts-Br- β -CD составляет 7.24 нм^2 , емкость адсорбционного монослоя — 0.026 ммоль/г, степень прививки бромпроизводного гептакис-(6-*O*-(толуолсульфонил))- β -циклодекстрина — 38 %:



Ниже представлено строение поверхности исследуемых кремнеземных адсорбентов:



адсорбент 1 адсорбент 2

адсорбент 3

Структурно-сорбционные параметры и химический состав поверхностного слоя изученных кремнеземных адсорбентов даны в табл. 2.

При контакте с водными растворами нитрата ртути равновесие для адсорбентов 1 и 2 достигается в течение 1 и 2.5 ч соответственно, для адсорбента 3 — уже через 15 мин. Как видно из изотерм

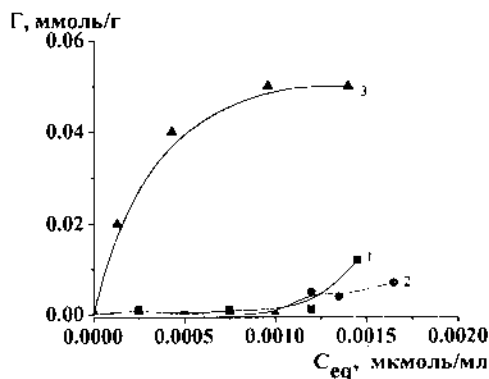


Рис. 2. Изотермы адсорбции ртути (II) для адсорбентов 1—3.

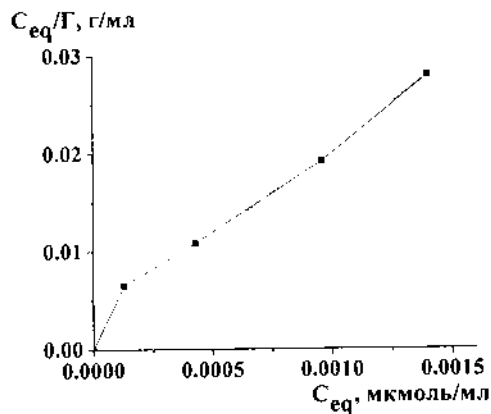


Рис. 3. Изотерма адсорбции ртути (II) для адсорбента 3 в координатах уравнения Ленгмюра.

адсорбции (рис. 2), адсорбенты 1 и 2 поглощают Hg (II) лишь в незначительных количествах во всем изученном интервале концентраций. Для адсорбента 3 изотерма адсорбции Hg (II) имеет крутой подъем уже в области малых равновесных концентраций ($1 \cdot 10^{-5}$ М) и хорошо описывается уравнением адсорбции Ленгмюра во

области (рис. 3):

$$\frac{C_{eq}}{\Gamma} = \frac{1}{K_L \cdot X_m} + \frac{1}{X_m} \cdot C_{eq},$$

где C_{eq} — равновесная концентрация адсорбтива в водном растворе, ммоль/мл; Γ — удельная адсорбция, ммоль/г; K_L — константа связывания, мл·ммоль $^{-1}$; X_m — емкость адсорбционного монослоя, ммоль/г.

Величина константы связывания K_L , равная 8756 мл·ммоль $^{-1}$, свидетельствует о высоком сродстве адсорбента 3 к Hg (II).

В слабокислой области Hg (II) присутствует в двух основных формах — Hg^{2+} и $Hg(OH)^+$ (рис. 4).

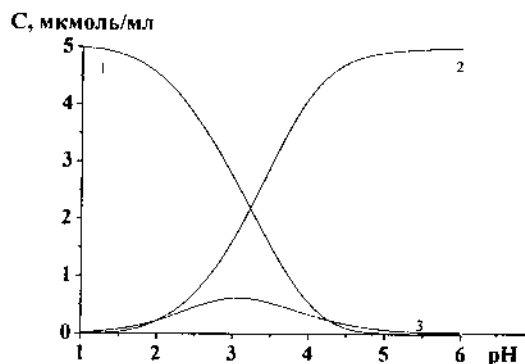


Рис. 4. Кривые распределения форм ртути (II) в 10^{-3} М водном растворе $Hg(NO_3)_2$ в зависимости от pH: 1 — Hg^{2+} ; 2 — $Hg(OH)^+$; 3 — $Hg(OH)_2$.

Поверхность гидроксированного кремнезема (адсорбент 1, рис. 5) несет слабокислотные функциональные группы ($pK_a = 6.90$), при $pH < 2$ силанольные группы находятся в неионизированном состоянии, при $pH \sim 3$ доля ионизированных силанольных групп, способных к катионному обмену, составляет лишь 0.01 %. Незначительная адсорбция ртути (II) в слабокислой области на гид-

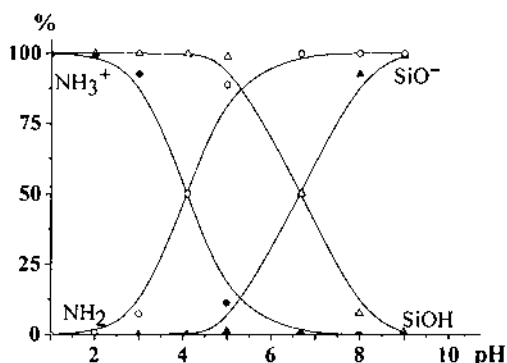


Рис. 5. Диаграммы распределения состояния силанольных и аминопропильных групп поверхности кремнезема в зависимости от pH.

роксилированном кремнеземе свидетельствует о том, что единственными центрами адсорбции ртути (II) являются ионизированные силанольные группы. Для адсорбента 2 две трети силанольных групп замещены аминопропильными, константа основности которых $pK_b = 4.10$. Однако в слабых кислых растворах большая часть аминопропильных групп находится в протонированном состоянии (рис. 5), что не способствует комплексообразованию между незаряженными аминопропильными группами и катионными формами ртути (II). Так как суммарная концентрация активных центров адсорбентов 1–3 постоянна (табл. 2), а изменяется лишь химический состав поверхности, то увеличение адсорбции ионов ртути (II) для адсорбента 3 по сравнению с адсорбентами 1 и 2 связано исключительно с иммобилизацией Br-Ts- β -CD. Поскольку поглощение Hg (II) в 4 раза превышает количество иммобилизованного Br-Ts- β -CD, можно предположить, что на поверхности адсорбента 3 образуются комплексы включения состава $[\beta\text{-CD}]:[\text{Hg}] = 1:4$. Отсутствие в ИК-спектре адсорбента 3 после адсорбции Hg (II) полосы поглощения валентных колебаний связи C–Br (680 см^{-1}) может быть следствием участия бром-ацетильных функциональных групп верхнего края молекул химически закрепленного β -циклодекстрина в образовании супрамолекулярных структур состава $[\text{Hg}]:[\text{Br}]:[\beta\text{-CD}] = 4:8:1$ на поверхности кремнеземного адсорбента 3. Не исключено также участие нитрат-ионов в образовании комплексов включения. Вхождение NO_3^- во внутреннюю полость β -циклодекстрина [11] будет способствовать адсорбции катионных форм ртути (II).

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко
НАН Украины, Киев

β -циклодекстриновыми функциональными группами поверхности органокремнезема.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано органокремнеземи, які містять у поверхневому шарі силанольні, амінопропільні та β -циклодекстринвмісні групи; визначено хімічний склад і розраховано константи йонізації активних центрів їх поверхні. Вивчено адсорбцію ртуті (II) з розведених розчинів у залежності від тривалості контакту з органокремнеземи і концентрації розчинів нітрату ртуті. За допомогою ІЧ-спектроскопії, хімічного і елементного аналізу, а також адсорбційних вимірювань встановлено, що основними центрами адсорбції ртуті (II) є хімічно закріплені групи бромпохідного гептакис-(6-О-(толуолсульфоніл))- β -циклодекстрину. Результатом адсорбції катионних форм ртуті (II) є утворення в поверхневому шарі β -циклодекстринвмісного органокремнезему супрамолекулярних структур складу $[\text{Hg}]:[\text{Br}]:[\beta\text{-CD}] = 4:8:1$.

SUMMARY. Organosilicas with silanol, aminopropyl and β -cyclodextrin groups in a surface layer have been synthesized; chemical composition of active centers has been determined and ionization constants of their surface layer have been calculated. Adsorption of Hg (II) from dilute solutions depending on duration of contact with organosilicas and concentration of mercury nitrate solutions has been studied. It has been found with use of IR spectroscopy, chemical and elemental analysis, and also adsorption measurements that the main centers of mercury (II) adsorption onto silica surface are chemically grafted bromine derivative of heptakis-(6-O-(toluenesulfonyl))- β -cyclodextrin groups. Supramolecular structures with the composition $[\text{Hg}]:[\text{Br}]:[\beta\text{-CD}] = 4:8:1$ have been formed on a surface of β -cyclodextrin-containing organosilica as a result of adsorption of mercury (II) cationic forms.

1. Szejtli J. // Chem. Rev. -1998. -**98**, № 5. -P. 1743—1753.
2. Hedges A.R. // Ibid. -1998. -**98**, № 5. -P. 2035—2044.
3. Khan A.R., Forgo P., Stine K.J., D'Souza V.T. // Ibid. -1998. -**98**, № 5. -P. 1977—1996.
4. Belyakova L.A., Kazdobin K.A., Belyakov V.N. et al. // J. Colloid Interface Sci. -2005. -**283**, № 2. -P. 488—494.
5. Белякова Л.А., Ляшенко Д.Ю., Варварин А.М. и др. // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 8. -С. 86—92.
6. Belyakova L.A., Vlasova N.N., Golovkova L.P. et al. // J. Colloid Interface Sci. -2003. -**258**, № 1. -P. 1—9.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Иностран. лит., 1963.
8. Smith A.L. Applied Infrared Spectroscopy. -New York: John Wiley and Sons, 1979.
9. Phan T.N.T., Bacquet M., Laureys J., Morcellet M. // Phys. Chem. Chem. Phys. -1999. -**1**. -P. 5189—5195.
10. Gao Z.-W., Zhao X.-P. // J. Colloid Interface Sci. -2005. -**289**. -P. 56—62.
11. Chamberlain R.V., Slovinska K., Majda M. // Langmuir. -2000. -**16**. -P. 1388—1396.

Поступила 02.07.2007

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НЕКОТОРЫХ СИЛИЦИДАХ И ГЕРМАНИДАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Изучена возможность исследования фазовых превращений методом количественного дифференциального термического анализа. Определены температуры, энтальпии и энтропии обратимых полиморфных превращений в соединениях $\text{NdSi}_{1.8}$, $\text{GdSi}_{1.88}$, DySi_2 , $\text{PrGe}_{1.8}$, $\text{GdGe}_{1.5}$, $\text{HoGe}_{1.5}$, $\text{LuGe}_{1.5}$.

Большинство силицидов и германидов редкоземельных металлов (РЗМ) являются фазами постоянного состава. Исключение составляют некоторые дисилициды и дигерманиды, которые имеют область гомогенности не больше 2 % (ат.) [1]. Соединения Si (Ge) — РЗМ со структурными типами $\alpha\text{-ThSi}_2$, $\alpha\text{-GdSi}_2$, AlB_2 характеризуются наличием дефицита атомов неметалла в кристаллической решетке. В указанных структурах атомы РЗМ образуют координационные многогранники вокруг атомов неметалла в виде тригональных призм, заполняющих пространство без пропусков [2]. Причина дефектности кристаллических решеток в соединениях R-Si (Ge)_{2-n} объясняется несоответствием числа валентных электронов числу валентных связей типа Si-Si (Ge-Ge) , что препятствует наиболее полному заполнению пространства. В этих структурах на каждый атом неметалла с четырьмя валентными электронами приходится только три валентные связи типа Si-Si (Ge-Ge) . Баланс достигается путем образования вакантных узлов в подрешетке, составленной из атомов неметалла [3].

Практически все высшие силициды и германиды РЗМ характеризуются наличием двух или более полиморфных модификаций с температурами перехода, изменяющимися в пределах областей гомогенности. Переходы от одной кристаллической структуры к другой сопровождаются незначительным искажением кристаллической решетки и характеризуются небольшими энергетическими эффектами. Теплоты полиморфных превращений, а также плавлений могут быть определены методом смешения, наиболее часто используемым для измерений энтальпий и средних теплостей веществ в области средних и высоких температур. Скачок на температурной зависимости $H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K})$ будет наблюдаться при температуре превращения, а верхняя и нижняя ветви этой кривой относятся соответственно к высоко- и низкотемпературной модификации соединения или жидкой и твердой фазам в случае плавления вещества. Экстраполяция сглаженных кривых

энтальпии к соответствующей температуре позволяет определить $\Delta_{\text{пр}}H$. Отметим, что определение энтальпий плавления таким способом может быть проведено достаточно точно, в то время как величины энтальпий полиморфных превращений, получаемые как малая разность больших чисел, характеризуются большими доверительными интервалами.

Одной из установок для проведения физико-химических исследований в области температур до 1500°C является высокотемпературный дифференциальный калориметр (ВДК) фирмы SETARAM [4, 5]. ВДК можно использовать для работы в двух режимах — при постоянной температуре, когда он характеризуется оптимальной стабильностью и применяется в основном для измерения энтальпии твердых веществ; при линейно программируемой возрастающей или убывающей температуре — для исследования структурных превращений. Простое изменение установки позволяет использовать ее для дифференциального термического анализа. При этом печь и ее вспомогательные устройства остаются без изменений. Калориметр и его подвеска заменяются головкой дифференциального термического анализатора, снабженной детектором высокой чувствительности и введенной в печь таким же способом.

Модель для термического анализа имеет характеристики, отличающиеся от характеристик калориметра: в частности, она не работает при постоянной температуре, снабжена малыми тиглями и ее количественные данные менее точны. Она хорошо дополняет калориметр, позволяя производить быстрый или очень быстрый нагрев малых образцов и проводить качественный анализ процессов, происходящих в них.

Количественное определение параметров фазовых превращений, характеризующихся малыми энергетическими эффектами, может быть достигнуто путем повышения чувствительности регистрирующих приборов или увеличения массы исследуемого вещества.

Цель настоящей работы заключается в исследовании полиморфных превращений в ряде диси-

лицидов и дигерманидов РЗМ методом количественного ДТА с использованием калориметрической ячейки ВДК в режиме непрерывного нагрева. Полное описание устройства ВДК, методик проведения эксперимента в изотермическом режиме и обработки результатов описано в работах [4, 5]. В настоящей работе приведена лишь схема калориметрической ячейки ВДК.

Калориметрический датчик (рис. 1) состоит из детектора 3, термопары для определения температуры 8 и глиноземной трубки 5. Детектор 3 представляет собой кольцо 2 с отверстиями, через которые проходят двухканальные трубки из глинозема. Находящиеся в них термопары соединены последовательно, а полученная дифференциальная система состоит из двух венцов 1, содержащих по 18 спаев каждый. Детектор устанавливается в цилиндрическую трубку 5, удерживаемую тремя параллельными подвесками 9, имеющими продольные каналы для соединительных проводов калориметрического датчика и термопары 8. Два идентичных тигля 6, 7 вставляются в венцы плотно к системе спаев. Верхний тигель является экспериментальным. В тигель, вставленный в нижний венец, обычно помещают инертный эталонный образец, не выделяющий в процессе эксперимента паров, способных повредить калориметрический датчик, хотя система продувки инертным газом и способ соединения экспериментального тигля с трубкой сброса обеспечивает надежную защиту последнего. В данном калориметре используют детекторы, изготовленные из платина-платинородиевых (10 % Rh) термопар (тип ТПП) и платинородий (6 %

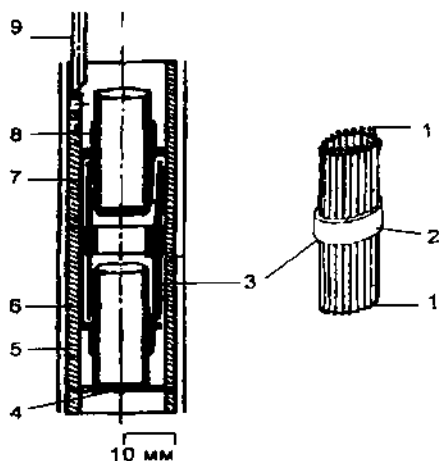


Рис. 1. Схема калориметрического датчика ВДК: 1 — венцы дифференциальной батареи; 2 — кольцо; 3 — детектор; 4 — брусок; 5 — цилиндрическая трубка; 6 — тигель сравнения; 7 — экспериментальный тигель; 8 — термопара индикации температуры; 9 — подвески калориметра.

Rh) — платинородиевых (30 % Rh) термопар (тип ТПР). Погрешность в определении температуры опыта обусловлена несколькими причинами. Одной из них является возможное несоответствие температуры в экспериментальном тигле фиксирующей термопары 8 (рис. 1) ее действительному значению. С другой стороны, для каждого типа термоэлектрических преобразователей существует своя погрешность в определении температуры, характеризующаяся пределами допускаемых отклонений в ее измерении данным термоэлектрическим преобразователем.

Как показали калибровочные опыты по плавлению высокочистых веществ, являющихся реперными точками Международной практической температурной шкалы, погрешность определения температуры на ВДК не превышает 0.1 %. Сигнал термопары 8 регистрируется самописцем, а дифференциальный сигнал поступает на усилитель калориметрических сигналов и оттуда двумя независимыми каналами — на самописец и интегратор, суть работы которого заключается в следующем. Преобразователь напряжение–частота посылает импульсы с частотой, пропорциональной входному напряжению. Количество импульсов, пропорциональное интегралу входного сигнала, подсчитывается счетчиком и выдается на печатающее устройство. Сигналы обеих полярностей интегрируются раздельно и воспроизводятся на двух отдельных цифровых индикаторах. Интегратор дает величину энергии, выделяемой или поглощаемой в процессе опыта. Погрешность определения величин энергии минимальна, поскольку обрабатываемые сигналы отбираются непосредственно на входе усилителя без промежуточных операций. Вычисление площади теплообмена производится интегратором относительно нулевой линии прибора. Интегрирование можно проводить как от действительного (совмещение базовой линии и нулевой), так и от условного нуля.

Искомая площадь теплообмена равна разности показаний интегратора и площади между базовой и нулевой линией интегратора. Для выражения площади теплообмена в единицах энергии необходимо знать энергоемкость одного импульса, то есть тепловой эквивалент калориметра. Он определяется путем сброса в печь стандартных образцов термодинамических свойств и рассчитывается по формуле:

$$k = (H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K})) \cdot m \cdot s^{-1}, \quad (1)$$

где $H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K})$ — энтальпия стандартного образца в Дж·г⁻¹; s — площадь теплообмена в импульсах; m — масса стандартного образца в граммах.

Энтальпия превращения определяется по формуле:

$$\Delta_{\text{пр}}H = k \cdot s \cdot m^{-1}, \quad (2)$$

где s и m — соответственно площадь теплообмена в импульсах в опыте с исследуемым образцом и масса образца в граммах.

Для оценки погрешности измерений на ВДК в изотермическом режиме были проведены измерения энтальпии молибдена в интервале температур 400—1500 К. В качестве стандартного образца термодинамических свойств (СОТС) использовали $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Найденные таким образом значения энтальпии молибдена в пределах 1.5 % согласуются с данными [6], что указывает на надежность получаемых результатов.

Использование калориметрической ячейки ВДК в режиме непрерывного изменения температуры для исследования процессов фазовых превращений, характеризующихся низкими тепловыми эффектами, оправдано размерами экспериментального тигля 7 (рис. 1), позволяющими проводить исследования на образцах с массами, намного превышающими предельно допустимые массы и размеры при работе в изотермическом режиме. При этом нет потребности в переконструировании измерительной ячейки. Образец массы, необходимой для получения максимальной наглядности тепловых эффектов, может быть загружен в экспериментальный тигель до начала опыта. Основная задача состоит в подборе режимов работы ВДК для достижения минимального либо равномерного дрейфа базовой линии сигнала ДТА относительно нулевой линии, что обеспечило бы наиболее точное количественное определение тепловых эффектов. Графическая запись тепловых эффектов, позволяющая определить момент возврата сигнала ДТА на базовую линию, одновременно с показаниями интегратора дает возможность ввести необходимую поправку на искомый тепловой эффект. При работе с измерительной ячейкой ДТА минимизации температурного дрейфа сигнала достигают, подбирая такие тепловые емкости и массы эталонного вещества, чтобы произведение этих величин было близко к их произведению для экспериментального образца [7]. Работа с калориметрической ячейкой в режиме ДТА усложняется тем, что экспериментальный и эталонный тигли находятся не рядом, а на некотором расстоянии (рис. 1) и в режиме непрерывного изменения температуры всегда возможен некоторый изменяющийся в процессе нагрева градиент температур между тиглями. Однако конструкция ВДК позволяет смещать калориметрическую стойку на

расстояние до 30 мм вдоль оси печи, что дает возможность подобрать зону с минимальным градиентом температур. Реализация равномерного дрейфа линии сигнала ДТА нами достигнута: подбором оптимального положения калориметрического датчика в печи; использованием в качестве эталонного вещества некоторого количества $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; подбором оптимальных параметров программированного изменения температуры и скорости нагрева; определением оптимальных диапазонов чувствительности усилителя ДТА.

Конструкция ВДК [4, 5] позволяет проводить эксперимент на воздухе, в атмосфере инертного газа и в вакууме. Температурные зависимости теплового эквивалента калориметра в режиме непрерывного нагрева со скоростями 3—5°/мин определены в сериях отдельных опытов с использованием стандартных образцов термодинамических свойств ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) в атмосфере высокочистого аргона при чувствительности 200 мВ (3) и в условиях вакуума (не более $5 \cdot 10^{-3}$ мм. рт.ст) при чувствительности 100 мВ (4):

$$k = 5.343 \cdot 10^{-11} T^4 - 2.109 \cdot 10^{-7} T^3 + 3.119 \cdot 10^{-4} T^2 - 0.205 T + 54.692; \quad (3)$$

$$k = 7.156 \cdot 10^{-11} T^4 - 2.976 \cdot 10^{-7} T^3 + 4.715 \cdot 10^{-4} T^2 - 0.338 T + 94.894. \quad (4)$$

Для аттестации ВДК были проведены эксперименты по плавлению и кристаллизации олова и алюминия в среде аргона при скоростях нагрева (охлаждения) 4°/мин и десорбции гидрида титана $\text{TiH}_{1.89}$ в вакууме при скорости нагрева 5°/мин (табл. 1).

Гидрид титана производства Запорожского титаномагниевого комбината, характеризующийся тем, что длительное время не изменяет своего состава, используется как стандартный образец при исследованиях на содержание водорода. Резуль-

Т а б л и ц а 1

Энтальпии (кДж·моль⁻¹) плавления и кристаллизации олова и алюминия и десорбции гидрида титана

Вещество	$\Delta_{\text{пл}}H$	$\Delta_{\text{кр}}H$	$\Delta_{\text{дес}}H$	Литературные данные	$\delta, \%$
Sn	7.182	7.322	—	7.029 ± 0.209 [8]	+2.2
Al	10.386	11.077	—	10.795 ± 0.126 [8]	-3.8
$\text{TiH}_{1.89}$	—	—	124	-130 [9] -126 [10]	-4.6 -1.6

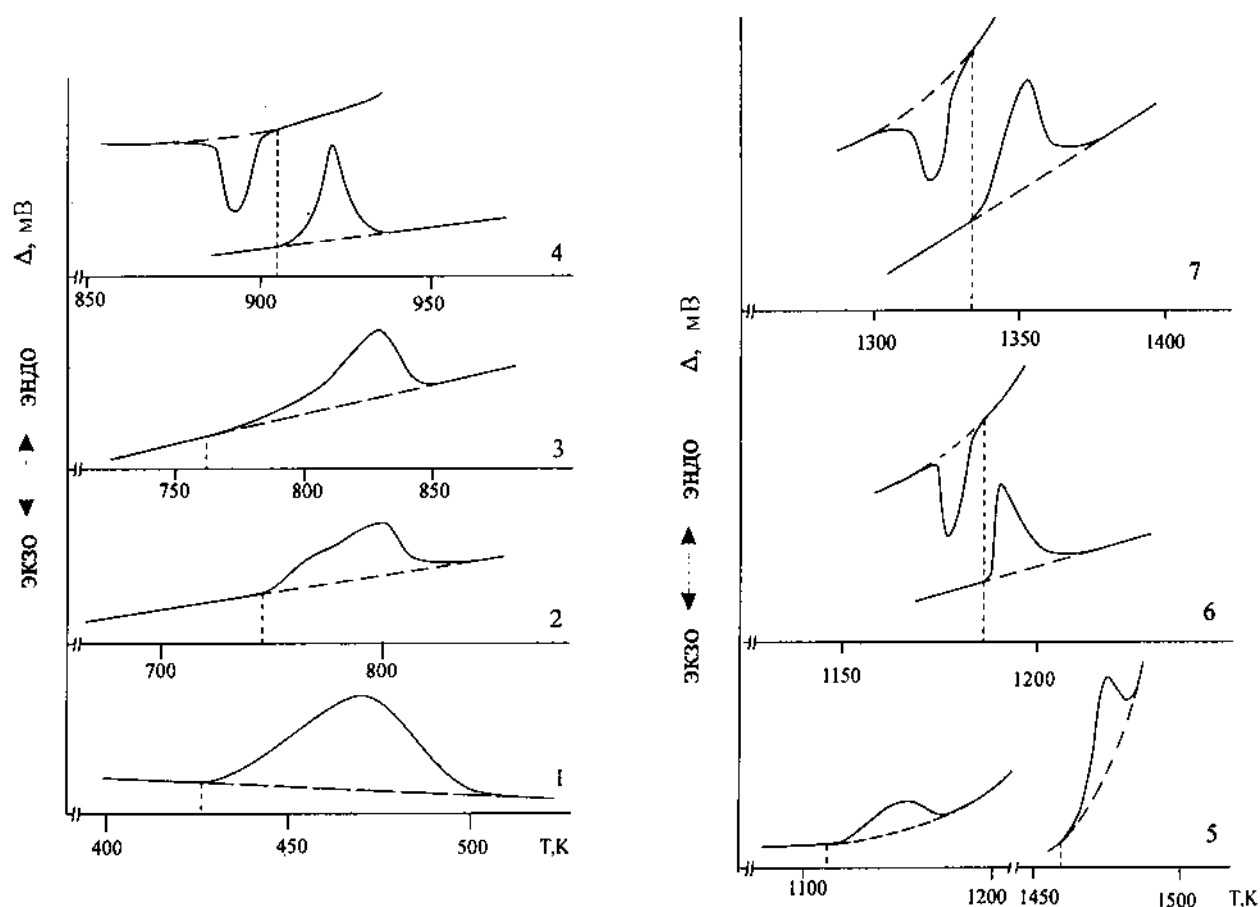


Рис. 2. Кривые ДТА в области полиморфных превращений: $\text{NdSi}_{1.8}$ (1), $\text{GdSi}_{1.88}$ (2), DySi_2 (3), $\text{PrGe}_{1.8}$ (4), $\text{GdGe}_{1.5}$ (5), $\text{HoGe}_{1.5}$ (6), $\text{LuGe}_{1.5}$ (7).

Т а б л и ц а 2

Температуры, энтальпии ($\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) и энтропии ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) полиморфных превращений некоторых силицидов и германидов РЗМ

Соединение	T, K	$\Delta_{\text{пр}}H$	$\Delta_{\text{пр}}S$	Литература	Соединение	T, K	$\Delta_{\text{пр}}H$	$\Delta_{\text{пр}}S$	Литература
$\text{NdSi}_{1.8}$	427	0.8	1.9		$\text{GdGe}_{1.5}$	1108	1.1	1.0	
	398 ± 25	0.9 ± 0.3	2.3 ± 0.6	[11]		1114 ± 10	1.1 ± 0.3	1.1 ± 0.3	[16]
	420–370*			[12]		1106			[15]
$\text{GdSi}_{1.88}$	748	2.7	3.6			1460	2.9	2.0	
	778 ± 8	3.7 ± 0.5	4.7 ± 0.6	[5]		1442 ± 15	2.8 ± 0.6	1.9 ± 0.4	[16]
	698–773*			[12]		$1483 \pm 1343^*$			[15]
DySi_2	763	2.3	3.0		$\text{HoGe}_{1.5}$	1186	2.5	2.1	
	737 ± 19	2.0 ± 0.8	2.7 ± 1.1	[13]		1178 ± 15	2.9 ± 1.4	2.5 ± 1.2	**
$\text{PrGe}_{1.8}$	813			[12]		1198			[15]
	905	1.5	1.7		$\text{LuGe}_{1.5}$	1330	4.0	3.0	**
	893 ± 5	2.8 ± 1.2	3.2 ± 1.4	[14]		1334 ± 20	3.3 ± 1.6	2.5 ± 1.2	
	821–888*			[15]		1303			[15]

* Изменение температуры перехода при увеличении содержания неметалла в пределах области гомогенности;
 ** наши данные.

таты аттестации ВДК (табл. 1) указывают на пригодность этой установки для измерения энергетических характеристик процессов фазовых превращений в твердых телах и образования гидридов с погрешностью, не превышающей 5 %.

Образцы для измерений были получены методом дуговой плавки в среде аргона. Методика их получения, аттестации и измеренные термодинамические характеристики приведены в наших работах, опубликованных ранее. ДТА проводили на образцах массой 1.5—2.5 г при чувствительности регистрирующих приборов 50—200 мВ. На рис. 2 приводятся участки термограмм в области наблюдаемых полиморфных переходов. Для отдельных соединений показаны прямой и обратный переходы. Характеристики полиморфных превращений приведены в табл. 2, где также указаны величины, полученные на основании измерений энтальпий образцов, и температуры переходов, найденные при построении диаграмм состояний. Как видно из табл. 2, определенные разными методами, температуры и энтальпии полиморфных превращений согласуются между собой в пределах погрешности их определения, что указывает на достоверность полученных результатов.

Таким образом, из сказанного выше следует, что для изучения фазовых переходов, характеризующихся низкими энергетическими эффектами, более подходящим является метод количественного ДТА, позволяющий проводить не только качественную, но и количественную оценку тепловых эффектов с достаточно высокой точностью.

РЕЗЮМЕ. Вивчено можливість досліджень фазових перетворень методом кількісного диференціального термічного аналізу. Визначено температури, ентальпії і ентропії оборотних поліморфних перетворень у сполуках $\text{NdSi}_{1.8}$, $\text{GdSi}_{1.88}$, DySi_2 , $\text{PrGe}_{1.8}$, $\text{GdGe}_{1.5}$, $\text{HoGe}_{1.5}$, $\text{LuGe}_{1.5}$.

SUMMARY. The possibility of investigation phase transformation by quantitative differential thermal

method was study. The temperature enthalpy and entropy of polymorphic transformation in $\text{NdSi}_{1.8}$, $\text{GdSi}_{1.88}$, DySi_2 , $\text{PrGe}_{1.8}$, $\text{GdGe}_{1.5}$, $\text{HoGe}_{1.5}$, $\text{LuGe}_{1.5}$ was determined.

1. Буянов Ю.И., Великанова Т.Я., Лузан С.П. и др. // Порошк. металлургия. -1996. -№ 7/8. -С. 99—113.
2. Гладышевский Е.И. Кристаллохимия силицидов и германидов. -М.: Металлургия, 1971.
3. Буянов Ю.И. // Силициды и их применение в технике. -Киев: Ин-т пробл. материаловедения АН УССР, 1990. -С. 12—17.
4. Тема 1.6.2.36. Звіт про НДР. Книга 2 (закл.) // Ін-т пробл. матеріалознавства НАН України. Інв. № 0294U002759. -Київ, 1994.
5. Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер Л.В. // Теплофиз. высоких температур. -1996. -34, № 4. -С. 541—545.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. изд. в 4-х т. / Л.В.Гурвич, И.В. Вейч, В.А. Медведев и др. -3-е изд., перераб. и расшир. -Т. III, кн. 1. -М.: Наука, 1981; Т. IV, кн. 1. -М.: Наука, 1982.
7. Берг Л.Г. Ведение в термографию. -М.: Наука, 1969.
8. 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.
9. Антонова М.М. Свойства гидридов металлов. -Киев: Наук. думка, 1975.
10. Сплавы – накопители водорода. Справ. изд. / Б.А. Колачев, Р.Е. Шакин, А.А. Ильин. -М.: Металлургия, 1995.
11. Горбачук Н.П., Болгар А.С. // Порошк. металлургия. -2000. -№ 11/12. -С. 55—61.
12. Буянов Ю.И., Великанова Т.Я., Лузан С.П. и др. Особенности взаимодействия редкоземельных металлов с кремнием. -Киев: Ин-т пробл. материаловедения, 1997.
13. Горбачук Н.П., Болгар А.С. // Порошк. металлургия. -2002. -№ 3/4. -С. 70—76.
14. Горбачук Н.П., Болгар А.С. // Там же. -2000, №5/6. -С. 54—60.
15. Буянов Ю.И., Великанова Т.Я., Марценюк П.С. и др. Фазовые равновесия и термодинамические образования фаз в двойных системах редкоземельных металлов с германием. -Киев: Ин-т. пробл. материаловедения, 1998.
16. Горбачук Н.П., Болгар А.С. // Порошк. металлургия. -1999. -№ 9/10. -С. 41—44.

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

Поступила 31.05.2007

А.П. Покуца, П. Гранж

**СИНТЕЗ, АНАЛИЗ И ПРИМЕНЕНИЕ
ГЕТЕРОГЕННЫХ НИТРИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В АММОНОЛИЗЕ ПРОПАНА**

Лимонно-кислотным и соль-гель методами синтезированы и охарактеризованы новые металлофосфооксинитридные катализаторы окислительного аммонолиза пропана. Изучена кинетика аммонолиза пропана на приготовленных катализаторах. Установлено, что образцы, содержащие в своей рецептуре катионы Fe, Co, La и V, являются наиболее перспективными гетерогенными катализаторами данного процесса. Согласно предложенному механизму, активирование аммиака проходит через стадию его адсорбции на поверхности катализатора с последующим превращением адсорбированного NH_3 в активные азотсодержащие частицы.

В настоящее время объем продукции, получаемой в химической индустрии с использованием катализаторов, превышает 10 млн т/год и исчисляется триллионами долларов США [1]. Наряду с гомогенными, находят самое широкое применение и гетерогенные катализаторы [1, 2]. Практически весь акрилонитрил (АКН), мономер для производства маслостойких синтетических резин, получают окислительным аммонолизом пропена в процессе Сохайо [3]. По данному методу газообразную смесь олефина с кислородом и аммиаком пропускают над нагретым до 450–550 °С висмутфосфомолибдатным оксидным катализатором. (В рецептуру последнего могут входить также и другие элементы — Al, Si, Sn, Sb, V, Ti, W [3, 4]). Данным способом получают более 4 млн т/год АКН, что является одним из наиболее высоких показателей в химической промышленности.

Несмотря на высокий, как для промышленного процесса, выход целевого продукта (40–60 %), в начале 70-х годов прошлого столетия были инициированы интенсивные поиски условий, при которых можно было бы проводить прямой окислительный аммонолиз пропана [5–7]. К преимуществам данной замены относят высокое содержание алкана в природном газе, более низкую цену, а также высокую стабильность, что особенно важно при хранении и транспортировке сырья. Оба процесса являются экзотермическими и протекают в несколько сопряженных стадий [8]. Таким образом, на технологические параметры процесса замена олефина на алкан практически не влияет, поэтому использование пропана вместо пропена представляется перспективным [6, 7].

На сегодняшний день на некоторых ванадийсодержащих катализаторах удалось достичь 50 % конверсии C_3H_8 и 70 % селективности по АКН [9], что, однако, все еще не отвечает требованиям, выдвигаемым к современным технологиям. Противоречие процесса заключается в том, что для проте-

кания реакции окислительной дегидратации пропана нужна более высокая температура, чем для последующего превращения пропена в конечный продукт. Отмеченный антагонизм и является ответственным за посредственный уровень селективности. Решение данной проблемы может быть достигнуто разработкой новых катализаторов, способных либо быстро превращать образовавшийся алкен в АКН, либо позволяющих работать при более низких температурах, либо обеспечивающих прямую (минуя стадию образования пропена) трансформацию пропана в акрилонитрил [8].

Цель настоящей работы — синтез, анализ и последующее каталитическое тестирование новых перспективных нитридных катализаторов аммонолиза пропана. Предварительная обработка аммиаком катализатора (нитридирование), позволяет уменьшить индукционный период и увеличить общую селективность процесса. К тому же, внедрение азота в структуру катализатора является эффективным способом модифицирования кислотно-основных свойств последнего. Применение таких катализаторов описано для процессов конденсации [10], дегидратации [11], а также изомеризации, дегидрирования и алкилирования [12].

В качестве прекурсоров были исследованы фосфооксиды Mn, Co, Fe, V и La. Данное решение основывалось на значительных отличиях их редокс-потенциалов ($\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}=2.01$ В, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}=1.83$ В, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=0.77$ В, $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}=1.00$ В, $\text{La}^{3+}/\text{La}^{4+}=1.40$ В) [13], что позволяет влиять на протекание окислительно-восстановительных реакций по механизму Марс-ван-Кревелена [14]. С другой стороны, содержание кислотных центров на поверхности катализатора также можно регулировать соотношением указанных ионов.

Металлофосфооксидные прекурсоры нитридных катализаторов готовили по лимонно-кислотному (ЛК) [15] и соль-гель (СГ) [16, 17] методам. Последний был нами модифицирован в том пла-

не, что для предотвращения преципитации в процессе формирования геля реакцию проводили, тщательно контролируя pH раствора медленным прикапыванием оксида пропилену при 0 °С в присутствии небольшого избытка азотной кислоты.

Нитрирование (введение частиц азота в состав прекурсора) описано в работе [18]. Общее содержания азота в катализаторе определяли по методу Грекова [19].

Удельную площадь поверхности (BETS) прекурсоров и нитридных катализаторов измеряли на установке Micromeritics Flow Sorb II 2300. Навески образцов дегазировали при 160 °С в течение 5 ч при остаточном давлении 0.002 мм Hg, а затем определяли площадь поверхности по объему абсорбированного N₂ при температуре жидкого азота.

Метод термо-программированной десорбции аммиака (TPD-MS) использовался как для определения термической стабильности нитрированных катализаторов, так и их общей кислотности. Измерения проводили при пропускании 50 мл·мин⁻¹ NH₃ через U-образную кварцевую трубку с образцом. Процесс десорбции изучали при повышении температуры (10 °С·мин⁻¹) от комнатной до 500—600 °С. Газы десорбции анализировали на масс-спектрометре Pfeiffer Vacuum ThermoStar, оснащенный пустотелой капиллярной колонкой.

Рентгено-дифракционный анализ образцов (XRD) проводили на порошковом дифрактометре Siemens D-5000, используя CuK_α-излучение при 40 кВ/30 мА (λ = 1.5406 Å) в области 2θ от 10° до 80° с шагом 0.05°.

Количество хемосорбированного NH₃ определяли на установке Micromeritics ASAP 2000. Навески образцов дегазировали при 200 °С и 0.002 мм Hg в течение 10 ч. Эта же установка позволяла определять общую кислотность образцов.

Термогравиметрический анализ (TG-DTA) образцов проводился на приборе Setaram TG DTA 92 в интервале 25—800 °С.

Фотоэлектронная рентгеновская спектроскопия (XPS) выполнялась на спектрометре SSI X-Probe (SSI-100/206 Fison), оснащенном монохроматическим микрофокусным Al-источником рентгеновского излучения, 30°-й приемной линзой, гемисферическим анализатором и позиционно-чувствительным детектором. Детальная инструкция к XPS-анализу приведена в работе [20].

V⁴⁺-содержащие прекурсоры синтезировали из VOCl₂. Хлорид ванадила готовили растворением 40 г V₂O₅ в 500 мл 37 % HCl при интенсивном перемешивании при 100 °С в колбе с обратным холодильником. Завершение реакции восстановления

V⁵⁺ в V⁴⁺ обычно происходило в течение 30 мин.

Окислительный аммонолиз пропана на гетерогенных катализаторах проводили в U-образном кварцевом реакторе при атмосферном давлении. Для уменьшения влияния диффузионных явлений на кинетику процесса катализаторы перед опытами мололи и просеивали через сито (отбиралась фракция с размером зерен 0.1—0.2 мм). Реакцию проводили при температурах 400—600 °С с температурным шагом 50 °С. Анализ органических продуктов аммонолиза осуществляли газо-хроматографически на хроматографе Packard 5890 Series II, оборудованном пламенно-ионизационным детектором и колонкой Altech (60 м×0.32 мм) с нанесенной фазой RSL 160. Неорганические компоненты реакционной смеси анализировали детектором по теплопроводности, установленном на том же приборе.

Экспериментальные данные, касающиеся характеристик приготовленных гетерогенных прекурсоров и катализаторов, приведены в табл. 1—3 и на рис. 1—3. Во всех образцах суммарное соотношение ионов металлов к фосфору было постоянным и равным 0.9—1.0.

Одним из основных параметров, влияющим на активность катализаторов, принято считать удельную площадь поверхности S_{уд}. На ее значение в прекурсорах и их нитридных производных влияла природа катионов металлов, соотношение ионов в об-

Т а б л и ц а 1

Влияние элементного состава прекурсоров, температуры их прокаливания (t_{пр}) и метода приготовления на BETS

Соотношение ионов Mn ²⁺ /La ³⁺ /Co ²⁺ /Fe ³⁺	t _{пр} , °С	BETS, м ² ·г ⁻¹	
		ЛК	СГ
1/0/0/0	300	77	243
1/0/0/0	400	40	—
0/1/0/0	300	244	304
0/1/0/0	500	124	—
1/1/0/0	300	139	253
0/0/1/0	300	129	230
0/0/0/1	300	29	—
0/0/1/1	300	40	—
0/1/1/1	300	95	—
0/1/1/1	500	61	—
1/0/1/0	400	48	—
1/1/1/0	300	83	—
2/1/0/0	300	—	318
0/1/0/1	400	—	389
0/4/0/1	300	—	383
0/2/0/1	300	—	387

Т а б л и ц а 2

Удельные кислотность ($AC_{уд}$) (количество хемосорбированного NH_3), площадь поверхности ($S_{уд}$) и общее количество азота ($N_{общ}$) в образцах прекурсоров и нитрированных катализаторов*, приготовленных по ЛК- (прекурсоры прокаливали при 400 °С) и СГ-методам

Соотношение Fe/La/V	$AC_{уд}, \text{ ммоль NH}_3 \cdot \text{г}^{-1}$		$S_{уд}, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$		$N_{общ}$
	Прекур- сор	Катали- затор	Прекур- сор	Катали- затор	
ЛК-метод					
0.3/1/0	230.2	139.5	117.2	76.4	0.84
0.5/1/0	346.8	227.3	129.0	88.0	1.80
1.1/1/0	215.0	72.2	93.0	55.3	1.50
2.2/1/0	213.3	98.3	65.8	37.0	1.10
4.3/1/0	197.0	41.6	51.0	19.3	1.25
1/0/0	307.8	18.0	32.0	11.7	2.00
1/1/2	26.8	21.0	1.1	1.30	1.05
1/1/0.5	282.5	186.3	107.4	54.4	1.02
1/1/0.3	296.3	121.3	95.8	65.3	2.03
1/1/2**	392.4	51.5	1.0	1.6	5.90
1/1/0.5**	355.1	122.1	100.0	50.0	4.70
1/1/0.3**	448.4	162.3	104.8	55.0	3.00
СГ-метод					
1/1/1.1	409.3	167.6	294.5	115.9	0.6
1/1/2.2	334.2	184.5	264.7	173.3	0.75
1/1/4.4	481.2	458.3	265.3	144.8	0.85

* Условия нитрирования: продувка образцов аммиаком в течение 5 ч при 550 °С; ** прекурсоры прокаливали при 300 °С.

разцах, метод приготовления и температура прокаливания (табл. 1–3). При одинаковых условиях приготовления и элементном составе образцы, полученные по СГ-методу, всегда обладали более высо-

кой (в 1.5–3 раза) удельной площадью поверхности по сравнению с полученными по ЛК-методу (табл. 1,2). Наименьшей $S_{уд}$ характеризовались образцы с максимальным относительным содержанием ионов железа (III). Еще более уменьшалась поверхность как прекурсоров, так и катализаторов, приготовленных по ЛК-методу, содержащих $\geq 50\%$ ионов ванадия. В то же время влияние на данный параметр ионов Mn^{2+} и Co^{2+} в составе мультикомпонентных прекурсоров было выражено не столь отчетливо.

В прекурсорах, приготовленных по СГ-методу (табл. 1,2), $S_{уд}$ практически не зависела от элементного состава образцов вследствие внедрения ионов в пространственную полимерную сетку, образованную звеньями $M-O-M$.

Следующей важной характеристикой, определяющей перспективность использования катализатора в аммонолизе пропана, наряду с $S_{уд}$ являлась удельная кислотность $AC_{уд}$. Данный параметр, как следует из табл. 2, в отличие от $S_{уд}$ чувствителен к элементному составу и соотношению катионов в образцах, приготовленных как по ЛК-, так и по СГ-методу. С $AC_{уд}$ хорошо коррелирует такой важный параметр, определяющий активность нитрированного катализатора, как содержание в нем общего азота, $N_{общ}$. За редкими исключениями (опыты 7, 12, 13 (табл. 2)) $N_{общ}$ возрастает с ростом $AC_{уд}$ прекурсоров. Величина $N_{общ}$ также обратно пропорциональна температуре, при которой происходило прокаливание прекурсоров. Объяснением обнаруженной закономерности служит то, что поверхность прекурсоров, прокаленных при более низкой темпе-

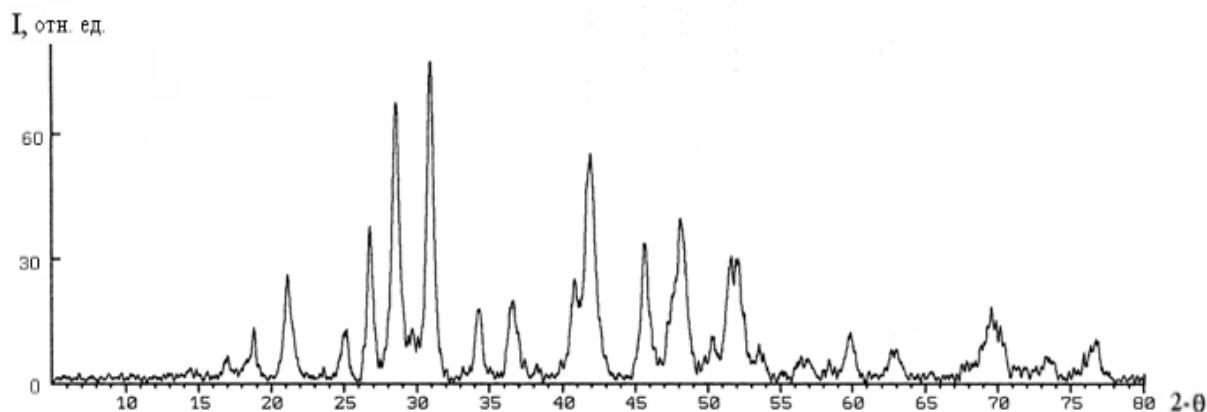


Рис. 1. Спектр XRD La—Р-оксида, прокаленного при 500 °С (1 — отвечает фазе $LaPO_4$).

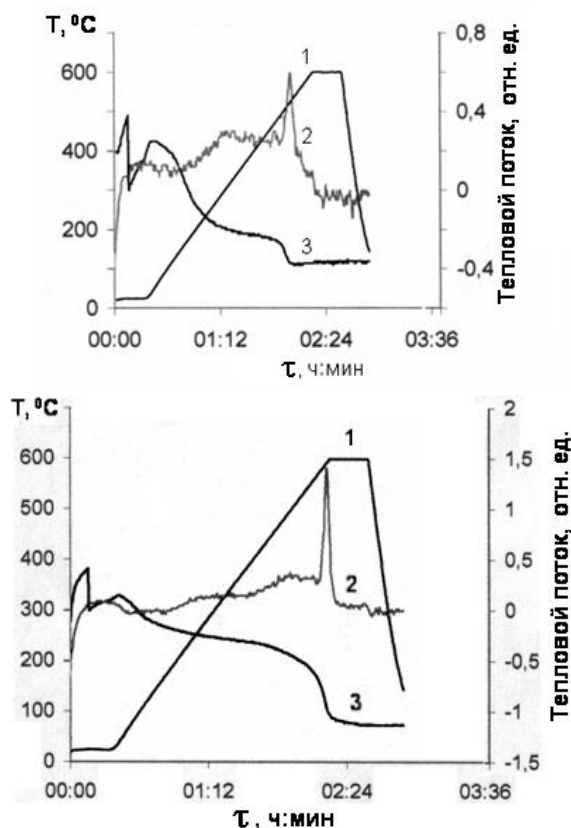


Рис. 2. ТГ—ДТА-анализ La-P- (а) и Fe-La-P-оксида (б) (температура прокаливания образцов 400 °С): 1 — температура; 2 — тепловой поток; 3 — потеря массы.

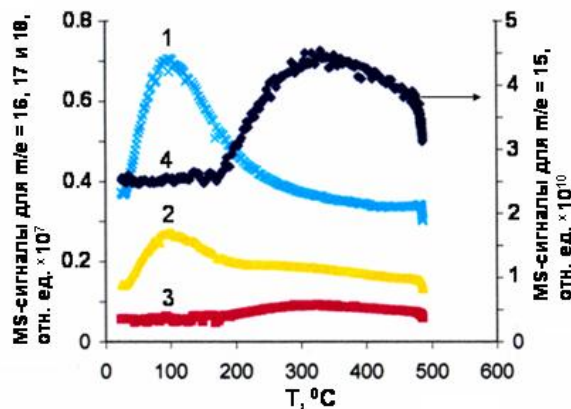


Рис. 3. TPD—MS-анализ Fe-La-P-оксинитридного катализатора: 1 — H₂O; 2 — NH₃; 3 — -NH₂; 4 — =NH-частицы. Скорость подъема температуры 10 °С·мин⁻¹.

ратуре, содержит больше центров для хемосорбции аммиака. Исходя из данных, полученных с помощью TPD-MS (рис. 3), можно утверждать, что уже к началу процесса аммонолиза (400 °С) поверхность катализатора практически свободна от ад-

сорбированной воды и аммиака, а содержит лишь -NH₂- и =NH-частицы. Это заключение согласуется с результатами работы [21].

Прокаливание и нитрирование прекурсоров приводит не только к инкорпорации различных форм азота в матрицу образца, но и к изменению процентного соотношения элементов на их поверхности. Базируясь на данных метода рентгеновского фотоэлектронного рассеяния (XPS) (табл. 3), для всех прекурсоров после прокаливания молярное относительное содержание La³⁺ по сравнению с непрокаленными образцами увеличивается. Это означает, что на протяжении термической обработки в среде воздуха ионы лантана мигрируют из массы образца к его поверхности. Подобная тенденция обнаружена также и для фосфора в образцах прекурсоров, с относительным содержанием ванадия ≥ 0.5. В нитрированных катализаторах, в отличие от соответствующих прекурсоров, поверхностная концентрация фосфора проходит через максимум при относительном содержании ванадия приблизительно 0.5.

Приготовленные металлофосфооксидные прекурсоры и металлофосфо-оксинитридные катализаторы подвергались рентгено-дифракционному анализу (XRD). Было установлено, что все испытанные образцы, прокаленные на воздухе при ≤ 400 °С, имели аморфную структуру. Следует отметить, что скорость кристаллизации образцов зависела от реакционной атмосферы. В процессе нитрирования (550 °С, атмосфера NH₃) кристаллизация контактов не наблюдалась вплоть до содержания лантана (III) в них ≥ 50 % моль. В то же время в атмосфере, содержащей кислород, кристаллизация заканчивалась до 500 °С (рис. 2, а, б). (Присутствие в образцах, помимо лантана, ионов других металлов повышало этот порог на 50 °С). Следовательно, аммиак препятствует образованию и росту кристаллов, в то время как кислород провоцирует данный процесс. Объяснить обнаруженный факт можно тем, что в восстановительной атмосфере все рвущиеся М-Р-О-связи немедленно атакуются NH₃ с образованием воды и внедрением -NH₂ или =NH частиц в образовавшийся катион-радикал. В окислительной атмосфере бирадикал кислорода, присоединяясь к катион-радикалу, способствует формированию компактной пространственно-организованной кристаллической структуры оксида.

Основываясь на приведенных выше экспериментальных данных по S_{уд}, АС_{уд} и N_{общ} синтезированных катализаторов, а также на их интенсивной окраске, что, согласно [22], должно благо-

Т а б л и ц а 3

Результаты XPS-анализа некоторых синтезированных металлофосфооксидов и их нитрированных производных *

R _p Fe/La/V/P	Содержание элементов в образцах согласно XPS-анализу, %										
	Перед нитрированием					После нитрирования					
	Fe	La	V	P	R ₃	Fe	La	V	P	N _{общ} /N _{XPS}	R ₃
1/1/0/2	4.74	11.17	0	10.14	1/2.4/0/2.2	3.97	5.16	0	14.70	1.50/3.97	1/1.3/0/3.7
1/1/0.5/2.5	2.96	7.35	1.66	10.68	1/2.5/0.6/3.6	2.22	3.88	1.23	13.3	4.70/8.18	1/1.7/0.6/6.0
1/1/2/4	0.24	0.46	0.72	3.10	1/2.0/3.0/13.0	0.42	0.77	1.02	4.59	5.90/15.18	1/1.8/2.4/10.9
1/1/1/10	0.45	1.13	2.97	15.00	1/2.5/6.6/33	0.44	1.07	3.10	14.23	0.85/0.90	1/2.4/7.0/32

* Условия синтеза катализаторов: прокаливание прекурсоров при 300 °C/20 ч; нитрирование прекурсоров при 550 °C/5 ч; R_p и R₃ — соответственно рассчитанное и экспериментальное (согласно XPS-анализу) соотношение атомов элементов.

Т а б л и ц а 4

Конверсия пропана (C, %), селективность по АКН (S_{АКН}, %), ацетонитрилу (S_{АЦН}, %), пропену (S_{пропен}, %) и углекислому газу (S_{CO₂}, %) при аммонолизе пропана на нитрированных катализаторах (соотношение O₂/NH₃/C₃H₈/N₂ = 1/1/1/4)

Параметр	T, °C	Соотношение элементов в образцах прекурсоров до прокаливания						
		Fe/La/P 1/1/2	Fe/La/P 1/2/3	Fe/La/P 2/1/3	Mn/Co/La/P 1/1/2/3	Mn/Al/P 1/4/5	Fe/La/V/P 1/1/0.5/2.5	^{a,b} Fe/La/P 1/1/2
C, %	500	8.2	19.4	5.9	7.8	3.6	16.1	8.0
	550	20.7	22.3	13.7	22.3	10.4	19.6	28.4
	600	45.8	42.5	41.2	33.6	35.3	28.2 ^b	81.5
S _{АКН} , %	500	24.4	17.6	25.0	40.0	Следы	24.5	Следы
	550	22.6	23.8	31.5	28.4	Следы	31.6	12.1
	600	28.1	26.3	29.5	20.0	8.7	29.1 ^b	10.2
S _{АЦН} , %	500	Следы	0	Следы	58.8	Следы	Следы	Следы
	550	Следы	Следы	Следы	24.0	Следы	Следы	Следы
	600	≤0.5	≤0.1	≤0.1	10.5	≤0.1	≤0.1 ^b	≤0.1
S _{пропен} , %	500	2.0	1.1	2.4	Следы	Следы	18.4	26.4
	550	4.5	2.8	6.3	6.9	13.0	17.5	8.6
	600	21.0	19.4	18.8	19.8	32.3	14.5 ^b	5.2
S _{CO₂} , %	500	≤0.1	41.6	Следы	≤0.1	Следы	9.4	≤0.1
	550	33.1	36.5	≤0.1	6.4	Следы	28.0	90.0
	600	5.8	9.9	4.2	8.2	≤0.1	49.3 ^b	92.0

^a Искусственная смесь: 20 % O₂ + 80 % He; ^b T = 575 °C; ^b соотношение O₂/NH₃/C₃H₈/N₂ = 2/1/1/3.

приятствовать максимальной каталитической активности, для тестирования в реакции аммонолиза пропана мы выбрали фосфооксинитридные мультикомпонентные катализаторы, содержащие катионы Mn, Fe, Co La и V.

Основные параметры, иллюстрирующие закономерности протекания данного процесса (селек-

тивность и конверсия), приведены в табл. 4 и рис. 4. Как следует из этих данных, конверсия C₃H₈ и селективность по АКН меняются в зависимости от используемого катализатора и температуры процесса. Наивысшую селективность и активность проявили трехкомпонентные нитрированные катализаторы, содержащие Fe, La и V. Наиболее актив-

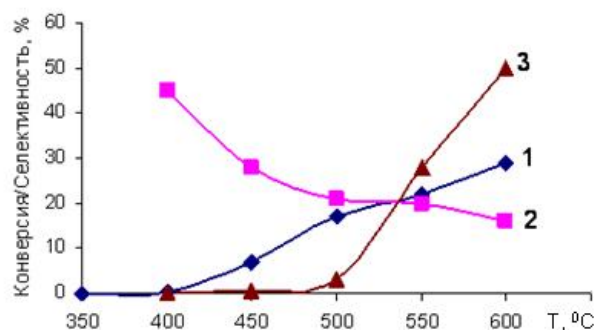


Рис. 4. Зависимость конверсии C_3H_8 (1), селективности по АКН (2) и CO_x (3) от температуры процесса аммонолиза для Fe–La–P-оксинитрида (Fe/La/V/P = 1/1/0.5/2.5, газ-окислитель — искусственная смесь 20 % O_2 в He).

ные и селективные катализаторы характеризовались посредственными значениями $AC_{уд}$ и относительно высокими $S_{уд}$. Выходу целевого АКН также способствовала большая плотность покрытия поверхности катализатора азотсодержащими частицами (высокие значения $N_{общ}$). Для катализаторов, содержащих указанные катионы, образование ацетонитрила (АЦН) (продукт термодеструкции акрилонитрила) не было зафиксировано до температуры 600 °C. В связи с этим увеличение выхода CO_x при практически полном отсутствии акрилонитрила в газах реакции при повышении темпе-

ратуры процесса можно объяснить образованием оксидов углерода непосредственно из первичных промежуточных частиц [X] или за счет быстрого распада АКН при высоких температурах.

На бинарных катализаторах, состоящих из ионов Fe+La и, особенно, Mn+La, выходы целевого АКН были заметно ниже, чем на трехкомпонентных, состоящих из Mn+Co+La или Fe+La+V. Данное отличие наиболее отчетливо проявлялось при относительно низких температурах проведения процесса (табл. 4). На конверсию и селективность влияет также соотношение катионов в катализаторе. Например, уменьшая в два раза соотношение Fe/La, можно увеличить конверсию углеводорода в 2.5—3 раза при почти неизменной селективности (табл. 4).

Все нитрированные катализаторы имели аморфную структуру, однако в процессе аммонолиза те из них, которые содержали La^{3+} , начинали кристаллизоваться приблизительно при 550 °C. Для тройных Fe–La–V-оксинитридных катализаторов (рис. 5) XRD-анализ показал присутствие четырех различных кристаллических фаз — $LaPO_4$ (1), $FePO_4$ (2), V_2N (3) и $La_8V_{17}O_{17}$ (4). Интенсивность сигналов, приписанных указанным фазам, зависит от температуры, при которой катализаторы были экспонированы реакционной смесью (например, образцы AP40 и AP41 при 500 и 575 °C соответственно).

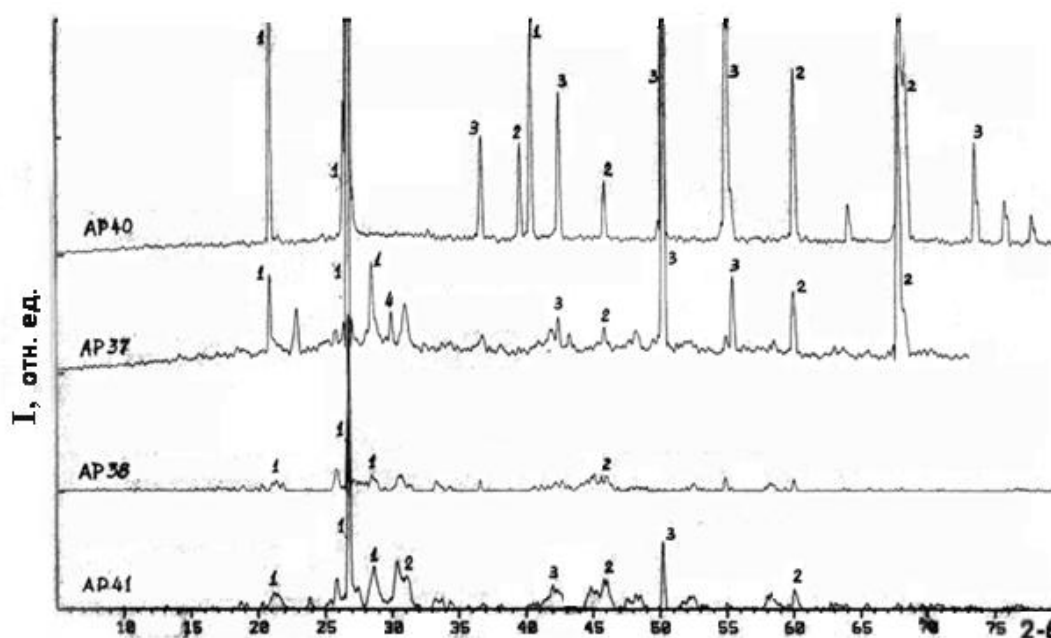


Рис. 5. Спектры XRD образцов оксинитридных катализаторов после аммонолиза: 1 — $LaPO_4$; 2 — $FePO_4$; 3 — V_2N ; 4 — $La_8V_{17}O_{17}$. Газ-окислитель — 20 % O_2 в He; AP41 — Fe/La/V/P = 1/1/0.5/2.5 (575 °C, прекурсор прокален при 400 °C); AP40 — Fe/La/V/P = 1/1/0.5/2.5 (500 °C, прекурсор прокален при 400 °C); AP38 — Fe/La/V/P = 1/1/2/4 (600 °C, прекурсор прокален при 300 °C); AP37 — Fe/La/V/P = 1/1/2/4 (600 °C, прекурсор прокален при 400 °C).

Уменьшение мольного соотношения Fe/La ведет к образованию значительно большего количества кристаллической фазы — образцы AP45 (Fe/La = 2/1) и AP44 (Fe/La = 0.5/1). Также изменение в составе окислительной смеси (замена O₂/N₂ на O₂/He) способствует быстрой кристаллизации катализаторов в процессе аммонолиза (образцы AP44 и AP24).

При установлении механизма реакций, протекающих на поверхности нитрированного катализатора в процессе аммонолиза, зафиксировано (рис. 6) небольшое смещение характеристической энергии связи N1s (от 398.9 эВ до аммонолиза и до 401.0 эВ после аммонолиза) в спектрах XPS. Такое смещение служит индикатором про-

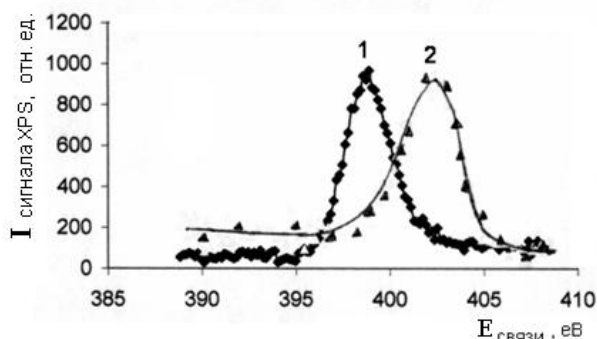
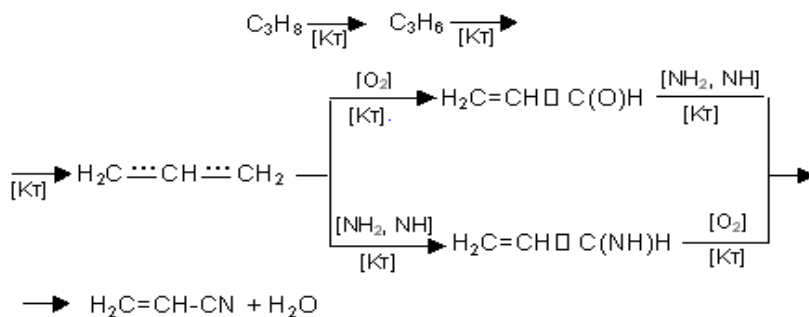


Рис. 6. Энергии связи N1s для Fe–La–V–P-оксинитридных катализаторов до (1) и после (2) аммонолиза.

текания процесса взаимозаменяемости N-содержащих частиц различной природы, находящихся на поверхности катализатора. Сопоставив обнаруженный факт с данными, полученными с помощью метода TPD-MS (рис. 3), мы пришли к выводу, что наблюдаемое смещение в энергии N1s-пиков объясняется существованием на поверхности катализатора трех сортов азотсодержащих частиц — адсорбированных NH₃, а также структурных –NH₂ и =NH, относительное содержание которых зависит от температуры.

Таким образом, ключевые стадии аммонолиза на синтезированных катализаторах, согласно полученным опытным данным, в целом совпадают с предложенными в [22] и могут быть описаны приведенной далее схемой.

В заключение отметим, что синтезированные мультикомпонентные оксинитриды на основе V, Fe, Co, La являются перспективными катализаторами процесса аммонолиза пропана в акрилонитрил; активный катализатор должен обладать



достаточно большой удельной поверхностью ($S_{\text{уд}} \geq 50 \text{ м}^2/\text{г}$), содержать как кислотные (удельная кислотность 100—200 ммоль NH₃/г), так и основные (содержание азота 1—4 %) центры; температура прокалывания и нитрирования образцов опосредованно (через $S_{\text{уд}}$, $AC_{\text{уд}}$ и $N_{\text{общ}}$) влияет на каталитическую активность; в реакции аммонолиза принимают участие как свободные (NH₃), так и связанные (–NH₂, =NH) частицы.

Экспериментальная часть исследования была выполнена А. Покуцей под руководством профессора П. Гранжа в Католическом университете Нового Лувена (Бельгия) при поддержке стипендии научного отдела НАТО.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано та проаналізовано нові металофосфооксинітриди на основі Mn, Fe, Co, La і V, перспективні для подальшого використання в якості катализаторів окислювального амонілізу легких насичених вуглеводнів. Вдосконалено методики отримання вказаних катализаторів по цитринно-кислотному та соль-гель методу. Синтезовані катализатори продемонстрували помітну активність та селективність у каталітичних тестах по парофазному окислювальному амонілізу пропану до акрилонітрилу. Встановлено основні характеристики катализатора, від яких залежить його активність та селективність. Запропоновано механізм активації аміаку на поверхні гетерогенного катализатора.

SUMMARY. New metal-phosphooxynitrides based on Mn, Fe, Co, La and V ions that are perspective for using as catalysts of light alkanes ammoxidation have been synthesized and analyzed. The improved citric-acid and sol-gel methods for obtaining of such sort of catalysts have been elaborated. Synthesized catalysts displayed the noticeable activity and selectivity in catalytic tests by vapour-phase oxidative ammonolysis of propane into acrylonitrile. The base characteristics by which catalyst activity and selectivity are depended have been established. The putative mechanism of ammonium activation on the surface of heterogeneous catalyst has been suggested.

1. Eissen M., Metzger J., Schmidt E., Schneidewind U. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. -2002. -41. -P. 414—436.

2. Grasselli R.K. // AAAS Ann. Meeting, San Francisco, January 4–9, 1980. -P. 135.
3. Veatch F., Callahan J., Idol J. et al. // Chem. Eng. Progr. -1960. -56. -P. 65–77.
4. Townsend P. // Appl. Polym. Symp. -1974. -25. -P. 311–323.
5. Kolchin I.K. // Russ. Chem. Rev. -1974. -43, № 6. -P. 475–487.
6. Grasselli J.D., Burrington J.D. // Adv. Catal. -1981. -30. -P. 133–163.
7. Cassidy T.J., Polastray M., Trifiro F. // J. Catal. -1997. -172. -P. 55–67.
8. Centi G., Perathoner V., Trifiro F. // Appl. Catal. A: General. -1997. -157. -P. 143–172.
9. Asakura K., Nakatani K., Kubota T. et al. // J. Catal. -2000. -194. -P. 309–317.
10. Massinon A., Odrizola J., Bastians P. et al. // Appl. Catal. -1996. -A137. -P. 9–18.
11. Massinon V., Geuguen E., Conanes R. et al. // Stud. Surf. Sci. Catal. -1996. -A101. -P. 77–89.
12. Hattori H. // Stud. Surf. Sci. Catal. / Ed. M. Guisnet. -Amsterdam: Elsevier, 1993. -Vol. 78. -P. 35–49.
13. Sheldon R.A. Aspects of Homogeneous Catalysis / Ed. R. Ugo, D. Reidel. -Dordrecht: Publishing Company, 1981. -Vol. 4.
14. Grasselli R.K., Burrington J.D. // Adv. Catal. -1981. -30. -P. 133–163.
15. Fripiat N., Cellier C., Grange P. // J. Catal. -2000. -190. -P. 406–418.
16. Peltier V., Conanes R., Marchand R. // Mater. Sci. Eng. -1997. -B47. -P. 1–15.
17. Swaddle T.W. Inorganic Chemistry. -London: Acad. Press, 1997.
18. Oyama S.T., Schlatter J.C., Metcalfe J.E. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. -1988. -27. -P. 1639–1653.
19. Guyader J., Grekov F., Marchand R. et al. // Rev. Chim. Miner. -1978. -15. -P. 431–446.
20. Wiame H., Bois L., L'Haridon P. et al. // Solid State Ionic. -1997. -101–103. -P. 755–768.
21. Wells A.F. Structural Inorganic Chemistry. -Oxford: Clarendon Press, 1984.
22. Рогинский С.З. Гетерогенный катализ. -М.: Химия, 1979.

Отделение физикохимии горючих ископаемых
Института физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Львов
Католический университет Нового Лувена, Бельгия

Поступила 11.04.2007

УДК 541.183.12+546.273+546.831.4-36

Ю.С. Дзязько, М.В. Чайкина

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ АПАТИТОВ

Проанализированы спектры импеданса и адмиттанса механически активированных мультикомпонентных материалов состава франколита, на основании полученных результатов рассчитаны частотные зависимости комплексных величин диэлектрической проницаемости и электрического модуля. Установлено, что время дипольной релаксации ниже величины $1.57 \cdot 10^{-7}$ с. Моделированием диаграмм Найквиста получены значения, соответствующие проводимости на постоянном токе и проводимости межзеренных границ. Показано, что при хранении механически активированных смесей происходит изменение их состава и структуры, в частности, агрегация наночастиц.

Изоморфные разновидности апатита, общую формулу которого можно представить в виде $\text{Me}_{10}(\text{RO}_4)_6\text{X}_2$, играют важную роль в жизни человека. В органической природе широко распространен гидроксилapatит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, являющийся минеральной частью костной ткани человека и животных. Синтетический гидроксилapatит широко используется в травматологии и ортопедии в качестве материала для биокерамики и покрытий имплантатов для более быстрой их интеграции с костной тканью [1, 2]. Главным источником

промышленного получения фосфора являются природные осадочные руды, представленные, в частности, франколитом $\text{Ca}_{10-x-y}\text{Na}_x\text{Mg}_y(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)_z(\text{F}, \text{OH})_{0.4z}\text{F}_2$, значительная роль в генезисе которого отводится морским организмам [3]. Состав этого минерала стал объектом наших исследований как модель механо-химических процессов синтеза сложного соединения в многокомпонентной системе.

Преимуществом механохимического синтеза, по сравнению с традиционными методами — растворным и керамическим, является возможность бы-

строого получения готового наноразмерного продукта в кристаллическом состоянии. Ранее [4] исследовались взаимодействия в шестикомпонентной реакционной смеси, включающей $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaO , CaF_2 , CaCO_3 , Na_2CO_3 и MgO . Было отмечено, что в первую минуту активации взаимодействие происходит между $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и CaO с образованием двузамещенного фосфата кальция CaHPO_4 , при этом остальные исходные соединения остаются в кристаллическом состоянии. Выявлено, что в процессе длительного хранения образцов, активированных в течение 1 мин, продолжается взаимодействие компонентов смеси, и при комнатной температуре происходит синтез сложного соединения — франколита, то есть механически активированная система на протяжении некоторого периода трансформируется.

Апатитовые материалы, полученные таким образом, могут рассматриваться как наноструктурированные, поскольку средний размер структурообразующих частиц находится в интервале 30 [5] — 50 [6] нм. К эффективным методам исследования наноматериалов следует отнести метод импедансной спектроскопии, позволяющий разделять вклады проводимости объема материала и межзеренных границ [7]. Очевидно, что в случае наноматериалов проводимость межзеренных контактов определяется, в основном, границами структурообразующих частиц, что позволяет диагностировать морфологию поверхности. Изменение последней в процессе синтеза апатитовых наноматериалов из механически активированной сложной смеси позволяет предположить эффективность импедансной спектроскопии для исследования трансформации механически активированных смесей.

Механохимический синтез проводился из твер-

дофазных исходных веществ — $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaO , CaF_2 , CaCO_3 , Na_2CO_3 , MgO квалификации ч.д.а. Смесь компонентов в соотношении 2.5 : 5.02 : 1.25 : 0.87 : 0.13 : 0.1 активировали в планетарной мельнице АГО-2, с двумя охлаждаемыми водой стальными барабанами емкостью 150 мл при скорости их вращения 850 об/мин, что эквивалентно 40g, где g — ускорение силы тяжести. Мелющими телами служили стальные шары диаметром 8 мм весом 200 г, навески исходных веществ составляли 10 г. Полученные образцы хранили при различных условиях определенное время. Время активации и хранения для различных образцов указано в табл. 1. Представляло интерес изучение состояния промежуточных фаз в "законсервированном" образце (1), в сравнении с хранившимся только 1 мес (3), до активации (4) и образцом (2), где в процессе активации уже образовался франколит.

Механохимически синтезированные образцы (сразу после активации и в процессе хранения) исследовались методом рентгенофазового анализа (РФА) на приборе DRON-3 с CuK_α -излучением и Ni-фильтром. Образцы в виде таблеток с прокаленным КВг изучали методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) на приборе Specord-75, термический и гравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе Q-1500D. Микрофотография частиц была получена при помощи просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010. Суспензию образца в этиловом спирте предварительно напыляли на угольную перфорированную подложку.

Мелкодисперсные образцы спрессовывали в таблетки (диаметр 10 мм, толщина 1—2 мм) при давлении 70 МПа, на поверхность таблеток наносили серебряную пасту. Для измерений использовали двухэлектродную ячейку с блокирующими пла-

Т а б л и ц а 1

Характеристика образцов

Образец	Химический состав реакционной смеси и характеристика образцов после обработки и хранения по данным РФА, ИКС и ТГА	Условия получения и хранения образцов
1	$\text{CaHPO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{CaF}_2 + \text{CaCO}_3 + (\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MgO}) + \text{H}_2\text{O} + \text{промежуточные фазы}$	Механическая активация 1 мин, хранение 1 год в эксикаторе над CaCl_2
2	$\text{Ca}_{9.64}\text{Na}_{0.26}\text{Mg}_{0.1}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3(\text{OH})_{0.24}\text{F}_{2.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Механическая активация 20 мин, хранение 1 год в эксикаторе над CaCl_2
3	$\text{CaHPO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{CaF}_2 + \text{CaCO}_3 + (\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MgO}) + \text{H}_2\text{O}$	Механическая активация 1 мин, хранение 1 мес на воздухе
4	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{CaF}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MgO}$	Без активации, хранение 1 мес на воздухе

тиновыми электродами. Измерения осуществляли в интервале частот 10^{-2} — 10^6 Гц при помощи импедансной системы Autolab с использованием программы FRA при 298 К и относительной влажности 50 %.

Действительную (σ') и мнимую (σ'') составляющие комплексной электрической проводимости рассчитывали из спектров адмиттанса:

$$\sigma' = Y' \frac{l}{S}; \quad (1)$$

$$\sigma'' = Y'' \frac{l}{S}, \quad (2)$$

где Y' и Y'' — действительная и мнимая составляющие адмиттанса; l — толщина таблетки; S — эффективная площадь электродов.

На основании полученных результатов определяли диэлектрическую проницаемость (ϵ') и диэлектрические потери (ϵ''):

$$\epsilon' = \frac{\sigma'}{2\pi f \epsilon_0}; \quad (3)$$

$$\epsilon'' = \frac{\sigma''}{2\pi f \epsilon_0}, \quad (4)$$

здесь f — частота, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума.

Тангенс угла диэлектрических потерь ($\tan \phi$) рассчитывали по формуле:

$$\tan \phi = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{Y''}{Y'}, \quad (5)$$

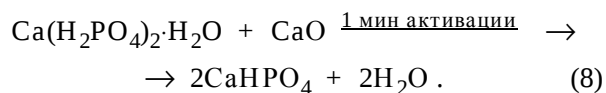
а действительную (M') и мнимую (M'') составляющие комплексного электрического модуля по уравнениям:

$$M' = \frac{\epsilon'}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2}; \quad (6)$$

$$M'' = \frac{\epsilon''}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2}. \quad (7)$$

Значения параметров, входящих в состав эквивалентной схемы, определяли компьютерным моделированием при помощи программы ZView2.

Согласно данным рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии образцов 1 и 3, сразу после механической активации в течение 1 мин частичное взаимодействие происходило между $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и CaO с образованием двузамещенного фосфата кальция по реакции:

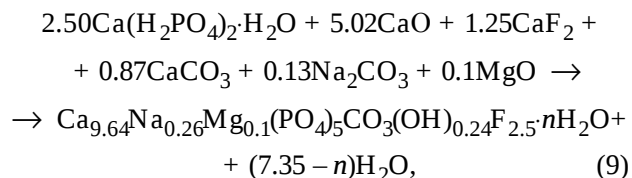


Методом ИК-спектроскопии установлено также, что исходный CaO при механической активации гидратируется и превращается в $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Кроме того, по данным ИК-спектров идентифицирована слабосвязанная вода, выделившаяся в ходе взаимодействия компонентов.

Данные термогравиметрического анализа образца 1 показали, что общее содержание потерь в смеси, активированной 1 мин после хранения в течение года (образец 1), составляет 14 %. Слабосвязанная вода удалялась в интервале 373—473 К, и составила 3.5 %. Непрореагировавший $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ теряет воду при 381 К и начинает разлагаться при 476 К. Кислые фосфатные группы при температуре, превышающей 773 К, превращаются в пирофосфатные и далее снова гидролизуются. Присутствующие в смеси карбонаты начинают разлагаться при температуре выше 973 К.

В процессе механической активации реакционной смеси в течение 20 мин образуется франколит согласно реакции:



где n — целое либо дробное число. Образование франколита идентифицировалось рентгенофазовым анализом и данными ИК-спектроскопии. Присутствие исходных соединений или других фаз не обнаружено. В механохимически синтезированном франколите содержится также небольшое количество слабосвязанной воды, количество которой по данным термогравиметрического анализа составляет 3.9 %. Потеря слабосвязанной воды начинается при нагревании образца до 373 К. Остальная часть воды (7.7 %) удаляется из образца по мере повышения температуры (до 1173 К) и совершенствования кристаллической структуры.

Данные импедансной спектроскопии представлены на рис. 1—3. Рис. 1 иллюстрирует частотные зависимости действительной и мнимой составляющих проводимости, представленные в билогарифмических координатах. Для образцов 3 и 4 кривые $\sigma' - f$ расположены близко друг к другу и имеют аналогичный вид. Данные зависимости демонстрируют плато (10^{-2} —1 Гц) и подъем при $f > 1$ Гц. В то же время $\log \sigma''$ практически линейно возрастает с $\log f$ на всем интервале частот. Для образцов 1 и 2 зависимости $\sigma' - f$ существенно различаются. Так, в случае образца 1, активированного 1 мин, данная кривая характеризуется перегибом при ≈ 10 Гц, а зависимость $\sigma'' - f$ — перегибом при

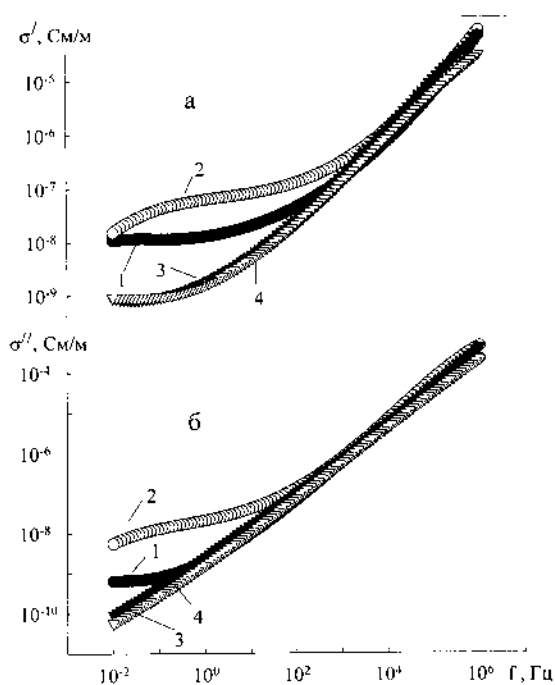
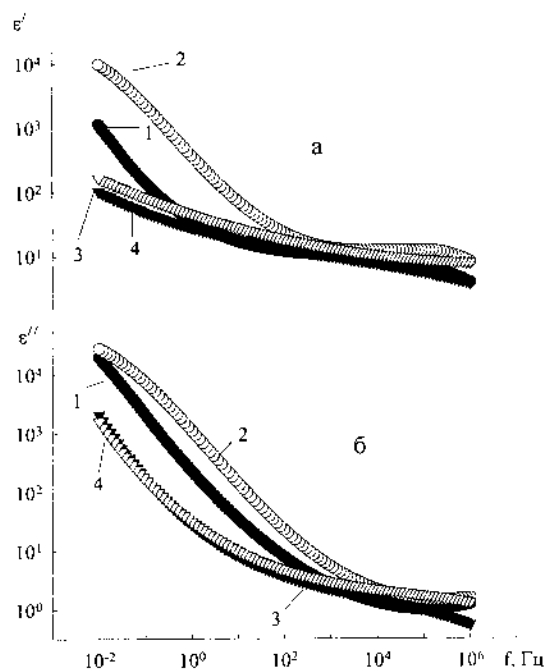


Рис. 1. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) составляющих комплексной электрической проводимости. Здесь и на рис. 2, 3 нумерация кривых приведена в соответствии с табл. 1.

Рис. 2. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и диэлектрических потерь (б).



10^{-1} Гц. Для образца 2, активированного 20 мин, на кривой $\sigma' - f$ наблюдаются два перегиба — при 10^{-1} и 10^2 Гц. В то же время на кривой $\sigma'' - f$ заметен слабо выраженный максимум в диапазоне $\approx 10^{-2} - 10^1$ Гц.

Для образцов 1 и 2, выдержанных 1 год, на частотных зависимостях диэлектрической проницаемости наблюдаются 3 участка: резкое уменьшение ϵ' с частотой, плато и последующее уменьшение в высокочастотной области. Величины ϵ'' уменьшаются в диапазоне $10^{-2} - 10^5$ Гц и возрастают с последующим увеличением частоты. Кроме того, для образца, активированного 20 мин, при $10^{-2} - 10^{-1}$ Гц заметна тенденция к стабилизации ϵ' и ϵ'' в низкочастотной области. Для образцов 3 и 4 на кривых $\epsilon' - f$ (рис. 2) можно выделить 2 участка: уменьшение диэлектрической проницаемости с частотой ($10^{-2} - 10^5$ Гц) и область стабилизации ($f > 10^5$ Гц). При этом величины ϵ'' резко ($10^{-2} - 10^2$ Гц) и медленно (10^2 Гц) уменьшаются с возрастанием частоты.

Рис. 3, а иллюстрирует частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь. Для образцов, хранившихся 1 год, на кривых заметны максимумы в низкочастотной области и резкий подъем в диапазоне $10^5 - 10^6$ Гц. Следует особо подчеркнуть, что в данном интервале зависимость $\tan \delta$ для образца, активированного 20 мин, смещена в

область высоких частот по сравнению с аналогичной зависимостью для образца, активированного 1 мин. В случае образцов 3 и 4 на кривых наблюдаются слабо выраженные максимумы в высокочастотной области.

На рис. 3, б, в приведены частотные зависимости действительной и мнимой составляющих комплексного электрического модуля. Для образцов 1 и 2, хранившихся 1 год, зависимости $M' - f$ демонстрируют два перегиба: при 10^1 и 10^4 Гц (время активации — 1 мин), а также при 10^2 и 10^5 Гц (20 мин). На кривых $M'' - f$ наблюдается максимум при $\approx 10^1$ (1 мин) и 10^2 (20 мин) Гц. Помимо этого, для образца 2, активированного 20 мин, при $10^{-2} - 10^{-1}$ Гц прослеживается тенденция к стабилизации M' и M'' с уменьшением частоты.

В случае образцов 3 и 4 на кривых $M' - f$ наблюдаются перегибы при 1 Гц. Зависимости $M'' - f$ демонстрируют слабо выраженные максимумы при $10^{-1} - 10$ Гц. Для образца 4 в области $10^4 - 10^6$ Гц на кривых $M'' - f$ заметен максимум, а для образца 3, активированного 1 мин, прослеживается тенденция к его образованию.

Результаты, представленные на рис. 1—3, позволяют выделить области частот, где проявляется влияние объема материала (ОМ), межзеренных границ (МЗ) и поляризации границ электрод—

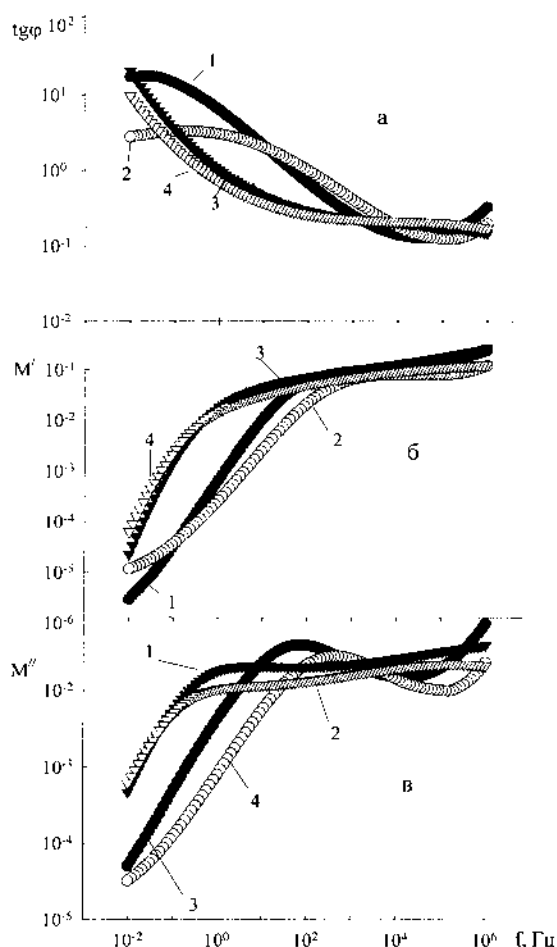


Рис. 3. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (а), действительной (б) и мнимой (в) составляющих комплексного электрического модуля.

твердый электролит (ПГ). Так, например, в случае образцов 3 и 4 область влияния ОМ располагается, очевидно, при $f > 10^4$ Гц, о чем свидетельствуют максимумы на кривых $M''-f$ и $\text{tg}\phi-f$. При ультранизких частотах ($f < 1$ Гц) проявляется эффект ПГ (максимумы на кривых $M''-f$). О наличии диэлектрических максимумов в высокочастотной области свидетельствует резкий спад диэлектрической проницаемости и возрастание ϵ'' при $f \rightarrow 10^6$ Гц. Возникновение высокочастотных максимумов обусловлено, несомненно, наличием дипольных групп (ОН) в фазе исследуемых материалов [8]. Расположение максимумов в высокочастотной области позволяет отнести их к объему материала. Тенденция к образованию максимумов в низкочастотной области связана с релаксацией диполей на поверхности зерен. В случае образцов 1, 3 и 4 присутствие дипольных групп обусловлено, вероятно, наличием $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ в смеси, а также CaHPO_4 (образцы 1,

3). В образце 2 дипольная релаксация осуществляется, очевидно, за счет ОН-групп франколита. Как следует из рис. 2, б, высокочастотный максимум для франколита локализован в области $f > 10^6$ Гц. Таким образом, время релаксации диполей менее $1.57 \cdot 10^{-7}$ с, что, по крайней мере, на 2–4 порядка меньше соответствующей величины для ОН-групп гидроксилпатита Са [9].

Эквивалентная схема, построенная на основе диаграмм Найквиста (зависимостей мнимой составляющей импеданса от действительной) и отвечающая наименьшему стандартному отклонению экспериментальных величин от рассчитанных, приведена на рис. 4. Схема состоит из двух последовательно соединенных контуров, которые, в свою очередь состоят из параллельно соединенных сопротивлений R и емкостей C . Значения параметров, отвечающих данной схеме, представлены в табл. 2. В соответствии с полученными данными можно заключить, что контур 1, которому соответствует большее сопротивление, отвечает объему материала, а контур 2 — межзеренным границам. Величины проводимости на постоянном токе σ_{dc} были рассчитаны из значений R_1 , а проводимость межзеренных границ σ_{M3} — с учетом R_2 . Значение σ_{dc} соответствует “геометрической проводимости”, иными словами, величине, которая может быть получена при измерении проводимости образца на постоянном токе. Величина σ_{dc} определяется как прово-

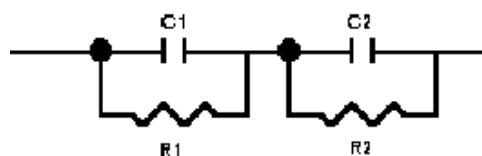


Рис. 4. Эквивалентная электрическая схема для образцов франколита, полученных механохимическим методом.

Т а б л и ц а 2

Параметры эквивалентной схемы для образцов франколита 1–4

Параметр	1	2	3	4
R , Ом	$1.15 \cdot 10^6$	$1.10 \cdot 10^6$	$2.56 \cdot 10^7$	$2.47 \cdot 10^7$
C , Ф	$7.16 \cdot 10^{-12}$	$2.29 \cdot 10^{-11}$	$5.80 \cdot 10^{-12}$	$1.01 \cdot 10^{-11}$
R , Ом	$1.16 \cdot 10^9$	$8.22 \cdot 10^7$	$1.06 \cdot 10^{10}$	$1.27 \cdot 10^{10}$
C , Ф	$4.86 \cdot 10^{-12}$	$1.20 \cdot 10^{-11}$	$1.39 \cdot 10^{-11}$	$1.92 \cdot 10^{-11}$
σ_{dc} , См/м	$2.37 \cdot 10^{-5}$	$1.16 \cdot 10^{-5}$	$5.11 \cdot 10^{-7}$	$5.26 \cdot 10^{-7}$
σ_{M3} , См/м	$2.35 \cdot 10^{-8}$	$1.55 \cdot 10^{-7}$	$1.24 \cdot 10^{-9}$	$1.02 \cdot 10^{-9}$
$\sigma_{dc} / \sigma_{M3}$	$9.91 \cdot 10^{-4}$	$1.34 \cdot 10^{-2}$	$2.41 \cdot 10^{-3}$	$1.94 \cdot 10^{-3}$

димостью объема зерен, так и границ зерен. Для определения удельной проводимости межзеренных границ были использованы геометрические параметры таблетки образца.

Адекватность выбранной схемы оценена по положению низкочастотного плато на кривых $\sigma-f$, которое отвечает проводимости межзеренных границ. Сопоставление данных рис. 1, а и табл. 2 позволяет заключить, что данные величины находятся в хорошем соответствии. Согласно литературным данным, носителями заряда в Са-, Sr- и Ва-формах апатитов являются только ионы [8, 9]. Действительно, отсутствие в полученной эквивалентной схеме сопротивления, включенного параллельно контурам 1 и 2, указывает на незначительный вклад электронной проводимости по сравнению с ионной [7].

На основании полученных нами результатов можно сделать некоторые количественные оценки.

Электрическая проводимость на постоянном токе “монолитного” материала ($\sigma_{ч,dc}$), в качестве которого можно рассматривать единичную частицу, равна [7]:

$$\sigma_{ч,dc} = \frac{ze^2 d^2 v_0}{gkT} N e^{\frac{\Delta S_{обр}}{k}} e^{\frac{E_{обр}}{kT}} e^{\frac{\Delta S_{мигр}}{k}} e^{\frac{E_{мигр}}{kT}}, \quad (10)$$

где z — валентность; v_0 — частота, с которой ионы колеблются около своего равновесного положения ($\approx 10^{12}$ – 10^{13}) Гц; e — заряд электрона; d — длина свободного пробега заряженной частицы (величина порядка 10^{-10} м); g — геометрический фактор, учитывающий вероятность перескока иона в нескольких направлениях; k — постоянная Больцмана; T — температура; N — общее число потенциально возможных подвижных ионов в структуре; $\Delta S_{обр}$ и $E_{обр}$, $\Delta S_{мигр}$ и $E_{мигр}$ — энтропия и энергия активации образования и миграции соответственно.

Число подвижных ионов N_p , которые образуются при некоторой температуре и определяют электрическую проводимость, составляет:

$$N_p = \alpha N = N e^{\frac{\Delta S_{обр}}{k}} e^{\frac{E_{обр}}{kT}}, \quad (11)$$

где α — степень диссоциации.

Частота перескока подвижных ионов из одной позиции в другую (v) может быть найдена из выражения:

$$v = v_0 e^{\frac{\Delta S_{мигр}}{k}} e^{\frac{E_{мигр}}{kT}}. \quad (12)$$

Таким образом, первая и вторая экспоненты уравнения (10) связаны с образованием подвижных носителей заряда, а третья и четвертая — с миграцией ионов. Фактически проводимость “монолитного” материала может быть вычислена из зна-

чения R , полученного при расчете эквивалентной схемы, которое соответствует контуру эквивалентной схемы, отвечающему объему материала:

$$\sigma_{ч,dc} = \frac{1}{R_1} \frac{l}{S}, \quad (13)$$

здесь l/S — константа, зависящая только от геометрических размеров материала.

При расчете электропроводности дисперсного материала σ_{dc} в уравнение (13) следует ввести геометрический параметр k , зависящий от формы, размера, и плотности упаковки частиц:

$$\sigma_{ч,dc} = k \frac{1}{R_1} \frac{l}{S}. \quad (14)$$

Аналогичным образом можно рассчитать и σ_{M3} как $k \frac{1}{R_1} \frac{l}{S}$. Ввиду проблематичности определения параметра k точная оценка $\sigma_{ч,dc}$ и σ_{M3} является затруднительной. Импедансные измерения позволяют определить только величину σ_{dc} , зависящую от проводимостей как объема зерна, так и межзеренных границ, которая рассчитывается как $\sigma_{dc} = \frac{1}{R_1} \frac{l}{S}$. Значение σ_{M3} , получаемое на основании анализа диаграмм Найквиста либо спектров проводимости, является некоторой кажущейся величиной.

Исходя из изложенных выше соображений, соотношение между σ_{dc} и $\sigma_{ч,dc}$ можно записать так:

$$\sigma_{dc} = k \sigma_{ч,dc}. \quad (15)$$

Кажущаяся величина проводимости межзеренных границ, определяемая экспериментально, может быть представлена в виде:

$$\sigma_{M3} = k \frac{ze^2 d^2 v_0}{gkT} \alpha N_{M3} e^{\frac{\Delta S_{мигр, M3}}{k}} e^{\frac{E_{vбуh, M3}}{kT}}, \quad (16)$$

где $E_{мигр, M3}$ — энергия активации миграции (некоторая эффективная величина), соответствующая перемещению иона с поверхности одного зерна на поверхность соседнего; $S_{мигр, M3}$ — энтропия, связанная с перемещением ионов на границах зерен; N_{M3} — количество потенциально возможных носителей заряда на границах зерен, а величина

$v_0 e^{\frac{\Delta S_{мигр, M3}}{k}} e^{\frac{E_{vбуh, M3}}{kT}}$, равная v_{M3} , составляет частоту перескока ионов между зернами. Следует особо подчеркнуть, что абсолютное значение проводимости межзеренных границ, равное $\frac{ze^2 d^2 v_0}{gkT} \alpha N_{M3} e^{\frac{\Delta S_{мигр, M3}}{k}} e^{\frac{E_{vбуh, M3}}{kT}}$, не может быть оце-

нено экспериментально ввиду неопределенности параметра k . Сочетание уравнений (10), (15) и (16) приводит к выражению:

$$\sigma_{M3} = \sigma_{dc} \frac{N_{M3}}{N} e^{\Delta S_{\text{мигр}, M3} - \Delta S_{\text{мигр}}} e^{E_{\text{vbuh}, M3} - E_{\text{vbuh}}}. \quad (17)$$

Рассмотрим два вещества, содержащие частицы одинаковой формы и размера и характеризующихся различными значениями σ_c . Анализ уравнения (17) показывает, что при изменении формы и размера частиц одного и того же материала (изменение поверхности) изменяются соотношение N_{M3}/N и экспоненты. С другой стороны, к трансформации указанных величин может приводить адсорбция воды на поверхности зерен. Последнее характерно для материалов, проводимость которых осуществляется по внутренней поверхности, например, фосфатов циркония [11] и апатитов [12]. Так, известно, что для фторапатитов, полученных путем “мокрого” синтеза и термообработанных при температурах до 373 К, σ_{dc} определяется как влажностью материала, так и площадью его внутренней поверхности. Таким образом, основными носителями заряда в этих материалах являются ионы (H^+ , F^-), локализованные на стенках пор [12]. Проводимость за счет ионов H^+ во фторапатитах обусловлена протоноакцепторными свойствами ионов фтора, а роль внутрипоровой воды сводится к образованию сетки сплошных водородных связей, облегчающей перенос носителей заряда.

Таким образом, изменение σ_{dc} связано, прежде всего, с изменением химического состава материала, а также с трансформацией его структуры. В то же время, увеличение соотношения σ_{M3}/σ_{dc} свидетельствует о дефрагментации либо изменении формы частиц. Возрастание данного соотношения может быть обусловлено также увеличением степени гидратации поверхности.

Анализ данных табл. 2 позволяет заключить, что после механической активации проводимость образца 3 несколько уменьшается по сравнению с исходной смесью (4), вероятно, за счет перехода $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{CaHPO}_4$. Соотношение σ_{M3}/σ_{dc} также уменьшается. Таким образом, можно заключить, что для активированного образца характерно более высокое сопротивление межзеренных границ, что, вероятно, обусловлено, главным образом, фрагментацией частиц при активации. Данное предположение основано на том, что основной вклад в проводимость таких компонентов смеси, как $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , вносят носители заряда, сосредоточенные в объеме, а не на поверхности зерен.

На трансформацию состава и структуры механически активированной смеси при хранении указывает увеличение σ_{dc} образца 1 по сравнению с образцом 3. В то же время образец 1 демонстрирует меньшее соотношение σ_{M3}/σ_{dc} . Таким образом, хранение приводит к возрастанию сопротивления межзеренных границ, очевидно, за счет фрагментации частиц в процессе твердофазных реакций.

В случае материалов, хранившихся 1 год, величина σ_{dc} уменьшается с увеличением времени активации в 2 раза, в то время как соотношение σ_{M3}/σ_{dc} возрастает на порядок, что свидетельствует о меньшем сопротивлении межзеренных границ образца, активированного 20 мин. Это может быть обусловлено как укрупнением частиц, так и гидратацией их поверхности за счет воды, высвобождающейся в результате твердофазной реакции.

Сопоставление образцов 2 и 3 также показывает увеличение σ_{M3}/σ_{dc} примерно на порядок. Как свидетельствуют данные электронной микроскопии (рис. 5), одним из факторов, обуславливающих изменение данного соотношения, является дефрагментация частиц при длительном хранении. Так, на электронной фотографии образца, хра-

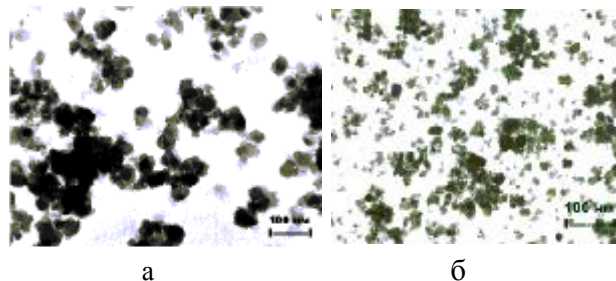


Рис. 5. Электронные микрофотографии образцов 2 (активированного 20 мин и хранившегося 1 год) и 3 (активированного 1 мин и хранившегося 1 мес).

нившегося 1 год (рис. 5, а), четко прослеживаются агрегаты наночастиц, размеры которых намного превышают размеры частиц, хранившихся 1 мес (рис. 5, б).

Таким образом, метод импедансной спектроскопии диагностирует изменение свойств систем апатитового состава, определяемых временем как предварительной механической активации, так и хранения.

РЕЗЮМЕ. Проаналізовано спектри імпедансу та адмітансу механічно активованих мультикомпонентних матеріалів складу франколіту, на підставі отриманих результатів розраховані частотні залежності комплексних величин діелектричної проникності та електричного мо-

дуля. Встановлено, що час дипольної релаксації нижче величини $1.57 \cdot 10^{-7}$ с. Шляхом моделювання діаграм Найквіста отримані значення, що відповідають провідності на постійному струмі і провідності міжзеренних границь. Показано, що при збереженні механічно активованих сумішей відбувається зміна їхнього складу і структури, зокрема, агрегація наночасток.

SUMMARY. Impedance and admittance spectrum of mechanically activated multicomponent francolite-like materials have been analyzed, based on results obtained the frequency dependencies of complex values of dielectric permittivity and electric module have been calculated. The time of dipole relaxation was found to be lower than $1.57 \cdot 10^{-7}$ s. The magnitudes related to *dc* conductivity and conductivity of grain boundaries were obtained based on modelling of Nyquist diagrams conductivity which corres by means of modelling. It was found that storing of mechanically activated admixtures leads to a change of their composition and structure, particularly to aggregation of the nanoparticles.

1. Карлов А.В., Шахов В.П. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики. -Томск.: СТУ, 2001.

2. Шпак А.П., Карбовский В.Л., Трачевский В.В. Апатиты. -Киев: Академперіодика, 2002.
3. Фосфаты на рубеже XXI века / Под ред. Ю.А. Кипермана. -М.; Алматы: Жанатас, 1996.
4. Чайкина М.В. Механохимия природных и синтетических апатитов. -Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал ГЕО, 2002.
5. Aronov D., Chaikina M., Haddad J. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Med. -2007. -18, № 5. -P. 865—870.
6. Чайкина М.В., Хлусов И.А., Карлов А.В., Пайчадзе К.С. // Химия в интересах устойчивого развития. -2004. -12, № 3. -С. 389—399.
7. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. -М.: Мир, 1988. -Т. 2.
8. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы / Ред. А.П. Шпак, В.Л. Карбовский. -Киев: Наук. думка, 1998.
9. Takahashi T., Tanase S., Yamamoto O. // Electrochim. Acta. -1978. -23. -P. 369—373.
10. Шпак А.П., Шилов В.В., Дзязько Ю.С. и др. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. -2004. -2, № 3. -С. 951—962.
11. Альберти Дж., Каскиола М., Паломбарі Р. // Электрохимия. -1993. -29, № 12. -С. 1435—1445.
12. Hammari L.E., Laghzizil A., Barboux P. et al. // J. Solid. State. Chem. -2004. -177, № 1. -P. 134—138.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев
Институт химии твердого тела и механохимии
СО РАН, Новосибирск

Поступила 06.07.2007

УДК 541.135

С.В. Волков, Е.В. Панов, В.М. Огенко, В.Ф. Лапшин

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОЧАСТОК ПРИ ЕЛЕКТРОЛІЗІ ХЛОРИДНИХ І КАРБОНАТНИХ РОЗПЛАВІВ

Розглянуто можливості методів електрохімічного синтезу вуглецевих наночастинок у розплавах хлоридів і карбонатів лужних металів. Описано дві схеми електродних реакцій: утворення в хлоридних розплавах карбідів та інтеркаляційних сполук натрію на катоді з терморозширеного графіту, електровідновлення карбонат-йона на інертному катоді. Показано можливість формування у хлоридному розплаві чисельних нанотрубок та фулеренів, у карбонатних — зв'язок нановолокон. Охарактеризовано (ідентифіковано) морфологію, склад та кристалічність продуктів синтезу.

Серед відомих [1] методів синтезу вуглецевих наночастинок (ВНЧ) найменш вивчені електролітичні методи — синтез нановуглецю при катодному електролізі сольових розплавів. В існуючих публікаціях [2—4] розглянута головним чином препаративна частина електролізу та проблеми, що пов'язані з виділенням продуктів синтезу, його відмиванням, екстракцією з водно-вугільної суспензії наночастинок. Особливістю електролітичного методу є можливість отримання в процесі електролізу широкого набору ВНЧ: округлої форми, волокон, нанотрубок, багатостінних нанотрубок (ВНТ), пластин, аморфного вуглецю [5—8]. Розділення такого продукту на його складові являє собою серйозні труднощі, як і виділення тільки трубок [7, 8], тому головною проблемою електролітичного методу, вирішення якої може забезпечити його застосування, є з'ясування умов, при яких переважно синтезуються нанотрубки. Цьому питанню, а також оптимізації виділення ВНТ з продуктів синтезу, більш детально їх вивченню із застосуванням сучасних методів присвячена дана робота.

У роботі розглядаються дві схеми та механізми електрохімічного синтезу ВНЧ у розплавах солей лужних металів: утворення карбідів та інтеркаляція лужного металу (натрію) у терморозширений графіт у розплаві хлоридів (1), відновлення йона CO_3^{2-} до вуглецю в розплаві карбонатів (2).

Електролізер — герметична кварцева ємність з корундовим контейнером для розплаву і охолоджуваною металевою кришкою, через яку вводилися: графітовий (випадок 1), платиновий, скло-вуглецевий або молібденовий (випадок 2) катоди і вугільний анод, електрод порівняння, трубки

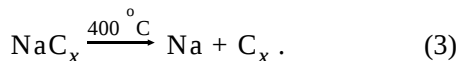
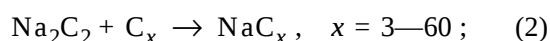
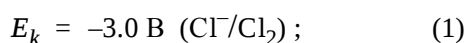
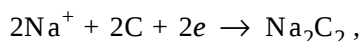
для подачі аргону і до вакуумного насоса, термопара Pt/PtRh. У випадку 1 використовували еквімолярний розплав KCl—NaCl (750 °C), у випадку 2 — розплавлену суміш карбонатів натрію і калію (650 °C). В якості катоду в розплаві KCl—NaCl застосовували так званий терморозширений графіт, тобто графіт з попередньо штучно збільшеними міжплосковими відстанями (ТРГ).

Застиглий разом з осадом електроліт (плав) розчиняли у дистильованій воді. Складним є виділення наноматеріалу від залишку електролітичного продукту та солей натрію і калію. Для цього використовували попередню декантацію з водно-вугільної суспензії мікронної фази з наступним багаторазовим розведенням і декантацію суспензії, що залишилася, дистильованою водою, обробкою цього розчину ультразвуком і подальшим відділенням з суспензії центрифугуванням нанодисперсного осаду. Для розділення та вилучення вуглецевих трубок з кінцевих розчинів використовували їх екстракцію толуолом (ксілолом або бензолом) шляхом додавання до водно-вугільної суспензії у розділювальній воронці толуолу у співвідношенні толуол:вода 1:10.

Для вимірів вольтамперограм і електролізу при заданому потенціалі використовували потенціостат ПІ 1-50. Для ідентифікації продукту синтезу (встановлення індивідуальності отриманих фаз, домішкових фаз та аморфної фази, для вивчення морфології отриманого продукту) застосовували наступні методи: рентгенофазовий аналіз (РФА, Дрон-4, випромінювання CuK_α), хімічний аналіз (присутність Na^+ , Cl^-), електронну спектроскопію для хімічного аналізу (ECXA, Kratos Anal. Serie

800), електронну спектроскопію (Specord UV VIS), трансмісійну електронну мікроскопію і дифракцію електронів (JEOL:JEM 100 CXII), маспектрометрію (MX 1320).

Осади на катоді з терморозширеного графіту в розплаві $KCl-NaCl$. У цьому випадку [5—7] на графітовому катоді при густині струму $0.1\text{—}10\text{ А/см}^2$ виділяється лужний метал. Можливі два шляхи взаємодії його з катодом: утворення карбідів та інтеркаляція в матеріал катоду. Останній процес у випадку катода з ТРГ протікає у більш м'яких умовах, при більшій швидкості впровадження натрію у графіт, ніж для інших щільних видів графіту, для яких він ускладнений сильною ерозією катоду [2]. Можливі такі електродні реакції, які формують нановуглець:



Сама електродна реакція виділення натрію протікає без будь-яких обмежень при струмах обміну $>1\text{ А/см}^2$. Кінетичні обмеження виникають при утворенні розчинів вуглецю в натрії (інтеркаляційних сполук) і розпаду цих сполук у сольовому розплаві ((2) та (3) реакції). Форма нановуглецю в катодному осаді представлена на рис. 1. По даним РФА він складається з різних видів кристалічного нановуглецю та аморфного нановуглецю.

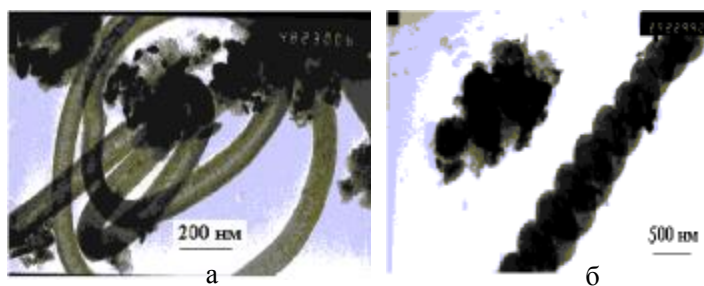


Рис. 1. Фрагменти вуглецевих нанотрубок (а) та "канати" (б) з них, одержані синтезом у розплаві $NaCl-KCl$ при 750°C .

Непрямым свідченням механізму цих процесів є тип та місце формування осадів вуглецю. Спостерігали 3 види осаду — на катоді в області трьохфазної границі, у порах корундового контейнера і диспергований в об'ємі електроліту. Отримана з катодного продукту і продукту, диспергованого в розплаві, суспензія вуглецевих наночастинок у воді, відмита від електроліту водою і осад-

жена з водного розчину у центрифугі нанофракція являла собою по даним мікроскопії суміш ВНЧ: округлої форми ($5\text{—}10\text{ нм}$), волокон ($d=20\text{—}50\text{ нм}$, $l=1\text{—}20\text{ мкм}$), многостінних нанотрубок (отвір $5\text{—}10\text{ нм}$). Усі трубки вигнуті, частково заповнені лужним металом та сіллю з "шапочкою" на одному кінці.

Вигин трубок та „шапочка”, очевидно (згідно з [1]), обумовлені структурними дефектами та наявністю вуглецевих кілець із 5 і 7 атомами. Осад містить деяку кількість вуглецю з низькою електропровідністю. Як показали дифракція електронів і метод РФА, це аморфний вуглець. Проблемним є повне відмивання осадів від електроліту (хлоридів калію і натрію). Тому на рентгенівських дифрактограмах поряд з рефlekсами вуглецю ($2\theta = 42.0^\circ$ і 44.0°) спостерігали рефlekси $2\theta = 29.0^\circ$ і 41.4° , характерні для твердих розчинів $0.8\text{ KCl}\cdot 0.2\text{ NaCl}$. По даним ЕСХА та хімічного аналізу синтезовані ВНТ мають наступний склад (% ат.): вуглець — 93.7, кисень — 5.9, натрій — 0.4. Кисень є складовою оксиду лужного металу, який утворюється при взаємодії лужного металу з водою і киснем, йон натрію — це залишки невідмитого електроліту (аналіз на СГ). Отримана екстракцією толуолом вуглецева фаза також вміщувала деяку кількість солей натрію і калію та мала рожевий колір, який свідчить про вміст у ній фулеренів.

На основі отриманих експериментальних даних і опублікованих [9] властивостей сполук вуглецю з лужними металами можна передбачити два паралельних процеса утворення ВНТ у хлоридних розплавах на терморозширеному графіті.

Натрій і калій вже при 50°C розчиняють графіт [9]. Відомо [9], що можуть утворюватися багаті вуглецем сполуки KC_x і NaC_x , де $x=24, 36, 48, 60$. Вони мають металеву провідність і ґратку графіту, у якій атоми лужного металу розташовані в порожнечках між шарами. При температурах більше 600°C ці сполуки розкладаються з виділенням металу. Цей процес стає більш швидким у присутності розплаву солей калію та натрію, у яких ці метали добре розчинні. Другий процес — це утворення карбідів лужного металу, який також нестабільний у розплаві при таких самих температурах. За першою схемою можна припустити наступний механізм утворення ВНТ за схемою реакцій (1). Вихід частини сполук KC_x і NaC_x з міжплощинних каналів графіту відбувається з наступним розпадом цих сполук у розплаві солей і формуванням з атомарного вуглецю, що вивільни-

вся, вуглецевих кілець (п'яти-, шести-, семичленних). Далі з них утворюється графенова сітка з наступним зкручуванням її у трубку. Останнє може приводити до захвату всередину трубок частини металу і електроліту.

Оскільки ВНТ утворюються таким способом і, головне, у конденсованому середовищі, вони багатостінні, на відміну від одностінних, одержуваних у газовій фазі [1] піролізом органічних сполук.

Рожевий колір толуолового екстракту з водно-вугільної суспензії означає, що, крім інших ВНЧ, за схемами (2), (3) синтезовані фулерени. Для ідентифікації фулеренів використали методи електронної спектроскопії та мас-спектрометрії. На електронних спектрах спостерігалися електронні переходи при 370 і 400 нм, характерні для кластерів C_{60} і C_{70} . На мас-спектрах (рис. 2) толуольної фракції спостерігаються лінії з масовими числами 305, 328, 334, 341, 342, 353, 359, 365, 370, 375, 386, 398, 413, що означає присутність у катодному продукті кластерів від C_{30} до C_{40} .

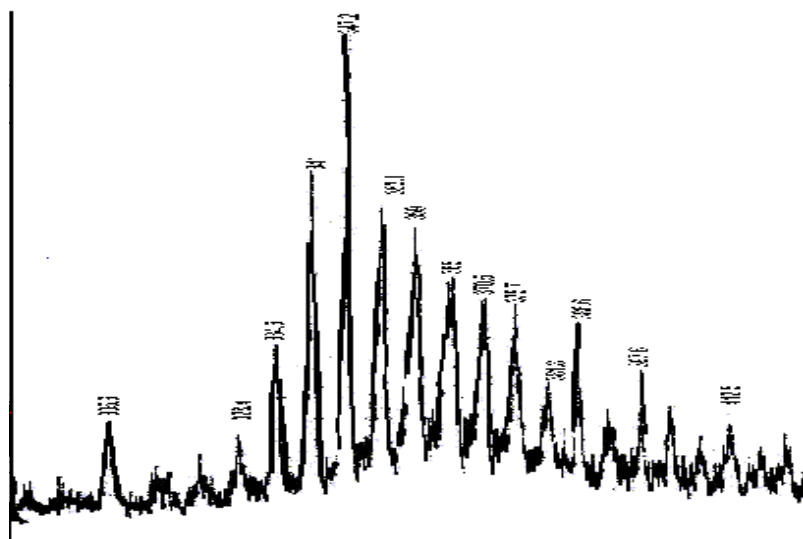


Рис. 2. Мас-спектр толуолового екстракту катодного осаду, отриманого при електролізі $KCl-NaCl$.

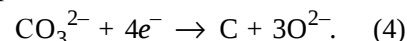
Застосування інших більш щільних (крім ТРГ, питома поверхня його — $30 \text{ м}^2/\text{г}$) вуглецевих матеріалів у якості катоду при інтеркаляції лужними металами істотно зменшує вихід цільового продукту (ВНТ) і його чистоту. Так, в роботі [3] виконаний електроліз розплаву $LiCl$ з катодом із щільного промислового електродного графіту. Катодний осад містив 50 % продуктів ерозії катода, інша частина — мікронна фаза вуглецю, ВНЧ різної форми, ВНТ із отвором 50—100 нм. Склад синтезованих ВНТ (% ат.: вуглецю — 9, хлору — 40, кисню — 10) також свідчить про сильне забруднення тру-

бок адсорбованим $LiCl$ і продуктами його гідролізу.

Катодне відновлення карбонатних розплавів. У 1964 році Ю.К. Делімарським зі співробітниками була показана можливість катодного виділення вуглецю в розплавах, що містять карбонат літію [10]. На вольт-амперній кривій цієї реакції для платинового електроду спостерігали граничний струм при потенціалах більш від'ємних, ніж -1.0 В (у порівнянні з платиновим електродом). Катодний продукт був ідентифікований як дисперсний вуглець, морфологія і склад його не були вивчені.

Нами вивчена катодна реакція на Pt - і Mo -і скловуглецевому електродах у розплаві $Li_2CO_3-Na_2CO_3$ (700°C) з різним вмістом Li_2CO_3 і з додаванням у цей розплав до 2 % мол. Ba_2CO_3 . Потенціодинамічна крива (рис. 3) для цього випадку має граничний струм при потенціалі -1.4 В (по Pt -електроду). Величина струму i_c більше при високих швидкостях сканування потенціалу (у межах 0.001 — 0.1 В/с) і перемішуванні електроліту, а також у випадку розплавів, що містять додатково $BaCO_3$. Це означає, що i_c має дифузійну природу, а електроактивною часткою не є CO_3^{2-} -йон, тому що по CO_3^{2-} граничний струм в умовах експерименту недосяжний.

Катодні реакції. При $E \geq -1.4 \text{ В}$ за електродом порівняння Pt/O_2 , $CO_2/Li_2CO_3-K_2CO_3$ (700°C) можлива реакція:



При подальшій поляризації катоду можлива взаємодія металічного літію, що виділяється на ньому при цих потенціалах, з катодним вуглецевим осадом з утворенням карбідів та розчинів вуглецю в літії. Сумарною реакцією буде:

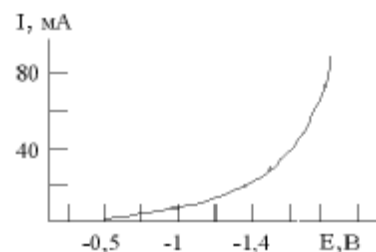
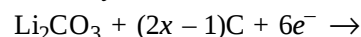
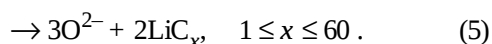
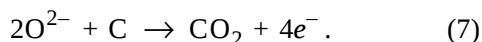
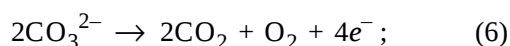


Рис. 3. Вольт-амперна характеристика системи $Pt/Li_2CO_3-K_2CO_3$ (650°C), $0.01 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$, $S \sim 0.2 \text{ см}^2$, ріст струму при $E = -1.4 \text{ В}$ (за Pt/CO_2-O_2 , CO_3^{2-} -електродом порівняння).



Як обговорювалось вище, розпад інтеркаляційних сполук LiC_x може призводити до утворення вуглецевих наночастинок. Анодною реакцією при цьому електролізі є окиснення карбонат-йона за схемою (6) і взаємодія катодного вуглецю з оксидами за (7):



Реакції (6) і (7) створюють середовище для оптимальної роботи електрода порівняння $\text{Pt}/\text{O}_2/\text{CO}_2$. За даними РФА вуглецеві нанопорошки, одержані електролізом карбонатів при потенціалах катоду вище -2 В і відділені від електроліту за описаною вище методикою, являють собою наночастки — вуглецеві волокна, зплетені у формі канатів (за даними ТЕМ) і аморфний вуглець, а також містять домішки солей і оксидів літію та калію (по даним хімічного аналізу). Екстраговані з водно-вуглецевої суспензії нановолокна мають склад (знайдений по лініям $\text{C}1_s$ 284.6 еВ; $\text{O}1_s$ 532.3 еВ; $\text{Li}1_s$ 55.3 еВ; $\text{Na}1_s$ 1072 еВ): вуглець 85.3 %, кисень 7.5 %, літій 7.7 %, натрій 0.3 %.

Таким чином, продукт, отриманий у розплаві карбонатів на платиновому електроді, значно чистіший, ніж продукт, одержаний у роботі [4].

Площа поверхні нановолокон, визначена за даними ВЕТ, становить $170\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$.

Отже, в роботі показані умови, в яких електролітичним методом у розплавах хлоридів та карбонатів можна отримати достатньо однородний за типами наночастинок продукт синтезу. Різниця механізмів процесів утворення наночастинок у хлоридних та карбонатних розплавах приводить до різниці продуктів синтезу у цих розплавах: у хлоридних розплавах це нанотрубки, фулерени, аморфний вуглець, у карбонатних розплавах — волокна та жгути волокон. Можливо, у хлоридних розплавах наночастки утворюються через розпад інтеркаляційних сполук лужного металу, процес якого каталізується хлоридним розплавом та стінками корундового контейнеру (домішкою заліза в них). У карбонатах має місце єдиний процес — утворення карбиду лужного металу при сумісному відновлен-

ні карбонат-йона та йона натрію на платиновому або скловуглецевому електроді.

РЕЗЮМЕ. Рассмотрены возможности методов электрохимического синтеза углеродных наночастиц в расплавах хлоридов и карбонатов щелочных металлов. Описаны две схемы электродных реакций: образование в хлоридных расплавах карбидов и интеркаляционных соединений натрия на катоде из терморасширенного графита, электровосстановление карбонат-иона на инертном катоде. Показана возможность формирования в хлоридном расплаве многочисленных нанотрубок и фуллеренов, в карбонатных — пучков нановолокон. Охарактеризованы (идентифицированы) морфология, состав и кристалличность продуктов синтеза.

SUMMARY. The methods of electrochemical synthesis of carbon nanoparticles in molten chlorides and carbonates of alkali metals have been studied. Two schemes of electrode interactions have been described: formation of carbides and intercalation compounds of sodium on cathode of thermoexpanded graphite in molten chlorides, electroreduction of carbonate-ion on inert cathode. The possibility of formation of lots of nanotubes and fullerenes in molten chlorides and bunches of nanofibers in molten carbonates. The synthesis products were identified and characterized on morphology, composition and crystallinity.

1. Раков Э.Г. // Успехи химии. -2000. -**69**, № 1. -С. 41.
2. Hsu W.K., Terrones M., Hare J.P. et al. // Chem. Phys. Lett. -1998. -**446**. -Р. 161.
3. Dimitrov A.T., Chen G.Z., Kinloch I.A., Fray D.J. // Electrochim acta. -2002. -**48**. -Р. 91.
4. Kaplan B., Grout H., Barhoun A. et al. // J. Electrochem. Soc. -2002. -**149**, № 5. -Р. 72—78.
5. Волков С.В., Огенко В.М., Панов Э.В. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. -Киев: Академперіодика, 2003. -Т. 1, № 1. -С. 311.
6. Панов Э.В., Огенко В.М., Волков С.В. и др. // Тез. конф. "Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии", 12–14 октября, 2004 г., Киев. -С. 151.
7. Панов Э.В., Огенко В.М., Волков С.В. и др. // Вестн. Харьков. национ. ун-та. -2005. -№ 648. Сер. Хим. -Вып. 12, № 35. -С. 81—83.
8. Volkov S.V., Panov E.V. // Proceed. 7th Int. Symp. on Molten Salts, Chemistry and Technology, 29 August/2 September 2005. -Toulouse, France. -Р. 211—215.
9. Косолапова Т.Я. // Карбиды. -1968. -М.: Металлургия.
10. Делимарский Ю.К., Городынский А.В., Грищенко В.Ф. // Докл. АН СССР. -1964. -**156**. -С. 650.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ ДИОД КАК ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ ПЕРВИЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

Исходя из аналитического выражения вольт-амперной характеристики электролитического диода для произвольных концентраций доноров протона и гидроксидов и с учетом сопряжения потоков различных ионов выявлены характерные черты возможного преобразователя первичной информации. Показано качественное совпадение экспериментального поведения электролитического диода с его теоретическим описанием.

Преобразование первичной информации основано на различных физических и физико-химических принципах. Одним из возможных преобразователей может быть электролитический диод [1, 2]. Суть его работы состоит в том, что в зависимости от полярности приложенного напряжения U в капилляре, соединяющем два отделения ячейки с растворами кислоты HCl и основания NaOH соответственно, образуется либо раствор электропроводящей соли NaCl (прямое направление), либо запорный слой воды (обратное направление). Продолжая исследования возможного преобразователя первичной информации, авторы [3] показали, что электролитический диод может быть также использован и в качестве транзистора. На это обстоятельство обращают внимание и авторы работы [4]. При этом возможны нелинейные эффекты как в электролитическом диоде, так и в транзисторе [5–8].

Авторы работы [1] с использованием основных положений неравновесной термодинамики получили аналитические выражения вольт-амперной характеристики (ВАХ) электролитического диода для равных концентраций кислоты и основания. Используя тот же подход, с целью более полного выявления свойств этого преобразователя, получим стационарную ВАХ электролитического диода для произвольных концентраций доноров протона C_{HCl}^0 и гидроксидов C_{NaOH}^0 , а также учтем влияние сопряжения различных потоков ионов на его свойства. Проследим и экспериментальное поведение этой системы.

Вначале остановимся на основных моментах получения ВАХ электролитического диода, не учитывая эффекты взаимодействия. Выражение плотности электролитического тока рассматриваемой системы:

$$i = F(\vec{J}_{\text{Na}} + \vec{J}_{\text{H}} - \vec{J}_{\text{Cl}} - \vec{J}_{\text{OH}})$$

упрощается до

$$i = F(\vec{J}_{\text{Na}} - \vec{J}_{\text{Cl}}), \quad (1)$$

если напряжение прямого направления велико, так как и для $C_{\text{HCl}}^0 \neq C_{\text{NaOH}}^0$ электрическое поле бла-

гоприятствует потокам ионов натрия $\vec{J}_{\text{Na}}$ и $\vec{J}_{\text{Cl}}$ и затрудняет вхождение ионов H^+ и OH^- в капилляр (F — число Фарадея, Na^+ , Cl^- , H^+ , OH^- — соответствующие ионы). Сумма и разность этих потоков, деленные на коэффициенты диффузии, определяются как и в [1], через сумму концентраций катионов:

$$\frac{\vec{J}_{\text{Na}}}{D_{\text{Na}}} + \frac{\vec{J}_{\text{Cl}}}{D_{\text{Cl}}} = -2 \frac{d(C_{\text{Na}} + C_{\text{H}})}{dx}; \quad (2)$$

$$\frac{\vec{J}_{\text{Na}}}{D_{\text{Na}}} - \frac{\vec{J}_{\text{Cl}}}{D_{\text{Cl}}} = 2 \frac{F}{RT} (C_{\text{Na}} + C_{\text{H}}) \frac{\partial U}{\partial x}, \quad (3)$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Однако в отличие от случая равенства концентраций кислоты и основания эта сумма зависит от x -й координаты. При удовлетворении следующих граничных условий: начало капиллярной трубки ($x=0$) находится в растворе щелочи с объемной концентрацией C_{NaOH}^0 , а конец ($x=d$) погружен в раствор кислоты с исходной концентрацией C_{HCl}^0 (причем при $x=0$ $U=\Delta U$, при $x=d$ $U=0$) она равна:

$$C_{\text{Na}} + C_{\text{H}} = \frac{C_{\text{HCl}}^0 - C_{\text{NaOH}}^0}{d} x + C_{\text{NaOH}}^0. \quad (4)$$

При подстановке (4) в (2) и (3) с учетом граничных условий будем иметь:

$$\frac{\vec{J}_{\text{Na}}}{D_{\text{Na}}} + \frac{\vec{J}_{\text{Cl}}}{D_{\text{Cl}}} = -2 \frac{d(C_{\text{Na}}^0 + C_{\text{H}}^0)}{d}; \quad (5)$$

$$\frac{\vec{J}_{\text{Na}}}{D_{\text{Na}}} - \frac{\vec{J}_{\text{Cl}}}{D_{\text{Cl}}} = \frac{2F}{RT} \frac{C_{\text{HCl}}^0 - C_{\text{NaOH}}^0}{\ln C_{\text{HCl}}^0 / C_{\text{NaOH}}^0} \frac{\Delta U}{d}. \quad (6)$$

Складывая и вычитая почленно два последних выражения, можно определить каждый из потоков $\vec{J}_{\text{Na}}$ и $\vec{J}_{\text{Cl}}$, а затем и их разность:

$$\begin{aligned} \vec{J}_{\text{Na}} - \vec{J}_{\text{Cl}} = \\ = \frac{C_{\text{HCl}}^0 - C_{\text{NaOH}}^0}{d} \left(D_{\text{Na}} \left(\frac{E}{RT} \frac{\Delta U}{\ln C_{\text{HCl}}^0 / C_{\text{NaOH}}^0} - 1 \right) + \right. \end{aligned}$$

$$+ \left(D_{\text{Cl}} \left(\frac{E}{RT} \frac{\Delta U}{\ln C_{\text{HCl}}^0 / C_{\text{NaOH}}^0} - 1 \right) \right).$$

При $\Delta U \geq 100$ В и отношении концентраций $\frac{C_{\text{HCl}}^0}{C_{\text{NaOH}}^0} = 0.1\text{—}10$, член $\left| \frac{F}{RT} \frac{\Delta U}{\ln C_{\text{HCl}}^0 - \ln C_{\text{NaOH}}^0} \right| \gg 1$, поэтому последнее выражение упростится до

$$\begin{aligned} \vec{J}_{\text{Na}} - \vec{J}_{\text{Cl}} &= \\ &= \frac{F}{RT} \frac{(D_{\text{Na}} + D_{\text{Cl}})}{d} \cdot \frac{C_{\text{HCl}}^0 - C_{\text{NaOH}}^0}{\ln C_{\text{HCl}}^0 / C_{\text{NaOH}}^0} \cdot \Delta U \\ \text{или} \\ \vec{J}_{\text{Na}} - \vec{J}_{\text{Cl}} &= \\ &= \frac{F}{RT} \frac{(D_{\text{Na}} + D_{\text{Cl}})}{d} \cdot \frac{C_{\text{HCl}}^0 - C_{\text{NaOH}}^0}{\ln C_{\text{HCl}}^0 - \ln C_{\text{NaOH}}^0} \cdot \Delta U. \end{aligned}$$

Учитывая далее (1), будем иметь:

$$i_{\text{пр}} = \frac{F^2}{RT} \frac{(D_{\text{Na}} + D_{\text{Cl}})}{d} \cdot \frac{C_{\text{HCl}}^0 - C_{\text{NaOH}}^0}{\ln C_{\text{HCl}}^0 / C_{\text{NaOH}}^0} \cdot \Delta U. \quad (7)$$

Анализ выражения (7) плотности тока прямого направления для произвольных концентраций доноров протона и гидроксидов показывает, что $i_{\text{пр}}$ изменяется линейно с напряжением ΔU , и эта зависимость является симметричной относительно объемных концентраций C_{HCl}^0 и C_{NaOH}^0 , так как

$$\begin{aligned} f(C_{\text{HCl}}^0, C_{\text{NaOH}}^0) &= \frac{C_{\text{HCl}}^0 - C_{\text{NaOH}}^0}{\ln C_{\text{HCl}}^0 / C_{\text{NaOH}}^0} = \\ &= \frac{C_{\text{NaOH}}^0 - C_{\text{HCl}}^0}{\ln C_{\text{HCl}}^0 / C_{\text{NaOH}}^0}. \end{aligned}$$

Кроме того, максимальная величина плотности тока прямого направления достигается, когда концентрация кислоты станет равной концентрации щелочи, поскольку функция $f(C_{\text{HCl}}^0, C_{\text{NaOH}}^0)$, хоть и не имеет максимума, так как она в точке $C_{\text{HCl}}^0 = C_{\text{NaOH}}^0 = C_0$ не определена, тем не менее, на числовом отрезке, скажем от 0 до 1.0 в условных единицах, $f(C_{\text{HCl}}^0, C_{\text{NaOH}}^0)$ будет достигать наибольшего значения при равенстве концентраций протона и гидроксидов. Заметим, что концентрационный член в уравнении (7) обращается при этом условии в неопределенность $\frac{0}{0}$. Устремляя C_{HCl}^0 к C_{NaOH}^0 или, наоборот, используя правило Лопиталя, можно показать, что он становится равным C_0 и

$$i_{\text{пр}} = \frac{F^2}{RT} \frac{(D_{\text{Na}} + D_{\text{Cl}})}{d} C_0 \Delta U, \quad (8)$$

что совпадает с результатом работы [1] для равных концентраций кислоты и основания. Поскольку в (7) и (8) входят параметры, характеризующие соль NaCl, то капиллярная трубка в случае прямого направления градиента электрического потенциала и различных концентраций кислоты и основания должна вести себя так, как если бы она была заполнена раствором соли NaCl концентрации $\frac{C_{\text{HCl}}^0 - C_{\text{NaOH}}^0}{\ln C_{\text{HCl}}^0 - \ln C_{\text{NaOH}}^0}$, тогда как при $C_{\text{HCl}}^0 = C_{\text{NaOH}}^0 = C_0$ — как если бы она была заполнена раствором соли концентрации C_0 . Численный расчет с использованием данных по удельному сопротивлению растворов NaCl различной концентрации подтверждает это.

Для больших обратных напряжений капиллярную трубку, как и в [1], можно разделить на три части — щелочную, кислую и область чистой воды, если при этом пренебречь некомпенсированным потоком ионов H^+ и OH^- вследствие неравенства концентраций кислоты и основания. Данное предположение будет выполняться тем в большей мере, чем меньше значения концентраций C_{HCl}^0 и C_{NaOH}^0 и чем меньше они отличаются друг от друга. В силу этого предположения остаются справедливыми рассуждения, используемые в [1]. С учетом неравенства концентраций кислоты и основания для плотности тока обратного направления $i_{\text{обр}}$ получим уравнение:

$$\begin{aligned} i_{\text{обр}} &= \frac{F}{d} \left(2(D_{\text{H}} C_{\text{HCl}}^0 + D_{\text{OH}} C_{\text{NaOH}}^0) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{F}{RT} \sqrt{K_w} (D_{\text{H}} + D_{\text{OH}}) \Delta U \right) \end{aligned} \quad (9)$$

(здесь K_w — константа диссоциации воды), которое и представляет собой аналитическое выражение ВАХ электролитического диода с произвольными концентрациями доноров протона и гидроксидов. Если $C_{\text{HCl}}^0 = C_{\text{NaOH}}^0 = C_0$, то (9) с очевидностью [1] перейдет в:

$$i_{\text{обр}} = \frac{F(D_{\text{H}} + D_{\text{OH}})}{d} (2C_0 + \frac{F}{RT} \sqrt{K_w} \Delta U). \quad (10)$$

Оценка величины плотности тока по формулам (7) и (9) для одних и тех же значений, например, $\Delta U = 10^3$ В, $C_{\text{HCl}}^0 = 0.01$ М, $C_{\text{NaOH}}^0 = 0.009$ М, показывает, что коэффициент выпрямления $\gamma = i_{\text{пр}}/i_{\text{обр}} = 2 \cdot 10^3$. Это и обуславливает диодный характер рассматриваемой системы, и чем больше кон-

центрации кислоты и основания, тем меньше γ .

Учтем далее сопряжения потоков ионов, одновременно направляющихся в капилляр. Для неравных нулю перекрестных феноменологических коэффициентов z_{ki} выражение потока k -го компонента будет иметь вид:

$$\vec{j}_k = -D_K' \left(\frac{z_k F}{RT} C_k \vec{\nabla} \phi + \vec{\nabla} C_k \right) - D_K' \left(\frac{z_i F}{RT} C_i \vec{\nabla} \phi + \vec{\nabla} C_i \right). \quad (11)$$

Здесь z_k — зарядовое число k -го компонента; $D_k = z_k \frac{RT}{C_k}$, $D_k' = z_{ki} \frac{RT}{C_i}$ — коэффициенты собственной и взаимной диффузии, для которых их концентрационной зависимостью можно пренебречь вследствие разбавленности растворов; $\vec{\nabla} \phi$ и $\vec{\nabla} C_K$ — градиенты электрического потенциала и концентрации. Для простоты будем рассматривать случай равных концентраций кислоты и основания $C_{HCl}^0 = C_{NaOH}^0 = C_0$. Предполагается, что потоки ионов натрия и хлора, одновременно входящие в капилляр при напряжении прямого направления, по-прежнему не зависят от координат пространства. Записав уравнение (11) для каждого из ионных компонентов, присутствующих в системе, получим соответствующую систему уравнений (12), из которой с помощью простых алгебраических преобразований имеем:

$$\begin{aligned} \frac{\vec{J}_{Na}}{D_{Na}} - \frac{\vec{J}_{Cl}}{D_{Cl}} &= \left(\frac{D'_{Na}}{D_{Na}} - \frac{D'_{Cl}}{D_{Cl}} \right) \left(-\frac{\partial C_{Cl}}{\partial x} + \frac{F}{RT} C_{Cl} \frac{\partial U}{\partial x} \right), \\ \frac{\vec{J}_{Cl}}{D_{Cl}} - \frac{\vec{J}_{Na}}{D_{Na}} &= \left(\frac{D'_{Cl}}{D_{Cl}} - \frac{D'_{Na}}{D_{Na}} \right) \left(-\frac{\partial C_{Na}}{\partial x} - \frac{F}{RT} C_{Na} \frac{\partial U}{\partial x} \right), \\ \frac{\vec{J}_H}{D_H} - \frac{\vec{J}_{OH}}{D_{OH}} &= \left(\frac{D'_H}{D_H} - \frac{D'_{OH}}{D_{OH}} \right) \left(-\frac{\partial C_{OH}}{\partial x} + \frac{F}{RT} C_{OH} \frac{\partial U}{\partial x} \right), \\ \frac{\vec{J}_{OH}}{D_{OH}} - \frac{\vec{J}_H}{D_H} &= \left(\frac{D'_{OH}}{D_{OH}} - \frac{D'_H}{D_H} \right) \left(-\frac{\partial C_{OH}}{\partial x} - \frac{F}{RT} C_H \frac{\partial U}{\partial x} \right). \end{aligned} \quad (12)$$

Складывая почленно левые и правые части уравнений, входящих в систему (12), получим с учетом больших значений напряжений прямого направления и условия электронейтральности раствора:

$$\begin{aligned} \frac{(\vec{J}_{Na}(D'_{Cl} - D_{Cl}) + \vec{J}_{Cl}(D'_{Na} - D_{Na}))}{D'_{Na}D'_{Cl} - D_{Na}D_{Cl}} &= \\ &= -2 \frac{\partial(C_{Na} + C_H)}{\partial x}. \end{aligned} \quad (13)$$

Так как потоки $\vec{J}_{Cl}$ и $\vec{J}_{Na}$ постоянны по x , то правая часть последнего выражения равна константе, вследствие чего ее можно заменить на конечные разности, откуда следует, что $C_H^0 = C_{Na}^0 = \text{const} = C_0$ и если $C_{HCl}^0 = C_{NaOH}^0 = C_0$, то

$$\frac{(\vec{J}_{Na}(D'_{Cl} - D_{Cl}) + \vec{J}_{Cl}(D'_{Na} - D_{Na}))}{D'_{Na}D'_{Cl} - D_{Na}D_{Cl}} = 0. \quad (14)$$

Возвращаясь к системе (12) и вычитая из суммы первого и третьего уравнений сумму второго и четвертого, получаем для прямого направления при больших U :

$$\begin{aligned} \frac{(\vec{J}_{Cl}(D'_{Na} + D_{Na}) - \vec{J}_{Na}(D'_{Cl} + D_{Cl}))}{D'_{Na}D_{Cl} - D_{Na}D_{Cl}} &= \\ &= \frac{2F}{RT} (C_{Na} + C_H) \frac{\partial U}{\partial x}. \end{aligned} \quad (15)$$

Проинтегрировав (15) по x от 0 до d с учетом прежних граничных условий, получим:

$$\begin{aligned} \frac{(\vec{J}_{Na}(D'_{Cl} + D_{Cl}) - \vec{J}_{Cl}(D'_{Na} + D_{Na}))}{D'_{Na}D_{Cl} - D_{Na}D_{Cl}} &= \\ &= \frac{2F}{RT} C_0 \frac{\Delta U}{d}. \end{aligned} \quad (16)$$

Затем, решая систему уравнений (14) и (16) относительно потоков ионов $\vec{J}_{Cl}$ и $\vec{J}_{Na}$, будем иметь:

$$\begin{aligned} \vec{J}_{Na} &= \frac{F}{RT} C_0 \frac{\Delta U}{d} (D_{Na} - D'_{Na}); \\ \vec{J}_{Cl} &= \frac{F}{RT} C_0 \frac{\Delta U}{d} (D_{Cl} - D'_{Cl}), \end{aligned}$$

что дает нам с использованием (1) выражение ВАХ электролитического диода прямого напряжения с учетом сопряжения потоков ионов, диффундирующих в капилляр:

$$i_{пр} = \frac{F^2}{RT} C_0 \frac{\Delta U}{d} (D_{Na} + D_{Cl} - D'_{Na} - D'_{Cl}). \quad (17)$$

Оно отличается от соответствующего выражения (8) присутствием отрицательной суммы коэффициентов взаимной диффузии $-(D'_{Na} + D'_{Cl})$. Известно, что последние в большинстве случаев по сравнению с D_k малы [9]. Поскольку они входят в выражение (17) в качестве слагаемых, а не сомножителей, то взаимодействие сопряженных потоков не окажет существенного влияния на величину плотности тока прямого направления. Для того чтобы получить аналитическое выражение ВАХ обратного направления, с учетом взаимодействия

одновременно диффундирующих в капилляр потоков ионов H^+ и OH^- выделим, как и прежде, в капилляре три участка — щелочной, кислотный и область δ чистой воды. На щелочном участке $J_H \approx 0$, $C_H \approx 0$, $C_{Cl} \approx 0$, $C_{OH} \approx C_H$. Складывая левые и правые части уравнений, входящих в систему (12), будем иметь для больших U :

$$\frac{J_{OH}^-(D_H' - D_H)}{D_H'D_{OH}' - D_H D_{OH}} = -2 \frac{dC_{OH}}{dx} = -2 \frac{\Delta C_{OH}}{\Delta x} = -2 \frac{C_0}{\Delta x_{OH}}. \quad (18)$$

Поскольку в щелочном отделении поток J_{OH}^- не зависит от пространственных координат (так как здесь нет источника этих ионов в силу стационарности), то дифференциалы в (18) заменены на конечные разности. На этом участке $i_{обр} = -FJ_{OH}^-$, и с использованием (18) получим:

$$i_{обр} = \frac{2F(D_H'D_{OH}' - D_H D_{OH})}{D_H' - D_H} \cdot \frac{C_0}{\Delta x_{OH}}. \quad (19)$$

Рассуждая аналогичным образом, будем иметь для кислотного участка:

$$i_{обр} = \frac{2F(D_H'D_{OH}' - D_H D_{OH})}{D_H' - D_H} \cdot \frac{C_0}{\Delta x_H}. \quad (20)$$

Из двух последних выражений получим:

$$\begin{aligned} \Delta x_H + \Delta x_{OH} &= d - \delta = \\ &= -\frac{2F}{i_{обр}} C_0 (D_H'D_{OH}' - D_H D_{OH}) \cdot \\ &\cdot \left(\frac{1}{D_H' - D_H} + \frac{1}{D_{OH}' - D_{OH}} \right). \end{aligned} \quad (21)$$

В отделении чистой воды

$$\frac{\partial C_H}{\partial x} = \frac{\partial C_{OH}}{\partial x} = 0, \quad \text{а } C_H = C_{OH} = \sqrt{K_w},$$

поэтому

$$\begin{aligned} J_H^+ &= \frac{F}{RT} \sqrt{K_w} \frac{\partial U}{\partial x} (D_H' - D_H), \\ J_{OH}^- &= \frac{F}{RT} \sqrt{K_w} \frac{\partial U}{\partial x} (D_{OH}' - D_{OH}). \end{aligned} \quad (22)$$

Для нейтральной части $i_{обр} = F(J_H^+ - J_{OH}^-)$, подставляя сюда значения потоков J_H^+ и J_{OH}^- из (22) и учитывая, что здесь $\frac{\partial U}{\partial x} \approx \frac{\Delta U}{\delta}$, вследствие низкой электропроводности воды, получим:

$$i_{обр} = \frac{F^2}{RT} \sqrt{K_w} \frac{\Delta U}{\delta} (D_H' - D_H + D_{OH}' - D_{OH}). \quad (23)$$

Исключая из (23) δ с помощью (21), будем иметь аналитическое выражение ВАХ обратного направления с учетом взаимодействия сопрягающих потоков J_H^+ и J_{OH}^- :

$$\begin{aligned} i_{обр} &= \frac{F}{d} (D_H + D_{OH} - D_H' - D_{OH}') \cdot \\ &\cdot \left(2C_0 \frac{D_H D_{OH} - D_H' D_{OH}'}{(D_H' - D_H)(D_{OH}' - D_{OH})} + \frac{F}{RT} \sqrt{K_w} \Delta U \right). \end{aligned} \quad (24)$$

Оно отличается от соответствующего выражения (10) наличием отрицательной суммы коэффициентов диффузии $-(D_H' - D_{OH}')$, а также иным коэффициентом при члене $2C_0$. Можно показать, что этот коэффициент с неплохим приближением равен единице, так как D_H' и D_{OH}' намного меньше коэффициентов D_H и D_{OH} [9]. Это и обуславливает незначительное влияние сопряжения потоков ВАХ электролитического диода обратного направления и на выпрямительные свойства последнего в целом. Отметим, что электрохимические свойства электрохимического диода также основаны на диффузионных процессах. Между ними, однако, имеется существенное различие. В электрохимическом диоде выпрямляющий эффект обусловлен электродными процессами, протекающими в режиме концентрационной поляризации [10, 11]. Напротив, в электролитическом диоде процессы разряда (окисления) деполяризатора незначительны. В силу этого последний будет тем лучше проявлять выпрямляющие свойства, чем большее напряжение подается на него. Величина импульса напряжения обратного хода ограничена значением величины пробивной напряженности запирающего слоя [12], возникающего при таком включении ячейки, тогда как прямой импульс напряжения ограничен, по сути дела, лишь условиями возможности эффективного отвода выделяющегося тепла. В то же время электрохимический диод проявляет выпрямляющие свойства при малых напряжениях (не превышающих 1.0 В), иначе будет происходить электролиз растворителя и он потеряет свои выпрямляющие свойства. Однако γ последнего тем больше, в отличие от электролитического диода, чем больше отношение концентраций окисленной и восстановленной формы деполяризатора, и чем больше отношение поверхностей большого и малого электродов, тогда как в рассматриваемом диоде оба электрода могут быть и

одинаковыми. Полная ВАХ последнего состоит из двух линейных участков, в то время как ВАХ электрохимического диода существенно нелинейна; несимметричность ее возрастает при увеличении отношения концентраций Ох- и Red-форм деполяризатора.

В принципе возможно создание системы электролитического диода и на основе неводных растворителей, обладающих большим дипольным моментом и малой константой диссоциации K_d .

В экспериментальной части работы вначале нами было изучено кислотно-основное взаимодействие при различных напряженностях электрического поля (до 200 В/см). При этом оказалось, что характер данного взаимодействия остается в количественном отношении неизменным, то есть эквивалентные количества растворов кислоты и щелочи, как при наложении электрического поля, так и без него практически совпадают. Они находились в первом случае по кривым амперометрического титрования, а во втором — обычными методами объемного анализа. Отсюда следует, что можно ожидать образование запорного слоя воды в капилляре или заполнение его электропроводной солью при соответствующей полярности подаваемого на ячейку напряжения.

Далее нами была собрана электролитическая ячейка соответствующей конструкции с капиллярной трубкой длиной 15 или 5 см и радиусом ≈ 0.05 мм. Последний определялся из данных по электропроводности раствора KCl. В стаканы помещались платиновые электроды площадью 1.0 см^2 напротив внутреннего отверстия капиллярной трубки. Заправка капилляра производилась горячим 10 %-м водным раствором желатина, после чего он помещался в отделения ячейки с определенными значениями концентраций кислоты и основания ($C_{\text{HCl}}^0 = C_{\text{NaOH}}^0 = 10^{-2} \text{ М}$, $C_{\text{HCl}}^0 = 10^{-2} \text{ М}$, $C_{\text{NaOH}}^0 = 10^{-3} \text{ М}$ или $C_{\text{HCl}}^0 = 10^{-3} \text{ М}$, $C_{\text{NaOH}}^0 = 10^{-2} \text{ М}$).

С помощью магнитных мешалок в термостатированной ячейке производилось перемешивание раствора. Импульсы постоянного напряжения величиной до 900 В подавались в той или иной полярности от трех источников напряжения УИП-2. Величина тока, протекающего в ячейке в прямом или обратном направлении, фиксировалась нановольтамперметром типа Ф-128/1.

Многочисленные опыты показали, что значения силы тока прямого направления достигают определенных из теоретических величин порядка 20 мкА для равных концентраций кислоты и основа-

ния и 10 мкА — для растворов электролитов разной концентрации при $U=900 \text{ В}$ и длине капилляра $d=5 \text{ см}$. В то же время ток обратного направления имел значения 200—300 нА, что превышает ожидаемые значения $i_{\text{обр}}$ почти на два порядка и обуславливает соответствующее уменьшение коэффициента выпрямления. Как показано выше, сопряжение потоков $\vec{J}_{\text{H}}$ и $\vec{J}_{\text{OH}}$ к данному обстоятельству не имеет отношения. Остается предположить, что, несмотря на образование студнеобразующего раствора в капилляре, все же в определенной мере проявляются электрокинетические явления. Этих явлений, вероятно, можно было бы избежать, если бы заправка капилляра производилась не раствором желатина, а раствором поливинилглитардиальдегида [3] или другим гидрогелем, обладающим более прочными механическими свойствами.

РЕЗЮМЕ. Виходячи з аналітичного виразу вольт-амперної характеристики електролітичного діода для довільних концентрацій донорів протону та гідроксилу і з урахуванням спряження потоків різних йонів виявлені характерні риси можливого перетворювача первинної інформації. Показано якісний збіг експериментальної поведінки електролітичного діода з його теоретичним описом.

SUMMARY. By getting analytic equation for current-voltage characteristics of electrolytic diode for arbitrary concentrations of proton and hydroxyl donors and minding the coupling of the flows of different ions, character features of possible transformer of the primary information are found out. Also the qualitative coincidence of experimental behavior of electrolyte diode with its theoretical description is established.

1. Noszticzus Z., Schubert A. // Period. polytechn. Chem. Eng. -1973. -17, № 2. -P. 165—177.
2. Noszticzus Z., Esterie M., Mudri J. // 29-th Meeting int. soc. of electro-chem., ext. abstr. -Budapest, 1978. -Pt 1. -P. 20—22.
3. Hegedus L., Kirschner N., Wittmann M. et al. // J. Phys. Chem. -1998. -A 102. -P. 6491—6526.
4. Lindner J., Snita D., Marek M. // Phys. Chem. Chem. Phys. -2002. -4. -P. 1348—1354.
5. Hegedus L., Kirschner N., Wittmann M., Noszticzus Z. // ACH – Models in Chemistry. -1998. -135. -P. 279—286.
6. Hegedus L., Kirschner N., Wittmann M. et al. // CHAOS. -1999. -9. -P. 283—297.
7. Kirschner N., Simon P.L., Wittmann M., et al. // Macromol. Symp. -2000. -160. -P. 167—173.
8. Snita D., Paues M., Lindner J. et al. // Faraday Discuss. -2001. -120. -P. 53—66.
9. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. -М.: Мир, 1976.

10. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. - М.: Высш. шк., 1975.
11. Боровков В.С., Графов Б.М., Добрынин Е.М. и др. Электрохимические преобразователи первичной

- информации. - М.: Машиностроение, 1969.
12. Балыгин И.Е. Электролитическая прочность жидких диэлектриков. - М.; Л.: Энергия, 1964.

Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича

Поступила 07.05.2007

УДК 544.651.22+546.681

Л.Ф. Козин, А.В. Гайдин

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЖИДКОМ ГАЛЛИЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ ФТОРИДА КАЛИЯ

Изучены закономерности выделения водорода при катодной поляризации жидкого галлиевого электрода в щелочном фторидном электролите при температурах 30—60 °С. Определены кинетические параметры катодного процесса выделения водорода — токи обмена ($6.76 \cdot 10^{-4}$ — $3.98 \cdot 10^{-3}$ А/см²), коэффициенты переноса электронов в катодном процессе ($\alpha_{\Gamma} = 0.42$ — 0.33) и энергия активации $E_a = 43.32$ кДж/моль. Рассмотрен механизм электрохимического процесса выделения водорода из исследованного раствора на жидком галлиевом электроде.

Исследованию закономерностей водородного перенапряжения на жидком галлии посвящено большое число работ [1—3]. Установлено, что на величину водородного перенапряжения особое влияние оказывает агрегатное состояние галлия [4, 5], а также его чистота [1, 4, 6]. Величина водородного перенапряжения зависит от природы чистых кислот (H_2SO_4 , HClO_4 , HCl , HBr , HI), их солей (KCl , KBr , KI) и оснований (NH_4OH , NaOH , KOH и др.) [5—7]. Снижение перенапряжения водорода в том или ином электролите приводит к падению катодных выходов галлия по току, а также к увеличению коррозионных процессов и росту анодных выходов галлия по току [8, 9].

Значительное влияние на перенапряжение выделения водорода оказывает адсорбция катионов щелочных металлов на жидком галлии [10]. Известно, что потенциал нулевого заряда жидкого галлия в растворе $8 \cdot 10^{-3}$ М HClO_4 $E_{q=0} = -0.69 \pm 0.02$ В (отн. н.в.э.) [11]. Стандартное значение потенциала галлиевого электрода $E_{\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}^0}^0 = -0.529$ В (н.в.э.) [12]. Следовательно, при более положительных потенциалах галлиевого электрода, расположенных левее потенциала нулевого заряда, поверхность галлиевого электрода заряжена положительно, а правее $E_{q=0}$ — отрицательно. В щелочных растворах, например, при pH 13.6 $E_{\text{Ga}(\text{OH})_4^-/\text{Ga}^0}^0 = -1.326$ В (н.в.э.) [13], а при pH 14—16 $E_{\text{H}_2\text{GaO}_3^-/\text{Ga}^0}^0 = -1.6 \div -1.72$ В [14] и, как следствие, потенциал нулевого заряда сдвигается в отрицательную сторону и

при этом поверхность электрода левее $E_{q=0}$ меняет отрицательный заряд на положительный. Поэтому адсорбция катионов в щелочных растворах резко возрастает, что приводит к смещению потенциала выделения водорода на катоднополяризуемом электроде, в том числе и на галлиевом, в отрицательную сторону [15—17].

Настоящая работа посвящена детальному исследованию перенапряжения выделения водорода в растворе 7.0 М KOH + 2.5 М KF , обладающем, как показали наши эксперименты, хорошей разделительной способностью при рафинировании галлия до высокой чистоты.

Перенапряжение выделения водорода на жидком галлии из калийсодержащего щелочно-фторидного электролита изучали методом снятия поляризационных кривых в термостатируемой трехэлектродной электрохимической ячейке. Ячейка была снабжена капилляром Лuggина. Потенциал галлиевого электрода измеряли относительно хлорид-серебряного электрода сравнения. Поляризационные исследования проводили на потенциостате П-5827 с регистрацией кривых при помощи самописца КСП-4 от малых плотностей тока к большим. Скорость развертки потенциала составляла 6 мВ/с. Электродом служил жидкий галлий чистотой 99.9999 % с величиной поверхности 0.89 см², в качестве контактного металла использовали платиновую проволоку ($d = 1$ мм). Растворы готовили на основе дважды дистиллированной воды, используя

реактивы КОН и $\text{KF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ категории х.ч. Исследования проводили при температурах 303—333 К.

Перед снятием поляризационных кривых объем электрохимической ячейки и рабочие растворы для удаления кислорода предварительно продували водородом в течение 30 мин и затем приводили в контакт с галлиевым электродом. Поляризационные кривые снимали через 10 мин после заполнения объема ячейки электролитом при непрерывном перемешивании галлиевого электрода и раствора лопастной мешалкой со скоростью 90 об/мин.

На рис. 1, а приведены поляризационные кривые в 7 М КОН + 2.5 М KF + H_2O при различных температурах (303—333 К). Исследования показали, что с повышением температуры квазиравновесный потенциал галлиевого электрода сдвигается в электроположительную сторону и принимает следующие значения: при 303 К $E = -1.464$ В; при 313 К $E = -1.462$ В; при 323 К $E_{\text{ст}} = -1.461$ В; при 333 К $E_{\text{ст}} = -1.46$ В (н.в.э.). На рис. 1, б показана зависи-

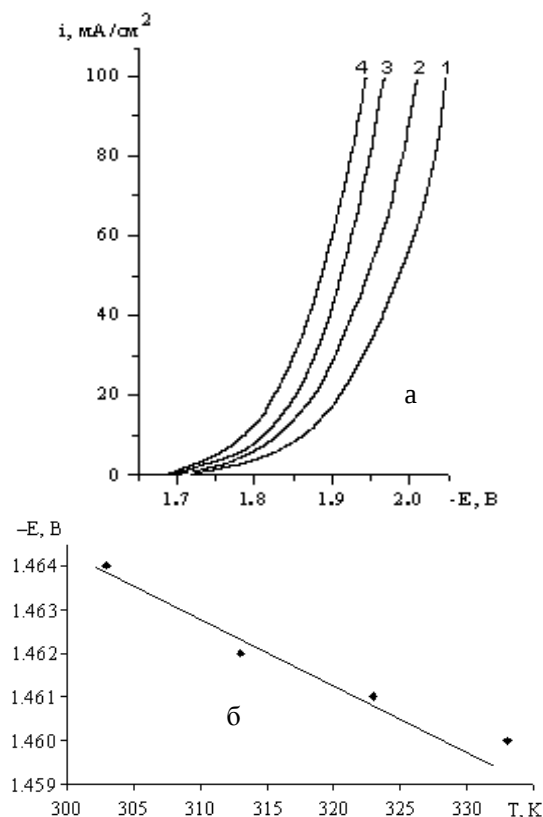
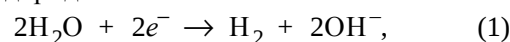


Рис. 1. Поляризационные кривые катодного выделения водорода (а) на жидком галлиевом электроде в растворе 7 М КОН + 2.5 М KF при температурах, К: 1 — 303; 2 — 313; 3 — 323; 4 — 333. Квазиравновесные потенциалы галлиевого электрода (б) соответственно равны -1.464 , -1.462 , -1.461 , -1.46 В.

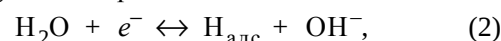
мость потенциала галлиевого электрода от температуры. Как видно, при низких температурах (303—313 К) зависимость $E-T$ линейна, а при 323—333 К происходит отклонение от линейности. Температурный коэффициент галлиевого электрода при температурах 303—313 К составляет $dE/dT = 0.146$ мВ/К, что отличается от величины $dE/dT = 0.67$ мВ/К [12]. Такое различие обусловлено протеканием на поверхности электроотрицательного галлия химических реакций, например образования интерметаллов галлия и гидридов галлия (см. далее). Поэтому можно считать, что в исследуемом растворе в системе $\text{Ga}^0 | 7 \text{ М КОН} + 2.5 \text{ М KF} + \text{H}_2\text{O}$ в интервале исследованных температур (303—333 К) устанавливается квазиравновесный электродный потенциал E_p .

Согласно [17], значение равновесного водородного потенциала не зависит от природы материала электрода. В нашем случае при температурах 323—333 К галлий (материал электрода), как электроотрицательный металл ($E^0_{\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}^0} = -0.529$ В, н.в.э.), вступает в реакцию с компонентом раствора — водой и несколько смещает электродный потенциал выше теоретического по уравнению Нернста при повышении температуры (см. далее).

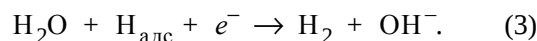
Как показал проведенный анализ, полученные поляризационные кривые на галлиевом электроде в исследуемом растворе могут отвечать следующему механизму суммарной реакции выделения водорода:



включающего две последовательные стадии. Первая стадия, очевидно, обратимая реакция, отвечает механизму Фольмера:



и приводит к образованию адсорбированного атомарного водорода; вторая стадия соответствует необратимой реакции электрохимической десорбции по механизму Гейровского [15]:



Реакция (3) в нашем случае является скоростью определяющей.

Интересно, что значения стационарного потенциала $E_{\text{ст}}$ и квазиравновесного E_p практически не изменялись с течением времени. Поэтому полученные значения $E_{\text{ст}}$ были использованы для расчета перенапряжения $\eta_{\text{H}_2} = E_p - E_i$ катодного выделения водорода на галлиевом электроде. Рассчитанные значения η_{H_2} приведены на рис. 2. Как видно, зависимость $\eta_{\text{H}_2} - \lg i_k$ линейна и отвечает широко известному уравнению:

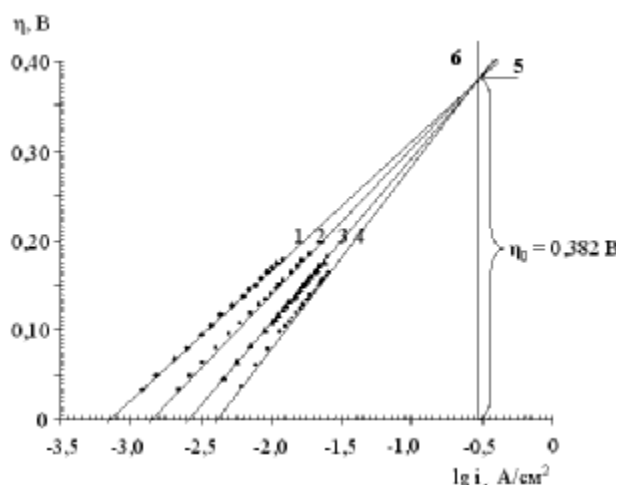


Рис. 2. Зависимость перенапряжения катодного выделения водорода на жидком галлии в растворе 7 М КОН + 2.5 М KF при температурах, К: 1 — 303; 2 — 313; 3 — 323; 4 — 333; описание хода прямых 5 и 6 см. в тексте.

$$\eta_{H_2} = a_k + b_k \lg i, \quad (4)$$

где a_k — постоянная, зависящая от температуры и равная $(2.303RT/\alpha_T F) \cdot \lg i_0$ и отвечающая перенапряжению η_{H_2} при $i_k = 1.0 \text{ A/cm}^2$; i_0 — ток обмена; b_k — угловой коэффициент, равный $2.303RT/\alpha_T F$; R — газовая постоянная; T — температура, К; α_T — коэффициент переноса электронов, участвующих в реакции электрохимической десорбции атомарного водорода по механизму Гейровского; F — число Фарадея.

Поэтому уравнение (4) более наглядно можно представить в виде:

$$\eta_{H_2} = \frac{2.303RT}{\alpha_T F} \lg i_0 + \frac{2.303RT}{\alpha_T F} \lg i_k. \quad (5)$$

Из уравнения (5) следует, что при замедленности второй стадии — электрохимической десорбции атомарного водорода по механизму Гейровского (3) — экспериментальные зависимости должны укладываться на прямые с $b_k = 2.303RT/\alpha_T F$. Обработка экспериментальных данных рис. 2 показала, что при $i_k = 1.0 \text{ A/cm}^2$ угловые коэффициенты b_k для температур 303, 313, 323 и 333 К соответственно равны 0.144, 0.161, 0.182 и 0.201 В. Теоретические значения b_k для тех же температур составляют 0.120, 0.124, 0.128 и 0.132 В при $\alpha_T = 0.5$.

Используя реально рассчитанные значения b_k , можно по уравнению

$$\alpha_T = \frac{2.303RT}{b_k F} \quad (6)$$

рассчитать значения коэффициентов переноса элект-

тронов в реакции (3) при исследованных температурах. Расчет показал, что $\alpha_T = 0.42$ (при 303 К), 0.38 (313 К), 0.36 (323 К) и 0.33 (при 333 К), то есть зависит от температуры. Из приведенного ряда значений при 303 К $\alpha_T = 0.42$, то есть близко к $\alpha_T = 0.5$.

Используя уравнение (5) и данные рис. 2, мы рассчитали и другие кинетические параметры реакции выделения водорода на галлиевом электроде (таблица): $a_k = \eta_{H_2}$ (при $i_k = 1 \text{ A/cm}^2$); b_k , теор; b_k , эксп; α_T ; i_0 , A/cm^2 ; E_a , kJ/mol .

Из таблицы видно, что токи обмена реакции выделения водорода на галлиевом электроде имеют относительно большие значения. Так, при 303 К $i_0 = 6.76 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, а при 323 К $i_0 = 2.34 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. Близкие значения токов обмена ($3 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$) имеют лишь некоторые благородные металлы (i_0 , A/cm^2): Pd > Pt > Rh > Ir [16].

Известно, что большие значения токов обмена свидетельствуют о высоких скоростях удаления водорода с поверхности галлиевого электрода. Существуют три пути удаления водорода с поверхности металлического электрода — рекомбинация по механизму Тафеля, электрохимическое удаление по механизму Гейровского и эмиссионный механизм десорбции Фрумкина [3, 15, 17].

Однако из таблицы видно, что величины b_k , теор отличаются от b_k , эксп. Разница в их значениях для температур 303; 313; 323; 333 К составляет Δb_k , эксп = 0.024, 0.037, 0.054 и 0.069 В. Интересно, что b_k , эксп для температур 323 и 333 К близко в соответствии с уравнением Нернста для электродного процесса образования ионов металлов со степенью восстановления, равной $z = -1$. Такими ионами могут быть гидрид-ионы галлия Ga^- и, следовательно, моногидриды галлия GaH. Образующийся при катодном восстановлении воды атомарный водород $\text{H}_{\text{адс}}$ может взаимодействовать с галлием с образованием GaH. Поэтому удаление водорода с поверхнос-

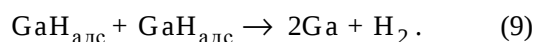
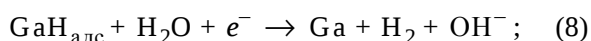
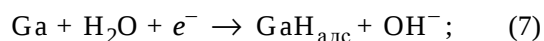
Кинетические параметры катодного процесса выделения водорода на галлиевом электроде в растворе 7 М КОН + 2.5 М KF при температурах 303—333 К ($E_a = 43.323 \text{ kJ/mol}$)

$T, \text{ K}$	$a_k = \eta_{H_2}$	$b_k, \text{ теор}$	$b_k, \text{ эксп}$	α_T	$i_0, \text{ A/cm}^2$
303	0.610	0.120	0.144	0.42	$6.76 \cdot 10^{-4}$
313	0.643	0.124	0.161	0.38	$1.35 \cdot 10^{-3}$
323	0.672	0.128	0.182	0.36	$2.34 \cdot 10^{-3}$
333	0.701	0.132	0.201	0.33	$3.98 \cdot 10^{-3}$

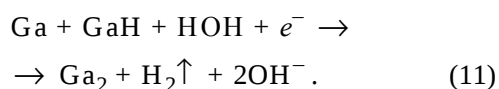
ти электрода может быть обусловлено образованием в процессе катодной поляризации субгидридов Ga_2H , димера-гидрида Ga_2H_2 [18] и моногидридов GaH [19] галлия, неустойчивых во времени из-за каталитического разложения с выделением H_2 .

Авторы [18] методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) исследовали реакцию в конденсатах паров Ga с H_2 при 10—12 К в избытке аргона. Установлено, что прямые или не прямые реакции Ga_2 с H_2 дают три изомера Ga_2H_2 , которые при селективном фотоллизе превращаются друг в друга. В опытах со смесями H_2 и D_2 показано, что Ga_2H_2 образуется по совмещенным бимолекулярным реакциям Ga_2 с H_2 .

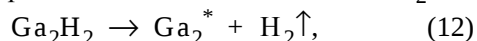
По данным [19] энергия диссоциации димера Ga_2 D_{298}^0 равна 134 ± 21 кДж/моль, а энергия диссоциации мономера гидрида GaH D_{298}^0 составляет 271.5 ± 2.5 кДж/моль. Причем молекулы H_2 реагируют с димером Ga_2 спонтанно [20]. Поэтому можно ожидать, что при катодной поляризации галлиевого электрода атомы галлия Ga будут взаимодействовать с атомарным водородом:



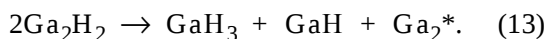
Согласно правилам Руффа [21, 22], реакции (7) и (8) могут протекать посредством электронного переноса без взаимного контакта молекул гидрида GaH по реакции (9), но с участием молекул воды:



Димер-гидрид Ga_2H_2 может распадаться по химической реакции с выделением водорода и образованием реакционно-активных частиц Ga_2^* :

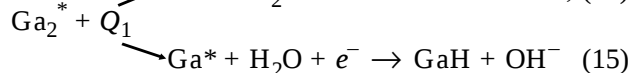
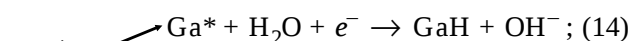


или диспропорционировать по реакции:

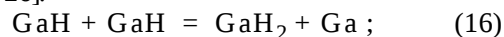


По данным [23], тригидрид галлия GaH_3 имеет температуру плавления 21.4, а температуру разложения 139 °С.

Димеры Ga_2^* также взаимодействуют с молекулами воды ($Q_1 = 2\text{H}_2\text{O}$) в электрическом поле двойного слоя:



с образованием мономера гидрида GaH , который может диспропорционировать по реакциям [8, 9, 24—26]:



а также разлагаться с выделением водорода:



При этом поверхность галлиевого электрода играет роль акцептора электронов для восстановительной реакции [22].

Следует отметить, что авторы [27] обнаружили “гидридный эффект”, который является причиной увеличения перенапряжения реакции выделения водорода на никелевых катодах в щелочных растворах. Образование гидрида никеля на поверхности никелевого катода приводит к затруднению реакций десорбции водорода, к увеличению угловых коэффициентов E , $\lg i_k$, η ; $\lg i_k$ с 200 до 1000 мВ/дек и, как следствие, к увеличению перенапряжения выделения водорода на никелевом катоде.

В нашем случае вследствие использования жидких галлиевых катодов и протекания химических ((9), (12), (13), (16)—(18)) и электрохимических реакций ((7), (8), (10), (11), (14), (15)) с переносом электронов в реакциях, в системах Ga — GaH — H_2 , Ga_2 — $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 2\text{GaH} + 2\text{OH}^-$ и других наблюдаются высокие значения токов обмена (i_0 , А/см²) выделения водорода, которые для галлиевых систем примерно на 10^8 — 10^9 порядков превышают токи обмена на Cd , Tl , Pb , In и Hg электродах и близки к i_0 для электродов из благородных металлов Pd , Pt , Rh , Ir и Ru [2, 16].

Значение токов обмена реакции катодного выделения водорода при температурах 303—333 К приведены в таблице. Температурная зависимость токов обмена была использована для расчета энергии активации катодной реакции выделения водорода.

Как видно из рис. 3, зависимость $\lg i_0$ — $1/T$ линейна — экспериментальные точки $\lg i_0$ для 303, 313, 323 и 333 К хорошо укладываются на прямую. Незначительное отклонение некоторых точек на прямой $\lg i_0$ — $1/T$ от линейности обусловлено не только образованием моногидридов GaH , дигидридов Ga_2H_2 и тригидридов GaH_3 , но и протеканием коррозионных процессов с образованием Ga^+ , Ga^{2+} [24—26]. Полученное значение энергии активации электродного процесса $E_a = 43.32$ кДж/моль свидетельствует, что скорость электрохимической реакции лимитируется кинетическими ограничениями. При этом необходимо обратить внимание на следующее. На основании анализа кривых перенапряжения выделения водорода электродный про-

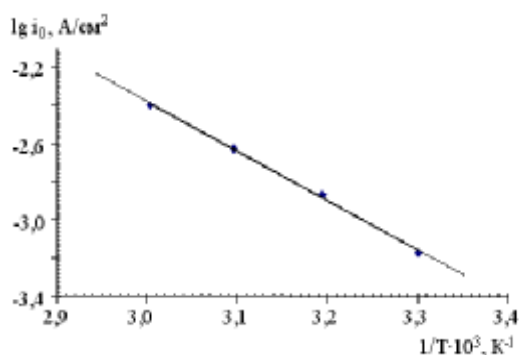
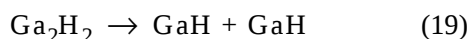


Рис. 3. Зависимость логарифма тока обмена катодного выделения водорода в растворе 7 М КОН + 2.5 М KF от обратной температуры.

цесс описывается закономерностями замедленного разряда. При электрохимическом процессе катодного выделения водорода происходят химические реакции образования мономера гидрида галлия GaH и изомера Ga₂H₂, а также диссоциация последнего:



с образованием двух мономеров GaH, которые участвуют в реакциях разложения гидридов (8), (9) и в других реакциях с выделением водорода. Последнее и приводит к деполяризации процесса выделения водорода и, как следствие, к увеличению токов обмена до значений, характерных для благородных металлов (Pd, Pt, Rh, Ir и Ru) [2, 16].

В заключение отметим следующий экспериментальный факт. Из рис. 2 видно, что с ростом плотности тока температурный коэффициент $\Delta \lg i$ при $\eta_i = \text{const}$ уменьшается и при $\eta_0 = 0.382$ В превращается в ноль. В результате величина энергии активации, эквивалентная горизонтальным прямым $\eta - \lg i_k$, уменьшается и влияние температуры на перенапряжение выделения водорода снижается. Величины энергии активации, эквивалентные отрезкам горизонтальных прямых $\eta_i = \text{const}$, ограниченных логарифмами токов вольт-амперных кривых, с увеличением плотности тока уменьшаются. Согласно теоретическим представлениям А.В. Горыдского [28], точка пересечения кривых $\eta - \lg i_k$ отвечает достижению при $i = i_{\text{пред}}$ ($i_{\text{пред}}$ — предельная плотность тока) предельного перенапряжения (см. рис. 2):

$$\eta_0 = E_0/(\alpha z F) = 0.382 \text{ В} . \quad (20)$$

Из этого уравнения можно рассчитать энергию активации реакции выделения водорода на галлиевом электроде:

$$E_a^\eta = \eta_0 \cdot \alpha z F = 0.382 \cdot 0.42 \cdot 2.96500 =$$

$$= 30.32 \text{ кДж/моль} . \quad (21)$$

Полученное значение энергии активации составляет лишь 70 % от энергии активации E_a , рассчитанной из температурной зависимости токов обмена. Последнее обусловлено вкладом в энергию активации электродной реакции выделения водорода, энергетических составляющих образования гидридов галлия (GaH, Ga₂H, Ga₂H₂, GaH₃), а также ионов интермедиатов (Ga⁺, Ga²⁺), которые, как более электроположительные компоненты, участвуют в электродном процессе. Такая точка зрения согласуется с данными работы [27]. В точке пересечения кривых $\eta - \lg i_k$ энергия активации электродного процесса выделения водорода на жидком галлии приобретает минимальное значение, поскольку [28]:

$$E_0 = E + \alpha z F ; \quad \eta = 0 . \quad (22)$$

При этом вольт-амперная кривая после $\eta = \eta_0$ размещается параллельно оси ординат (токов) (рис. 2, кривая 5), а при $i = i_{\text{пред}}$ — параллельно оси абсцисс (перенапряжений) (рис. 2, кривая 6).

Следует отметить, что после достижения предельного перенапряжения $\eta_0 = 0.382$ В, которое можно определить не только графически, но и рассчитать по уравнению (20), электрохимическая система переходит в безактивационную область, поскольку исчезает энергетический барьер для переноса заряда через границу раздела галлиевый электрод—электролит и отпадает необходимость затраты энергии для соответствующего повышения напряжения.

Таким образом, полученные в статье данные о кинетике электрохимического выделения водорода на жидком галлии отвечают теории предельного перенапряжения А.В. Горыдского [28].

РЕЗЮМЕ. Вивчено закономірності виділення водню при катодній поляризації рідкого галієвого електрода в лужному фторидному електроліті при температурах 303—333 К. Визначено кінетичні параметри катодного процесу виділення водню — струми обміну ($6.76 \cdot 10^{-4}$ — $3.98 \cdot 10^{-3}$ А/см²), коефіцієнти переносу електронів у катодному процесі ($\alpha_r = 0.42$ — 0.33) та енергію активації ($E_a = 43.32$ кДж/моль). Розглянуто механізм електрохімічного процесу виділення водню з дослідженого розчину на рідкому галієвому електроді.

SUMMARY. Rules of hydrogen evolution have been studied during cathode polarization of liquid gallium electrode in an alkaline fluoride electrolyte at the temperatures of 303—333 K. The kinetic parameters of cathodic process of hydrogen evolution have been determined, they are exchange currents ($6.76 \cdot 10^{-4}$ — $3.98 \cdot 10^{-3}$ A/cm²), coefficients

of transfer of electrons in the cathodic process ($\alpha_T = 0.42-0.33$) and activation energy ($E_a = 43.32$ kJ/mole). The mechanism of electrochemical process of hydrogen evolution from the investigated solution on a liquid gallium electrode is considered.

1. Морозов А.М., Багоцкая И.А., Прейс Е.А. // Электрохимия. -1969. -5, вып. 1. -С. 40—43.
2. Козин Л.Ф., Волков С.В. Химия и технология высокочистых металлов и металлоидов. -Киев: Наук. думка, 2002. -Т. 1.
3. Фрумкин А.Н. Перенапряжение водорода. Избр. тр. -М.: Наука, 1988.
4. Халтурина Т.И., Багоцкая И.А. // Электрохимия. -1970. -6, вып. 10. -С. 1568—1571.
5. Багоцкая И.А., Халтурина Т.И. // Там же. -1970. -6, вып. 7. -С. 1013—1016.
6. Багоцкая И.А., Потапова Е.Н. // Там же. -1969. -5, вып. 4. -С. 488—492.
7. Козин Л.Ф., Стацюк В.Н., Попова Т.В. // Укр. хим. журн. -1982. -48, вып. 1. -С. 38—44.
8. Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов -Киев: Наук. думка, 1989.
9. Козин Л.Ф., Опенько Н.М., Жылкманова К. // Укр. хим. журн. -1991. -57, № 2. -С. 156—162.
10. Багоцкая И.А., Потапова Е.Н. // Электрохимия. -1870. -6, вып. 6. -С. 855—857.
11. Хрущева Е.И., Казаринов В.Е. // Там же. -1986. -22, вып. 9. -С. 1262, 1263.
12. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.
13. Milazzo G., Caroli S. Tables of standard electrode

- potentials. -New York: John Wiley and sons, 1978.
14. Marchand A. // Compt. Rend. -1955. -241. -Р. 468—473.
15. Феттер К. Электрохимическая кинетика. -М.: Химия, 1967.
16. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. -Киев: Наук. думка, 2006.
17. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. -М.: Изд.-во Моск. ун-та, 1952.
18. Himmel H.-J., Manceron L., Downs A., Pullumbi P. // Angew. Chem. Int. Ed. -2002. -41, № 5. -Р. 796—799.
19. Краснов К.С., Филиппенко Н.В., Бобкова В.А. и др. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник. -Л.: Химия, 1979.
20. Himmel H.-J., Gaertner B. // Chem Eur. J. -2003. -9, № 5. -Р. 3909—3919.
21. Ruff I. // J. Phys. Chem. -1965. -69, № 9. -Р. 3183—3186.
22. Ruff I. // Acta chim. Acad. Scient. Hungaricae. -1966. -47, № 3. -Р. 241—253; 255—261.
23. Ефимов А.И., Ефимов Л.П., Василькова И.В. и др. Свойства неорганических соединений. Справочник. -Л.: Химия, 1983.
24. Козин Л.Ф., Стацюк В.Н., Богданова А.К. // Укр. хим. журн. -1985. -81, № 4. -С. 390—395.
25. Козин Л.Ф., Тишура Т.А., Опенько Н.М. // Там же. -1988. -54, № 2. -С. 115—118.
26. Козин Л.Ф., Опенько Н.М., Жылкманова К. // Там же. -1991. -57, № 2. -С. 156—162.
27. Soares D.M., Teschke O., Torriani I. // J. Electrochem. Soc. -1992. -139, № 1. -Р. 98—105.
28. Городынский А.В. Вольтамперометрия: Кинетика стационарного электролиза. -К.: Наук. думка, 1988.

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

Поступила 23.07.2007

УДК 541.138. 3. 546

О.П. Шевченко, О.В. Білий

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ БЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ НА НАНОСТРУКТУРОВАНІХ НІКЕЛЕВИХ ЕЛЕКТРОДАХ

Досліджено електрохімічне відновлення бензойної кислоти у водних розчинах на нікелевих наноструктурованих електродах. Показано, що відновлення бензойної кислоти відбувається необоротно у дві стадії з утворенням бензильового спирту. Розраховано кінетичні параметри процесу електровідновлення бензойної кислоти — константу швидкості, коефіцієнт дифузії, число електронів, що відносяться до першого та другого максимумів струму. Швидкість електрохімічного відновлення зростає у чотири рази в присутності хлориду олова (II).

Важливою умовою успішного проведення електросинтезу є вірний вибір матеріалу електрода [1], з урахуванням вартості, селективності та тривалості експлуатації [2]. Найбільшого поширення в елект-

росинтезах набули ртутні, платинові, свинцеві, мідні та інші електроди. Проте такі електроди не завжди відповідають вимогам селективності процесу, мають високі значення потенціалів, при яких про-

© О.П. Шевченко, О.В. Білий, 2008

тікає основний електродний процес тощо. Приділяється також велика увага вивченню процесів електровідновлення та електроокиснення органічних речовин в присутності так званих каталізаторів-переносників [2].

Перспективними електродними матеріалами для проведення досліджень, зокрема і для органічних електросинтезів, є поверхнево модифіковані електроди, якщо модифікатор нанорозмірний [3]. Реакційна здатність карбонових кислот у реакціях відновлення визначається електроноакцепторними властивостями зв'язаного з нею вуглеводневого радикалу [4].

Відновлення карбонових кислот можливе переважно на металах з високою перенапругою виділення водню. До таких електродних матеріалів належать не лише ртуть, а і свинець та амальгама міді. Слід зазначити, що електрохімічне відновлення ароматичних кислот на металах з низьким значенням перенапруги виділення водню супроводжується гідруванням бензольного ядра без зміни карбоксильної групи [2]. В літературі відсутні роботи, в яких була б інформація про застосування металів із середнім значенням перенапруги виділення водню для проведення таких процесів. До таких металів відноситься і нікель. На гладкій поверхні нікелю, як показали наші дослідження, електровідновлення бензойної кислоти не відбувається. Логічно було допустити можливість використання нікелевого електроду, на поверхню якого за спеціальною методикою [3] нанесені металічні наноструктури (фрагменти таких структур наведені на рис. 1).

Мета даної роботи — проведення електрохімічного відновлення бензойної кислоти у водних розчинах на модифікованих нанорозмірними частинками нікелевих електродах, а також визначення впливу на цей процес йонів Sn^{2+} .

Дослідження проводили за допомогою потенціостату марки ПИ-50-1. Потенціодинамічні криві

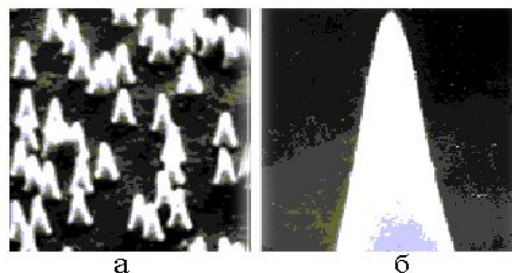


Рис. 1. Наноструктурні елементи нікелевих електродів: *а* — загальний вигляд масива (електронна мікрофотографія ($\times 1400$)); *б* — окремий елемент масива ($\times 14300$) з висотою і радіусом заокруглення вершини 50 нм.

реєструвались спеціально розробленою комп'ютерною програмою Science Plotter. Потенціал катоду змінювався за лінійним законом і задавався програматором марки ПР-8. Розгортка потенціалу була в межах від 0 до -1.4 В, швидкість накладання потенціалу змінювали в межах $5 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ В/с. Рівноважний потенціал визначали за допомогою цифрового вольтамперметра. Концентрацію бензойної кислоти варіювали у межах $1.967 \cdot 10^{-2}$ — $9 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Фоновим електролітом служив розчин перхлорату літію з концентрацією 0.5 моль/дм³. Робочим електродом була нікелева пластинка розміром $0.2375 \cdot 10^{-4}$ м². Допоміжним електродом використовували платиновану платинову платівку з видимою поверхнею $7 \cdot 10^{-4}$ м². Величини потенціалів електрода вказані відносно насиченого Ag/AgCl електрода порівняння, який заповнювався насиченом розчином KCl. Дослідження проводили в спеціально виготовленій електролітичній чарунці. Всі розчини готувалися на бідистильованій воді. Перед кожним дослідом через чарунку барботувався протягом 15 хв аргон для видалення з розчинів кисню.

Загальноприйнятим вважається, що відновлення ароматичних карбонових кислот протікає за двома механізмами. Згідно з першим основним продуктом відновлення бензойної кислоти на освітленому германієвому каталізаторі є бензил [4]. Відомо також [5], що внаслідок чотириелектронного постадійного відновлення утворюється бензальдегід, бензиловий спирт. Оскільки бензальдегід не властива сильно виражена гідратація, то він досить легко переходить у бензиловий спирт. При цьому на потенціодинамічних кривих спостерігаються незначні відмінності у потенціалах відновлення проміжних сполук. Найбільш повільною стадією електровідновлення бензойної кислоти, яка визначає швидкість процесу в цілому, є приєднання першого електрона [5].

Як видно з потенціодинамічних кривих (рис. 2), на них є чітко виражені максимуми струму, що свідчить про протікання процесу відновлення електрохімічно активних частинок. Зростання струму на початковій ділянці кривої пов'язане з тим, що на частинках нікелю водень починає виділятися практично при незначному зміщенні величини рівноважного потенціалу в катодну область [6]. На катодних ділянках видно два максимуми. Причому в межах концентрацій кислоти $1.967 \cdot 10^{-2}$ — $9 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ спостерігається лінійна залежність величини сили струму максимумів від концентрації бензойної кислоти. Перший максимум струму (при потенціалах -0.5 — -0.6 В), очевидно, відповідає ут-

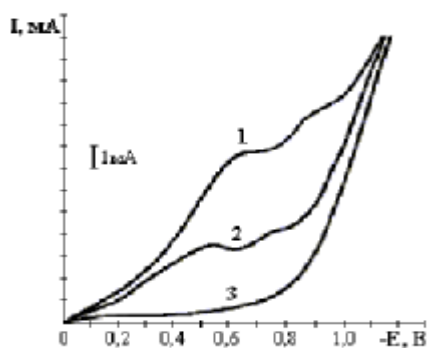
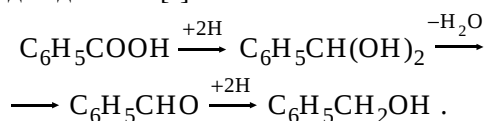


Рис. 2. Потенціодинамічні криві відновлення бензойної кислоти: 1 — $C(C_6H_5COOH) = 1.97 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³; 2 — $C(C_6H_5COOH) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; 3 — фонові криві. $T = 293 \pm 3$ К, $V = 5 \cdot 10^{-2}$ В/с, $C(LiClO_4) = 0.5$ моль/дм³.

воренню альдегіду, другий (при потенціалах -0.8 — -0.9 В) — процесу відновлення утвореного альдегіду до бензильового спирту.

Попередні дослідження [6] показали, що вершини кластерів нікелю мають значну здатність до адсорбції водню. Очевидно, на таких наноструктурних закінченнях гостриків повинна проходити активно не лише адсорбція водню, а і молекул бензойної кислоти, бо карбонільна група за рахунок зміщення електронної густини в бік кисню володіє значною полярністю, що є причиною посилення адсорбційної здатності молекули [7—10]. Вершини гострих структур, маючи незначну роботу виходу електронів, будуть виступати донорами електронів, відновлюючи, в першу чергу, протони водню, оскільки перенапряга розряду протонів набагато нижча, ніж у карбоксилатів. Очевидно, утворення бензальдегіду на поверхні електрода відбувається за рахунок гомолітичного розриву π -зв'язку з наступним приєднанням двох атомів водню. Такий механізм дещо відрізняється від відомого [5].



Утворений дигідроксиметилбензен є нестійкою сполукою і перетворюється в бензальдегід за рахунок самочинного відщеплення води, а потім — у бензильовий спирт при приєднанні наступних двох атомів водню.

Проведені дослідження дозволили розрахувати ряд кінетичних параметрів процесу електровідновлення бензойної кислоти, зокрема, константу швидкості ($K = 1.38 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$), коефіцієнт дифузії ($D = 5.3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$), число електронів ($Z = 4$), які прий-

мають участь в процесах, що відповідають першому та другому максимумам струму. Згідно з проведеними розрахунками, для відновлення бензойної кислоти кожному із максимумів струму на вольтамперограмах відповідають по два електрона, що приймають участь в процесі. Отже, цілком імовірно, що природа першого максимуму струму пов'язана з утворенням альдегіду, другого — бензильового спирту.

Вольт-амперометричні циклічні криві, отримані на модифікованому нікелевому електроді, вказують на те, що відновлення кислоти є необоротним процесом, оскільки під час розгортки потенціалу в анодний бік відсутні максимуми струму. Збільшення швидкості накладання потенціалу веде до зростання висоти максимумів, а також відбувається їх зміщення у бік негативних значень потенціалів (рис. 3), що теж можливе лише у випадку, коли електрохімічний процес є необоротним. На необоротність процесу вказує і розрахований кутовий коефіцієнт прямої в координатах $\lg I_p$ — $\lg C(C_6H_5COOH)$, який менший за одиницю [11].

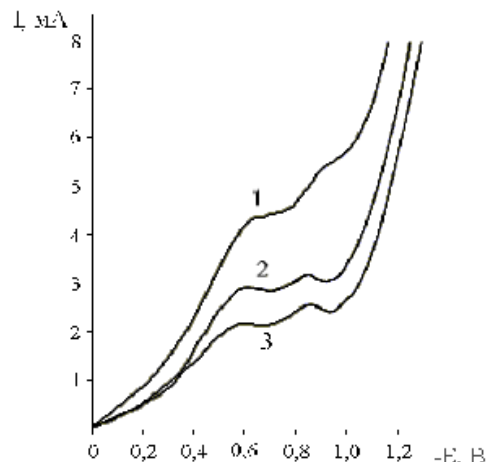


Рис. 3. Потенціодинамічні криві відновлення бензойної кислоти: 1 — $V = 5 \cdot 10^{-2}$; 2 — $2 \cdot 10^{-2}$; 3 — $1 \cdot 10^{-2}$ В/с. $T = 293 \pm 3$ К, $C(C_6H_5COOH) = 1.97 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

Введення в розчин бензойної кислоти незначної кількості йонів Sn^{2+} суттєво впливає на параметри потенціодинамічних кривих (рис. 4, крива 1). Порівнюючи криві, одержані в розчинах 0.005 моль/дм³ бензойної кислоти у відсутності і за наявності $SnCl_2$, видно, що висота максимуму струму для розчину з йонами Sn^{2+} більша в три з лишнім рази у порівнянні з максимальним струмом без них (рис. 4).

Механізм електровідновлення бензойної кислоти навряд чи пов'язаний з величиною окисно-

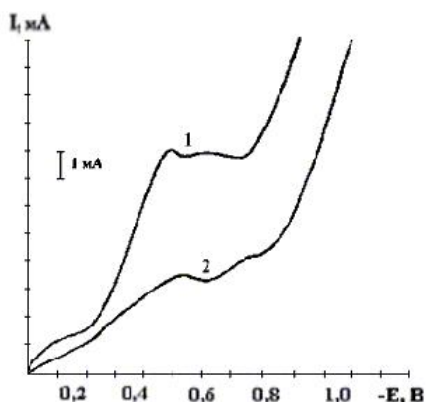


Рис. 4. Потенціодинамічні криві відновлення бензойної кислоти: 1 — $C(C_6H_5COOH) = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; $C(SnCl_2) = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; 2 — $C(C_6H_5COOH) = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. $T = 293 \pm 3$ К; $V = 5 \cdot 10^{-2}$ В/с.

відновного потенціалу $Sn^{4+}/Sn^{2+} = +0.15$ В. Імовірно допустити, що прискорення процесу відновлення кислоти відбувається внаслідок попереднього осадження певної кількості олова на поверхні електрода, що підсилює активність центрів на гострих електрода у відновленні деполяризатора. Збільшення концентрації йонів Sn^{2+} веде до зростання величини струму. Таке осадження олова з розчину, що містить мізерну кількість йонів Sn^{2+} , фіксується і на потенціодинамічній кривій (рис. 4, крива 1). Це узгоджується з електродним потенціалом $Sn^{2+}/Sn = -0.136$ В. Потенціал же протікання першої стадії процесу відновлення бензойної кислоти становить -0.5 — -0.7 В. В цілому, якщо порівнювати максимальні величини струму для розчину без каталізатора і в його присутності, то відношення складає приблизно 2:8, тобто тут в чотири рази більш інтенсивно протікає процес.

З проведених досліджень можна зробити висновки, що нікелеві електроди, модифіковані металічними нанорозмірними частинками цілком придатні для ефективного відновлення карбокисполук.

РЕЗЮМЕ. Исследовано электрохимическое восстановление бензойной кислоты в водных растворах на

никелевых наноструктурированных электродах. Показано, что восстановление бензойной кислоты происходит необратимо в две стадии с образованием бензильного спирта. Рассчитаны кинетические параметры этого процесса: константа скорости, коэффициент диффузии, число электронов, относящихся к первому и второму максимумам тока. Скорость электрохимического восстановления возрастает в четыре раза в присутствии хлорида олова (II).

SUMMARY. This article focuses on benzoic acid electrochemical deoxidation in water solutions on electrodes nanostructures. The authors claim that the deoxidation process is irreversible and has two stages, resulting in benzol alcohol creation. The article contains electrode oxidation process kinetic parameter calculations: the speed constant, the diffusion coefficient, and the quantity of electrons characteristic of the first and the second electric current maximums. The article proves that in presence of stanum chloride electrochemical deoxidation speed grows four times.

1. *Электрохимия органических соединений* / Под. ред. В.А. Петросяна и Я.Г. Феоктистова. -М.: Химия, 1976.
2. Томилов А.П., Майрановский С.Г., Фиошин М.Я. *Электрохимия органических соединений*. -Л.: Химия, 1968. -С. 167—183.
3. Лаврентович Я.И., Коноплев Ю.Н., Зайцев В.Г., Мазалов Ю.П. // *Поверхность*. -1991. -9. -С. 67—71.
4. *Органическая электрохимия: В двух книгах: Кн. 1* / Под ред. М. Бейзера и Х. Лунда. -Пер. с англ. / Под ред. В.А. Петросяна и Л.Г. Феоктистова. -М.: Химия, 1988.
5. Томилов А.П., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. *Электрохимический синтез органических веществ*. -Л.: Химия, 1976. -С. 125—137.
6. Білий О.В., Мінаєв Б.П., Шевченко О.П. // *Вопросы химии и хим. технол.* -2004. -№ 3. -С. 149—153.
7. Новикова Е.М., Каздобин К.А., Клименко Л.А. и др. // *Укр. хим. журн.* -1990. -56, № 7. -С. 737—740.
8. Li H.-Q., Roscoe S.G., Lipkowski J. // *J. Solut. Chem.* -2000. -29, № 10. -P. 987—1005.
9. Ikezawa Y., Sekiguchi R., Kitazume T. // *Electrochim. Acta.* -1999. -45. -P. 1089—1093.
10. Waszozuk P., Zelenay P., Sobkowski J. // *Ibid.* -1998. -43, № 14—15. -P. 1963—1968.
11. Гороховская В.И., Гороховский В.М. *Практикум по электрохимическим методам анализа*. -М.: Высш. шк., 1983. -С. 7—12.

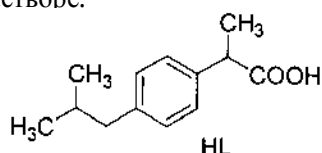
УДК 542.61:543.42:546.562:615.1

О.И. Желтвай, В.П. Антонович, И.И. Желтвай

КОМПЛЕКСЫ МЕДИ (II) С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ТЕТРАМИНАМИ — РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИБУПРОФЕНА

Показано, что в интервале значений pH водной фазы 8—12 комплексы меди (II) с макроциклическими тетраминами Куртиса экстрагируются хлороформными растворами ибупрофена в виде окрашенных ионных ассоциатов с максимумом поглощения при 540 нм. Оптическая плотность экстрактов пропорциональна концентрации ибупрофена в интервале 0.1—2 мг/мл, что использовано для разработки методики его количественного определения в таблетированных формах.

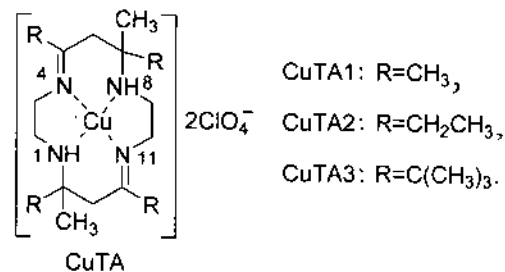
Ибупрофен [2-(4-изобутилфенил) пропионовая кислота] (HL) относится к группе нестероидных противовоспалительных препаратов и широко используется в медицинской практике. Для теста "количественное определение" в его субстанции многие фармакопеи рекомендуют метод pH-потенциометрического титрования, основанный на реакции нейтрализации гидроксидом натрия карбоксильной группы ибупрофена [1—3]. Этот метод не всегда применим к таблетированным формам и многокомпонентным препаратам, так как некоторые из них содержат вспомогательные вещества кислотного характера. Ибупрофен хорошо растворим в хлороформе и легко может быть количественно выделен из различных лекарственных форм сложного состава. Поэтому представляется целесообразным разработать простую и доступную методику его количественного определения непосредственно в хлороформном растворе.



Известно, что ионы меди (II) образуют с карбоновыми кислотами окрашенные в сине-зеленый цвет комплексы, которые экстрагируются различными органическими растворителями [4]. Это свойство использовано [5] для разработки методики экстракционно-фотометрического определения ибупрофена в виде его медного комплекса. Недостатки этой методики состоят в том, что оптимальные условия экстракции соблюдаются в очень узком интервале значений pH, а интенсивность окраски аналитической формы не очень велика. Необходимо

отметить, что определение ибупрофена в виде координационного соединения относится к так называемым "обратным" задачам, где в роли аналитического реагента выступают ионы *d*-металла (M^{n+}), а светопоглощение комплекса, связанное с *d-d*-переходами центрального иона, тем выше, чем меньше соотношение $M^{n+}:L$. В отличие от "прямых" задач (фотометрическое определение металлов), где чувствительность, как правило, улучшается с увеличением соотношения $M^{n+}:L$, в "обратных" задачах светопоглощение аналитических форм тем выше, чем больше ионов *d*-металла связывает определяемый лиганд.

Куртисом [6, 7] обнаружена неожиданная реакция конденсации кетонов с алифатическими диаминами, приводящая к образованию ненасыщенных циклических тетраминов, обладающих высокой комплексообразующей способностью по отношению к ионам 3*d*-металлов. В частности, 5,7,7,12,14,14-гексаметил-1,4,8,11-тетрааза-циклотетрадека-4,11-диен образует с ионами меди (II) водорастворимый, устойчивый и ярко окрашенный комплекс (CuTA1) красного цвета, пригодный для фото-



метрического определения меди в присутствии кобальта и никеля [8]. Некоторые органические сое-

динения анионного характера, в том числе капроновая или бромкапроновая кислоты, образуют с CuTA1 растворимые в хлороформе ионные ассоциаты, что было использовано для разработки различных вариантов экстракционно-фотометрического определения меди и никеля [9, 10]. Было найдено, что CuTA2 лучше извлекается указанными кислотами в хлороформ по сравнению с CuTA1, что было объяснено большей степенью его гидрофобности. Учитывая, что комплекс CuTA3 должен обладать еще большей гидрофобностью (за счет увеличения количества метильных групп), мы исследовали указанный ряд макроциклических комплексов меди как возможных реагентов для экстракционно-фотометрического определения ибупрофена.

Макроциклические тетрамины синтезировали на матрице перхлората меди (II) и получали в виде готовых медных комплексов (CuTA1–3). При этом руководствовались методикой, изложенной в [11], с некоторыми изменениями: 20 г $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 200 мл этанола и при перемешивании прибавляли 20 мл концентрированного аммиака. Образовавшийся голубой осадок $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ фильтровали и высушивали. К полученному аммиачному комплексу меди прибавляли 150–200 мл ацетона (для получения медного комплекса CuTA1) или метилэтилкетона (для получения медного комплекса CuTA2) или метилизобутилкетона (для получения медного комплекса CuTA3). Смесь кипятили 1 ч, после охлаждения добавляли 16 мл этилендиамина и кипятили еще 24 ч. После охлаждения смеси до комнатной температуры растворитель отгоняли на роторном испарителе. CuTA1 и CuTA2 выделяли добавлением абсолютного этанола [11], а для получения CuTA3 остаток после удаления метилизобутилкетона растворяли в 200 мл воды и многократно встряхивали с хлороформом до его полного обесцвечивания. В дальнейшей работе использовали водный раствор CuTA3, не выделяя его в твердом виде.

Экстракцию ($V(\text{H}_2\text{O}) = V(\text{CHCl}_3) = 10$ мл) проводили в градуированных пробирках с притертыми пробками. После разделения фаз органический слой фильтровали через бумажный фильтр с приблизительно 200 мг безводного сульфата натрия. Спектры поглощения записывали на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 9, ИК-спектры растворов в хлороформе регистрировали на спектрометре Specord-75 IR в кюветах толщиной 0.16 см и окошками из NaCl. Значения pH измеряли на иономере ЭВ-74 со стеклянным и хлорсеребряным электродами, титрование проводили с помощью

многофункциональной автоматической бюретки OP-930/1 Radelkis, Венгрия (точность отсчета объема 0.002 мл).

В работе использовали ибупрофен, выделенный из таблеток Ибупрофен-Дарница (ЗАО Фармацевтическая фирма Дарница) растворением их в хлороформе с последующим фильтрованием и упариванием растворителя. Полученный продукт дважды перекристаллизовывали из хлороформа. pH-Потенциометрическим титрованием установлено, что содержание основного вещества (ибупрофена)

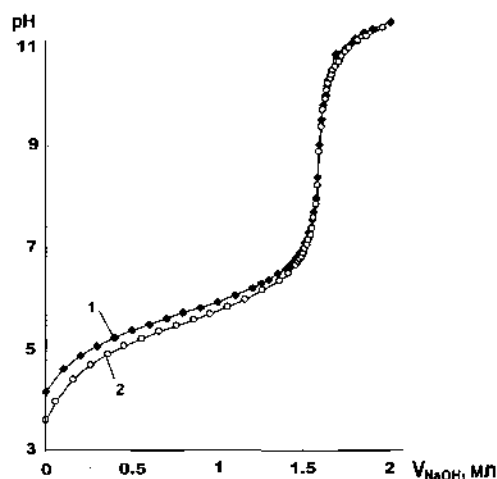


Рис. 1. Кривые pH-потенциометрического титрования ибупрофена в отсутствие (1) и в присутствии (2) макроциклического комплекса CuTA1. $C_{\text{NaOH}} = 0.1$ М, $V = 30$ мл, $V_{\text{MeOH}} = 50$ %, ибупрофен — 0.15 ммоль, CuTA1 — 0.1 ммоль, $\mu = 0.1$ (NaClO_4), $t = 22$ °С.

составляло 99.92 ± 0.03 %. Ввиду плохой растворимости ибупрофена в воде для титрования использовали водно-метанольный раствор, содержащий 50 % об. CH_3OH . Из кривой титрования 1 (рис. 1) по методу Гендерсона–Хассельбаха [12] была вычислена константа кислотной диссоциации ибупрофена ($\text{p}K_a = 5.69 \pm 0.02$, $t = 22$ °С, $\mu = 0.1$ (NaClO_4), 50 % MeOH). Кривая титрования раствора, содержащего ибупрофен и макроциклический комплекс CuTA1, расположена в более кислой среде, что свидетельствует о вытеснении протонов из молекулы ибупрофена в результате комплексообразования с CuTA1. Обработка буферного участка кривой титрования в интервале значений pH 4–6 методом Бьеррума [13] дает функцию образования, по которой можно судить о наличии в водно-метанольной среде малопрочного комплекса с соотношением CuTA1 : L = 1:1 ($\lg K = 2.38$).

При встряхивании водных растворов макроциклических комплексов CuTA1-3 с хлороформным

раствором ибупрофена органический слой окрашивается в красный цвет за счет образования ионного ассоциата и перехода части макроциклического комплекса меди в органическую фазу. Красная окраска водной фазы при этом уменьшается.

Спектры поглощения водных растворов бинарных комплексов CuTA1-3 в видимой области состоят из широкой полосы *d-d*-перехода иона меди (II) с максимумом при длине волны $\lambda=510\text{—}535$ нм. В хлороформном экстракте этот максимум сдвигается в длинноволновую область (рис. 2). Величина этого сдвига ($\Delta\lambda$) падает в ряду CuTA1—CuTA2—CuTA3 и в такой же последовательности существенно снижаются значения молярных коэффициентов поглощения хлороформных экстрактов ионного ассоциата с ибупрофеном (табл. 1).

Изучено влияние pH водной фазы на светопоглощение ассоциатов ибупрофена с комплексами CuTA. Из данных, приведенных на рис. 3, видно, что при различных соотношениях CuTA1 : ибупрофен оптическая плотность экстрактов возрастает в интервале значений pH 6—8, затем остается постоянной в широком интервале pH, вплоть до сильнощелочной области. Эти данные согласуются с результатами pH-потенциометрического титрова-

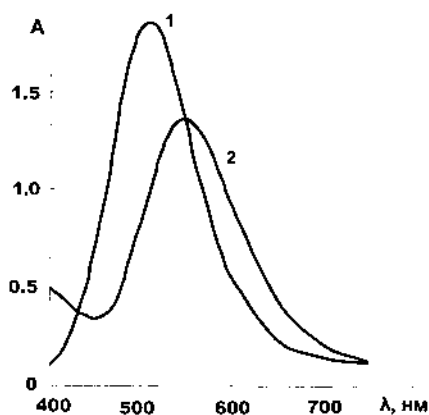


Рис. 2. Спектры поглощения водного раствора CuTA1 (1) и его хлороформного экстракта с ибупрофеном (2).

Т а б л и ц а 1

Фотометрические характеристики водных растворов CuTA и их хлороформных экстрактов с ибупрофеном

Соединение	$\lambda_{\text{макс, в'}}$ нм	$\epsilon_{\text{в}}$	$\lambda_{\text{макс, о'}}$ нм	$\epsilon_{\text{о}}$	$\Delta\lambda$
CuTA ₁	510	110	544	130	34
CuTA ₂	535	120	554	60	19
CuTA ₃	535	125	550	35	15

ния (рис. 1), согласно которым полная ионизация ибупрофена происходит при $\text{pH} > 8$. Постоянство оптической плотности ионного ассоциата в щелочной области свидетельствует об отсутствии заметного гидролиза ионов меди (II), что является следствием высокой устойчивости катиона CuTA1²⁺, превышающей прочность комплекса медь (II)—ЭДТА [8].

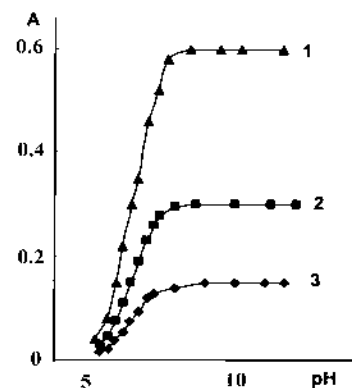


Рис. 3. Зависимость оптической плотности хлороформных экстрактов ассоциатов ибупрофена с CuTA1 от pH водной фазы: $C_{\text{CuTA1}}=0.01$ М; $C_{\text{HL}}=0.004$ (1), 0.002 (2), 0.001 М (3); $l=1$ см.

Кроме того, столь высокие значения pH делают невозможным присутствие в составе ионного ассоциата недиссоциированных форм ибупрофена, которые могут выступать в качестве сольватирующей составляющей. Установлено, что природа подщелачивающего реагента (NaOH, аммиак, Na_2CO_3) не влияет на оптическую плотность экстрактов, поэтому в последующих опытах экстракцию проводили при значении pH 10, которое создавали прибавлением к 9 мл водной фазы 1 мл 0.1 М раствора Na_2CO_3 .

Оптическая плотность экстрактов очень сильно зависит от концентрации макроциклического комплекса в водной фазе (рис. 4). Так, при концентрации ибупрофена в хлороформе 0.004 моль/л максимум оптической плотности экстракта достигается примерно при 10-кратном избытке CuTA1 в водной фазе. Отсутствие четко выраженных перегибов на этих кривых не дает возможности определить соотношение компонентов в ионном ассоциате по методу молярных отношений.

При использовании метода изомолярных серий удастся получить четкое соотношение компонентов CuTA : ибупрофен, равное 1:1. Как показали опыты, в органической фазе наиболее прочный ассоциат с ибупрофеном образует макроциклический комплекс CuTA1, а наименее прочный — CuTA3. При таком соотношении компонентов по-

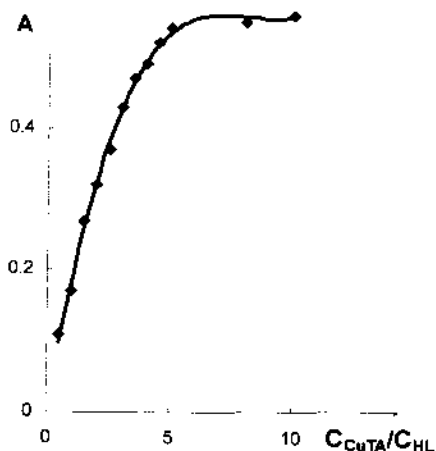
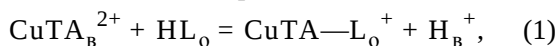


Рис. 4. Влияние избытка макроциклического комплекса CuTA1 в водной фазе на оптическую плотность экстракта ионного ассоциата. $C_{HL}=0.004$ моль/л, pH 10, $l=1$ см.

ложительный заряд иона меди (II) не скомпенсирован полностью отрицательным зарядом одного аниона ибупрофена, следовательно, экстрагирующийся ионный ассоциат должен содержать в своем составе перхлорат-анион. Это предположение подтверждается сравнением ИК-спектров хлороформных растворов ибупрофена и его ассоциата с CuTA1. В последнем присутствует очень сильная и широкая полоса при $\nu=1100\text{ см}^{-1}$, характерная для координационных соединений, содержащих перхлорат-анион [14].

Учитывая полученные данные, можно предположить, что в состав ионного ассоциата входит положительно заряженная молекула макроциклического комплекса меди (II), депротонированная молекула ибупрофена и анион перхлората. Уравнение экстракции может быть представлено в виде:



где индексы "в" и "о" относятся к водной и органической фазам соответственно. Уравнение константы экстракции имеет вид:

$$K_3 = \frac{[\text{CuTA-L}^+]_O [\text{H}]_B^+}{[\text{CuTA}^{2+}]_B [\text{HL}]_O},$$

откуда получаем

$$\lg \frac{[\text{CuTA-L}^+]_B}{[\text{CuTA}^{2+}]_O} = \text{pH} + \lg[\text{HL}]_O + \lg K_3.$$

Для расчета условной константы экстракции по этому уравнению можно использовать экспериментальные данные восходящих участков кривых рис. 3. Равновесные концентрации ионного ассоциата находили из значений оптической плотности

хлороформной фазы и соответствующих величин молярного коэффициента поглощения, равновесные концентрации макроциклического комплекса меди (II) в водной фазе — по разности $[\text{CuTA}]_B = C_{\text{CuTA}} - [\text{CuTA-L}]_O$, а равновесную концентрацию не связанного в ионный ассоциат ибупрофена — из выражения $[\text{HL}]_O = C_{\text{HL}} - [\text{CuTA-L}]_O$, где C_{CuTA} , C_{HL} — исходные концентрации.

Из графика, приведенного на рис. 5, видно, что экспериментальные точки зависимости оптической плотности от pH, выраженные в координатах

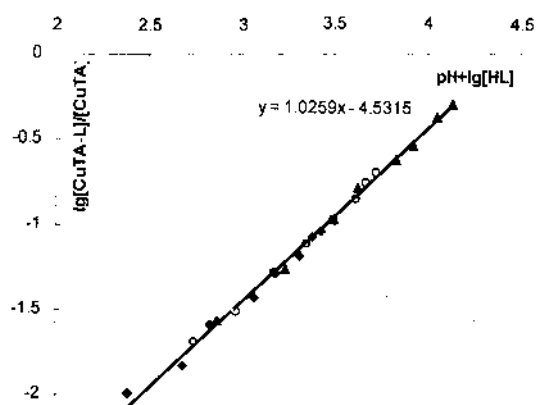


Рис. 5. Определение условной константы экстракции методом сдвига равновесия. $C_{HL}=0.004$ М (♦), $C_{HL}=0.002$ М (о), $C_{HL}=0.001$ М (Δ).

$\lg \frac{[\text{CuTA-L}^+]_B}{[\text{CuTA}^{2+}]_O} = f(\text{pH} + \lg[\text{HL}]_O)$, укладываются на прямую линию, что подтверждает справедливость схемы экстракции, выраженной уравнением (1). Свободный член уравнения этой прямой соответствует константе экстракции и составляет $\lg K_3 = -4.53$.

Отметим, что наши результаты по составу ионного ассоциата в хлороформе отличаются от данных [9, 10], полученных при экстракции указанных макроциклических комплексов меди (II) алифатическими карбоновыми кислотами. Кроме того, не подтверждается факт увеличения оптической плотности экстрактов по мере повышения количества метильных заместителей в структуре макроцикла. Вероятнее всего, эти расхождения связаны со свойствами и строением молекулы ибупрофена. В отличие от линейных капроновой или бромкапроновой кислот ибупрофен содержит объемные метильный и фенильный заместители непосредственно у карбоксильной группы, которые, видимо, наталкиваются на стерические препятствия со стороны заместителей, расположенных в положениях 5,7,12,14 макроцикла. Объем этих заместителей, ориентированных перпендикулярно плоскости макроцикла,

возрастает в ряду $\text{CuTA1} < \text{CuTA2} < \text{CuTA3}$, что затрудняет координацию ибупрофена по аксиальной позиции к иону меди (II).

Несмотря на такие различия в экстрагируемости при использовании 0.1 М водных растворов макроциклических комплексов соблюдается линейная зависимость между оптической плотностью экстракта ионного ассоциата и концентрацией ибупрофена в хлороформе в интервале 0.1—2 мг/мл (рис. 6). Высокие значения коэффициентов корреляции R свидетельствуют о четкой линейной связи оптической плотности (y) и концентрации (x), а малые величины свободных членов в аппроксимирующих уравнениях (1) и (2) — о незначимых систематических погрешностях. При этом, как и ожидалось, наибольшей чувствительностью обладает CuTA1 . С использованием этого реагента нами раз-

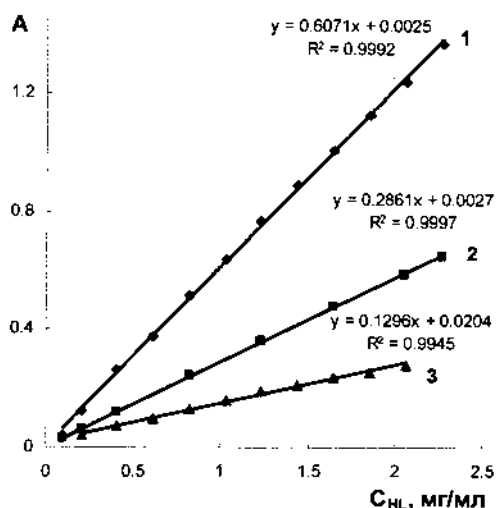


Рис. 6. Градуировочные графики для определения ибупрофена в виде ионных ассоциатов с медными макроциклическими комплексами: 1 — CuTA1 ; 2 — CuTA2 ; 3 — CuTA3 .

Т а б л и ц а 2

Результаты определения ибупрофена в таблетированных формах различных производителей ($n=5$, $P=0.95$)

Название препарата и фирма-производитель	Предложенная методика		pH-титрование	
	Найдено, мг	S_p , %	Найдено, мг	S_p , %
Ибупрофен-Дарница (ЗАО Дарница, Киев)	200.0 ± 5.1	2.1	200.0 ± 2.5	1.0
Ибупром (США)	199.6 ± 5.5	2.2	199.4 ± 4.5	1.8
Нурофен (Великобритания)	199.6 ± 5.6	2.3	199.6 ± 4.8	1.9
Болинет Упса (Франция)	201.2 ± 4.8	1.9	—	—

работана методика определения ибупрофена в таблетированных формах. Для этого взвешивали 100 мг (точная навеска) тщательно растертого препарата, переносили в пробирку с притертой пробкой и встряхивали с 10 мл хлороформа. После отстаивания раствор фильтровали через бумажный фильтр в мерную колбу на 50 мл. Операцию встряхивания повторяли еще три раза, собирая объединенный фильтрат. Содержимое колбы доводили хлороформом до метки. Аликвотную часть ($V_a=10$ мл) переносили в воронку для экстракции, прибавляли 5 мл насыщенного раствора CuTA (0.1 моль/л), 1 мл 1 М раствора Na_2CO_3 и встряхивали в течение 1—2 мин. После разделения фаз измеряли оптическую плотность хлороформного слоя по сравнению с холостой пробой, не содержащей ибупрофен, после чего по калибровочному графику определяли концентрацию ибупрофена в экстракте. Его содержание в таблетке (мг) находили по формуле:

$$X = 50 \cdot C \cdot m_T / g,$$

где C — концентрация ибупрофена, найденная по калибровочному графику; m_T — средняя масса таблетки; g — навеска.

Количественное определение ибупрофена проводили в таблетках следующего состава: Ибупрофен-Дарница (ибупрофен 200 мг, целлюлоза, кроскармеллоза натрия, аэросил А-300, крахмал, магния стеарат), Ибупром (ибупрофен 200 мг, крахмал, порошок целлюлозы, камедь гуара, тальк, диоксид кремния, кросповидон, ПЭГ 400, белый воск, воск карнауби, опалокс черный), Нурофен (ибупрофен 200 мг, крахмал, кислота стеариновая, сахар, кальция сульфат, натрия карбоксиметилцеллюлоза, акация, опалокс белый, опалокс, воск карнауби), Болинет (ибупрофен 200 мг, натрия докунат, повидон, альфа-токоферол, натрия гидрокарбонат, кислота лимонная, лактоза, тримагния дицитрат, диоксид кремния).

Правильность определения проверяли сопоставлением спектрофотометрических измерений с результатами pH-потенциометрического титрования. Как видно из данных табл. 2, предложенная методика обладает сопоставимыми с фармакопейным методом метрологическими характеристиками. Отметим, что метод дает удовлетворительные результаты для таблетированных форм ибупрофена различных производителей, в том числе для таблеток Болинет Упса (растворимая шипучая форма), для которой из-за наличия

вспомогательных веществ (NaHCO_3 , лимонная кислота) нельзя применять кислотно-основное титрование.

РЕЗЮМЕ. Показано, що в межах значень рН водної фази 8—12 комплекси міді (II) з макроциклічними тетрамінами Куртіса екстрагуються хлороформними розчинами ібупрофену у вигляді йонних асоціатів з максимумом поглинання при 540 нм. Оптична густина екстрактів пропорційна концентрації ібупрофену в інтервалі 0.1—2 мкг/мл, що використано для розробки методики його кількісного визначення у таблетованих формах.

SUMMARY. It's shown that copper (II) complexes with Curtis macrocyclic tetramines may be extracted as colored ionic associates with absorbance maximum about 540 nm. Extracts' absorbance depends linearly from ibuprofen concentration in the range 0.1—0.2 mg/ml. These peculiarities are used for the ibuprofen quantitative determination in the pill-like forms.

1. *Международная фармакопея*. Изд. 3-е, ВОЗ. -Женева, 1983. -С. 165—167.
2. *European Pharmacopoeia* 4. -2002. -Р. 1359—1360.

3. *Державна Фармакопея України* / Державне підприємство "Науково-експертний центр". -1-ше вид. -Харків: PIPEГ, 2001. -Доп. 1. -2004. -С. 353.
4. Miller F. // *Talanta*. -1974. -21, № 7. -Р. 685—703.
5. El Radehy N.A., Abdelkawy M., El Bayoumy A. // *Anal. Lett.* -1994. -27, № 11. -Р. 2127—2139.
6. Curtis N.F. // *Coord. Chem. Rev.* -1968. -3, № 1. -Р. 3—27.
7. Яцимирский К.Б., Кольчинский А.Г., Павлицук В.В., Таланова Г.Г. Синтез макроциклических соединений. -Киев: Наук. думка, 1987.
8. Назаренко А.Ю. // *Укр. хим. журн.* -1982. -48, № 3. -С. 306—309.
9. Назаренко А.Ю. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. -1982. -25, № 5. -С. 598—560.
10. Сухан В.В., Горлач В.Ф., Назаренко А.Ю. // *Укр. хим. журн.* -1983. -49, № 9. -С. 956—960.
11. Olson D.C., Vasilevskis J. // *Inorg. Chem.* -1971. -10, № 3. -Р. 463—470.
12. Альберт А., Серженс Е. Константы ионизации кислот и оснований. -Л.: Химия, 1964.
13. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. -М.: Мир, 1973.
14. Gowda N.M.N., Naikar S.B., Reddy G.K.N. // *Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.* -1984. -28. -Р. 255—292.

Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського
НАН України, Одеса

Поступила 20.07.2007

УДК 542.61;543.94

Ж.О. Кормош, С.І. Корольчук, Я.Р. Базель

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ОСМІО ПОЛІМЕТИНОВИМ БАРВНИКОМ *

Показано, що аніонні хлоридні комплекси Os (IV) вилучаються сумішами органічних розчинників у вигляді йонних асоціатів з поліметиновим барвником. Встановлено оптимальні умови утворення екстрагованих сполук та їх основні спектрофотометричні характеристики. Розроблено методику визначення малих кількостей осмію.

Основні задачі аналітичної хімії осмію — розробка надійних та експресних методів визначення його малих кількостей у природних та промислових об'єктах — у гірських породах, рудах, концентратах, у технологічних розчинах, деяких матеріалах, інколи в об'єктах довкілля [1]. Складність визначення осмію пов'язана з тим, що в розчинах він проявляє різні ступені окиснення, існує у різноманітних хімічних формах, які можуть легко взаємоперетворюватися [1—6].

Для визначення осмію відомо декілька методів з використанням органічних реагентів похідних тіосечовини, піразолону та інших [7, 8], а також барвників різних класів [9, 10] (табл. 1).

Незважаючи на розвиток та широке використання фізичних методів визначення осмію спектрофотометричний метод до цих пір займає вагоме місце в контролі виробництва та в практиці дослідницьких лабораторій. До переваг фотометричних методів слід віднести експресність та широкий ін-

* Робота виконана при частковій фінансовій підтримці міністерств освіти і науки України (грант № М/177-2006) і Словацької Республіки (грант № FPVV SK-UA-00806) та Grant Agency VEGA SR (project № 1/4450/07).

Т а б л и ц я 1

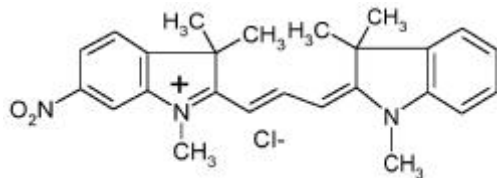
Порівняльна характеристика спектрофотометричних методик визначення осмію

Реагент	Ступінь окиснення	Лінійність калібрувального графіка, мкг/мл	pH	$\varepsilon \cdot 10^{-5}$ (чутливість, мкг/см ²)	Література
Антранілова кислота	+8, +6, +4	2—6	5.5—6.5	— (0.008)	[7, 8]
Тіосечовина	+8, +4	5—50	2.0—4.0 М НСl	905 (5.0)	[7, 8]
Діантипірилметан	+4	20—200	3.0—6.0 М НСl	0.10 (—)	[7]
Метилловий зелений	+4	2.6—27.8	4.0—0.5 М НСl	0.46 (—)	[9]
Триметилтіонін	+4	1.25—38.5	4.0—3.0 М НСl	0.22 (—)	[10]
6НІК	+4	0.4—15.0	1.0—3.0 М Н ₃ РO ₄	2.36 (0.001)	Дана робота

тервал визначуваних концентрацій [1]. Екстракційно-фотометричні методики визначення мікрорікльностей елементів з використання поліметинових барвників характеризується високою чутливістю та непоганою селективністю [11—13]. Однак для визначення осмію вони раніше не використовувались.

Метою даної роботи було вивчення екстракції іонних асоціатів (ІА) осмію з поліметиновим барвником та розробка нової методики його екстракційно-фотометричного визначення.

Нами досліджений поліметиновий барвник 1,3,3'-триметил-6-нітро-2-3-(1',3',3'-триметил-2'-індолін-іден)-пропініл-3'-Н-індолюлю хлорид (6НІК):



Його протолітичні та оптичні характеристики описані у роботі [14].

Вихідний розчин осмію (10^{-2} моль/л) готували розчиненням точної наважки $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$ (ALDRICH) у 5 моль/л хлоридній кислоті з наступним додаванням відновника для переведення Os (VI) в Os (IV) згідно з [9, 15]. Розчин з меншою концентрацією осмію отримували відповідним розведенням вихідного в день експерименту. Концентрацію хлорид-іонів у розчині створювали введенням KCl. Водний розчин барвника готували за точною наважкою його хлоридної солі. Кислотність середовища регулювали введенням оцтово-ацетатною буферного розчину, фосфатної кислоти чи гідроксидом натрію.

Екстракцію проводили збовтуванням рівних об'ємів водної та органічної фаз (по 5 мл) у градуйованих пробірках з притертими пробками. Після розділення фаз екстракти центрифугували і вимірювали оптичну густину на фотоколориметрі КФК-2

МП або спектрофотометрі СФ-2000. Паралельно проводили контрольний дослід (без осмію). Значення pH розчинів контролювали іономіром И-160 М із скляним (ЭС-10603) та хлорсрібним (ЭСР-10103 електродами).

Попередні дослідження показали, що аніонні хлоридні комплекси Os (IV) з 6НІК у водному середовищі утворюють іонний асоціат (ІА). Встановлено, що для його екстракції не придатні ні інертні (аліфатичні, ароматичні вуглеводні), ні активні (кетони, спирти, ефіри, нітропохідні вуглеводнів) розчинники. Перші практично не вилучають ІА, інші добре вилучають як ІА, так і хлоридну сіль барвника. У зв'язку з цим вивчали можливість використання сумішей інертних (ІР) та активних (АР) розчинників для екстракції ІА Os (IV).

У дослідженій системі виявлено синергетичний ефект — значне покращення вилучення ІА Os (IV) сумішами органічних розчинників у порівнянні з індивідуальними екстрагентами. Причому на екстракцію впливає природа та концентрація як АР, так і ІР. Кращими виявились бінарні суміші аліфатичних або ароматичних вуглеводнів та CCl_4 з кетонами або дихлоретаном (ДХЕ). При концентрації дихлоретану в суміші з ароматичними вуглеводнями понад 5 % (об.) спостерігається вилучення ІА Os (IV), яке досягає максимуму при вмісті в межах 15—40 % (об.) (рис. 1). Якщо ж як екстрагент використовувати суміші CCl_4 з ДХЕ, то для вилучення ІА Os (IV) необхідний більший вміст ДХЕ (10—45 % (об.)). Ще більший вміст ДХЕ повинен бути при екстракції ІА сумішами ДХЕ з гексаном (25—55 % (об.)). Таку закономірність можна пояснити значно меншим значенням діелектричної проникності та сольватуючої здатності гексану і CCl_4 , ніж ароматичних вуглеводнів [16]. Встановлено, що введення 0.1—0.3 мл диметилформаміду у водну фазу приводить до практично повного усунення сигналу „холостого дослід” (без осмію).

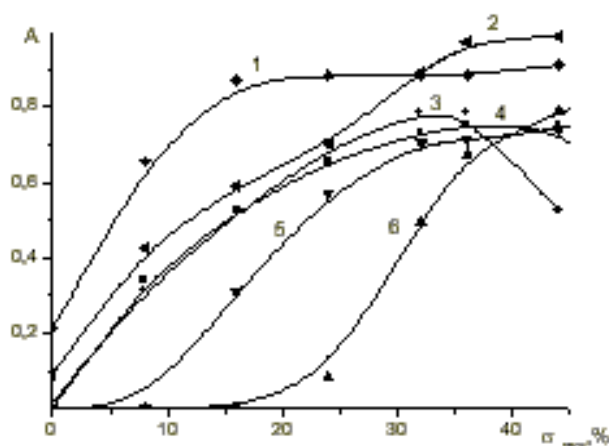


Рис. 1. Залежність оптичної густини екстрактів ІА осмію від вмісту дихлоретану: 1 — бензен; 2 — *o*-ксилен; 3 — *m*-ксилен; 4 — толуен; 5 — CCl_4 ; 6 — гексан. $C_{\text{Os}} = 1.2 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1.9$; $C_{\text{6HİK}} = 1 \cdot 10^{-4}$; $C_{\text{Cl}_2} = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $l = 0.3$ см.

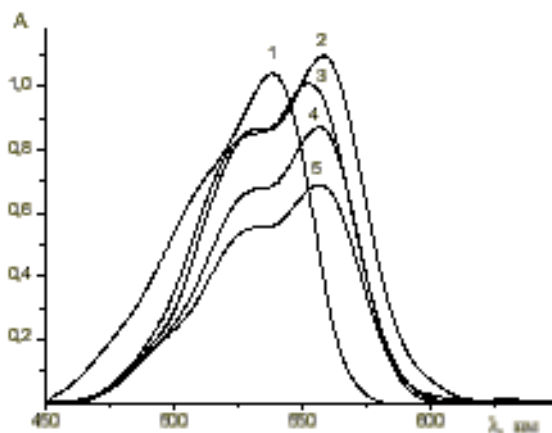
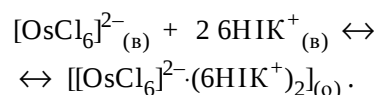


Рис. 2. Спектр поглинання водного розчину 6HİK (1) та екстрактів ІА осмію з 6HİK: 2 — бензен : ДХЕ = 4:1; 3 — гексан : ДХЕ = 1:1; 4 — толуен : ДХЕ = 3:2; 5 — CCl_4 : ДХЕ = 4:1.

Досліджено вплив кислотності середовища та концентрації 6HİK на екстракцію ІА осмію. Кращі результати отримані при екстракції із фосфатно кислого середовища. ІА кількісно вилучаються при концентрації фосфатної кислоти 1—4 моль/л, що робить їх зручними аналітичними формами для екстракційно-фотометричного визначення осмію. Із збільшенням концентрації барвника екстракція ІА зростає, досягаючи максимуму при концентрації 6HİK $(1.0\text{—}2.5) \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Рівновага екстракції досягається за 30—40 с. Оптична густина екстрактів залишається незмінною не менше 3 год. Забарвлені екстракти підлягають за- кону Бера в інтервалі 0.38—15.22 мкг осмію.

Молярне співвідношення компонентів в утворених ІА визначали методами ізомолярних серій, Асмуса та зсуву рівноваги. Враховуючи отримані дані, а також відомості про стан комплексних форм Os (IV) з хлорид-йонами в розчині в аналогічних умовах [5, 6], утворення та екстракцію ІА осмію можна представити у наступному вигляді:



В оптимальних умовах утворення та екстракції ІА осмію досліджені молекулярні спектри світлопоглинання екстрактів (рис. 2). Вони є ідентичними з молекулярними спектрами водних розчинів самого барвника. Незначне батохромне зміщення максимуму поглинання екстрактів ІА пояснюється ефектом сольватохромії. Розраховані основні характеристики екстрактів ІА осмію наведено у табл. 2.

На екстракцію ІА осмію не впливають $10^3\text{—}10^4$ -кратні кількості іонів лужних та лужно-земельних елементів, Al (III), Mn (II), Ni (II), Cr (III), Co (II), Fe (III), Cd (II), Zn (II).

Т а б л и ц я 2

Спектрофотометричні характеристики екстрактів ІА Os (IV) з 6HİK

Екстрагент	λ_{max} , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-5}$	$A_{\text{к}}/A_{\text{х}}$	R, %
<i>o</i> -Ксилен : ДХЕ (3:2)	558.2	2.36	4.6	95.1
Толуен : ДХЕ (3:2)	561.4	2.05	16.2	90.8
Бензен : ДХЕ (4:1)	560.0	2.18	35.3	91.2
Гексан : ДХЕ (1:1)	555.7	2.13	7.0	91.0
CCl_4 : ДХЕ (4:1)	559.7	1.59	6.4	72.6

На основі проведених досліджень розроблено нову методику екстракційно-фотометричного визначення мікрокількостей осмію, яку наведено нижче.

В пробірки із притертими пробками вносили досліджуваній розчин, що містив 0.4—15.0 мкг осмію, 0.5 мл 19 моль/л H_3PO_4 , 0.2 мл розчину диметилформаміду, 0.8 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М 6HİK, доводили дистильованою водою до 5 мл і екстрагували 5 мл суміші толуен : дихлоретан (3:2) на протязі 1 хв. Екстракт відділяли, центрифугували та вимірювали оптичну густина на спектрофотометрі ($\lambda_{\text{опт}} = 561.4$ нм, $l = 0.3$ см) відносно екстракту контрольного досліді (без осмію). Вміст осмію визначали за калібрувальним графіком, побудованим при ідентичних умовах.

Т а б л и ц я 3

Результати визначення осмію (мкг) в модельних розчинах ($n = 5$; $P = 0.95$)

Введено	Знайдено	
	$X_{\text{сер}} \pm \Delta X$	S_r
1.14	1.15 ± 0.05	0.035
3.42	3.43 ± 0.11	0.030
8.74	8.72 ± 0.33	0.026
12.16	12.14 ± 0.29	0.019

Методика апробована при визначенні осмію у модельних розчинах. Результати наведені у табл. 3.

Як видно із проведених досліджень, Os (IV) в присутності хлорид-іонів із 6НІК утворює іонний асоціат, який добре вилучається сумішами органічних розчинників, має високе значення молярного коефіцієнту світлопоглинання ($\epsilon = (1.59—2.36) \cdot 10^5$ л/моль·см) і може бути ефективною аналітичною формою для визначення осмію.

РЕЗЮМЕ. Показано, что анионные хлоридные комплексы Os (IV) извлекаются смесями органических растворителей в виде ионных ассоциатов с полиметиновым красителем. Определен состав, основные спектрофотометрические характеристики экстрагированных соединений и оптимальные условия их образования. Разработана методика определения малых количеств осмия.

SUMMARY. The anionic chloride complexes of Os (IV) are extracted by the mixtures of organic solvents as an ionic associate it is shown. The composition, basic spect-

rophotometric characteristics of extracted compounds and optimum terms of their formation have been estimated. The method of determination of a few of osmium is developed.

1. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Под ред. Ю.А. Золотова, Г.М. Варшала, В.М. Иванова. -М.: Едиториал УРСС, 2003.
2. Кубракова И.В., Мясоедова Г.В., Шумская Т.Ф. и др. // Журн. аналит. химии. -2005. -**60**. -С. 536—541.
3. Чмиленко Ф.А., Худякова С.Н. // Там же. -2005. -**60**. -С. 1141—1146.
4. Лосев В.Н., Кедрин Ю.В., Трофимчук А.К., Комозин П.Н. // Там же. -2004. -**59**. -С. 614—620.
5. Москвин Л.Н., Шматко А.Г. // Журн. неорганической химии. -1988. -**33**. -С. 1229—1234.
6. Булаева Т.М., Симанова С.А. // Координационная химия. -2000. -**26**. -С. 403—411.
7. Гинзбург С.И., Езерская Н.А. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. -М.: Наука, 1972.
8. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. -М.: Мир, 1969.
9. Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. // Хим. журн. Армении. -1999. -**52**. -С. 10—15.
10. Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. // Там же. -2001. -**54**. -С. 56—59.
11. Базель Я.Р. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Київ, 1999.
12. Balogh I.S., Andruch V. // Anal. Chim. Acta. -1999. -**386**. -P. 161—167.
13. Andruch V., Balogh I.S., Florian K., Matherny M. // Anal. Sci. -2000. -**16**. -P. 973—974.
14. Kormosh Zh., Bazel Ya., Tolmachov A. // Acta Chim. Slov. -2002. -**49**. -P. 795—804.
15. Bratulescu G., Ganescu I., Ganescu A. // J. Serb. Chem. Soc. -2005. -**70**. -P. 1113—1119.
16. Hildebrand J.H., Scott R.L. Regular Solutions. -New-York, 1962.

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

Надійшла 22.03.2007

УДК 547.496.2

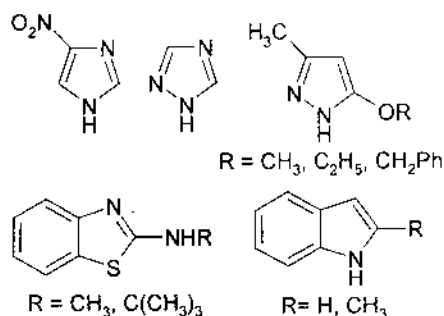
К.И. Петко

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ, ИМЕЮЩИХ АМБИДЕНТНЫЙ НУКЛЕОФИЛЬНЫЙ ЦЕНТР, С СЕРОУГЛЕРОДОМ

Исследованы реакции различных гетероциклических систем, имеющих амбидентный нуклеофильный центр, с сероуглеродом и иодметаном. Изучены региоселективность реакции и соотношения изомеров. В случае 2-метилиндола неожиданно получены продукты бисдитиокарбоксилирования.

Продукты взаимодействия вторичных ароматических аминов с сероуглеродом — дитиокарбаматы и тиурамдисульфиды — известны давно. Некоторые из них нашли применение в медицине, например, тетурам — известное средство для борьбы с алкоголизмом [1]. В то же время изучение взаимодействия гетероциклических субстратов с сероуглеродом началось сравнительно недавно. Это можно объяснить низкой нуклеофильностью гетероциклических систем, в частности азолов, вследствие чего в реакцию с сероуглеродом вступают только их натриевые производные. Были получены 1-дитиокарбоксипроизводные имидазола [2], бензимидазола [3], карбазола и бензотриазола [4]. Все исследованные объекты имеют один нуклеофильный центр, поэтому взаимодействие с сероуглеродом в этих случаях проходит однозначно. Однако многие гетероциклические системы имеют амбидентный нуклеофильный центр и реакции их алкилирования могут проходить по различным направлениям. В случае реакции с сероуглеродом единственной исследованной системой подобного типа был индазол. В результате были синтезированы и разделены хроматографически 1-метилдитиокарбокси- и 2-метилдитиокарбоксииндазолы в соотношении 1:3 [4]. Целью настоящей работы являлось исследование реакций с сероуглеродом других гетероциклических систем, имеющих неэквивалентные атомы азота в молекуле либо амбидентную систему $N=C-S$. В качестве объектов исследования были выбраны нитроимидазол, 1,2,4-триазол, 3-метил-5-алкоксипиразолы и 2-алкиламинобензотриазолы, имеющие неэквивалентные атомы азота, а также индол, 2-метилиндол, имеющие амбидентную систему $N=C-S$. Изучалось взаимодействие натриевых солей указанных гетероциклов с сероуглеродом в диметилформамиде. Поскольку обра-

зующиеся в результате дитиокарбоксилатные соли неустойчивы, проводили их алкилирование иодистым метилом и полученные таким образом метилдитиокарбоксилаты выделяли и очищали хроматографически.

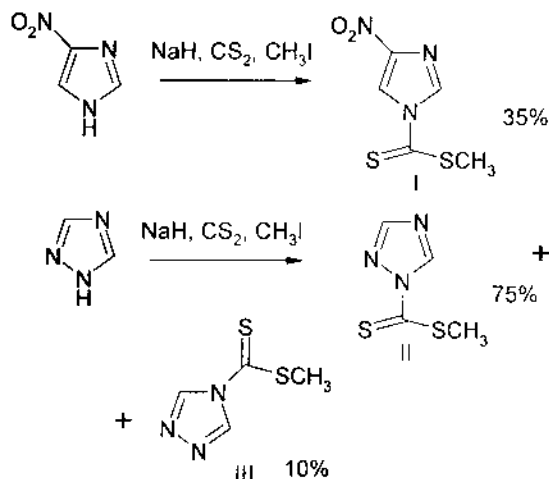


В случае нитроимидазола был выделен только один продукт взаимодействия с сероуглеродом — 1-метилдитиокарбокси-4-нитроимидазол (I). Выход продукта не превышает 35 %. По данным ТСХ и спектрам ЯМР не обнаружено даже незначительных примесей 1-метилдитиокарбокси-5-нитроимидазола. Наличие сильного акцептора — нитрогруппы сильно понижает нуклеофильность гетероцикла и атом азота, находящийся рядом с нитрогруппой, вовсе не вступает во взаимодействие с сероуглеродом.

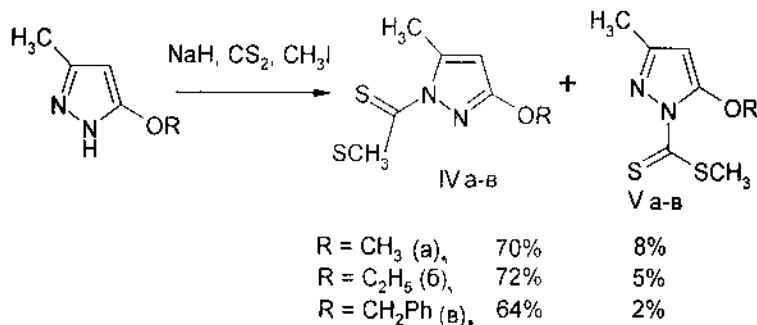
1,2,4-Триазол, как известно, при алкилировании образует в большинстве случаев продукты по положению 1. При изучении взаимодействия этого гетероцикла с сероуглеродом также в качестве основного продукта был получен 1-метилдитиокарбокси-1,2,4-триазол (II). Однако в отличие от нитроимидазола при хроматографировании продуктов реакции с выходом около 10 % был также выделен 4-метилдитиокарбокси-1,2,4-триазол (III). Стереоселективность реакции определялась спектрами ЯМР. Так, продукт алкилирования по положению 1 имеет в спектре ПМР

© К.И. Петко, 2008

два сигнала несимметрично замещенного триазольного ядра, а продукт взаимодействия по положению 4 имеет только один сигнал гетероциклических протонов, поскольку в этом случае молекула симметрична.

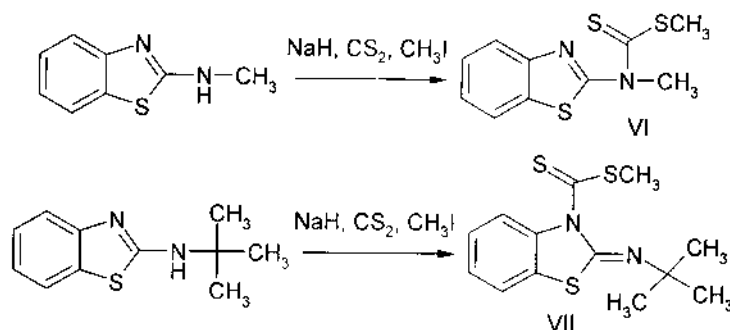


3-Метил-5-алкоксипиразолы взаимодействуют с сероуглеродом, давая в основном продукты алкилирования по атому азота, находящегося рядом с метильной группой — 1-метилдитиокарбокси-3-алкокси-5-метилпиразолы (V а-в). Выход этих продуктов составил 65—75%. Их изомеры — 1-метилдитиокарбокси-3-метил-5-алкоксипиразолы (V а-в) были выделены с выходами всего 2—10%, причем выход этих продуктов также зависел от объема алкоксигруппы, и был максимальным в случае метоксизамещенного пиразола, а минимальным — в случае бензилоксизамещенного. Стереоселективность реакции также определялась спектрами ЯМР. Так, сигнал метильной группы в положении 3(5) пиразольного ядра в случае 1-метилдитиокарбокси-3-алкокси-5-метилпиразолов значительно смещен в слабое поле по сравнению с 1-метилдитиокарбокси-3-метил-5-алкоксипиразолами, так как в первом случае метильная группа находится рядом с электроноакцеп-



торным заместителем — группой CSSCH₃.

Дитиокарбоксилирование 2-метиламинобензотиазола проходит по экзоциклическому атому азота. В спектре ПМР полученного дитиокарбамата (VI) сигналы протонов ароматического кольца проявляются в виде двух мультиплетов равной интенсивности, что указывает на отсутствие акцепторного заместителя рядом с положением 4 бензотиазола, а метильная группа проявляется только одним сигналом, тогда как в случае алкилирования 2-метиламинобензотиазола по атому азота цикла получается смесь син- и анти-форм. В случае 2-*трем*-бутиламинобензотиазола, в отличие от 2-метиламинобензотиазола, вследствие стерических препятствий, реакция проходит по эндоциклическому атому азота. В спектре ПМР полученного дитиокарбамата (VII), в отличие от соединения VI, сигналы протонов ароматического ядра проявляются в виде трех мультиплетов в соотношении 2:1:1, причем сигнал протона в положении 4 сдвинут сильно в слабое поле (более 8 м.д.) за счет влияния соседней дитиокарбоксилатной группы. Получен только один геометрический изомер, очевидно, анти-форма. Образование только одного изомера обусловлено стерическими факторами.



Натриевое производное индола дает продукт дитиокарбоксилирования только по атому азота. 1-Метилдитиокарбоксииндол (VIII) был выделен в виде перегоняющегося масла. При использовании избытка гидроксида натрия также выделяется только этот ожидаемый продукт. Необычно проходит аналогичная реакция 2-метилиндола. В отличие от незамещенного индола, за счет подвижности протона метильной группы, этот гетероцикл способен образовывать динатриевое производное.

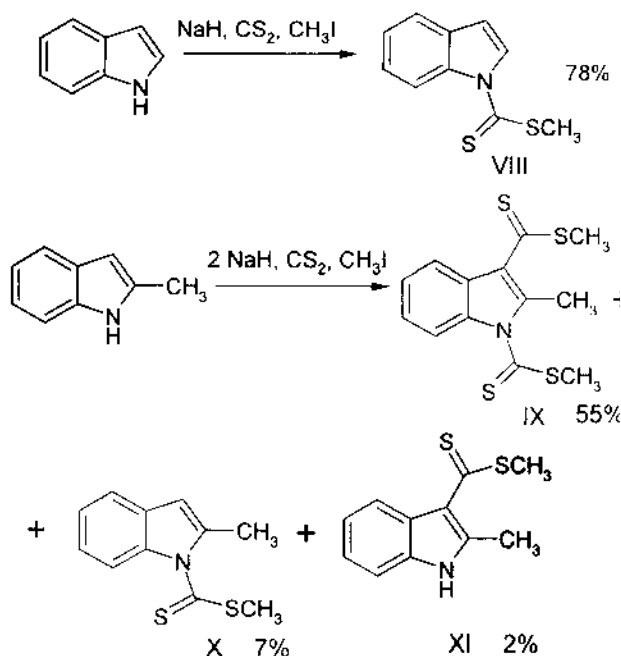
В результате при использовании даже одного моля гидроксида натрия среди продуктов реакции находится образующийся в результате бис-дитиокарбоксилирования 1,3-бис(метилдитиокарбокси)-2-метилиндол (IX). При использова-

нии двух эквивалентов гидрида натрия этот продукт выделен как основной (выход превышает 55 %), а в качестве примесей были выделены продукты монодителиокарбоксилирования по атому азота (X) и по атому углерода в положении 3 (XI) (см. схему на с. 58).

Таким образом, в работе исследованы реакции различных гетероциклических систем, имеющих амбидентный нуклеофильный центр, с сероуглеродом, найдены некоторые закономерности стереоселективности реакции в зависимости от строения соответствующего гетероцикла.

Химические свойства синтезированных соединений

Соединение	Выход, %	$T_{пл}$, °C	Найдено S, %	Брутто-формула	Вычислено S, %	Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.	Растворитель для хроматографии (кристаллизации)
I	35	71–72	30.35	$C_5H_5N_3O_2S_2$	31.55	2.89 с (3H, SCH ₃); 8.42 с (1H, CH); 8.57 с (1H, CH)	(Гексан)
II	75	57–58	39.98	$C_4H_5N_3S_2$	40.27	2.78 с (3H, SCH ₃); 8.21 с (1H, CH); 9.31 с (1H, CH)	CCl ₄ —гексан 1:1, R_f = 0.3
III	10	67–68	40.53	$C_4H_5N_3S_2$	40.27	2.77 с (3H, SCH ₃); 9.03 с (2H, CH)	CCl ₄ —гексан 1:1, R_f = 0.5
IVa	70	66–67	31.90	$C_7H_{10}N_2OS_2$	31.69	2.56 с (3H, CH ₃); 2.71 с (3H, SCH ₃); 3.96 с (3H, OCH ₃); 5.82 с (1H, CH)	Гептан—эфир 2:1, R_f = 0.7
IVб	72	56–57	29.63	$C_8H_{12}N_2OS_2$	29.64	1.41 т (3H, CH ₃); 2.55 с (3H, CH ₃); 2.69 с (3H, SCH ₃); 4.31 кв (2H, OCH ₂); 5.82 с (1H, CH)	Гептан—эфир 2:1, R_f = 0.7
IVв	64	63–64	23.25	$C_{13}H_{14}N_2OS_2$	23.03	2.58 с (3H, CH ₃); 2.71 с (3H, SCH ₃); 5.30 с (2H, OCH ₂); 5.62 с (1H, CH); 7.33–7.48 м (5H, C ₆ H ₅)	Гептан—эфир 2:1, R_f = 0.6
V	8	90–91	31.71	$C_7H_{10}N_2OS_2$	31.69	2.23 с (3H, CH ₃); 2.77 с (3H, SCH ₃); 3.92 с (3H, OCH ₃); 5.62 с (1H, CH)	Гептан—эфир 2:1, R_f = 0.3
V	7	88–89	29.25	$C_8H_{12}N_2OS_2$	29.64	1.45 т (3H, CH ₃); 2.27 (3H, CH ₃); 2.68 с (3H, SCH ₃); 4.19 кв (2H, OCH ₂); 5.50 с (1H, CH)	Гептан—эфир 2:1, R_f = 0.3
V	2	92–93	23.21	$C_{13}H_{14}N_2OS_2$	23.03	2.24 с (3H, CH ₃); 2.70 с (3H, SCH ₃); 5.19 с (2H, OCH ₂); 5.58 с (1H, CH); 7.35–7.55 м (5H, C ₆ H ₅)	Гептан—эфир 2:1, R_f = 0.25
VI	65	104–105	37.71	$C_{10}H_{10}N_2S_3$	37.81	2.63 с (3H, SCH ₃); 4.20 с (3H, NCH ₃); 7.27–7.42 м (2H, H ⁵ , H ⁶); 7.72–7.80 м (2H, H ⁴ , H ⁷)	(Гексан)
VII	78	164–165	32.27	$C_{13}H_{16}N_2S_3$	32.44	1.73 с (9H, C(CH ₃) ₃); 2.44 с (3H, SCH ₃); 7.44–7.55 м (2H, H ⁵ , H ⁶); 7.75–7.80 м (1H, H ⁷); 8.09–8.12 м (1H, H ⁴)	(Бензол—гексан)
VIII	78	Масло	30.75	$C_{10}H_9NS_2$	30.93	2.63 с (3H, SCH ₃); 6.77 с (1H, CH); 7.12–8.55 м (5H, H _{аром})	Гептан—эфир 2:1, R_f = 0.55
IX	55	103–104	40.92	$C_{13}H_{13}NS_4$	41.17	2.72 с (3H, SCH ₃); 2.83 с (3H, SCH ₃); 3.01 с (3H, CH ₃); 7.20–7.40 м (2H, H ⁵ , H ⁶); 7.85–7.90 м (2H, H ⁷); 8.02–8.07 м (1H, H ⁴)	CCl ₄ —гексан 5:1, R_f = 0.6
X	7	Масло	28.74	$C_{11}H_{11}NS_2$	28.97	2.55 с (3H, SCH ₃); 2.92 с (3H, CH ₃); 6.51 с (1H, CH); 6.90–7.90 м (4H, H _{аром})	CCl ₄ —гексан 5:1, R_f = 0.3
XI	2	127–128	29.07	$C_{11}H_{11}NS_2$	28.97	2.78 с (3H, SCH ₃); 2.82 с (3H, CH ₃); 6.95–7.76 м (4H, H _{аром}); 9.12 уш.с (1H, NH)	Эфир, R_f = 0.5



Спектры ЯМР ^1H (300 МГц) и ^{19}F (282.2 МГц) снимали на приборе Varian VXR-300 в растворе CDCl_3 , используя ТМС и CFCl_3 в качестве внутреннего стандарта. Диметилформамид очищали перегонкой над гидридом кальция.

Метилдитиокарбоксилаты гетероциклических соединений (общая методика). К суспензии 1 г (0.022 моль) 60 % гидрида натрия (Aldrich) в 15 мл безводного ДМФА прикапывали раствор 0.02 моль (0.01 моль в случае 2-метиліндола) соответствующего гетероцикла в 10 мл безводного ДМФА при температуре не выше $+15^\circ\text{C}$. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре до прекращения выделения водорода (около 30 мин) и охлаждали в токе инертного газа до -5°C . При этой температуре добавляли 3.12 г (0.04 моль) сероуглерода и

Институт органической химии НАН Украины, Киев

перемешивали при 0°C в течение 40 мин. Добавляли 5.8 г (0.04 моль) иодистого метила. При этом в большинстве случаев наблюдался экзотермический эффект. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 1 ч и выливали в 150 мл воды. Выделившийся продукт для соединений I, VI, VII, XII фильтровали и кристаллизовали, а в остальных случаях выпадающий в виде масла продукт экстрагировали эфиром (50 мл), промывали эфирные вытяжки трижды водой (100 мл), сушили сульфатом магния. Растворитель упаривали и продукт выделяли хроматографически на силикагеле Kieselgel-MN-60. Выходы, температуры плавления, данные элементного анализа и ПМР спектров, а также растворители для кристаллизации и элюенты для хроматографии представлены в таблице.

РЕЗЮМЕ. Вивчено реакції різних азолів, що містять амбідентний нуклеофільний центр, з сірковуглецем та йодометаном. Досліджено регіоселективність реакцій та співвідношення ізомерів. У випадку 2-метиліндола несподівано отримано продукти бісдितिокарбоксилювання.

SUMMARY. The reactions of different azoles having ambident nucleophilic centers with carbon disulfide and iodomethane were investigated. The regioselectivity of reactions and the ratio of isomers formed were studied. Products of bis-dithiocarboxylation were obtained in the case of 2-methylindole.

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. -М: Новая волна, 2000. -Т. 2. -С. 215.
2. Sun W.Y., Hu J.Q., Shi Y.P. // Syn. Lett. -1997. -№ 11. -P. 1279, 1280.
3. Dolling W., Hartung H., Bledermann E. // Z. Naturforsch. -1995. -50b. -S. 837—839.
4. Yagupolskii L.M., Petko K.I., Fedjuk D.V. et al. // J. Fluorine Chem. -2000. -106, № 2. -P. 181—187.

Поступила 02.07.2007

УДК 541.49:541

О.І. Кальченко, С.О. Черенок, В.І. Кальченко

ХРОМАТОГРАФІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ФОСФОРІЛЬОВАНИХ КАЛІКС[4]АРЕНІВ З УРАЦИЛОМ ТА АДЕНІНОМ

Досліджено комплексоутворення типу гість—господар фосфорильованих каліксаренів з похідними урацилу та аденіну у водному розчині методом високоефективної рідинної хроматографії. Визначено константи асоціації

© О.І. Кальченко, С.О. Черенок, В.І. Кальченко, 2008

утворюваних комплексів. Показано, що константи асоціації залежать від стереохімічної рухливості каліксаренового кістяка, кількості фосфорильних груп на його верхньому вінці, а також природи молекули-гостя.

Калікс[4]арени [1] — це макроциклічні сполуки, молекули яких складаються з чотирьох фенольних одиниць, сполучених між собою метиленовими ланцюжками. Каліксарени широко використовуються в якості платформ при розробці штучних рецепторів [2, 3] для розпізнавання та зв'язування біоактивних субстратів, таких, як амінокислоти [3, 4], дипептиди [5], протеїни [6], холін або ацетилхолін [7], вітаміни [8], нуклеїнові основи [9, 10], нуклеотиди [11]. Субстрат-рецепторна взаємодія типу гість–господар моделює функції природних ферментів і лежить в основі фізіологічної активності каліксаренів [12].

Метою даного дослідження є вивчення комплексоутворення ряду фосфорильованих каліксаренів з нуклеїновими основами (схема 1).

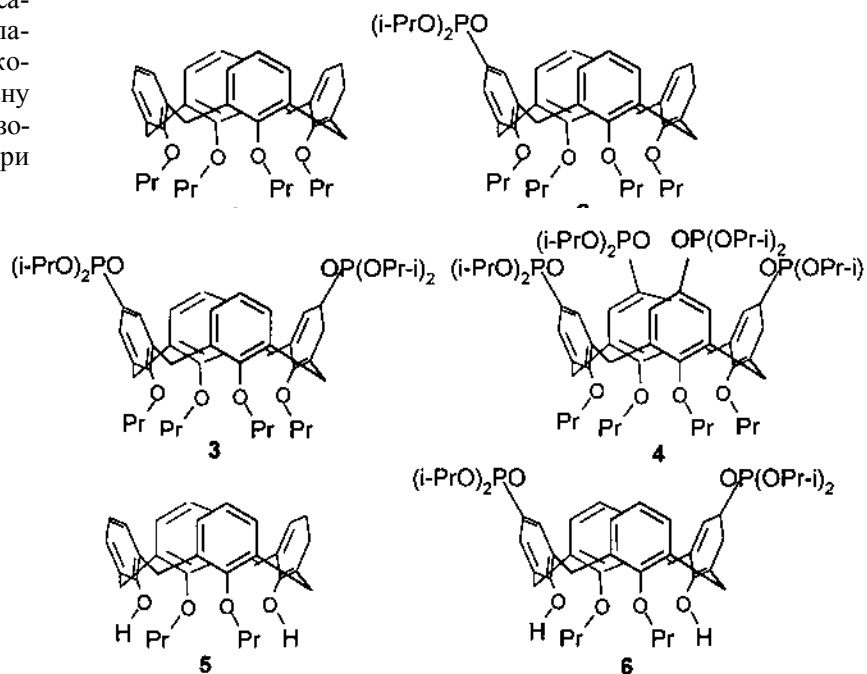
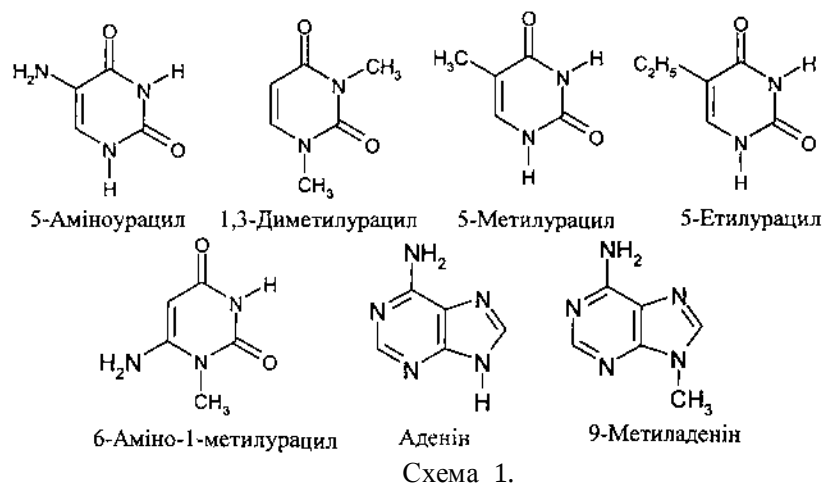
Фосфорильовані на верхньому вінці калікс[4]арени 2, 3, 4, 6 (схема 2) були синтезовані за раніше описаною каталітичною реакцією Арбузова відповідних бромокаліксаренів з триізопропілфосфітом [13].

Досліджувані каліксарени можуть бути розділені на дві групи — 1–4 та 5–6, в залежності від конформації макроциклічного кістяка. Фосфорильовані тетрапропоксикаліксарени 1–4 існують у стереохімічно лабільній конформації сплюснений конус, яка швидко змінює вертикальну та горизонтальну орієнтацію бензольних кілець (рис. 1) у розчині при кімнатній температурі [14].

На протипагу до стереохімічно лабільних тетрапропоксикаліксаренів 1–4 конформація сплюснений конус дипропоксикаліксаренів 5, 6 є жорсткою завдяки стабілізуючій дії біфуркатних внутрішньомолекулярних водневих зв'язків OH-груп з проксимальними атомами кисню на нижньому вінці [15]. В стереохімічно жорстких каліксаренах 5, 6 різниця хімічних зсувів $\Delta\delta$ аксіальних та екваторіальних протонів метиленових ланцюжків становить 0.78—0.82 м.ч. В той же час значення $\Delta\delta$ каліксаренового кістяка знахо-

диться в діапазоні 1.22—1.32 м.ч. в стереохімічно лабільних тетрапропоксикаліксаренах 1–4 [16].

Константи асоціації каліксаренових комплексів з органічними сполуками в розчинах зазвичай визначають методом ЯМР [14]. Однак недавно нами для вивчення комплексоутворюючих властивостей каліксрезорцинаренів [15], а також каліксаренів [16] було розроблено та успішно застосовано метод обернено-фазної високоефективної рідинної хроматографії (ОФ ВЕРХ).



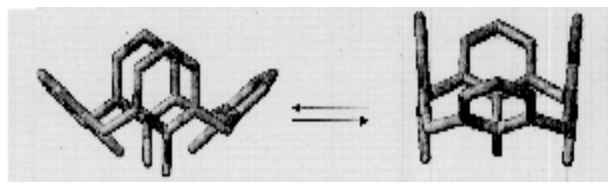


Рис. 1. Конформаційні перетворення макроциклічного кістяка тетрапропоксикаліксаренів 1—4.

Константи асоціації комплексів каліксаренів 1–6 з похідними урацилу та аденіну було визначено у чотирьохкомпонентному розчині метанол—ацетонітрил—тетрагідрофуран—вода (15:10:5:70 за об'ємом) [9], що використовувався як рухома фаза. Вибір такої суміші був обумовлений тим, що в ній добре розчинялися як каліксарени 1–6, так і досліджувані нуклеїнові основи. При додаванні каліксарена до складу такої рухомої фази спостерігається зниження значень коефіцієнтів ємності k' похідних ура-

Т а б л и ц я 1

Коефіцієнти ємності сполук-гостей (k') в залежності від концентрації каліксаренів 1–6 ($[C] \cdot 10^{-4}$ М) у рухомій фазі

Сполука-гість	1		2		3		4		5		6	
	[C]	k'	[C]	k'	[C]	k'	[C]	k'	[C]	k'	[C]	k'
Аденін	0.0	1.460	0.0	1.613	0.0	1.613	0.0	1.449	0.0	1.449	0.0	1.613
	1.2	0.616	1.8	0.535	1.2	1.282	1.2	1.124	1.2	0.535	1.5	0.360
	2.3	0.388	3.5	0.340	2.3	0.935	2.0	1.031	2.3	0.373	3.0	0.230
	4.6	0.225	7.1	0.205	5.0	0.658	4.0	0.781	4.9	0.232	4.0	0.171
9-Метиладенін	0.0	1.475	0.0	1.563	0.0	1.754	0.0	1.471	0.0	1.471	0.0	1.563
	1.2	0.593	1.8	0.637	1.2	1.333	1.2	1.266	1.2	0.637	1.5	0.408
	2.3	0.408	3.5	0.336	2.3	1.149	2.0	1.020	2.3	0.391	3.0	0.226
	4.6	0.219	7.1	0.194	5.0	0.709	4.0	0.752	4.9	0.234	4.0	0.163
5-Аміноурацил	0.0	1.447	0.0	1.447	0.0	1.446	0.0	1.448	0.0	1.667	0.0	1.445
	1.2	1.033	1.8	0.877	1.2	1.205	1.2	1.111	1.2	1.333	1.5	0.746
	2.3	0.825	3.5	0.685	2.3	1.087	2.0	0.893	2.3	1.010	3.0	0.493
	4.6	0.593	7.1	0.375	5.0	0.820	4.0	0.710	4.9	0.676	4.0	0.375
1,3-Диметилурацил	0.0	0.801	0.0	0.980	0.0	0.730	0.0	0.658	0.0	0.746	0.0	0.787
	1.2	0.517	1.8	0.412	1.2	0.541	1.2	0.394	1.2	0.498	1.5	0.299
	2.3	0.371	3.5	0.237	2.3	0.422	2.0	0.308	2.3	0.322	3.0	0.167
	4.6	0.214	7.1	0.147	5.0	0.310	4.0	0.231	4.9	0.192	4.0	0.136
5-Етилурацил	0.0	0.748	0.0	0.794	0.0	0.671	0.0	0.787	0.0	0.752	0.0	0.581
	1.2	0.368	1.8	0.348	1.2	0.442	1.2	0.373	1.2	0.381	1.5	0.201
	2.3	0.258	3.5	0.251	2.3	0.304	2.0	0.300	2.3	0.312	3.0	0.115
	4.6	0.156	7.1	0.143	5.0	0.198	4.0	0.173	4.9	0.167	4.0	0.083
6-Аміно-1-метилурацил	0.0	0.541	0.0	0.781	0.0	0.584	0.0	0.769	0.0	0.595	0.0	0.820
	1.2	0.251	1.8	0.442	1.2	0.437	1.2	0.427	1.2	0.339	5	0.337
	2.3	0.168	3.5	0.281	2.3	0.358	2.0	0.331	2.3	0.243	3.0	0.181
	4.6	0.098	7.1	0.176	5.0	0.272	4.0	0.196	4.9	0.125	4.0	0.136
5-Метилурацил	0.0	0.693	0.0	0.610	0.0	0.680	0.0	1.031	0.0	0.775	0.0	0.719
	1.2	0.296	1.8	0.290	1.2	0.478	1.2	0.877	1.2	0.391	1.5	0.281
	2.3	0.182	3.5	0.199	2.3	0.376	2.0	0.813	2.3	0.257	3.0	0.157
	4.6	0.106	7.1	0.136	5.0	0.281	4.0	0.704	4.9	0.176	4.0	0.118

цилу та аденіну (табл. 1), що свідчить про утворення супрамолекулярних комплексів типу гість—господар [15, 16]. Лінійна залежність $1/k'$ від концентрації каліксарена у рухомій фазі (коефіцієнт кореляції 0.98—0.99) вказує на стехіометрію 1:1 каліксарена і досліджуваної нуклеїнової основи в комплексі.

Константи асоціації K_A комплексів були розраховані із залежності величини $1/k'$ від концентрації каліксарена $[CA]$ у рухомій фазі за рівнянням (1) [17]:

$$1/k' = 1/k_0' + K_A \cdot [CA]/k_0', \quad (1)$$

де k_0' і k' — коефіцієнти ємності нуклеїнових основ, визначені, відповідно, у відсутності та у присутності каліксарена у рухомій фазі. Детальна процедура таких обчислень викладена раніше [17]. Значення констант асоціації (1550 — 21500 M^{-1}), розраховані за цим методом, представлені у табл. 2 (відносне стандартне відхилення визначень K_A знаходилось в інтервалі від 2 до 22 %).

Т а б л и ц я 2

Значення констант стійкості K_A комплексів каліксаренів 1—6 з похідними урацилу та аденіну

Сполука-гість	K_A каліксарена-господаря, M^{-1}					
	1*	2	3	4	5	6
Аденін	12260	10500	2700	2300	14000	21500
9-Метиладенін	12600	9500	2700	2000	11300	20000
5-Аміноурацил	3250	3600	1550	2850	2650	6600
5-Етилурацил	8400	6150	4800	8750	7000	13650
6-Аміно-1-метилурацил	9700	4700	2600	6900	6800	11300
5-Метилурацил	11800	5650	3300	1300	8000	11400
1,3-Диметилурацил	5200	8200	2900	5300	5300	12000

* Дані роботи [13].

Серед стереохімічно мобільних тетрапропоксикаліксаренів 1—4 найкращим комплексоутворювачем майже для всіх досліджуваних гостей є незаміщений на верхньому вінці каліксарен 1 (значення K_A знаходиться в інтервалі 3250—12600 M^{-1}). Фосфорильні групи верхнього вінця сполук 2—4, як правило, знижують константи стійкості комплексів порівняно з незаміщеним каліксареном 1 (більше, ніж у 6 разів у випадку комплексу каліксарена 4 з 9-метиладеніном), за винятком комплексів монофосфорилкаліксарена 2 з 5-аміноурацилом і 1,3-диметилурацилом та тетрафосфоркаліксарена 4 з 5-етилурацилом. Вони є більш стійкими, ніж комплекси каліксарена 1 з тими ж гостями.

Комплексоутворююча активність стереохімічно жорсткого нефосфорильованого дипропоксикаліксарена 5 (значення K_A знаходиться в інтервалі 2650—14000 M^{-1}) є близькою до активності тетрапропоксикаліксарена 1 (табл. 2). Однак на противагу каліксарену 1 введення фосфорильних груп на верхній вінець сполуки 5 підвищує константи асоціації утворених комплексів. Константи асоціації K_A комплексів дифосфорилдипропоксикаліксарена 6 з похідними урацилу є найвищими серед досліджуваних сполук і становлять 6600—21500 M^{-1} (табл. 2). Взаємозв'язок між структурою каліксаренів, нуклеїнових основ та стійкістю утворених ними комплексів є досить складним. Комплексоутворення типу гість-господар керується сольватобними (гідрофобними), електростатичними, π - π -ароматичними взаємодіями, Н- π -зв'язками і т.д. [18].

Для розуміння природи комплексоутворення нами було проведено молекулярне моделювання дифосфорилкаліксарена 6 та його комплексу з 5-етилурацилом (рис. 2).

Як видно з рис. 2, у вільному стані молекула дифосфорилкаліксарена 6 знаходиться у конформації сплюснений конус. При утворенні комплексу з 5-етилурацилом конформація макроциклічного кістяка каліксарену 6 змінюється із сплюсненого конуса на регулярний конус. Етильна група 5-етилурацилу при цьому розташовується в гідрофобній порожнині каліксарена, а гідрофільна частина урацилу $[C_2(O)N_3C_4(O)]$ направлена назовні гідрофобної порожнини каліксарена і може утворювати водневі зв'язки з молекулами розчинника.

Таким чином, на підставі експериментально отриманих даних хроматографічних обчислень (табл. 2) можна підсумувати, що ди(тетра)пропоксикалікс[4]арени, функціоналізовані на верхньому вінці діізопропоксифосфорильними групами, є ефективними комплексоутворювачами для похідних урацилу та аденіну у середовищах, що містять воду. При цьому слід зазначити, що фосфорильні групи послаблюють ефективність процесу комплексоутворення з похідними урацилу та аденіну у випадку стереохімічно лабільних тетрапропоксикаліксаренів, але посилюють його ефективність у випадку стереохімічно жорстких дипропоксикаліксаренів.

Каліксарени 2—6 синтезували за відомими методами [12].

Хроматографічна система була укомплектована насосом високого тиску типу HPP 4001 (Laboratori Pristroje, Чехія), вузлом вводу проб марки Rheodyne sample 7120 injector (Rheodyne, Berkeley, CA) та УФ-детектором марки LCD 2563 (Laboratori Pristroje, Чехія). Хроматографічна колонка (150×3.3 мм) містила насадку Separon SGX NH_2

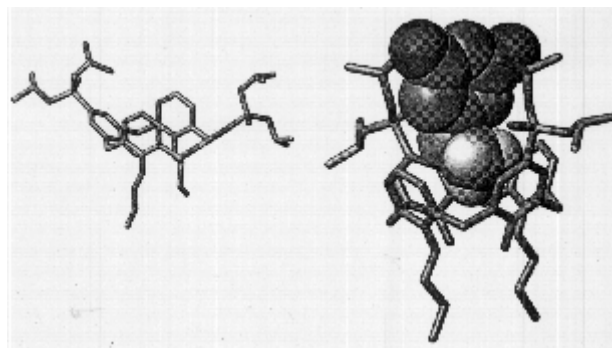


Рис 2. Структура каліксарена 6 та його комплексу з 5-етилурацилом.

(Lachema, Чехія). Реєстрацію та обробку результатів хроматографічного аналізу здійснювали за допомогою інтегруючого пристрою марки "Мульти-спектр 3.1" (НПО Аналітика, Харків). У хроматографічних дослідженнях була застосована рухома фаза складу метанол—ацетонітрил—тетрагідрофуран—вода (у співвідношенні 15:10:5:70 за об'ємом), що містила добавки каліксаренів 1–6 в концентраціях від $4 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ М. Зразки нуклеїнових основ для аналізу готували у розчиннику, ідентичному за складом рухомій фазі ($C = 10^{-5}$ М). Об'єм проби, що вводилася в хроматографічну колонку, становив 0.5 мкл. Кожний із зразків аналізували тричі. Всі хроматограми були отримані при температурі 31 °С. Швидкість потоку рухомої фази становила 0.6 мл/хв, довжина хвилі УФ-детектора — 254 нм.

РЕЗЮМЕ. Исследовано комплексообразование типа хозяин–гость фосфорилированных каликсаренов с производными урацила и аденина в водном растворе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Определены константы ассоциации образованных комплексов. Показано, что константы ассоциации зависят от стереохимической подвижности каликсаренового скелета, количества фосфорилированных групп на его верхнем ободе, а также природы молекулы-гостя.

SUMMARY. The host–guest complexation of the diisopropoxyphosphoryl derivatives of dipropoxy- or tetrapropoxycalix[4]arenes (hosts) with 5-aminouracil, 1,3-dimethyluracil, 5-methyluracil, 5-ethyluracil, 1,3-dimethyluracil, 6-amino-1-methyluracil, 9-methyladenine and adenine (guests) in methanol/acetonitrile/tetrahydrofuran/water (15:10:5:70 v/v) solution was investigated by the reversed-phase high performance liquid chromatography. The association constants of the 1:1 host–guest complexes within 1550–21500 M^{-1} were determined from the capacity factor of the guest and concentration of the calixarene host in the mobile phase. The association constants are dependent on the con-

formation and stereochemical mobility of the calixarene skeleton, number of the phosphoryl groups at the upper rim, as well as nature of the guest.

1. Gutsche C.D. Calixarenes Revisited. -Cambridge: RSC, 1998.
2. Molenveld P., Engbersen J.F.J., Reinhoudt D.N. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. -1999. -**38**. -P. 3189–3191.
3. Selkti M., Coleman A.W., Nicolis I. et al. // Chem. Commun. -2000. -P. 161, 162.
4. Antipin I.S., Stoikov I.I., Pinkhassik E.M. et al. // Tetrahedron Lett. -1997. -**38**. -P. 5865–5868.
5. Zielenkiewicz W., Pietraszkiewicz O., Wszeliaka-Rylik M. et al. // J. Solution Chem. -1998. -**27**. -P. 121–134.
6. Hamuro Y., Calama M.C., Park H.S., Hamilton A.D. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. -1997. -**36**. -P. 2680–2683.
7. Lehn J.-M., Meric R., Vigneron J.-P. et al. // Supramol. Chem. -1995. -**5**. -P. 97–103.
8. Kurihara K., Ohto K., Tanaka T. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1991. -**113**. -P. 444–450.
9. Kalchenko O., Poznanski J., Marcinowicz A. et al. // J. Phys. Org. Chem. -2003. -**16**. -P. 1–7.
10. Kalchenko O., Marcinowicz A., Poznanski J. et al. // Ibid. -2005. -**18**. -P. 578–585.
11. Shi Y., Schneider H.-J. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. -2. -1999. -P. 1797–1803.
12. Sansone F., Segura M., Ungaro R. // Calixarene. -2001 / Eds. Z. Asfari, V. Boehmer, J. Harrowfield, Vicens. -Kluwer: Dordrecht, 2001. -P. 496–512.
13. Кальченко В., Атамась Л., Пироженко В., Марковский Л. // Журн. орган. химии. -1992. -**62**. -С. 2623–2629.
14. Arduini A., Fabbi M., Mantovani M. et al. // J. Org. Chem. -1995. -**60**. -P. 1454–1457.
15. Grootenhuys P.D.J., Kollman P.A., Groenen L.C. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1990. -**112**. -P. 4165.
16. Solovyov A., Cherenok S., Tsybal I. et al. // Heteroatom Chemistry. -2001. -**12**. -P. 58–73.
17. Kalchenko O.I., Lipkowski J., Kalchenko V.I. et al. // Chromatography Science. -1998. -**36**. -P. 269–273.
18. Steed J.W., Atwood J.L. Supramolecular Chem. -Chichester; New York; Weinheim; Brisbane; Singapore; Toronto: J. Wiley, 2000.

Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 15.06.2007

УДК 541.64:541.124.7:547.315.2

В.И. Кашковский, Э.Н. Карпик, Л.П. Доля

МЕТАТЕЗИС ГЕКСЕНА-1 И ГЕПТЕНА-1 НА ТВЕРДЫХ РЕНИЙ- И МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

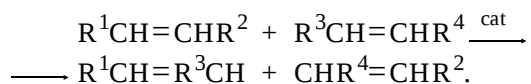
Проведено исследование реакции метатезиса гексена-1 и гептена-1 на рений- и молибденсодержащих твердых катализаторах. Показано, что эффективность метатезиса α -олефинов определяется длиной их углеводородной цепи и метатезис гексена-1 протекает значительно эффективнее метатезиса гептена-1. Температура

© В.И. Кашковский, Э.Н. Карпик, Л.П. Доля, 2008

40 °С является оптимальной для метатезиса взятых олефинов, ее повышение или понижение приводит к ухудшению основных показателей реакции. Характер протекания метатезиса практически не зависит от природы катализатора, а для обеспечения его эффективной работы необходимо постоянное выведение продуктов реакции из реакционной зоны.

Реакция каталитического метатезиса олефинов по праву занимает одно из ведущих мест в химической науке. Стратегия, построенная на этой реакции, обладает существенными преимуществами по сравнению с классическими методами органической химии и, в частности, малостадийностью, доступностью сырья и необходимых реагентов, технологическими твердыми катализаторами.

Каталитические реакции метатезиса олефинов, суть которых состоит в обмене алкилиденовыми фрагментами в молекулах алкенов с образованием новых ненасыщенных соединений, находят все более широкое использование при создании практически важных веществ и материалов:



Такие реакции имеют место для большого количества линейных и циклических олефинов, несоединенных диенов и ацетиленов, а также их функциональных производных с получением различных соединений. Причем достижение конечного результата происходит с минимальным числом побочных продуктов.

Несмотря на обширный научный и практический опыт в области метатезиса олефинов [1—12], многие вопросы на сегодняшний день остаются нерешенными. Так, в работе [6] описаны кинетические закономерности метатезиса α -олефинов на твердом катализаторе без учета дезактивации катализатора. Вместе с тем ряд работ посвящен изучению кинетики метатезиса таких же олефинов с учетом его дезактивации [7, 9, 10], что, естественно, обуславливает неадекватную трактовку полученных результатов. Различия в исходных предпосылках находят отражение в противоречиях многих выводов, знаковых для метатезиса ациклических олефинов. В работе [6] наблюдается уменьшение скорости гомометатезиса гексена-1, октена-1 и децена-1 с ростом длины углеводородной цепи объяснено тем, что десорбция продукта реакции является лимитирующей стадией данной реакции. В то же время из работы [9] следует, что эти олефины обладают одинаковой реакционной способностью в реакции метатезиса, а кажущееся различие в их активности связано с различными концентрациями чистых алкенов-1. Важная неоднозначность вытекает из сравнения результатов работ [8] и [9]. В первом случае авторы утверждают,

что при метатезисе гептена-1 на алюмогинеиевом катализаторе имеет место “разработка” этого катализатора и примерно через 10 мин он начинает работать в стационарном режиме, тогда как в работе [9] на кинетических кривых, полученных при метатезисе α -олефинов на молибденовом катализаторе, индукционный период отсутствует, что объяснено автором большей скоростью формирования активных центров метатезиса по сравнению со скоростью самого метатезиса. Сопоставление обоих утверждений заставляет либо усомниться в реальности объяснения автора работы [9], либо предположить разное влияние приведенных катализаторов на протекание реакции метатезиса.

Можно привести еще ряд примеров, однако совершенно очевидно, что дальнейшее развитие подобных вопросов будет способствовать углублению представлений о закономерностях процесса метатезиса, расширению его катализаторной базы. Актуальность таких работ очевидна еще и потому, что метатезис ациклических олефинов остается важной теоретической и практической проблемой.

Настоящая работа посвящена изучению реакции метатезиса гексена-1 и гептена-1 при разных температурах в присутствии рений- и молибденсодержащих катализаторов. Выбранные олефины являются наиболее удобными и простыми для исследований, их метатезис протекает в мягких условиях, продукты реакции соответствуют стехиометрическому уравнению и легко идентифицируются хроматографически по эталонным образцам.

Исследование проводили в жидкой фазе в установке статического типа с перемешиванием при атмосферном давлении (рис. 1).

В стеклянный реактор с двойными стенками (1), снабженный обратным холодильником (4), газовой бюреткой для измерения объема газа, выделяемого в процессе реакции (5,6) и магнитной мешалкой (2), после предварительной продувки всей системы сухим аргонном, помещали необходимую навеску катализатора. Капельную воронку (3) заполняли выбранным олефином в произвольном объеме. Сюда же к первой порции α -олефина добавляли заданное количество ($2.5 \cdot 10^{-4}$ моль) сокатализатора – тетраметилолова. Эту процедуру выполняли разово, поскольку последующее его прибавление, как показали специально проведенные опыты, не влияет на скорость метатезиса. Температурный режим ре-

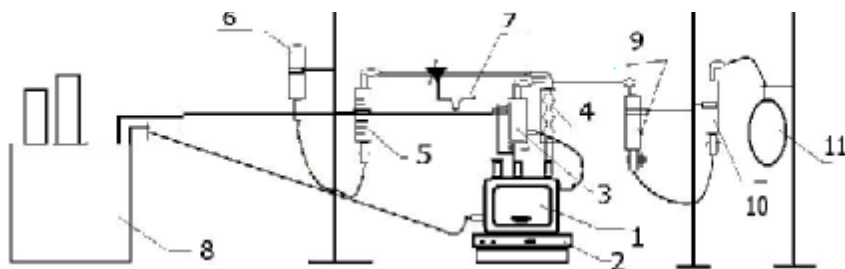


Рис. 1. Лабораторная установка для исследования реакции метатезиса жидких олефинов: 1 — термостатированный реактор; 2 — магнитная мешалка; 3 — капельная воронка; 4 — холодильник; 5, 6 — газовая бюретка; 7 — счетчик газовых пузырьков; 8 — термостат; 9, 10 — адсорбент для очистки аргона; 11 — емкость с аргоном.

гулировали термостатом 8. После достижения в реакторе 1 и капельной воронке 3 выбранной температуры реакции, включали магнитную мешалку 2, открывали кран капельной воронки 3 и, перекрыв предварительно подачу аргона, уравнивали объем воды в газовой бюретке 5, 6. С помощью последней измеряли объем выделяемого в процессе реакции газа, фиксируя время выделения его определенного объема.

Исходные продукты и продукты реакции метатезиса анализировали методом газожидкостной хроматографии хроматографом Хром-4 с пламенно-ионизационным детектором на набивной колонке длиной 1.5 м, заполненной метилсиликоновым эластомером OV-13ДС-500.

Средняя относительная ошибка не превышала 3 %. Воспроизводимость опытов высокая ($\pm 2-3\%$) с максимальными величинами колебаний температуры реакции $\pm 0.5^\circ$, веса проб — ± 0.001 мг.

Алюморениевый катализатор готовили следующим образом: навеску $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ нагревали в аппарате Сокслета с 0.1 н. HCl 4 ч. Затем образец оксида алюминия промывали дистиллированной водой до pH 5.4 и сушили при 120°C 12 ч. 2.65 г перрената аммония в 10 мл дистиллированной воды тщательно перемешивали с 10 г обработанным кислотой оксидом алюминия. Полученную массу сушили на водяной бане при 100°C в течение 2 ч. Катализатор активировали 2 ч сухим воздухом при 550°C и сухим аргоном при такой же температуре в течение 1 ч. Готовый образец содержал $5.4 \cdot 10^{-4}$ моль рения на 1 г массы катализатора.

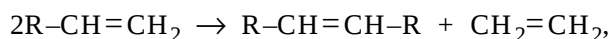
Для приготовления молибденсодержащего катализатора навеску силикагеля марки АСКГ с размером частиц 0.2—0.3 мм нагревали в смеси концентрированных соляной и азотной кислот в течение 6 ч и после охлаждения до комнатной температуры промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на содержание ионов хло-

ра. Обработанный таким образом силикагель сушили на воздухе 4 ч при 120°C , а затем такое же время в вакууме при $0.5 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. и температуре 300°C . 10 г приготовленной таким образом навески обрабатывали при тщательном перемешивании раствором пентахлорида молибдена в четыреххлористом углероде. Полученную смесь упаривали и выдерживали при температуре 80°C и остаточном давлении $0.5 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст. в течение 6 ч. Готовый образец содержит $2.25 \cdot$

10^{-4} моль молибдена на 1 г массы катализатора.

Для приготовления сокатализатора — тетраметилолова — к 16.2 г магниевой стружки, активированной небольшим количеством кристаллического иода, в 150 мл диэтилового эфира добавляли по каплям 95.8 г иодистого метила с такой скоростью, чтобы смесь медленно кипела. По окончании подачи иодистого метила реакционную массу кипятили в течение 2 ч практически до полного растворения магния. После отгонки большей части растворителя смесь оставляли на 12 ч. Жидкие продукты удаляли нагреванием смеси до 160°C , а конденсат (34.5 г) медленно фракционировали с использованием вакуумной зеркальной колонки длиной 15 см (1 капля за 6—7 с). В итоге была отобрана фракция с $t_{\text{кип}} = 76-78^\circ\text{C}$, $n_D = 1.4395$ (табличные данные $76-78^\circ\text{C}$ и 1.4393 соответственно). Выход целевого продукта 14.77 г (73.6 %).

При обработке полученных результатов учитывали, что метатезис α -олефинов протекает согласно следующему стехиометрическому уравнению:



где $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}$, C_7H_{15} .

В табл. 1 приведено изменение основных показателей работы ренийсодержащего катализатора метатезиса во времени при температуре реакции 40 и 50°C . В течение всего опыта селективность метатезиса при температуре реакции 40°C практически не изменяется, оставаясь на уровне 94—95 %.

Вместе с тем величина степени превращения гексена-1 уменьшается с 72.7 до 13.1 % и выход целевого продукта падает с 68.7 до 12.4 %.

Температура оказывает существенное влияние на протекание реакции метатезиса гексена-1. При 50°C эффективность метатезиса значительно ниже. В этом случае уже в опыте 4 нами получены результаты, сопоставимые с результатами опыта

Т а б л и ц а 1

Изменение основных показателей метатезиса гексена-1 при 40 и 50 °С на ренийсодержащем катализаторе

Показатель и*, %	Номер опыта**									
	1	2	3	4	12	15	19	21	22	24
F	94.7***, 89.2	95.0, 93.1	94.2, 96.5	93.6, 95.4	98.0	92.9	94.9	92.7	95.7	94.8
X_J	72.7, 68.0	76.9, 57.8	73.6, 42.5	75.1, 18.1	59.8	60.6	65.2	22.5	19.0	13.1
N_R	68.7, 60.6	72.9, 53.8	69.5, 41.0	70.2, 17.2	58.4	56.3	34.8	20.7	18.0	12.4

* F — селективность; X_J — степень превращения исходного олефина; N_R — выход целевого продукта; ** номер опыта означает количество использованного олефина от начала реакции при одинаковом его количестве для каждого опыта, равно 3 г ($3.57 \cdot 10^{-2}$ моль), например, номер опыта 12 означает, что с начала реакции использовано $12 \times 3 = 36$ г олефина; *** первое значение — при 40, второе — при 50 °С.

Т а б л и ц а 2

Изменение основных показателей метатезиса гептена-1 при температуре 40 и 50 °С*

Показатель, и, %	Номер опыта					
	1	2	3	4	5	6
F	96.2, 95.9	95.8, 96.3	95.6, 91.9	94.3, 90.6	91.8	89.3
X_J	78.2, 76.3	65.3, 57.6	53.0, 34.1	46.7, 14.6	28.5	8.1
N_R	66.9, 64.7	55.3, 48.8	44.6, 27.1	38.6, 11.3	22.6	6.2

* Первое значение — при 40, второе — при 50 °С.

22 для температуры 40 °С. Отрицательное влияние повышения температуры справедливо и для метатезиса гептена-1 (табл. 2).

Следует отметить, что при температурах ниже 40 °С эффективность реакции метатезиса взятых

олефинов падает, а при 0 °С метатезис вообще не происходит.

Достаточно наглядно динамика протекания реакции метатезиса гексена-1 при температуре 40 °С представлена в табл. 3, где приведено время образования одинакового количества (20 мл) этилена в различных опытах.

Видно, что в пределах одного опыта по мере его протекания для выделения последующего объема этилена требуется все больше времени. Так, например, если для образования первой порции этилена (20 мл) в опыте 1 потребовалось всего 5 с, то шестая его порция образовалась за 135 с. Иными словами, скорость образования этилена в опыте 1 уменьшилась от 4 до 0.89 мл/с. Падение скорости имеет место и от опыта к опыту. Ее значение уменьшается от 4 мл/с для опыта 1 до 0.01 мл/с для опы-

Т а б л и ц а 3

Динамика образования этилена в реакции метатезиса гексена-1 на ренийсодержащем катализаторе при 40 °С

V , мл	Время образования одинакового объема этилена (20 мл) в различных опытах, с									
	1*	2	3	4	12	15	19	21	22	24
20	5 (4.00)**	7 (2.86)	25 (0.80)	50 (0.40)	68 (0.29)	100 (0.20)	215 (0.09)	230 (0.09)	530 (0.04)	1370 (0.01)
40	40 (1.00)	54 (0.74)	75 (0.53)	105 (0.38)	128 (0.31)	230 (0.17)	320 (0.13)	830 (0.05)	1410 (0.03)	
60	64 (0.94)	98 (0.61)	114 (0.53)	160 (0.38)	208 (0.29)	310 (0.19)	500 (0.12)	1430 (0.04)	2630 (0.02)	
80	86 (0.93)	130 (0.62)	155 (0.52)	210 (0.38)	318 (0.25)	520 (0.15)	725 (0.11)	2210 (0.04)		
100	109 (0.92)	170 (0.59)	195 (0.51)	275 (0.36)	385 (0.26)	680 (0.15)	965 (0.10)	3080 (0.03)		
120	135 (0.89)	215 (0.56)	260 (0.46)	340 (0.35)	495 (0.24)	870 (0.14)	1235 (0.10)			

* Для наглядности ограничили объемом этилена 120 мл, хотя максимальное его количество (300 мл) выделено в опыте 1 за 830 с; ** в скобках приведены скорости образования этилена, мл/с; V — объем выделенного этилена, мл.

та 24. Естественно, что более медленно реакция метатезиса протекает и в пределах каждого из последующих опытов. Интересно, что на начальных стадиях метатезиса первые 20 мл этилена образуются значительно быстрее, чем последующие, но в дальнейшем скорость газообразования снижается незначительно или практически не изменяется.

Особенность рассмотренных выше опытов состояла в том, что после завершения реакции метатезиса в пределах одной загрузки олефина катализатор полностью забирали из зоны реакции, а затем в токе аргона вводили очередную порцию гексена-1 или гептена-1. Для сравнения в табл. 4 приведены результаты, полученные при 40 °С без периодического извлечения катализатора из реакторного узла. В данном случае после прекращения выделения этилена к реакционной смеси добавляли следующую порцию олефина и т.д. Как и в первой серии опы-

Т а б л и ц а 4

Изменение основных показателей метатезиса гексена-1 и гептена-1 на ренийсодержащем катализаторе при 40 °С без извлечения катализатора из зоны реакции

Показатели, %	Олефины	
	Гексен-1*	Гептен-1**
F	94.3	91.6
X_J	46.9	57.2
N_R	43.2	38.5

* Пять загрузок по 1 г; ** три загрузки по 1 г.

тов, селективность метатезиса выше 90 %, однако величины степеней превращения и выходов целевых продуктов существенно ниже.

Наблюдаемый факт обусловлен, на наш взгляд, блокированием активных центров катализатора метатезиса продуктами реакции (децен-5 и додецен-6 при использовании гексена-1 и гептена-1 соответственно), которые не выводятся из зоны реакции, накапливаясь там от опыта к опыту. В таком случае возрастание их количества будет способствовать ухудшению эффективности работы катализатора. Действительно, изменение алгоритма подачи олефина оказывает существенное влияние на протекание реакции метатезиса. Увеличение разовой загрузки α -олефина, а, значит, возрастание количества продуктов реакции в зоне реакции приводит к уменьшению величины конверсии и концентрации целевого продукта, причем наблюдаемые изменения достаточно ощутимы (табл. 5).

Т а б л и ц а 5

Изменение характера протекания реакции метатезиса гептена-1 на ренийсодержащем катализаторе при 40 °С с изменением алгоритма подачи в зону реакции олефина

Количество подаваемого гептена-1, г	Время реакции, с*	Конверсия, %	Концентрация додецена-6, моль/л
2	250	13.7	0.490
2	830	27.5	0.990
1	2060	37.4	1.335
1	328	17.8	0.635
1	1320	35.1	1.250
1	2400	53.9	1.920

* До полного прекращения выделения этилена.

Кроме того, предварительная обработка ренийсодержащего катализатора деценом-5 (после нахождения катализатора под слоем децена-5 в течение 0.5 ч последний забирали из зоны реакции и подавали гексен-1 в количестве $3.57 \cdot 10^{-2}$ моль) оказывает отрицательное воздействие и на динамику протекания метатезиса. В этом случае скорость выделения одинакового объема этилена значительно ниже такой же для исходного образца в течение всего опыта (рис. 2).

Следует отметить, что природа катализатора практически не оказывает влияния на эффективность метатезиса. Величины F , X_J и N_R , получен-

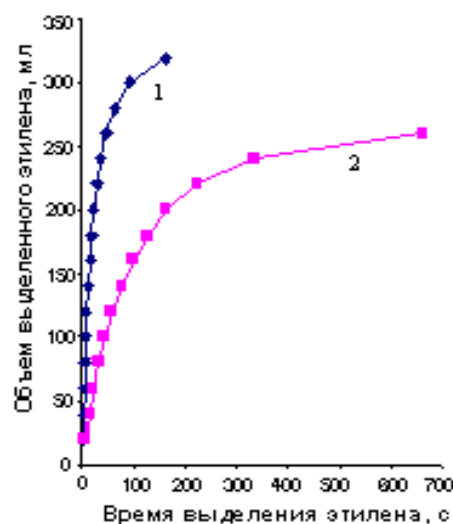


Рис. 2. Влияние обработки катализатора деценом-5 на скорость выделения этилена: 1 — без обработки; 2 — предварительная обработка.

ные при метатезисе гексена-1 при 50 °С в присутствии катализатора $\text{MoCl}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ (загрузка гексена-1 — 2 г, 2 г, 1 г), равны 97.7, 58.0 и 56 % соответственно, что сопоставимо с данными для ренийсодержащего катализатора (табл. 1, вторые значения опыта 2). И хотя в первом случае общее количество израсходованного олефина равнялось 5 г при 6 г в опыте 2 (табл. 1), общая тенденция изменения основных показателей метатезиса не позволяет ожидать значительных различий при экстраполяции на одинаковое количество гексена-1.

Таким образом, можно констатировать, что характер протекания метатезиса α -олефинов определяется длиной их углеводородной цепи, а также температурой реакции. При этом более благоприятные условия для метатезиса реализуются при условии выведения катализатора из зоны реакции.

Следует еще раз подчеркнуть, что в литературе существуют две противоположные точки зрения на реакционную способность линейных α -олефинов в зависимости от длины цепи алкена [6, 9]. Приведенные выше результаты подтверждают позицию авторов работы [6]. Действительно, с ростом углеводородной цепи олефина его метатезис протекает значительно хуже, что особенно хорошо видно из сравнения данных, полученных при 40 °С (табл. 1 и 2). Если в случае гептена-1 уже в опыте 6 степень превращения исходного олефина составляет 8.1 %, а выход целевого продукта 6.2 %, то для гексена-1 эти величины несколько выше даже в опыте 24 (13.1 и 12.4 % соответственно).

Авторы выражают искреннюю благодарность академику В.П. Кухарю за проявленный интерес к работе.

РЕЗЮМЕ. Проведено дослідження реакції метатезису гексену-1 і гептену-1 на рений- і молібденвмісних твердих каталізаторах. Показано, що ефективність метатезису α -олефінів визначається довжиною їхнього вуглеводневого ланцюга і метатезис гексену-1 перебігає значно ефективніше за метатезис гептену-1. Температура 40 °С є оптимальною для метатезису взятих олефінів,

її підвищення або зниження приводить до погіршення основних показників реакції. Характер перебігу метатезису практично не залежить від природи каталізатора, а для забезпечення його ефективної роботи необхідно постійне виведення продукту реакції із реакційної зони.

SUMMARY. It is carried out research of reaction of the metathesis hexene-1 and heptene-1 on rhenium and molybdenum contained firm catalysts. It is shown that efficiency of the metathesis and α -olefins it is defined in the length of their hydrocarbonic circuit and the metathesis hexene-1 proceeds much more effectively the metathesis heptene-1. The temperature 40 °С is optimum for the metathesis taken olefins, its increase or downturn leads to deterioration basic parameters of reaction. Character of course of the metathesis practically does not depend by nature the catalyst, and for maintenance of its effective work constant deducing product of reaction from a zone of reaction is necessary.

1. Banks R.L., Bailey G.C. // Industrial and Engineering Chemistry. Product Research and Development. - 1964. -3, № 3. -P. 170—173.
2. Haines R.J., Leigh G.J. // Chem. Soc. Rev. -1975. -4. -P. 155—188.
3. Фельдблюм В.Ш., Баранова Г.И., Цайлингольд Г.А. // Журн. орган. химии. -1973. -IX, вып. 5. -С. 870—874.
4. Uchida A., Kobayashi K., Matsuda S. // Industrial and Engineering Chemistry. Product Research and Development. -1972. -11, № 4. -P. 389—393.
5. Uchida A., Mukai Y., Hamano Y., Matsuda S. // Industrial and Engineering Chemistry. Product Research and Development. -1971. -10, № 4. -P. 372—375.
6. Spronk R., Mol J.C. // Appl. Catalysis. -1991. -70. -P. 295—306.
7. Spronk R., Dekker F.H.M., Mol J.C. // Appl. Catalysis, A: General. -1992. -83. -P. 213—233.
8. Крюков Ю.Б., Башкиров А.Н., Фридман Р.А. и др. // Нефтехимия. -1974. -XIV, № 6. -С. 847—852.
9. Беляев Б.А. Дис. ... канд. хим. наук.-Москва, 2000.
10. Быков В.И. Дис. ... докт. хим. наук. -Москва, 2003.
11. Кашковский В.И., Григорьев А.А. // Катализ и нефтехимия. -2006. -№ 14. -С. 1—10.
12. Кашковский В.И., Григорьев А.А. // Там же. -С. 11—21.