

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 7

Том 74
июль
2008

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- РУСАКОВА Н.В., СЕМЕНИШИН М.М., ЖИЛИНА З.І., ВОДЗИНСЬКИЙ С.В., КОРОВІН Ю.В. Синтез та люмінесцентні властивості мезо-тетра-(*n*-алкіл)-порфіринатів ітербію 3
- ЧЕБОТАРЬОВ О.М., ЄФІМОВА І.С., ГУЗЕНКО О.М., ЩЕРБАКОВА Т.М. Комплексоутворення в окиснювально-відновній системі хром (VI)—4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтол-1 7
- ДУДКО А.В., ЦАРИК Н.В., КОЗАЧКОВА О.М., ПЕХНЬО В.І. Взаємодія паладію (II) з 1-аміноетилідендифосфонову кислотою 12
- ТИТОВ Ю.О., СЛОБОДЯНИК М.С., КРАЄВСЬКА Я.А. Особливості утворення та ізоморфізм сполук Руддлессена–Поппера типу $Sr_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($B = Sn, Ti, n = 1, 2$) 17
- МАТУШКО І.П., ЯЦИМИРСЬКИЙ В.К., МАКСИМОВИЧ Н.П., ІЩЕНКО О.В., РІПКО О.П., ДЕРКАЧЕНКО Н.М. Каталітичні властивості промотованих 3d-металами сенсорних матеріалів на основі SnO_2 в реакції окиснення карбон монооксиду 22

Електрохімія

- ПІРСЬКИЙ Ю.К., КУБЛАНОВСЬКИЙ В.С., КОКОЗЕЙ В.М., ШЕВЧЕНКО Д.В. Електровідновлення кисню на каталізаторах — продуктах піролізу гетеробіметалічних комплексів Cu/Mn 26
- ЛАРІН В.І., ХОБОВА Е.Б., ДОБРИЯН М.А., ДАЦЕНКО В.В. Одержання фунгіциду гідроксохлориду міді (II) з травильних мідно-аміачних розчинів 30
- НИКИФОРЕЦЬ Ю.Т., НЕЧИПОРУК В.В. Виникнення нестійкості стаціонарних станів в електрохімічних системах 37

Аналітична хімія

- ДОРОЩУК В.А., ГОНТА Н.А., КУЛІЧЕНКО С.А. Фенол-індукована міцелярна екстракція аліфатичних карбонових кислот фазами неіонної ПАВ Triton X-100 41
- МОКШИНА Н.Я., САВУШКІН Р.В., ЄРІНА О.В. ІЧ-спектроскопія в аналізі водної фази при екстракційному розділенні амінокислот і вітамінів 47

Органічна хімія

- ВОДОЛАЗЬКА Н.О., САЛАМАНОВА Н.В., МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН М.О. Протолітичні рівноваги тіофлуоресцеїну у водно-органічних сумішах 52
- ГАЛСТЯН А.Г., БУШУЄВ А.С., СОЛОМЯНИЙ Р.М., ГАЛСТЯН Г.А. Кінетика окиснення 4-амінотолуолу озonom у рідкій фазі 57

Содержание

Неорганическая и физическая химия

РУСАКОВА Н.В., СЕМЕНИШИН Н.Н., ЖИЛИНА З.И., ВОДЗИНСКИЙ С.В., КОРОВИН Ю.В. Синтез и лю-минесцентные свойства <i>мезо</i> -тетра-(<i>n</i> -алкил)-порфиринов иттербия	3
ЧЕБОТАРЕВ А.Н., ЕФИМОВА И.С., ГУЗЕНКО Е.М., ЩЕРБАКОВА Т.М. Комплексообразование в окислительно-восстановительной системе хром (VI)—4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1	7
ДУДКО А.В., ЦАРИК Н.В., КОЗАЧКОВА А.Н., ПЕХНЬО В.И. Взаимодействие палладия (II) с 1-аминоэтилидендифосфоновой кислотой	12
ТИТОВ Ю.А., СЛОБОДЯНИК Н.С., КРАЕВСКАЯ Я.А. Особенности образования и изоморфизм соединений Руддлессена–Поппера типа $Sr_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($B = Sn, Ti, n = 1, 2$)	17
МАТУШКО И.П., ЯЦИМИРСКИЙ В.К., МАКСИМОВИЧ Н.П., ИЩЕНКО Е.В., РИПКО А.П., ДЕРКАЧЕНКО Н.М. Каталитические свойства промотированных <i>3d</i> -металлами сенсорных материалов на основе SnO_2 в реакции окисления карбон монооксида	22

Электрохимия

ПИРСКИЙ Ю.К., КУБЛАНОВСКИЙ В.С., КОКОЗЕЙ В.Н., ШЕВЧЕНКО Д.В. Электровосстановление кис-лорода на катализаторах — продуктах пиролиза гетеробиметаллических комплексов Cu/Mn	26
ЛАРИН В.И., ХОБОТОВА Э.Б., ДОБРИЯН М.А., ДАЦЕНКО В.В. Получение фунгицида гидроксохло-рида меди (II) из травильных медно-аммиачных растворов	30
НИКИФОРЕЦ Ю.Т., НЕЧИПОРУК В.В. Возникновение неустойчивости стационарных состояний в элек-трохимических системах	37

Аналитическая химия

ДОРОЩУК В.А., ГОНТА Н.А., КУЛИЧЕНКО С.А. Фенол-индуцированная мицеллярная экстракция алифатических карбоновых кислот фазами неионного ПАВ Triton X-100	41
МОКШИНА Н.Я., САВУШКИН Р.В., ЕРИНА О.В. ИК-спектроскопия в анализе водной фазы при экстракционном разделении аминокислот и витаминов	47

Органическая химия

ВОДОЛАЗКАЯ Н.А., САЛАМАНОВА Н.В., МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН Н.О. Протолитические равновесия тиофлуоресцеина в водно-органических смесях	52
ГАЛСТЯН А.Г., БУШУЕВ А.С., СОЛОМЯНЫЙ Р.М., ГАЛСТЯН Г.А. Кинетика окисления 4-аминото-луола озоном в жидкой фазе	57

Contents № 7

Inorganic and Physical Chemistry

RUSAKOVA N.V., SEMENISHYN N.N., ZHILINA Z.I., VODZINSKY S.V., KOROVIN Yu.V. Synthesis and luminescent properties <i>meso</i> -tetra-(<i>n</i> -alkyl)-porphyrinates of ytterbium	3
CHEBOTARYOV A.N., YEFIMOVA I.S., GUZENKO Ye.N., SHCHERBAKOVA T.M. Complex formation the redox system chromium (VI)—4-sulfo-2(4'-sulfonaphthalene-1'-azo)naphthol-1	7
DUDKO A.V., TSARYK N.V., KOZACHKOVA A.N., PEKHNO V.I. Palladium (II) — 1-aminoethylidene-diphosphonic acid interaction	12
TITOV Y.A., SLOBODYANIK M.S., KRAYEVSKAYA Ya.A. Peculiarities of formation and isomorphism of Ruddlesden–Popper compounds $Sr_{n+1}B_nO_{3n+1}$ -type ($B = Sn, Ti, n = 1, 2$)	17
MATUSHKO I.P., YATSIMIRSKY V.K., MAKSYMIVYCH N.P., ISCHENKO O.V., RIPKO V.P., DERKACHENKO N.M. Catalytical properties of SnO_2 -based sensor materials doped with 3d-metals in the reaction of CO oxidation	22

Electrochemistry

PIRSKY Yu.K., KUBLANOVSKY V.S., KOKOZAI V.N., SHEVCHENKO D.V. Electroreduction of oxygen on catalysts, pyrolysis products of heterobimetallic Cu/Mn complexes	26
LARIN V.I., KHOBOTOVA E.B., DOBRIYAN M.A., DATSENKO V.V. Preparation of copper (II) hydroxochloride fungicide from pickling copper-ammonia solutions	30
NYKYFORETS Yu.T., NECHYPORUK V.V. Conditions and causes of steady states instability appearance in electrochemical systems	37

Analytical Chemistry

DOROSCHUK V.O., HONTA N.A., KULICHENKO S.A. Phenol-induced cloud point extraction of aliphatic carboxylic acids by phases of the non-ionic surfactant Triton X-100	41
MOKSHINA N.Ya., SAVUSHKIN R.V., YERINA O.V. IR spectroscopy in analysis of aqueous phase in the case of extraction of aminoacids and vitamins	47

Organic Chemistry

VODOLAZKAYA N.A., SALAMANOVA N.V., MCHEDLOV-PETROSJAN N.O. Protolytic equilibria of thiofluorescein in water-organic mixtures	52
GALSTJAN A.G., BUSHUJEV A.S., SOLOMJANYI R.M., GALSTJAN G.A. The kinetics of oxidation of 4-aminotoluene by ozone in a liquid phase	57

УДК 535.372:541.49:546.65

Н.В. Русакова, Н.Н. Семенишин, З.И. Жилина, С.В. Водзинский, Ю.В. Коровин

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МЕЗО-ТЕТРА-(Н-АЛКИЛ)-ПОРФИРИНАТОВ ИТТЕРБИЯ

Синтезированы комплексы мезо-тетра-(*n*-алкил)-порфиринов иттербия с длиной алифатического радикала от C_1 до C_{10} . Изучена зависимость интенсивности 4f-люминесценции иттербия от длины углеводородного радикала.

Первыми макроциклическими лигандами, в комплексах с которыми была обнаружена люминесценция ионов лантанидов (Ln^{3+}), являются порфирины [1]. При этом еще в ранних исследованиях [1, 2] было отмечено, что из всего ряда лантанидов способны ее проявлять только ионы Nd^{3+} , Yb^{3+} и Er^{3+} , излучающие уровни которых лежат ниже триплетных уровней молекулы порфирина, а 4f-люминесценция наблюдается в ИК-области спектра. Минимальный фоновый сигнал биообъектов в данной области (800—1200 нм), а также возможность возбуждения люминесценции в широком диапазоне, включая нежесткое облучение видимым светом, обуславливают перспективы ее практического использования, прежде всего, в биологии и медицине. Однако имеющихся к настоящему времени данных [3—14] по изучению влияния химической природы и строения мезо-заместителей в порфириновом кольце на люминесцентные свойства комплексов, по-видимому, недостаточно.

В связи с этим данная работа посвящена изучению влияния длины *n*-алкильных заместителей, находящихся во всех четырех мезо-положениях порфирина, на спектрально-люминесцентные характеристики соответствующих порфиринов иттербия.

В качестве объектов исследования был изучен ряд мезо-тетраалкилзамещенных порфиринов (P_1 — P_{10}) (табл. 1) с углеводородными радикалами различной длины (от $-CH_3$ до $-C_{10}H_{21}$), синтезированных согласно [10].

Установлено [15], что из двух наиболее часто применяемых методов синтеза Ln-порфиринов — в среде кипящих имидазола или 1,2,4-трихлорбензола — последний приводит к более высокому (на 12—16 %) выходу конечных продуктов. Кроме того, 1,2,4-трихлорбензол химически существенно менее активен, чем сильноосновный имидазол ($pK_a = 7$), который, к тому же, может достаточно

легко образовывать соли с ионами металлов. В пользу применения в качестве растворителя 1,2,4-трихлорбензола свидетельствует также более низкая температура синтеза (214 °С по сравнению с 256 °С в имидазоле), вполне достаточная для образования комплексов.

Комплексы LnP_nAcac (рис. 1) ($Ln = Yb, Lu$; Acac — ацетилацетон в качестве экстралиганда) были получены кипячением P_n в 1,2,4-трихлорбензоле с 10–15-кратным избытком $Ln(Acac)_3$ в атмосфере азота с последующим концентрированием реакционной смеси при пониженном давлении и хроматографическом разделении на колонке с Al_2O_3 (элюент — $CHCl_3:MeOH=9:1$). Адсорбированный комплекс в верхней части колонки десорбировали 1 %-м раствором уксусной кислоты в этаноле. Комплекс экстрагировали хлороформом и промывали водой до нейтральной среды. Хлороформ отгоняли при пониженном давлении. Время реакции составляет 10–15 ч в зависимости от строения порфирина: с увеличением длины алифатических радикалов время синтеза комплексов

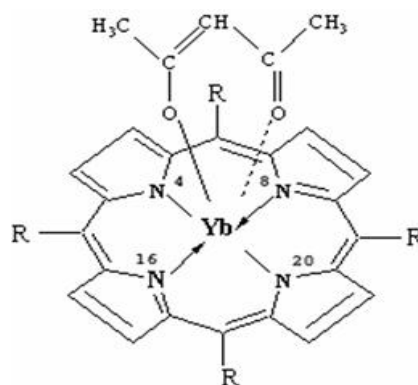


Рис. 1. Схематическое строение Yb-порфириноватного комплекса (нумерация атомов азота произведена программой Nupreg-Chem® 7.01).

© Н.В. Русакова, Н.Н. Семенишин, З.И. Жилина, С.В. Водзинский, Ю.В. Коровин, 2008

Т а б л и ц а 1

Данные элементного анализа иттербий-алкил-порфиринов

Обозначение	Название	Соединение	Брутто-формула	Содержание, % *			
				C	H	N	Yb
P ₁	5,10,15,20-Тетраметилпорфирин	Yb-P ₁	C ₂₉ H ₂₇ N ₄ O ₂ Yb	54.49	4.03	9.02	27.26
				54.71	4.28	8.80	27.18
P ₂	5,10,15,20-Тетраэтилпорфирин	Yb-P ₂	C ₃₃ H ₃₅ N ₄ O ₂ Yb	57.09	5.01	8.27	25.19
				57.21	5.10	8.09	24.98
P ₃	5,10,15,20-Тетрапропилпорфирин	Yb-P ₃	C ₃₇ H ₄₃ N ₄ O ₂ Yb	59.55	6.04	7.33	23.29
				59.34	5.80	7.48	23.11
P ₄	5,10,15,20-Тетрабутилпорфирин	Yb-P ₄	C ₄₁ H ₅₁ N ₄ O ₂ Yb	61.34	6.49	7.08	21.39
				61.17	6.40	6.96	21.50
P ₆	5,10,15,20-Тетрагексилпорфирин	Yb-P ₆	C ₄₉ H ₆₇ N ₄ O ₂ Yb	64.05	7.17	6.23	19.01
				64.16	7.38	6.11	18.87
P ₇	5,10,15,20-Тетрагептилпорфирин	Yb-P ₇	C ₅₃ H ₇₅ N ₄ O ₂ Yb	65.63	7.95	5.44	17.89
				65.40	7.78	5.76	17.78
P ₈	5,10,15,20-Тетраоктилпорфирин	Yb-P ₈	C ₅₇ H ₈₃ N ₄ O ₂ Yb	66.31	8.29	5.49	17.03
				66.50	8.14	5.44	16.81
P ₉	5,10,15,20-Тетранонилпорфирин	Yb-P ₉	C ₆₁ H ₉₁ N ₄ O ₂ Yb	67.32	8.20	5.25	16.11
				67.48	8.47	5.16	15.94
P ₁₀	5,10,15,20-Тетрадецилпорфирин	Yb-P ₁₀	C ₆₅ H ₉₉ N ₄ O ₂ Yb	68.50	8.83	5.03	15.22
				68.37	8.76	4.91	15.16

* В числителе приведены найденные значения, в знаменателе — вычисленные.

возрастает. Выход — 60–75 % для всех комплексов. Чистоту синтезированных соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Sorbfil в различных системах растворителей (хлороформ—метанол, хлороформ—гексан).

Элементный анализ по углероду, водороду и азоту проведен на анализаторах CHN-3 и Perkin–Elmer CHN-240. Содержание лантанидов в комплексах определяли комплексометрическим титрованием с индикатором арсеназо I (табл. 1). Спектры поглощения порфиринов и Ln-комплексов в ультрафиолетовой и видимой областях записывали с помощью спектрофотометров Specord M-40 UV/VIS и Perkin–Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR. Спектры возбуждения люминесценции снимали на спектрометре СДЛ-2 (источник возбуждения — ксеноновая лампа ДКсШ-150).

Спектры 4f-люминесценции ионов Yb³⁺ в комплексах регистрировали на спектрометре СДЛ-1 (800—1100 нм, ФЭУ-62), используя в качестве источников возбуждения ртутно-кварцевую лампу ДРШ-250 (светофильтры — 254, 313, 365 и 546 нм), ксеноновую лампу ДКсШ-150 и лазер Nd³⁺:YAG (вторая гармоника — $\lambda_{\text{возб}} = 530$ нм). Спектры корректировали с учетом спектральной чувствительности фотоприемника.

Величины энергий триплетных T₁-уровней

порфиринов определяли по методике [13] с помощью спектров низкотемпературной (77 К) фосфоресценции их комплексов с лютецием. Интегральную интенсивность люминесценции ($I_{\text{люм}}$) измеряли, исходя из площади контура полосы спектра.

Относительный квантовый выход 4f-люминесценции ионов Yb³⁺ в комплексах (φ) определяли по методике [14], используя в качестве эталона раствор Zn-тетрафенилпорфирина в этаноле (φ = 0.03 [16]): $\phi_K = \phi_{\text{э}}(I_{\text{люм.к}} \cdot A_{\text{э}}) / (I_{\text{люм.э}} \cdot A_K)$, где φ_к и φ_э — значения квантовых выходов люминесценции комплекса и эталона соответственно; $I_{\text{люм.к}}$ и $I_{\text{люм.э}}$ — интенсивность люминесценции в комплексе и эталоне, откорректированная с учетом спектральной чувствительности ФЭУ; A_K и $A_{\text{э}}$ — оптическая плотность растворов комплекса и эталона при длине волны возбуждения люминесценции.

Время жизни 4f-люминесценции (τ) ионов Ln³⁺ измеряли при возбуждении ее излучением азотного лазера ЛГИ-21 ($\lambda_{\text{возб}} = 337$ нм, $t_{\text{имп}} = 8$ –15 нс) и лазера на иттрий-алюминиевом гранате Nd³⁺:YAG ($\lambda_{\text{возб}} = 530$ нм, $t_{\text{имп}} = 10$ нс), анализируя осциллограммы кривых затухания по известной методике [17].

Спектры поглощения алкилпорфиринов характеризуются наличием интенсивной полосы Core в области 415–420 нм и четырех Q-полос (I–IV) в области 500–600 нм. Соотношение интенсив-

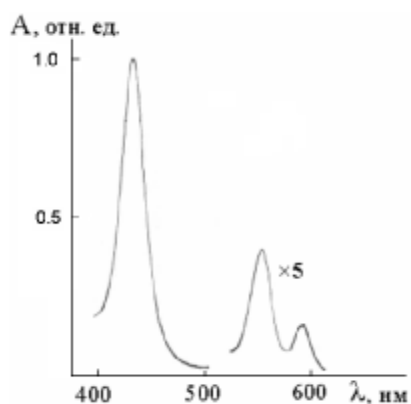


Рис. 2. Спектр поглощения комплекса иттербия с мезо-тетраметилпорфирином в диметилформамиде ($C = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

ностей Q-полос в спектрах ($IV > III > I > II$) позволяет отнести их к искаженному этио-типу. Для спектров поглощения лантанид-порфиринов наблюдается батохромный сдвиг полосы Соре и только две Q-полосы (рис. 2).

В табл. 2 приведены характеристики спектров поглощения изученных порфиринов и ланта-

нид-порфиринов. Эти данные в совокупности с данными элементного анализа полученных комплексов (табл. 1), а также наличие 4f-люминесценции иона Yb^{3+} позволяют интерпретировать их строение, как показано на рис. 1. То есть четыре места в координационной сфере заняты атомами азота тетрапиррольного макроцикла и два места — атомами кислорода экстралиганда.

Известно, что наименее интенсивная полоса I в спектрах поглощения лигандов является наиболее чувствительной к изменению структуры молекулы порфирина [12]. Поэтому, как видно из табл. 2, введение электронодонорных алкильных заместителей с удлиняющейся углеводородной цепью приводит к батохромному смещению данной полосы.

Наибольшие изменения полосы Соре (по сравнению с незамещенным порфирином $\lambda_{\text{Соре}} = 395$ нм) происходят в случае введения метильных заместителей — $\Delta\lambda = 25$ нм. Удлинение углеводородных заместителей выше C_6H_{13} практически не влияет на спектры поглощения порфиринов.

При возбуждении всех комплексов в максимуме полосы Соре наблюдается 4f-люминесцен-

Т а б л и ц а 2

Спектрофотометрические и люминесцентные характеристики порфиринов и порфиринатов иттербия (ДМФА, 298 К)

Порфирин/комплекс	$\lambda_{\text{макс}}, \text{ нм (lg}\epsilon\text{)}$					$\phi^* \cdot 10^3$	$\tau^*, \text{ мкс}$
	Соре	IV	III	II	I		
$P_1(-CH_3)$	420 (5.05)	519 (3.83)	560 (3.72)	610 (3.43)	664 (3.57)	—	—
$Yb-P_1$	425 (5.15)	—	519 (1.85)	561 (3.70)	606 (3.55)	0.59	1.9
$P_2(-C_2H_5)$	416 (5.19)	517 (3.96)	550 (3.80)	602 (3.25)	652 (3.71)	—	—
$Yb-P_2$	424 (5.33)	—	519 (1.94)	560 (3.88)	606 (3.33)	0.57	1.7
$P_3(-C_3H_7)$	415 (5.02)	517 (4.06)	551 (3.91)	598 (3.63)	650 (3.81)	—	—
$Yb-P_3$	428 (5.27)	—	522 (1.98)	565 (3.89)	604 (3.71)	0.53	1.1
$P_4(-C_4H_9)$	416 (5.14)	518 (4.00)	551 (3.91)	599 (3.55)	649 (3.71)	—	—
$Yb-P_4$	425 (5.38)	—	520 (2.04)	564 (3.79)	601 (3.72)	0.40	<0.9
$P_6(-C_6H_{13})$	417 (5.40)	519 (4.06)	552 (3.70)	600 (3.41)	648 (3.58)	—	—
$Yb-P_6$	426 (5.59)	—	520 (1.90)	565 (3.72)	601 (3.50)	0.39	<0.9
$P_7(-C_7H_{15})$	415 (5.43)	517 (4.05)	550 (3.89)	597 (3.48)	647 (3.62)	—	—
$Yb-P_7$	424 (5.45)	—	514 (1.85)	563 (3.70)	600 (3.50)	0.29	0.9
$P_8(-C_8H_{17})$	416 (5.44)	519 (4.09)	553 (3.94)	600 (3.49)	647 (3.71)	—	—
$Yb-P_8$	429 (5.21)	—	514 (1.65)	565 (3.90)	600 (3.50)	0.26	0.9
$P_9(-C_9H_{19})$	417 (5.46)	519 (4.08)	552 (3.89)	600 (3.51)	645 (3.62)	—	—
$Yb-P_9$	430 (5.54)	—	519 (2.17)	563 (3.66)	600 (3.53)	0.55	1.1
$P_{10}(-C_{10}H_{21})$	416 (5.49)	519 (4.05)	552 (3.91)	599 (3.48)	645 (3.68)	—	—
$Yb-P_{10}$	425 (5.58)	—	519 (2.00)	550 (3.50)	590 (3.40)	1.03	1.3

* Ошибка эксперимента при вычислении значений ϕ и τ составляет $\pm 15\%$.

ция ионов Yb^{3+} в области 960—1010 нм ($\lambda_{\text{макс}} = 980$ нм), обусловленная переходом с подуровней возбужденного состояния $^2F_{5/2}$ на подуровни основного состояния $^2F_{7/2}$.

Квантовые выходы люминесценции комплексов, содержащих метильные, этильные и пропиловые радикалы, практически одинаковы (табл. 2). Начиная с C_4H_9 -производного, до комплексов с C_8H_{17} -заместителями, наблюдается уменьшение интенсивности люминесцентного сигнала, что связано, вероятно, с увеличением числа С–Н-связей, высокочастотные колебания которых ($\nu_{\text{СН}} = 3000 \text{ см}^{-1}$) являются тушащим фактором 4f-люминесценции. С другой стороны, наблюдаются высокие квантовые выходы для комплексов иттербия с P_9 , P_{10} , содержащих наиболее длинные, из изученных, радикалы. Очевидно, в данном случае стерические препятствия, выражающиеся в экранировании центрального иона от тушащего действия молекул растворителя, превалируют над вышеназванным эффектом (рис. 3).

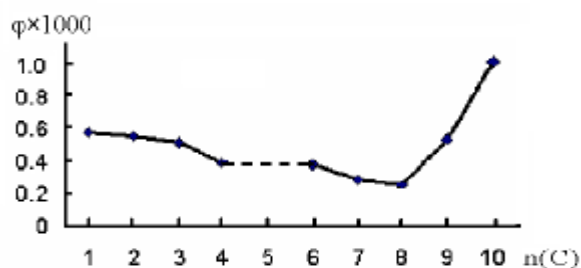


Рис. 3. Зависимость квантового выхода 4f-люминесценции соединений $\text{Yb-P}_n(\text{Asac})$ от длины углеводородного радикала.

С помощью программы HyperChem[®] 7.01 (метод ММ⁺) были вычислены заряды на атомах координационных узлов — N, O, Yb. Для всех комплексов значения зарядов на соответствующих атомах составляют $Q(\text{N}) = -0.306001$, $Q(\text{O}) = -0.257344$, $Q(\text{Yb}) = 1.261308$. Ввиду симметричного мезо-замещения порфириновой матрицы заряды на всех атомах азота в комплексе практически равны (на двух атомах кислорода заряды также равны). Эти данные свидетельствуют о том, что увеличение длины радикала не сказывается на значениях зарядов атомов координационного узла. Посредством упомянутой программы вычислены расстояния между атомами координационного узла, а также диаметр полости макроцикла для каждого комплекса. Для всех соединений эти значения практически не изменяются с ростом длины алифатического радикала и составляют ($\text{\AA}$):

$\text{Yb-N}^4 = 2.2725$, $\text{Yb-N}^8 = 2.2739$, $\text{Yb-N}^{16} = 2.273$, $\text{Yb-N}^{20} = 2.2747$, $\text{Yb-O}^4 = 2.2915$, $\text{Yb-O}^7 = 2.292$, расстояние $\text{N}^4\text{-N}^{20} = 4.2467$, расстояние $\text{N}^8\text{-N}^{16} = 4.2476$ (рис. 1).

Ввиду равенства представленных геометрических параметров координационного узла для всех изученных комплексов ясно, что они также не сказываются на тенденции, представленной на рис. 3. Для уточнения этого факта нами были получены спектры люминесценции в других растворителях — ацетонитриле, ДМСО, этаноле. Однако во всех растворителях подтверждалась тенденция изменения квантового выхода, зафиксированная в растворах ДМФА.

Близость длин связей и зарядов на атомах координационного узла, а также отсутствие влияния природы растворителя позволяют сделать вывод о том, что на представленную зависимость изменения люминесцентного сигнала в изученных комплексах влияет практически только стерический фактор — длинные гибкие алифатические радикалы экранируют координационный центр от молекул растворителя, тушащих 4f-люминесценцию.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано комплекси мезо-тетра-(n-алкіл)-порфіринатів ітербію з довжиною аліфатичного радикалу від C_1 до C_{10} . Вивчено залежність інтенсивності 4f-люмінесценції ітербію від довжини вуглеводневого радикалу.

SUMMARY. *Meso-tetra-(n-alkyl)-porphyrinates of ytterbium with length of an aliphatic radical from C_1 up to C_{10} were synthesized. We have learned influence of length of a hydrocarbon radical on intensity of a 4f-luminescence of ytterbium. The influence of length of a hydrocarbon radical on intensity of 4f-luminescence of ytterbium was investigated.*

1. Качура Т. Ф., Севченко А.Н., Соловьев К.Н. и др. // Докл. АН СССР. -1974. -217, № 5. -С. 1121—1124.
2. Gouterman M., Shumaker C.D., Srivastava T.S. et al. // Chem. Phys. Lett. -1976. -40. -P. 456—461.
3. He H. S., Wong W., Li K. et al. // Synt. Metals. -2004. -143, № 1. -P. 81—87.
4. He H., Wong W., Guo J. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2004. -357. -P. 4379—4388.
5. He H., Guo J., Zhao Z. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. -2004. -P. 837—845.
6. Foley T.J., Harrison B.S., Knafely A.S. et al. // Inorg. Chem. -2003. -42, № 16. -P. 5023—5032.
7. Korovin Yu., Zhilina Z., Rusakova N. et al. // -2001. -5, № 5. -P. 481—485.
8. Коровин Ю.В., Русакова Н.В., Жилина З.И. и др. // Укр. хим. журн. -2002. -68, № 8. -С. 75—78.
9. Коровин Ю.В., Кузьмин В.Е., Русакова Н.В. и др. //

- Журн. неорганической химии. -2003. -48, № 3. -С. 480—484.
10. Жилина З.И. Дис. ... докт. хим. наук. -Одесса, 1991.
11. Градюшко А.Т., Цвирко М.П. // Оптика и спектроскопия. -1971. -31, № 4. -С. 548—558.
12. Порфирины: структура, свойства, синтез / Под ред. Н.С. Ениколопьяна. -М.: Наука, 1985.
13. Паркер С. Фотолуминесценция растворов. -М.: Мир, 1972.

14. O'Neal J.S., Schulman S.G. // Anal. Lett. -1986. -19, № 5-6. -Р. 495—501.
15. Коровин Ю.В. Дис. ... докт. хим. наук. -Одесса, 2004.
16. Шушкевич И.К., Дворников С.С., Качура Т.Ф. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. -1981. -35, № 4. -С. 647—653.
17. O'Connor D.V., Phillips D. Time-correlated single photon counting. -London: Acad. Press, 1984.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса
Одесский национальный университет
им. И.И. Мечникова

Поступила 09.10.2007

УДК 543:546.766.547.556.33

А.Н. Чеботарев, И.С. Ефимова, Е.М. Гузенко, Т.М. Щербакова

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ ХРОМ (VI)—4-СУЛЬФО-2(4'-СУЛЬФОНАФТАЛИН-1'-АЗО)НАФТОЛ-1

Изучены особенности реакции комплексообразования в окислительно-восстановительной системе хром (VI)—4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1, определены химико-аналитические характеристики, заряд и состав образующегося комплекса. Сделано предположение о существовании одной из двух возможных структур образующегося комплексного соединения, а также предложено уравнение реакции с учетом электронно-ионного баланса, описывающее процессы в данной химической системе.

Большинство процессов комплексообразования обусловлено непосредственным взаимодействием иона металла (М) и органического реагента (ОР) с последующим образованием комплексного соединения (КС) по кислотно-основному механизму, согласно теории Льюиса [1]. Однако значительный интерес представляют реакции комплексообразования, сопровождающиеся изменением окислительно-восстановительного потенциала системы и форм реагирующих компонентов. Количество ионов металлов, которые способны вступать в окислительно-восстановительные реакции, ограничено и они занимают особое место в аналитической химии, например: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ и др.

Из перечисленных выше редокс-пар особое место занимает $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ как один из наиболее распространенных минеральных канцерогенов, встречающихся в различных категориях вод. Известны методы [2—5] определения хрома (VI), основанные на окислительно-восстановительных реакциях (ОВР) с участием ОР, однако нередко отсутствует или недостаточно информации о характере взаимодействия реагирующих компонентов, составе продуктов реакции и уравнений, опи-

сывающих данный процесс. Один из ярких примеров таких реакций — достаточно чувствительная и селективная реакция хрома (VI) с бесцветным ОР — 1,5-дифенилкарбазидом, в ходе которой хром (VI) восстанавливается до хрома (III), а 1,5-дифенилкарбазид окисляется до 1,5-дифенилкарбазона с последующим образованием в качестве конечного продукта хорошо растворимого в воде окрашенного комплекса [3].

В работах 50-летней давности [6, 7] была предпринята попытка использования в качестве окислительно-восстановительного реагента по отношению к хрому (VI) представителя класса азокрасителей — 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтола-1 (кармоазин — КАН), отличающегося низкой токсичностью и высокой устойчивостью окраски как в твердом состоянии, так и в водном растворе. Однако окислительно-восстановительная реакция КАН с хромом (VI) не получила практического применения в аналитической химии из-за ее недостаточной чувствительности, а также в силу неопределенности физико-химических свойств продуктов реакции и сложности протекающего процесса взаимного окисления-восстановления реагирующих компонентов.

© А.Н. Чеботарев, И.С. Ефимова, Е.М. Гузенко, Т.М. Щербакова, 2008

В настоящей работе поставлена цель изучения особенностей реакции комплексообразования хрома (VI) с кармоазином в водных растворах с учетом специфики данной реакции и ее основных компонентов.

Исходные растворы Cr (VI) готовили растворением точных навесок $K_2Cr_2O_7$ (х.ч.) в бидистиллированной воде с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. Кармоазин — кристаллический порошок темно-красного цвета, с молекулярной массой 458 г/моль (Н-форма) и 502 г/моль (Na-форма). Предварительными опытами установлено, что КАН устойчив на воздухе и мало гигроскопичен. Однако при длительном хранении (≈ 6 мес) на воздухе при относительной влажности ≈ 80 —90 % адсорбирует до трех молекул воды по массе. Максимально возможная растворимость в воде при комнатной температуре обеих форм находится в пределах $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, с увеличением температуры до 60—70 °С растворимость повышается на порядок. Исходный КАН термически устойчив ($T_{пл}$ 125—130 °С), а окислительно-восстановительная деструкция начинается приблизительно при 270 °С. Растворы КАН с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ готовили растворением точной навески сухого реагента (х.ч.) в бидистиллированной воде. В качестве конкурирующих лигандов, или так называемых „перехватчиков” образовавшегося в результате окислительно-восстановительной реакции иона Cr (III), служили следующие органические лиганды: лимонная, винная, сульфосалициловая, хромотроповая кислоты [2].

При экстракционно-фотометрическом определении заряда полученного комплекса в качестве экстрагента использовали пентанол (х.ч.), а противоионами выступали азотсодержащие органические основания (α -нафтиламин, *n*-метиламиноакридин, аурамин, пиперазин), которые в кислой среде находятся в виде соответствующих аммониевых катионов. Растворимость последних в воде связана с вкладом гидрофобной составляющей их углеводородных фрагментов.

Для оптимизации условий проведения реакции комплексообразования водные растворы $K_2Cr_2O_7$ и КАН с концентрацией в растворе в интервале $7 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ смешивали в разных мольных соотношениях Cr (VI) : КАН, при постоянной кислотности среды (рН 2) и нагревании реакционной смеси до 60—70 °С в течение 10—15 мин на водяной бане. Светопоглощение полученного КС снимали при $\lambda_{\text{макс}} = 620$ нм относительно раствора КАН соответствующей концентрации.

Спектрофотометрические исследования проводили на спектрофотометре СФ-56 при толщине поглощающего слоя ($l = 1$ см); рН растворов контролировали иономером ЭВ-74, настроенном по стандартным буферным растворам; окислительно-восстановительный потенциал химической системы измеряли с помощью платинового электрода в качестве индикаторного.

Азокраситель КАН, графическая формула которого приведена на рис. 1, использовался в виде динатриевой соли, которая в водном растворе диссоциирует, а основная светопоглощающая частица может быть представлена в виде HR^{2-} с собственным максимумом поглощения 530 нм. При взаимодействии с Cr (VI) образует комплекс с максимумом поглощения при 620 нм, что соответствует фиолетовому окрашиванию раствора (рис. 1). Наблюдаемый bathochromный сдвиг максимума поглощения на 90 нм свидетельствует о том, что в результате ОВР кармоазин, претерпевая внутримолекулярные перегруппировки, окисляется до азоксисоединения (кармоазона—КОН) с усилением сопряженности связей электронодонорных атомов азота азогруппы и атома кислорода гидроксогруппы с π -электронами нафтолового кольца. При этом, на наш взгляд, комплексообразование Cr (III) через указанные атомы приводит к формированию прочного шестичленного координационного узла с частично ненасыщенными связями.

Основные химико-аналитические свойства комплекса Cr (VI) с кармоазином получены из спектрофотометрических исследований с использованием известных классических методов [8]: Остромысленского–Жоба, насыщения (по М и ОР), Бента–Френча, Асмуса, Адамовича (табл. 1).

Как видно из табл. 1, независимо от использу-

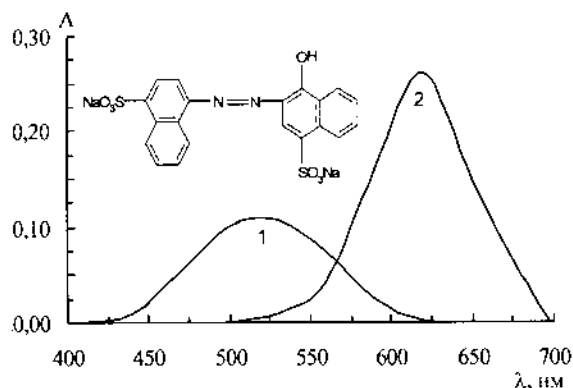


Рис. 1. Электронные спектры поглощения раствора кармоазина (1) и образующегося комплекса (2). $C_{Cr(VI)} = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; $C_{Cr(VI)}/C_{КАН} = 1:3$.

Т а б л и ц а 1

Химико-аналитические характеристики комплекса хром (III)—кармоазон (1:3) (диапазон концентраций $C_{Cr(VI)} = C_{KAN} = 7 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; $n=3$; $P=0.95$)

Метод	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$K_{уст} \cdot 10^{-14}$	$pK_{уст}$
Остромысленского–Жоба	1.10 ± 0.01	10.00 ± 0.30	13.0 ± 0.10
Насыщения (по М и ОР)	1.11 ± 0.01	9.00 ± 0.30	13.1 ± 0.10
Бента–Френча	1.10 ± 0.01	9.50 ± 0.30	13.0 ± 0.10
Асмуса	1.11 ± 0.01	8.00 ± 0.30	13.1 ± 0.10
Адамовича	1.10 ± 0.01	2.00 ± 0.30	13.6 ± 0.10

емого метода, полученные химико-аналитические характеристики сопоставимы (близки) и указывают на постоянство состава образующегося комплексного соединения в широком диапазоне концентраций. Оптимальное соотношение $Cr(VI) : KAN$ составляет 1:3, молярный коэффициент светопоглощения $1.10 \cdot 10^4$ указывает на достаточную чувствительность реакции (предел обнаружения хрома (VI) в растворе — 0.43 мкг/см^3). Константа устойчивости комплекса порядка 10^{14} свидетельствует о его высокой устойчивости в растворе, что, несомненно, связано с эффектом хелатирования в процессе комплексообразования. Дополнительным аргументом этого факта являются постоянство интенсивности светопоглощения при неизменной $\lambda_{\text{макс}} = 620 \text{ нм}$ в течение длительного времени (более 3 мес) и повышенных температурах, а также с учетом эффекта разбавления.

На рис. 2 представлена интегральная кривая окислительно-восстановительного титрования водных растворов хрома (VI) раствором кармоазина приблизительно при 70°C . В процессе титрования наблюдается заметное снижение потенциала системы от 0.84 до 0.50 В, с выраженным скачком потенциала 0.26 В. При этом форма и крутизна потенциометрической кривой свидетельствует об участии в окислительно-восстановительном процессе относительно сильного окислителя ($E(CrO_4^{2-}/Cr^{3+}) = 1.33 \text{ В}$) [2], а KAN соответственно относится к числу более слабых восстановителей, что и обуславливает крутизну отрезка, угол наклона которого, по-видимому, связан с особенностями протекающих процессов, отвечающих за кинетику. Точка эквивалентности соответствует 0.63 В и приходится приблизительно на 12 мл раствора KAN заданной концентрации, что также отве-

чает ранее установленному соотношению $Cr(VI) : KAN = 1:3$.

Для подтверждения наличия ионов $Cr(III)$ в окислительно-восстановительной системе изучено влияние на реакцию комплексообразования ряда органических лигандов, выступающих в качестве “перехватчиков” с образованием бесцветных растворимых комплексов и, как следствие, уменьшением интенсивности окраски раствора реакционной смеси [2, 9]. При этом количество вводимых “перехватчиков” необходимо постепенно увеличивать до достижения момента полного связывания ионов $Cr(III)$ и исключения его участия в реакции комплексообразования с KOH (рис. 3). Из рис. 3 видно, что снижение интенсивности поглощения фиолетового комплекса $Cr(III)$ с KOH связано с ростом концентрации маскирующих лигандов. Момент наступления полного связывания

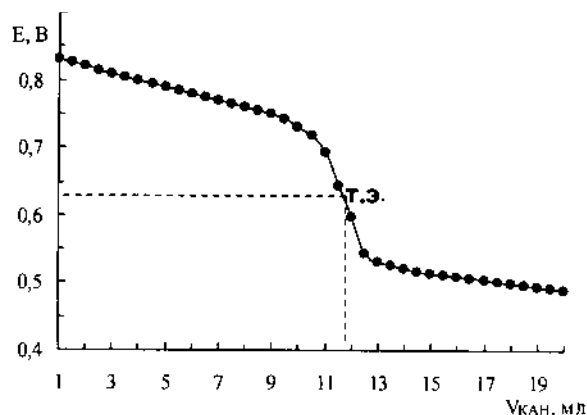


Рис. 2. Потенциометрическое титрование раствора хрома (VI) раствором кармоазина. $V_{Cr(VI)} = 4 \text{ мл}$; $C_{Cr(VI)} = 1 \cdot 10^{-2}$, $C_{KAN} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³; $t \approx 70^\circ\text{C}$.

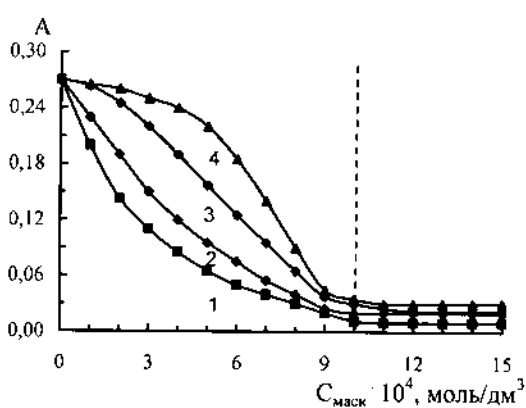


Рис. 3. Связь интенсивности поглощения комплекса $[Cr^{III}(KOH)_3]^{n-}$ с концентрацией конкурирующих лигандов: 1 — хромотроповая, 2 — сульфосалициловая, 3 — лимонная, 4 — винная кислота. $C_{Cr(VI)} = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

ионов Cr (III) всеми “перехватчиками” происходит в близком диапазоне концентраций $9 \cdot 10^{-4}$ — $10 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Поскольку исходная концентрация Cr (VI) = $3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, можно утверждать, что в данном случае с конкурирующими лигандами Cr (III) также образует продукт состава 1:3.

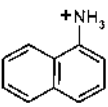
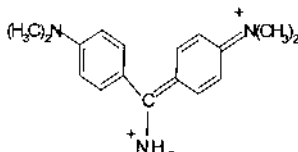
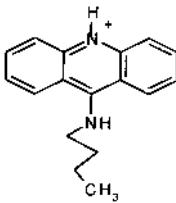
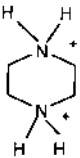
Принимая во внимание установленный состав Cr (III) : KOH = 1:3, а также наличие в молекуле лиганда не менее двух центров локализации химических связей (атомы кислорода и азота), можно предположить, что вокруг одного атома Cr (III) координируются три молекулы KOH бидентатного характера, с внешнеобращенными ионизированными сульфогруппами лиганда, что в целом и обуславливает отрицательный заряд комплексного соединения.

Подтверждением сказанному может служить способность КС сорбироваться на поверхности сильноосновного анионнообменника АВ-17-8, что проявляется в полном обесцвечивании водного раствора комплекса, прошедшего через слой ионита. При аналогичном пропускании фиолетового раствора комплекса через слой сильнокислотного катионнообменника КУ-2-8 обесцвечивание раствора не наблюдается.

При определении величины заряда (n) комплекса $[Cr^{III}(KOH)_3]^{n-}$ использовался принцип экстракционного извлечения его из водного раствора в виде нейтральной, малодиссоциированной ионной пары. Для получения таких соединений использовали органические катионы-противоионы (КПИ), в состав которых для понижения растворимости входят гидрофобные фрагменты (C_6H_5- , CH_3- , $-CH_2-$), что приводит к гидрофобизации внешней сферы молекулы комплекса и увеличению ее сродства к неполярным растворителям. С

Т а б л и ц а 2

Физико-химические характеристики катионов-противоионов и рассчитанный заряд комплекса

Катионы-противоионы	M , г/моль	$\Gamma_{\text{фоб/фил}}$	Заряд (n)	R^2	Катионы-противоионы	M , г/моль	$\Gamma_{\text{фоб/фил}}$	Заряд (n)	R^2
	143.17	7.94	6.0	0.9837		256.30	4.82	5.9	0.9565
	249.32	7.58	6.0	0.9534		86.05	1.87	6.4	0.9477

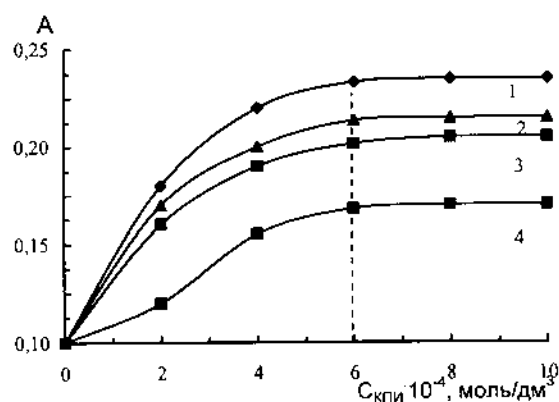


Рис. 4. Зависимость интенсивности поглощения экстрагируемого комплекса $[Cr^{III}(KOH)_3]^{n-}$ от концентрации противоионов: 1 — α -нафтиламин; 2 — n -метиламиноакридин; 3 — аурамин; 4 — пиперазин. $C_{\text{КС}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

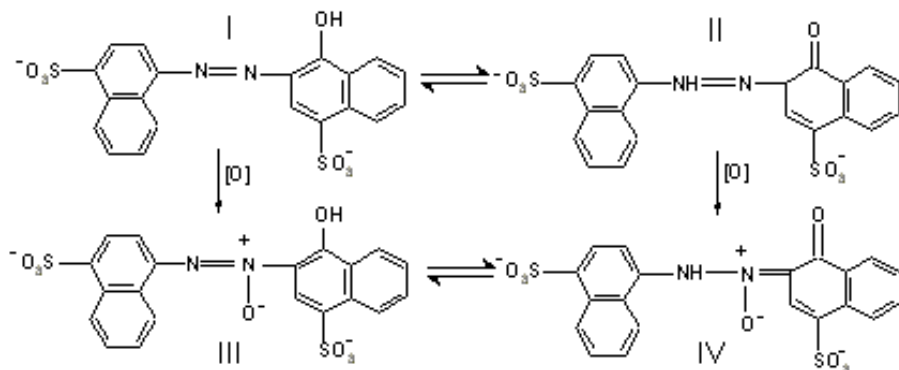
определенными допущениями мерой гидрофобно-гидрофильных свойств биполярной молекулы может служить отношение $\Gamma_{\text{фоб/фил}} = M_{\text{фоб}}/M_{\text{фил}}$ которое отображает относительный вклад гидрофобной составляющей углеводородных фрагментов молекулы продукта экстракции в целом, где $M_{\text{фоб}}$ — молекулярная масса гидрофобных групп молекулы катиона-противоиона, г/моль; $M_{\text{фил}}$ — молекулярная масса гидрофильных групп молекулы катиона-противоиона, г/моль.

Типичные кривые экстракционного выделения комплекса $[Cr^{III}(KOH)_3]^{n-}$ в виде соответствующих ионных пар с использованием катионов-противоионов представлены на рис. 4, из которого видно, что процесс равновесия экстракционного извлечения комплекса наступает при концентрации противоиона $6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ и с ростом его концентрации не изменяется. Учитывая ис-

ходную концентрацию КС $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, можно говорить о моменте полной нейтрализации шестизарядного анионного комплекса, что подтверждается и расчетными данными, полученными с использованием метода предельного логарифмирования (табл. 2).

Данные табл. 2 однозначно указывают на величину заряда комплекса (6-) независимо от структурных особенностей противоионов. Причем лучшие результаты относятся к первым двум катионам, для которых характерны наибольшие значения $\Gamma_{\text{фоб/фил}}$ и, как видно из рис. 4, наибольшая степень экстракционного извлечения.

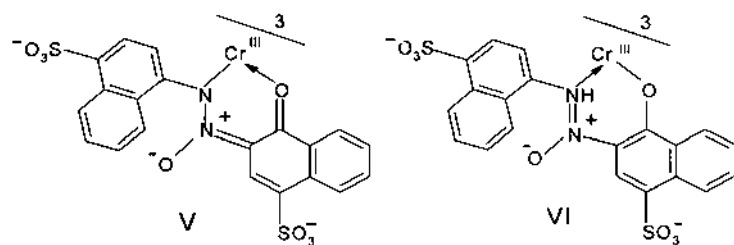
В соответствии с существующими представлениями о таутомерных превращениях структурных фрагментов азосоединений [2, 10], а также их продуктов окисления [11—13], ниже представлены соответствующие схемы возможных превращений кармоазина и его продуктов окисления:



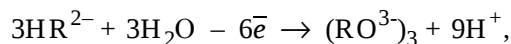
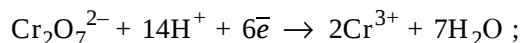
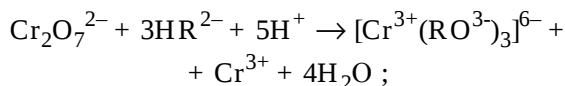
где I – кармоазин; II – таутомер кармоазина; III – окисленная форма кармоазина; IV – таутомер продукта окисления.

Следует отметить, что продукты окисления III и IV, являясь таутомерами, имеют общую брутто-формулу — $(\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2)^{2-}$.

На основании полученной информации о физико-химических характеристиках и свойствах целевого продукта реакции, а также приведенных выше возможных окисленных форм кармоазина — III и IV, в целом можно представить два варианта графических структур образующегося комплексного соединения (V и VI):



Независимо от структурных особенностей предложенных вариантов строения комплекса (V и VI) химическая реакция в целом может быть записана в виде следующего уравнения, с учетом электронно-ионного баланса:



где RO^3 — кармоазон (KOH).

С целью установления степени избирательности данной реакции в присутствии посторонних ионов, отображающих химический состав сточных вод большинства производств, найдены соотношения (Cr (VI) : посторонний ион), при которых не наблюдается их влияние на основную реакцию:

Na^+ (1:3000); K^+ (1:15000); Mg^{2+} (1:4000); Zn^{2+} (1:3000); Mn^{2+} (1:7000); Ni^{2+} (1:70); Cu^{2+} (1:60); Co^{2+} (1:1200); Cd^{2+} (1:50); Fe^{3+} (1:10); Al^{3+} (1:50); Cr^{3+} (1:5); HCO_3^- (1:2000); Cl^- (1:15000); F^- (1:17000); NO_3^- (1:10000); SO_4^{2-} (1:20000); HPO_4^{2-} (1:2000); MoO_4^{2-} (1:3); WO_4^{2-} (1:3). Из вышеперечисленных ионов определенное влияние на течение реакции могут оказывать катионы Fe^{3+} и Cr^{3+} , а из анионов — MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} .

Полученные результаты позволяют использовать кармоазин в качестве достаточно селективного органического реагента при определении Cr (VI) в промышленных водах.

Таким образом, в данной работе изучены особенности реакции комплексообразования в окислительно-восстановительной системе хром (VI) — 4-сульфо-2-(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1, определены химико-аналитические характеристики, заряд и состав образующегося комплекса.

Сделано предположение о принципиальной возможности существования одной из двух структур образующегося комплексного соединения, а также предложено уравнение соответствующей реакции, которая может быть положена в основу селективной спектрофотометрической методики определения хрома (VI) с использованием в качестве реагента кармоазина.

РЕЗЮМЕ. Вивчено особливості реакції комплексоутворення в окиснювально-відновній системі хром (VI)—4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтол-1, встановлено хіміко-аналітичні характеристики, заряд і склад утвореного комплексу. Зроблено допущення про існування однієї з двох можливих структур утвореної комплексної сполуки, а також запропоновано рівняння реакції з урахуванням електронно-йонного балансу, що описує відповідні процеси в даній хімічній системі.

SUMMARY. Features of reaction complex-formation in oxidation — regenerative system chromium (VI)—4-sulfo-2(4'-sulfonaphthalene-1'-azo)naphthol-1, established analytical properties, a charge and structure of a formed complex are certain. The assumption of existence of one of two possible structures of formed complex connection is made, and also the equation of reaction in view of the electron-ionic balance, describing processes in the given chemical system is offered.

1. Кукушкин Ю.Н. // Соросовский образоват. журн. -1998. -№ 1. -С. 28—36.
2. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. -М.: Мир, 1971.

3. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. -М.: Наука, 1979.
4. Софьина Н.А., Беклемишев М.К., Капанадзе А.Л., Долманова И.Ф. // Вестн. Москов. ун-та. Сер. 2. Химия. -2003. -**44**, № 3. -С. 189—196.
5. Абдулаев Р.Р., Татаев О.А., Гусев А.И. // Завод. лаборатория. -1971. -№ 4. -С. 389—395.
6. Кравцова Н.М., Петрашень В.И. // Тр. Новочеркасского политехн. ин-та им. С. Орджоникидзе. -1956. -**41**. -С. 27—34.
7. Кравцова Н.М. // Тр. комиссии по аналитической химии. -1958. -**8**. -С. 3—12.
8. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. -М.: Химия, 1964.
9. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Маскирование и демаскирование в аналитической химии. -М.: Наука, 1990.
10. Саввин С.Б., Кузин Э.Л. Электронные спектры и структура органических реагентов. -М.: Наука, 1974.
11. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. - М.: Химия, 1979.
12. Морисон Р., Бойд Р. Органическая химия. -М.: Мир, 1974.
13. Кнунянц И.Л. Химическая энциклопедия. -М.: Совет. энциклопедия, 1988.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 05.11.2007

УДК 541.4.9:546.742

А.В. Дудко, Н.В. Царик, А.Н. Козачкова, В.И. Пехньо

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПАЛЛАДИЯ (II) С 1-АМИНОЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Методами рН-потенциометрии и электронной спектроскопии изучено комплексообразование хлороаква-комплексов палладия (II) с 1-аминоэтилидендифосфоновой кислотой (АЭДФ) в 0.15 моль/л KCl. Рассчитаны константы образования комплексов и диаграммы распределения равновесных концентраций комплексов палладия (II) с АЭДФ. Установлено образование эквимольных и бис-лигандных комплексов, в которых АЭДФ координирована бидентатно атомом азота и атомом кислорода фосфоновой группы.

В последние годы большое внимание уделяется синтезу и исследованию аминоксидифосфоновых кислот, полидентатных хелатообразующих соединений, обладающих повышенной биологической активностью [1, 2]. Отличительной особенностью соединений этого типа является возможность дополнительного хелатирования за счет введения в молекулу кислоты аминогруппы и широкая область рН эффективного комплексообразования [3].

Одним из наиболее простых по структуре представителем аминоксидифосфоновых кислот является 1-аминоэтилидендифосфоновая кислота (АЭДФ,

H₄L). Литературных данных о комплексообразующих свойствах АЭДФ мало. Известны лишь константы устойчивости комплексов с кальцием, кобальтом и индием [4—6].

Цель настоящей работы — изучение состава и устойчивости комплексов палладия (II) с 1-аминоэтилидендифосфоновой кислотой в растворах с физиологической концентрацией анионов хлора (0.15 моль/л KCl).

В качестве исходных веществ использовали K₂PdCl₄, полученный по схеме [7]:



© А.В. Дудко, Н.В. Царик, А.Н. Козачкова, В.И. Пехньо, 2008

Содержание палладия в PdCl_2 определяли, восстанавливая дихлорид в токе водорода до металлического палладия [8].

АЭДФ синтезировали по методике [9]. рН-потенциометрическое титрование АЭДФ проводили 0.123 моль/л раствором КОН, свободным от карбонатов, при 20 °С. Концентрация кислоты в исходном растворе составляла 0.005 моль/л, начальный объем титруемых растворов — 25 мл.

Комплексообразование в системе K_2PdCl_4 —АЭДФ изучали методами рН-потенциометрии и спектрофотометрии для серии растворов с постоянной концентрацией K_2PdCl_4 и переменной концентрацией АЭДФ.

Исследовали также серии растворов, содержащие K_2PdCl_4 и АЭДФ в соотношении 1:1 и 1:2, при добавлении от 0 до 4 эквивалентов КОН по отношению к АЭДФ. Измерения рН и запись электронных спектров поглощения растворов проводили через 24 и 48 ч после приготовления. Совпадение полученных данных в обоих случаях указывало на установление равновесия. рН растворов измеряли на Seven Easy рН-метре Mettler Toledo при 20 ± 1 °С. Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Specord-M40 в кварцевой кювете ($l=1$ см). Константы протонирования АЭДФ (H_4L), константы образования комплексов с палладием (II) и их равновесные концентрации рассчитывали по программе PSEQUAD [10] с использованием данных рН-потенциометрии и спектрофотометрии. Разложение спектров на гауссовы компоненты проводили по стандартной программе Origin 7.

Известно, что палладий(II) в водных растворах в зависимости от концентрации анионов хлора существует в виде хлороаквакомплексов состава $[\text{PdCl}_{4-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{n-2}$ ($n=0-4$) [11]. Поэтому константы образования комплексов палладия (II) рассчитывали с учетом наличия в системе комплек-

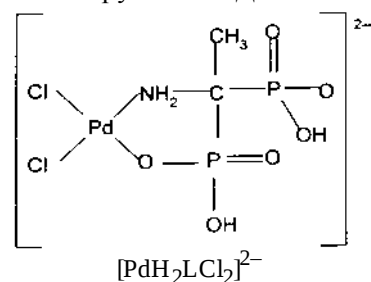
сных частиц: $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$, $[\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{PdCl}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ и всех форм лиганда различной степени депротонирования по формуле:

$$\beta = [\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z\text{Cl}_q]/[\text{M}]^x[\text{L}]^y[\text{H}]^z[\text{Cl}]^q. \quad (1)$$

Используемые величины констант образования протонированных форм лиганда, рассчитанные по данным двух параллельных титрований по формуле (2), приведены в табл. 1 в сравнении с имеющимися в литературе [4, 5].

$$\beta_{\text{H}_z\text{L}} = \frac{[\text{H}_z\text{L}]}{[\text{L}][\text{H}]^z}. \quad (2)$$

Для определения состава и устойчивости образующихся комплексов проведено спектрофотометрическое исследование системы с постоянной концентрацией K_2PdCl_4 ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в зависимости от концентрации АЭДФ ($1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в 0.15 моль/л KCl (рис. 1, а). В электронных спектрах системы в области рН 2.79—1.96 наблюдается смещение полосы поглощения с максимумом около 21600 см^{-1} , соответствующей хлороаквакомплексам Pd (II), к 25200 см^{-1} , что, вероятно, обусловлено образованием комплекса с АЭДФ. По спектрофотометрическим и рН-потенциометрическим данным этой системы по формуле (1) рассчитана константа образования комплекса состава $[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{2-}$ (табл. 2), в котором ближайшее окружение палладия (II), по всей видимости, составляют два аниона хлора, атом азота и атом кислорода фосфоновой группы АЭДФ:



Т а б л и ц а 1

Константы образования и константы кислотной диссоциации протонированных форм АЭДФ

$\lg \beta_{\text{H}_z\text{L}}$				Ионная сила	Литература
$[\text{HL}]^{3-}$	$[\text{H}_2\text{L}]^{2-}$	$[\text{H}_3\text{L}]^-$	$[\text{H}_4\text{L}]$		
11.50	20.08	25.45	26.95	0.20 моль/л NaNO_3	[4]
10.35	18.91	24.49	27.17	0.15 моль/л KCl	[5]
11.64 (0.02)	20.32 (0.02)	25.76 (0.02)	27.60 (0.03)	0.15 моль/л KCl	Наши данные
$\text{p}K_4$	$\text{p}K_3$	$\text{p}K_2$	$\text{p}K_1$		
11.64	8.68	5.44	1.41		

Т а б л и ц а 2

Константы образования и константы кислотной диссоциации комплексов палладия (II) с АЭДФ

Константы	$[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{2-}$	$[\text{PdHLC}_2]^{3-}$	$[\text{PdLC}_2]^{4-}$	$[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})]^{3-}$	$[\text{Pd}(\text{HL})_2]^{4-}$
$\lg\beta$	36.48(0.07)	32.25(0.06)	26.65(0.07)	56.24(0.05)	50.95(0.05)
$\text{p}K_{\text{дис}}$	4.32	5.60		5.29	

Данное предположение подтверждается соответствием экспериментально наблюдаемого максимума полосы поглощения комплекса состава $[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{2-}$ ($\nu_{\text{max}} = 25200 \text{ см}^{-1}$) с максимумом, рассчитанным исходя из суммы инкрементов донорных атомов, входящих во внутреннюю координационную сферу комплекса ($\nu_{\text{max}} = 25500 \text{ см}^{-1}$) [12].

Для проверки полученных на основе расчета по программе PSEQUAD результатов проведено

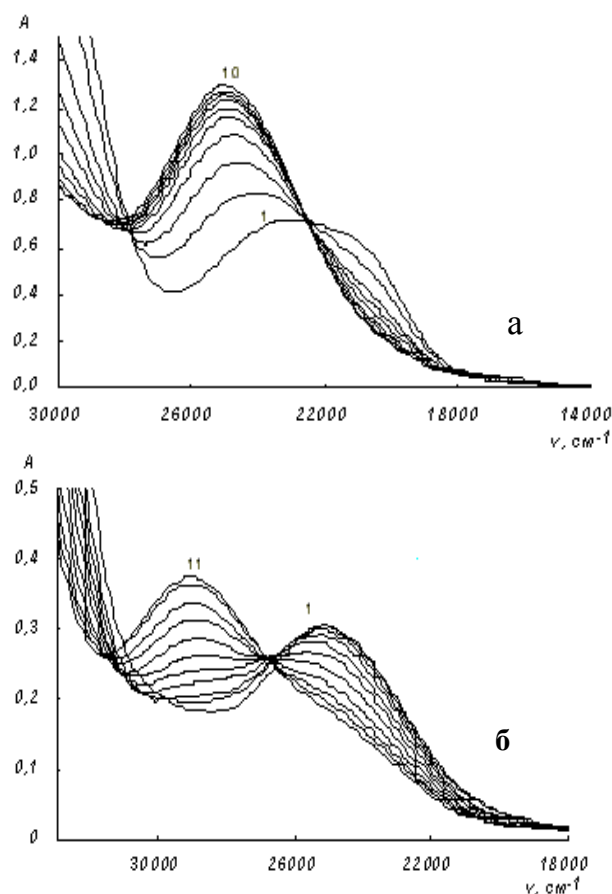


Рис. 1. Электронные спектры поглощения систем K_2PdCl_4 : АЭДФ в 0.15 моль/л KCl: а — $C_{\text{Pd(II)}} = 5 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_4\text{L}} = 1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л (рН: 1 – 2.78; 2 – 2.51; 3 – 2.33; 4 – 2.24; 5 – 2.17; 6 – 2.11; 7 – 2.06; 8 – 2.02; 9 – 1.99; 10 – 1.96); б — $C_{\text{Pd(II)}} = 1.25 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_4\text{L}} = 1.25 \cdot 10^{-3} - 2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (рН: 1 – 3.76; 2 – 3.76; 3 – 3.76; 4 – 3.77; 5 – 3.77; 6 – 3.78; 7 – 3.79; 8 – 3.83; 9 – 3.84; 10 – 3.86; 11 – 3.87).

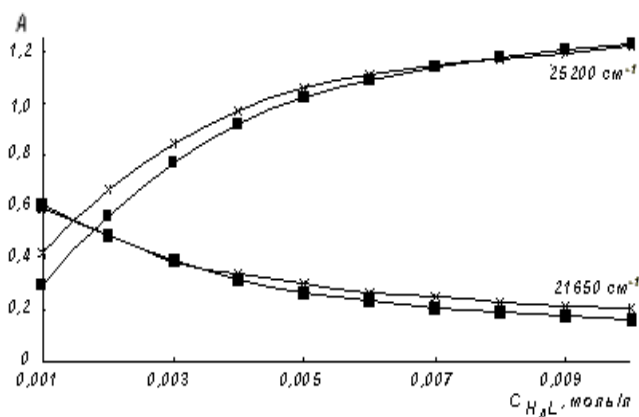


Рис. 2. Оптические плотности, полученные при разложении на гауссовы компоненты экспериментальных спектров поглощения (II) и рассчитанные по данным программы PSEQUAD (х).

разложение полос поглощения на гауссовы компоненты (рис. 2) при условии наличия в системе двух окрашенных частиц: хлороаквакомплексов палладия (II) с суммарной полосой поглощения при 21600 см^{-1} и комплекса состава $[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{2-}$ с максимумом при 25200 см^{-1} . Ход изменения интенсивностей полос, полученных при разложении на гауссовы компоненты, повторяет ход изменения интенсивностей этих же полос, рассчитанных исходя из равновесных концентраций комплексов и молярных коэффициентов поглощения (ϵ), полученных по программе PSEQUAD, что опосредовано свидетельствует о достоверности интерпретации экспериментальных данных.

В электронных спектрах системы с постоянной концентрацией K_2PdCl_4 ($1.25 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в зависимости от концентрации АЭДФ ($1.25 \cdot 10^{-3} - 2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л), нейтрализованной двумя эквивалентами КОН, в области рН 3.76–3.87 наблюдается сдвиг максимума полосы поглощения при 25200 см^{-1} , соответствующего комплексу палладия (II) с АЭДФ эквимольного состава, к 29200 см^{-1} (рис. 1, б). Такое коротковолновое смещение максимума полосы поглощения может быть обусловлено образованием комплекса состава 1:2 при бидентатной [N, O] координации двух молекул лиганда. Бисли-

гандному комплексу с хромофором $[\text{Pd}2\text{Намин-}2\text{OPO}_3]$ соответствует рассчитанное по инкрементам положение полосы поглощения при 30200 см^{-1} .

По рН-потенциометрическим и спектрофотометрическим данным этой системы рассчитана константа образования комплекса состава $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})]^{3-}$ (табл. 2).

Определение протонного состава и устойчивости образующихся комплексов проводили на основании рН-потенциометрического и спектрофотометрического исследования системы K_2PdCl_4 : АЭДФ=1:1 и 1:2 в зависимости от рН (рис. 3). Кривые титрования данных систем во всей области рН проходят ниже кривой титрования АЭДФ, что свидетельствует о выделении протонов при комплексообразовании.

Наличие в электронных спектрах системы K_2PdCl_4 : АЭДФ=1:1 в области рН от 2.45 до 7.51 только одной полосы поглощения с $\nu_{\text{max}} = 25200\text{ см}^{-1}$ (рис. 3, а) свидетельствует об образовании ком-

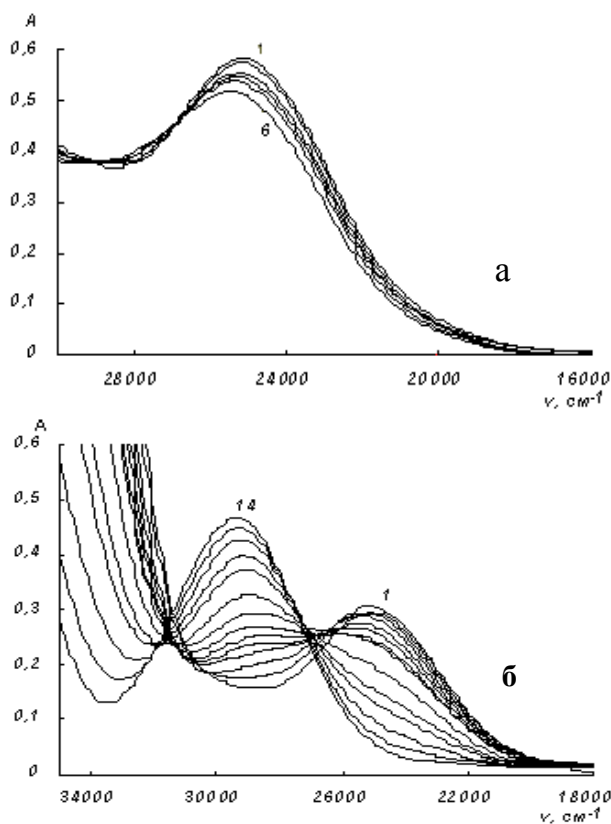
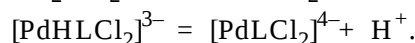
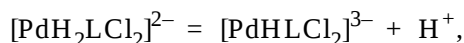


Рис. 3. Электронные спектры поглощения систем K_2PdCl_4 : АЭДФ = 1:1 (а) и 1:2 (б) в 0.15 моль/л КСl: а — $C_{\text{Pd(II)}} = C_{\text{H}_4\text{L}} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (рН: 1 – 3.76; 2 – 3.85; 3 – 4.14; 4 – 4.35; 5 – 4.49; 6 – 4.79); б — $C_{\text{Pd(II)}} = 1.25 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{H}_4\text{L}} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (рН: 1 – 2.64; 2 – 2.79; 3 – 2.99; 4 – 3.14; 5 – 3.23; 6 – 3.31; 7 – 3.41; 8 – 3.49; 9 – 3.70; 10 – 3.97; 11 – 4.14; 12 – 4.47; 13 – 4.87; 14 – 6.21).

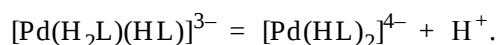
плексов эквимольного состава без изменения внутренней координационной сферы при депротонировании некоординированных атомов кислорода АЭДФ. По данным рН-потенциометрии системы K_2PdCl_4 : АЭДФ=1:1 в области рН 1.8–7.51, учитывая значение константы образования комплекса $[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{2-}$, рассчитаны константы образования комплексов состава $[\text{PdHLC}_2]^{3-}$ и $[\text{PdLC}_2]^{4-}$ (табл. 2). Схема депротонирования комплекса $[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{2-}$ может быть представлена в виде:



Используя полученные значения констант образования, рассчитали величины констант кислотной диссоциации комплексов $[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{2-}$ и $[\text{PdHLC}_2]^{3-}$ (табл. 2). Значения $\text{pK}_{\text{дис}}$ комплексов $[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{2-}$ и $[\text{PdHLC}_2]^{3-}$ меньше значений констант депротонирования ($\text{pK}_2 = 5.44$ и $\text{pK}_3 = 8.68$) соответствующих атомов кислорода фосфоновых групп АЭДФ. Более низкие значения $\text{pK}_{\text{дис}}$ для комплексов по сравнению с таковыми для лиганда связаны с тем, что комплексообразование облегчает диссоциацию протонов.

Полученные значения констант образования комплексов палладия (II) использовали для построения диаграмм равновесного распределения комплексов различного состава при эквимольном соотношении реагентов в зависимости от рН раствора (рис. 4, а). Как видно из диаграммы, комплексообразование в системе начинается в сильнокислой области (рН < 2). В нейтральной области рН практически весь палладий (II) связан в эквимольный комплекс состава $[\text{PdLC}_2]^{4-}$.

В электронных спектрах поглощения системы K_2PdCl_4 : АЭДФ=1:2 ($C_{\text{Pd(II)}} = 1.25 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{H}_4\text{L}} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в 0.15 моль/л КСl в области рН 2.64–6.21 наблюдается сдвиг максимума от 25200 см^{-1} к 29200 см^{-1} (рис. 3, б). По рН-потенциометрическим и спектрофотометрическим данным этой системы рассчитаны константы образования комплексов состава $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})]^{3-}$ и $[\text{Pd}(\text{HL})_2]^{4-}$ (табл. 2). В области рН образования комплексов $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})]^{3-}$ и $[\text{Pd}(\text{HL})_2]^{4-}$ в электронных спектрах не наблюдается смещение максимума полосы поглощения при 29200 см^{-1} , что свидетельствует об одинаковом составе их внутренней координационной сферы. Депротонирование комплекса $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})]^{3-}$ протекает по реакции:



Значение $\text{pK}_{\text{дис}}$ комплекса $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})]^{3-}$

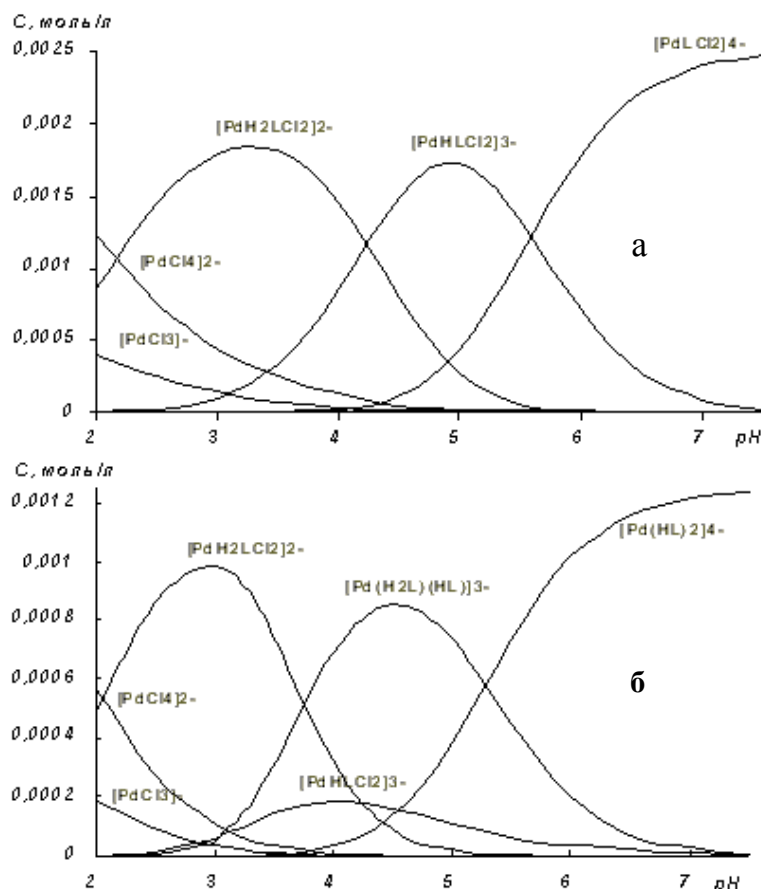


Рис. 4. Диаграмма распределения равновесных концентраций комплексов различного состава в зависимости от pH в системе K_2PdCl_4 : АЭДФ = 1:1, $C_{Pd(II)} = C_{H_4L} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (а) и 1:2, $C_{Pd(II)} = 1.25 \cdot 10^{-3}$, $C_{H_4L} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (б) в 0.15 моль/л KCl.

(табл. 2) близко к значению константы депротонирования ($pK_2 = 5.44$) соответствующего атома кислорода фосфоновой группы АЭДФ. Увеличение почти на порядок величины $pK_{дис}$ комплекса $[Pd(H_2L)(HL)]^{3-}$ по сравнению с комплексом $[PdH_2LC1_2]^{2-}$ свидетельствует об ослаблении кислотных свойств аниона $[H_2L]^{2-}$ в бислигандном комплексе по сравнению с комплексом эквимольного состава, что может быть связано с образованием внутрисферных водородных связей между двумя координированными молекулами лиганда.

С использованием рассчитанных констант образования комплексов палладия (II) с АЭДФ построена диаграмма распределения равновесных концентраций комплексов различного состава в зависимости от pH при соотношении K_2PdCl_4 : АЭДФ=1:2 (рис. 4, б). Анализ диаграммы показывает, что в области pH 2–3.5 преобладает ком-

плекс $[PdH_2LC1_2]^{2-}$. При $pH > 3$ образуется комплекс $[Pd(H_2L)(HL)]^{3-}$, максимальный выход которого наблюдается при pH 4.5. С повышением pH до 7 происходит накопление комплекса $[Pd(HL)_2]^{4-}$.

Таким образом, в результате исследований установлено, что при комплексобразовании в системе K_2PdCl_4 —АЭДФ в зависимости от pH и от соотношения реагентов образуются эквимольные и бислигандные комплексы с различной степенью протонирования координированного лиганда. Во всех комплексах осуществляется бидентатная координация молекул АЭДФ к центральному атому палладия (II) с образованием [N, O] цикла.

РЕЗЮМЕ. Методами pH-потенціометрії та електронної спектроскопії вивчено комплексотворення хлороаквакомплексів паладію (II) з 1-аміноетилідендіфосфоновою кислотою (АЕДФ) в 0.15 моль/л KCl. Розраховано константи утворення комплексів і діаграми розподілу рівноважних концентрацій комплексів паладію з АЕДФ. Встановлено утворення еквімолярних та біс-лігандних комплексів, в яких АЕДФ координувана бідентатно атомом азоту та атомом кисню фосфонової групи.

SUMMARY. By means of spectrophotometric and pH-potentiometric methods the complex formation of chloroaquacomplexes of palladium (II) with 1-aminoethylidenediphosphonic acid (AEDP) in 0.15 mol/l KCl has been studied. Formation constants of the complexes and concentration distribution have been computed. It was found that equimolar and bis-ligand complexes, in which AEDP with bidentate coordination through nitrogen atom and oxygen atom of phosphonic group, are formed.

1. Матвеева А.Г., Пасечник М.П., Петровский П.В. и др. // Изв. Академии наук. Сер. хим. -2000. -№ 6. -С. 1051—1063.
2. Матвеев С.В., Бельский Ф.И., Матвеева А.Г. и др. // Известия Академии наук. Сер. хим. -1998. -№ 9. -С. 1785—1787.
3. Пасечник М.П., Матвеева А.Г., Матвеев С.В. // Там же. -2001. -№ 4. -С. 669—677.
4. Bollinger J.E., Roundhill D.M. // Inorg. Chem. -1993. -32, № 13. -Р. 2821—2826.
5. Матковская Т.А., Николаева Л.С., Межонова Е.А. и др. // Журн. неорг. химии. -1989. -34, № 8. -С. 1935—1939.
6. Fukuda M., Okamoto Y., Sakurai H. // Chem. Lett. -1977. -Р. 529—532.
7. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. -М.: Наука, 1964.

8. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. -М.: Наука, 1972.
9. Лаабак Л.В., Кузьмина Н.Е., Худенко А.В., Томилов А.П. // Журн. орган. химии. -2006. -76, № 10. -С. 1745, 1746.
10. Zekany L., Nagypal I. PSEQUAD: a comprehensive program for the evaluation of potentiometric and/or spectrophotometric equilibrium data using analytical derivatives / in book Computational methods for the determination of formation constants / Ed. by P.J. Leggett. -New York: Plenum, 1985. -P. 291—353.
11. Smith R.M., Martell A.E. Critical stability constants. -New-York: Plenum Press, 1976. -V. 4. -P. 107.
12. Козачкова А.Н., Царик Н.В., Костромина Н.А., Пехньо В.И. // Укр. хим. журн. -2007. -73, № 3. -С. 15—19.

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

Поступила 27.02.2008

УДК 546.42'824'814

Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська

ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ ТА ІЗОМОРФІЗМ СПОЛУК РУДЛЕСДЕНА–ПОПЕРА ТИПУ $\text{Sr}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{B} = \text{Sn, Ti}$, $n = 1, 2$)

Визначено послідовності фазових перетворень при синтезі шаруватих перовскітоподібних сполук Рудлесдена–Попера типу $\text{Sr}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{B} = \text{Sn, Ti}$, $n = 1, 2$) із систем сумісноосаджених гідроксикарбонатів. Показано існування в системах $\text{Sr}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ та $\text{Sr}_3\text{Ti}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_7$ неперервного ряду твердих розчинів відповідно із одношаровою та двошаровою перовскітоподібною структурою.

Багаточисленним представникам сімейства сполук Рудлесдена–Попера (РП) загального складу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ (n — число шарів октаєдрів BO_6 у перовскітоподібному блоці) притаманний надзвичайно широкий спектр фізико-хімічних властивостей, який включає, зокрема, надпровідність, значний магнітоопір, сегнетоелектричні властивості, каталітичну активність [1]. Наявність зазначеного комплексу властивостей у сполук цього сімейства значною мірою обумовлена особливостями будови їх шаруватої перовскітоподібної структури (ШПС), в якій перовскітоподібні блоки $[\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n}]$ з n шарів сполучених вершинами октаєдрів BO_6 переважаються шарами АО, будова яких відповідає структурному фрагменту NaCl [1, 2].

Гомологічний ряд сполук $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1—3$) із ШПС є прототипом сімейства сполук РП $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ [3, 4]. Представники цього ряду шаруватих титанатів представляють практичний інтерес як матеріали метал-оксидних транзисторів, твердих оксидних паливних чарунок та є фотокатализаторами розкладу води [5, 6]. Відомі на сьогодні станати сімейства РП $\text{Sr}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2$) менш досліджені, ніж відповідні шаруваті титанати, однак розмірна невідповідність шарів

SrO і перовскітоподібних блоків $[\text{Sr}_n\text{Sn}_n\text{O}_{3n}]$ в їх ШПС [7] дає підстави очікувати наявності і у них цінного комплексу властивостей.

Одним із найбільш перспективних методів синтезу оксидних функціональних матеріалів є метод сумісного осадження компонентів, який дозволяє отримувати стехіометричні високоомогенні матеріали при відносно низьких температурах. Однак на відміну від інших методів синтезу (традиційної керамічної технології, синтезу у розплавах солей та механохімічного синтезу) [1, 8—12], особливості механізмів утворення сполук $\text{Sr}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{B} = \text{Sn, Ti}$) при використанні енергозберігаючого низькотемпературного методу сумісного осадження на сьогодні детально не досліджені. Оскільки досить дієвим способом впливу на властивості оксидних сполук є ізоморфне заміщення атомів у різних кристалографічних позиціях їх структури, дослідження можливості ізоморфних заміщень атомів у ШПС сполук $\text{Sr}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ також являє безсумнівний інтерес.

Метою даної роботи було дослідження послідовності фазових перетворень при синтезі одно- ($n = 1$) та двошарових ($n = 2$) сполук РП складу $\text{Sr}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{B} = \text{Sn, Ti}$) із шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів (СОГК) та визна-

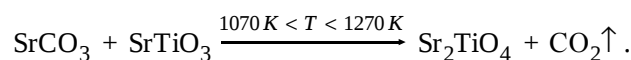
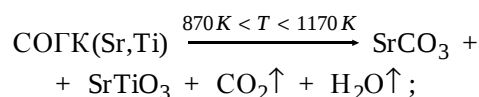
чення областей існування ШПС у системах типу $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_{n-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2$).

В якості вихідних у роботі використані водні розчини $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, TiCl_4 та SnCl_4 марок х.ч., а осаджувачем був водний буферний розчин $\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ з $\text{pH} \approx 8.5$. Дослідження фазових перетворень при синтезі сполук $\text{Sr}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{B} = \text{Sn}, \text{Ti}$, $n = 1, 2$) здійснювалось шляхом сумісного осадження гідроксикарбонатів в амонійно-карбонатному буферному розчині з наступною послідовною (крок 100 К) термообробкою шихти. Рентгенографічне дослідження термооброблених полікристалічних зразків проведено на дифрактометрі ДРОН-3 (CuK_α -випромінювання, Ni-фільтр).

Результати рентгенографічного дослідження послідовно термооброблених в інтервалі температур 770—1670 К зразків із співвідношенням $\text{Sr} : \text{Ti} = 2:1$ показали двостадійність механізму утворення одношарового Sr_2TiO_4 із шихти СОГК стронцію і титану. Первинним безкарбонатним продуктом прожарювання вказаної Sr-, Ti-вмісної шихти СОГК, який починає утворюватися на першій стадії синтезу при 870 К $< T < 970$ К, є проміжна фаза із структурою кубічного перовскіту

(табл. 1), період кристалічної ґратки якої співпадає з таким для сполуки SrTiO_3 ($a = 0,3900$ нм [1]).

Безпосереднє формування Sr_2TiO_4 у результаті твердофазної взаємодії між SrTiO_3 і утвореним при розкладі SrCO_3 оксидом стронцію розпочинається при $T > 1070$ К, а повністю друга стадія синтезу завершується в інтервалі температур $1170 \text{ К} < T < 1270 \text{ К}$ (табл. 1). З кристалографічної точки зору утворення одношарової ШПС сполуки Sr_2TiO_4 полягає у введенні додаткового шару кубічного SrO між октаедрами TiO_6 в структурі перовскіту SrTiO_3 . Одержані дані дозволяють представити двостадійний процес утворення одношарового Sr_2TiO_4 з шихти СОГК із співвідношенням $\text{Sr} : \text{Ti} = 2:1$ (схема 1):



Механізм утворення двошарового $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ із СОГК стронцію і титану із співвідношенням $\text{Sr} : \text{Ti} = 3:2$ виявився тристадійним (табл. 1). На

Т а б л и ц я 1

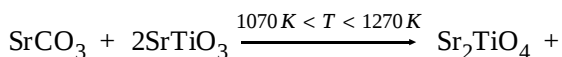
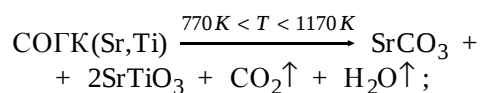
Фазовий склад кристалічних продуктів послідовної термообробки шихти СОГК із співвідношеннями $\text{Sr} : \text{Ti} = 2:1$; $3:2$ та періоди кристалічної ґратки утворених фаз

T, К (2 год)	Фазовий склад* і періоди кристалічної ґратки (нм)	
	Sr : Ti = 2:1	Sr : Ti = 3:2
770	SrCO_3	SrCO_3
870	SrCO_3	$\text{SrCO}_3 + \text{SrTiO}_3$ ($a = 0.3899(2)$)
970	$\text{SrCO}_3 + \text{SrTiO}_3$ ($a = 0.3903(2)$)	SrTiO_3 ($a = 0.3902(1)$) + SrCO_3
1070	$\text{SrCO}_3 + \text{SrTiO}_3$ ($a = 0.3899(1)$)	SrTiO_3 ($a = 0.3898(1)$) + SrCO_3
1170	Sr_2TiO_4 ($a = 0.3883(1)$, $c = 1.2553(6)$) + SrTiO_3 ($a = 0.3886(2)$) + SrCO_3	SrTiO_3 ($a = 0.3889(2)$) + Sr_2TiO_4 ($a = 0.3887(2)$, $c = 1.249(2)$)
1270	Sr_2TiO_4 ($a = 0.3878(2)$, $c = 1.2576(7)$)	SrTiO_3 ($a = 0.3891(3)$) + Sr_2TiO_4 ($a = 0.3887(1)$, $c = 1.256(1)$) + сліди $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$
1370	Sr_2TiO_4 ($a = 0.3877(2)$, $c = 1.2576(8)$)	Sr_2TiO_4 ($a = 0.3888(2)$, $c = 1.255(1)$) + SrTiO_3 ($a = 0.3892(3)$) + $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($a = 0.3898(5)$, $c = 2.027(4)$)
1470	Sr_2TiO_4	$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($a = 0.3897(1)$, $c = 2.0310(9)$) + SrTiO_3 ($a = 0.3897(1)$) + Sr_2TiO_4 ($a = 0.3894(3)$, $c = 1.257(1)$)
1570	Sr_2TiO_4	$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($a = 0.3899(1)$, $c = 2.0321(0)$) + сліди SrTiO_3 ($a = 0.38938(1)$) + сліди Sr_2TiO_4 ($a = 0.3897(3)$, $c = 1.256(2)$)
1670	Sr_2TiO_4	$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($a = 0.3897(1)$, $c = 2.0326(9)$)
1570 (ударна термообробка СОГК)	Sr_2TiO_4	$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($a = 0.38968(9)$, $c = 2.0326(6)$)

* На першому місці вказана основна фаза, інші — в порядку зменшення їх вмісту.

першій стадії при $770\text{ K} < T < 1170\text{ K}$ відбувається утворення перовскіту SrTiO_3 . Подальше підвищення температури термообробки ($T > 1070\text{ K}$) призводить до утворення одношарового Sr_2TiO_4 шляхом входження шару SrO між октаедрами TiO_6 у структурі перовскіту SrTiO_3 . Утворення ж $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ починається на третій стадії синтезу при $T > 1170\text{ K}$ у результаті твердофазної взаємодії між Sr_2TiO_4 і SrTiO_3 , кристалографічна природа якої полягає в “дорощуванні” перовскітом SrTiO_3 другого шару октаедрів TiO_6 в одношарових перовскітоподібних блоках Sr_2TiO_4 .

В цілому одержані дані (табл. 1) свідчать про таку послідовність фазових перетворень при синтезі двошарового $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ з шихти СОГК із співвідношенням $\text{Sr} : \text{Ti} = 3:2$ (схема 2):

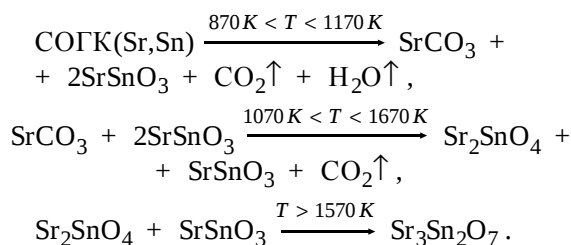


Т а б л и ц я 2

Фазовий склад кристалічних продуктів послідовної термообробки шихти СОГК із співвідношеннями $\text{Sr} : \text{Sn} = 2:1, 3:2$ та періоди кристалічної ґратки утворених фаз

T, K (2 год)	Фазовий склад* і періоди кристалічної ґратки (нм)	
	Sr : Sn = 2:1	Sr : Sn = 3:2
870	SrCO_3	SrCO_3
970	$\text{SrCO}_3 + \text{SrSnO}_3$ ($a = 0.4020(6)$)	$\text{SrCO}_3 + \text{SrSnO}_3$ ($a = 0.401$)
1070	$\text{SrCO}_3 + \text{SrSnO}_3$ ($a = 0.4020(3)$)	SrSnO_3 ($a = 0.4030(3)$) + SrCO_3
1170	SrSnO_3 ($a = 0.4025(1)$) + SrCO_3 + Sr_2SnO_4 ($a = 0.4040(3)$, $c = 1.253(1)$)	SrSnO_3 ($a = 0.4029(1)$) + Sr_2SnO_4 ($a = 0.4041(5)$, $c = 1.255(1)$) + SrCO_3
1270	Sr_2SnO_4 ($a = 0.4046(1)$, $c = 1.2584(3)$)	SrSnO_3 ($a = 0.4043(2)$) + Sr_2SnO_4 ($a = 0.4047(4)$, $c = 1.2580(9)$)
1370	Sr_2SnO_4 ($a = 0.4038(2)$, $c = 1.2541(7)$)	SrSnO_3 ($a = 0.4036(1)$) + Sr_2SnO_4 ($a = 0.405(1)$, $c = 1.253(2)$)
1470	Sr_2SnO_4 ($a = 0.4038(2)$, $c = 1.2563(7)$)	SrSnO_3 ($a = 0.4032(1)$) + Sr_2SnO_4 ($a = 0.4041(3)$, $c = 1.257(1)$)
1570	Sr_2SnO_4	Sr_2SnO_4 ($a = 0.4048(1)$, $c = 1.2582(4)$) + SrSnO_3 ($a = 0.4056(7)$)
1670	Sr_2SnO_4	Sr_2SnO_4 ($a = 0.4040(1)$, $c = 1.2554(4)$) + SrSnO_3 ($a = 0.4046(6)$)
1670 (4 год)	Sr_2SnO_4	Sr_2SnO_4 ($a = 0.40466(8)$, $c = 1.2590(3)$) + SrSnO_3 ($a = 0.4054(7)$) + $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($a = 5.713(3)$, $b = 5.724(2)$, $c = 20.66(1)$)
1670 ("ударна" термообробка СОГК)	Sr_2SnO_4	$\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($a = 5.707(2)$, $b = 5.726(3)$, $c = 20.654(9)$)

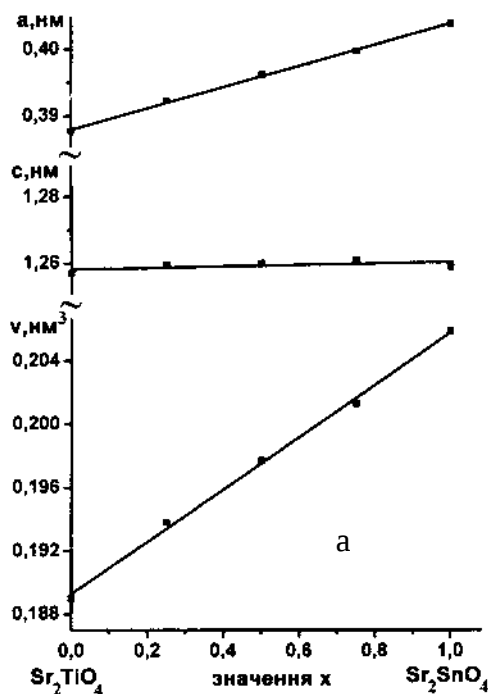
* На першому місці вказана основна фаза, інші — в порядку зменшення їх вмісту.



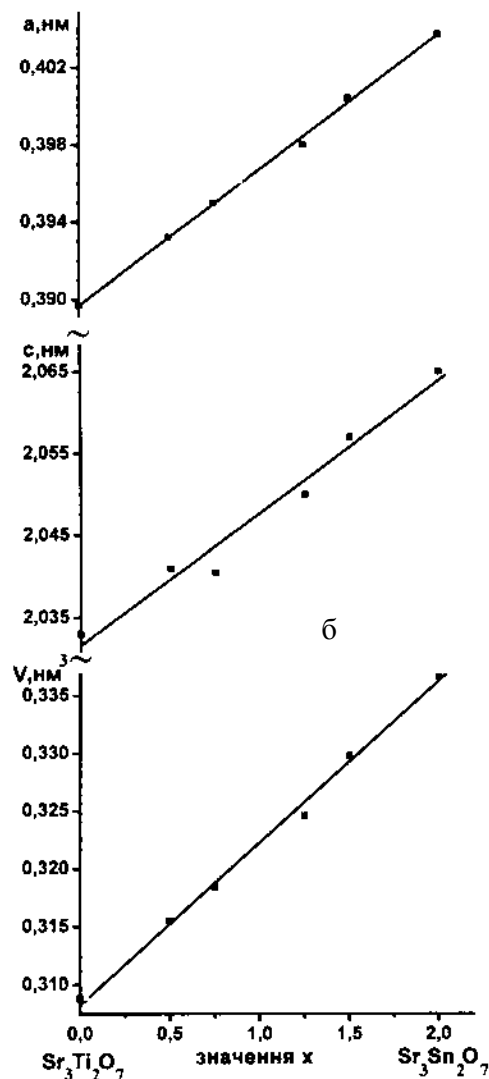
Слід відзначити досить суттєву неповноту синтезу $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$, навіть після чотиригодинного прожарювання при 1670 К продуктів послідовної термообробки шихти СОГК, що викликано, очевидно, кінетичними труднощами протікання гетерогенних дифузійних процесів взаємодії між Sr_2SnO_4 і SrSnO_3 і обумовлено специфікою саме послідовного режиму термообробки шихти СОГК. Це припущення підтверджується тим, що при ударному режимі термообробки (прокалка зневодненої рентгеноаморфної шихти СОГК одразу при високій температурі, при якій відбувається одночасне протікання як процесів утворення проміжних кристалічних продуктів, так і процесів їх твердофазної взаємодії між собою з утворенням власне двошарового $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$) практично чистий $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ одержується вже після двохгодинної термообробки при 1670 К (табл. 2). Деяке зниження температури

досягнення повноти взаємодії при застосуванні ударного режиму термообробки СОГК має місце і у випадку синтезу $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ (табл. 1).

З одержаних результатів видно, що утворення ШПС сполук РП типу $\text{Sr}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{B} = \text{Ti}, \text{Sn}$) із систем СОГК відбувається за багатостадійним механізмом із утворенням на першій стадії структури типу перовскіту (для якої $n = \infty$) та наступним формуванням із неї ШПС від найпростішої до більш складної. Можна припустити, що поява додаткових стадій утворення більш простих проміжних структурних типів при формуванні із СОГК двошарової ШПС сполук $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{B} = \text{Ti}, \text{Sn}$) обумовлена, очевидно, труднощами безпосереднього утворення високоупорядкованої довгоперіодної структури з аморфних систем СОГК із початковим статистичним розподілом атомів металів.



Залежності величин періодів кристалічних ґраток і об'ємів елементарних тетрагональних комірок фаз $\text{Sr}_3\text{Ti}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_7$ (а) і $\text{Sr}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ (б) від складу (значення x).



Порівняльний аналіз температурних інтервалів фазових перетворень при послідовній термообробці шихти Ti- і Sn-вмісної шихти СОГК показує, що величини температур завершення синтезу сполук $\text{Sr}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{B} = \text{Ti}, \text{Sn}$) визначаються, в основному, товщиною (числом (n)) шарів октаедрів BO_6 перовскітоподібних блоків їх ШПС. Зокрема, утворення із СОГК одношарових Sr_2BO_4 ($\text{B} = \text{Ti}, \text{Sn}$) відбувається в інтервалі температур $1070 \text{ K} < T < 1270 \text{ K}$, а збільшення числа шарів октаедрів BO_6 у перовскітоподібних блоках ШПС сполук РП типу $\text{Sr}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{B} = \text{Sn}, \text{Ti}$) до двох приводить до досить суттєвого (на декілька сот градусів) підвищення температури повного завершення синтезу як $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($1570 \text{ K} < T < 1670 \text{ K}$), так і $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($T > 1670 \text{ K}$) (табл. 1, 2). Слід також відзначити набагато вищу температуру початку твердофазної гетерогенної взаємодії компонентів у проміжній системі Sr_2SnO_4 — SrSnO_3 ($1570 \text{ K} < T < 1670 \text{ K}$) у порівнянні із температурою початку взаємодії у відповідній Ti-вмісній системі Sr_2TiO_4 — SrTiO_3 ($1170 \text{ K} < T < 1270 \text{ K}$). Очевидно, саме низька реакційна здатність компонентів проміжної системи Sr_2SnO_4 — SrSnO_3 і обумовлює більш високу температуру завершення синтезу для $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ у порівнянні із такою для $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Рентгенофазовий аналіз термооброблених зразків складу $\text{Sr}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ та $\text{Sr}_3\text{Ti}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_7$ при 1670 K показав, що в обох досліджуваних системах існує неперервна область фаз із ШПС. Дифрактограми одношарових фаз $\text{Sr}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ та двошарових фаз $\text{Sr}_3\text{Ti}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_7$ подібні таким для відповідних вихідних індивідуальних сполук Sr_2BO_4 та $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{B} = \text{Ti}, \text{Sn}$) і проіндексовані методом Іто у тетрагональній сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах зазначених фаз (присутні відбиття типів hkl із $h+k+l=2n$, $hk0$ із $h+k=2n$, $0kl$ із $k+l=2n$, $0k0$, $00l$ із $k, l=2n$) відповідає просторовій групі $I4/mmm$. Слід зазначити, що згідно з [7] елементарна комірка $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ має слабку ромбічну деформацію (пр.гр. *Smcm*). Оскільки виконання задач роботи вимагало проведення аналізу однотипних кристалографічних характеристик усіх об'єктів, то для індексування дифрактограми двошарового $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ нами була використана псевдотетрагональна установка $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ із $a_T \approx (a_p + b_p)/2\sqrt{2}$, $c_T \approx c_p$.

Як видно із рисунку, залежності періодів кристалічних ґраток та об'ємів елементарних тетрагональних комірок фаз $\text{Sr}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ і $\text{Sr}_3\text{Ti}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_7$ від складу (значення x) мають лінійний характер, що дає підстави розглядати їх

як неперервні ряди твердих розчинів із одно- та двошаровою ШПС.

Таким чином, результати проведених досліджень показали, що механізм синтезу із систем СОГК одно- і двошарових шаруватих перовскітоподібних сполук РП типу $\text{Sr}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{B} = \text{Sn}, \text{Ti}$, $n=1, 2$) є багатостадійним і включає стадії утворення, розкладу та твердофазної взаємодії проміжних кристалічних продуктів. Характер послідовності фазових перетворень при синтезі зазначених сполук із СОГК визначається товщиною перовскітоподібних блоків сполук РП типу $\text{Sr}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{B} = \text{Sn}, \text{Ti}$, $n=1, 2$), а для однотипних сполук $\text{Sr}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ не залежить від їх складу. Одержані результати показали існування в системах $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ ($n=1, 2$) неперервних рядів твердих розчинів із ШПС.

РЕЗЮМЕ. Установлены последовательности фазовых превращений при синтезе слоистых перовскитоподобных соединений Руддлсдена–Поппера типа $\text{Sr}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{B} = \text{Sn}, \text{Ti}$, $n=1, 2$) из систем совместно-осажденных гидроксокарбонатов. Показано существование в системах $\text{Sr}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ и $\text{Sr}_3\text{Ti}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_7$ неперывного ряда твердых растворов соответственно с однослойной и двухслойной перовскитоподобной структурой.

SUMMARY. The sequences of phases transformations at synthesis of layered perovskite-like Ruddlesden–Popper compounds $\text{Sr}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ -type ($\text{B} = \text{Sn}, \text{Ti}$, $n=1, 2$) from the systems of co-precipitated hydroxy-carbonates has been determined. The existence in systems $\text{Sr}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ and $\text{Sr}_3\text{Ti}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_7$ persistent row of solid solutions accordingly with mono-slab and two-slab perovskite-like structure is shown.

1. Rao C.N.R., Raveau B. Transition metal oxides: structure, properties and synthesis of ceramic oxides. -New York; Chichester; Weinheim; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley-VCH, 1998.
2. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. -Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
3. Ruddlesden S.N., Popper P. // Acta Cryst. -1957. -10, № 8. -P. 538—539.
4. Ruddlesden S.N., Popper P. // Ibid. -1958. -11, № 1. -P. 54—55.
5. Haeni J., Theis C., Schlom D. et al. // Appl. Phys. Lett. -2002. -78. -P. 3292—3294.
6. Ko Y-G., Lee W. // Catal. Lett. -2002. -83, № 3—4. -P. 157—160.
7. Green M.A., Prassides K., Day P., Neumann D.A. // Inorg. Mater. -2000. -2, № 1. -P. 35—41.
8. Зверева И.А. Дис. ... д-ра хим. наук. -Санкт-Петербург, 2005.

9. Тугова Е.А., Попова В.Ф., Зверева И.А., Гусаров В.В. // Журн. общ. химии. -2007. -77, № 6. -С. 887—889.
10. Shaak R.E., Mallouk T.E. // Chem. Mater. -2002. -14, № 4. -P. 1455—1471.

11. Liu Y., Lu Y., Xu M., Zhoun L. // J. Amer. Ceram. Soc. -2007. -90, № 6. -P. 1774—1779.
12. Hungrna T., Hungrna A-B., Castro A. // J. Sol. St. Chem. -2004. -177, № 4-5. -P. 1559—1566.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 24.10.2007

УДК 543.272.2

И.П. Матушко, В.К. Яцимирский, Н.П. Максимович, Е.В. Ищенко, А.П. Рипко, Н.М. Деркаченко

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОМОТИРОВАННЫХ 3d-МЕТАЛЛАМИ СЕНСОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ SnO_2 В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Изучена каталитическая активность сенсорных материалов на базе диоксида олова с добавками кобальта, никеля, железа или меди в реакции окисления монооксида углерода. Показано, что степень превращения CO проходит через максимум при увеличении количества каждой из добавок. Полученные результаты объясняются влиянием на катализ границы раздела фаз между диоксидом олова и нанесенной добавкой.

Монооксид углерода является токсичным газом. Для контроля его содержания в окружающем воздухе широкое распространение получили адсорбционно-полупроводниковые сенсоры, основным газочувствительным материалом которых является SnO_2 с примесями различных катализаторов [1, 2]. Газовые сенсоры работают при высоких температурах (573—673 К) [3]. Их чувствительность во многом определяется процессами, протекающими на поверхности газочувствительного слоя, и, в частности, каталитическим окислением анализируемого газа [4, 5].

Цель данной работы — исследование каталитических свойств в реакции окисления CO сенсорных полупроводниковых материалов на основе диоксида олова с добавками 3d-металлов (кобальта, железа, никеля, меди).

Сенсорные материалы готовили соосаждением гидроксидов олова и сурьмы с последующим высушиванием при 363 К и спеканием осадка на воздухе при 973 К. Полученный порошок полупроводникового материала пропитывали затем растворами хлоридов кобальта, железа, никеля или меди разных концентраций ($1.6 \cdot 10^{-2}$ — $6 \cdot 10^{-2}$ моль/л для Co и Fe, $0.025 \cdot 10^{-2}$ — $0.4 \cdot 10^{-2}$ моль/л для Ni и $0.2 \cdot 10^{-2}$ — $1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л для Cu) и спекали при 863 К на воздухе. Катализаторы на основе полученных сенсорных материалов готовили таблетированием с последующим измельчением на гранулы размером 0.25—0.5 мм. Содержание переходного металла в образцах определяли мето-

дом атомно-абсорбционной спектроскопии. Величину удельной поверхности образцов ($S_{\text{уд}}$) определяли методом тепловой десорбции аргона. Рентгенофазовый анализ показал наличие только фазы SnO_2 . Остальные вещества, которые находятся в образцах в весьма малых количествах, рентгенофазовым анализом не обнаруживаются.

Состояние элементов и их содержание в поверхностном слое сенсорного материала определяли методом рентгенофотозлектронной спектроскопии (спектрофотометр Kratos-800 XPS с излучением AlK_{α} , $h\nu = 1486.6$ эВ). Данные приведены в табл. 1. Установлено, что Sn, Sb, Fe, Co, Ni и Cu находятся в максимальных степенях окисления, что естественно после прокаливания образцов на воздухе при высоких температурах в процессе приготовления. Содержание кислорода, входящего в состав кристаллической решетки оксидов, можно оценить через соответствующие соединения — SnO_2 , Sb_2O_5 , Co_2O_3 , NiO , Fe_2O_3 , CuO . Результат приведен в табл. 1 в скобках. Видно, что содержание кислорода в поверхностном слое образцов больше, чем это дает оценка для кислорода решетки в объеме.

Каталитическую активность образцов измеряли на установке проточного типа при атмосферном давлении при концентрации монооксида углерода 0.1 % об. Анализ CO проводили хроматографическим методом (хроматограф GC-14B, Shimadzu). Навеска каждого из катализаторов была равна 0.25 г, скорость потока реакционной смеси составляла 0.03 л/мин. Мерой каталитической

© И.П. Матушко, В.К. Яцимирский, Н.П. Максимович, Е.В. Ищенко, А.П. Рипко, Н.М. Деркаченко, 2008

Т а б л и ц а 1

Энергии связи остовных электронов и содержание элементов в поверхностном слое сенсорных материалов по данным РФЭС

Образец	Элемент (орбиталь)	$E_{\text{св}}$, эВ	Содержание элемента в поверхностном слое, % мол.
SnO_2	Sn (3d)	487.0	28.4
	O (1s)	531.0	71.5 (57.1)
	Sb (3d)	529.6	0.1
$\text{SnO}_2 + 0.111$ % мас. Co	Sn (3d)	487.0	28.3
	O (1s)	531.1	69.7 (58.7)
	Sb (3d)	530.6	0.1
$\text{SnO}_2 + 0.313$ % мас. Fe	Co (2p)	781.8	1.9
	Sn (3d)	487.0	29.8
	O (1s)	531.0	69.9 (60.1)
$\text{SnO}_2 + 0.044$ % мас. Ni	Sb (3d)	531.2	0.1
	Fe (2p)	711.5	0.2
	Sn (3d)	487.1	25.3
$\text{SnO}_2 + 0.039$ % мас. Cu	O (1s)	531.2	74.0 (52.5)
	Sb (3d)	531.0	0.2
	Ni (2p)	857.0	0.5
$\text{SnO}_2 + 0.039$ % мас. Cu	Sn (3d)	487.2	30.5
	O (1s)	531.1	68.1 (62.3)
	Sb (3d)	529.6	0.1
$\text{SnO}_2 + 0.039$ % мас. Cu	Cu (2p)	954.6	1.3

активности служила степень превращения CO при данной температуре. На рис. 1 приведены данные зависимости степени превращения CO от содержания добавок 3d-металлов в образцах при 523 К. Видно, что зависимость степени превращения монооксида углерода от содержания каждой из введенных добавок проходит через максимум. Аналогичные зависимости наблюдались для исследованных катализаторов и при других температурах катализа в диапазоне 503—598 К.

Исследование чувствительности к монооксиду углерода сенсоров, полученных на основе изучаемых сенсорных материалов, показало, что чувствительность данных сенсоров проходит через максимум при изменении содержания каждого из введенных 3d-металлов. Сопоставление чувствительности сенсоров и каталитической активности сенсорных материалов показывает, что положение максимума чувствительности соответствует максимуму каталитической активности.

Поскольку сенсор реагирует на кислород, удаленный из матрицы (SnO_2), то решающую роль в чувствительности сенсоров и в каталитической

активности соответствующих сенсорных материалов должна играть граница раздела фаз между матрицей диоксида олова и частицами нанесенных оксидов переходных металлов. Именно эта граница является наиболее энергетически выгодным местом для хемосорбции кислорода, который вступает в реакцию с CO на поверхности сенсорного материала. Примеры повышенной каталитической активности на границе раздела фаз, а также ребер монокристалла приведены в монографии [6]. Характерно, что такие же экстремальные зависимости наблюдались и для параметров, характеризующих наличие в образцах хемосорбированного кислорода. Можно предположить, что при введении добавок 3d-металла увеличение длины границы раздела фаз вызывает увеличение количества реакционноспособного кислорода и за счет этого возрастает как активность катализаторов, так и чувствительность соответствующих сенсоров. Отметим также, что наличие границы раздела фаз, содержащей много дефектов, облегчает диффузию кислорода.

При увеличении содержания добавки возможна агрегация ее зерен, что уменьшает длину границы, приводит к уменьшению количества реакционноспособного кислорода и, соответственно, к снижению активности катализаторов и чувствительности сенсоров, что и наблюдается в эксперименте.

Факт влияния количества добавок на размеры зерен и, соответственно, на длину границ между ними и зернами SnO_2 был установлен нами на примере образцов с добавками оксидов кобальта при исследовании их микроструктуры (сканирующий электронный микроскоп Superprobe 733, Япония). Было установлено, что сенсорный материал без добавок Co состоял из зерен двух типов: размером 25—30 мкм (большие зерна) и 1—5 мкм (малые зерна). При добавлении Co (0.086 %

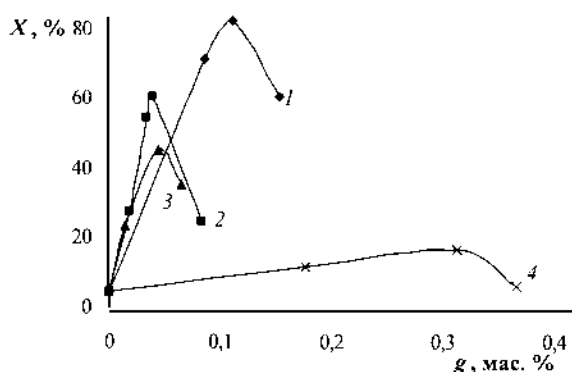


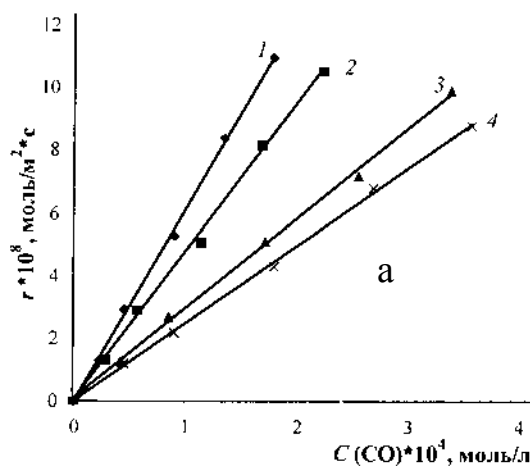
Рис. 1. Зависимость степени превращения (X, %) CO на сенсорных материалах при температуре 523 К от содержания (% мас.) в них Co (1), Cu (2), Ni (3) и Fe (4).

мас.) количество больших зерен уменьшалось, а количество малых — увеличивалось. При дальнейшем добавлении Со в количестве 0.111 % мас. размер самых крупных зерен не превышал 10—15 мкм и их количество по отношению к количеству зерен с диаметром $\leq 1\text{--}5$ мкм значительно уменьшалось. Наконец, при значительном увеличении количества кобальта (≤ 0.225 % мас.) происходило увеличение диаметра крупных зерен и их количества по отношению к зернам малого диаметра.

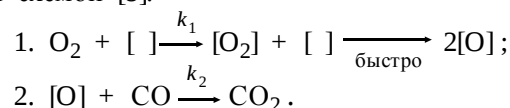
Кинетику реакции окисления монооксида углерода на сенсорных материалах исследовали в безградиентном реакторе проточного типа [7]. Концентрацию СО изменяли от $1.1 \cdot 10^{-4}$ до $8.9 \cdot 10^{-4}$ моль/л при постоянной концентрации кислорода $8.9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а концентрацию кислорода варьировали в диапазоне $0.9\text{--}8.9 \cdot 10^{-3}$ моль/л при постоянной концентрации СО $4.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Экспериментальные данные по кинетике окисления СО на исследуемых материалах показали, что для всех изученных температур зависимость скорости реакции окисления СО от концентрации монооксида углерода в реакционной смеси имеет вид прямых, проходящих через начало координат, то есть порядок реакции по СО равен единице (рис. 2, а). Независимость скорости окисления СО от концентрации O_2 в реакционной смеси свидетельствует о нулевом порядке реакции по кислороду (рис. 2, б).

В соответствии с этим экспериментальное уравнение скорости реакции имеет вид:

$$r = kC_{CO}^1. \quad (1)$$



Механизм реакции окисления монооксида углерода может быть описан следующей кинетической схемой [8]:



В соответствии с этой схемой скорость реакции описывается следующим уравнением:

$$r = \frac{k_1 k_2 C_{O_2} C_{CO}}{k_1 C_{O_2} + \nu k_2 C_{CO}}. \quad (2)$$

При $k_2 C_{CO} \ll k_1 C_{O_2}$ (избыток кислорода и большие значения k_1 по сравнению с k_2) уравнение (2) переходит в эмпирическое уравнение (1).

Из полученных кинетических данных можно сделать вывод, что в наших условиях скорость реакции определяется взаимодействием монооксида углерода из газовой фазы с кислородом поверхностного слоя сенсорного материала. Соответствующие кинетические параметры приведены в табл. 2. Сравнение значений энергий активации реакции окисления СО на сенсорных материалах с добавками 3d-металлов показывает, что для образца с добавками кобальта она существенно меньше, чем для образца с добавками железа, который малоактивен в катализе и имеет меньшую чувствительность к СО. Энтропия активации (ΔS^*) лимитирующей стадии (2) при условии, что активный комплекс локализован на активном центре, равна взятой с обратным знаком энтропии газообразного монооксида углерода $S^0(CO)$ при

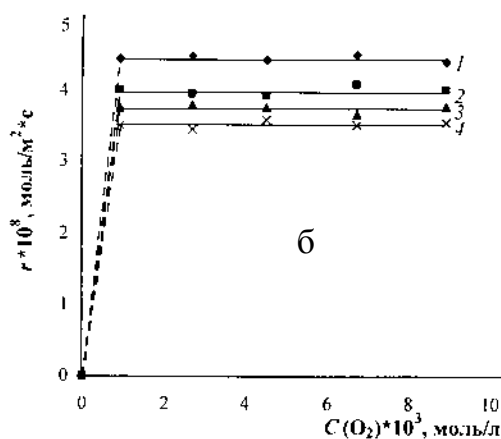


Рис. 2. Зависимость скорости окисления (r) СО на сенсорных материалах с добавками Со (1), Cu (2), Ni (3) или Fe (4) при 573 К от: а — концентрации СО в реакционной смеси при постоянной концентрации O_2 ($8.9 \cdot 10^{-3}$ моль/л); б — концентрации O_2 в реакционной смеси при постоянной концентрации СО ($4.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л): 1 — 0.111 % мас. Со; 2 — 0.039 % мас. Cu; 3 — 0.044 % мас. Ni; 4 — 0.313 % мас. Fe.

Т а б л и ц а 2

Значения констант скоростей реакции окисления СО, энергии активации (E_a) и число активных центров (N)

Образец	T , К	$k \cdot 10^4$, л/с·м ²	E_a , кДж/моль	$N \cdot 10^{-15}$
SnO ₂ + 0.111 % мас. Co	523	9.8 ± 0.1	38 ± 1	4.0
	548	14.1 ± 0.2		4.3
	598	29.5 ± 0.1		5.6
SnO ₂ + 0.039 % мас. Cu	523	7.2 ± 0.1	42 ± 1	7.4
	548	11 ± 0.3		8.2
	598	24.9 ± 0.3		10.6
SnO ₂ + 0.044 % мас. Ni	523	5 ± 0.1	46 ± 1	12.9
	548	8.5 ± 0.1		15.1
	598	19.5 ± 0.3		18.5
SnO ₂ + 0.313 % мас. Fe	523	3.4 ± 0.1	53 ± 2	43.8
	548	7.2 ± 0.2		59.6
	598	18.3 ± 0.3		71.1

заданной температуре. Отметим, что это — минимальное значение энтропии активации. При деловализации активного комплекса ΔS^* возрастает. Используя значение $\Delta S^*_{\min} \cong -S^0(\text{CO})$, можно оценить максимально возможное число активных центров (N) на единицу поверхности катализатора. С использованием приведенных в табл. 2 значений констант скорости получаем для верхнего предела $N \cong 10^{15} - 10^{16} \text{ м}^{-2}$. Отметим, что если работает вся поверхность катализатора, то $N \cong 10^{19} \text{ м}^{-2}$, что на 3–4 порядка превышает полученное нами значение. Таким образом, в наших материалах каталитически активна лишь небольшая часть поверхности катализатора, что хорошо согласуется с предложенной выше концепцией о том, что основную роль в катализе окисления монооксида углерода и в чувствительности сенсоров играют границы раздела фаз между SnO₂ и нанесенной добавкой, на долю которых приходится относительно небольшая часть поверхностных атомов.

Роль добавок 3d-металлов не сводится только к созданию дефектной границы раздела фаз между SnO₂ и нанесенными частицами. Наличие частично заполненных d -орбиталей у атомов переходных металлов дает возможность им активировать молекулы СО, что ускоряет лимитирующую стадию (2). Отметим, что координационные возможности d -металлов возрастают при их расположении в дефектной границе раздела фаз по сравнению с идеальной решеткой.

Исследование образцов после катализа методом термопрограммированной десорбции с масс-спектрометрической регистрацией десорбирующихся частиц показало, что по хемосорбированному кислороду поверхность катализаторов неоднородна, десорбция кислорода наблюдается в широком интервале температур с падением интенсивности в интервале 573–1073 К.

Среди десорбирующихся частиц СО не обнаружен, а регистрируется только СО₂, который образуется вследствие реакции СО с хемосорбированным кислородом. При этом интенсивность пика СО₂ для промотированных 3d-металлами образцов SnO₂ намного выше, чем для малоактивного катализатора на основе SnO₂ без добавки.

РЕЗЮМЕ. Вивчено каталітичну активність сенсорних матеріалів на основі діоксиду олова з добавками кобальту, нікелю, заліза або міді в реакції окиснення карбон монооксиду. Показано, що ступінь перетворення СО проходить через максимум при збільшенні кількості кожної з добавок. Отримані результати пояснюються впливом на каталіз меж розділу фаз між діоксидом олова і нанесеною добавкою.

SUMMARY. Catalytic activity in CO oxidation of SnO₂-based sensor materials doped with Co, Ni, Fe or Cu was investigated. It was shown that the rate of CO conversion passed through the maximum with increasing of the concentration of each doped elements. The results were explained taking into account the influence on catalysis of interfaces between SnO₂ and oxides of 3d-elements.

1. Haeng Y.J., Man C.G. // Sensors and Actuators B. -2001. -75. -P. 56—64.
2. Gaidi M., Chenevier B., Labeau M. // Ibid. -2000. -60. -P. 43—48.
3. Isaienko O., Maksymovych N., Yatsimirsky V. // Ibid. -2005. -108. -P. 134—142.
4. Vorotyntsev V., Maksimovich N., Yemina L. et al. // Ibid. -1996. -35—36. -P. 333—337.
5. Яцимирский В.К., Максимович Н.П., Болдырева О.Ю. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2005. -41, вып. 5. -С. 302—306.
6. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. -М.: Академкнига, 2004.
7. Корнейчук Г.П., Остапук В.А., Болдырева Н.А. // Катализ и катализаторы. -1984. -Вып. 22. -С. 77—79.
8. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. -Киев: Наук. думка, 1977.

УДК 541.138.3

Ю.К. Пирский, В.С. Кублановский, В.Н. Кокозей, Д.В. Шевченко

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА КАТАЛИЗАТОРАХ — ПРОДУКТАХ ПИРОЛИЗА ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ Cu/Mn *

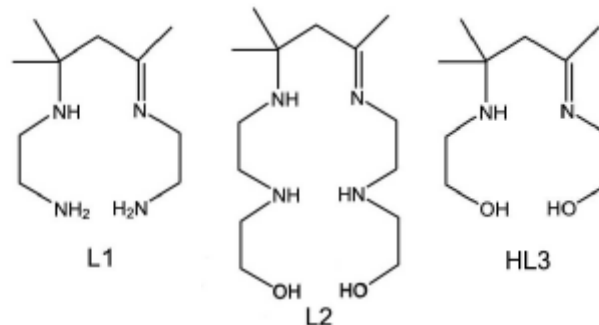
Синтезированы электрокатализаторы восстановления кислорода на основе активированного угля СИТ-1, промотированного продуктами пиролиза гетеробиметаллических комплексов $\text{Cu}(\text{L}1)\text{MnCl}_4$ (I), $\text{Cu}(\text{L}2)\text{MnCl}_4$ (II), $\text{Cu}(\text{L}3)\text{MnCl}_3$ (III) ($\text{L}1$ = 4,6,6-триметил-1,9-диамино-3,7-дiazанона-3-ен; $\text{L}2$ = 1,15-дигидрокси-7,9,9-триметил-3,6,10,13-тетраазапентадека-6-ен; $\text{L}3$ = 1-гидрокси-9-окси-4,6,6-триметил-3,7-дiazанона-3-ен). Определены оптимальные условия синтеза катализаторов, влияющие на эффективность электровосстановления кислорода, и установлен ряд активности катализаторов в зависимости от типа лиганда.

Гетерометаллические комплексы [1—3] как прекурсоры электрокатализаторов восстановления кислорода могут образовывать более активные катализаторы, по сравнению с монометаллическими, поэтому возрастает интерес к их получению и исследованию [4]. Хорошо известны катализаторы на основе монометаллических комплексов *d*-металлов с фталоцианинами, порфиринами и некоторыми другими азотсодержащими лигандами [5]. Наиболее перспективными комплексами для получения катализаторов можно считать координационные соединения, в которых центральный атом окружен атомами кислорода или азота [6].

Обычно катализаторы электровосстановления кислорода получают адсорбцией комплекса на поверхности носителя с последующей термообработкой в инертной атмосфере [7]. В таких условиях комплексы, содержащие лиганды, координированные через атомы кислорода, образуют на поверхности углеродного носителя активные центры в виде оксидов металлов [1], стехиометрически приближающиеся к составу шпинелей, которые в отличие от обычных шпинелей [8] более активны, так как пиролиз на поверхности носителя приводит к образованию наноразмерных структур. Комплексы, содержащие лиганды, координированные к центральному атому через атомы азота, позволяют имитировать пирополимеры, полученные на основе N_4 -комплексов [6], и по электроактивности приближаются к ним, однако будут более дешевыми в производстве по сравнению с известными порфириновыми и фталоцианиновыми комплексами

d-металлов или платины. При этом применение гетеробиметаллических комплексов открывает большие возможности поиска оптимального сочетания металлов для замены дорогостоящих благородных металлов.

В продолжение работ по исследованию гетерометаллических соединений как прекурсоров электрокатализаторов восстановления кислорода мы изучили Cu/Mn-комплексы $\text{Cu}(\text{L}1)\text{MnCl}_4$ (I), $\text{Cu}(\text{L}2)\text{MnCl}_4$ (II) и $\text{Cu}(\text{L}3)\text{MnCl}_3$ (III) ($\text{L}1$ = 4,6,6-триметил-1,9-диамино-3,7-дiazанона-3-ен; $\text{L}2$ = 1,15-дигидрокси-7,9,9-триметил-3,6,10,13-тетраазапентадека-6-ен; $\text{L}3$ = 1-гидрокси-9-окси-4,6,6-триметил-3,7-дiazанона-3-ен), полученные прямым температурным синтезом [9].



Для получения электрокатализаторов исследуемые комплексы растворяли в диметилформамиде и адсорбировали на высокопористый уголь СИТ-1 дисперсностью менее 50 мкм и удельной поверхностью $850 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (измеренные по БЭТ) в расчете на 10 %-е содержание меди. После высу-

* Работа выполнена при частичной поддержке ГФФИ Украины (проект № 14.3/005).

шивания на воздухе в течение 24 ч проводили термообработку углеродных материалов с нанесенными комплексными соединениями при различных температурах (в интервале 200—800 °C) в атмосфере аргона. Для этого навеску угля СИТ-1 с адсорбированным комплексом массой 100 мг помещали в трубчатую кварцевую печь, через которую постоянно пропускали аргон, постепенно нагревая до необходимой температуры, и выдерживали в течение одного часа. Термообработке подвергали образцы при фиксированных температурах (200, 400, 600, 800 °C) и затем исследовали их каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода.

Состав продуктов пиролиза комплексов на поверхности углеродного носителя устанавливали с помощью термического анализа и метода термодесорбции с масс-спектроскопическим анализом десорбируемых частиц. Термический анализ в интервале 20—900 °C выполняли в атмосфере аргона на дериватографе системы Паулик–Эрдей Q-1500D МОМ Будапешт (навеска ~140 мг, ТГ=500, скорость нагрева 10 °C·мин⁻¹). В качестве эталонного образца использовали свежепрокаленный Al₂O₃. Разложение комплексов сопровождается сильным экзотермическим эффектом в интервале температур 180—220 °C, поэтому для снятия дериватограмм готовили смеси комплексов с Al₂O₃ в соотношении комплекс : Al₂O₃ = 1:4.

Анализ частиц, десорбируемых в интервале температур 20—800 °C при скорости нагрева 10 °C·мин⁻¹, проводили на масс-спектрометре МХ-1302М (вакуум 10⁻⁶ Па; навеска комплекса 1 мг).

Термодесорбционные масс-спектры для частиц с $m/z = 16, 17, 28$ и 36 приведены на рис. 1. Как показал анализ дериватограмм и масс-спек-

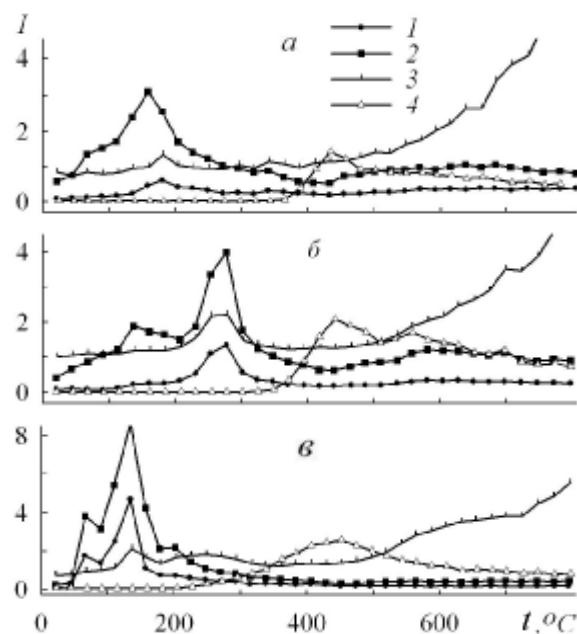


Рис. 1. Термодесорбционные масс-спектры комплексов Cu(L1)MnCl₃ (а), Cu(L2)MnCl₄ (б), Cu(L3)MnCl₄ (в) в вакууме 10⁻⁶ Па и скорости нагрева 10 °C/мин; m/z (отношение массы десорбируемых частиц к заряду): 16 (1), 17 (2), 28 (3), 36 (4); t — температура нагрева, °C; I — интенсивность ионного тока, отн. ед.

тров, процесс термолиза всех комплексов условно можно разделить на три основные стадии (табл. 1).

Пиролиз комплекса I начинается с разложения лиганда с образованием азотсодержащих соединений. В температурном интервале 100—220 °C, по данным термогравиметрического анализа (табл. 1), потери массы составляют 6.5 %. В этом интервале температур в масс-спектре присутствуют пики основных частиц, а также продуктов их распа-

Т а б л и ц а 1

Результаты термогравиметрического и термодесорбционного масс-спектрометрического анализов

Комп-лекс	Стадия	t , °C	Потеря массы, %	Частицы, идентифицированные в масс-спектре десорбированных продуктов термолиза
I	1	100–220	6.5	NH ₂ ⁺ , NH ₃ ⁺ , CH ₂ NH ₂ ⁺ , CNH ₂ ⁺
	2	220–330	14.5	NH ₂ ⁺ , NH ₃ ⁺ , CNH ₂ ⁺ , C ₂ H ₄ ⁺ , CH ₂ NH ₂ ⁺ , C ₂ H ₄ NH ₂ ⁺ , C ₂ H ₃ ⁺ , C ₂ H ₄ NH ₄ ⁺
	3	330–900	32.2	NH ₂ ⁺ , NH ₃ ⁺ , CNH ₂ ⁺ , C ₂ H ₄ ⁺ , HCl ⁺ , CH ₂ NH ₂ ⁺ , C ₂ H ₄ NH ₂ ⁺ , C ₂ H ₃ ⁺ , C ₂ H ₄ NH ₄ ⁺
II	1	70–180	6.2	O ⁺ , OH ⁺ , H ₂ O ⁺
	2	180–250	5.0	NH ₂ ⁺ , NH ₃ ⁺ , CNH ₂ ⁺ , CNH ₂ ⁺ , C ₂ H ₄ ⁺ , CH ₂ N ⁺ , C ₂ H ₃ ⁺
	3	250–900	50.5	NH ₂ ⁺ , NH ₃ ⁺ , CNH ₂ ⁺ , C ₂ H ₄ ⁺ , HCl ⁺ , CH ₂ NH ₂ ⁺ , C ₂ H ₄ NH ₂ ⁺ , C ₂ H ₃ ⁺ , C ₂ H ₄ NH ₄ ⁺
III	1	80–200	19.8	NH ₂ ⁺ , NH ₃ ⁺ , O ⁺ , OH ⁺ , H ₂ O ⁺ , CH ₂ NH ₂ ⁺ , CH ₂ NH ⁺ , C ₂ H ₄ ⁺ , C ₂ H ₄ NH ₂ ⁺
	2	200–350	14.0	NH ₂ ⁺ , NH ₃ ⁺ , CH ₂ NH ₂ ⁺ , CH ₂ NH ⁺ , C ₂ H ₄ ⁺ , C ₂ H ₄ NH ₂ ⁺
	3	350–900	19.3	NH ₂ ⁺ , NH ₃ ⁺ , O ⁺ , CO ⁺ , HCl ⁺ , CH ₂ NH ₂ ⁺ , CH ₂ NH ⁺ , C ₂ H ₄ ⁺ , C ₂ H ₄ NH ₂ ⁺

да: CNH_2^+ ($m/z = 28$), CH_2NH_2^+ (30), NH_2^+ (16), NH_3^+ (17). На второй стадии разложения комплекса I (220—330 °C) продолжается разложение лиганда L1, при этом потеря массы составляет 14.5 %, а в масс-спектрах, кроме вышеуказанных, регистрируются пики более тяжелых частиц ($\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2^+$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_4^+$), а также продукты их распада. На третьей стадии (330—900 °C, потеря массы 32.2 %) начинается разложение комплексного аниона $[\text{MnCl}_4]^{2-}$. В масс-спектре, кроме вышеперечисленных частиц, появляется пик HCl^+ (табл. 1). Однако при температуре 900 °C разложение комплекса не заканчивается. Масса образовавшегося остатка составляет 46.8 % (вычислено 46.7 %) от исходной и, вероятно, представляет собой смесь MnCl_2 с продуктами неполного разложения комплекса I, содержащими медь, азот и углерод.

Термическое разложение комплекса II в температурном интервале 70—180 °C начинается с отщепления воды, что соответствует потере массы 6.2 %. При этих температурах в масс-спектрах можно идентифицировать частицу H_2O^+ , а также продукты ее распада (O^+ и OH^+). Дальнейшее разложение комплекса II протекает подобно комплексу I. Так, в масс-спектрах продуктов пиролиза второй стадии (180—250 °C, потеря массы 5.0 %) также присутствуют пики азотсодержащих частиц и продуктов их распада (табл. 1). Третья стадия (250—900 °C, потеря массы 50.5 %), как и в случае комплекса I, характеризуется потерей хлора и появлением в масс-спектрах пиков частиц HCl^+ . Продукт пиролиза, полученный при температуре 900 °C, вероятно, также представляет собой смесь MnCl_2 с продуктами неполного разложения комплекса II, содержащими медь, азот и углерод.

На первой стадии термолиза комплекса III (80—200 °C, потеря массы 19.8 %) наблюдается отщепление воды и разложение лиганда L3 с образованием азотсодержащих соединений (табл. 1). На второй стадии (200—350 °C, потеря массы 14.0 %) разложение лиганда продолжается, а третья стадия (350—900 °C, потеря массы 19.3 %), как и в случае комплексов I и II, характеризуется удалением хлора в виде HCl . Однако в отличие от предыдущих комплексов комплекс III при температуре 900 °C разлагается практически полностью с образованием смеси MnCl_2 и оксида меди (I), который образуется из CuO при 800 °C. Масса полученного остатка составляет 46.9 % (вычислено 46.3 %) от исходной массы комплекса III.

Полученные катализаторы исследовали при

температуре 20 °C методом "плавающего" газодиффузионного электрода [10] в реакции электрохимического восстановления кислорода в трехэлектродной электрохимической ячейке с 1 М раствором КОН и разделенными катодным и анодным пространствами. "Плавающий" газодиффузионный электрод представлял собой таблетку из гидрофобизированной ацетиленовой сажи, содержащую 30 % мас. политетрафторэтилена весом 300 мг, удельной плотностью 0.95 г·см⁻³, диаметром 10 мм и толщиной 2 мм, спрессованную под давлением 50—70 кгс·см⁻², в которую был впрессован никелевый проволоочный токоотвод. На поверхность электрода наносили слой исследуемого электрокатализатора с размером частиц менее 20 мкм в количестве ~1 мг·см⁻² и подпрессовывали при давлении 50—60 кгс·см⁻². Такое количество катализатора обеспечивало кинетический режим электрохимической реакции [10]. На электропроводной пористой подложке катализатор удерживался за счет сил адгезии. Поляризационные кривые снимали в потенциостатическом режиме на потенциостате ПИ-50-1.1 с шагом 10 мВ, ток регистрировали с помощью миллиамперметра М 2020.

Активность катализатора оценивали по значению наблюдаемого тока восстановления кислорода при потенциале -0.15 В и по наклонам поляризационной кривой $\partial E/\partial \lg j$ (b_1 , b_2). Основные кинетические характеристики электровосстановления кислорода на полученных катализаторах приведены в табл. 2, а зависимости скорости электровосстановления кислорода от температуры синтеза электрокатализатора представлены на рис. 2. Из полученных данных видно, что наибольший

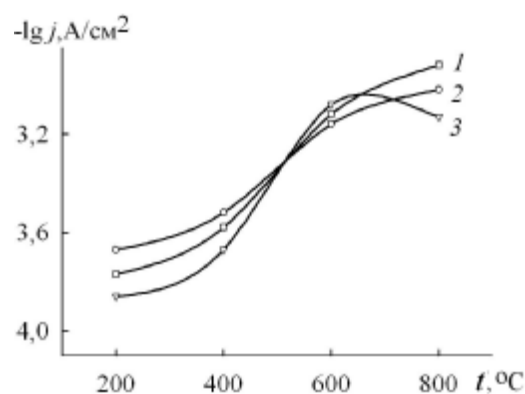


Рис. 2. Зависимости скорости электровосстановления кислорода в 1 М растворе КОН при 20 °C на катализаторах (продуктах пиролиза комплексов Cu/Mn, нанесенных на СИТ-1) от температуры пиролиза при потенциале $E = -0.15$ В. Комплекс: 1 — $\text{Cu}(\text{L}2)\text{MnCl}_4$; 2 — $\text{Cu}(\text{L}1)\text{MnCl}_4$; 3 — $\text{Cu}(\text{L}3)\text{MnCl}_3$.

Т а б л и ц а 2

Кинетические характеристики процесса электрокаталитического восстановления кислорода в 1 М растворе КОН при 20 °С на катализаторах — продуктах пиролиза Cu/Mn комплексов при различных температурах

Катализатор	t, °С	E _{ст} , В	j ₀ , А·см ⁻²	∂E/∂lgj, В	
				b ₁	b ₂
СИТ-1	—	-0.036	1.2·10 ⁻⁹	0.045	0.110
{I + СИТ-1}	200	-0.105	2.8·10 ⁻⁸	0.056	0.125
	400	-0.118	3.5·10 ⁻⁶	0.060	0.115
	600	-0.074	5.6·10 ⁻⁶	0.062	0.121
	800	-0.099	5.9·10 ⁻⁶	0.063	0.118
{II + СИТ-1}	200	-0.137	3.6·10 ⁻⁷	0.053	0.126
	400	-0.126	4.0·10 ⁻⁶	0.057	0.120
	600	-0.101	5.8·10 ⁻⁶	0.060	0.120
	800	-0.086	8.0·10 ⁻⁶	0.062	0.116
{III + СИТ-1}	200	-0.132	3.9·10 ⁻⁸	0.059	0.120
	400	-0.132	4.3·10 ⁻⁷	0.061	0.122
	600	-0.096	5.6·10 ⁻⁷	0.055	0.122
	800	-0.105	5.0·10 ⁻⁷	0.053	0.122

ток восстановления кислорода при -0.15 В имеют электрокатализаторы, полученные при температуре 800 °С из комплекса I и II, причем плотности тока обмена j₀ и углы наклона стационарных поляризационных кривых (b₁, b₂) для них соответственно равны (j₀=5.9·10⁻⁶ А·см⁻², b₁=0.063 В, b₂=0.118 В для I, j₀=8.0·10⁻⁶ А·см⁻², b₁=0.062 В, b₂=0.116 В для комплекса II), а для катализатора, полученного из комплекса III только при 600 °С наблюдались высокие характеристики (j₀=5.6·10⁻⁷ А·см⁻², b₁=0.053 В, b₂=0.122 В).

Известно, что электрокатализаторы, полученные из порфириновых и фталоцианиновых комплексов [5, 12] при температуре около 800 °С, образуют активные центры, химически связанные с углеродным носителем. Таким образом, этот температурный интервал и в нашем случае является оптимальным для синтеза наиболее активных катализаторов из комплексов I и II, которые разлагаются в инертной атмосфере на углеродной поверхности с образованием продуктов пиролиза, связанных с поверхностью углеродного носителя.

Для комплекса III установлено образование наиболее каталитически активных центров при 600 °С, что характерно для кислородсодержащих комплексов [1, 13], которые при этой температуре образуют продукты пиролиза в виде нестехиометрических оксидов. Вероятно, наличие ко-

валентной связи Cu—O в комплексе III способствует образованию оксидных структур на поверхности углеродного носителя, что обеспечивает электрокаталитический эффект восстановления кислорода, в отличие от менее прочной координационной связи Cu—O в комплексе II, которая разрушается уже на первой стадии термолитиза.

Стационарные поляризационные кривые восстановления кислорода для катализаторов, полученных при 800 °С в атмосфере аргона, приведены на рис. 3, из которого видно, что изменение стационарного потенциала электрокатализаторов относительно подложки составляет приблизительно 0.1 В. Сдвиг стационарных поляризационных кривых, по сравнению с СИТ-1, в положительную сторону составил 0.090 В (комплекс I), 0.105 В (комплекс II) и 0.070 В (комплекс III), а углы наклонов ∂E/∂lgj аналогичны углам наклона для активированного угля СИТ-1, что свидетельствует о сходной природе механизма электровосстановления кислорода. Исходя из величин углов наклона, можно предполо-

жить, что электровосстановление кислорода протекает по одноэлектронному механизму с замедленным присоединением первого электрона через стадию образования пероксида водорода, что характерно для активированных углей [14].

Таким образом, наибольшей активностью обладают электрокатализаторы, полученные в результате термодеструкции гетеробиметалличес-

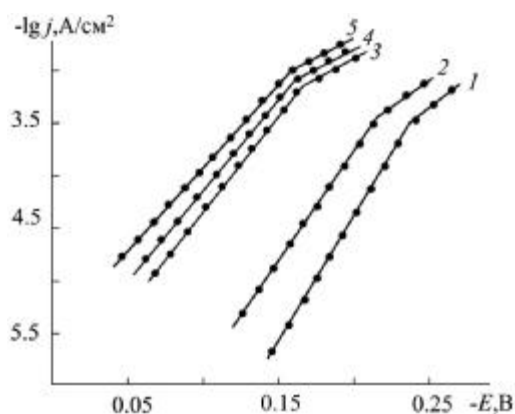


Рис. 3. Потенциостатические поляризационные кривые электровосстановления кислорода, измеренные в 1 М растворе КОН при 20 °С, на подложке из гидрофобизированной сажи (1), СИТ-1 (2) и для электрокатализаторов, полученных при температуре 800 °С: Cu(L3)MnCl₃ (3), Cu(L1)MnCl₄ (4), Cu(L2)MnCl₄ (5).

ких комплексов $\text{Cu}(\text{L}2)\text{MnCl}_4$ и $\text{Cu}(\text{L}1)\text{MnCl}_4$ при температуре 800 °С в атмосфере аргона, а для комплекса $\text{Cu}(\text{L}3)\text{MnCl}_3$ — при 600 °С. Электрокатализаторы, приготовленные из комплексов I и II, в отличие от катализаторов, полученных из комплекса III, образуют активные центры, в которых фрагменты металл—азот связаны с поверхностью углерода, вероятно, таким же образом, как и в случае пирополимеров, полученных из N_4 -комплексов [5]. Электрокатализаторы, синтезированные при 600 °С из комплекса III, содержат металлорганические остатки от разложения комплекса и CuO , что, вероятно, и обеспечивает им активность в реакции электровосстановления кислорода.

Каталитическая активность приготовленных катализаторов восстановления кислорода уменьшается в ряду комплексов: $\text{Cu}(\text{L}2)\text{MnCl}_4 > \text{Cu}(\text{L}1)\text{MnCl}_4 > \text{Cu}(\text{L}3)\text{MnCl}_3$.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано електрокатализатори відновлення кисню на основі активованого вугілля CIT-1, промотованого продуктами піролізу гетеробіметалічних комплексів $\text{Cu}(\text{L}1)\text{MnCl}_4$ (I), $\text{Cu}(\text{L}2)\text{MnCl}_4$ (II), $\text{Cu}(\text{L}3)\text{MnCl}_3$ (III) ($\text{L}1 = 4,6,6$ -триметил-1,9-діаміно-3,7-діазанона-3-ен; $\text{L}2 = 1,15$ -дигідроксі-7,9,9-триметил-3,6,10,13-тетраазапентадека-6-ен; $\text{L}3 = 1$ -гідроксі-9-оксі-4,6,6-триметил-3,7-діазанона-3-ен). Визначено оптимальні умови синтезу катализаторів, що впливають на ефективність електровідновлення кисню, і встановлено ряд активності синтезованих електрокатализаторів залежно від типу лігандів комплексів Cu/Mn .

SUMMARY. Oxygen reduction electrocatalysts based on SIT-1 activated carbon, promoted by pyrolysis products of heterobimetallic complexes $\text{Cu}(\text{L}1)\text{MnCl}_4$ (I), $\text{Cu}(\text{L}2)\text{MnCl}_4$ (II), $\text{Cu}(\text{L}3)\text{MnCl}_3$ (III) ($\text{L}1 = 4,6,6$ -trimethyl-1,9-diamino-3,7-diazanon-3-ene; $\text{L}2 = 1,15$ -dihydroxy-7,9,9-trimethyl-3,6,10,13-tetraazapentadeca-6-ene; $\text{L}3 = 1$ -hydroxy-9-oxy-4,6,6-trimethyl-3,7-diazanon-3-ene), have been synthesized. The optimal catalyst synthesis conditions, which affect the efficiency of oxygen electroreduction, have been determined, and the activity sequence of catalysts as a function of the type of Cu/Mn complex ligands has been established.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 27.12.2007

УДК 621.794.42:546.56

В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова, М.А. Добрян, В.В. Даценко

ПОЛУЧЕНИЕ ФУНГИЦИДА ГИДРОКСОХЛОРИДА МЕДИ (II) ИЗ ТРАВИЛЬНЫХ МЕДНО-АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ

Изучены химические и электрохимические процессы получения фунгицида $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ при анодном растворении меди в отработанных травильных медно-аммиачных растворах. Определены условия его образования в ходе химических реакций. Выявлены степени участия в электрохимических реакциях различных

© В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова, М.А. Добрян, В.В. Даценко, 2008

механизмов образования пассивирующих слоев и вклады процессов старения и рекристаллизации. Установлены пути интенсификации процесса получения $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ и изменения его структуры.

Гидроксохлорид меди (II) $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ является соединением, которое обладает фунгицидным действием. Основным способом его получения является химический синтез либо осаждение при сливании кислых и щелочных растворов, содержащих CuCl_2 . Однако помимо данных способов рассматриваемый фунгицид можно получить электрохимическим синтезом с использованием отработанных травильных медно-аммиачных растворов, содержащих компоненты CuCl_2 , NH_4Cl и NH_3 . Данный путь является экономически и экологически выгодным, так как предотвращает сброс высококонцентрированных по меди растворов в промышленный сток. В работе [1] было показано, что на диаграммах $E-\lg[\text{Cl}^-]$ для системы $\text{Cu}-\text{Cl}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ можно выделить несколько областей, соответствующих формированию Cu_2O , CuCl , $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Авторами работы [2] показано, что образование $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ возможно и непосредственно при окислении меди при высоких анодных потенциалах.

С целью изучения возможности протекания электрохимического синтеза $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ изучены стадийности протекания электрохимических и химических реакций в ходе анодного растворения меди, выявлены степени участия в электрохимических реакциях различных механизмов образования пассивирующих слоев и вклады процессов старения и рекристаллизации. Интерпретация экспериментальных данных опиралась на корреляцию между электрохимическими измерениями, данными рентгенографии и электронномикроскопических исследований.

На рис. 1 представлена характерная циклическая вольтамперограмма для меди в растворах $\text{CuCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$ без перемешивания, имеющая три четко выраженных анодных пика тока AI, AII и AIII. Пик AIV в данном случае регистрируется в виде плеча, прилегающего к пику AIII со стороны положительных потенциалов. Пики AI и AII в большинстве случаев хорошо разрешены, они проявляются в довольно узкой области потенциалов.

Катодные пики CI и CII значительно смещены в отрицательную область по сравнению с соответствующими им анодными. Циклические вольтамперограммы имеют следующие особенности:

- при обратном катодном ходе повсеместно наблюдаются высокие анодные токи и пики тока, обозначенные соответственно A_{cIV} , A_{cIII} , A_{cII} и A_{cI} ;

- в начале обратной развертки потенциала в области высоких анодных значений часто наблюдается повышение обратного тока над прямым, так называемая "петля" (рис. 2), которая представляет непосредственно начало пика A_{cIII} или A_{cIV} .

Указанные особенности доказывают, что электрохимическая реакция очень чувствительна к изменениям поверхности металла на межфазной границе, к образованию способных к самопроизвольному растворению в электролите соединений меди (I) и (II). Кроме того, они свидетельствуют об образовании многослойных пленок из соединений меди.

Корреляция представленных результатов с данными рентгенографического анализа, которые приведены в табл. 1, позволяет утверждать, что в пи-

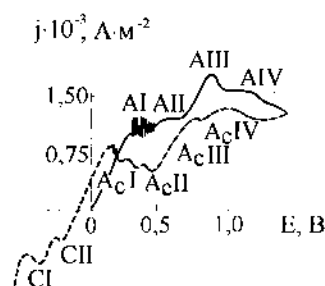


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма для меди в растворе, моль·л⁻¹: CuCl_2 — 0.75; NH_4Cl — 1.0; NaCl — 1.5; NH_3 — 5.0 при $\omega = 0.06 \text{ с}^{-1}$; $\nu = 3.33 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ (скорость сканирования потенциала); $E_c = -0.25 \text{ В}$; $E_a = +1.4 \text{ В}$.

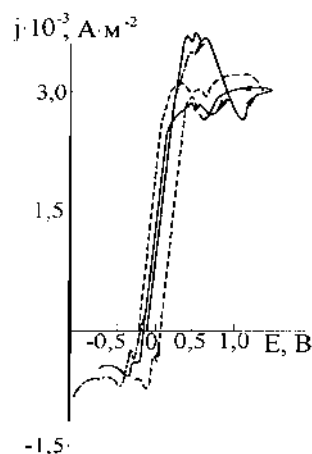


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы для меди в растворе, моль·л⁻¹: CuCl_2 — 0.5; NH_4Cl — 1.0; NH_3 — 5.0 при $\omega = 0.06 \text{ с}^{-1}$; $\nu = 6.66 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$; $E_c = -0.17 \text{ В}$ и различных E_a .

Т а б л и ц а 1

Результаты рентгенофазового анализа поверхностных пленок, образующихся на меди в различных условиях

Образец	E, В	Cu	Cu ₂ O	CuO	Неидентифицированные фазы	Кубическая фаза α=6.03 Å	CuCl	CuCl ₂ ·3Cu(OH) ₂	CuCl ₂ ·2NH ₄ Cl·2H ₂ O
Раствор 0.15 М CuCl ₂ + 5.0 М NH ₃ + 2.7 М NaCl									
1	+0.6	+	+	–	+	–	–	–	–
2	+1.2	–	–	–	+	–	–	+	–
Раствор 0.6 М CuCl ₂ + 5.0 М NH ₃ + 1.8 М NaCl									
3	+0.2	–	–	–	–	+	–	–	–
4	+0.25	+	+	–	–	+	–	–	–
5	+0.35	–	+	–	–	–	+	–	–
6	+0.70	–	–	–	–	+	+	–	–
7	+1.2	–	–	–	–	+	+	+	–
Раствор 1.1 М CuCl ₂ + 5.0 М NH ₃ + 0.8 М NaCl									
8	+0.12	+	+	–	–	–	+	+	–
9	+0.30	+	+	–	+	+	–	+	–
10	+0.75	+	–	+	–	+	+	+	+
Раствор 1.25 М CuCl ₂ + 8.0 М NH ₃ + 0.5 М NaCl									
11	+0.20	+	–	–	–	–	–	–	–
12	+0.40	+	–	–	–	–	–	–	–
13	+0.60	–	–	–	–	+	–	+	–
14	+1.05	–	–	–	–	+	+	+	–
15	+1.20	–	–	–	–	–	–	+	–
Раствор 0.58 М CuCl ₂ + 2.73 М NH ₃ + 2.43 М NH ₄ Cl									
16	+1.72	–	–	+	–	+	–	+	–
Раствор 1.5 М NH ₃ + 1.5 М NaCl									
17	–0.07	–	–	–	+	–	–	–	–
18	+0.30	–	–	+	+	–	+	–	–
19	+0.44	–	–	–	+	+	+	–	–
20	+0.83	+	–	+	–	+	+	+	+

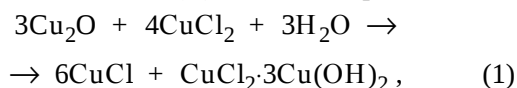
ке AI образуется соединение CuCl, пик AII соответствует началу пассивации Cu₂O. Когда окисление CuCl и Cu₂O становится возможным, на внешней стороне анодного слоя образуется CuCl₂·3Cu(OH)₂. Этому процессу соответствуют пики AIII и AIV.

Образование гидроксохлорида меди (II) характерно и для катодных процессов, которым отвечают пики A_cIV и A_cIII.

Составы большинства растворов, приведенных в табл. 1, соответствуют отработанным травильным медно-аммиачным растворам. Данные рентгенографического анализа образцов, выдержанных при потенциалах, соответствующих первому минимуму, показывают присутствие CuCl в фазовых слоях (табл. 1, образцы 5, 8, 18, 19). Необходимо отметить, что отсутствие в табл. 1 непосредственно самого соединения CuCl в исследуемых образцах при соответствующих потенциалах является следствием окисления CuCl до CuCl₂·

3Cu(OH)₂ в агрессивной среде. Последнее соединение может присутствовать на поверхности меди при самых низких анодных потенциалах, так как при этих же потенциалах образуется CuCl. В аналогичных условиях зарегистрирован и Cu₂O, являющийся, вероятно, в этом случае продуктом химического растворения меди.

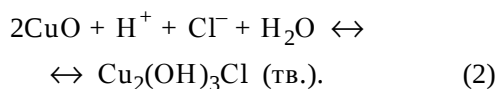
Электрохимическое образование Cu₂O происходит при более высоких потенциалах. Рентгенограммы образцов, выдержанных при потенциалах, близких второму минимуму, показывают наличие закиси меди (табл. 1, образцы 5, 9). Электрохимическая реакция образования Cu₂O протекает как бы внутри слоя CuCl. С образованием Cu₂O связаны определенные осложнения. В присутствии ионов меди (II) возможна реакция:



в результате которой увеличивается содержание

CuCl и появляется гидроксохлорид меди (II) в виде объемной пленки сине-зеленого цвета. Такой фазовый слой был зарегистрирован рентгенографически при довольно низких анодных потенциалах (табл. 1, образцы 9, 13), соответствующих протеканию электрохимической реакции образования Cu_2O при заданной концентрации компонентов. При повышении концентрации CuCl_2 возможно полное реагирование Cu_2O по реакции (1).

Природа третьего минимума тока связана с образованием соединений меди (II). В зависимости от условий формируются: $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (табл. 1, образцы 2, 7, 10, 14–16), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (образцы 10, 20), CuO (образцы 10, 16, 20) либо двухслойные пленки из этих соединений. Одной из причин отсутствия CuO в рентгенограммах может быть реакция образования $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$:



Кроме того, на некоторых рентгенограммах были зафиксированы линии высокодисперсной меди, чаще всего образующейся в близкой по потенциалам области формирования Cu_2O (табл. 1, образцы 1, 12, 20). Причин ее возникновения может быть несколько. Во-первых, в подобных системах протекает реакция:



Анализ данных показал, что подобный процесс идет при высоких потенциалах, позволяющих предварительно сформироваться слою CuO (табл. 1, образец 20). Во-вторых, существует определенная вероятность восстановления Cu_2O при малых анодных потенциалах по “островковому” механизму, что типично для пассивных пленок с медленным ионным переносом. Необходимый массоперенос ионов осуществляется в местах с повышенной локальной напряженностью поля, в разрывах сплошности пленки. В-третьих, могут протекать реакции диспропорционирования соединений меди (I).

Электрохимическая природа протекающих стадий подтверждается аналогичным ходом j, E -кривых в отсутствие ионов меди (II) (рис. 3). Однако для более эффективного синтеза гидроксохлорида меди (II) процесс необходимо проводить в присутствии ионов меди (II). Идеальной средой для подобных процессов являются отработанные травильные медно-аммиачные растворы. Помимо электрохимических реакций в данном случае протекают химические реакции образования $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$.

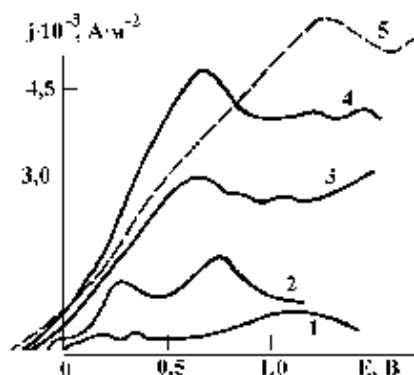


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые для меди в растворах, моль·л⁻¹ 1.5 NaCl с добавками аммиака концентрации: 1 — 0.5; 2 — 1.5; 3 — 3.5; 4 — 5.0; 5 — 8.0; $\omega = 0$ об·с⁻¹.

Влияние величины конечного анодного потенциала на пассивацию меди различными соединениями можно изучить с помощью циклических вольтамперограмм, снятых с использованием треугольной развертки потенциала при постоянной скорости развертки (V) от фиксированного катодного потенциала ($E_c = -0.17$ В) до увеличивающегося значения конечного анодного потенциала (E_a) (рис. 2).

Возрастание E_a до значения, переходящего пороговый потенциал АП, приводит к сдвигу всей катодной кривой в область анодных потенциалов. Более очевиден вклад тока в положительную часть пиков CI и CII. Наблюдаемые в этом случае три анодных пика при катодном ходе свидетельствуют о начале образования пассивирующего соединения меди (II), хотя еще не завершено формирование соединений меди (I). Иными словами, иницирование анодного процесса, протекающего при более положительных потенциалах, не дает возможности полностью завершиться образованию слоев CuCl и Cu_2O . Если катодный ход ускорить, тонкая структура пиков A_{CI} — A_{CII} исчезает.

Если на цикловольтамперограмме присутствуют два пика: CI и CII, то соединение $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ не восстанавливается катодно, так как полностью растворилось за время сканирования потенциала в катодном направлении.

Сдвиг катодных пиков в область отрицательных потенциалов по отношению к анодным и величина гистерезиса связаны с общим количеством поверхностного соединения и омическим сопротивлением пленок. В связи с пассивированием меди многослойной пленкой необходимо отметить, что всякое новое поверхностное соединение препятствует завершению формирования преды-

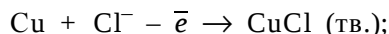
душего соединения. Это отмечается для $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, аналогично и для Cu_2O . Начало анодного осаждения этого соединения не дает возможности пленке CuCl пройти все изменения под действием анодного потенциала, связанные с модифицированием структуры слоя и его активности [4, 5].

Дальнейший сдвиг E_a в анодную область усложняет лишь часть катодного хода с положительным током, практически не внося изменений в характер катодных пиков. j, E -кривые сдвигаются при этом в область отрицательных потенциалов. На кривых наблюдается "петля" анодного тока, рассматриваемая как пик А_сIII. Данное явление регистрируется только после анодного окисления с образованием $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (пик АIII и AIV). Существует несколько мнений о первопричине возникновения подобной "петли" при завершении образования пассивирующего осадка $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. Более подходящей можно считать версию авторов работ [4, 6], что превышение тока вызывается возрастанием площади электрода из-за коррозии меди. В этом случае одной из стадий анодных процессов является массоперенос продуктов реакции в объем раствора через поры пленки. Исследования в работах [4, 6] касались пассивных слоев $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и CuCl . В случае образования $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, таким образом, происходит увеличение площади поверхности осадка и его разрыхление, облегчающее растворение.

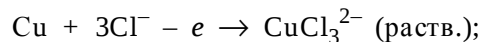
Образующиеся анодные соединения обладают различной реактивностью, наиболее активные из них растворяются при катодном ходе еще в области положительных потенциалов, остальные восстанавливаются катодно. Относительно $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ можно отметить, что данное соединение может образовываться химически и электрохимически: окислением CuCl и Cu_2O и осаждением из раствора при образовании $\text{Cu}(\text{II})$ -ионов (две стадии). Вторая стадия — осаждение из раствора — особенно наглядно видна при повышении концентрации Cu^{2+} -ионов (рис. 1, пик AIV). Анодный потенциал оказывает решающее влияние на структуру образующегося осадка, так как энергетика частиц, образующихся при более высоких E_a , значительно отличается от энергетики частиц, получающихся при низких E_a .

Таким образом, можно просуммировать все наиболее вероятные реакции, протекающие при анодном растворении меди [7—9]:

Область пика AI:



$$E_0 = 0.137 \text{ В [10];} \quad (4)$$

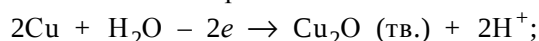


$$E_0 = 0.20 \text{ В [10].} \quad (5)$$

Согласно экспериментальным данным, основная часть слоя CuCl образуется по механизму растворения-осаждения при насыщении приэлектродного пространства растворимыми комплексами CuCl_3^{2-} . Осадок CuCl пористый.

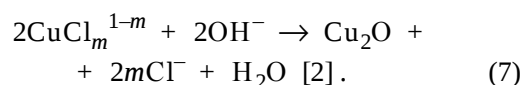
Область пика AII:

В основании пор CuCl



$$E_0 = 0.47 \text{ В [11].} \quad (6)$$

У поверхности CuCl



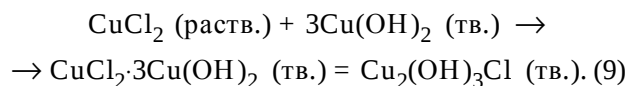
Осадок Cu_2O пористый [12].

Область пиков AIII и AIV:

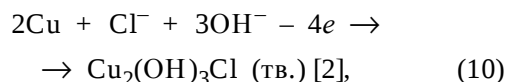
У поверхности Cu_2O протекает реакция трансформации Cu_2O в $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и



При взаимодействии продуктов реакций CuCl_2 и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ у поверхности Cu_2O возможна реакция



Непосредственно при взаимодействии металлической меди в основании пор CuCl и Cu_2O протекает реакция



которая приемлема только для пика AIII.

Осадок $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ рыхлый. Дальнейшая анодная поляризация вызывает образование толстого слоя $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (пик AIII). С внутренними слоями CuCl и Cu_2O при этом происходит следующее: CuCl значительно уплотняется, Cu_2O становится менее пористым. В области пика AIV на внешней поверхности пленки образуются домены из соединений $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ с рыхлой структурой.

Пик AIV повсеместно появляется в концентрированных по CuCl_2 растворах. Усиливается пассивация после формирования $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ в силу того, что становятся достижимыми две структуры этого соединения. Слой $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, по-видимому, является главным препятствием для ионной диффузии: по данным работы [14] напряжен-

ность электрического поля равна $(4-7) \cdot 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$.

Уменьшение концентрации NH_4^+ -ионов (раствор, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$: $0.5\text{CuCl}_2 + 1.0\text{NaCl} + 5.0\text{NH}_3$) приводит к наступлению пассивации при более низких анодных потенциалах, снижению токов поляризационной кривой. Объяснением может служить увеличение концентрации OH^- -ионов в результате сдвига равновесия реакции



вправо при уменьшении $\text{C}_{\text{NH}_4^+}$ и, следовательно, усиление пассивации соединениями Cu_2O и $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. Из этого можно заключить, что для системы $\text{CuCl}_2\text{—NH}_4\text{Cl—NH}_3$ можно подобрать соотношение концентраций компонентов, наиболее благоприятное для фазообразования на поверхности меди, протекающего как по химическому, так и по электрохимическому механизмам.

При вращении медного электрода коренным образом меняется вид циклической вольтамперограммы (рис. 4). В работе [8] показано, что j, E -кривые не имеют пиков тока, что, однако, не является свидетельством активного растворения металла. Наклон кривых, гораздо меньший, чем для протекания активного растворения, свидетельствует о наличии пассивирующей пленки с достаточно плотной структурой. Наклон кривых с ростом скорости вращения (ω) уменьшается (рис. 4). Поскольку в этом случае нельзя предположить утолщения пленки, то, следовательно, речь идет об изменении структуры слоя, при котором происходит его уплотнение. В результате сопротивление пленки возрастает. Чем больше ω , тем в

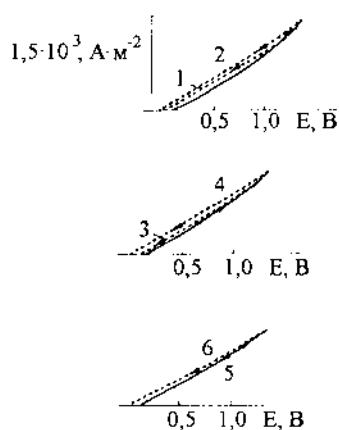


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы для меди в растворе, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$: CuCl_2 — 0.5; NH_4Cl — 1.0; NH_3 — 5.0 при $\nu = 3.33 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$; $E_c = -0.25 \text{ В}$ и различных ω , $\text{об} \cdot \text{с}^{-1}$: 1, 2 — 47; 3, 4 — 60; 5, 6 — 74 и различных E_a , В: 1, 3, 5 — +1.1; 2, 4, 6 — +1.4.

большей мере уплотняются пассивные слои, достигая, однако, определенного предела. Величина тока анодного растворения меди j в растворе, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$: CuCl_2 — 0.5; NH_4Cl — 1.0; NH_3 — 5.0 при $\nu = 3.33 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, $E_a = +1.0 \text{ В}$ при различных ω приведена ниже:

ω , $\text{об} \cdot \text{с}^{-1}$	0	47	60	74
$j \cdot 10^3$, $\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$	3.48	1.1	0.8	0.78

Подобные изменения j с ростом скорости вращения свидетельствует [6] о растворении меди через плотную пленку и значительном вкладе ионного массопереноса через нее.

Постепенное разрыхление осадка $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ приводит к тому, что при низких скоростях вращения (ω) ток обратного хода превышает прямой (рис. 4, кривые 1–4), аналогичное явление наблюдалось для $\omega = 0$. При вращении электрода с $\omega = 74 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$ (кривая 5) рыхлая часть осадка уносится более интенсивно, поэтому вольтамперограмма до $E_a = +1.1 \text{ В}$ полностью обратима, и лишь высокие анодные потенциалы способны разрыхлить поверхность настолько, что наблюдается "петля" тока.

Если ускорить сам процесс анодного растворения путем повышения скорости сканирования потенциала ν , то кривые для разных скоростей вращения сливаются друг с другом и с обратным катодным ходом. Это наблюдается, вероятно, вследствие довольно малой скорости процесса разрыхления, так что разрушение плотной структуры пассивирующего слоя не достигается за короткое время анодного хода потенциала.

Интересно проследить за изменением величины "петли" тока в зависимости от ν . В данном случае под величиной "петли" подразумевается не величина пика АПШ, а непосредственное превышение $j_{\text{обр}}$ над $j_{\text{прям}}$. С ростом ν величина "петли" сначала увеличивается, достигая максимального значения при $\nu = 8.3 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, затем при $\nu = 1.33 \cdot 10^{-2} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ начинается ее уменьшение. При $\nu = 1.66 \cdot 10^{-2} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ "петля" практически исчезает. Причиной появления "петли" тока является разрыхление слоя $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. При малом значении ν этот эффект проявляется слабо из-за саморастворения рыхлой части осадка в растворе электролита за длительное время анодного процесса. При высоких ν для недостаточно сильного проявления этого эффекта имеются две причины: во-первых, не достигается область электрохимической пассивации $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$; во-вторых, там, где эта область достигается, величина "петли" уменьшается из-за гораздо меньшей скорости разрых-

Т а б л и ц а 2

Количество электричества (Q_a) анодного растворения пассивирующих медь осадков, образовавшихся при различных условиях

Опыт	E , В	Условия поляризации	Пассивирующее соединение	$Q_a \cdot 10^{-4}$, $K \cdot m^{-2}$
1	+0.65	Предварительная поляризация в потенциодинамическом режиме	Cu_2O	152.7
2	+0.84	То же	Cu_2O	152.9
3	+1.2	— " —	$CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$	126.1
4	+1.3	— " —	$CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$	133.2
5	+0.65	Предварительная поляризация в потенциостатическом режиме	Cu_2O	126.2
6	+0.84	То же	Cu_2O	133.5
7	+1.2	— " —	$CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$	131.6
8	+1.3	— " —	$CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$	139.5

ления по сравнению со скоростью электрохимического процесса, иными словами, разрыхление не успевает произойти.

Величины количества электричества анодного растворения осадков (Q_a) приведены в табл. 2. Из нее видно, что увеличение E_a при формировании $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ вызывает рост Q_a (опыт 3, 4) в результате облегчения анодного растворения осадка при его разрыхлении.

Иными словами, длительная поляризация в потенциостатическом режиме и повышение анодного потенциала разрушают структуру слоя $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$, разрыхляют его. Разрыхленный продукт обладает большей растворимостью в электролите. Реакция растворения $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ контролируется как кинетикой поверхностных процессов, так и диффузией продуктов растворения от поверхности, а именно: контроль скорости происходит за счет потока частиц меди (II) от поверхности электрода, а не потока молекул NH_3 или Cl^- -ионов к электроду, поскольку во всех экспериментах $C_{x=0} NH_3 \gg C_{x=0} [Cu(OH)_n]^{2-n}$ и $C_{x=0} Cl^- \gg C_{x=0} [Cu(OH)_n]^{2-n}$ ($C_{x=0}$ — концентрация указанного компонента у поверхности электрода). Под частицами меди (II) подразумеваются комплексы $[Cu(H_2O)_4Cl_2]$, $[Cu(H_2O)_3Cl_3]^-$, $[Cu(H_2O)_m(NH_3)_n]^{2+}$ и образующиеся в меньшем количестве $[Cu(H_2O)_3(OH)_3]^-$ и $[Cu(H_2O)_2(OH)_4]^{2-}$.

Таким образом, нами впервые показана возможность электрохимического синтеза гидроксохлорида меди, обладающего фунгицидными

свойствами. Определены условия его образования в ходе химических реакций, при анодном растворении меди и при катодном осаждении из отработанных травильных медно-аммиачных растворов, раскрыты возможности изменения его структуры.

РЕЗЮМЕ. Вивчено хімічні та електрохімічні процеси одержання фунгіциду $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ при анодному розчиненні міді у відпрацьованих травильних мідно-аміачних розчинах. Визначено шляхи інтенсифікації процесу одержання $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ та зміни його структури.

SUMMARY. The chemical and electrochemical processes of fungicide $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ production under copper anodic dissolution in exhausted etching copper-ammonium solutions were investigated. The ways of intensification of $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ production and change of its structure were shown.

1. Введенский А.В., Маршаков И.К. // Защита металлов. -1983. -19, № 2. -С. 282—287.
2. Ермакова Л.Л., Смирнова Е.Н., Набойченко С.С. и др. / Цвет. металлы. -1990. -№ 1. -С. 36—38.
3. Новые проблемы современной электрохимии. -М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
4. Crousier J., Pardessus L., Crousier J.-P. // Electrochim. Acta. -1988. -33, № 8. -Р. 1039—1042.
5. Brossard R.-L. // Can. J. Chem. -1984. -62, № 6. -Р. 1112—1119.
6. Gomez Becerra J., Salvarezza R.C., Arvia A.J. // Electrochim. Acta. -1988. -33, № 5. -Р. 613—621.
7. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. и др. // Электрохимия. -1990. -26, № 2. -С. 165—170.
8. Хоботова Э.Б., Баумер В.Н. // Там же. -1993. -29, № 5. -С. 616—621.
9. Ларин В.И., Добриян М.А., Хоботова Э.Б. // Тез. докл. XIV Укр. конф. по неорг. химии. -Киев, 1996. -С. 242.
10. Справочник по электрохимии / Под. ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.
11. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. -М.; Л.: Химия, 1964. -Т. 3.
12. Shoesmith D.W., Sunder S., Bailey M.G. et al. // J. Electroanal. Chem. -1983. -143, № 1. -Р. 153—165.
13. Macdonald D.D. // J. Electrochem. Soc. -1974. -121, № 5. -Р. 651—656.
14. Cooper R.S., Bartlett J.H. // Ibid. -1958. -105, № 3. -Р. 109—116.

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

Поступила 12.09.2007

Ю.Т. Никифорець, В.В. Нечипорук

ВИНИКНЕННЯ НЕСТІЙКОСТІ СТАЦІОНАРНИХ СТАНІВ
В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ

Розглянута n -компонентна система, на робочому електроді якої протікає l гетерогенних процесів через m проміжних речовин. Для випадків різних режимів електролізу, коли існує один електроактивний компонент, розчин перемішується і встановлюється дифузійний шар постійної товщини L , одержано загальні умови появи нестійкості стаціонарних станів. Показано причини виникнення нестійкості в системах з адсорбцією та в системах з електрохімічним осадженням металів за умов сольової пасивації.

Хоча з термодинаміки досить мало відомо про те, як досягається рівновага і зовсім не відомо, як буде вести себе система, коли її постійно підтримувати далеко від рівноваги, більшість із досліджень поведінки фізико-хімічних систем базувалася на припущенні, що при накладанні на систему постійних зовнішніх сил досягається стаціонарний стан.

Такий підхід рівноважної термодинаміки давав невірну оцінку нерівноважності. Лише останні десятиріччя вивчення поведінки систем, далеких від рівноваги, набули широких масштабів і характеризувались систематичними дослідженнями, які привели до фундаментально нової точки зору. На сьогодні глобальна точка зору на поведінку віддалених від рівноваги нерівноважних систем полягає в тому, що переважають нерівноважності, де нестабільності відкривають шлях множинності стаціонарних станів, часовій і просторовій впорядкованості. Вивчення такої складної поведінки систем дозволяє виявити найбільш ефективні умови і режими проведення технологічних процесів.

Розглянемо n -компонентну систему, в якій один із компонентів приймає участь у l гетерогенних реакціях (хімічних і електрохімічних) за участю m проміжних речовин. Подібна задача для випадку, коли в системі існує один електроактивний компонент, що приймає участь в одній електрохімічній реакції, була розв'язана в роботі [1]. Встановимо загальні умови та механізм нестійкості стаціонарних станів системи і клас електрохімічних систем, в яких ці умови реалізуються. Для того щоб виключити вплив гідродинамічних збурень на поведінку системи, будемо вважати, що біля електрода в результаті вимушеної конвекції утворився нерухомий дифузійний шар. Малі флуктуації концентраційних змінних не приводять до порушення гідродинамічного режиму, що встановився в об'ємі розчину. Припускаємо, що границя розділу електрод—розчин є плоскою і параметри

системи залежать лише від відстані z від електрода.

Зміна концентрації компонентів системи з часом описується наступними рівняннями:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \left[\frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + \frac{z_i F}{RT} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left(c_i \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \right];$$

$$\sum_i z_i c_i = 0, \quad i = 1, \dots, n$$

з граничними умовами:

$$c_i(L) = c_{i0}; \quad \phi(L) = \phi_0; \quad \frac{\partial c_i}{\partial z} + z_i \frac{F}{RT} c_i \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=0} = \frac{v_i}{D_i},$$

де c_i , z_i , D_i — концентрація, зарядове число, коефіцієнт дифузії i -го компонента; L — товщина дифузійного шару; ϕ — електричний потенціал; v_i — значення проекції потоку i -го компоненту на границі дифузійного і дифузного шарів, взятої з протилежним знаком.

У стаціонарному стані маємо:

$$\frac{\partial c_{is}}{\partial z} + \frac{z_i F}{RT} c_{is} \frac{\partial \phi}{\partial z} = \frac{v_{is}}{D_i}; \quad \sum z_i c_{is} = 0.$$

Запишемо лінеаризовану задачу для малих флуктуацій x_i від стаціонарних значень c_{is} :

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = D_i \left[\frac{\partial^2 x_i}{\partial z^2} + \frac{z_i F}{RT} \frac{\partial}{\partial z} \left(x_i \frac{\partial \phi_s}{\partial z} + c_{is} y \right) \right];$$

$$\sum z_i x_i = 0; \quad x_i(L) = \delta \phi(L) = 0;$$

$$\frac{\partial x_i}{\partial z} + \frac{z_i F}{RT} \left(x_i \frac{\partial \phi_s}{\partial z} + c_{is} y \right) \Big|_{z=0} = \frac{\delta v_i}{D_i},$$

де y , δv_i — флуктуація градієнта потенціалу i -го потоку i -го компонента.

Розв'язок наведеної задачі шукаємо у вигляді $x_i = u_i(z) e^{\lambda t}$. При цьому маємо

$$\lambda x_i = D_i \left[\frac{\partial^2 x_i}{\partial z^2} + \frac{z_i F}{RT} \frac{\partial}{\partial z} \left(x_i \frac{\partial \phi_s}{\partial z} + c_{is} y \right) \right]$$

з такими ж граничними умовами. Така модельна схема не розв'язується в загальному вигляді. Тому

розглянемо критичний стан системи, при якому відбувається зміна стійкості, тобто одне з власних значень λ стає рівним нулю. Розв'язуючи об'ємні рівняння з урахуванням граничних умов при $z=0$, знаходимо:

$$\frac{\partial x_i}{\partial z} + \frac{z_i F}{RT} (x_i \frac{\partial \phi_s}{\partial z} + c_{is} y) = \frac{1}{D_i} \sum_k v_i^k \delta w_k = \frac{\delta v_i}{D_i}, \quad (1)$$

$$\sum_i x_i = \left(\sum_i \frac{1}{D_i} \sum_k v_i^k \delta w_k \right) = \sum_i \frac{\delta v_i}{D_i} (z-1).$$

Для такої задачі визначаємо:

$$\sum z_i x_i = 0; \quad x_i(L) = \delta \phi(L) = 0. \quad (2)$$

З іншого боку, помноживши рівняння (1) на c_{is} і враховуючи, що в стаціонарі

$$\frac{z_i F}{RT} c_{is} \frac{\partial \phi_s}{\partial z} = \frac{v_{is}}{D_i} - \frac{\partial c_{is}}{\partial z},$$

одержимо

$$x_i = c_{is} \int_L^z \left[\frac{1}{D_i} \left(\frac{\delta v_i}{c_{is}} - \frac{v_{is} x_i}{c_{is}^2} \right) - \frac{F}{RT} z_i y \right] dz.$$

Сумуючи вирази для x_i і використовуючи рівність (2), маємо

$$\sum_i \frac{\delta v_i}{D_i} (z-L) = \sum_i \frac{c_{is}}{D_i} \int_L^z \left(\frac{\delta v_i}{c_{is}} - \frac{v_{is} x_i}{c_{is}^2} \right) dz. \quad (3)$$

Якщо в системі є тільки один електроактивний компонент (точніше компонент, що приймає участь у процесах на поверхні електрода, то $v_1 \neq 0$, $v_{i \neq 1} = 0$) і з виразу (3), використовуючи умови стаціонарності, знаходимо:

$$x_1 = \frac{\delta v_1}{v_1} \frac{\partial c_{1s}}{\partial z} (z-L) = \frac{\delta v_1}{D_1} \frac{\sum_{j \neq 1} z_j^2 c_{js}}{\sum_i z_i^2 c_{is}} (z-L).$$

Для $z=0$ одержимо:

$$x_1(0) = - \frac{\sum_{j \neq 1} z_j^2 c_{js}}{\sum_i z_i^2 c_{is}} \frac{L \delta v_1}{D_1}. \quad (4)$$

Якщо розглядати систему, де відбувається один сумарний електрохімічний процес, то $V_1 = (v_1 I)/(nF)$ (катодний струм вважаємо позитивним). Використовуючи релаксаційні властивості подвійного шару, умови адсорбційної рівноваги та інші, струм у системі часто вдається представити як функцію двох змінних — концентрації електроактивного компонента в приелектродному просторі і потенціалу електрода $I = I(c_1(0), E)$. Враховуючи, що E і I пов'язані співвідношенням, що визначається властивостями зовнішнього ланцюга $E = E_0 - R_{om} I$, де E_0 — зовнішня прикладена

різниця потенціалів, R_{om} — опір, знаходимо:

$$\delta I = \frac{\frac{\partial I}{\partial c_1(0)}|_s}{1 + R_{om} \frac{\partial I}{\partial E}|_s} x_1(0).$$

Порівнюючи отримане співвідношення із виразом (4), бачимо, що критичні стани реалізуються при умові:

$$\frac{\sum_{j \neq 1} z_j^2 c_{js}(0)}{\sum_i z_i^2 c_{is}(0)} \frac{L}{nFD} \frac{v_1 \frac{\partial I}{\partial c_1(0)}|_s}{1 + R_{om} \frac{\partial I}{\partial E}|_s} x_1(0) = -1.$$

Нестійкий стаціонарний стан виникає в двох випадках. По-перше, коли

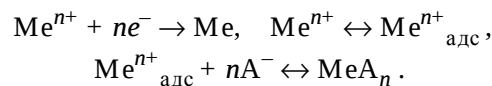
$$v_1 \frac{\partial I}{\partial c_1(0)}|_s > 0, \quad 1 + R_{om} \frac{\partial I}{\partial E}|_s < 0.$$

Для цього необхідна наявність на вольт-амперній кривій падаючої ділянки, $\partial I / \partial E < 0$. Прикладом може бути система із аніона, що електровідновлюється і протийона, якщо концентрацією утвореного аніона можна знехтувати [2]. Крім того, існує велика кількість систем, в яких утворення падаючої ділянки обумовлено появою на електроді плівок. Якщо утворення плівки здійснюється при потенціалах, що близькі до рівноважного, то ступінь покриття електрода може бути виражена як функція від E і математично така система описується наведеними вище рівняннями.

Друга умова виникнення нестійкості має вигляд:

$$v_1 \frac{\partial I}{\partial c_1(0)}|_s < 0, \quad 1 + R_{om} \frac{\partial I}{\partial E}|_{s>0} > 0. \quad (5)$$

Умови нестійкості (5) реалізуються в деяких системах з адсорбцією. Розглянемо процеси електроосадження металів у випадку, коли основна реакція супроводжується утворенням на електродній поверхні сольових або оксидних плівок. Послідовність стадій у такій системі можна описати, наприклад, схемою:



У випадку зворотності другої і третьої стадій концентрація солі на поверхні C_{MeA_n} визначається концентраціями йонів у поверхні електрода за рівнянням:

$$C_{\text{MeA}_n} = k c_1 c_2^n,$$

де k — константа рівноваги; c_1 — концентрація

йонів металу; c_2 — концентрація аніонів.

Використовуючи умову електронейтральності, ступінь покриття електрода сольовою плівкою можемо записати у вигляді:

$$\theta = k \frac{n^n c_1^{n+1}}{\Gamma_\infty}.$$

У такій системі струм залежить від ступеня заповнення електрода, тобто $I = c_1 f(\theta, E)$, або $I = c_1 f(k \frac{n^n c_1^{n+1}}{\Gamma_\infty}, E)$.

Як правило, утворення сольових плівок приводить до гальмування електродного процесу, так

що $\frac{\partial f}{\partial \theta} = \frac{\Gamma_\infty}{kn^n(n+1)} c_1^{-n} \frac{\partial f}{\partial c_1} < 0$. Видно, що в такій

системі $\partial f / \partial c_1 < 0$ і умова (5) виконується. Часто залежність $f(\theta, E)$ представляється у вигляді $f(\theta, E) = \varphi(E) \exp(-s\theta)$, де s — константа. Тоді підставляючи останній вираз в умову (5), маємо:

$$1 - s \frac{kn^n(n+1)}{\Gamma_\infty} c_1^{n+1} < 0.$$

Якщо $f(\theta, E) = \varphi(E)(1-\theta)$, то умова нестійкості приймає вигляд:

$$1 - \frac{kn^n(n+2)}{\Gamma_\infty} c_1^{n+1} < 0.$$

Імовірність виникнення нестійкості збільшується з ростом заряду і концентрації йонів, що розряджаються, параметра s і константи рівноваги.

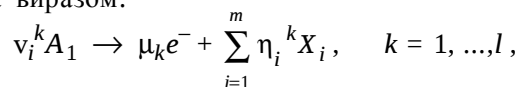
Така схема придатна, наприклад, для описання виникнення нестійкості при електроосажденні кадмію і цинку із ціаністих і сульфатних електролітів, де автоколювання спостерігалися на горизонтальних ділянках поляризаційних кривих [3].

Проведемо аналіз даної системи, коли на поверхні електрода, окрім електрохімічних процесів, протікають інші гетерогенні перетворення з участю проміжних речовин, в чисто потенціостатичних умовах. Тоді $v_i = \sum_{k=1}^l (v_i^k) w_k$ — об'єднаний по-

тік i -го компонента, пов'язаний з гетерогенними процесами на поверхні електрода з урахуванням прийнятого знаку; l — кількість гетерогенних процесів на електроді; w_k — швидкість k -го гетерогенного процесу (хімічного чи електрохімічного); v_i^k — стехіометричний коефіцієнт i -го компонента в k -му процесі, взятий зі знаком “+” для вихідної речовини і “-” — для продуктів реакції.

Загальна схема процесів може бути представ-

лена виразом:



де A_1, X_i — електроактивний йон та i -та проміжна сполука ($i = 1, \dots, m$); η_i^k — стехіометричні коефіцієнти X_i в k -му процесі, взяті із знаком “+” для продуктів реакції і “-” — для вихідних речовин; μ_k — кількість електронів, які утворюються в k -му електрохімічному процесі, причому $\mu_k > 0$ для анодної реакції, $\mu_k < 0$ — для катодної, $\mu_k = 0$ — для неелектрохімічного процесу.

Рівняння кінетики поверхневих реакцій з участю проміжних речовин:

$$\frac{d\theta_j}{dt} = \sum_{k=1}^l \eta_j^k w_k(c_1(0), E, \Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_m),$$

$$j = 1, \dots, m.$$

Лінеаризована система для малих відхилень θ_{i0} від стаціонарних значень Θ_{is} має вигляд:

$$\frac{d\theta_j}{dt} = \sum_{k=1}^l \eta_j^k \left[\sum_{i=1}^m \frac{\partial w_k}{\partial \Theta_i} \Big|_s \theta_i + \frac{\partial w_k}{\partial c_1(0)} \Big|_s x_{10}(0) \right],$$

$$j = 1, \dots, m.$$

Розв'язок наведеної задачі шукаємо у вигляді нормальних мод $\theta_i = \theta_{i0} e^{\lambda t}$. При цьому маємо:

$$\lambda \theta_{i0} = \sum_{k=1}^l \eta_j^k \left[\sum_{i=1}^m \frac{\partial w_k}{\partial \Theta_i} \Big|_s \theta_{i0} + \frac{\partial w_k}{\partial c_1(0)} \Big|_s x_{10}(0) \right], \quad (6)$$

$$i = 1, \dots, m,$$

де $x_{10}(0) = u_1(z=0)$ (див. вище).

В точках дійсної біфуркації ($\lambda=0$) із рівняння (4) отримуємо:

$$x_{10}(0) = - \frac{\sum_{j=1}^m z_j^2 c_{js} \frac{L}{D_1} \sum_{k=1}^l v_1^k \left[\sum_{i=1}^m \frac{\partial w_k}{\partial \Theta_i} \Big|_s \theta_{i0} \right]}{1 + \sum_{j=1}^m z_j^2 c_{js} \frac{L}{D_1} \sum_{k=1}^l v_1^k \frac{\partial w_k}{\partial c_1(0)} \Big|_s}, \quad (7)$$

а комбінування виразів (6) і (7) дає наступну систему із m однорідних рівнянь для знаходження m коефіцієнтів θ_{i0} :

$$\sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^l \eta_j^k \left(\frac{\partial w_k}{\partial \Theta_i} \Big|_s - \frac{\partial w_k}{\partial c_1(0)} \Big|_s \frac{K \sum_{p=1}^l v_1^p \frac{\partial w_p}{\partial \Theta_i} \Big|_s}{1 + K \sum_{p=1}^l v_1^p \frac{\partial w_p}{\partial c_1(0)} \Big|_s} \right) \theta_{i0} = 0,$$

$$j = 1, \dots, m,$$

$$\text{де} \quad K = \frac{\sum_{j \neq 1} z_j^2 c_{js}}{\sum_i z_i^2 c_{is}} \frac{L}{D_1} > 0.$$

Як відомо, необхідною умовою для існування ненульових (нетривіальних) розв'язків цієї системи є рівність нулю її визначника. Тому умова виникнення нестійкості в системі має вигляд:

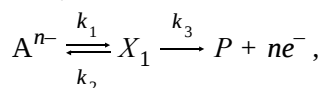
$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1m} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mm} \end{vmatrix} = 0,$$

де коефіцієнти знаходяться із співвідношень:

$$a_{ji} = \sum_{k=1}^l \eta_j^k \left(\frac{\partial w_k}{\partial \Theta_i} \Big|_s - \frac{\partial w_k}{\partial c_1(0)} \Big|_s \cdot \frac{K \sum_{p=1}^l v_1^p \frac{\partial w_p}{\partial \Theta_i} \Big|_s}{1 + K \sum_{p=1}^l v_1^p \frac{\partial w_p}{\partial c_1(0)} \Big|_s} \right),$$

$$j, i = 1, \dots, m.$$

Щоб зрозуміти роль адсорбційних процесів у виникненні нестійкості, розглянемо найпростішу систему з адсорбцією (один проміжний продукт і всі кінетичні рівняння є лінійними), яка описується наступною схемою:



де $w_1 = k_1 c_1(0)(1 - \theta_1)f(\theta_1)$, $w_2 = k_2 \theta_1 g(\theta_1)$, $w_3 = k_3 \theta_1$.

Для кінетики адсорбції Ленгмюра $f(\theta_1) = g(\theta_1) = 1$ (А). Різні відхилення від кінетики адсорбції Ленгмюра будемо описувати, згідно з [4, 5], різними функціональними залежностями констант адсорбції і десорбції від θ_1 . Адсорбат—адсорбат-взаємодія може бути врахована залежностями вигляду $f(\theta_1) = \exp(\alpha_1 \theta)$ і $g(\theta_1) = \exp(-\alpha_2 \theta)$, де $\alpha_1, \alpha_2 > 0$ для адсорбат—адсорбат-взаємодії притягання і $\alpha_1, \alpha_2 < 0$ — для відштовхування (Б).

Якщо адсорбція потребує m сусідніх вакантних місць, то $f(\theta_1) = (1 - \theta_1)^m$ при умові, що ці місця розподілені довільно (В). Для випадку, коли одночасно адсорбція потребує m сусідніх місць та існує значна адсорбат—адсорбат-взаємодія, маємо: $f(\theta_1) = \exp(\alpha_1 \theta_1)(1 - \theta_1)^m$ і $g(\theta_1) = \exp(-\alpha_2 \theta_1)$ (Г).

При умовах А, Б у системі нестійкість не виникає і маємо один стаціонарний стан. Нестійкість і множинність стаціонарних станів виникає у випадках В і Г. Ці результати повністю узгоджуються з аналізом даної системи в наближенні лінійного розподілу концентрацій в межах дифузійного шару [6, 7], яке може бути використане для вивчення впливу кінетики процесів на виникнення нестійкості.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние кинетики и условий проведения гетерогенных процессов на устойчивость стационарных состояний и их множественность в электрохимических системах. Получены общие условия появления неустойчивости и возможности образования временных диссипативных структур.

SUMMARY. An influence of kinetics and conditions of carrying out of the heterogeneous processes on instability of steady states and their multiplicity in electrochemical systems have been investigated. The general conditions for appearance of instability and possibilities of temporal structures forming are obtained.

1. Нечипорук В.В., Эльгурт И.Л. // Укр. хим. журн. -1989. -55, № 8. -С. 836—839.
2. Нечипорук В.В., Эльгурт И.Л. // Там же. -1990. -56, № 3. -С. 245—249.
3. Вишомирский Р.М., Шивицкий Ю.П. // Электрохимия. -1965. -1, № 7. -С. 864—867.
4. Talbot J.B., Oriani R.A. // Electrochim. Acta. -1985. -30. -P. 1277—1284.
5. Kevrikidis I., Schmidt L.D., Aris R. // Surface Sci. -1984. -137. -P. 151—166.
6. Нечипорук В.В., Берладин И.В., Ткачук М.М. // Электрохимия. -2006. -42, № 1. -С. 52—60.
7. Griffin G.L. // J. Electrochem. Soc. -1984. -131, № 1. -P. 18—21.

УДК 543.2, 542.61, 611.185.1

В.А. Дорошук, Н.А. Гонта, С.А. Куличенко

ФЕНОЛ-ИНДУЦИРОВАННАЯ МИЦЕЛЛЯРНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ФАЗАМИ НЕИОННОГО ПАВ TRITON X-100

Исследовано влияние алифатических монокарбоновых кислот на параметры фазообразования в традиционной и фенол-индуцированной мицеллярно-экстракционных системах на основе неионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) Triton X-100. Изучено влияние гидрофобности карбоновых кислот на их распределение между водной и мицеллярными фазами Triton X-100. Проведено разделение исследованных субстратов на группы гидрофобности. На основе расчета свободной энергии пересольватации молекулярных фрагментов кислот показаны принципиальные различия фенол-индуцированной и традиционной мицеллярной экстракции при нагревании.

В последнее время способность неионных поверхностно-активных веществ (НПАВ) образовывать гетерофазные системы при температуре помутнения все чаще применяется в практике анализа для мицеллярно-экстракционного концентрирования и разделения микрокомпонентов [1—3]. Растворимость НПАВ в воде обусловлена образованием водородных связей между атомами кислорода полиоксиэтиленовой цепи и молекулами воды [4]. При нагревании водных растворов НПАВ выше некоторой температуры, температуры помутнения (T_m), эти связи разрушаются и в системе происходит фазовое расслоение. В результате образуются две фазы: сформированная крупными гидратированными мицеллами — "мицеллярная фаза" НПАВ и водно-мицеллярный раствор с концентрацией неионного ПАВ, близкой к критической концентрации мицеллообразования. Для концентрирования микрокомпонентов используется мицеллярная фаза [5, 6]. При сравнении с экстракцией органическими растворителями мицеллярная экстракция характеризуется рядом имманентных преимуществ, в частности, обеспечивает высокие коэффициенты концентрирования и легко сочетается с основными физико-химическими методами определения. Кроме того, "организованность" мицеллярной фазы на микроуровне предоставляет дополнительные возможности повышения избирательности извлечения субстратов [7—9]. Однако необходимость нагревания таких систем сужает круг определяемых микрокомпонентов вследствие вероятности протекания гидролиза, испарения, термического разложения и др. [2]. Поэтому поиск рациональных гидротропных добавок, введение которых

в растворы неионных ПАВ снижает температуру помутнения, представляется целесообразным и оправданным. Одним из наиболее активных гидротропов является фенол, что позволяет рассматривать низкотемпературную фенол-индуцированную мицеллярную экстракцию как самостоятельный метод со своими преимуществами и наиболее подходящими объектами концентрирования [10—12]. Следует отметить, что такой вариант мицеллярной экстракции изучен мало, ряд аспектов распределения субстратов между водной и мицеллярной фазой в присутствии фенола не исследовался вообще. Поэтому изучение влияния гидрофобности, заряда и структуры субстратов на параметры извлечения позволит расширить возможности и оптимизировать применение фенол-индуцированной мицеллярной экстракции в практике анализа.

Алифатические монокарбоновые кислоты являются удобным объектом исследования влияния общей гидрофобности субстрата на параметры межфазового распределения в экстракционных системах [13]. Закономерности распределения кислот в системе вода—органический растворитель и вода—мицеллярная фаза НПАВ при нагревании хорошо изучены [13, 14]. При этом применение аддитивной модели экстракции позволило для таких систем оценить не только инкременты молекулярных фрагментов карбоновых кислот в коэффициенты распределения, но и рассчитать энергию их пересольватации при межфазовых переходах. Сопоставление энергии пересольватации субстратов для различных систем позволяет обобщить специфику и отличия соответствующих вариантов экстракции и, таким образом, рационализировать

© В.А. Дорошук, Н.А. Гонта, С.А. Куличенко, 2008

их применение в практике концентрирования.

Цель работы — изучение влияния основных факторов на фенол-индуцированное мицеллярно-экстракционное извлечение алифатических монокарбоновых кислот и расчет термодинамических параметров их межфазного распределения в системе.

В качестве неионного ПАВ в работе использовали препарат Triton X-100 (Merck), представляющий собой полиоксиэтилированный изеокил-фенол со средним числом олигомерных звеньев $n=10$. Выбор Triton X-100 обусловлен его способностью к более быстрому, по сравнению с другими НПАВ, формированию фаз при нагревании растворов, компактностью и приемлемой вязкостью формируемой мицеллярной фазы. Кроме того, в аналитической практике мицеллярной экстракции Triton X-100 является наиболее часто используемым препаратом. Для работы выбраны: фенол квалификации ч.д.а., алифатические монокарбоновые кислоты общей формулы $C_nH_{n+1}COOH$ с $n=3—12$, причем жидкие карбоновые кислоты — марки ч.д.а., твердые — ч. Последние дополнительно очищали перекристаллизацией из водно-этанольных смесей.

Рабочие растворы Triton X-100 и фенола готовили растворением точной навески в дистиллированной воде, карбоновых кислот — растворением точной навески препаратов в водном растворе НПАВ. Требуемую кислотность устанавливали добавлением растворов соляной кислоты или гидроксида калия.

Спектры поглощения растворов измеряли на спектрофотометре СФ-46 и фотоколориметре КФК-3. Кислотность растворов контролировали с помощью рН-метра рН-340 со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07.

Охлажденные до 3 °С растворы НПАВ известной концентрации, содержащие все необходимые компоненты (фенол, кислота-щелочь), помещали в калиброванные мерные цилиндры объемом 10 мл, закрепляли в штативе и нагревали до температуры помутнения. Температуру растворов контролировали с помощью термометров, погруженных в цилиндры и непосредственно в баню. Нагревание растворов проводили со скоростью ~1 °С/мин. Температуру помутнения фиксировали при появлении характерной опалесценции. Поскольку плотность мицеллярной фазы несколько выше плотности воды, образующаяся фаза НПАВ собиралась на дне цилиндра. По достижении в системе равновесия измеряли объем сформированных фаз и проводили их разделение декантацией.

Распределение карбоновых кислот контролировали рН-метрическим титрованием их растворов до и после расслоения фаз, а также титрованием мицеллярной фазы после ее разведения [15]. На основе полученных данных рассчитывали степень извлечения (R) и коэффициент распределения (D) кислот в системе вода—фаза Triton X-100. Значения D определяли с учетом объемов мицеллярных фаз НПАВ. Мицеллярную экстракцию проводили при рН 2, что обеспечивало нахождение всех кислот в молекулярной форме.

Распределение НПАВ между водной и мицеллярной фазой контролировали спектрофотометрически по реакции с ассоциатом малахитового зеленого с додецилсульфат-анионом [16].

Общую свободную энергию пересольватации карбоновых кислот и соответствующих молекулярных фрагментов (метиленовых и карбоксильных групп) при мицеллярной экстракции рассчитывали согласно [13].

На первом этапе работы было исследовано влияние добавок фенола и карбоновых кислот на параметры фазообразования в водных растворах Triton X-100. Постановка такого эксперимента позволила корректно измерять степени извлечения и коэффициенты распределения кислот в исследуемых мицеллярно-экстракционных системах.

Фазовое расслоение в растворах Triton X100 в присутствии фенола. Введение фенола в растворы НПАВ существенно снижает температуру помутнения. Так, добавление 0.25 % фенола снижает температуру помутнения 2 %-го раствора Triton X-100 с 66 до 56 °С (рис. 1, кривая 1). При дальнейшем увеличении содержания фенола до 1.25 % температура помутнения уменьшается до 12 °С. При $C_{Ph-OH} \geq 1.5$ % величина T_n практически не изменяется и зависимость $T_n = f(C_{Ph-OH})$

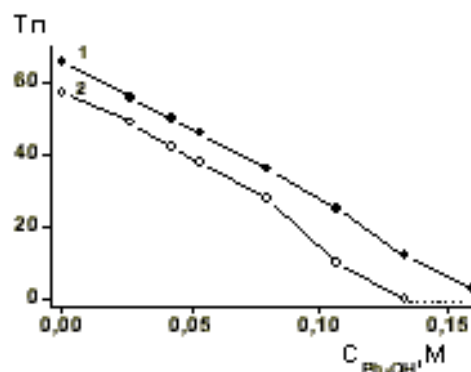


Рис. 1. Зависимость температуры помутнения растворов Triton X-100 от концентрации фенола в отсутствие (1) и в присутствии (2) капроновой кислоты. $C_{TX-100} = 2$ %, $C_{HA} = 0.01$ M, рН 2.

выходит на плато при $T_{\text{п}} = 3^{\circ}\text{C}$. Аналогичные зависимости получены и при другом содержании Triton X-100 в растворе. Снижение температуры помутнения в растворах НПАВ в присутствии фенола объясняется образованием водородных связей между гидроксигруппой фенола и атомом кислорода полиоксиэтиленовой цепи, что обуславливает уменьшение гидратации НПАВ и, соответственно, увеличение его гидрофобности. В отличие от температуры помутнения добавки фенола в широком концентрационном интервале на объем мицеллярной фазы Triton X-100 практически не влияют.

Экстракционная способность мицеллярной фазы НПАВ существенно зависит от содержания в ней воды. Поэтому в работе оценили эффективные числа гидратации (Чг) мицеллярных фаз Triton X-100 в присутствии фенола, которые определяют количество молекул воды, приходящихся на один атом кислорода полиоксиэтиленовой цепи молекулы неионного ПАВ в мицеллярной фазе после фазового расслоения [11]. Установлено, что добавки фенола уменьшают гидратацию формирующихся мицеллярных фаз. Так, добавки 0.5 % гидротропа уменьшают значение Чг фаз, образованных из 1 %-го раствора Triton X-100 с 11.3 до 4.0. Аналогичная тенденция наблюдалась и для более концентрированных растворов НПАВ. Дальнейшее увеличение концентрации фенола в широком диапазоне на гидратацию мицеллярных фаз практически не влияет и значения Чг не изменяются.

Следует отметить, что при повышении содержания Triton X-100 в растворе при постоянной концентрации фенола наблюдается возрастание чисел гидратации. Так, при $C_{\text{Ph-OH}} = 0.5\%$ увеличение концентрации НПАВ с 1 до 2 % приводит к двукратному росту значений Чг от 4.0 до 7.6.

Таким образом, в общем случае введение фенола в водные растворы Triton X-100 ведет к гидрофобизации образуемых при температуре помутнения мицеллярных фаз, а повышение содержания в системе НПАВ — к их гидрофилизации.

Влияние карбоновых кислот на параметры фазообразования в растворах Triton X-100. Температура помутнения является чувствительным параметром к введению в мицеллярно-экстракционную систему субстратов различной гидрофобности [14]. Установлено, что введение карбоновых кислот в растворы индивидуального Triton X-100 снижает температуру помутнения в системе. При этом с увеличением длины углеводородного радикала карбоновых кислот их способность снижать температуру помутнения увеличивается, (рис. 2, кривая 1). Так, в присутствии масляной кисло-

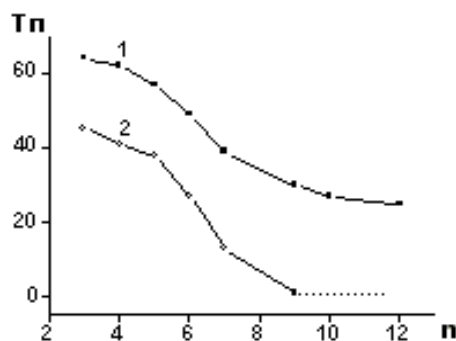


Рис. 2. Зависимость температуры помутнения растворов Triton X-100 от числа атомов углерода в углеводородном радикале карбоновых кислот в отсутствие (1) и в присутствии (2) фенола. $C_{\text{TX-100}} = 2\%$, $C_{\text{HA}} = 0.01\text{ M}$, $C_{\text{Ph-OH}} = 0.5\%$, $\text{pH } 2$.

ты ($n=3$) помутнение 2 %-го раствора Triton X-100 наблюдается при 64°C , а при работе с ундекановой кислотой ($n=10$) температура помутнения уменьшается до 27°C . Уменьшение температуры помутнения растворов Triton X-100 в присутствии карбоновых кислот можно объяснить образованием смешанных гидрофобных мицелл НПАВ—карбоновая кислота. Вместе с этим изменение гидрофобности карбоновых кислот на объем формирующейся мицеллярной фазы Triton X-100 практически не влияет.

Анализ приведенной на рис. 2 зависимости температуры помутнения растворов Triton X-100 от числа атомов углерода в радикале карбоновых кислот позволяет разделить их на две группы гидрофобности с разным характером влияния на $T_{\text{п}}$. Первую условно выделенную группу составляют гидрофильные кислоты с $n \leq 6$, которые слабо влияют на величину $T_{\text{п}}$. Ко второй группе можно отнести более гидрофобные кислоты с $6 \leq n \leq 12$, в присутствии которых температура помутнения растворов Triton X-100 существенно уменьшается. Анализ соответствующей дифференциальной зависимости $dT_{\text{п}}/dn = f(n)$ подтверждает правомерность такого разделения карбоновых кислот. Следует отметить, что разделение органических субстратов по группам гидрофобности имеет универсальный характер, и проведено для разных типов организованных систем на основе НПАВ [14].

В присутствии добавок фенола зависимость $T_{\text{п}}=f(n)$ не изменяет свой характер и возможность разделения карбоновых кислот по группам гидрофобности сохраняется (рис. 2, кривая 2). При этом добавки как фенола, так и кислот температуру помутнения снижают и их взаимное влияние близко к аддитивному. В присутствии фенола зави-

симость $T_{\Pi} = f(n)$ приблизительно одинаково смещена в сторону меньших температур.

Объем образующейся в присутствии фенола мицеллярной фазы оказался более чувствительным параметром к изменению гидрофобности карбоновых кислот. Так, в присутствии кислот с $n = 4$ —6 объем мицеллярной фазы не изменяется и составляет 0.7 мл ($C_{Ph-OH} = 0.5\%$). Дальнейшее увеличение длины углеводородного радикала карбоновых кислот способствует увеличению объема мицеллярной фазы и при $n = 12$ значение $V_{MФ}$ возрастает до 1.6 мл.

Исследование влияния общих концентрационных условий на параметры фазового расслоения в изученных системах позволило обобщить тенденции изменения температуры помутнения и объема мицеллярных фаз. Так, с увеличением содержания карбоновых кислот в растворе Triton X-100 температура помутнения монотонно уменьшается (рис. 3, а). Например, при увеличении концентрации энантовой кислоты с 0.001 до 0.01 М величина T_{Π} уменьшается с 63 до 48 °С. Введение в исследуемую систему небольших количеств фенола приводит к дополнительному уменьшению температуры помутнения, однако характер кривых $T_{\Pi} = f(C_{HA})$ остается неизменным (рис. 3, б). При этом повышение содержания карбоновых кислот на объем формирующейся мицеллярной фазы Triton X-100 практически не влияет.

С другой стороны, увеличение концентрации фенола в растворе приводит к постепенному уменьшению температуры помутнения и зависимость $T_{\Pi} = f(C_{Ph-OH})$ выходит на плато при $T_{\Pi} = 3$ °С (рис. 1, кривая 2). При этом на объем мицеллярной фазы Triton X-100 добавки фенола в широком концентрационном интервале практически не влияют.

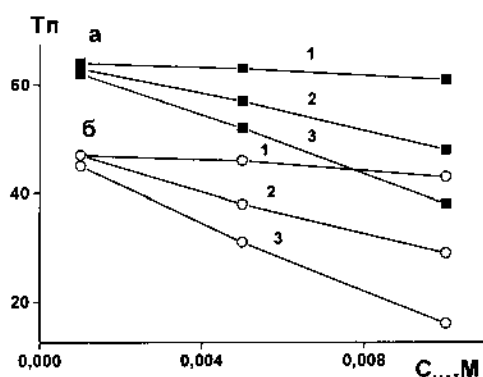


Рис. 3. Зависимость температуры помутнения растворов Triton X-100 от концентрации капроновой (1), энантовой (2) и каприловой (3) кислот в отсутствие (а) и в присутствии (б) фенола. $C_{TX-100} = 2\%$, $C_{Ph-OH} = 0.5\%$, pH 2.

С увеличением концентрации НПАВ ($C_{Ph-OH} = \text{const}$, $C_{HA} = \text{const}$) температура помутнения и объем мицеллярной фазы возрастают. Логично, что увеличение содержания в системе НПАВ по отношению к карбоновой кислоте и фенолу приводит к увеличению гидратации мицеллярной фазы и, соответственно, возрастанию температуры помутнения (рис. 4).

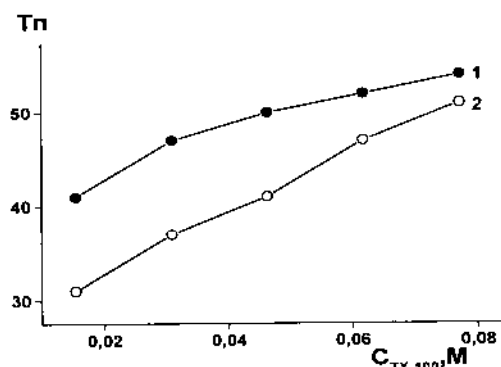


Рис. 4. Зависимость температуры помутнения от концентрации Triton X-100 в присутствии фенола (1) и капроновой кислоты (2). $C_{Ph-OH} = 0.5\%$, $C_{HA} = 0.01$ М, pH 2.

Межфазовое распределение карбоновых кислот в мицеллярно-экстракционных системах НПАВ. Гидрофобность и концентрация карбоновых кислот влияют не только на параметры фазового разделения в растворах Triton X-100, но и на степень их извлечения в фазу НПАВ. Характер зависимости $R = f(n)$ для карбоновых кислот в традиционной мицеллярно-экстракционной системе при нагревании подтверждает возможность условного их разделения на две группы гидрофобности. Так, с увеличением длины углеводородного радикала карбоновых кислот степень их извлечения монотонно возрастает. В частности, при переходе от масляной к каприловой кислоте степень их извлечения возрастает с 26 до 73 %. Однако с увеличением гидрофобности карбоновых кислот второй группы ($n > 6$) степень их извлечения возрастает меньше. Аналогичный вид кривой $R = f(n)$ получен и для фенол-индуцированных мицеллярно-экстракционных систем (рис. 5). Степень извлечения гидрофильных кислот в температурно-индуцированной и фенол-индуцированной системах практически одинаковы. Другими словами, добавки фенола на параметры межфазового распределения кислот первой условно выделенной группы не влияют. Однако эффективность извлечения более гидрофобных кислот с $n > 6$ в присутствии фенола оказалась несколько выше. Так, в услови-

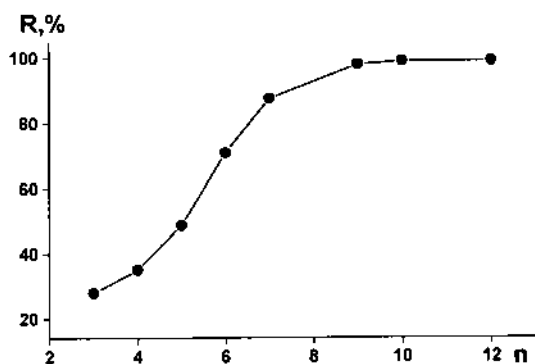


Рис. 5. Зависимость степени извлечения карбоновых кислот от числа атомов углерода в их углеводородном радикале в присутствии фенола. $C_{\text{TX-100}} = 2\%$, $C_{\text{HA}} = 0.01\text{ M}$, $C_{\text{Ph-OH}} = 0.5\%$, $\text{pH } 2$, $V_0 = 10\text{ мл}$.

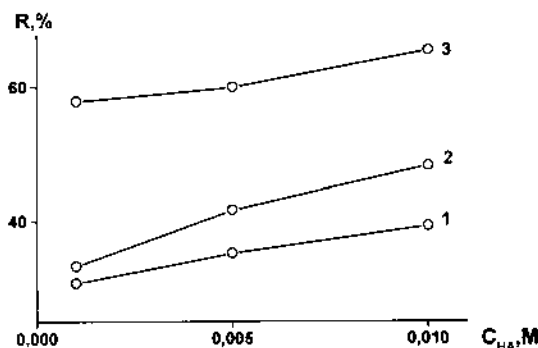


Рис. 6. Зависимость степени извлечения валерьяновой (1), капроновой (2) и энантовой (3) кислот от их концентрации. $C_{\text{TX-100}} = 2\%$, $C_{\text{Ph-OH}} = 0.5\%$, $\text{pH } 2$, $V_0 = 10\text{ мл}$.

ях эксперимента наблюдалось практически полное ($R > 99\%$) извлечение каприновой, ундекановой и тридекановой кислот при введении в систему 0.25% фенола. В отсутствие гидротропной добавки эффективность извлечения длинноцепочечных карбоновых кислот была несколько меньше. Повышение эффективности извлечения гидрофобных субстратов хорошо согласуется с гидрофобизацией формирующейся в присутствии фенола мицеллярной фазы и, соответственно, понижением чисел ее гидратации.

На примере валерьяновой, капроновой и энантовой кислот показано, что увеличение концентрации кислоты повышает эффективность их извлечения фазами Triton X-100. Так, с увеличением концентрации валерьяновой кислоты в исходном растворе от 0.001 до 0.01 M степень извлечения увеличивается от 25 до 42% . При добавлении гидротропной добавки фенола характер зависимостей $R = f(C_{\text{HA}})$ остается неизменным (рис. 6).

Степень извлечения карбоновых кислот в ми-

целлярную фазу зависит также от содержания неионного ПАВ в исходном растворе. Так, при увеличении концентрации Triton X-100 эффективность извлечения капроновой кислоты за счет увеличения объема формирующейся мицеллярной фазы возрастает, однако и для 5% -го раствора НПАВ полное извлечение умеренно гидрофобной кислоты не достигается.

Отличие распределения карбоновых кислот в традиционной и фенол-индуцированной мицеллярно-экстракционных системах четко прослеживается при расчете свободной энергии пересольватации молекулярных фрагментов кислот при их переходе в мицеллярную фазу.

Для расчета свободной энергии пересольватации карбоновых кислот строили зависимости $\lg D_{\text{HA}} = f(C_{\text{HA}})$ и экстраполяцией при $C_{\text{HA}} = 0$ находили константу экстракции кислоты (K_{ex}).

В общем случае с увеличением числа атомов углерода в углеводородном радикале карбоновых кислот константа экстракции возрастает и зависимости $\lg K_{\text{ex}} = f(n)$ состоят из двух линейных участков, что соответствует предложенному выше разделению изученных субстратов на группы гидрофобности. Возможность такого разделения субстратов является следствием "организованности" фазы НПАВ и специфическим отличием мицеллярной экстракции от классической экстракции органическими растворителями.

Угол наклона линейных участков зависимостей $\lg K_{\text{ex}} = f(n)$, полученных в отсутствие и в присутствии фенола, разный. Это указывает на различие термодинамических параметров распределения кислот в изученных мицеллярно-экстракционных системах.

На основе полученных данных, согласно методике, предложенной в [13], рассчитали свободную энергию пересольватации метиленового фрагмента (ΔG_{CH_2}) и карбоксильной группы (ΔG_{COOH}) при мицеллярной экстракции алифатических монокарбоновых кислот. Анализ данных таблицы показывает, что при переходе от гидрофильных субстратов к гидрофобным значение инкремента ΔG_{CH_2} уменьшается, а ΔG_{COOH} — увеличивается в несколько раз. Следует отметить, что введение фенола практически не влияет на термодинамические параметры межфазового распределения гидрофильных кислот (таблица). И наоборот, добавки в мицеллярно-экстракционную систему гидротропа увеличивают эффективность извлечения гидрофобного метиленового фрагмента и существенно ухудшают переход в фазу НПАВ гидрофильной карбоксильной группы гидрофобных кис-

Свободная энергия пересольватации (кДж/моль) молекулярных фрагментов карбоновых кислот при мицеллярной экстракции

<i>n</i>	ΔG_{CH_2}	ΔG_{COOH}
Triton X-100		
4–5	–0.3	–2.6
5–7	–2.1	5.8
Triton X-100 + фенол		
4–5	–0.2	–3.4
5–7	–2.9	10.1

лот второй условно выделенной группы. Полученные результаты, бесспорно, указывают на гидрофобизацию мицеллярной фазы НП АВ в присутствии фенола и показывают целесообразность использования фенол-индуцированного варианта мицеллярной экстракции для концентрирования высокогидрофобных субстратов.

Найденные значения ΔG_{CH_2} при мицеллярной экстракции гидрофильных карбоновых кислот оказались несколько больше, а для кислот с $n = 5–7$ близкими к значениям, полученным при традиционной экстракции растворителями, для которой величина ΔG_{CH_2} изменяется в интервале $-(2.95–3.45)$ кДж/моль [13]. С другой стороны, рассчитанное значение ΔG_{COOH} для первой группы кислот оказалось намного меньше, чем при использовании органических растворителей, для которых величина ΔG_{COOH} изменяется в пределах $(4.9–18.5)$ кДж/моль [13].

Таким образом, в работе исследовано влияние концентрационных условий и гидрофобности карбоновых кислот на параметры их распределения в мицеллярно-экстракционных системах на основе неионного ПАВ Triton X-100. Проведено разделение изученных кислот на группы гидрофобности, характеризующиеся различными макро- и термодинамическими параметрами межфазового распределения. Показано, что гидротропные добавки фенола в мицеллярно-экстракционную систему НП АВ увеличивают эффективность извлечения гидрофобных субстратов.

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив аліфатичних монокарбонових кислот на параметри фазоутворення у традиційній і фенол-індукованій міцелярно-екстракційних системах на основі неіонної поверхнево-активної речовини

(ПАВ) Triton X-100. Вивчено вплив гідрофобності карбонових кислот на їх розподіл між водною і міцелярними фазами Triton X-100. Проведено поділ вивчених субстратів на групи гідрофобності. На основі розрахунку вільної енергії пересольвататції молекулярних фрагментів кислот показані принципові відмінності фенол-індукованої і традиційної міцелярної екстракції при нагріванні.

SUMMARY. Influence of aliphatic monocarboxylic acids on the parameters of phase formation in traditional and phenol-induced micellar-extraction systems is investigated on the basis of non-ionic surfactants Triton X-100. Influence of hydrophobicity of the carboxylic acids on their distribution between of the water and surfactant-rich phases of Triton X-100 is investigated. Division of the investigated substrata into the groups of hydrophobicity is carried out. On the basis of calculation of the solvation free energy of molecular fragments of acids the difference of phenol — induced and traditional micellar extraction are shown at heating.

1. Штыков С.Н. // Журн. аналит. химии. -2002. -57, № 10. -С. 1018—1028.
2. Quina F.H., Hinze W.L. // Ind. Eng. Chem. Res. -1999. -38, № 11. -Р. 4150—4168.
3. Hinze W.L., Pramauro E. // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. -1993. -24, № 2. -Р. 133—177.
4. Inoue T., Ohmura H., Murata D. // J. Colloid Interface Sci. -2003. -258. -Р. 374—382.
5. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. // Поверхностно-активные вещества. -М.: Наука, 1991.
6. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена / Пер. с нем. -М.: Химия, 1982.
7. Дорошук В.А., Куличенко С.А. // Журн. аналит. химии. -2005. -60, № 5. -С. 458—463.
8. Doroschuk V.O., Lelyushok S.O., Ishchenko V.B., Kulichenko S.A. // Talanta. -2004. -64, № 4. -Р. 853—856.
9. Shariati S., Yamini Y. // J. Colloid Interface Sci. -2006. -298, № 1. -Р. 419—425.
10. Briganti G., Puvvada S., Blankschtein D. // J. Phys. Chem. -1991. -95, № 22. -Р. 8989—8995.
11. Zhao G., Chen S.B. // Langmuir. -2006. -22. -Р. 9129—9134.
12. Wang Z., Zhao F., Li D. // Colloids Surfaces. -2003. -216, № 1–3. -Р. 207—214.
13. Чарыков А.К., Осипов Н.Н. Карбоновые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе. -Л.: Химия, 1991.
14. Doroschuk V.O., Lelyushok S.O., Rakhilchuk O.O., Kulichenko S.A. // J. Colloid Interface Sci. -2006. -1, № 299. -Р. 403—409.
15. Павловская Е.М., Чарыков А.К., Тихомиров В.И. // Журн. общ. химии. -1976. -46, № 1. -С. 2425—2430.
16. Сухан В.В., Куличенко С.А., Максимюк Е.Г., Доленко С.А. // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. -1991. -34, № 6. -С. 41—44.

Н.Я. Мокшина, Р.В. Савушкин, О.В. Ерина

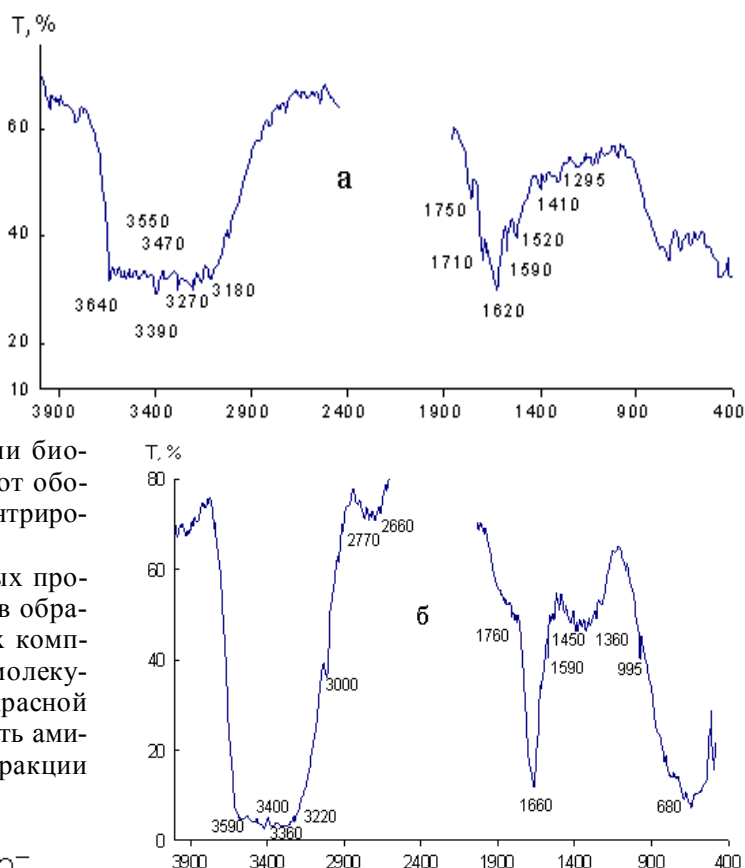
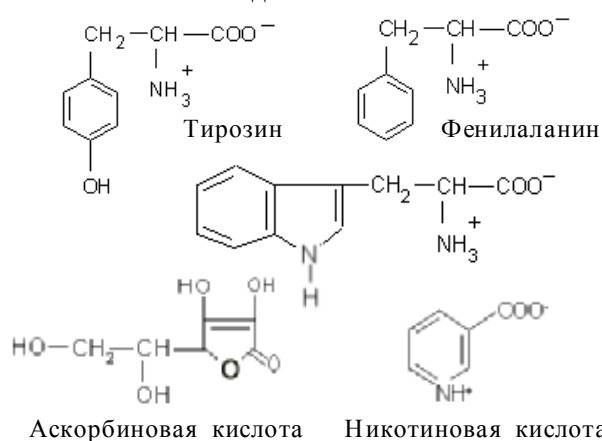
ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ В АНАЛИЗЕ ВОДНОЙ ФАЗЫ ПРИ ЭКСТРАКЦИОННОМ РАЗДЕЛЕНИИ АМИНОКИСЛОТ И ВИТАМИНОВ

Методом ИК-спектроскопии изучен механизм взаимодействия ароматических аминокислот и витаминов (аскорбиновая и никотиновая кислоты) в водной фазе при экстракции их смесей из водных растворов гидрофильными растворителями (бутиловый спирт, этилацетат). Предложены схемы образования ассоциатов аминокислота—витамин в водной фазе. Рассчитаны параметры водородных связей в системах аминокислота—витамин до и после экстракции.

Составной частью многих пищевых продуктов и фармацевтических препаратов являются аминокислоты и витамины. Актуальная задача состоит в разработке новых, совершенствования и развития известных способов извлечения, разделения и определения аминокислот и витаминов в водных средах (ферментационные растворы, белковые гидролизаты, сточные воды). Среди основных методов разделения сложных смесей для последующего химического анализа ведущее место занимают хроматография, экстракция, капиллярный электрофорез [1—3]. Изученные нами закономерности экстракции биологически активных соединений способствуют обоснованию условий их извлечения, концентрирования, разделения и определения [4—6].

Для изучения химизма экстракционных процессов необходимо знать строение и состав образующихся в водной и органической фазах комплексов, характер их взаимодействия с молекулами воды и экстрагента. Метод инфракрасной спектроскопии позволяет идентифицировать аминокислоты и витамины, например, при экстракции их смесей из водных сред [7].

Объекты исследования:



ИК-спектр смеси аскорбиновая кислота—тирозин в водной фазе до (а) и после (б) экстракции.

ИК-спектры водной и органической фаз при экстракции смесей аминокислот и витаминов снимали на ИК-Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ в диапазоне частот 400—4000 см⁻¹, образцы готовили в виде тонкой пленки жидкости. В качестве экстрагентов применяли заметно растворимые в воде бутиловый спирт и этилацетат [8, 9].

Вид ИК-спектров водной фазы смесей витаминов и аминокислот до и после экстракции разли-

Т а б л и ц а 1

Отнесение основных полос поглощения в ИК-спектре смеси аскорбиновая кислота—тирозин в водной фазе после экстракции

Волновое число ν , см^{-1}	Отнесение полос	Волновое число ν , см^{-1}	Отнесение полос
3590	Колебания ОН-группы при межмолекулярной водородной связи	1780–1840	Валентные колебания группы C=O лактонного кольца
3400	Колебания молекул воды с NH_3^+ -группой тирозина	1660	Валентные колебания группы C=C и деформационные колебания молекулы воды
3220	Колебания молекул воды вблизи COO^- -группы	1570	Колебания ароматического кольца
3000	ν группы CH в ароматическом цикле тирозина	1450	Симметрические колебания протонированной NH_3^+ -группы
2770	Колебания связи HOH...лактонное кольцо; ν_s CH_2 - и CH-групп, присоединенных к ароматическому кольцу	1360	Валентные колебания ОН-группы фенольного радикала молекулы тирозина
2660	Связи $\text{H}_2\text{O} \dots \text{OH}$ молекулы аскорбиновой кислоты	995	Колебания лактонного кольца

чен (рисунок, а). Пик при 1750 см^{-1} в спектре смеси аскорбиновая кислота—тирозин характеризует валентные колебания группы C=O лактонного кольца. Тирозин в растворе находится в основном в виде цвиттер-иона, это подтверждают максимумы поглощения при 1590 и 1410 см^{-1} (асимметричные и симметричные колебания диссоциированной карбоксильной группы). Полоса при 1590 см^{-1} также соответствует колебаниям лактонного кольца аскорбиновой кислоты [10]. Максимум при 1620 см^{-1} характерен для асимметричных колебаний ν_{as} группы NH_3^+ .

В водной фазе до экстракции возможно образование ассоциатов аскорбиновая кислота—тирозин. Об этом свидетельствует пик при 1710 см^{-1} , характерный для водородных связей между COO^- -группой тирозина и ОН-группами аскорбиновой кислоты. Поглощение при 3390 см^{-1} относится к колебаниям воды, связанной с ОН-группами аскорбиновой кислоты. Учитывая количество молекул аскорбиновой кислоты и тирозина, находящихся в водной фазе, образование ассоциатов между витамином и аминокислотой можно представить схемой 1.

После экстракции в ИК-спектре водной фазы возрастает содержание аквакомплексов (табл. 1,

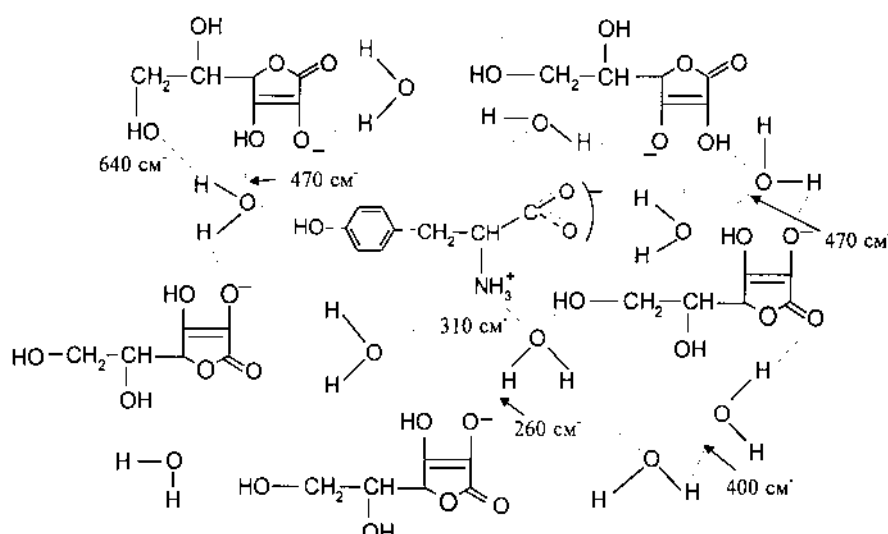


Схема 1.

рисунок, б). Поглощение при 3220 см^{-1} относится к связи вода— COO^- -группа тирозина, максимум в области 3400 см^{-1} соответствует водородной связи с NH_3^+ -группой тирозина. Поскольку в водной фазе после экстракции молекулы аскорбиновой кислоты и тирозина находятся в соотношении 5:1 [11], можно заключить, что ассоциаты образуются в соответствии со схемой 2.

С применением эмпирической корреляции между частотой колебания и энергией водородной связи рассчитаны некоторые параметры водородного “мостика” в системе аскорбиновая кислота—аминокислота (табл. 2 и 3) [12].

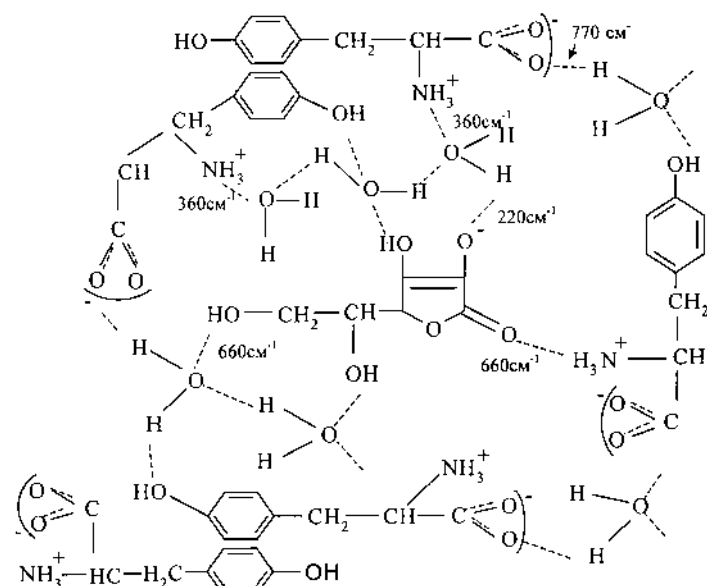


Схема 2.

Т а б л и ц а 2

Формулы расчета параметров водородного “мостика” по величине смещения в ИК-спектрах анализируемых образцов [12]

Параметр	Символ	Единица измерения	Формула для расчета
Энергия водородной связи	E_H	кДж/моль	$\Delta\nu/\nu_{OH}^0 = E_H \cdot 1.6 \cdot 10^{-2}$
Энтальпия	ΔH	кДж/моль	$\Delta H = 2.9 \Delta A^{1/2}, \Delta\nu = [\Delta A^{1/2}]^2 80$
Силовая постоянная водородной связи	K_H	см ⁻²	$K_H = (5.5 \pm 1.2) \cdot 10^4 \cdot E_H$
Силовая постоянная ковалентной ОН-связи	K_{OH}	см ⁻²	$K_{OH} = 8.63(5.5 \pm 1.2) \cdot 10^4 \cdot E_H - 12.879 \cdot 10^6$
Длина водородного “мостика”	$R_{OH...O}$	Å	$\Delta\nu = 4.43 \cdot 10^3 \cdot (2.84 - R_{OH...O})$
	$R_{NH...O}$	Å	$\Delta\nu = 5.48 \cdot 10^2 \cdot (3.21 - R_{NH...O})$
Удлинение водородной связи	Δr_{OH}	—	$\Delta r_{OH} = 5.3 \cdot 10^{-5} \Delta\nu_{OH}$
	Δr_{NH}	—	$\Delta r_{NH} = 6.8 \cdot 10^{-5} \Delta\nu_{NH}$

Т а б л и ц а 3

Некоторые параметры водородных связей до (над чертой) и после (под чертой) экстракции бутиловым спиртом в системе аскорбиновая кислота—тирозин в водной фазе

ν_{OH}	$\Delta\nu_{OH}$	E_H	ΔH	$K_H \cdot 10^5$	$K_{OH} \cdot 10^6$	$R_{OH...O}$	$R_{NH...O}$	$\Delta r_{OH} \cdot 10^{-2}$
см ⁻¹		кДж/моль		см ⁻²		Å		
3620	55	3.8	9.8	0.468	12.476	2.827	—	0.29
3590	80	5.7	12.2	0.723	12.272	2.822	—	0.41
3400	275	19.5	22.5	1.368	10.972	2.783	—	1.46
3400	275	19.5	22.5	1.368	10.972	2.783	—	1.46
3310	240	17.8	21.4	2.301	11.156	—	2.873	1.36
3360	190	21.9	23.7	2.892	11.247	—	2.773	1.63
3260	415	29.2	27.3	3.955	9.552	2.746	—	2.18
3220	455	31.9	27.8	4.112	9.274	2.721	—	2.36
—	—	—	—	—	—	—	—	—
2770	905	74.1	43.2	9.743	4.432	2.578	—	5.44
—	—	—	—	—	—	—	—	—
2660	890	73.2	42.6	9.451	4.235	—	2.347	5.24

Т а б л и ц а 4

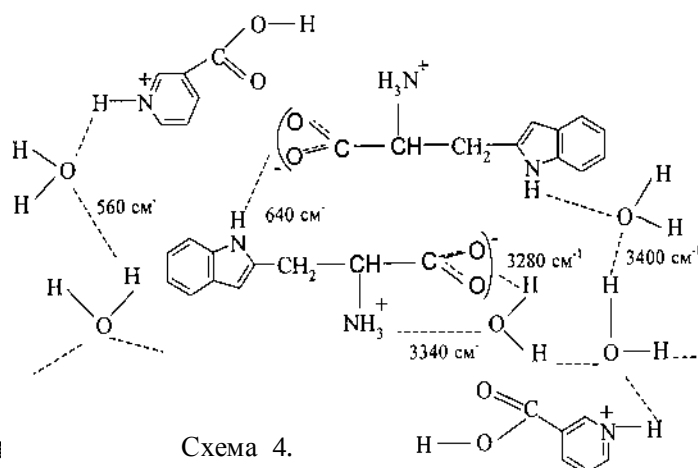
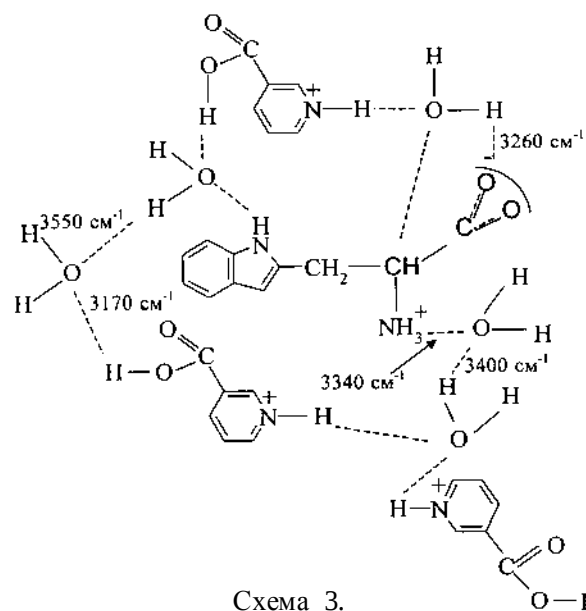
Отнесение основных полос поглощения в ИК-спектрах смеси никотиновой кислоты—триптофан в водной фазе до (1) и после (2) экстракции

Волновое число ν , см^{-1}		Отнесение полос
1	2	
3550	3560	Колебания $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$ с нарушенной структурой
3400	3400	Колебания $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$ с ненарушенной структурой
3340	3340	Колебания H_2O , связанной с NH_3^+ -группой триптофана
3260	3280	Колебания молекул воды с COO^- -группами
3090	3090	Колебания H_2O , связанной с NH^+ -группой никотиновой кислоты
2910	2925	Колебания метильных
2850	2850	и метиленовых групп
—	2640	Колебания COO^- -группы одной молекулы триптофана с NH -группой индольного кольца другой молекулы
1750	1750	Колебания $\text{C}=\text{O}$ в недиссоциированных COOH -группах
1620	1640	Колебания $\text{C}=\text{C}$ -групп в индольном кольце
1580	1605	Колебания ароматического кольца
1520	1500	Колебания индольного кольца
1415	1370	ν_s валентные колебания NH_3^+ -группы
1240	1250	Колебания δ CO -группы триптофана

котиновой кислоты. Максимумы поглощения при 3450, 3220 и 1740 см^{-1} обусловлены образованием прочных связей между эфирным кислородом этилацетата и функциональными группами никотиновой кислоты. Из сопоставления ИК-спектров водной фазы анализируемой смеси до и после экстракции следует, что они различаются незначительно.

В водной фазе никотиновая кислота находится преимущественно в виде катиона, о чем свидетельствует поглощение при 1750 см^{-1} , соответствующее валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ -групп в недиссоциированных карбоксильных группах. Триптофан в растворе находится в виде цвиттериона, на спектре проявляются полосы при 1415 и 1560 см^{-1} , соответствующие симметричным и асимметричным валентным колебаниям диссоциированной карбоксильной группы. Поглощение при 1620 см^{-1} характерно для асимметричных колебаний $\nu_{as} \text{NH}_3^+$ -группы [11].

В водной фазе до экстракции образуются ассоциаты никотиновая кислота—триптофан (схема 3). Максимумы 3400 и 3220 см^{-1} характеризуют связи $\text{H}_2\text{O} \dots \text{NH}_3^+$ и $\text{H}_2\text{O} \dots \text{COO}^-$ триптофана соответственно. Пик 3550 см^{-1} отно-



боксильной группе (табл. 4). В спектре проявляется пик 1460 см^{-1} , характерный для симметричных деформационных колебаний NH_3^+ -группы.

Колебания в области 1570 см^{-1} также характерны для связи $\text{C}=\text{C}$ ароматического кольца ни-

сится к колебаниям $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$ (табл. 3). В водной фазе после экстракции этилацетатом содержание никотиновой кислоты и триптофана уменьшается, соотношение числа молекул приближается к 2:1 соответственно (схема 4). Для системы

Т а б л и ц а 5

Некоторые параметры водородных связей до (над чертой) и после (под чертой) экстракции этилацетатом в системе никотиновая кислота—триптофан в водной фазе

ν_{OH}	$\Delta\nu_{\text{OH}}$	E_{H}	ΔH	$K_{\text{H}} \cdot 10^5$	$K_{\text{OH}} \cdot 10^6$	$R_{\text{OH} \dots \text{O}}$	$R_{\text{NH} \dots \text{O}}$	$\Delta r_{\text{OH}} \cdot 10^{-2}$
см^{-1}		кДж/моль		см^{-2}		Å		
3550	125	8.6	15.1	1.155	11.882	2.811	—	0.66
3560	115	6.7	14.8	1.096	11.965	2.817	—	0.62
3400	275	19.5	22.5	1.368	10.972	2.783	—	1.46
3400	275	19.5	22.5	1.368	10.972	2.783	—	1.46
3340	220	14.8	20.1	2.105	11.147	—	2.768	1.16
3340	220	14.8	20.1	2.105	11.147	—	2.768	1.16
3260	405	28.8	27.4	3.795	9.604	2.676	—	2.18
3280	395	27.9	26.8	3.526	9.328	2.726	—	2.09
—	—	—	—	—	—	—	—	—
2640	1035	74.1	43.9	9.773	4.473	2.604	—	5.42

никотиновая кислота—аминокислота рассчитаны параметры водородного “мостика” (табл. 5).

Анализ водной фазы до и после экстракции смесей аминокислота—витамин позволяет установить механизм распределения компонентов и разработать оптимальные условия (концентрации веществ, pH, количество экстрагента) для экстракционного разделения сложных смесей биологически активных веществ.

РЕЗЮМЕ. Методом ІЧ-спектроскопії вивчено механізм взаємодії ароматичних амінокислот та вітамінів (аскорбінова і нікотинова кислоти) у водній фазі при екстракції їх суміші з водних розчинів гідрофільними розчинниками (бутиловий спирт, етилацетат). Запропоновано схеми утворення асоціатів амінокислота—вітамін у водній фазі. Розраховано параметри водневих зв'язків у системах амінокислота—вітамін до і після екстракції.

SUMMARY. The mechanism of interaction between aromatic aminoacid and vitamins (ascorbic and nicotinic acids) in an aqueous phase in the case of extraction of their mixtures from aqueous solutions with hydrophilic solvents (butyl alcohol, ethyl acetate) has been studied by IR spectroscopy. Schemes of formation of aminoacid—vitamin associates in an aqueous phase are proposed. Parameters of hydrogen bonds in aminoacid—vitamin systems before and after extraction have been calculated.

Государственная технологическая академия, Воронеж
Воронежский государственный университет, Россия

1. Беликов В.Г. Фармацевтическая химия. -Пятигорск: Пятигорск. гос. фарм. акад., 2003.
2. Золотов Ю.А. // Рос. хим. журн. -2005. -XLIX, № 2. -С. 6—10.
3. Москвин Л.Н., Царицына Л.Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. -Л.: Химия, 1991.
4. Мокишина Н.Я., Селеменев В.Ф., Матвеева М.В., Крестникова Ю.В. // Журн. аналит. химии. -1994. -49, № 11. -С. 1193—1196.
5. Мокишина Н.Я., Савушкин Р.В., Орос Г.Ю., Ерина О.В. // Сорбц. и хроматогр. процессы. -2006. -6, № 2. -С. 332—336.
6. Мокишина Н.Я., Нифталиев С.И., Пахомова О.А. // Там же. -2006. -6, № 4. -С. 642—647.
7. Орос Г.Ю., Мокишина Н.Я., Селеменев В.Ф. // Там же. -2003. -3, № 5. -С. 545—548.
8. Мокишина Н.Я., Нифталиев С.И., Пахомова О.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -2005. -48, № 1. -С. 109—112.
9. Мокишина Н.Я., Нифталиев С.И., Пахомова О.А. // Хим. технология. -2005. -№ 5. -С. 44—46.
10. Девис М., Остин Дж., Патридж Д. Витамин С: Химия и биохимия. -М.: Мир, 1999.
11. Савушкин Р.В. Дисс. ... канд. хим. наук. -Воронеж, 2006.
12. Углянская В.А., Селеменев В.Ф., Чикин Г.А., Завьялова Т.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. -Воронеж: ВГУ, 1989.

Поступила 30.08.2007

УДК 547.633.6

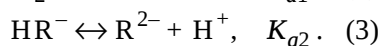
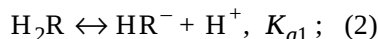
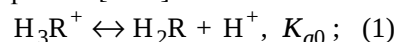
Н.А. Водолазкая, Н.В. Саламанова, Н.О. Мчедлов-Петросян

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ ТИОФЛУОРЕСЦЕИНА
В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СМЕСЯХ

При помощи спектрофотометрического метода определены термодинамические значения pK_a трехступенчатого кислотно-основного равновесия тиюфлуоресцеина ($H_3R^+ \leftrightarrow H_2R \leftrightarrow HR^- \leftrightarrow R^{2-}$) в водно-этанольных и водно-ацетоновых смесях. В средах, обогащенных органическим растворителем, нейтральная форма тиюфлуоресцеина существует преимущественно в виде бесцветного лактона. Поведение тиоксантовых красителей удастся описать с помощью детальной схемы протолитических равновесий, ранее предложенной для ксантовых красителей. На основании электронных спектров поглощения сделаны выводы о таутомории молекулярной и ионных форм; оценены доли таутомеров и микроскопические константы диссоциации.

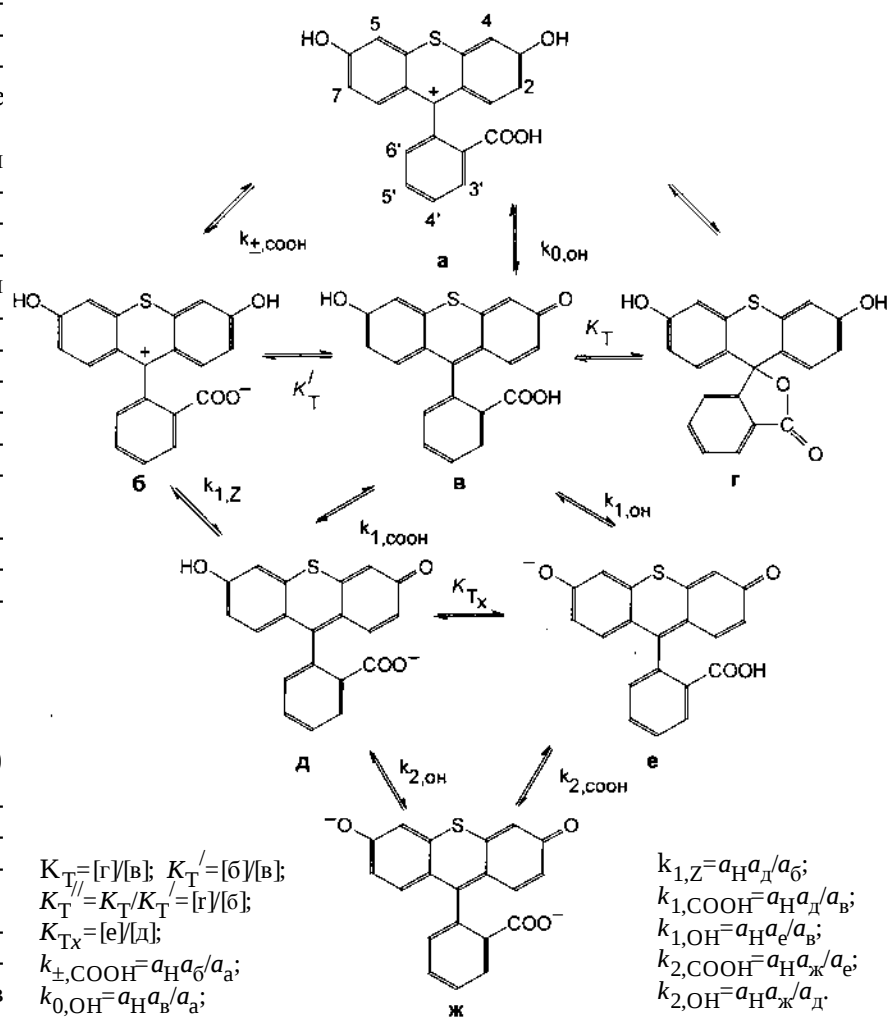
Хотя тиюаналоги флуоресцеиновых красителей были получены еще в конце XIX — начале XX века [1, 2], их ценные спектрально-люминесцентные свойства лишь недавно стали предметом детальных исследований [3—5]. Поскольку кислотно-основные свойства этих соединений в растворах изучены лишь эпизодически, мы предприняли настоящее исследование с целью выяснения закономерностей влияния состава водно-органических смесей на значения pK_a и константы таутомеризации тиюфлуоресцеина.

Равновесия ступенчатой ионизации тиюфлуоресцеина можно представить следующим образом [3—5]:



На схеме показано детальное протолитическое равновесие тиюфлуоресцеина в растворах [3—5].

Нами использован препарат тиюфлуоресцеина, синтезированный В.П. Мартыновой в лаборатории А.В. Ельцова [6].



Чистота и индивидуальность препарата доказаны при помощи методов элементного анализа и ТСХ.

Хлорид калия, фосфорная и уксусная кислоты были квалификации х.ч., серная кислота — квалификации ч. Бура была очищена перекристаллизацией. Для приготовления буферных растворов использовался раствор NaOH, защищенный от CO₂. Органические кислоты (салициловая, бензойная и 5,5-диэтилбарбитуровая), применявшиеся в качестве буферных, имели квалификацию х.ч., бензойную кислоту дополнительно очищали перекристаллизацией, а салициловую — возгонкой. На основании литературных данных [7] значения салициловой, бензойной и 5,5-диэтилбарбитуровой кислот в шкале концентраций моль/л приняты равными 5.06, 6.74, 9.47 и 6.44, 7.71, 10.94 в 80 %-м и 92 %-м (по массе) водном этаноле соответственно. Растворы этилового спирта готовились из перегнанного 96 %-го азеотропа высокой чистоты; отсутствие альдегидов контролировали по ультрафиолетовым спектрам. Ацетон квалификации ос.ч. использовался без дополнительной очистки.

Контроль инструментального значения pH, pH_{инстр} осуществляли при помощи стеклянного электрода в цепи с переносом, градуированной по стандартным водным буферным растворам (1.68, 4.01, 6.86, 9.18) при 25.0 ± 0.5 °С. Кислотность рабочих растворов варьировали при помощи ацетатных и фосфатных буферных растворов, а также растворов HCl и NaOH. Значения pH, стандартизованные с использованием представления о гипотетическом растворе в данном растворителе с активностью иона лиония, равной единице, и со свойствами бесконечно разбавленного раствора (pH^{*}_{H+}), оценивали, внося поправку в значение pH_{инстр}: pH^{*}_{H+} = pH_{инстр} - δ, где δ = 0.04 и 0.08 для 16.1 и 33.1 % этанола; -0.02 и -0.05 для 16.4 и 33.0 % ацетона [8, 9].

В 80 и 92 %-х водно-этанольных смесях значения pH^{*}_{H+} варьировали при помощи салицилатных, бензоатных и 5,5-диэтилбарбитуратных буферных растворов и вычисляли с использованием значений pK_{HA} буферных кислот по уравнению:

$$pH^*_{H^+} = pK_{HA} + \lg \frac{C(NaOH)}{C(HA) - C(NaOH)} + \lg f_{A^-}, \quad (4)$$

здесь *C* — аналитическая концентрация соответствующего вещества; *f*_{A⁻} — концентрационный коэффициент активности иона A⁻; значение *f* молекулярной формы HA принято равным единице. Ионная сила в этих водно-этанольных смесях составляла 0.005 моль/л.

Спектры поглощения измеряли на приборе

СФ-46. Спектрофотометрическое определение значений pK_a проводили при длине кюветы *l* от 1 до 5 см и, как правило, при рабочих концентрациях красителей *C* (3—6)·10⁻⁵ моль/л (25 °С). При этом исходные растворы красителей готовились в 96 %-м этаноле и в ацетоне.

Определение значения pK_{a0} тифлуоресцеина проводили в растворах HCl + NaCl, рассматривая равновесие (1) изолированно от равновесий (2) и (3).

Значения pK_{a1} и pK_{a2} рассчитывали из зависимости оптической плотности *A* от pH^{*}_{H+} (рис. 1) при постоянных значениях *C* и *l* по уравнению (5) [4, 5] с использованием программы CLINP [10] и других методов, описанных ранее [5]:

$$A = \frac{A_{H_2R} \cdot 10^{pK_{a1} - pH^*_{H^+}} + A_{HR^-} + A_{R^{2-}} \cdot 10^{pH^*_{H^+} - pK_{a2}}}{10^{pK_{a1} - pH^*_{H^+}} + 1 + 10^{pH^*_{H^+} - pK_{a2}}}, \quad (5)$$

где A_{H₂R}, A_{HR⁻} и A_{R²⁻} — значения *A* при полном превращении красителя в соответствующую форму. В случае необходимости измерения проводились при различных значениях *C* и *l*, а затем их результаты пересчитывались к выбранным условиям. Значения A_{H₂R} и A_{R²⁻} измеряли непосредственно в условиях доминирования соответствующих форм. Для совокупного расчета значений pK_{a1}, pK_{a2} и A_{HR⁻} использовали оптические плотности в среднем 15–18 растворов с ионной силой буферной системы 0.05 моль/л (NaCl + компоненты буферной смеси). При измерении спектра ней-

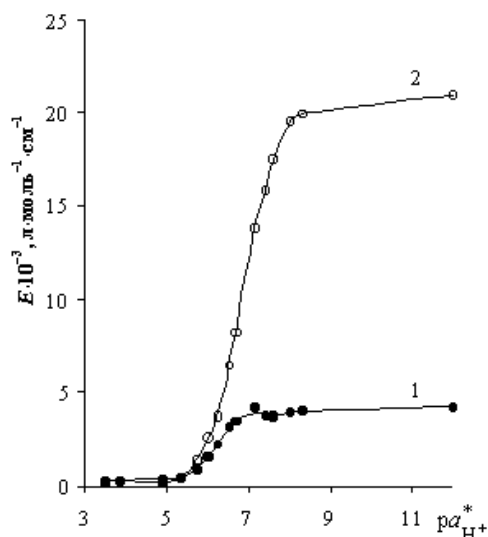


Рис. 1. Зависимость коэффициентов молярного поглощения от pH^{*}_{H+} тифлуоресцеина в 33.1 %-й (по массе) смеси вода—этанол: 1 — λ = 470 нм; 2 — λ = 515 нм.

Т а б л и ц а 1

Значения параметров протолитических равновесий тиюфлуоресцеина в водно-этанольной и водно-ацетоновой смесях, 25 °С

Органический растворитель	C, % мас.	pK_{a0}	pK_{a1}	pK_{a2}^a	λ , нм ($E \cdot 10^{-3}$, л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$)			
					H_3R^+	H_2R	HR^-	R^{2-}
Этанол	0 [3]	1.99	4.71	6.59	438 (10.8)	438 (3.5)	485 (6.0); 505 (5.6)	511 (16.7)
	3 [3]	1.96	4.92	6.64	438 (10.7)	438 (2.1)	485 (5.8); 505 (5.3)	511 (17.0)
	16.1	1.71 ± 0.07	5.63 ± 0.09	6.86 ± 0.06	440 (10.43)	485 (0.734)	485 (6.9); 510 (6.32)	513 (19.78)
	33.1	0.84 ± 0.03	6.47 ± 0.04	7.42 ± 0.03	443 (10.10)	485–490 (0.260); 520 (0.201)	490 (6.38); 515 (6.45)	516 (20.94)
	50.0 [4]	0.92 ± 0.01	6.85 ± 0.12	7.88 ± 0.06	445 (11.50)	490 (0.200)	490 (5.0); 515 (5.0)	517 (22.0)
	80.0	0.81 ± 0.10	7.81 ± 0.05	8.19 ± 0.09	449 (16.62)	490 (0.250); 515–520 (0.219)	485–490 (3.6); 520 (3.9)	519 (23.56)
	92.0	1.09 ± 0.05	8.70 ± 0.05	10.52 ± 0.02	450 (17.14)	490 (0.227); 520 (0.207)	485–490 (3.6); 520 (3.9)	520 (29.35)
Ацетон	16.4	1.38 ± 0.01	5.75 ± 0.06	7.17 ± 0.03	440 (10.18)	480–485 (0.262)	485 (4.33); 515 (3.68)	515 (21.16)
	33.0	0.50 ± 0.03	7.38 ± 0.04	7.67 ± 0.03	443 (10.95)	490–495 (0.287); 520 (0.316)	480 (4.74); 500 (5.23); 520 (4.82)	519 (20.61)

тральной формы H_2R в растворах HCl и H_2SO_4 при $pH^+ < 1.3$ ионная сила превышала 0.05 моль/л. После определения интервальных значений констант ионизации с использованием наиболее информативных длин волн (обычно — 10–15 значений λ) полные спектры ионов HR^- находили из спектров растворов со значениями pH^+ , отвечающими максимальному выходу моноанионов. Расчет A_{HR^-} вели при помощи уравнения:

$$A_{HR^-} = (A - A_{H_2R}) \cdot 10^{pK_{a1} - pH^+} + A + (A - A_{R^{2-}}) \cdot 10^{pH^+ - pK_{a2}} \quad (6)$$

Значения $E(HR^-)$ вычислялись затем из соотношения $E(HR^-) = A_{HR^-} \cdot C^{-1} \Gamma^{-1}$. Дополнительные расчеты с помощью найденных значений pK_a подтверждают пренебрежимо малый вклад примесей интенсивно окрашенных ионных форм в спектр поглощения в условиях измерения спектров форм H_2R . Для расчета термодинамических значений pK_a , представленных в табл. 1, использовали второе приближение Дебая–Хьюккеля для коэффициентов активности ионов, ионный параметр принимали равным 5. Коэффициенты активности

молекул считали равными единице. Поэтому значения pK_{a1} и pK_{a2} , приведенные в табл. 1, превышают рассчитанные из экспериментальных данных “смешанные” значения pK_{a1} и pK_{a2} . Так, например, для 16.4 %-го ацетона — на 0.10 и 0.30 ед. pK_a соответственно, а для 92 %-го этанола — на 0.15 и 0.45 ед.

Спектры молекулярной и ионных форм тиюфлуоресцеина в смеси вода—этанол приведены на рис. 2. Как и в случае гидроксиксантоновых соединений, наблюдается резкое снижение интенсивности поглощения при переходе от катионной и анионных форм к нейтральной. Это позволяет предполагать образование бесцветной молекулярной формы — лактона (г), в котором узловой атом углерода находится в состоянии sp^3 -гибридизации (см. схему, приведенную ранее). Характер спектра моноаниона тиюфлуоресцеина подтверждает существование данной частицы в виде “карбоксилатного” таутомера (д). Для таутомеров типа (е) характерно батохромное смещение полосы поглощения относительно полосы R^{2-} вследствие протонирования карбоксильной группы ($COO^- \rightarrow COOH$) [5], чего не наблюдается в случае иона HR^- тиюфлуоресцеина. Цвиттер-ион (б) наблю-

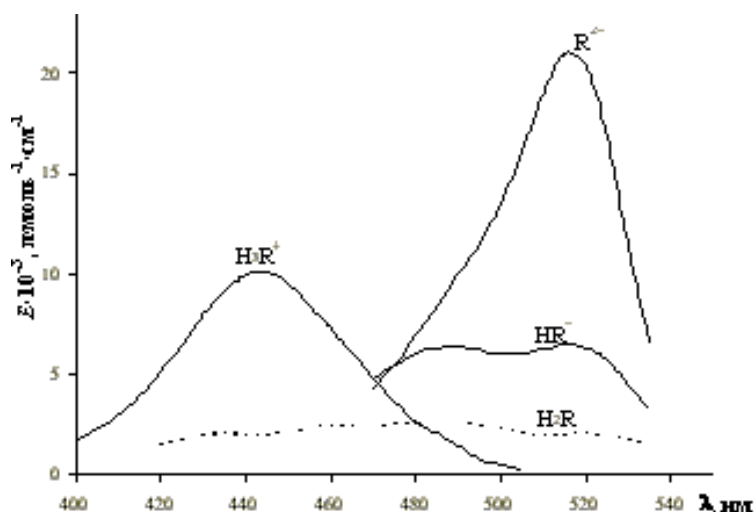


Рис. 2. Спектры поглощения тиюфлуоресцеина в 33.1 %-й (по массе) смеси вода—этанол. (Значения E нейтральной формы, представленные на этом рисунке, увеличены в 10 раз для удобства восприятия).

дается в случае тиюфлуоресцеина лишь в водных растворах или в водно-спиртовой смеси с содержанием воды 97 % по массе [3]. В исследованных в настоящей работе системах с этим таутомером считаться не приходится, и в качестве сосуществующей с бесцветным лактоном (г) окрашенной фракции молекулярной формы H_2R рассматривается лишь хиноид (в). Иными словами, предполагается, что $K_T' \ll 1$ и $K_T' \ll K_T$. Такой вид таутомерии нейтральной формы и моноаниона тиюфлуоресцеина наблюдается как в водно-этанольных, так и в водно-ацетоновых смесях различных составов.

Расчет долей таутомеров (α) формы H_2R проводили по уравнению (7) [3—5]:

$$E(H_2R) = \alpha(b) \cdot E(H_3R^+) + \alpha(v) \cdot E(HR^-), \quad (7)$$

которое превращается в систему уравнений при использовании спектральных данных, полученных на различных длинах волн. Это уравнение справедливо, если приравнять значения E таутомеров (б) и (в) значениям E форм H_3R^+ (структура (а)) и HR^- (структура (д)). При этом $\alpha(g) = 1 - \alpha(b) - \alpha(v)$. Поскольку $K_T' \ll K_T$, то доля таутомера (б) статистически незначима, то есть $\alpha(b) = 0$. Тогда, согласно уравнению (7), доли таутомеров (б) и (в) в смеси вода—этанол различного состава равны: $\alpha(v) = 0.106$ и $\alpha(g) = 0.894$ (16.1 %-й этанол); $\alpha(v) = 0.041$ и $\alpha(g) = 0.959$ (33.1 %-й этанол); $\alpha(v) = 0.069$ и $\alpha(g) = 0.931$ (80 %-й этанол); $\alpha(v) = 0.063$ и $\alpha(g) = 0.937$ (92 %-й этанол). В смеси вода—ацетон — $\alpha(v) = 0.061$ и $\alpha(g) = 0.939$ (16.4 %-й ацетон); $\alpha(v) =$

0.058 и $\alpha(g) = 0.942$ (33 %-й ацетон). Отсюда легко рассчитать значения обозначенных на схеме микроконстант диссоциации (k) и констант таутомерного равновесия. Связь этих параметров с константами K_a , с учетом того, что $K_T' \ll K_T$, выражается соотношениями:

$$pK_{a0} = pk_{0,OH} - \lg(1 + K_T); \quad (8)$$

$$pK_{a1} = pk_{1,COOH} + \lg(1 + K_T); \quad (9)$$

$$pK_{a2} = pk_{2,OH}. \quad (10)$$

Значения pk и K_T тиюфлуоресцеина приведены в табл. 2. Полученные результаты сопоставлены с таковыми для флуоресцеина в таких же системах [5]. Сходство значений pK_a тиюфлуоресцеина и флуоресцеина обусловлено не взаимной компенсацией различий K_T и pk , а практическим совпадением каждого из этих параметров для обоих красителей.

При сравнении интенсивностей поглощения флуоресцеина [5] и тиюфлуоресцеина в смесях одного состава становится заметным сильное снижение значений коэффициентов молярного поглощения R^{2-} тиюфлуоресцеина при замене гетероатома O на S. В среднем значение рассматриваемого параметра у соединения с гетероатомом серы в 2.3 раза ниже, чем у кислородного аналога. Можно было бы предположить, что более низкие значения $E_{max}(R^{2-})$ обусловлены существованием некоторого количества бесцветного дианиона-лактона [5]. Но тогда, с учетом подвижности таутомерных равновесий, при варьировании

Т а б л и ц а 2

Значения параметров протолитических равновесий тиюфлуоресцеина в водно-этанольной и водно-ацетоновой смесях, 25 °С

Органический растворитель	C, % мас.	K_T	$pk_{0,OH}$	$pk_{1,COOH}$	$pk_{2,OH}$
Этанол	0 [3]	8.4	3.11	3.58	6.59
	3 [3]	5.0	2.78	4.10	6.64
	16.1	8.43	2.68	4.66	6.86
	33.1	23.4	2.23	5.08	7.42
	50.0 [4]	24.0	2.32	5.45	7.88
	80.0	13.5	1.97	6.65	8.19
Ацетон	92.0	14.9	2.29	7.50	10.52
	16.4	15.4	2.59	4.48	7.17
	33.0	16.2	1.74	6.14	7.67

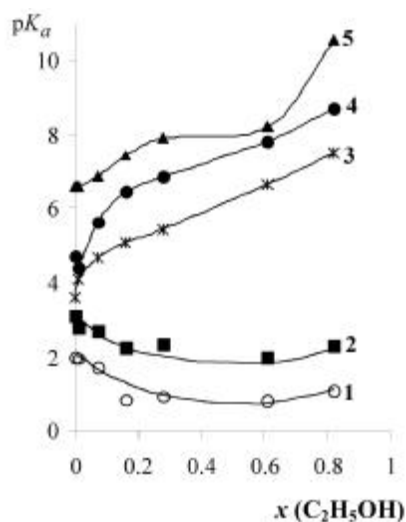


Рис. 3. Зависимость значений pK_a тиюфлуоресцеина от мольной доли этанола в водно-этанольной смеси: 1 — pK_{a0} ; 2 — $pK_{0,OH}$; 3 — $pK_{1,COOH}$; 4 — pK_{a1} ; 5 — pK_{a2} .

состава растворителя следовало бы ожидать заметных изменений значений $E_{\max}(R^{2-})$, чего в действительности не происходит. Поэтому, в отличие от флуоресцеиновых красителей с нитрогруппами в положениях 2 и 7 [5], для тиюфлуоресцеина возможность существования аниона-лактона исключается. Вероятно, снижение значений $E_{\max}$ аниона тиюфлуоресцеина обусловлено нарушением сопряжения в тиюпирановом цикле, вызванным искажением валентных углов в нем при увеличении атомного радиуса гетероатома.

Анализ полученных значений pK_a тиюфлуоресцеина в водно-органических смесях различного состава, приведенных в табл. 1, показывает явное сближение значений pK_{a1} и pK_{a2} и расхождение значений pK_{a0} и pK_{a1} при переходе от воды к смешанным растворителям. Поскольку при таком переходе константы диссоциации гидроксильных групп ($k_{2,OH}$) уменьшаются, как правило, не так резко, как в случае карбоксильных групп ($k_{1,COOH}$), а положение таутомерного равновесия нейтральной формы с ростом содержания органического растворителя в смеси заметно смещается в сторону бесцветного лактона (г), то значения pK_{a1} и pK_{a2} постепенно сближаются, а затем вновь расходятся. При переходе от воды к органическим растворителям ослабление силы катионной кислоты (значение $k_{0,OH}$) отчасти компенсируется сдвигом положения таутомерного равновесия в сторону лактона. Эти закономерности хорошо иллюстрирует зависимость значений pK_a и pK тиюфлуоресцеина от мольной доли эта-

нола в водно-этанольной смеси (рис. 3). Дифференцирующее действие диполярных апротонных растворителей еще сильнее [5], и указанные закономерности в них выражены более четко. В нашем случае это наблюдается для смесей вода—ацетон (табл. 1, 2).

Сравнение данных для флуоресцеина в таких же системах [5] показывает, что замена гетероатома (O → S) оказывает относительно небольшое влияние на параметры протолитических равновесий. В ходе ступенчатой диссоциации тиюфлуоресцеина в смесях вода—этанол и вода—ацетон различного состава существуют следующие частицы:



РЕЗЮМЕ. За допомогою спектрофотометричного методу визначено термодинамічні значення pK_a трьох-ступеневої кислотно-основної дисоціації тиюфлуоресцеїну ($H_3R^+ \leftrightarrow H_2R \leftrightarrow HR^- \leftrightarrow R^{2-}$) у водно-етанольних і водно-ацетонових сумішах. У середовищах, які збагачені органічним розчинником, нейтральна форма тиюфлуоресцеїну існує переважно у вигляді безбарвного лактону. На основі спектрів поглинання зроблено висновки про таутомерію молекулярної та йонних форм; оцінено частки таутомерів і мікроскопічні константи. За допомогою детальної схеми протолітичних рівноваг, яку раніше було запропоновано для ксантенових барвників, можна описати поведінку тиюксантенових барвників.

SUMMARY. The thermodynamic pK_a values of stepwise dissociation of thiofluorescein ($H_3R^+ \leftrightarrow H_2R \leftrightarrow HR^- \leftrightarrow R^{2-}$) in water—ethanol and water—acetone mixtures were determined by visible spectroscopy. The ratios of the stepwise dissociation constants of the substance in mixed solvents, K_{a0} , K_{a1} and K_{a2} , were compared with those for fluorescein. The changes of these constants on transferring from water to mixed solvents are explained taking into account the nature of functional groups and of the state of tautomeric equilibria. The conversion of neutral form of thiofluorescein into colorless lactone in organic solvent-rich media is demonstrated. Conclusions concerning tautomerism of the molecular and ionic species were deduced from the absorption spectra; the fractions of tautomers as well as microscopic dissociation constants have been evaluated. The detailed scheme of protolytic equilibria, developed and proved for xanthene dyes, is shown to be quite valid for the unsubstituted thioxanthene dye.

1. Meyer R. // Chem. Ber. -1900. -33. -S. 2561—2573.
2. Mauther F. // Ibid. -1906. -39. -S. 3594—3612.
3. Мчедлов-Петросян Н.О., Водолазкая Н.А., Самойлов Д.В. // Вестн. Харьк. ун-та. Химия. -2000. -№ 495, вып. 6 (29). -С.113—118.
4. Мчедлов-Петросян Н.О., Водолазкая Н.А., Самойлов Д.В. и др. // Журн. общ. химии. -2002. -72,

вып. 5. -С. 839—847.

5. Мчедлов-Петросян Н.О. // Вестн. Харьков. национ. ун-та. -2004. -№ 626, вып.11 (34). -С. 221—312.
6. Ельцов А.В., Поняев А.И., Мартынова В.П. // Журн. общ. химии. -1992. -62, вып.7. -С. 1626—1630.
7. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. -Харьков: Изд-во Харьков. национ. ун-та им. В.Н. Каразина, 2004.

ных растворах. -Харьков: Изд-во Харьков. национ. ун-та им. В.Н. Каразина, 2004.

8. Бейтс Р. Определение рН. -Л.: Химия, 1972.
9. Александров В.В. Кислотность неводных растворов. -Харьков: Вищ. шк., 1981.
10. <http://www.bestnet.kharkov.ua/kholin/clinp.html>.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

Поступила 12.07.2007

УДК 541.127: 542.943

А.Г. Галстян, А.С. Бушуев, Р.М. Соломаний, Г.А. Галстян

КИНЕТИКА ОКИСНЕНИЯ 4-АМИНОТОЛУОЛУ ОЗОНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ

Вивчено реакцію озону з 4-амінотолуолом в оцтовій кислоті. Показано, що реакція озонування перебігає з високою швидкістю ($2.5 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) по вільній парі електронів гетероатома аміногрупи з утворенням переважно смолоподібних сполук, а також нітрозо-, нітротолуолу і толухінону. Напрямок атаки озonom змінюється і спрямовується по метильній групі і ароматичному кільцю шляхом ацилювання аміногрупи. 4-Ацетамінотолуол окиснюється з утворенням продуктів руйнування ароматичного кільця — аліфатичних пероксидів (79.7 %) і продуктів окиснення по метильній групі — 4-ацетамінобензальдегід і 4-ацетамінобензойної кислоти (16 %). Визначені константи швидкості реакції озону з 4-амінотолуолом і продуктами його перетворення. Запропоновано механізм реакції озону з 4-ацетамінотолуолом.

Попередніми дослідженнями [1] було встановлено, що озон у розчині оцтової кислоти реагує з 4-амінотолуолом з високою швидкістю ($k_{\text{эф}} = 25 \cdot 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (табл. 1)) з утворенням переважно смолоподібних сполук, а також нітрозо-, нітротолуолу і „слідів” толухінону. Отриманий нами склад продуктів майже не відрізняється від описаного у літературі [2, 3] і відповідає схемі перетворень, що запропонована Бейлі [2] для реакції озону з ароматичними амінами (схема 1).

Схема передбачає швидку атаку озону по вільній парі електронів атома азоту з утворенням іон-радикальної пари, яка в залежності від структури аміну перетворюється у різноманітні продукти, більшість з яких являють собою смолоподібні полімери не встановленої будови. Відсутність у продуктах реакції продуктів окиснення по метильній групі і ароматичному кільцю є наслідком того, що реакційна здатність 4-амінотолуолу по цих напрямках майже на три порядки нижча [4], ніж по аміногрупі.

Напрямок атаки озonom можна змінити і спрямувати по метильній групі і ароматичному кільцю шляхом ацилювання аміногрупи, оскільки у цьому випадку утворюється більш міцний, ніж N-H, зв'язок — N-C [5], а вільна пара електронів

на атомі азоту бере участь у спряженні з ацетильною групою. Визначена реакційна здатність 4-амінотолуолу і 4-ацетамінотолуолу в реакціях з озonom підтверджує це припущення: після ацилювання 4-амінотолуолу вона знижується на два

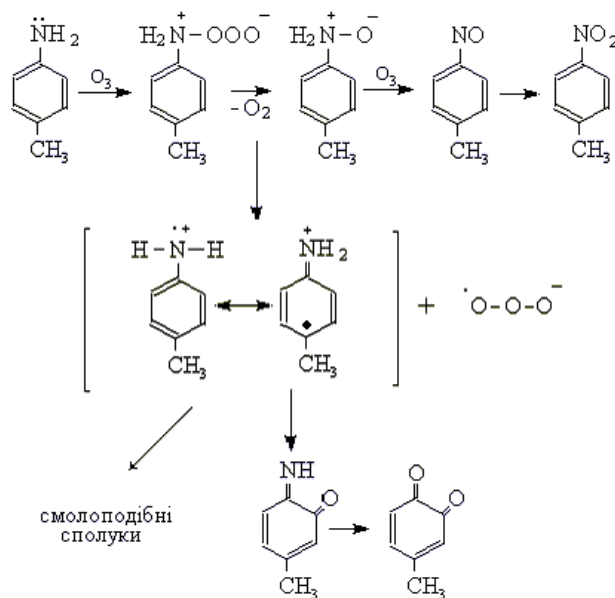


Схема 1.

© А.Г. Галстян, А.С. Бушуев, Р.М. Соломаний, Г.А. Галстян, 2008

Т а б л и ц я 1

Залежність константи швидкості реакції озону з 4-ацетаміно-толуолом від концентрації вихідних реагентів і температури

Т, °С	α	Початкова кон- центрація, моль·л ⁻¹		$\sqrt{\frac{[O_3]_0}{[ArH]_0}} \cdot 10^2$	$k_{\text{еф}}, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
		$[ArCH_3]_0$	$[O_3]_0 \cdot 10^5$		
20	1,70	$2,5 \cdot 10^{-4}$	8.68	0.0059	$25 \cdot 10^2 \pm 250^*$
15	1.91	0.04	6.45	4.01	23 ± 2
		0.03	7.90	5.12	22 ± 2
		0.02	8.40	6.48	23 ± 2
		0.01	5.65	7.51	22 ± 2
20	1.70	0.04	5.40	3.67	28 ± 2
		0.03	6.10	4.51	31 ± 3
		0.02	8.40	6.48	34 ± 3
		0.01	6.35	7.96	35 ± 3
30	1.41	0.04	5.65	3.76	61 ± 6
		0.03	6.50	4.65	67 ± 6
		0.02	7.38	6.07	72 ± 7
		0.01	7.62	8.80	81 ± 8
40	1.06	0.04	5.65	3.76	101 ± 10
		0.03	6.95	4.82	116 ± 11
		0.02	7.95	6.30	128 ± 12
		0.01	6.30	7.93	139 ± 13

* Для реакції 4-амінотолуолу з озоном.

порядки (табл.1) і наближається до значення $k_{\text{еф}}$ для метилбензолів [4].

Таким чином, напрям реакції в умовах озонування 4-ацетамінотолуолу змінюється і стає типовим для реакції озону з алкілбензенами — за подвійними зв'язками ароматичного кільця і алкільній групі.

У даній роботі вивчається реакція озону з 4-ацетамінотолуолом. Передбачається, що в умовах досліджень основними напрямками озонування 4-ацетамінотолуолу може бути окиснення по метильній групі і ароматичному кільцю. Вивчення цих напрямків сприятиме пошуку селективних методів прямого окиснення амінотолуолів з утворенням відповідних амінобензилових спиртів, альдегідів і карбонових кислот [6].

В експериментах застосовували крижану оцтову кислоту марки х.ч. без попереднього очищення. Хроматографічно чисті 4-амінотолуол і 4-ацетамінотолуол використовували після трьохкратної перекристалізації з води. 4-Ацетамінотолуол синтезували ацилюванням 4-амінотолуолу оцто-

вою кислотою при температурі 114 °С, 4-ацетамінобензальдегід — по методиці, описаній у [7], а 4-ацетамінобензиловий спирт і 4-ацетамінобензойну кислоту — по методи-кам, описаним у [8, 9]. Озон синтезували з повітря у бар'єрному розряді [10].

Дослідження проводили у термостатованому реакторі типу „каталітична качка” об'ємом 0.2 л. Концентрацію 4-ацетамінотолуолу і продуктів його подальшого перетворення у розчині визначали методом газорідинної хроматографії [6]. Визначення констант швидкості реакції озону з 4-амінотолуолом і його ацильованим похідним проводили по методиці, описаній у роботі [6]. Кількість поглиненого озону знаходили за допомогою озонограм (рис. 1) з використанням параболічної формули Сімпсона [11]. Стехіометричний коефіцієнт за озоном знаходили за формулою: $n = \Delta O_3 / \Delta ArH$, де ΔArH — витрати реагенту, що відповідають кількості поглиненого озону (ΔO_3) у молях.

На рис. 2 приведені результати досліджень реакції озону з 4-ацетамінотолуолом в середовищі оцтової кислоти при температурі 20 °С. При атмосферному тиску окиснення 4-ацетамінотолуолу озоном відбувається без індукційного періоду і, переважно, по ароматичному кільцю з утворенням аліфатичних пероксидів — 79.7 % (рис. 2). Серед продуктів окиснення метильної групи у початковий період реакції ідентифіковано „сліди” 4-ацетамінобензилового спирту, 4-ацетамінобензальдегід (16 %), а наприкінці — 4-ацетамінобензойну кислоту (16 %) (рис. 2). Стехіометричний коефіцієнт реакції за озоном дорівнює 1.23 (рис. 1).

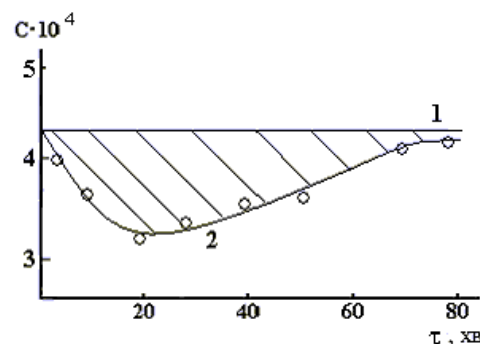


Рис. 1. Озонограма окиснення 4-ацетамінотолуолу в оцтовій кислоті при 20 °С: 1 — концентрація озону на вході в реактор, 2 — на виході з реактору. C — концентрація озону, моль·л⁻¹.

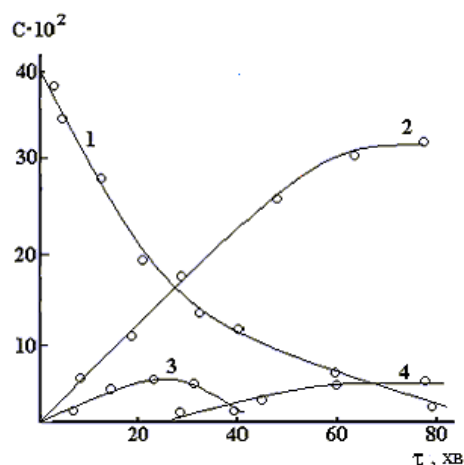


Рис. 2. Кінетика окиснення 4-ацетамінотолуолу в оцтовій кислоті при 20 °С: 1 — 4-ацетамінотолуол; 2 — перокси; 3 — 4-ацетамінобензальдегід; 4 — 4-ацетамінобензойна кислота. C — концентрація 4-ацетамінотолуолу і продуктів його перетворення, моль·л⁻¹; τ — час процесу окиснення, хв. $[ArCH_3]_0 = 0.4$, $[O_3]_0 = 4.7 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; $V_p = 0.01$ л.

Виділені після відгонки розчинника під вакуумом (5 мм рт.ст.) перокси являють собою маслянисту в'язку рідину світло-жовтого кольору. Вони легко розчиняються в оцтовій кислоті, оцтовому ангідриді, але важко у тетраклорметані, активно взаємодіють з йодидом калію та гідроксидом натрію. З йодидом калію перокси реагують протягом однієї години з виділенням молекулярного йоду у кількості, еквівалентній одній пероксидній групі (табл. 2). Характер взаємодії з йодидом калію [12] та стехіометричний коефіціє-

Т а б л и ц я 2

Вплив тривалості витримки суміші розчину пероксидів 4-ацетамінотолуолу з йодидом калію на результати аналізу при 15 °С *

Час окиснення, хв	Концентрація пероксидів, моль·л ⁻¹ ·10 ² , після витримки	
	1 год	24 год
10	3.3	3.4
20	6.3	6.3
30	9.5	9.7
40	14.6	14.5
60	25.2	25.5
80	31.8	31.9

* $[ArCH_3]_0 = 0.4$, $[O_3]_0 = 4.7 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹.

ент реакції за озonom (1.23) дають можливість уявити будову пероксидів з однією гідропероксидною групою і схему їх утворення [2]:

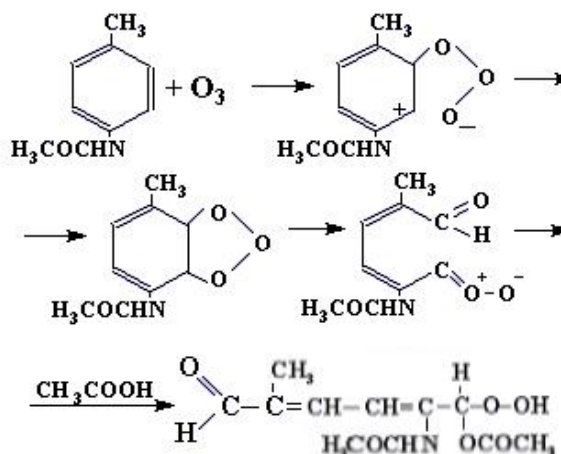
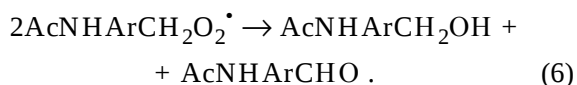
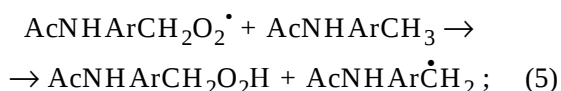
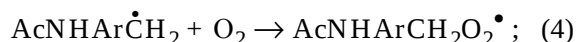
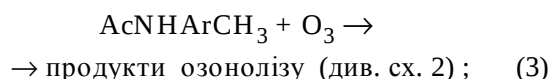
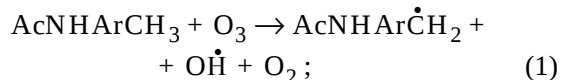


Схема 2.

Таким чином, експериментальні дані показують, що при озонуванні 4-ацетамінотолуолу існує два напрями атаки озonom: по метильній групі з утворенням кисневмісних похідних 4-ацетамінотолуолу і ароматичному кільцю з утворенням пероксидів, причому, переважною є реакція озонолізу ароматичного кільця (3).



В умовах окиснення озонотолуєнною сумішшю утворений 4-ацетамінобензильний радикал швидко перетворюється у 4-ацетамінопероксидний радикал, який диспропорціонує за реакцією (6) [13]. Реакцією пероксидного радикалу з субстратом (5) можна знехтувати, оскільки для толуолів вона на два порядки нижча за реакцію диспропорціонування (6) [13].

При температурах до 20 °С реакція озону з 4-ацетамінотолуолом при коливанні „каталітичної качки” зі швидкістю 8 с⁻¹ перебігає у кінетич-

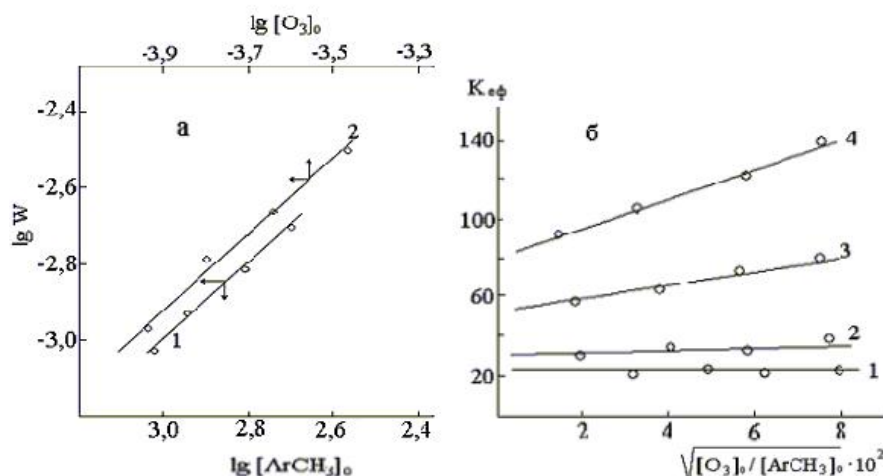


Рис. 3. Залежність швидкості окиснення 4-ацетамінотолуолу від концентрації субстрату (1) і озону (2) при 15 °С (а); залежність константи швидкості ($k_{\text{еф}}$, л·моль⁻¹·с⁻¹) реакції озону з 4-ацетамінотолуолом від концентрації вихідних реагентів при 15 (1), 20 (2), 30 (3), 40 °С (4) (б); W — швидкість окиснення, моль·л⁻¹·с⁻¹.

чній області, а швидкість реакції має перший порядок за реагентами (рис. 3, а).

При більш високих температурах перший порядок по реагентах порушується і ефективна константа швидкості реакції $k_{\text{еф}}$ виявляє залежність від початкових концентрацій озону і 4-ацетамінотолуолу (табл. 1, рис. 3, б):

$$k_{\text{еф}} = k' + k''(\sqrt{[\text{O}_3]_0 [\text{AcNHArCH}_3]_0}), \quad (7)$$

де k' і k'' — експериментальні параметри, які залежать від температури.

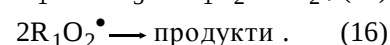
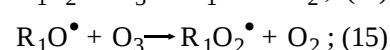
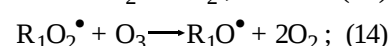
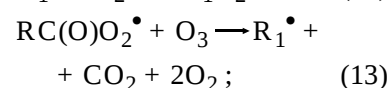
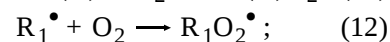
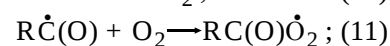
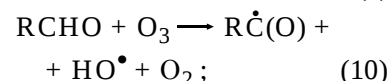
Рівняння для швидкості витрачання озону в цих умовах записується у вигляді:

$$W_{\text{O}_3} = k'[\text{O}_3]_0[\text{AcNHArCH}_3]_0 + k''[\text{O}_3]_0^{1.5}[\text{AcNHArCH}_3]_0^{0.5}. \quad (8)$$

Залежність (8) свідчить про можливість одночасного існування неланцюгового ($W' = k'[\text{O}_3]_0[\text{AcNHArCH}_3]_0$) і ланцюгового витрачання озону ($W'' = k''[\text{O}_3]_0^{1.5}[\text{AcNHArCH}_3]_0^{0.5}$ [14]). Неланцюгове витрачання озону, мабуть, пов'язане з його участю у первинній реакції з 4-ацетамінотолуолом (реакції (1)–(3)).

Аналіз можливих шляхів ланцюгової витрати озону дозволяє припустити, що воно пов'язане з участю озону в реакції з продуктами термічного руйнування пероксидів, наприклад, з аліфатичними альдегідами [15] (реакції (10)–(16)). Про це свідчить той факт, що температура, при якій стає помітним термічний розклад пероксидів (рис. 4) (реакція (9)), співпадає з температурою початку

витрачання озону за ланцюговим механізмом.



Вважаючи, що ініціація ланцюгового процесу витрачання озону здійснюється по реакції з аліфатичним альдегі-

дом зі швидкістю $W_i \sim [\text{RCHO}][\text{O}_3]$, отримуємо $W_{\text{O}_3}'' = k''[\text{RCHO}]^{0.5}[\text{O}_3]^{1.5}$ або $W_{\text{O}_3}'' \sim [\text{O}_3]_0 \sqrt{W_i}$. Такий вид залежності швидкості ланцюгової реакції від W_i і $[\text{O}_3]_0$ вказує на можливу участь озону в лімітуючій стадії продовження ланцюга (реакції (14) і (15)) і квадратичному обриві ланцюга (реакція (16)). Протікання реакції (13) підтверджується якісною реєстрацією CO_2 у газів, що відходять.

У стаціонарному режимі окиснення за умов, що лімітуючою стадією є реакція (14), маємо:

$$W_{\text{O}_3}'' = \frac{K_{14}}{(2k_{16})^{0.5}} k_{10}^{0.5} [\text{O}_3]_0^{1.5} [\text{RCHO}]_0^{0.5}. \quad (17)$$

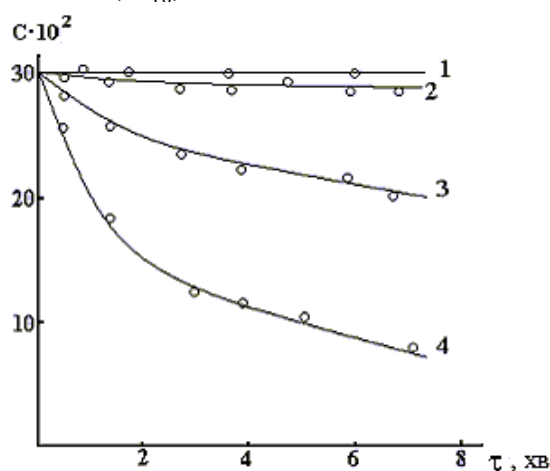


Рис. 4. Кінетичні криві термічного розкладу пероксидів 4-ацетамінотолуолу при 15 (1), 20 (2), 30 (3), 40 °С (4); C — концентрація пероксидів, моль·л⁻¹.

Отримане рівняння за своєю суттю відповідає другій частині рівняння (8), записаному на підставі експериментальних даних, в якому:

$$k'' = \frac{K_{14}}{(2k_{16})^{0.5}} k_{10}^{0.5}. \quad (18)$$

Для оцінки величини константи швидкості продовження ланцюга k_{14} можна прийняти величину $k_{16} = 10^8$ і $k_{10} \approx 4.3$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [16], тоді для 4-ацетамінотолуолу (при 30 °С $k'' = 0.17$ л·моль⁻¹·с⁻¹ (рис. 3)) величина $k_{14} \approx 1.2 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

Таким чином, показано, що реакція озону з 4-амінотолуолом в оцтовій кислоті відбувається з високою швидкістю і переважно по вільній парі електронів гетероатома, продукти окиснення метильної групи субстрату в цих умовах не утворюються. Напрямок атаки озоном змінюється і спрямовується по метильній групі і ароматичному кільцю шляхом ацилювання аміногрупи. 4-Ацетамінотолуол окиснюється з утворенням продуктів деструктивного окиснення ароматичного кільця — алифатичних пероксидів (79.7 %) і продуктів окиснення метильної групи 4-ацетамінобензальдегіду і 4-ацетамінобензойної кислоти (16 %). Озон в умовах реакції витрачається за двома напрямками: при температурах до 20 °С переважним є неланцюговий механізм витрачання озону, а при більш високих температурах поряд з неланцюговим стає помітним ланцюгове витрачання озону.

РЕЗЮМЕ. Изучена реакция озона с 4-аминотолуолом в уксусной кислоте. Показано, что реакция озонирования происходит с высокой скоростью ($2.5 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·с⁻¹) по свободной паре электронов гетероатома аминогруппы с образованием преимущественно смолоподобных соединений, а также нитрозо-, нитротолуола и толухинона. Направление атаки озоном изменяется и устанавливается по метильной группе и ароматическому кольцу путем ацилирования аминогруппы. 4-Ацетаминотолуол окисляется с образованием продуктов разрушения ароматического кольца — алифатических пероксидов (79.7 %) и продуктов окисления по метильной группе — 4-ацетаминобензальдегида и 4-ацетаминобензойной кислоты (16 %). Определены константы скорости реакции озона с 4-аминотолуолом и продуктами его преобразования. Предложен механизм реакции озона с 4-ацетаминотолуолом.

SUMMARY. The reaction of ozone with 4-amino-toluene in the acetic acid is investigated. It is shown, that

reaction of ozonization proceeds with high speed ($2.5 \cdot 10^3$ l·mole⁻¹·sec⁻¹), on free pair electrons of heteroatom amino group with formation mainly resinification substances, and also nitroso-, nitrotoluene and toluquinone. The direction of attack changes and is straightened by ozone on methyl group and an aromatic ring by acylation of amino group. 4-Aminotoluene is oxidized with formation of products of destruction of an aromatic ring — aliphatic peroxide (79.9 %) and products of oxidation on methyl group — 4-acetaminobenzaldehyde and 4-acetaminobenzoic acids (16 %). Constants of speed of reaction of ozone with 4-amino-toluene and products of his transformation are determined. The mechanism of reaction of ozone with 4-amino-toluene is offered.

1. Галстян А.Г., Седых А.А., Бушуев А.С., Тарасенко А.И. // Материалы междунаро. симп. "Advanced Science in Organic chemistry". -Судак, 2006. -С. 147.
2. Bailey P.S. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic Compounds // New-York; London: Academ. Press., 1982. -Vol. 2.
3. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Разумовский С.Д. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе. -Луганск: ВУНУ, 2004.
4. Галстян Г.А. // Журн. физ. химии. -1992. -66, № 4. -С. 775—778.
5. Гуревич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратов В.Н. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. -М.: Мир, 1974.
6. Седых А.А., Галстян А.Г. // Журн. прикл. химии. -2006. -79, № 1. -С. 125—128.
7. Wei Wu, Cheng Ye, Dong Wang. // Arkivoc. -2003. -2. -Р. 59—69.
8. Byung Tae Cho, Sang Kyu Kang, Min Sung Kim, Soo Ryeon Ryu // Tetrahedron. -2006. -62. -Р. 8164—8168.
9. Галстян А.Г., Тюпало Н.Ф., Андреев П.Ю. // Кинетика и катализ. -2003. -44, № 1. -С. 91—94.
10. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. -М.: Наука, 1974.
11. Барышников С.В., Медведев Р.Б., Фиалков Ю.Я. Вычислительная математика в химии и химической технологии. -Киев: Вищ. шк., 1986.
12. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления / Под ред. Н.М. Эмануэля. -М.: Химия, 1969.
13. Захаров И.В., Галетий Ю.В. // Нефтехимия. -1978. -18, № 4. -С. 615—621.
14. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. -М.: Наука, 1965.
15. Комиссаров В.Д., Комиссарова И.Н., Фаррахова Г.К., Денисов Е.Т. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. -1979. -№ 6. -С. 1205—1212.
16. Комиссаров В.Д., Галимова Л.Г., Денисов Е.Т. // Кинетика и катализ. -1974. -15, № 4. -С. 1063—1069.

Інститут хімічних технологій Східно-українського університету ім. В. Даля, Рубіжне

Надійшла 24.07.2007