

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 3

Том 73
март
2007

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ЯЦИМИРСЬКИЙ В.К., МАКСИМОВИЧ Н.П. Фізикохімія адсорбційно-напівпровідникових сенсорів та їх застосування 3
- КОЗАЧКОВА О.М., ЦАРИК Н.В., КОСТРОМІНА Н.А., ПЕХНЬО В.І. Взаємодія *цис*-діаміндихлоропаладію (II) з оксиетилідендифосфоновою кислотою 15
- РЕЙТЕР Л.Г., ШУЛЬЖЕНКО О.О. Поліядерні аміноетилатні комплекси нікель (II)—кобальт (III) та нікель (II)—хром (III) 19
- ЧЕБОТАРЬОВ О.М., ШЕСТАКОВА М.В. Комплексні тетрафтороборати кобальту (II) з нітрогенвмісними органічними основами 25
- СОЛОПАН С.О., В'ЮНОВ О.І., ДЗЯЗЬКО О.Г., ДРОЗД В.О., НЕДІЛЬКО С.А. Особливості золь—гель синтезу SrPbO_3 29
- ШАМШУРІН О.В., ШУЛЬГІН В.Ф., ЄФРЮШИНА Н.П., КЛИМЕНКО З.Д. Фотолюмінесцентні властивості та спектри ЕПР іонів Mn^{4+} у матриці Mg_2GeO_4 та $\text{Mg}_3\text{F}_2\text{GeO}_4$ 33
- АР'ЄВ І.А., ЛЕБОВКА Н.І. Модель розчинності та зміни розмірів гідрофобних ароматичних сполук у воді 37
- БОГИЛЛО В.Й., ГРОМОВИЙ Т.Ю. Адсорбція фенолів із водних розчинів на поверхні силікагелю 42

Аналітична хімія

- МІЛЮКІН М.В., ВАКУЛЕНКО В.Ф., ГОНЧАРУК В.В. Склад карбонільних сполук при озонуванні та $\text{O}_3/\text{УФ}$ -обробці води 48
- ЛУГОВИЙ К.С., АЛЕМАСОВА А.С. Вплив хімічних модифікаторів на метрологічні характеристики атомно-абсорбційного визначення свинцю та кадмію у ґрунтах 55

Органічна хімія

- ВАСЬКЕВИЧ А.І., ТУРОВ О.В., СТАНИНЕЦЬ В.І. Взаємодія 3-аліл- і 3-цинамільтіо-1,2,4-триазино-[5,6-*b*]індолів з арилсульфенілхлоридами 60
- ПАШИННИК В.Ю., КОЗЕЛ В.М., ШЕРМОЛОВИЧ Ю.Г. S-арил- і S-(бензтіазоліл-2)-S-(діалкіламіно)дифторсульфури 64

Содержание

Неорганическая и физическая химия

ЯЦИМИРСКИЙ В.К., МАКСИМОВИЧ Н.П. Физикохимия адсорбционно-полупроводниковых сенсоров и их применение	3
КОЗАЧКОВА А.Н., ЦАРИК Н.В., КОСТРОМИНА Н.А., ПЕХНЬО В.И. Взаимодействие <i>цис</i> -диаминдихлоропалладия (II) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой	15
РЕЙТЕР Л.Г., ШУЛЬЖЕНКО Е.А. Полиядерные аминоэтилатные комплексы никель (II)—кобальт (III) и никель (II)—хром (III)	19
ЧЕБОТАРЕВ А.Н., ШЕСТАКОВА М.В. Комплексные тетрафторобораты кобальта (II) с азотсодержащими органическими основаниями	25
СОЛОПАН С.А., ВЬЮНОВ О.И., ДЗЯЗЬКО А.Г., ДРОЗД В.А., НЕДИЛЬКО С.А. Особенности золь-гель синтеза SrPbO_3	29
ШАМШУРИН А.В., ШУЛЬГИН В.Ф., ЕФРЮШИНА Н.П., КЛИМЕНКО З.Д. Фотолюминесцентные свойства и спектры ЭПР ионов Mn^{4+} в матрице Mg_2GeO_4 и $\text{Mg}_3\text{F}_2\text{GeO}_4$	33
АРЬЕВ И.А., ЛЕБОВКА Н.И. Модель растворимости и изменения размеров гидрофобных ароматических соединений в воде	37
БОГИЛЛО В.И., ГРОМОВОЙ Т.Ю. Адсорбция фенолов из водных растворов на поверхности силикагеля	42

Аналитическая химия

МИЛЮКИН М.В., ВАКУЛЕНКО В.Ф., ГОНЧАРУК В.В. Состав карбонильных соединений при озонировании и $\text{O}_3/\text{УФ}$ -обработке воды	48
ЛУГОВОЙ К.С., АЛЕМАСОВА А.С. Влияние химических модификаторов на метрологические характеристики атомно-абсорбционного определения свинца и кадмия в почвах	55

Органическая химия

ВАСЬКЕВИЧ А.И., ТУРОВ А.В., СТАНИНЕЦ В.И. Взаимодействие 3-аллил- и 3-циннамилтио-1,2,4-триазино[5,6- <i>b</i>]индолов с арилсульфенилхлоридами	60
ПАШИННИК В.Е., КОЗЕЛ В.Н., ШЕРМОЛОВИЧ Ю.Г. S-арил- и S-(бензтиазолил-2)-S-(диалкиламино)дифторсульфураны	64

Contents № 3

Inorganic and Physical Chemistry

YATSIMIRSKY V.K., MAKSYMIVYCH N.P. Physical chemistry of adsorption semiconductor sensors and their applications	3
KOZACHKOVA A.N., TSARIK N.V., KOSTROMINA N.A., PEKHNJO V.I. Cis-diaminodichloropalladium (II) and hydroethylenediphosphonic acid interaction	15
REITER L.G., SHULZENKO E.A. Polynuclear aminoethylate complexes nickel (II)—chromium (III) and nickel (II)—cobalt (III)	19
CHEBOTAREV A.N., SHESTAKOVA M.V. Tetrafluoroborate complexes of cobalt (II) with nitrogen organic bases	25
SOLOPAN S.A., VJUNOV O.I., DZYAZ'KO A.G., DROZD V.A., NEDILKO S.A. Peculiarities of sol-gel synthesis of SrPbO ₃	29
SHAMSHURIN A.V., SHULGIN V.F., EFRYUSHINA N.P., KLIMENKO Z.D. Photoluminescent properties and EPR spectra of Mn ⁴⁺ ions in Mg ₂ GeO ₄ and Mg ₃ F ₂ GeO ₄ matrix	33
AR'EV I.A., LEOVKA N.I. A model of solubility of hydrophobic aromatics and contraction of their sizes in water	37
BOGILLO V.I., GROMOVOY T.Yu. Adsorption of phenols from aqueous solutions on silica gel surface	42

Analytical Chemistry

MILYUKIN M.V., VAKULENKO V.F., GONCHARUK V.V. Composition of carbonyl compounds in the course of ozonation and O ₃ /UV-treatment of natural waters	48
LUGOVOY K.S., ALEMASOVA A.S. The investigation of the chemical modifiers influence on the metrological characteristics of atomic absorption determination of plumbum and cadmium in soils	55

Organic Chemistry

VAS'KEVICH A.I., TUROV A.V., STANINETS V.I. The reaction of 3-allyl- and 3-cinnamylthio-1,2,4-triazino[5,6- <i>b</i>]indoles with arylsulfenyl chlorides	60
PASHINNIK V.Ye., KOZEL V.M., SHERMOLOVICH Yu.G. S-aryl- and S-(benzothiazolyl-2)-S-dialkyl-amino-difluorosulfuranes	64

УДК 541.128.13+543.272.2

В.К. Яцимирський, Н.П. Максимович

**ФИЗИКОХИМИЯ АДСОРБЦИЙНО-НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СЕНСОРІВ
ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ**

Розглянуто фізико-хімічні властивості адсорбційно-напівпровідникових сенсорів газів. Показано зв'язок цих властивостей з механізмом гетерогенно-каталітичних реакцій, що відбуваються на поверхні сенсора. Окреслено перспективи застосування сенсорів у газоаналітичних приладах.

Бурхливий розвиток виробництва, енергетики, транспорту тощо привів до глобального забруднення навколишнього середовища. Боротьба з ним багато в чому визначається оперативністю отримання достовірних даних щодо складу та кількісного вмісту атмосферних забруднювачів. В свою чергу оперативність зв'язана з рівнем розвитку газоаналітичної техніки, споживачами якої є практично всі галузі сучасного виробництва. Широке впровадження газо-аналітичної техніки дозволить заощадити матеріальні та енергетичні ресурси, зменшити участь людини у технологічних процесах, збільшити продуктивність праці та якість продукції.

Аналіз інформаційних матеріалів щодо контролю навколишнього середовища показує, що найбільш актуальним є визначення мікроконцентрацій горючих та токсичних газів (H_2 , CO , CH_4 тощо). В аналізаторах цих газів використовуються різні типи хімічних сенсорів — електрохімічні, оптичні, термохімічні, адсорбційно-напівпровідникові тощо. Серед них частіше застосовуються прилади на базі адсорбційно-напівпровідникових сенсорів (АНС) з чутливими елементами із композиційних матеріалів на основі оксидів. Вони досить прості, мають малу масу та габарити, хорошу швидкодію, великий строк служби, з ними можна працювати в широкому діапазоні температур навколишнього середовища. Перші адсорбційно-напівпровідникові сенсори були створені в Японії [1, 2], яка і зараз є провідною в світі з виробництва таких сенсорів [3—5]. Роботи в галузі розробки АНС газів виконуються у США, країнах Євросоюзу, Росії, Україні тощо [6—10].

Основні параметри адсорбційно-напівпровідникових сенсорів. Сенсор змінює властивості під впливом оточуючого середовища. У випадку напів-

провідникових сенсорів властивістю, що варіюється, є електричний опір газочутливого матеріалу. Отже, принцип дії АНС базується на зміні його електричного опору під впливом газу, що аналізується. Чим вона більша, тим кращим вважається сенсор. Зміну опору сенсора називають його газочутливістю і визначають відношенням величини електричного опору сенсора у повітрі (R_0) до величини його опору ($R_{газ}$) у присутності певної концентрації газу, що аналізується.

Не менш важливим параметром сенсора є селективність, тобто здатність реагувати тільки на присутність певного газу і бути індиферентним щодо інших. Часто саме селективність визначає споживачі якості сенсора. Наступний параметр сенсора — його швидкодія. Це проміжок часу, за який величина опору сенсора сягає сталого значення при даній концентрації газу, що аналізується. Сенсор повинен миттєво змінювати свій опір у присутності вимірюваного газу. Ще одним важливим параметром сенсора є його стабільність — властивість зберігати сталими параметри, що наведені вище, за період його експлуатації.

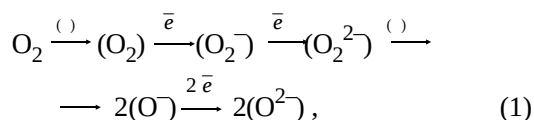
Створення АНС починається із виготовлення плати сенсора. Плата є несучим елементом для нагрівача, контактних площадок та газочутливого шару сенсора. Вона повинна мати хорошу теплопровідність, механічну міцність, високу фізичну та хімічну стійкість при нагріванні до високих температур, високий питомий опір, сумісність з матеріалами, що на неї наносяться. Більшості вказаних вище властивостей задовольняє алюмінієва кераміка. Для виготовлення нагрівачів та провідникових елементів найбільш перспективним матеріалом є платина, яка має високу термічну і хімічну стійкість та хорошу сумісність з напівпровідниковими газочутливими шарами різ-

ного складу. Найбільш технологічними є планарні товстоплівкові сенсори [11], в яких контактні площадки, нагрівач та чутливий шар виготовляють шляхом послідовного нанесення на поверхню плати з наступним їх спіканням.

Фізико-хімічні уявлення про механізм газочутливості сенсорів. Явище газочутливості адсорбційно-напівпровідникових сенсорів можна пояснити, базуючись на принципах гетерогенного каталізу. АНС газів можна розглядати як гетерогенні катализатори, на поверхні яких відбувається реакція між адсорбованим киснем та газом, що аналізується (вуглеводні, H_2 , CO тощо). Відомо, що гетерогенно-каталітичні реакції відбуваються на поверхні катализатора, причому елементарний акт реакції перетворення включає взаємодію реагентів з поверхневим шаром катализатора. Електронна будова твердого тіла та його поверхні є одним з найважливіших факторів, що визначає механізм каталітичного акту і напрямок каталітичних реакцій.

Пояснення властивостей твердого тіла дає зона теорія, згідно з якою у спектрі електронних рівнів можна відокремити три зони — валентну, зону провідності та заборонену, що розташована між першими двома. Під час збудження електрона в зоні провідності у валентній зоні утворюються дірки. Реальні тверді тіла завжди мають у своєму складі сторонні домішки, які викликають появу додаткових рівнів у спектрі кристалу. Донорні домішки постачають електрони до зони провідності і виникає електронна провідність (n -напівпровідники). Акцепторні домішки обумовлюють дірочну провідність (p -напівпровідники). Для переходу електронів з рівнів валентної зони на додаткові "домішкові" рівні потрібно значно менше енергії порівняно з подоланням всієї забороненої зони.

Розглянемо спочатку процеси, що відбуваються на поверхні сенсора (n -напівпровідника) у повітрі. На такій поверхні проходять процеси хемосорбції кисню з утворенням негативно заряджених кисневих форм. Механізм утворення цих форм можна записати таким чином [12, 13]:

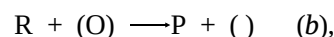
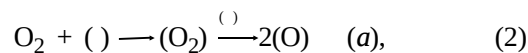


дужки означають вільне місце на поверхні твердого тіла; символи речовин у дужках — адсорбовані частинки.

Форми кисню, що вказані у механізмі (1), можуть переходити одна в одну [14]. Наявність тієї чи

іншої форми значною мірою визначається температурою сенсора, його хімічним складом та структурою чутливого адсорбційного шару. Процеси переходу електронів із зони провідності напівпровідника до кисню супроводжуються збільшенням електричного опору сенсора з одночасним утворенням негативно зарядженого кисню на поверхні. У стані динамічної рівноваги швидкість утворення адсорбованого кисню з переходом раніше локалізованих на ньому електронів у зону провідності напівпровідника дорівнює швидкості його десорбції, і електричний опір сенсора визначається стаціонарним ступенем заповнення поверхні напівпровідника киснем (θ).

Для окисно-відновних гетерогенно-каталітичних реакцій, що перебігають на поверхні сенсора (катализатора-напівпровідника), процес починається із взаємодії електронів твердого тіла з реагуючими молекулами. Це приводить до залежності між електричною провідністю сенсора та каталітичними реакціями, що відбуваються на його поверхні. Механізм [14], що моделює процеси, які перебігають на поверхні сенсора у присутності газу, що аналізується, такий:



де R — газ, що окиснюється; P — продукти реакції.

При стаціонарних умовах швидкість стадії (а) дорівнює швидкості стадії (b) і встановлюється стаціонарне значення заповнення поверхні сенсора киснем (θ), яке визначає величину електричного опору сенсора. Величина θ , а, отже, і опір сенсора, при інших рівних умовах, визначається, з одного боку, здатністю сенсора адсорбувати кисень, а з другого — швидкістю гетерогенно-каталітичного окиснення речовини R . При заданій температурі сенсора із зростанням концентрації газу, що аналізується, з поверхні "знімається" більша кількість кисню для окиснення R , внаслідок чого зменшується величина θ , і, відповідно, знижується опір сенсора. При збільшенні концентрації R активного кисню може не вистачати, в цьому випадку маємо явище "насичення" сенсора, коли його опір вже не залежить від збільшення концентрації газу, що аналізується. Концентраційна межа "насичення" залежить від хімічного складу сенсора, його температури та природи газу, що аналізується.

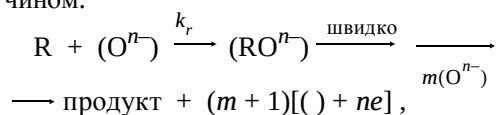
З позиції механізму (2) стає зрозумілою відносно слабка селективність напівпровідникових сенсорів. Дійсно, у стадії (b) механізму (2) мо-

жуть прийняти участь, крім газу, що аналізується, й інші гази, які спроможні подолати при заданій температурі активаційний бар'єр реакції. Сенсор відреагує на їхню присутність зміною свого опору, не диференціюючи склад газової суміші. Зміною температури сенсора можна окремо визначати концентрації газів лише у випадку, коли вони різко відрізняються за реакційною здатністю.

Вказаний механізм допомагає зрозуміти фізико-хімічний сенс швидкодії сенсора — одного з найважливіших його параметрів. Швидкодія — це час встановлення стаціонарного стану гетерогенно-каталітичної реакції на поверхні сенсора, встановлення сталого значення електричного опору сенсора у газовій суміші. Як правило, швидкодія стає кращою при збільшенні температури сенсора і для більш реакційноздатних газів.

Механізм (2) описує процеси, що відбуваються на поверхні сенсора, схематично і не враховує можливу активацію молекули газу R, що окиснюється, вплив продуктів реакції на перебіг каталітичного окиснення тощо. Цей механізм є моделлю, що дозволяє пояснити виникнення газочутливості сенсора, залежність її від концентрації газу, що аналізується, від температури, залежність основних параметрів сенсора (селективності, швидкодії, строку служби) від перебігу гетерогенно-каталітичних реакцій на поверхні сенсора.

Стадію (b) схеми (2) можна деталізувати таким чином:



де (O^{n-}) — реакційноздатний, заряджений кисень на поверхні; () — поверхневі вакансії кисню; (RO^{n-}) — проміжні адсорбовані сполуки; e^- — електрони зони провідності; m — стехіометричний коефіцієнт, що визначає кількість кисню, який приймає участь у формуванні продукту реакції.

Така модель є достатньою для опису експериментальних кінетичних закономірностей гетерогенно-каталітичного окиснення киснем різних сполук. Варіації механізму окиснення мають місце на стадії утворення проміжного продукту згідно зі стадією (b) схеми (2). Стадія (b) визначає загальну швидкість реакції, а отже, і активність твердого тіла відносно окиснення реагенту (R).

Кількість електронів, зв'язаних або звільнених у стадіях (a) та (b), а, отже, питома електропровідність сенсора, залежить від кількості реакційноздатного кисню, адсорбованого на по-

верхні сенсора (θ). На основі моделі (2) для θ було отримане таке рівняння [14]:

$$\theta = \kappa_a P_{\text{O}_2} / [\kappa_a P_{\text{O}_2} + (m+1)\kappa_r P_R / 2], \quad (3)$$

де P_{O_2} , P_R — парціальні тиски кисню та газу відповідно.

Якщо поверхня сенсора повністю заповнена киснем ($\theta=1$), то кількість вільних носіїв заряду мінімальна, що відповідає мінімальній питомій електропровідності сенсора — σ_0 . Цей стан досягається при відсутності газу над поверхнею сенсора (тверде тіло знаходиться в окисненій формі). Максимальна питома електропровідність сенсора (σ_{max}) досягається, коли весь реакційноздатний кисень забрати з поверхні сенсора ($\theta=0$). Треба відмітити, що реально значення σ_{max} і, відповідно, $\theta=0$, не досягається в експериментальних умовах, завдяки високій концентрації кисню у повітрі та на поверхні сенсора.

Отже, маємо наступне рівняння зв'язку між питомою електропровідністю сенсора (σ) та концентрацією реагентів [14]:

$$\sigma = \sigma_0 + (\sigma_{\text{max}} - \sigma_0) / (1 + A P_{\text{O}_2} / P_R), \quad (4)$$

де $A = 2\kappa_r / [(m+1)\kappa_r]$.

Таким чином, питома електропровідність сенсора визначається трьома параметрами. Два з них (σ_{max} та σ_0) залежать від хімічної природи сенсора, технології виготовлення та попередньої обробки, величина A зв'язана з механізмом взаємодії реагентів з окисдною плівкою поверхні сенсора та характерна для газу, який визначається. Формула (4) описує концентраційні та температурні залежності питомої електропровідності для напівпровідникових сенсорів із фізичними характеристиками, які змінюються від одного сенсора до іншого.

Напівпровідникові газочутливі матеріали сенсорів. Хімічною базою сенсора є напівпровідники. В чистих (не легованих) напівпровідниках концентрація вільних носіїв заряду за нормальних умов дуже мала. Крім того, відомі напівпровідники, такі як Ge та Si або III–V-сполуки, не можуть застосовуватися для сенсорів газу, тому що при робочих температурах сенсорів (350–450 °C) взаємодія кисню повітря з поверхнею таких сенсорів є необоротною.

Адсорбційно-напівпровідникові сенсорні виготовляють на базі оксидів металів, що мають напівпровідникові властивості. В атмосфері повітря в робочому температурному режимі сенсорів вони мають досить великий електричний

опір (від сотен кОм до десятків мОм), величину якого регулюють легуючими домішками, що утворюють додаткові вакантні або заповнені рівні у забороненій зоні напівпровідника. Для виготовлення газочутливого шару АНС використовують оксиди металів, що важко відновлюються. У більшості випадків застосовуються провідники *n*-типу, такі як SnO_2 [1—10] та інші оксиди, зокрема, Fe_2O_3 [15], ZrO_2 [16], ZnO [17—19], In_2O_3 [20], TiO_2 [21, 22], Ga_2O_3 [23, 24], WO_3 [25, 26] тощо. В роботах [27—29] для виготовлення чутливих елементів сенсорів використані композитні матеріали на основі сумішей оксидів TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 . У 90 % всіх адсорбційно-напівпровідникових сенсорів базою напівпровідникового матеріалу є напівпровідник *n*-типу — діоксид олова [1—10, 30—56], який має високу хімічну стабільність.

Найбільш часто для одержання дрібнодисперсного діоксиду олова застосовують хімічне осадження, цей же засіб використовують при легуванні цього оксиду [10, 35, 43]. Широко розповсюджене також легування механічним змішуванням порошків SnO_2 з відповідними домішками [36, 44].

Адсорбційні властивості, селективність та газочутливість діоксиду олова, а також його робочу температуру можна регулювати легуючими та каталітичними домішками і технологічним режимом його виготовлення.

При синтезі газочутливого напівпровідникового матеріалу отриманий співосадженням осад гідроксидів олова та сурми промивають, відфільтровують, підсушують і подрібнюють. Одержаний порошок змішують з Al_2O_3 для кращої його адгезії до плати сенсора і прожарюють при температурі, вищій за 700°C .

Вплив легуючої домішки на властивості АНС. Використовуючи описані вище методики, ми синтезували [57—60] ряд сенсорів на основі SnO_2 з різним вмістом стибію, який завдяки своїм електронно-донорним властивостям сприяв зменшенню електричного опору сенсорів.

Було виявлено, що при збільшенні концентрації Sb електричний опір у повітрі та чутливість сенсора до CH_4 зменшуються. Найбільш низькоомні сенсори зовсім не відчують CH_4 у повітрі. Це явище пов'язано з тим, що внесок поверхневих явищ у загальну провідність таких сенсорів настільки малий, що зміна опору при гетерогенно-каталітичних процесах на поверхні матеріалу стає майже непомітною

на фоні великої власної провідності. Для сенсорів з малою концентрацією Sb (0.07 та 0.15 % мас.) спостерігається найбільша зміна електричного опору в присутності CH_4 . В загальному випадку найкращу чутливість мають сенсори з найбільшим опором, але створення приладу на основі таких сенсорів має певні труднощі, оскільки потрібно працювати з сигналами сенсорів, що знаходяться на рівні шумів електричної схеми приладу. Отже, найбільш придатними виявляються сенсори з певним проміжним вмістом сурми, а саме ~ 0.15 % мас.

Чутливість легованих сенсорів до CH_4 досить мала навіть при оптимальних вмісті Sb та температурі прожарювання. При цьому концентрація CH_4 у суміші, що використовувалась при досліді, досить значна — 0.87 % об. Очевидно, що без подальшої модифікації чутливого шару такий сенсор є зовсім непридатним для визначення малих концентрацій газу (<100 ppm).

Платинові метали як каталізатори окиснення малих молекул і модифікатори АНС. Однією з можливих модифікацій є введення до газочутливого шару сенсора Pd або Pt — найкращих серед перехідних металів каталізаторів окиснення водню та вуглеводнів [11, 59]. Введення у сенсорний матеріал каталітично-активних металів дозволяє активувати молекули газу (R), який визначається. Схематично це зображено на рис. 1.

На рис. 1 зліва показаний сенсор у стані рівноваги з киснем повітря. Напівпровідник надає електрони молекулам кисню, в результаті виникає нестача електронів у зоні провідності напівпровідника і провідність сенсора зменшується.

Коли у повітрі з'являється газ (R), що здатен

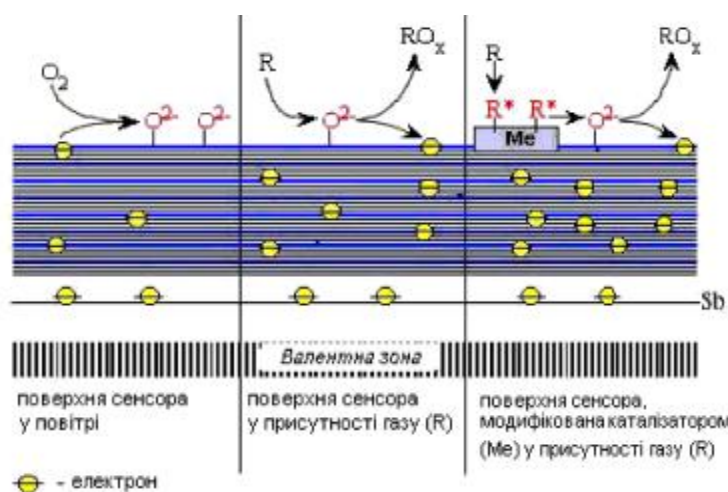


Рис. 1. Механізм дії сенсора.

окиснюватися, вкрита киснем поверхня відновлюється. В результаті електричні властивості сенсора змінюються. Цю основну поведінку сенсора ілюструє середня частина рис. 1. Права частина рисунку показує дію каталізатора, який входить до газочутливого шару сенсора. Каталізатор активує молекулу R і тим самим сприяє реакції між R та O₂. Провідність сенсора змінюється ще більше.

Вивчення закономірностей каталітичних реакцій, що відбуваються на поверхні адсорбційно-напівпровідникових сенсорів, паралельно із властивостями АНС, виготовлених з ідентичних газочутливих матеріалів, є корисним для цілеспрямованого синтезу високочутливих і високоселективних сенсорів певних газів — горючих та токсичних. Розглянемо це на реакціях окиснення метану та водню [61—69].

Базою досліджуваних газочутливих матеріалів був легований стибієм діоксид стануму. Для введення каталізатора зразки просочували розчинами платини або паладію, висушували та прожарювали на повітрі. З цих сенсорних матеріалів готували як каталізатори, так і сенсори.

Сформовані зразки мали приблизно однакову питому поверхню (в інтервалі 5.0—6.0 м²/г). Стан елементів (Sn, Sb, O та Pd) у поверхневому шарі сенсорного матеріалу до та після проведення реакції окиснення CH₄ вивчали методом РФЕС. За значеннями енергії зв'язку остовних електронів Sn 3d_{5/2} та Sb 3d_{3/2} станум знаходиться в поверхневому шарі сенсора із ступенем окиснення (4+), тобто у вигляді оксиду SnO₂, а стибій із ступенем окиснення (5+) — у вигляді оксиду Sb₂O₅, отже утворення твердого розчину заміщення оксиду стибію (V) в оксиді стануму (IV) відбувається за рахунок того, що при прогріві у присутності кисню стибій переходить із стану окиснення (3+) до стану окиснення (5+). Паладій знаходиться у чутливому шарі сенсора в окисненому стані, як оксид PdO. Енергія зв'язку електронів рівня O1s у зразках відповідає O²⁻ у SnO₂, тобто оксигену матриці. Після проведення реакції окиснення метану електронний стан елементів, що знаходяться у чутливому шарі сенсорів (Sn, Sb, O та Pd), практично не змінюється.

Кількість паладію (*g*) в сформованих зразках визначалася методом атомно-абсорбційної спектроскопії і залежала від концентрацій паладію (C_{Pd²⁺}) у розчинах, якими просочували зразки. Залежність між *g* та *C* є нелінійною і має вигляд кривої з "насиченням" (рівняння типу Ленгмюра), що пояснюється обмеженою кількістю на повер-

хні зразків центрів, які можуть сорбувати паладій з розчину. Відповідна обробка даних дозволяє оцінити розмір "посадкового майданчика", який виявився близьким до розмірів молекули PdCl₂.

Каталітична активність зразків у реакції окиснення метану вимірювалася на установці проточного типу при атмосферному тиску. Було встановлено, що зразки сенсорних матеріалів без паладію у реакції окиснення метану при температурах 623—833 К не є активними.

Для сенсорних матеріалів з паладієм з даних, представлених на рис. 2, видно, що питома швидкість реакції окиснення метану (*r*) монотонно збільшується із зростанням кількості паладію *g* в зразках.

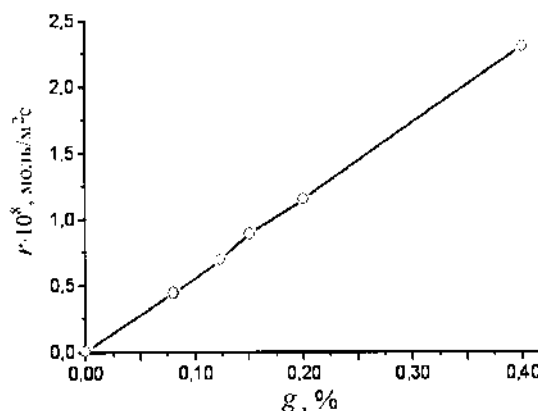


Рис. 2. Залежність швидкості реакції окиснення метану (*r*) при 723 К від кількості паладію (*g*) в зразках.

Корисну інформацію про механізм взаємодії реагентів з поверхнею каталізатора дає вивчення кінетики реакції. На рис. 3 представлені залежності швидкості реакції від концентрацій CH₄ та O₂ у циклі безградієнтного реактора.

З даних, приведених на рис. 3, а, видно, що залежність швидкості реакції від концентрації метану (при C_{O₂}=const) має вид прямої, яка проходить через початок координат, що свідчить про перший порядок даної реакції за метаном; при постійному вмісті CH₄ швидкість реакції не залежить від C_{O₂} (рис. 3, б), тобто порядок реакції за киснем дорівнює нулю. Таким чином, експериментальне рівняння швидкості реакції на сенсорних матеріалах, що містять паладій, має вигляд:

$$r = k \cdot C_{\text{CH}_4}^1 \cdot C_{\text{O}_2}^0. \quad (5)$$

Відомо, що гетерогенно-каталітична реакція окиснення метану [70—76] у присутності платинових каталізаторів відбувається, в основному,

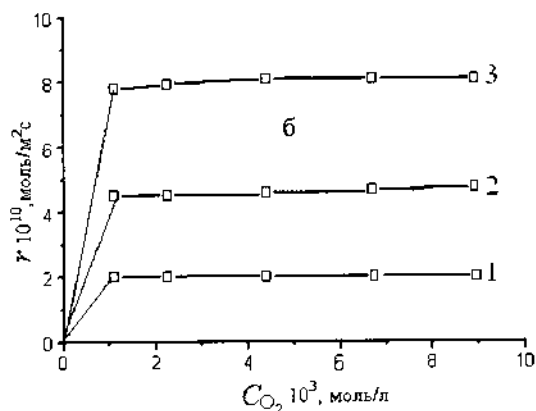
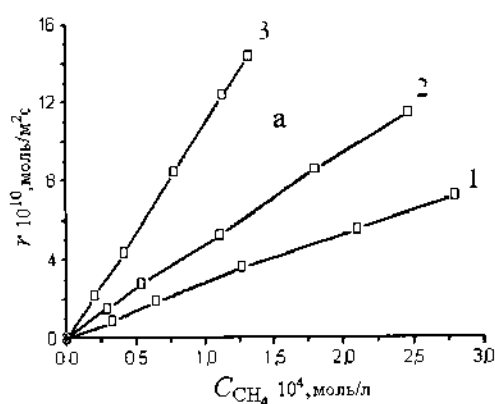
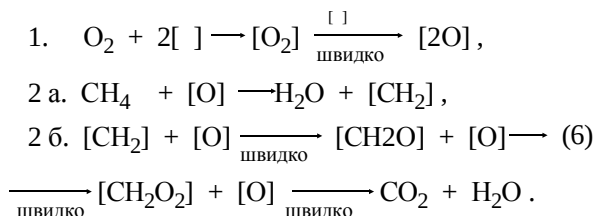


Рис. 3. Залежність швидкості реакції окиснення метану від концентрації метану (а) та кисню (б) при температурах: 1 — 693; 2 — 743; 3 — 793 К.

за найбільш вигідним з точки зору термодинаміки напрямком — до повного окиснення з утворенням карбондіоксиду та водяної пари. Ця реакція супроводжується великим тепловим ефектом ($\Delta H^0 = -801$ кДж/моль) [77] і є практично необоротною. Підтвердженням цього є встановлена у роботі [71] і перевірена нами [65, 66] для наших конкретних каталізаторів відсутність впливу продукту реакції (CO_2) на швидкість реакції окиснення метану. Отже, для пояснення отриманих кінетичних експериментальних даних можна скористатися наступною кінетичною схемою реакції [13]:



Згідно із запропонованою схемою, на паладій-вмісних каталізаторах має місце глибоке окиснення метану, причому відповідні стадії перетворення проміжних поверхневих продуктів окиснення метану ($[\text{CH}_2]$, $[\text{CH}_2\text{O}]$, $[\text{CH}_2\text{O}_2]$) перебігають швидко і необоротно.

Вважаючи стадію (2 а) лімітуючою, для швидкості (r) повного окиснення метану одержимо:

$$r = k \cdot C_{\text{CH}_4} \cdot \theta, \quad (7)$$

де θ — ступінь заповнення поверхні хемосорбованим киснем.

При величинах θ , близьких до одиниці (міцна хемосорбція кисню), рівняння (7) переходить в експериментальне кінетичне рівняння (5), відповідно до якого спостерігається перший порядок за метаном і нульовий — за киснем. Слід зазначити,

що цей механізм відповідає схемі Ілі-Ріділа, згідно з якою один з компонентів (у даному випадку метан) реагує з хемосорбованим на поверхні каталізатора киснем безпосередньо з газової фази (або із слабо адсорбованого стану). Таким чином, кінетичні дані свідчать про те, що стадія активації кисню не є лімітуючою, а швидкість загального процесу визначається стадією взаємодії газоподібного (чи слабо зв'язаного метану) з хемосорбованим киснем.

З отриманих кінетичних даних були розраховані константи швидкості окиснення метану (k) для різних температур (таблиця), а також енергії (E_a) та ентропії (ΔS^*) активації. При розрахунку ΔS^* враховувалося, що паладієм зайнята приблизно 0.1 частина поверхні каталізатора і, відповідно, число атомів Pd на 1 м^2 становить біля 10^{18} . У таблиці також приведені значення абсолютної ентропії активного комплексу, розраховані за формулою:

$$S^* = S_{\text{CH}_4}^0 + \Delta S^*. \quad (8)$$

Видно, що ентропія активації реакції окис-

Кінетичні та термодинамічні параметри реакції окиснення метану *

T, К	k	Δk	$\Delta k/k$
	$\cdot 10^6, \text{ л/с} \cdot \text{м}^2$		
693	2.7	0.09	0.03
743	4.5	0.06	0.01
793	10.6	0.40	0.04

* $E_a = 62.5 \text{ кДж/моль}$; $\Delta S^* = -181$, $S_{\text{CH}_4(\text{газ})}^0 = 237$, $S^* = -56 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

* $E_a = 62.5$ кДж/моль; $\Delta S^* = -181$, $S_{\text{CH}_4(\text{газ})}^0 = 237$, $S^* = 56$ Дж/моль·К.

нення метану (ΔS^*) є істотно від'ємною величиною, а абсолютна ентропія активного комплексу (S^*) — відносно невелика додатна величина. Отримане значення ΔS^* відповідає втраті трьох поступальних та одного обертового ступеня свободи, активний комплекс (за значеннями S^*) має два обертові ступеня свободи (коливальні ступені свободи дають у S^* дуже малий внесок) і його можна розглядати як "точково" закріплену на поверхні молекулу CH_4 .

Чутливість сенсорів ($R_0/R_{\text{газ}}$) на основі SnO_2 з домішками паладію вимірювалася на електричному стенді при різних значеннях потужності нагрівача сенсора (0.3—0.5 Вт) і постійній концентрації CH_4 , що дорівнювала 490 ppm. Залежність чутливості сенсорів до метану ($R_0/R_{\text{газ}}$) від вмісту паладію представлена на рис. 4, з даних якого випливає, що залежність $R_0/R_{\text{газ}}$ від кількості доданого паладію проходить через максимум.

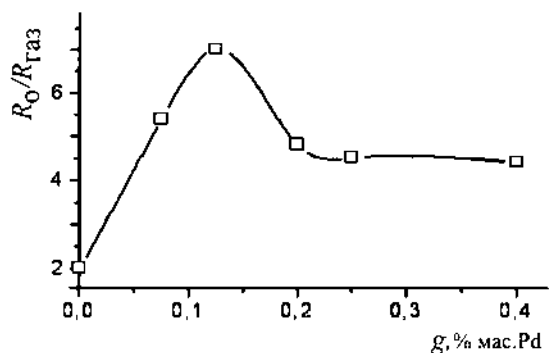


Рис. 4. Залежність чутливості сенсорів ($R_0/R_{\text{газ}}$) від вмісту паладію (g) у чутливому шарі сенсора при потужності 0.4 Вт і концентрації метану 490 ppm.

У той же час у даному концентраційному інтервалі домішок паладію до сенсорного матеріалу зі збільшенням концентрації паладію спостерігається монотонне зростання каталітичної активності зразків (див. рис. 2). Цьому можна дати наступне пояснення. Вище відзначалося, що чутливість сенсорів і каталітична активність відповідних сенсорних матеріалів без домішок активаторів (Pt, Pd) мізерно малі, тобто реакційна здатність досить інертної молекули метану низька для того, щоб безпосередньо взаємодіяти з поверхневим киснем оксиду (SnO_2). Роль перехідного металу полягає, у першу чергу, в активації алкана (див. схему на рис. 1).

При цьому відбувається поступова окисна дегідрогенізація метану з утворенням проміжних сполук — поверхневих хемосорбованих частинок ($[\text{CH}_2]$, $[\text{CH}_2\text{O}]$, $[\text{CH}_2\text{O}_2]$). Реакція окиснення

метану могла б бути цілком локалізованою на поверхні паладію і зростання каталітичної активності зі збільшенням концентрації Pd цьому не суперечить. Сенсор, однак, реагує на кисень, вилучений з матриці оксиду. Отже, активація метану на паладії приводить до його взаємодії не тільки з киснем, що хемосорбований безпосередньо на металі, але і з киснем носія (оксиду). Якщо вважати, що подібна взаємодія відбувається на межі розділу метал—оксид, то найбільша чутливість повинна відповідати максимальній довжині даної межі, а це реалізується при приблизно половинному ступені заповнення поверхні оксиду нанесеним паладієм. Нескладні обчислення показують, однак, що максимум чутливості сенсора приходить приблизно на 0.1 моносару паладію на оксиді.

Пояснення цьому можна дати з огляду на явище спіловуру [59]. Відомо, що атомарний водень може мігрувати з поверхні Pt і Pd на оксиди, відновлюючи останні. Цей ефект може відбуватися і при активації метану на паладії з розривом C—H зв'язків і поступовою дегідрогенізацією метану (див. вище). При ступені заповнення носія паладієм, що відповідає максимуму чутливості, лінійний розмір "острівців" паладію приблизно у три рази менше відстані між "острівцями", і це є реальні відстані для дії спіловуру.

При високих ступенях заповнення носія паладієм каталітична активність продовжує зростати, однак реакція, в основному, відбувається між активованим метаном і киснем, що хемосорбований на зовнішній поверхні паладію. Кисень поверхневого шару оксиду при цьому "блокується" нанесеним паладієм і, відповідно, чутливість сенсора падає.

Крім паладію, було вивчено вплив домішок платини на каталітичну активність в реакції окиснення метану сенсорних матеріалів на основі SnO_2 та чутливість відповідних сенсорів до метану. Платину вводили просоченням сенсорного матеріалу розчинами H_2PtCl_6 певної концентрації, інші процедури є тотожними із зразками, що містили паладій. У сформованих зразках за даними РФЕС енергія зв'язку $4f_{7/2}$ -електронів Pt має два значення — 72.3 та 74.6 eV, що відповідає оксидам PtO та PtO₂. Як і для зразків з домішками Pd, електронний стан елементів у сенсорному матеріалі після проведення на ньому реакції окиснення метану не змінюється.

Згідно з отриманими кінетичними даними, для зразків з домішками Pt експериментальне рівняння швидкості реакції має такий самий виг-

гляд (рівняння (5)), як і для зразків з домішками Pd. З підвищенням концентрації Pt у сенсорних матеріалах їхня каталітична активність зростає. В той же час залежність чутливості сенсорів від кількості нанесеної платини проходить через максимум, який відповідає приблизно 0.1 моношару нанесеної платини, тобто результати тожні тим, що отримані для матеріалів з домішками паладію.

Встановлені вище закономірності із впливу домішок Pt (Pd) на каталітичну активність сенсорних матеріалів на основі SnO_2 та на чутливість сенсорів такого ж складу були отримані нами також при заміні газу, що детектується, а саме, метану на водень.

Були проведені дослідження поверхні сенсорних матеріалів методом сканувальної електронної мікроскопії. На рис. 5 наведено мікрофотографію поверхні сенсорного матеріалу (0.13 % мас. Pd).

Для досліджених сенсорних матеріалів при аналізі поверхнево-формуючих утворень можна виділити певні області — острівці, збагачені платиновими металами, та діелектричну матрицю $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$, концентрація нанесених металів в якій замала, щоб постулювати присутність масивних (більше 600 нм) металічних частинок на більшій частині її поверхні. Вищезазначені острівці із середніми розмірами $\sim 250\text{—}300$ нм (біле поле) є поверхневими частинками — полікластерами, наявність яких безпосередньо впливає на каталітичні процеси на поверхні поділу фаз каталізатор — газова суміш. Це підтверджує зроблений вище висновок, що зменшення чутливості сенсорів при значних покриттях поверхні SnO_2 платиною або паладієм пов'язано з тим, що кисень поверхневого шару носія-напівпровідника блокується платиновим металом, і це обумовлює зниження чутливості сенсора.

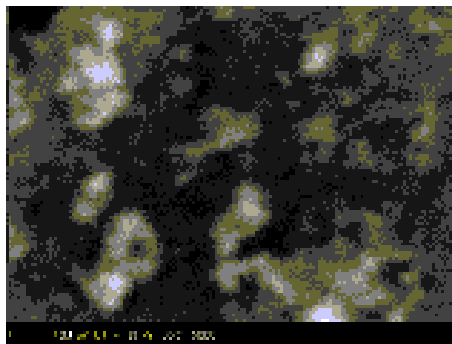


Рис. 5. Мікрофотографія поверхні сенсорного матеріалу (0.13 % Pd), світле поле — кластери Pd.

Вплив робочої температури сенсора та концентрації газа-відновника на роботу АНС. Наші результати вивчення впливу температури на газочутливість сенсора на основі SnO_2 з домішками Pd наведені на рис. 6 (температура змінюється симбатно із потужністю нагрівача сенсора [78]). Ці криві виявляють так звану вулканоподібну залежність [29, 30].

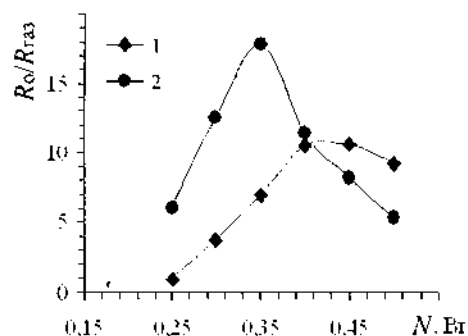


Рис. 6. Температурна залежність чутливості сенсора: 1 — $\text{C}_{\text{CH}_4} = 6000$ ppm; 2 — $\text{C}_{\text{C}_3\text{H}_8} = 907$ ppm.

При збільшенні температури швидкість реакції взаємодії газу з поверхнею сенсорного матеріалу зростає, що приводить до збільшення газочутливості. При певній температурі лімітуюча стадія могла б стати досить швидкою для того, щоб її можна було б вважати рівноважною. В цьому випадку збільшення температури сенсора може зсунути рівновагу в бік руйнування продуктів, якщо ця стадія є екзотермічною. Але вище було показано, що продукт не впливає на швидкість процесу, і реакція є необоротною. Отже, пояснення максимуму через оборотність реакції не відповідає дійсності.

При роботі сенсора слід враховувати збільшення провідності напівпровідника з ростом температури. Якщо провідність матеріалу є досить високою, то чутливість сенсора погіршується внаслідок того, що невелика зміна електричної провідності сенсора за рахунок поверхневих процесів стає менш помітною на фоні великої власної провідності матеріалу. Таким чином, при зростанні температури збільшується активність (каталітична) газочутливого матеріалу і це приводить до підвищення чутливості. Поки ефект підвищення чутливості за рахунок зростаючої активності перекидає зменшення чутливості внаслідок підвищення власної провідності, маємо зростання чутливості при збільшенні температури. Після певного значення температури вплив зростаючої активності з температурою вже не мо-

же перекрити вплив зростаючої власної провідності, тобто з ростом температури чутливість зменшується. Отже, маємо екстремальну залежність.

Вулканоподібна залежність газочутливості від температури дає змогу визначити оптимальний інтервал потужностей для вимірювання певних газів даним сенсором. Як видно з рис. 6, температурні максимуми чутливості для пропану та метану не співпадають, що слід очікувати, зважаючи на різну реакційну здатність цих газів.

На рис. 7 показана характеристика швидкодії сенсора. Як видно з графіка, після подання газу сенсор майже миттєво відреагував на нього, змінивши свій опір, причому час досягнення рівноважного значення опору $R_{\text{газ}}$ складає біля 1–2 с. Такий швидкий відгук сенсора робить його придатним для використання у сучасних газоаналітичних приладах як детектора газів.

Залежності опору для деяких з досліджених сенсорів від концентрації CH_4 та C_3H_8 наведені на рис. 8. Як видно, вони є нелінійними. Ця нелінійність може бути пояснена з урахуванням скінченності та енергетичної неоднорідності поверхні газочутливого матеріалу сенсора. Дійсно, скінченність поверхні приводить до того, що опір сенсора не може постійно спадати з ростом концентрації газу, що аналізується. При певних великих концентраціях газу вся поверхня задіяна в окисненні, і опір вже не зможе змінюватись з ростом концентрації газу. Енергетична неоднорідність виявляє себе, перш за все, у нееквівалентності форм кисню, адсорбованих на поверхні. Очевидно, що при малих концентраціях газу в окисненні приймають участь переважно найслабше адсорбовані форми кисню, що приводить до певної великої швидкості реакції окиснення, а тому й значній зміні опору сенсора. При збільшенні концентрації газу поступово починають реагувати і менш активні форми кисню, відповідно з меншою швидкістю, тому питома зміна опору (тобто зміна опору

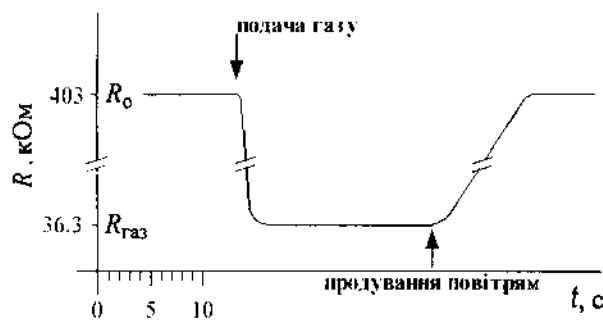


Рис. 7. Зміна сигналу сенсора від часу ($C_{\text{CH}_4} = 6000 \text{ ppm}$, $N = 0.4 \text{ Вт}$).

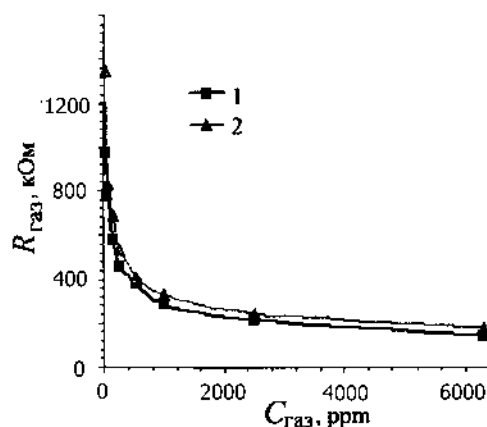


Рис. 8. Залежність $R_{\text{газ}}$ від концентрації газів-відновників ($N=0.4 \text{ Вт}$): 1 — CH_4 ; 2 — C_3H_8 .

сенсора на одиницю концентрації) є вже меншою. Така ситуація реалізується аж поки в реакції не буде використаний весь реакційно-здатний кисень. Подальша зміна концентрації газу вже не приводить до зміни опору сенсора — спостерігається насичення сенсора.

Експериментально встановлено, що оптимальний сенсор може виміряти концентрації CH_4 та C_3H_8 на рівні 20 ppm.

Застосування адсорбційно-напівпровідникових сенсорів. Адсорбційно-напівпровідникові сенсори є надзвичайно привабливими для створення різноманітних приладів та систем для аналізу горючих чи токсичних газів у повітрі. Таку привабливість визначає, по-перше, їхня висока чутливість до газів, а, по-друге, мала маса і відносно незначне енергоспоживання. Саме тому на основі сенсорів можна створювати високочутливі, малогабаритні, переносні прилади, які є зручними і корисними для практики [79–81]. Разом з тим ці сенсори мають малу селективність. Підвищення селективності можна досягнути зміною температури сенсора, щоб забезпечити перебіг реакції окиснення на поверхні сенсора тільки бажаного газу, або зміною хімічного складу газочутливого шару сенсора, що може забезпечити створення на поверхні активних центрів, придатних для активації тільки певних молекул [82]. Для досягнення високої селективності вимірювання по відношенню до окремих газів всі ці шляхи не є достатніми. Більш перспективним є таке використання сенсора, при якому для забезпечення селективності вимірювання пропонується його поєднання з попереднім хроматографічним розділенням проби газової суміші, що аналізується. Розглянемо результати такого поєднання.

Прилад для експрес-діагностики витоків з газових магістралей. Сучасні аналітичні прилади можуть визначити сумарний вміст органічних речовин у повітрі в місцях витoku газів, але вони не є селективними. В той же час селективне виявлення негерметичності газопроводів за допомогою сучасних газових хроматографів потребує для роботи спеціальні стиснені гази, що значною мірою заважає їх використанню у мобільних умовах.

Для селективності вимірювання метану, етану та пропану в природному газі було запропоновано використати сенсор як хроматографічний детектор, який по черзі реагує на кожний з вуглеводнів, що залишає хроматографічну колонку [83—85]. За допомогою сконструйованого нами приладу наявність витoku газу встановлюється за величиною співвідношень концентрацій CH_4 , C_2H_6 та C_3H_8 , що виміряні у витoku. Прилад автоматично порівнює ці співвідношення зі стандартом. Сигнал сенсора передається до переносного комп'ютера, який є складовою частиною приладу. Дослідження роботи приладу в реальних умовах показало, що за його допомогою вдалось швидко знайти надзвичайно малий виток газу. Крім того, було встановлено, що наявність магістрального газу легко визначається на фоні інших газів (сірководню, оксиду вуглецю та інших), які є, наприклад, у повітрі колодязів [86, 87]. На засіб визначення витoku природного газу за допомогою розробленого приладу отримано патенти України та Росії [88, 89].

Газоаналітичний пристрій для діагностики дефектів високовольтних трансформаторів. У процесі експлуатації високовольтних масляних трансформаторів у них виникають дефекти, які завдають значних економічних збитків. Для запобігання цьому суттєве значення має періодична діа-

гностика стану трансформатора. В залежності від дефектів у маслі трансформатора з'являються певні гази, концентрація яких вказує на вид дефекту. На поточний момент при діагностиці дефектів трансформатора використовують газохроматографічний аналіз проби газів, що розчинені в його маслі. При цьому застосовують два детектори — полум'яно-йонізаційний на органічні сполуки та детектор теплопровідності, що є чутливим до неорганічних сполук. Ці детектори мають суттєві недоліки — вони громіздкі, потребують багато інертних газів тощо.

Нами [90, 91] було розроблено детектор на базі сенсора, який є чутливим як до органічних, так і неорганічних газів-відновників. Спеціально розроблений електронний блок підтримує всі необхідні параметри робочого режиму детектора. Детектор розміщений на виході хроматографічної колонки лабораторного хроматографа і реагує тільки на гази-відновники, отже, для здійснення повного аналізу всіх розчинених у маслі газів разом з ним використовують стандартний детектор з теплопровідності для аналізу CO_2 , N_2 , O_2 .

На рис. 9 показана хроматограма суміші (100 ppm кожного з газів), отримана за допомогою розробленого детектора.

Концентрації газів, розчинених у реальному трансформаторному маслі Запорізької атомної станції, виміряні детектором і за допомогою стандартних процедур, виявились однаковими, що вказує на доцільність застосування розробленого детектора на практиці.

Автоматизований прилад для аналізу водню в повітрі. Водень є ідеальним екологічно чистим паливом майбутнього, але він є вибухонебезпечним, тому особливого значення набуває створення приладів, які контролюють його наявність в ото-

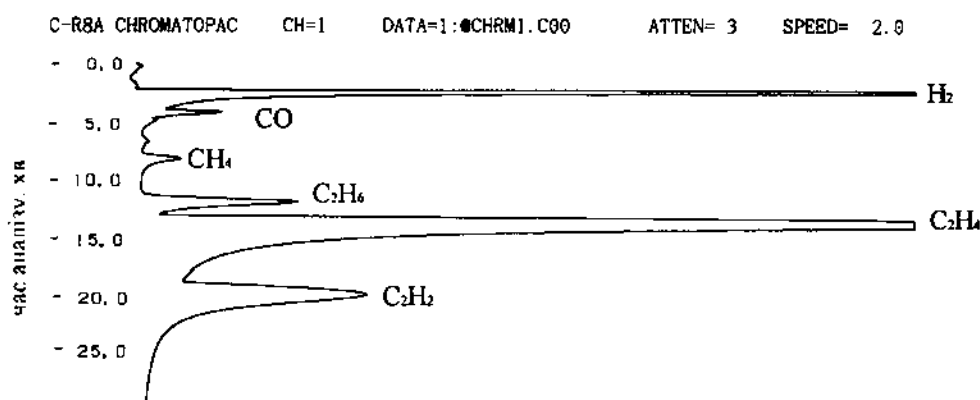


Рис. 9. Хроматограма суміші H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 та C_2H_6 , отримана за допомогою адсорбційно-напівпровідникового детектора. Концентрація кожного з газів — 100 ppm.

чуючому повітрі. Для здійснення цього в автоматичному режимі нами був створений прилад на базі високочутливого розробленого сенсора водню. Хроматографічна частина приладу побудована на базі 10-портового крану, тому на детектор попадає тільки водень, а всі інші гази викидаються в атмосферу.

Мінімальна концентрація водню, яку можна виміряти запропонованим приладом, складає 0.1 ppm. Треба відмітити, що на разі ні один з відомих хроматографічних детекторів не в змозі без попереднього концентрування проби вимірювати таку малу концентрацію водню.

Стабільність сенсорів. Відомо, що параметри адсорбційно-напівпровідникових сенсорів можуть поступово змінюватись з часом роботи, більш того, внаслідок довготривалої роботи деякі з них можуть зовсім втрачати свою активність [92, 93]. В той же час лише стабільні сенсори можуть бути впроваджені в практику і гарантувати точність вимірювання. Для оцінки стабільності розроблених сенсорів (на прикладі сенсорів водню) їх встановлювали у спеціальний електричний стенд, який дозволяв одночасно забезпечити електричне живлення 32 сенсорів і вимірювати електричний опір кожного з них. Стабільність сенсорів оцінювалась за величиною відносної зміни сигналу сенсора (ΔR) з часом його роботи. Отримані результати показали, що жоден із 32 сенсорів за час досліджень не втратив чутливості до водню.

Одержані експериментальні дані демонструють значну зміну величин ΔR для всіх сенсорів, в основному тільки протягом перших двох місяців експерименту, що свідчить про процес первинного електро-термотренування сенсорів. У цей час здійснюється початкове формування стабільної фізико-хімічної структури "свіжого" чутливого шару в атмосфері повітря і при контакті з воднем. Проведення калібрування сенсорів після цих двох місяців їх роботи дозволило значно зменшити величину ΔR . "Тренування" демонструє збільшення стабільності сенсорів з часом їх роботи. Очевидно, що величину ΔR можна зменшити шляхом збільшення частоти перекалібрування сенсорів. Слід відзначити, що для всіх сенсорів спостерігалась синхронізація зміни параметру ΔR з часом роботи, яка була відмічена також іншими авторами [94].

Таким чином, з'ясування механізму дії сенсорів дозволило не тільки створити необхідні газочутливі матеріали, але й забезпечило можливість їх використання в селективних та чутливих газоаналітичних приладах.

РЕЗЮМЕ. Дан анализ современного состояния развития адсорбционно-полупроводниковых сенсоров газов. Синтезированы полупроводниковые материалы на основе SnO_2 , легированного Sb с примесями Pd, и исследована их сенсорная и каталитическая активность в отношении CH_4 . Установлена связь чувствительности сенсоров с гетерогенно-каталитическими реакциями, протекающими на поверхности сенсоров. Показана перспектива применения созданных сенсоров в газоаналитических приборах.

SUMMARY. Analysis of the modern development of adsorption semiconductor sensors was done. Adsorption semiconductor SnO_2 -based materials with additives of Sb and Pd were synthesized. Sensory and catalytic activities of these materials towards CH_4 were studied. Connection of sensitivity of the sensors and heterogeneous catalytic reactions which take place on the sensor surface was found. Prospect of the sensor application in gas analytical devices was shown.

1. Yamazoe N., Kurokawa Y., Seiyama T. // Sensors and Actuators. -1983. -**B.3**. -P. 283—289.
2. Duh J., Jou J., Chiou B. // J. Electrochem. Soc. -1989. -**136**. -P. 2740—2747.
3. Fukui K., Katsuki A. // Sensors and Actuators. -2000. -**B.65**. -P. 316—318.
4. Shimizu Y., Matsunaga N., Hoydo T. // Ibid. -2001. -**B.75**. -P. 97—105.
5. Fukui K., Katsuki A. // Ibid. -2000. -**B.65**. -P. 316—320.
6. Sergeant N., Gelin P., Camby L., Thomas G. // Ibid. -2002. -**B.84**. -P. 176—188.
7. Lawrence N., Davis J., Marken F. // Ibid. -2000. -**B.69**. -P. 189—195.
8. Tibuzzi A., Natall C., ar.D'amico. // Ibid. -2003. -**B.93**. -P. 572—579.
9. Vasiliev A., Godovski D., Buturlin A., Gabuzyan T. // Ibid. -1993. -**B.13**. -P. 705—707.
10. Пат. 34593 А, К., Україна. -Опубл. 15.03.2001; Бюл. № 2.
11. Prudenziati M. Handbook of sensors and actuators 1. -Elsevier Science, 1994.
12. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. -М.: Академкнига, 2004.
13. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. -К.: Наук. думка, 1978.
14. Vorotyntsev V., Maksymovych N., Yeremina L. et al. // Sensors and Actuators. -1996. -**B.35, 36**. -P. 333—337.
15. Han J.S., Bredow T., Davey D.E. // Ibid. -2001. -**B.75**. -P. 172—178.
16. Izu N., Shin W., Matsubara I., Murayama N. // 10-th Intern. Meeting on Chem. Sensors. -Tsukuba, Japan, 2004. -**20**, Suppl. B. -P. 10, 11.
17. Yamazaki T., Wada S., Noma T et al. // Sensors and Actuators. -1993. -**B.13, 14**. -P. 594, 595.
18. Matsushima S., Ikeda D., Kobayashi K. // Ibid. -1992. -**B.13—17**. -P. 704.
19. Oh S., Yoo D.J., Oh S.M., Park S.J. // Ibid. -1993.

- B.13, 14. -P. 400—403.
20. Yasukawa Y., Seki T., Muramatsu J. // Ibid. -1993. -B.13, 14. -P. 613, 614.
 21. Chang W.Y., Choi D.H., Lee D.D. // Ibid. -1993. -B.13, 14. -P. 517, 518.
 22. Park J.S., Yoon K., J. Byun D. // 5-th Intern. Meeting on Chem. Sensors. -Rome, Italy, 1994. -P. 800—803.
 23. Fleischer M., Meixner H. // Ibid. -Rome, Italy, 1994. -P. 695—698.
 24. Fleischer M., Meixner H. // Sensors and Actuators. -1993. -B.13, 14. -P. 259—263.
 25. Nakagawa N., Yamamoto N., Okazaki S. et al. // Ibid. -2003. -B.93. -P. 468—474.
 26. Solid J., Sauko S., Kish L., Lantto V. // Ibid. -2001. -B.79. -P. 1—6.
 27. Tamaki J., Yamada Y., Ota I., Matsuoka M. // Ibid. -2000. -B.66. -P. 70—73.
 28. Tan G., Chen J. // 5-th Intern. Meeting on Chem. sensors. -Rome, Italy, 1994. -P. 406—404.
 29. Rothschild A., Lizelman S.J., Tuller H.L. // 10-th Intern. Meeting on Chem. Sensors. -Tsukuba, Japan, 2004. -20, Suppl. B. -P. 12, 13.
 30. Sung Y., Lee Y., Lim Y. // Sensors and Actuators. -2001. -B.66. -P. 149—152.
 31. Zhou X., Cao Q., Hu Y. // Ibid. -2001. -B.75. -P. 321—324.
 32. Fang G., Liu Z., Yao K.L. // Ibid. -2000. -B.68. -P. 141—148.
 33. Wang D., Jin J., Xia D. // Ibid. -2000. -B.66. -P. 260—266.
 34. Fang G., Liu Z., Liu C. // Ibid. -2000. -B.66. -P. 46—48.
 35. Lee D.D., Chung W.Y., Sohn B.K. // Ibid. -1993. -B.13, 14. -P. 252—255.
 36. Kim H.P., Choi G.L., Cheong H.W., Kim J.M. // Ibid. -1993. -B.13, 14. -P. 511, 512.
 37. Choc Y.S. // Ibid. -2001. -B.60. -P. 1—9.
 38. Mitzner K., Sternhagen I., Galipeau D. // Ibid. -2003. -B.93. -P. 92—99.
 39. Santos O.D., Weiller M.L., Junior D.O. // Ibid. -2001. -B.73. -P. 166—171.
 40. De Woal H., Simonis F. // Thin Solid Films. -1981. -77, № 1—3. -P. 253—258.
 41. Schierbaum K.K., Gainer J., Wimar U. // Sensors and Actuators. -2002. -B.13, 14. -P. 143—147.
 42. Nirajan R.S., Sainkar S.R., Vijamohan K., Mulla I.S. // Ibid. -2002. -B.82. -P. 82—88.
 43. Nishizaka Y., Yokoyama C., Inumaru K. et al. // Ibid. -1993. -B.13, 14. -P. 355—357.
 44. Patissier B., Lalauze R., Pijolat C., Tournier G. // 5-th Intern. Meeting on Chem. Sensors. -Rome, Italy, 1994. -P. 586.
 45. Graf M., Barretto D., Taschini S. et al. // Anal. Chem. -2004. -76, № 15. -P. 4437—4445.
 46. Su M., Li S., Dravid V.P. // J. Amer. Chem. Soc. -2003. -125, № 33. -P. 9930, 9931.
 47. Acciarri M., Barberini R., Canevali et al. // Chem. Mater. -2005. -17, № 24. -P. 6167—6171.
 48. Rumyantseva M.N., Gaskov A.M., Rosman N. et al. // Ibid. -2005. -17, № 4. -P. 893—901.
 49. Liu Y., Koep E., Liu M. // Ibid. -2005. -17, № 15. -P. 3997—4000.
 50. Chaudhary V.A., Mulla I.S., Vijayamohan K. et al. // J. Phys. Chem. B. -2001. -105, № 13. -P. 2565—2571.
 51. Comini E., Guidi V., Malagu C. et al. // Ibid. -2004. -108, № 6. -P. 1882—1887.
 52. Tsang S.C., Bulpitt C.D.A., Mitchel P.C.H., Ramirez-Cuesta A.J. // Ibid. -2001. -105, № 24. -P. 5737—5742.
 53. Alcantara R., Fernandez-Madriral F.J., Perez-Vicente C. et al. // Chem. Mater. -2000. -12, № 10. -P. 3044—3051.
 54. Teterycz H., Licznarski B.W. // J. Electrochem. Soc. -2006. -B.153. -P. H94.
 55. Candeloro P., Comini E., Baratto C. et al. // J. Vac. Sci. Technol. -2005. -B.23. -P. 2784.
 56. Scott R.W.J., Yang S.M., Coombs N. et al. // Adv. Functional Mater. -2003. -13. -P. 225—231.
 57. А.с. 1464682 CPCP / Максимович Н.П., Дишель Д.Ю., Ерьоміна Л.Е., Рудь Б.М. -Опубл. 08.11.1988.
 58. А.с. 1570478 CPCP / Дишель Д.Ю., Максимович Н.П., Каскевич О.К. та ін. -Опубл. 08.02.1990.
 59. А.с. 1545151 CPCP / Ерьоміна Л.Е., Кадученко В.Г., Максимович Н.П. та ін. -Опубл. 22.10.1987.
 60. А.с. 1543990 CPCP / Афанасьєва В.П., Кривошей В.И., Максимович Н.П. та ін. -Опубл. 15.10.1989.
 61. Yatsimirsky V., Boldyreva N., Maksymovych N., Telegeeva A. // Abstr. Book, 9-th Intern. Meeting Chem. Sensors, Boston, USA, 2002. -P. 475.
 62. Яцимирський В.К., Телегеева А.Г., Максимович Н.П., Болдырева Н.А. // Фізикохімія конденсованих систем та міжфазних границь. -Київ: Вид-во Київ. ун-ту, 2003. -С. 145—148.
 63. Yatsimirsky V.K., Maksymovych N.P., Telegeeva A.G. et al. EuropaCat-YI, 2003. -Innsbruck/Austria.
 64. Yatsimirsky V.K., Maksymovych N.P., Telegeeva A.G. et al. // VII Polish-Ukrainian Symp. Theor. Exp. Phenom. Technol. Appl. -Lublin, Poland, 2003.
 65. Яцимирський В.К., Телегеева А.Г., Максимович Н.П. и др. // Укр. хим. журн. -2004. -70, № 11. -С. 42—46.
 66. Яцимирський В.К., Максимович Н.П., Телегеева А.Г. и др. // Теорет. експерим. химия. -2005. -41, № 3. -С. 176—179.
 67. Матушко І.П., Максимович Н.П., Нікітіна Н.В., Яцимирський В.К. // Фізикохімія конденсованих систем і міжфазних границь. -Київ: Вид-во Київ. ун-ту, 2005. -С. 32—36.
 68. Яцимирський В.К., Максимович Н.П., Нікітіна Н.В. та ін. // Фізична хімія, пошуки, досягнення, перспективи. Фізикохімія конденсованих систем і міжфазних границь. -Київ: Вид-во Київ. ун-ту, 2005. -С. 36—40.
 69. Яцимирський В.К., Максимович Н.П., Болдырева О.Ю. та ін. // Вісн. КНУ ім. Тараса Шевченка. Хімія. -2005. -42. -С. 31—34.
 70. Поповський В.В., Сазонов В.А., Боброва И.И., Добрынкин Н.М. // Кинетика и катализ. -1989. -30, № 3. -С. 745—749.

71. Burch R., Urbano F.J., Loader P.K. // Appl. Catal. -1995. -**A.123**, № 1. -P. 173—184.
72. Ribeiro F.U., Chow M., Dalla Betta R.A. // J Catal. -1994. -**146**, № 2. -P. 537—577.
73. Щитова Н.Б., Дроздов В.А., Колосов П.Е., Смоликов М.Д. // Кинетика и катализ. -2000. -**41**, № 5. -С. 791—800.
74. Bera P., Patil K.C., Hegde M.S. // Phys. Chem. -2000. -№ 2. -P. 373—378.
75. Fessi S., Ghorbel A., Rives A., Hubuut R. // Ibid. -2000. -№ 2. -P. 3795—3800.
76. Doshi R., Alcock C.B., Gunasekaran N., Carlerry J. // J. Catal. -1993. -**140**, № 21. -P. 557—563.
77. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений -М.: Мир, 1971.
78. Isaienko O., Maksymovych N., Yatsimirsky V. // Sensors and Actuators. -2005. -**B108**. -P. 134—142.
79. Maximovich N.P., Yeremina L.E. // Ibid. -1993. -**B.13**, **14**. -P. 256—258.
80. Maksymovych N., Vorotyntsev V., Nikitina N. et al. // Ibid. -1996. -**B.35**, **36**. -P. 419—421.
81. Maksymovych N.P., Maksymovych P.O. // Ibid. -2000. -**B65**. -P. 310, 311.
82. Xueyan Du, Yuan Wang, Yonguan Mu et al. // Chem. mater. -2002. -**14**. -P. 3953—3957.
83. Максимович Н.П., Каскевич О.К., Максимович П.А., Яцимирский В.К. и др. // Журн. аналит. химии. -2003. -**58**, № 16. -С. 105—110.
84. Maksymovych N., Ruchko V., Maksymovych O.E. et al. // CHISA 2002, Praha, Czech.Republic, 2002. -P. 163.
85. Maksymovych N.P. Maksymovych P.O. // Proc. World Ceramic Congress and Forum on New Materials. -Florence, Italy, 1998. -P. 248.
86. Мичак А.Г., Кудряшов О.Л., Максимович Н.П. та ін. Космічна наука та технологія. -2002. -**8**, № 2/3. -С. 218—221.
87. Каскевич О.К., Максимович Н.П., Никитина Н.В. и др. Фундаментальная наука в интересах развития критических технологий. -Владимир: Изд-во Ин-та катализа СО РАН, Новосибирск, 2005. -С. 313, 314.
88. Пат. 56271, Україна. -Опубл. 15.05.2003.
89. Пат. 2199054, Российская федерация 56271. -Опубл. 20.02.2003.
90. Maksymovych N., Ripko O., Maksymovych O. et al. // Sensors and Actuators. -2003. -**B93**. -P. 321—326.
91. Максимович Н.П., Каскевич О.К., Максимович А.И. и др. Фундаментальная наука в интересах развития критических технологий. -Владимир: Изд-во Ин-та катализа СО РАН, Новосибирск, 2005. -С. 325, 326.
92. Diegues A., Romano-Rodrigies A., Morante J.R. et al. // Sensors and Actuators. -2000. -**B66**. -P. 40—42.
93. Jiang D.P., Zhang L.G., Fan Y. et al. // Ibid. -2000. -**B66**. -P. 207—209.
94. Massok P., Loesch M., Bertrand D. // Ibid. -1995. -**B24**, **25**. -P. 525—528.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 03.11.2006

ДК 541.49+546.98

А.Н. Козачкова, Н.В. Царик, **Н.А. Костромина**, В.И. Пехньо

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ *цис*-ДИАМИНДИХЛОРОПАЛЛАДИЯ (II) С ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Методами рН-потенциометрии, электронной и ИК-спектроскопии изучено комплексообразование *цис*-Pd(NH₃)₂Cl₂ с оксиэтилидендифосфоновой кислотой (ОЭДФ, H₄L) в зависимости от рН среды в водных растворах при различных соотношениях Pd (II) и ОЭДФ. Рассчитаны константы образования и построены диаграммы распределения равновесных концентраций комплексов состава [Pd(NH₃)₂HL]⁻ и [Pd(NH₃)₂L]²⁻. Для комплексов Pd (II) с PO₃²⁻-группой ОЭДФ, NH₃ и Cl⁻ лигандами рассчитаны величины инкрементов для уравнения, связывающего состав хромофора с энергией *d-d*-переходов.

Данная работа является продолжением изучения комплексообразования палладия (II) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой (ОЭДФ, H₄L). Ранее [1] нами исследовано взаимодействие ОЭДФ с хлороаквакомплексами палладия (II), образующимися при растворении K₂PdCl₄, и было показано, что в растворах хлороаквакомплексов палладия (II) с ОЭДФ образуются комплексы сос-

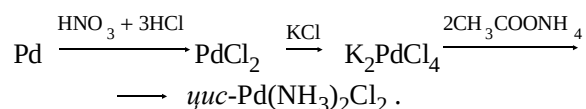
тава [PdHLC₂]³⁻ и [PdLC₂]⁴⁻. Взаимодействие хлороаквакомплексов палладия (II) с ОЭДФ происходит с замещением двух молекул воды в PdCl₂·(H₂O)₂ или молекулы воды и хлорид-иона в случае [PdCl₃H₂O]⁻ двумя депротонированными атомами кислорода фосфоновых групп лиганда.

В настоящей работе проведено исследование взаимодействия ОЭДФ с *цис*-Pd(NH₃)₂Cl₂. Пред-

© А.Н. Козачкова, Н.В. Царик, **Н.А. Костромина**, В.И. Пехньо, 2007

ставляло интерес установить состав и устойчивость комплексов, образующихся в системе *цис*-Pd(NH₃)₂Cl₂—ОЭДФ, и сравнить с ранее полученными данными для системы K₂PdCl₄—ОЭДФ.

В качестве исходных веществ использовали ОЭДФ (ч.) и *цис*-Pd(NH₃)₂Cl₂, синтезированный по схеме [2]:



Содержание палладия в PdCl₂ определяли восстановлением хлорида в токе водорода до металлического палладия [3]. Образование *цис*-комплекса Pd(NH₃)₂Cl₂ проверяли по появлению красной окраски при прибавлении к ацетатному раствору данной соли раствора KI [2].

Спектрофотометрическое и pH-потенциометрическое исследование системы *цис*-Pd(NH₃)₂Cl₂—ОЭДФ при соотношениях металл : лиганд, равных 1:1, 1:2 и 2:1, в зависимости от pH проводили по методике, описанной в предыдущей работе [1]. Концентрация палладия (II) в растворах составляла 1·10⁻³ моль/л, лиганда — 1·10⁻³, 2·10⁻³ и 5·10⁻⁴ моль/л соответственно. Количество добавленного КОН изменяли от 0 до 5 эквивалентов по отношению к лиганду. Константу образования комплексов рассчитывали на основании данных pH-потенциометрии и спектрофотометрии по программе PSEQUAD [4] по формуле:

$$\beta_{\text{эф}} = \frac{[\text{Pd(NH}_3)_2\text{L}_x\text{H}_y\text{H}_z]}{[\text{Pd(NH}_3)_2\text{Cl}_2]^x \cdot [\text{L}]^y [\text{H}]^z}. \quad (1)$$

Рассчитанные по формуле (1) константы описывают только равновесия присоединения лиганда к *цис*-Pd(NH₃)₂Cl₂ без учета природы и количества атомов во внутренней координационной сфере палладия (II), замещаемых при комплексообразовании. Необходимо отметить, что эти константы являются эффективными, так как их значения зависят от концентрации в растворе хлорид-ионов и молекул NH₃. Тем не менее, значения констант образования комплексов (β_{эф}), образующихся в системе *цис*-Pd(NH₃)₂Cl₂—ОЭДФ, можно использовать для построения диаграмм распределения равновесных концентраций комплексов в зависимости от pH раствора и сравнения с результатами, полученными в одинаковых условиях без введения постороннего электролита, для системы K₂PdCl₄—ОЭДФ.

Состав внутренней координационной сферы комплексов палладия (II) определяли на основа-

нии сравнения положения максимумов полос поглощения, наблюдаемых в спектрах изучаемой системы, с положением максимумов полос поглощения для ряда комплексов палладия (II) с известным составом хромофора.

Кривые pH-потенциометрического титрования ОЭДФ и смеси ОЭДФ с *цис*-Pd(NH₃)₂Cl₂ приведены на рис. 1. При эквимольном соотношении компонентов кривая титрования в пределах pH 3—10 расположена при более низких pH, чем

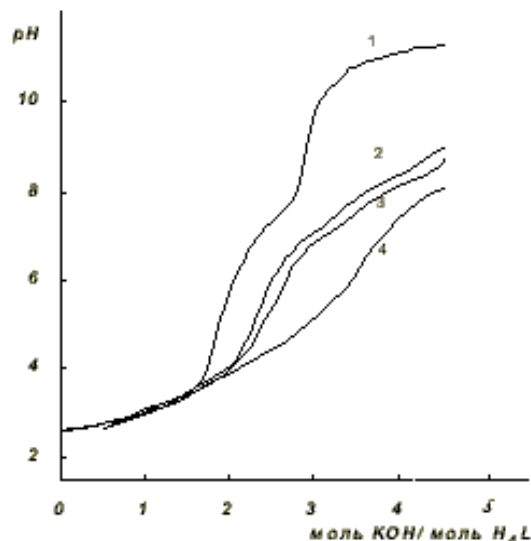


Рис. 1. Кривые pH-потенциометрического титрования ОЭДФ (1) и систем Pd(NH₃)₂Cl₂:ОЭДФ в соотношении, равном 1:2 (2), 1:1 (3), 2:1 (4).

для ОЭДФ, что указывает на комплексообразование с выделением ионов водорода. При этом часть атомов, входящих в координационную сферу палладия (II), замещается депротонированными атомами кислорода ОЭДФ. Именно этот процесс фиксируется в спектрах поглощения системы *цис*-Pd(NH₃)₂Cl₂—ОЭДФ при соотношении металл : лиганд, равном 1:1, 1:2 и 2:1, в зависимости от pH среды.

Как видно из рис. 2, в электронных спектрах поглощения системы *цис*-Pd(NH₃)₂Cl₂—ОЭДФ (1:1) при pH 2.98—4.42 наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения при 25800 см⁻¹, соответствующей Pd(NH₃)₂Cl₂ [5], и появление полосы с ν_{max}=29800 см⁻¹. Изобестическая точка в электронных спектрах поглощения в данной области pH свидетельствует о наличии в системе двух окрашенных частиц — Pd(NH₃)₂Cl₂ и комплекса палладия (II) с ОЭДФ. Можно предположить, что при образовании комплекса с максимумом поглощения 29800 см⁻¹ происходит замещение двух ио-

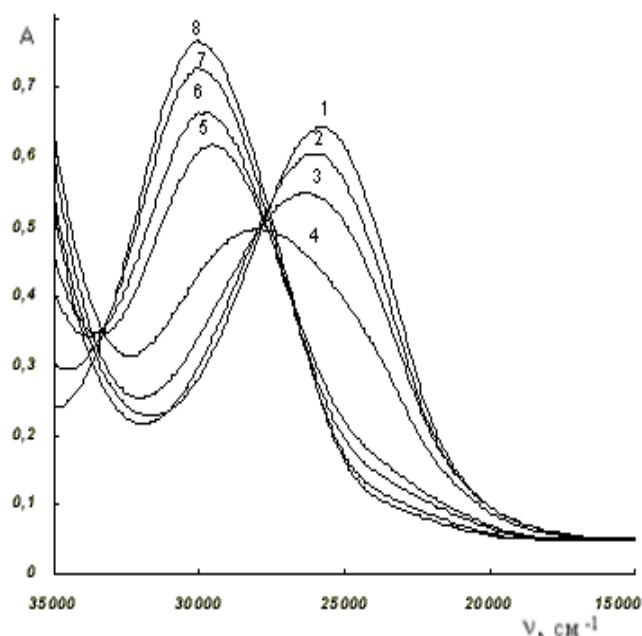


Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов системы $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 : \text{H}_4\text{L} = 1:1$ ($C_{\text{Pd(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{H}_4\text{L}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л). pH: 1 — 2.98; 2 — 3.23; 3 — 3.70; 4 — 4.42; 5 — 6.48; 6 — 7.15; 7 — 8.06; 8 — 8.44.

нов хлора в $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ двумя депротонированными атомами кислорода фосфоновых групп ОЭДФ. По данным спектрофотометрии и pH-потенциометрии для данной области pH рассчитана константа образования комплекса $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{HL}]^-$, равная $\lg \beta_{\text{эф}} = 15.68$ ($5 \cdot 10^{-2}$).

Дальнейшее повышение pH до 8.44 сопровождается ростом интенсивности полосы поглощения при незначительном сдвиге максимума к 30200 см^{-1} . Для области pH 6.48—8.44 рассчитана константа образования комплекса $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{L}]^{2-}$, равная $\lg \beta_{\text{эф}} = 8.40$ ($6 \cdot 10^{-2}$). Данный комплекс образуется при депротонировании некоординированного атома кислорода фосфоновой группы ОЭДФ. При этом состав хромофора комплекса $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{L}]^{2-}$ остается таким же, как и для комплекса $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{HL}]^-$.

В электронных спектрах растворов, содержащих $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ и ОЭДФ в соотношении 1:2, в широкой области pH 2.6—8.51 наблюдаются полосы поглощения, соответствующие комплексам $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{HL}]^-$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{L}]^{2-}$. Спектрофотометрические и pH-потенциометрические данные системы *цис*- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ —ОЭДФ = 1:2 хорошо описываются моделью с учетом образования комплексов с соотношением металл:лиганд, равным 1:1. Из построенной для данной системы диаграммы распределения равновесных концентра-

ций комплексов палладия (II) с ОЭДФ (рис. 3) следует, что максимальный выход комплекса $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{HL}]^-$ наблюдается при pH 6.5, а комплекса $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{L}]^{2-}$ — при pH 9.

В электронных спектрах поглощения растворов системы $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ с ОЭДФ = 2:1 в области pH от 2.99 до 4.84 наблюдается смещение максимума полосы поглощения от 25800 см^{-1} к 29800 см^{-1} , соответствующее образованию комплекса $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{HL}]^-$. При дальнейшем повышении pH выделяется осадок, элементный анализ которого свидетельствует об образовании комплекса состава $\text{Pd}_2(\text{NH}_3)_4\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Найдено, %: C 48.8, H 3.62, N 10.13, P 13.0, Pd 39.9. $\text{Pd}_2(\text{NH}_3)_4\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 4.74, H 3.62, N 11.18, P 12.36, Pd 42.48.

Для установления способа координации ОЭДФ в биядерном комплексе $\text{Pd}_2(\text{NH}_3)_4\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ изучен ИК-спектр образца в таблетке с KBr в области валентных колебаний фосфоновой группы (800 — 1300 см^{-1}). В спектре выделенного комплекса $\text{Pd}_2(\text{NH}_3)_4\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ наблюдаются полосы с максимумом 968 , 1004 см^{-1} , соответствующие колебаниям $\gamma_s(\text{PO}_3^{2-})$ и 1044 , 1136 см^{-1} , соответствующие колебаниям $\gamma_d(\text{PO}_3^{2-})$ [6], что свидетельствует о том, что ОЭДФ входит в состав комплекса в виде четырехзарядного аниона. В спектре биядерного комплекса отсутствует полоса при 320 см^{-1} , соответствующая колебаниям $(\text{Pd}-\text{Cl})$ [7]. Таким образом, можно предположить, что координационную сферу каждого атома палладия (II) составляют два депротонированных атома кислорода фосфоновых групп ОЭДФ и две молекулы NH_3 .

Сравнивая процесс комплексообразования

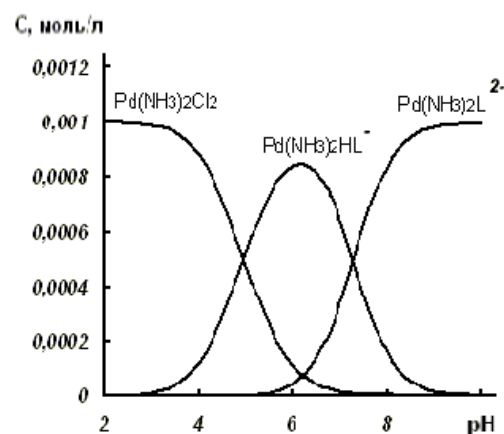


Рис. 3. Диаграмма равновесного распределения концентраций комплексов различного состава в системе $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 : \text{H}_4\text{L} = 1:2$. $C_{\text{Pd(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{H}_4\text{L}} = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

цис-Pd(NH₃)₂Cl₂ и K₂PdCl₄ с ОЭДФ, необходимо отметить, что взаимодействие в системе *цис*-Pd(NH₃)₂Cl₂—ОЭДФ происходит при более высоких значениях pH по сравнению с системой K₂PdCl₄—ОЭДФ. Этот факт можно объяснить разной устойчивостью исходных K₂PdCl₄ и *цис*-Pd(NH₃)₂Cl₂ в растворе. Величина первой константы гидратации K₂PdCl₄ ($K_{\text{гидр}}=0.05$) [8] на порядок больше величины константы гидратации *цис*-Pd(NH₃)₂Cl₂ ($K_{\text{гидр}}=0.0047$) [5].

В работе [9] было показано, что положение максимума полосы поглощения в электронных спектрах комплексов палладия (II) может быть рассчитано как сумма инкрементов донорных атомов, входящих во внутреннюю координационную сферу комплексов. Используя приведенные в литературе данные о положении максимумов полос поглощения для ряда комплексов палладия (II) с NH₃ и хлорид-ионами [5], а также максимумы полос поглощения изучаемых комплексов палладия (II) с ОЭДФ (таблица), мы попытались оценить величину инкремента для атома кислорода фосфоновой группы. Положение максимума полосы погло-

Спектрофотометрические данные для комплексов палладия (II) с хлорид-ионами, NH₃ и ОЭДФ

Комплекс	Состав хромофора	$\nu_{\text{эксп}}$	$\nu_{\text{расч}}$
		см ⁻¹	
Pd(NH ₃) ₄ ²⁺	Pd 4N _{NH₃}	33900	33260
PdCl ₄ ²⁻	Pd 4Cl	21100	20700
Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂	Pd 2N _{NH₃} 2Cl	26300	26980
Pd(NH ₃)Cl ₃ ⁻	Pd N _{NH₃} 3Cl	23300	23870
Pd(NH ₃) ₃ Cl ⁺	Pd 3N _{NH₃} Cl	30300	30120
PdHLCI ₃ ³⁻	Pd 2OPO ₃ 2Cl	24600	24000
Pd(NH ₃) ₂ HL ⁻	Pd 2N _{NH₃} 2OPO ₃	29800	30290
Pd(NH ₃) ₂ L ²⁻	Pd 2N _{NH₃} 2OPO ₃	30200	30290

щения для данных комплексов было представлено уравнением:

$$\nu_{\text{max}} = n_1\nu(\text{Cl}) + n_2\nu(\text{N}_{\text{NH}_3}) + n_3\nu(\text{O}_{\text{PO}_3}),$$

где n_i — количество донорных атомов каждого типа; ν — величина инкрементов для донорных атомов каждого типа.

Решив систему линейных уравнений методом наименьших квадратов, мы нашли следующие величины инкрементов, см⁻¹: $\nu(\text{Cl}) = 5179$, $\nu(\text{N}_{\text{NH}_3}) = 8316$ и $\nu(\text{O}_{\text{PO}_3}) = 6831$. Коэффициент корреляции между величинами максимумов полос поглоще-

ния, наблюдаемыми в спектрах и рассчитанными на основании инкрементов, составляет 0.985.

Полученные значения инкрементов для хлорид-ионов и NH₃ практически совпадают со значениями, полученными в работе [9]. Рассчитанная величина инкремента для атома кислорода фосфоновой группы наиболее близка к величине инкремента для атома кислорода карбоксильной группы.

Таким образом, установлено, что при взаимодействии в растворе *цис*-Pd(NH₃)₂Cl₂ с ОЭДФ образуются комплексы эквивалентного состава с координацией лиганда к палладии (II) двумя депротонированными атомами кислорода фосфоновых групп. Рассчитанные величины инкрементов для Cl⁻, N_{NH₃} и O_{PO₃} могут быть использованы для определения состава хромофора комплексов палладия (II).

РЕЗЮМЕ. Методами pH-потенціометрії, електронної та ІЧ-спектроскопії вивчено комплексутворення *цис*-Pd(NH₃)₂Cl₂ з оксиетилідендіфосфоновою кислотою (ОЕДФ, H₄L) в залежності від pH середовища у водних розчинах при різних співвідношеннях Pd (II) і ОЕДФ. Розраховано константи утворення і побудовано діаграми розподілу рівноважних концентрацій комплексів складу [Pd(NH₃)₂HL]⁻ і [Pd(NH₃)₂L]²⁻. Для комплексів Pd (II) з PO₃²⁻-групою ОЕДФ, NH₃ і Cl⁻-лігандами встановлено величини інкрементів для рівняння, що пов'язує склад хромофору з енергією *d-d*-переходів.

SUMMARY. By means of pH-potentiometric, spectrophotometric and IR-spectroscopy methods the complex formation of *cis*-Pd(NH₃)₂Cl₂ with HEDP in aqueous solutions at different pH values and different Pd (II) to HEDP ratios has been studied. Formation stability constants for the complexes [Pd(NH₃)₂HL]⁻ and [Pd(NH₃)₂L]²⁻ and concentration distribution of the complexes have been computed. The increments at equation which connects the composition of chromophore with the *d-d* transition energy for the complexes of Pd (II) with PO₃²⁻ group HEDP, NH₃ and Cl⁻ ligands.

1. Царик Н.В., Козачкова А.Н., Костромина Н.А., Пенько В.И. // Укр. хим. журн. -2005. -71, № 12. -С. 12—16.
2. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. -М.: Наука, 1964.
3. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. -М.: Наука, 1972.
4. Zekany L., Nagypal I. Computational methods for the determination of formation constants / Ed. by P.J. Leggett. -New York: Plenum, 1985. -P. 291—353.
5. Reinhardt R.A., Brnner N.L., Sparker R.K. // J. Inorg. Chem. -1967. -6, № 2. -P. 254—257.

6. Химия комплексонов и их применение. -Калинин: Изд-во Калининского гос. ун-та, 1986. -С. 85—91.
7. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.

8. Smith R.M., Martell A.E. Critical stability constants. -New York: Plenum Press, 1976. -Vol. 4. -P. 107.
9. Яцимирский К.Б., Козачкова А.Н. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1989. -№ 11. -С. 57—61.

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

Поступила 27.04.2006

УДК 546.74:546.73:546.76

Л.Г. Рейтер, Е.А. Шульженко

ПОЛИАДЕРНЫЕ АМИНОЭТИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЬ (II)—КОБАЛЬТ (III) И НИКЕЛЬ (II)—ХРОМ (III)*

Изучено взаимодействие ионов Ni^{2+} с $fac-[MEtm_3]$ ($M — Co, Cr; Etm — NH_2C_2H_4O^-$). Показано, что в водном растворе образуется соединение состава $Ni^{2+} \cdot 2(fac-CoEtm_3)$. Спектрофотометрическим методом найдено значение константы устойчивости, а также констант скорости обратимой изомеризации фрагмента $CoEtm_3$ этого соединения. *Трис*-аминоэтилат хрома в присутствии Ni^{2+} подвергается акватации, найдена константа скорости этого процесса. Выделены кристаллические полиядерные соединения Ni^{2+} с продуктами акватации *трис*-аминоэтилата хрома. Обсуждается влияние ионов Ni^{2+} на скорости изомеризации и акватации фрагментов $MEtm_3$ полиядерных комплексов. Предложена методика гравиметрического определения нитрат-ионов, которая использована для синтезированных соединений.

Полиядерные гетерометалльные комплексы с депротонированными этаноламинами могут найти применение как прекурсоры электрокатализаторов, как биологически активные вещества [1, 2].

Удобным способом получения таких соединений является взаимодействие солей *d*-металлов с нелабильным аминоэтилатом кобальта (III) [3—6], который можно рассматривать как своеобразный лиганд за счет донорных атомов кислорода депротонированного аминоэтанола. Этим способом были синтезированы комплексы состава $MX_2 \cdot (fac-CoEtm_3) \cdot nH_2O$ и $MX_2 \cdot 2(fac-CoEtm_3) \cdot nH_2O$ ($Etm — NH_2C_2H_4O^-$, $X —$ однозарядные анионы и $1/2 SO_4$, $M — Mg, Co, Ni, Cu, Zn$ и др.) [3—6], однако не было изучено состояние и устойчивость этих соединений в растворах. Практически отсутствовали данные о возможности получения полиядерных комплексов при взаимодействии MX_2 с аналогичным хромсодержащим аминоэтилатом $fac-[CrEtm_3]$.

Ранее [7, 8] нами определены состав и константы устойчивости соединений, образующихся в водных растворах при действии ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} на *трис*-аминоэтилаты кобальта (III) и хрома

(III), изучена кинетика реакций их изомеризации и акватации, синтезированы новые $Cu(II)—Cr(III)$ и $Zn(II)—Cr(III)$ соединения. В настоящей работе нами исследованы соединения, образующиеся при взаимодействии ионов Ni^{2+} с *трис*-аминоэтилатами $fac-[CoEtm_3]$ и $fac-[CrEtm_3]$.

При действии ионов Ni^{2+} на водный раствор $fac-[CoEtm_3]$ наблюдается существенное коротковолновое смещение обеих *d-d*-полос в электронном спектре *трис*-аминоэтилата (табл. 1, рис. 1). Для определения состава образующегося гетерометаллического комплекса использовали метод изомольных серий. Из полученных при 340 и 600 нм данных (рис. 2) можно заключить, что образующееся соединение имеет состав 1:2, то есть $Ni^{2+} \cdot 2(fac-CoEtm_3)$. Соединение состава 1:1 в этих условиях не обнаружено. Образование соединений состава 1:2 было показано также для аналогичных систем $Cu^{2+}—fac-[CoEtm_3]$ и $Zn^{2+}—fac-[CoEtm_3]$ [7, 8].

Для определения константы устойчивости β_2 соединения $Ni^{2+} \cdot 2(fac-CoEtm_3)$ изучали изменение оптической плотности растворов, содержащих $fac-[CoEtm_3]$ и Ni^{2+} (далее А и В) в молярном

* Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины.

Т а б л и ц а 1

Параметры полос в электронных спектрах поглощения водных растворов изучаемых соединений

Соединение	Электронный переход	$\lambda_{\max}$, нм	$\epsilon_{\max}$ *
<i>fac</i> -[CrEtm ₃] $\cdot$ 3H ₂ O **	$4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$	549	130
	$4T_{1g} \leftarrow 4A_{2g}$	407	129
Ni ²⁺ $\cdot$ 2(CrEtm ₃) ***	$4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$	543	119
	$4T_{1g} \leftarrow 4A_{2g}$	404	115
(NiHEtm) ₂ (CrEtm ₂ (H ₂ O)OH) ₃ (NO ₃) ₄ $\cdot$ 10H ₂ O	$4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$	556	60
	$4T_{1g} \leftarrow 4A_{2g}$	406	55
(NiHEtm) ₂ (CrEtm ₂ (H ₂ O)OH) ₃ Cl ₄ $\cdot$ 12H ₂ O	$4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$	563	60
	$4T_{1g} \leftarrow 4A_{2g}$	405	53
(NiHEtm)(NiEtm)(CrEtm ₂ (H ₂ O)OH) ₂ (NO ₃) ₃	$4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$	556	63
	$4T_{1g} \leftarrow 4A_{2g}$	402	69
(NiHEtm)(CrEtm ₂ (H ₂ O)OH)SO ₄ $\cdot$ 4H ₂ O	$4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$	552	81
	$4T_{1g} \leftarrow 4A_{2g}$	402	80
[CrEtm ₂ (OH) ₂] ⁻ **	$(4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g})$	565	46.6
	$(4T_{1g} \leftarrow 4A_{2g})$	415	44.6
<i>fac</i> -[CoEtm ₃] $\cdot$ 3H ₂ O **	$1T_{1g} \leftarrow 1A_{1g}$	552	174
	$1T_{2g} \leftarrow 1A_{1g}$	390	221
<i>mer</i> -[CoEtm ₃] $\cdot$ 3H ₂ O	$(1T_{1g} \leftarrow 1A_{1g})$	575	86
	$(1T_{2g} \leftarrow 1A_{1g})$	395	124
Ni ²⁺ $\cdot$ 2(<i>fac</i> -CoEtm ₃) ***	$1T_{1g} \leftarrow 1A_{1g}$	528	170
	$1T_{2g} \leftarrow 1A_{1g}$	374	223
Ni ²⁺ $\cdot$ 2(<i>mer</i> -CoEtm ₃) ***	$1T_{1g} \leftarrow 1A_{1g}$	550	83.2

* Значения ϵ рассчитаны для концентрации 1 моль/л хромофорных групп, содержащих аминоксилаты Cr или Co; ** по данным работы; *** свежеприготовленный раствор, содержащий ионы Ni²⁺ (нитрат никеля) и соответствующий *трис*-аминоэтилат.

соотношении 2:1, при разбавлении и соответствующем увеличении ширины кюветы (l) так, чтобы произведение lc было постоянным (c — суммарная концентрация диссоциированной и недиссоциированной форм A_2B в растворе). Тогда наблюдаемое при 600 нм увеличение оптической плотности растворов может быть связано с диссоциацией полиядерного соединения на исходные реагенты ($A_2B \leftrightarrow 2A + B$). Согласно [8] в этом случае справедливо выражение:

$$D_{600} = lc(\epsilon_{A_2B} + (2\epsilon_A - \epsilon_{A_2B})(4\beta_2)^{-1/3}c^{-2/3}),$$

где ϵ_A и ϵ_{A_2B} — молярные коэффициенты поглощения соединений A и A_2B в растворе.

Действительно, зависимость D_{600} от $c^{-2/3}$ является линейной (рис. 3), коэффициент линейной корреляции составляет 0.99. Исходя из парамет-

ров этой зависимости рассчитано значение ϵ_{A_2B} и β_2 ($\epsilon_A=104$ по данным спектра *fac*-[CoEtm₃], $\epsilon_{A_2B}=67.2$, $\lg\beta_2=9.48 \pm 0.03$). Значения $\lg\beta_2$ для аналогичных цинк-кобальтового и медно-кобальтового комплексов составляют, соответственно, 8.98 и 9.76. Эти значения отвечают обычной последовательности изменения устойчивости комплексов в ряду: $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$.

Спектры поглощения растворов соединений Ni²⁺ с *fac*-CoEtm₃ и Ni²⁺ с *mer*-[CoEtm₃] существенно различаются (рис. 1). Однако оба они изменяются во времени, приближаясь друг к другу. Спектр поглощения раствора, содержащего продукты превращений, занимает промежуточное положение между спектрами исходных соединений (рис. 1). Ранее [8, 9] было показано, что в водном растворе "свободный" *fac*-CoEtm₃ необратимо превращается в *mer*-изомер, причем скорость процесса значительно возрастает при снижении pH вследствие образования более реакционно-способной протонированной формы комплекса. Такой же процесс, но с намного меньшей скоростью происходит, когда *трис*-аминоэтилат кобальта является фрагментом полиядерного комплекса $Zn^{2+} \cdot 2(fac-CoEtm_3)$ [8]. Для

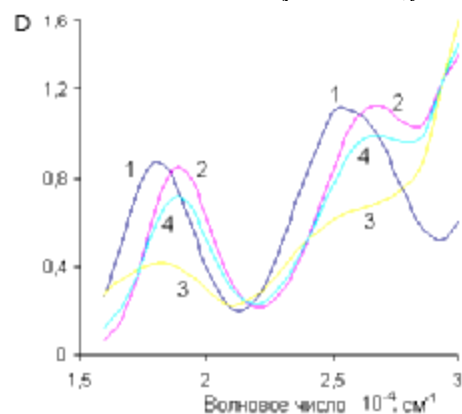


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов: *fac*-[CoEtm₃] (1); Ni(NO₃)₂ и *fac*-[CoEtm₃] (2); Ni(NO₃)₂ и *mer*-[CoEtm₃] (3); Ni(NO₃)₂ и *fac*-[CoEtm₃] или Ni(NO₃)₂ и *mer*-[CoEtm₃], выдержанных 10 ч при 25 °С (4). Концентрация комплексов Co (III) — $5 \cdot 10^{-3}$, Ni (II) — $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

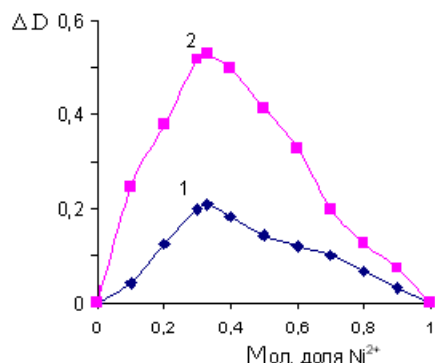


Рис. 2. Отклонения от аддитивности оптической плотности при длинах волн 600 (1) и 340 нм (2) в изомолярной серии растворов, содержащих Ni^{2+} и $\text{fac}[\text{CoEtm}_3]$. Суммарная концентрация компонентов $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; молярная доля Ni^{2+} — $C_{\text{Ni}^{2+}} : (C_{\text{Ni}^{2+}} + C_{[\text{CoEtm}_3]})$.

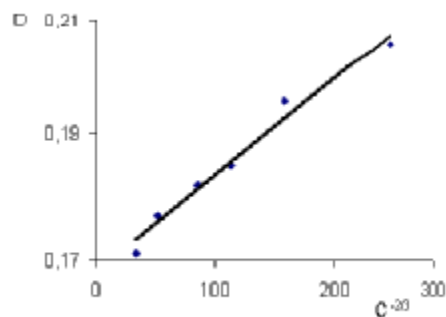


Рис. 3. Зависимость оптической плотности ($\lambda=600$ нм) растворов, содержащих Ni^{2+} и $\text{fac}[\text{CoEtm}_3]$ в молярном отношении 1:2, от $(c(\text{Ni}))^{-2/3}$ (произведение lc — $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$ ·см, $T=288$ К).

изучаемых никель-кобальтовых комплексов изомеризация фрагмента CoEtm_3 является, по-видимому, обратимым процессом.

Исходя из значений оптической плотности растворов ($\lambda=520$ нм), содержащих Ni^{2+} и $\text{fac}[\text{CoEtm}_3]$, Ni^{2+} и $\text{mer}[\text{CoEtm}_3]$, а также раствора, в котором эти формы находятся в равновесии, найдено, что при 30°C и pH 8.75 степень $\text{mer} \rightarrow \text{fac}$ превращения составляет 74.5 %, значение константы $\text{mer} \rightarrow \text{fac}$ равновесия K_c равно 2.93.

Поскольку превращение $\text{mer} \rightarrow \text{fac}$ CoEtm_3 идет в этом случае значительно глубже, чем обратный процесс, более точные кинетические данные могут быть получены для первого из этих процессов. Кинетику $\text{mer} \rightarrow \text{fac}$ изомеризации исследовали спектрофотометрическим методом при длине волны 520 нм, 30°C , значении pH 8.75, общей концентрации $\text{Ni}(\text{II})$ $2.5 \cdot 10^{-3}$, CoEtm_3 — $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Изучаемый процесс описывается кинетическим уравнением для обратимых реакций

первого порядка (рис. 4). Значение суммарной константы скорости прямой и обратной реакции составляет $6.42 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, констант скорости $\text{mer} \rightarrow \text{fac}$ и $\text{fac} \rightarrow \text{mer}$ изомеризации — $4.79 \cdot 10^{-4}$ и $1.63 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ соответственно.

В работе [9] было показано, что протекание практически необратимой $\text{fac} \rightarrow \text{mer}$ изомеризации $[\text{CoEtm}_3]$ можно объяснить тем, что mer -изомер по данным квантово-химических расчетов имеет более низкую (на 8 ккал·моль $^{-1}$) энергию, чем fac -изомер. Однако можно предположить, что fac -конфигурация трис-аминоэтилата стабилизируется при его взаимодействии с ионом Ni^{2+} , так как характерное для него координационное число 6 реализуется, когда этот ион связан с двумя октаэдрами fac-CoEtm_3 , на каждой грани которых находится 3 донорных атома кислорода. По-видимому, соединение Ni^{2+} с mer-CoEtm_3 менее устойчиво, так как на гранях октаэдра трис-аминоэтилата кобальта в этом случае находится только 1 или 2 донорных атома кислорода. Иная ситуация возникает для цинк-кобальтовых соединений, так как характерное для Zn^{2+} координационное число 4 может быть реализовано в соединении с $\text{Zn}^{2+} \cdot 2(\text{mer-CoEtm}_3)$.

При 30°C , значении pH 8.75 константы скорости $\text{fac} \rightarrow \text{mer}$ изомеризации CoEtm_3 составляют для $\text{Ni}^{2+} \cdot 2(\text{fac-CoEtm}_3)$, $\text{Zn}^{2+} \cdot 2(\text{fac-CoEtm}_3)$ и "свободного" $\text{fac}[\text{CoEtm}_3]$, соответственно, $1.63 \cdot 10^{-4}$, $5.02 \cdot 10^{-4}$ [8] и $1.57 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ (рассчитано по данным работ [8, 9]).

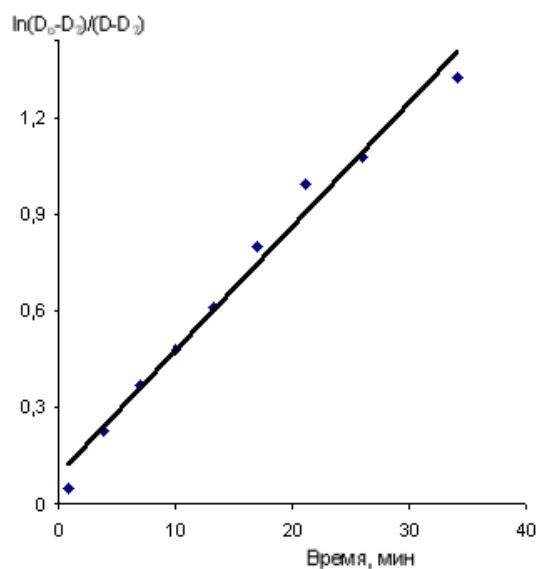


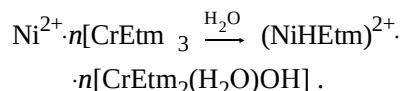
Рис. 4. Кинетика обратимой $\text{mer} \rightarrow \text{fac}$ изомеризации CoEtm_3 в растворе, содержащем $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\text{mer}[\text{CoEtm}_3]$ при 30°C , pH 8.75 ($\lambda=520$ нм).

В работе [8] высказано предположение, что значительно меньшую скорость $fac \rightarrow mer$ изомеризации $CoEtm_3$ как фрагмента полиядерных комплексов по сравнению со "свободным" $трис$ -аминоэтилатом можно объяснить тем, что ион M^{2+} блокирует атомы кислорода аминоэтилата кобальта и препятствует его превращению в лабильную протонированную форму. Процесс осуществляется только для небольшой части "свободного" $трис$ -аминоэтилата, находящегося в равновесии с полиядерным комплексом. В связи с этим уменьшение скорости изомеризации при переходе от цинк-кобальтового к никель-кобальтовому комплексу, вероятно, связано с повышением его устойчивости и уменьшением концентрации "свободного" $трис$ -аминоэтилата.

При действии ионов Ni^{2+} на $fac-[CrEtm_3]$ в его электронном спектре поглощения наблюдается коротковолновое смещение обеих $d-d$ -полос (табл. 1, рис. 5), однако значительно меньшее, чем в системе $Ni^{2+}-fac-[CoEtm_3]$. В связи с этим не представляется возможным спектрофотометрическим методом установить состав и устойчивость образующихся в растворах никель-хромовых соединений.

Спектр поглощения раствора, содержащего соединение Ni^{2+} с $fac-[CrEtm_3]$, быстро изменяется во времени, наблюдается уменьшение оптической плотности практически во всей области наблюдаемых длин волн и длинноволновое смещение низкоэнергетической $d-d$ -полосы (рис. 5). При этом возрастают также значения pH растворов. Согласно данным работы [10] это можно объяснить замещением аминоэтилата во внутренней сфере $fac-[CrEtm_3]$ на молекулы воды и образова-

нием $[CrEtm_2(H_2O)OH]$. Другой продукт замещения — аминоэтанол — связывается с ионами Ni^{2+} , образуя весьма устойчивый комплекс [11]. Изучаемому процессу, вероятно, отвечает схема:



Представлялось интересным определить скорость акватации никель-хромового комплекса и сопоставить ее с приведенными в работах [8, 10] соответствующими данными для аминоэтилатного цинк-хромового соединения и "свободного" $fac-[CrEtm_3]$. Кинетику акватации изучали спектрофотометрическим методом ($\lambda=520$ нм) при соотношении $Ni^{2+}:fac-[CrEtm_3]$, равном 1:2. Постоянное значение pH 8.15 поддерживали при помощи буферного раствора борная кислота — бура. Реакция описывается кинетическим уравнением первого порядка. Для расчета констант скорости использовали разницу текущих значений оптической плотности (D) и оптической плотности раствора, содержащего $(NiHEtm)^{2+}$ и продукт замещения одной аминоэтилатной группы во внутренней сфере $fac-[CrEtm_3]$ (D_∞). Для приготовления этого раствора к $Ni(NO_3)_2$ добавляли описанный в работе [10] $[CrEtm(HEtm)(H_2O)_2]SO_4 \cdot H_2O$ и моноэтаноламин в молярном соотношении 1:2:1 и доводили значение pH до 8.15 боратым буферным раствором. Найденное значение константы скорости акватации никель-хромового комплекса составляет $2 \cdot 10^{-3} c^{-1}$, цинк-хромового соединения $Zn^{2+} \cdot 2(CrEtm_3)$ в тех же условиях — $1.3 \cdot 10^{-3} c^{-1}$ [8], свободного $fac-[CrEtm_3]$ — $0.83 \cdot 10^{-3} c^{-1}$ [10]. Таким образом, ионы Zn^{2+} и еще в большей мере Ni^{2+} ускоряют акватацию $трис$ -аминоэтилата хрома.

Согласно [8, 10] акватация $fac-[CrEtm_3]$ происходит при атаке связи $Cr-O$ молекулой воды. Группа OH аминоэтанола в случае полиядерных комплексов $M^{2+} \cdot n(CrEtm_3)$ затем связывается с находящимся в непосредственной близости ионом M^{2+} . Это затрудняет хелатацию аминоэтанола и возвращение интермедиата в исходное соединение, способствует разрыву оставшейся связи $Cr-N$ при атаке молекулы воды. В результате аминоспирт координируется ионом M^{2+} . Большая устойчивость $NiHEtm^{2+}$ по сравнению с $ZnHEtm^{2+}$ [11], согласно этим представлениям, должна привести к возрастанию скорости акватации, что согласуется с экспериментальными данными.

Кристаллические аминоэтилатные никель-хромовые соединения синтезированы при действии метанольных или диметилсульфоксидных

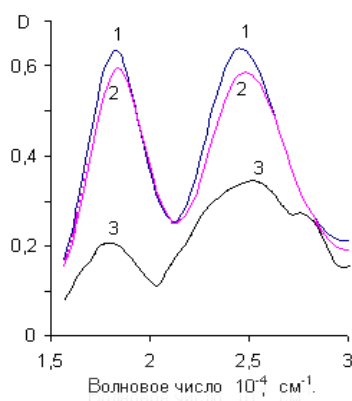


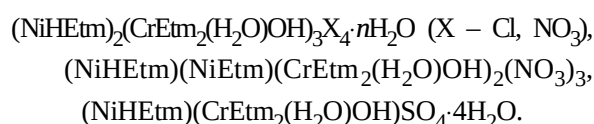
Рис. 5. Электронные спектры поглощения растворов, содержащих: $fac-[CrEtm_3]$ (1); $Ni(NO_3)_2$ и $fac-[CoEtm_3]$ (2); $Ni(NO_3)_2$ и $fac-[CoEtm_3]$, выдержанных 24 ч при $20^\circ C$ (3). Концентрация комплексов $Cr(III)$ в растворах — $5 \cdot 10^{-3}$, $Ni(II)$ — $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2, 3).

Т а б л и ц а 2

Результаты анализа (найдено/вычислено, %) полиядерных Ni—Cr (III) комплексов с аминоэтилатом

Состав комплекса	Ni	Cr	X	N
(NiHEtm)(NiEtm)(CrEtm ₂ (H ₂ O)OH) ₂ (NO ₃) ₃	13.7/14.0	11.4/12.4	22.2/22.2	15.2/15.0
(NiHEtm) ₂ (CrEtm ₂ (H ₂ O)OH) ₃ (NO ₃) ₄ ·10H ₂ O	9.26/9.11	12.5/12.1	18.5/19.2	13.3/13.0
(NiHEtm) ₂ (CrEtm ₂ (H ₂ O)OH) ₃ Cl ₄ ·12H ₂ O	9.58/9.63	13.3/12.8	11.3/11.6	9.22/9.19
(NiHEtm)(CrEtm ₂ (H ₂ O)OH)SO ₄ ·4H ₂ O	11.2/11.9	11.1/10.5	18.8/19.4	9.49/8.49

растворов солей никеля NiX₂ на *fac*-[CrEtm₃]₃·3H₂O. Состав и результаты элементного анализа полученных соединений приведены в табл. 2. В выделенных соединениях соотношения Ni:Cr составляют 1:1 (X — NO₃, SO₄) и 2:3 (X — NO₃, Cl). Следует отметить, что такие же соотношения M (II)—Cr (III) найдены для описанных ранее [7, 8] аминоэтилатных медно-хромовых и цинк-хромовых соединений. В спектрах поглощения всех синтезированных никель-хромовых соединений наблюдается длинноволновое смещение *d*–*d*-полос по сравнению с исходным *fac*-[CrEtm₃] и уменьшение их интенсивности (табл. 1). Этот эффект противоположен тому, что наблюдается в свежеприготовленных растворах, содержащих Ni²⁺ и *fac*-[CrEtm₃] (табл. 1). Это позволяет предположить, что в синтезированных комплексах аминоэтилат во внутренней сфере [CrEtm₃] частично замещается на молекулы воды и координируется ионом никеля. В соответствии с данными элементного анализа для них предложены формулы:



В этих соединениях, как и в исследованных методом рентгеноструктурного анализа медно-кобальтовых комплексах с (2-диметиламино)-этилатом Cu₂Co(OH)X₂(Me₂Ea)₃ [12], атомы металлов связаны мостиковыми OH-группами и атомами кислорода аминоэтилата.

Исходные *трис*-аминоэтиллаты *fac*-[CrEtm₃]₃·3H₂O, *fac*- и *mer*-[CoEtm₃]₃·3H₂O синтезированы по методикам, приведенным в работах [10, 13].

(NiHEtm)(NiEtm)(CrEtm₂(H₂O)OH)₂(NO₃)₃. К раствору 2.5·10⁻³ моль Ni(NO₃)₂·6H₂O в 10 мл метанола при перемешивании добавляли 5·10⁻³ моль кристаллического [CrEtm₃]₃·3H₂O. Через 10 мин непрореагировавший *трис*-аминоэтилат хрома отделяли, к фильтрату добавляли 50 мл ацетона. Образовавшийся мелкокристаллический осадок отфи-

льтровывали, промывали ацетоном. Выход 70 %. Кристаллы серо-синего цвета, растворимы в воде, ДМФА, ДМСО, не растворимы в метаноле, изопропанол и ацетоне.

(NiHEtm)₂(CrEtm₂(H₂O)OH)₃(NO₃)₄·10H₂O. Получали аналогично, используя ДМСО (5 мл) в качестве растворителя для Ni(NO₃)₂·6H₂O. Продукт очищали переосаждением из насыщенного метанольного раствора добавлением ацетона. Выход 50 %. Кристаллы серо-красного цвета, растворимы в воде, метаноле, ДМФА и ДМСО, не растворимы в изопропанол и ацетоне.

(NiHEtm)₂(CrEtm₂(H₂O)OH)₃Cl₄·12H₂O. Получали по приведенной выше методике, используя раствор NiCl₂·6H₂O в 10 мл метанола, очищали переосаждением из метанола добавлением ацетона. Выход 80 %. Кристаллы серого цвета, растворимы в воде, метаноле, не растворимы в ДМФА, ДМСО, изопропанол и ацетоне.

(NiHEtm)(CrEtm₂(H₂O)OH)SO₄·4H₂O. Синтезировали по приведенной выше методике, исходя из [CrEtm₃]₃·3H₂O и раствора NiSO₄·7H₂O в 30 мл метанола. Выход 70 %. Кристаллы серо-красного цвета, растворимы в воде, не растворимы в ДМФА, ДМСО, изопропанол, метаноле и ацетоне.

В полученных соединениях азот определяли по Дюма, для других элементов использовали методики, приведенные в работе [14]: никель — гравиметрическим методом в виде диметилглиоксимата, SO₄²⁻ — в виде сульфата бария, ионы Cl⁻ — потенциометрическим титрованием нитратом серебра. Хром окисляли до дихромат-ионов действием пероксодисульфата аммония и затем определяли потенциометрическим титрованием раствором сульфата железа (II), при этом ионы Cl⁻ предварительно удаляли нагреванием навески комплекса с концентрированной серной кислотой.

Нитрат-ионы определяли по разработанной нами гравиметрической методике, в которой используется образование малорастворимого в мета-

ноле *транс*-[CoEn₂Cl₂]NO₃ (En — этилендиамин). Оценка растворимости этого соединения в метаноле проведена кондуктометрическим методом. Электрическое сопротивление метанола квалификации х.ч., насыщенного метанольного раствора *транс*-[CoEn₂Cl₂]NO₃, растворов NaBr (C(NaBr) — 3.12·10⁻³ и 1.04·10⁻³ моль/л) в ячейке Аррениуса при 25 °C составили соответственно 42.1, 3.13, 1.13 и 3.09 кОм. Поскольку природа катиона и аниона мало влияет на значения эквивалентной электрической проводимости растворов одно-однозарядных солей в метаноле, можно заключить, что растворимость *транс*-[CoEn₂Cl₂]NO₃ составляет около 1·10⁻³ моль/л, а произведение растворимости — примерно 1·10⁻⁶. Тогда содержание не осажденного нитрата в 15 мл насыщенного раствора *транс*-[CoEn₂Cl₂]NO₃ при избыточной концентрации 0.01 моль/л осаждающего реагента *транс*-[CoEn₂Cl₂]⁺ не превысит 0.1 мг.

Для выполнения анализа используется *транс*-[CoEn₂Cl₂]Cl, который может неограниченно долго сохраняться в виде кристаллов и в метанольных растворах даже при нагревании до температуры кипения метанола. Растворимость его при 25 °C составляет 0.025 моль/л. Методика синтеза этого соединения описана во многих руководствах, например в [15]. Мешают анионы ClO₄⁻, NCS⁻, Г, которые образуют с *транс*-[CoEn₂Cl₂]⁺ нерастворимые в метаноле соединения. Предложенная методика применима для соединений, растворимых в метаноле либо образующих растворимые в метаноле протонированные формы.

К навеске анализируемого вещества, содержащего около 10 мг нитрат-ионов, добавляли 10 мл метанола и 2–3 капли ледяной уксусной кислоты (реакция раствора должна быть кислой). Если необходимо, нагревали до растворения анализируемого вещества. Добавляли насыщенный метанольный раствор *транс*-[CoEn₂Cl₂]Cl, взятого примерно в 1.5-кратном избытке. Раствор приобретал зеленую окраску, характерную для ионов *транс*-[CoEn₂Cl₂]⁺. Оставляли на 5–10 ч. При этом часть метанола испарялась, объем раствора уменьшался до 15–20 мл. Зеленые кристаллы *транс*-[CoEn₂Cl₂]NO₃ отделяли на стеклянном фильтре, промывали ацетоном, высушивали при 70–80 °C. Фактор пересчета NO₃/[CoEn₂Cl₂]NO₃ составлял 0.199.

Для определения pH применяли иономер ЭВ-74, измерения электрического сопротивления — мост Р-5010, для изучения спектров поглощения и кинетики — спектрофотометр СФ-46. При измерении спектров поглощения комплексов их рас-

творы охлаждали до 10 °C для замедления процессов изомеризации и аквакации.

При кинетических исследованиях концентрации реагентов составляли: нитрата никеля — 2.5·10⁻³, изомеров [CoEtm₃] и (*fac*-CrEtm₃) — 5·10⁻³ моль/л.

РЕЗЮМЕ. Вивчено взаємодію йонів Ni²⁺ з *fac*-[MEtm₃] (М — Co, Cr; Etm — NH₂C₂H₄O⁻). Показано, що у водних розчинах утворюється сполука Ni²⁺·2(*fac*-CoEtm₃). Спектрофотометричним методом визначено значення константи стійкості, а також констант швидкості оборотної *fac* → *mer* та *mer* → *fac* ізомеризації фрагмента CoEtm₃ цієї сполуки. *Трис*-аміноетилат хрому в присутності Ni²⁺ піддається аквації, визначена константа швидкості цього процесу. Виділені кристалічні поліядерні сполуки Ni²⁺ з продуктами аквації *трис*-аміноетилату хрому. Обговорюється вплив йонів Ni²⁺ на швидкості ізомеризації та аквації фрагментів MEtm₃ поліядерних комплексів. Запропоновано методику гравіметричного визначення нітрат-йонів, яку застосовано для синтезованих сполук.

SUMMARY. Reaction of Ni²⁺ ions with *fac*-[MEtm₃] (M — Co, Cr; Etm — NH₂C₂H₄O⁻), has been studied. The Ni²⁺·2(*fac*-MEtm₃) was found to form in aqueous solutions. The value of stability constant such as rate constant reversible *fac* → *mer* and *mer* → *fac* isomerization of the CoEtm₃ fragment of this compound was determined by spectrophotometry method. Chromium *tris*-aminoethylate undergoes aquation in presence of Ni²⁺. Crystal polynuclear nickel-chromium aminoethylate complexes were isolated. The effect of Ni²⁺ on the rates of isomerization and aquation of the MEtm₃ fragment of polynuclear complexes has been discussed. The method of gravimetric determination of nitrate-ion was proposed.

1. Пирский Ю.К., Левчук Я.Н., Рейтер Л.Г. Кублановский В.С. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 3. -С. 77—80.
2. Рижкова А.С., Полищук В.П., Будзанівська І. Г. та ін. // Бюл. ін-ту сільськогосп. мікробіології УААН. -2000. -№ 7. -С. 38, 39
3. Степаненко О.Н., Рейтер Л.Г. // Укр. хим. журн. -1992. -**58**, № 12. -С. 1047—1052.
4. Герасенкова А.Н., Удовенко В.В. // Журн. неорган. химии. -1973. -**18**, № 9. -С. 2446—2449.
5. Герасенкова А.Н., Удовенко В.В. // Там же. -1972. -**17**, № 8. -С. 2185—2188.
6. Герасенкова А.Н., Удовенко В.В. // Там же. -1974. -**19**, № 8. -С. 2178—2181.
7. Рейтер Л.Г., Бутова Е. Д., Шульженко Е.А. // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 6. -С. 71—76.
8. Рейтер Л.Г., Бутова Е.Д., Шульженко Е.А., Андрийко А.А. // Там же. -2006. -№ 3. -С. 16—22.
9. Рейтер Л. Г., Бобырь С.А., Шубина Т. Е., Родионов В.Н. // Теорет. и эксперим. химия. -2005. -**41**, № 1. -С. 7—11.

10. Степаненко О.Н., Рейтер Л.Г. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 6. -С. 71—75.
11. Удовенко В.В., Рейтер Л.Г., Потаскалова Н.И. // Журн. неорган. химии. -1970. -**15**, № 1. -С. 97—101.
12. Makhankova V.G., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2002. -Р. 4253—4259.
13. Удовенко В.В., Степаненко О.Н. // Журн. неорган. химии. -1967. -**12**, № 8. -С. 2106—2110.
14. Шарло Г. Методы аналитической химии. -М.;Л.: Химия, 1965.
15. Неорганические синтезы, сб. II. -М.: Изд-во иностр. лит., 1951.

Национальный технический университет Украины
"Киевский политехнический институт"

Поступила 28.09.2005

УДК 541.49:546.27316

А.Н. Чеботарев, М.В. Шестакова

КОМПЛЕКСНЫЕ ТЕТРАФТОРОБОРАТЫ КОБАЛЬТА (II) С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ

Синтезированы комплексные тетрафторобораты кобальта (II) с азотсодержащими органическими основаниями, установлен их состав. На основании результатов проведенного физико-химического исследования определены центры координации органических лигандов и характер связывания тетрафтороборат-иона, предложено строение полученных комплексов.

Ранее [1—4] было установлено, что одним из основных факторов, определяющих характер связывания тетрафтороборат-иона в координационных соединениях с пространственно незатрудненными органическими лигандами, является электронодонорная способность органического основания, в частности его основность (pK_a). Данная характеристика определяет число молекул органического лиганда, участвующих в координации, и следовательно, возможность вхождения во внутреннюю сферу комплекса и тетрафтороборатных групп. Настоящая работа выполнена в продолжение систематического исследования и посвящена изучению состава и строения комплексных тетрафтороборатов Со (II) со следующими азотсодержащими органическими основаниями: бензтриазол (БТА, pK_a 1.61), бензимидазол (БИА, pK_a 5.5), морфолин (Мр, pK_a 8.33), бензиламин (БА, pK_a 9.33), трет-бутиламин (t-БА, pK_a 10.78), пиперидин (ПП, pK_a 11.2). Полученные данные позволили составить целостную картину изменения характера связывания BF_4^- -иона при изменении природы не только органического лиганда.

Тетрафтороборатные комплексы синтезировали, как описано в работе [3]. Элементный и физико-химический анализ были выполнены согласно методикам, приведенным в [1, 3]. Результаты атомно-абсорбционного определения кобальта и бора приведены в табл. 1; погрешности

определения содержания кобальта лежат в интервале $\pm 0.09...0.14$, бора — $\pm 0.03...0.08$. Спектры диффузного отражения регистрировали на спектрофотометре СФ-18 в интервале волновых чисел $13000—25000\text{ см}^{-1}$, в качестве стандарта использовался MgO. Измерения магнитной восприимчивости проводили по методу Гуи [5] и рассчитывали с помощью диамагнитных поправок.

Полученные комплексные соединения представляют собой окрашенные кристаллические продукты в случае комплексов с БТА и БИА и аморфные — для соединений с Мр, БА, t-БА и ПП. Все синтезированные комплексы достаточно устойчивы на воздухе и ограниченно растворимы в органических растворителях различной природы: соединения с БТА и БИА растворимы в ДМФА и ДМСО, в то же время остальные комплексы не растворимы ни в одном из использованных растворителей.

В соответствии с данными элементного, атомно-абсорбционного и титриметрического анализов (табл. 1) состав синтезированных соединений может быть представлен общей формулой $CoL_n(BF_4)_2$, где $n=2$, если L — Мр, БА, t-БА и ПП, $n=4$ — для соединения с БИА.

При синтезе соединений Со с БТА с использованием растворителя (метанол), а также без растворителя при различных соотношениях металл—органический лиганд был получен тетрафторо-

Т а б л и ц а 1

Состав и некоторые физико-химические свойства комплексных тетрафтороборатов Co (II) с азотсодержащими органическими основаниями

Соединение	Цвет	Атомно-абсорбционный анализ, % (вычислено/найденно)		Титриметрический анализ, % (найденно)	μ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ (ДМФА)
		Co	B	Co	
$[\text{Co}(\text{БТА})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$	Розово-оранжевый	8.36/8.27	1.55/1.49	8.50	145
$[\text{Co}(\text{БИА})_4](\text{BF}_4)_2$	Фиолетовый	8.35/8.30	1.56/1.52	8.36	155
$[\text{Co}(\text{Мг})_2(\text{BF}_4)_2]$	Светло-коричневый	14.40/14.36	2.69/2.65	14.6	—
$[\text{Co}(\text{БА})_2(\text{BF}_4)_2]$	Светло-коричневый	13.15/13.07	2.45/2.40	13.25	—
$[\text{Co}(\text{t-BA})_2(\text{BF}_4)_2]$	Серо-синий	15.55/15.52	2.90/2.87	15.67	—
$[\text{Co}(\text{ПП})_2(\text{BF}_4)_2]$	Коричневый	14.50/14.47	2.70/2.63	14.60	—

боратный комплекс, содержащий четыре молекулы БТА и две молекулы воды (табл. 1).

Результаты измерения молярной электропроводности растворов синтезированных соединений в диметилформамиде (табл. 1) свидетельствуют [6], что комплексы БИА и БТА являются трехионными электролитами $[\text{Co}(\text{БИА})_4](\text{BF}_4)_2$ и $[\text{Co}(\text{БТА})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$. Измерение молярной электропроводности для остальных соединений не представлялось возможным, так как эти соединения, как отмечалось выше, не растворимы ни в одном из растворителей, что позволило предположить образование смешанолигандных комплексов общей формулы $[\text{CoL}_2(\text{BF}_4)_2]$, которые отличаются повышенной устойчивостью, характерной для разнолигандных комплексов [7].

С целью определения строения синтезированных комплексов было проведено физико-химическое исследование указанных тетрафтороборатных соединений. Строение координационной сферы комплексов было установлено с помощью измерения магнитной восприимчивости и спектров диффузного отражения. Для решения вопросов, связанных с определением центров координации органических лигандов, а также состояния тетрафтороборат-иона в полученных продуктах была использована колебательная спектроскопия.

При определении способа координации таких органических лигандов, как БТА и БИА, была учтена возможность участия в координации различных донорных атомов, поскольку наличие последних, а также квазиароматической π -системы предполагает поведение подобных азольных соединений как полидентатных лигандов. Вместе с тем анализ литературных данных позволяет утверждать, что азолы являются монодентатными лигандами с единственным центром лока-

лизации координированной связи — атомом азота пиридинового типа [8].

В целом наблюдаемый характер полос поглощения органического лиганда в ИК-спектрах соединений БИА и БТА свидетельствует о локализации координационной связи по атому азота пиридинового типа (N_3): наиболее чувствительные частоты пульсационных и валентных ($1580\text{—}1620\text{ см}^{-1}$) колебаний гетерокольца, как видно из табл. 2, повышаются, кроме того, претерпевают определенные изменения и колебания, соответствующие деформационным ($1000\text{—}1450\text{ см}^{-1}$) и вибрационным ($1450\text{—}1700\text{ см}^{-1}$) колебаниям гетероциклического и бензольного колец.

Изменение частот валентных колебаний N—H в комплексах также свидетельствует о комплексообразовании по пиридинному азоту. В ИК-спектрах исходных БИА и БТА соответствующие полосы поглощения расположены при 2980 и 3020 см^{-1} соответственно, что объясняется наличием сильных межмолекулярных водородных связей. В спектре комплекса БИА частота N—H повышается на 190 см^{-1} , что, вероятно, связано с высокой степенью локализации металла по N_3 -атому, приводящей к разрыву водородных связей. Незначительное изменение значения $\nu(\text{N—H})$ в спектре соединения БТА по сравнению со спектром лиганда свидетельствует о сохранении водородных связей за счет некоординированного атома N_2 лиганда.

В ИК-спектрах комплексов $[\text{Co}(\text{БТА})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ появляются полосы поглощения, характерные для координированных молекул воды: $3400\text{—}3500\text{ см}^{-1}$ — область валентных колебаний OH-группы; $1630\text{—}1660\text{ см}^{-1}$ — область ножничных деформационных колебаний H_2O ; $600\text{—}900\text{ см}^{-1}$ — всеерные и маятниковые деформационные колебания координированной воды [9]. К тому же, в

Т а б л и ц а 2

Основные характеристические частоты в ИК-спектрах органических оснований и их комплексных тетрафтороборатов кобальта (ν , см^{-1})

Соединение	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$	$\nu_s(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{NH})$	ν кольца	$\nu(\text{C}-\text{N})$
БТА			3020 _{ср}	1590 _{ср} 1620 _{ср}	
$[\text{Co}(\text{БТА})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$			3040 _{ср}	1580 _{ср} 1595 _{ср} 1615 _{ср}	
БИА			2980 _{ср}	1580 _{ср} 1615 _{ср}	
$[\text{Co}(\text{БИА})_4](\text{BF}_4)_2$			3170 _{ср}	1595 _{ср} 1610 _{ср} 1625 _{ср}	
БА	3357 _{ср}	3275 _{ср}			1142 _{ср} 1189 _{ср}
$[\text{Co}(\text{БА})_2(\text{BF}_4)_2]$	3280 _{ср}	3210 _{ср}			1120 _{ср} 1140 _{ср}
<i>t</i> -БА	3340 _{ср}	3270 _{ср}			1105 _{ср} 1210 _с
$[\text{Co}(t\text{-БА})_2(\text{BF}_4)_2]$	3280 _{ср}	3180 _{ср}			1110 _{сл} 1190 _{ср}
Мг			3300 _{ср.ш}		1125 _{ср} 1190 _{ср}
$[\text{Co}(\text{Мг})_2(\text{BF}_4)_2]$			3260 _{ср}		1105 _{ср} 1185 _{ср}
ПП			3265 _с		1105 _{ср} 1210 _с
$[\text{Co}(\text{ПП})_2(\text{BF}_4)_2]$			3195 _с		1100 _{сл} 1205 _{ср}

области 300—450 см^{-1} четко фиксируются полосы, соответствующие $\nu(\text{Co}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}})$.

Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах БА и *t*-БА и соответствующих тетрафторборатных комплексов представлено в табл. 2. При этом бензиламин рассматривается как алифатический амин, поскольку, в отличие от анилина, сопряжение неподеленной пары электронов NH_2 -группы с π -электронами кольца нарушается при введении между азотом и кольцом метиленовой группы.

Как видно из данных табл. 2, для комплексных тетрафтороборатов $\text{Co}(\text{II})$ с БА и *t*-БА наибольшие изменения фиксируются в области проявления валентных колебаний NH_2 -группы: величины смещения полос валентных асимметричных колебаний аминогруппы в низкочастотную область составляют 60—80 см^{-1} , а валентных симметричных колебаний — 65—90 см^{-1} . Изменяются также частоты деформационных колебаний NH_2 -группы (для плоскостных деформационных колебаний группы NH_2 область 1580—1600 см^{-1} , для внеплоскостных — 840—870 см^{-1}). Такие изменения колебательных характеристик органических лигандов, несомненно, являются следствием образования координационной связи металл—азот. Понижение частот валентных колебаний связи $\text{C}-\text{N}$ в спектрах этих соединений свидетельствует об ослаблении данной связи, что также является результатом комплексообразования.

В ИК-спектрах соединения Мг наиболее чувствительными к комплексообразованию являются полосы поглощения, соответствующие колебаниям $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CO})$. На наличие комплек-

сообразования в спектре комплексного тетрафторобората Co с Мг (табл. 2) по атому азота указывает низкочастотное смещение полосы валентного колебания связи $\text{N}-\text{H}$, происходящее в результате оттягивания свободной электронной пары атома азота к атому металла. В то же время изменения, которые претерпевают полосы поглощения валентных колебаний связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{N}$ (1500—1380 см^{-1}), незначительны. К тому же, неизменной остается полоса поглощения при 1225 см^{-1} , отнесенная к валентному колебанию связи $\text{C}-\text{O}$.

Низкочастотное смещение полосы поглощения валентных колебаний $\nu(\text{NH})$ в ИК-спектре соединения ПП (табл. 2) по сравнению с положением этой полосы в спектре исходного лиганда, а также смещение полос поглощения $\nu(\text{C}-\text{N})$ и $\delta(\text{NH})$ в высокочастотную область свидетельствует об образовании координационной связи.

Данные длинноволновой области спектров синтезированных соединений также подтверждают образование координационной связи $\text{Co} \leftarrow \text{N}$ (область 230—270 см^{-1}).

Особый интерес представляет интерпретация полос колебаний группы BF_4^- , которая, как известно [9], имеет высокую степень симметрии (точечная группа T_d), что проявляется в наличии вырожденных колебаний. Как следует из данных табл. 3, для соединения $[\text{Co}(\text{БТА})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ тетрафтороборат-ион выступает в качестве противоиона. Это подтверждается отсутствием в ИК-спектре полос поглощения $\nu_1(\text{BF}_4^-)$ и $\nu_2(\text{BF}_4^-)$, а также нерасщепленной структурой полосы поглощения трижды вырожденного валентного колебания $\nu_3(\text{BF}_4^-)$, что свидетельствует о сохране-

Т а б л и ц а 3

Отнесение полос поглощения тетрафтороборат-иона в комплексных тетрафтороборатах кобальта (ν , см^{-1})

Соединение	Колебания и тип симметрии						
	$\nu_4(E), C_{3v}$	$\nu_1(A_1), C_{3v}$	$\nu_2(A_1), C_{3v}$	$\nu_3(A_1), C_{3v}$	$\nu_5(E), C_{3v}$	$\nu_3(F_2), T_d$	$\nu_4(F_2), T_d$
$[\text{Co}(\text{BA})_2(\text{BF}_4)_2]$	1080 _{ср}	1010 _{ср}	755 _{ср}	520 _{ср}	530 _{ср}		
$[\text{Co}(t\text{-BA})_2(\text{BF}_4)_2]$	1095 _{ср}	1040 _{ср}	770 _{ср}	520 _{ср}	535 _{ср}		
$[\text{Co}(\text{Mg})_2(\text{BF}_4)_2]$	1080 _{ср}	1040 _с	765 _{ср}	525 _{ср}	537 _{ср}		
$[\text{Co}(\text{ПП})_2(\text{BF}_4)_2]$	1067 _с	1020 _{ср}	775 _{ср}	520 _{ср}	529 _{ср}		
$[\text{Co}(\text{БТА})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$						1040 _{ос.ш}	525 _{ср} 530 _{сл}
$[\text{Co}(\text{БИА})_4](\text{BF}_4)_2$						1050 _{ос.ш}	520 _{ср} 530 _{ср}

нии типа симметрии данного аниона T_d . Наблюдающееся расщепление полосы поглощения трижды вырожденного деформационного колебания $\nu_4(\text{BF}_4^-)$ свидетельствует о незначительном искажении симметрии аниона, что можно объяснить возможным участием тетрафтороборат-иона в образовании водородных связей.

В спектрах комплексов с БИА, БА, ПП, t -БА и Мг колебательные характеристики тетрафтороборат-иона существенно меняются: расщепляются как полоса $\nu_3(\text{BF}_4^-)$, так и $\nu_4(\text{BF}_4^-)$, а также появляется полоса валентного колебания $\nu_1(\text{BF}_4^-)$. Это свидетельствует о понижении симметрии аниона до C_{3v} , что, несомненно, связано с участием аниона в координации. Однако взаимодействие тетрафтороборат-иона с центральным атомом является относительно слабым, так как отсутствует полоса деформационного колебания $\nu_2(\text{BF}_4^-)$. Поэтому в данном случае, вероятно, имеет место состояние так называемой "полукоординации" тетрафтороборат-иона [10].

Результаты анализа спектров диффузного отражения позволили подтвердить участие тетрафтороборат-иона в координационных взаимодействиях с атомом металла (табл. 4).

Для тетрафтороборатного комплекса $[\text{Co}(\text{БТА})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ характерно наличие двух полос поглощения. Полоса с максимумом при 495 нм обусловлена характерным для высокоспиновых октаэдрических комплексов $\text{Co}(\text{II})$ переходом ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$. Вторая полоса средней интенсивности, которая наблюдается при 23800 см^{-1} , свидетельствует о наличии поглощения, связанного с переносом заряда. Значение магнитного момента составляет $4.95 \mu_B$, что также соответствует октаэдрическому строению координационного полиэдра рас-

Т а б л и ц а 4

Волновые числа максимумов полос в спектрах диффузного отражения и результаты измерений магнитной восприимчивости комплексных тетрафтороборатов $\text{Co}(\text{II})$

Соединение	ν , см^{-1}	Отнесение	$\mu_{\text{эф}}$, μ_B
$[\text{Co}(\text{БТА})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$	23800	Перенос заряда	4.95
	20100	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$	
$[\text{Co}(\text{БИА})_4](\text{BF}_4)_2$	16900	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4E$	2.20
$[\text{Co}(\text{Mg})_2(\text{BF}_4)_2]$	13770	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$	4.35
$[\text{Co}(\text{БА})_2(\text{BF}_4)_2]$	13800	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$	4.40
$[\text{Co}(t\text{-BA})_2(\text{BF}_4)_2]$	15750	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4E$	4.48
$[\text{Co}(\text{ПП})_2(\text{BF}_4)_2]$	13790	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$	—

сматриваемого комплекса.

Наличие синглетной полосы высокой интенсивности при 590 нм в спектре соединения $[\text{Co}(\text{БИА})_4](\text{BF}_4)_2$ является характерным признаком плоскоквадратного комплекса. Об этом свидетельствует также и значение магнитного момента данного соединения (табл. 4).

В случае комплексных тетрафтороборатов металла с Мг, БА и ПП можно отметить, что спектры этих соединений очень похожи. В области 540—640 нм наблюдается полоса средней интенсивности, которую можно отнести к разрешенному по спине переходу ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$, характерному для тетраэдрических комплексов $\text{Co}(\text{II})$. Этот вывод подтверждается также значениями магнитных моментов этих соединений, лежащих в интервале $4.4—4.8 \mu_B$. Для комплексного тетрафторобората с ПП магнитную восприимчивость измерить не удалось из-за высокой гигроскопичности этого соединения.

Спектр диффузного отражения $[\text{Co}(t\text{-BA})_2(\text{BF}_4)_2]$, содержащий полосу с максимумом при 15750 см^{-1} ,

наряду со значением магнитного момента, свидетельствует о том, что данный комплекс имеет также тетраэдрическое строение.

Из представленных результатов следует, что основность органического лиганда является основным фактором, который определяет состав и строение синтезированных соединений. Так, если для относительно слабого основания — БТА — координационная сфера его комплекса включает две молекулы воды и четыре молекулы органического лиганда, а тетрафтороборат-ион является противоионом, то для БА, *t*-БА, ПП и Мг, которые имеют достаточно высокие значения pK_a , в координации принимают участие две молекулы органического лиганда и две тетрафтороборатные группы.

Таким образом, в ходе проведенного исследования синтезированы новые разнолигандные тетрафтороборатные комплексы кобальта (II) с азотсодержащими органическими основаниями. Установлены состав и строение синтезированных соединений. На основании детального анализа результатов ИК, электронной спектроскопии и измерений магнитной восприимчивости показана возможность участия тетрафтороборат-иона в координации. В целом проведенное исследование подтвердило сделанный ранее вывод об определяющей роли кислотно-основных характеристик органического лиганда как для состава тетрафтороборатных комплексов, так и для характера связывания тетрафтороборат-иона в них.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано комплексні тетрафтороборати кобальту (II) з нітрогенвмісними органічними ос-

новами, встановлено їх склад. На підставі результатів проведеного фізико-хімічного дослідження визначено центри координації органічних лігандів та характер зв'язування тетрафтороборат-йона, запропоновано будову одержаних комплексів.

SUMMARY. The synthesis of the tetrafluoroborate complexes of cobalt (II) with nitrogen organic bases was carried out, the stoichiometry of the synthesised compounds has been found. On the basis of physico-chemical investigation the coordination centers of organic ligands and the tetrafluoroborate-ion bond character were determined, the structure of the obtained complexes was proposed.

1. Чеботарев А.Н., Шестакова М.В., Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. // Укр. хим. журн. -2000. -**66**, № 6. -С. 26—30.
2. Чеботарев А.Н., Шестакова М.В., Щербакова Т.М. // Координац. химия. -2002. -**28**, № 2. -С. 140—143.
3. Чеботарев А.Н., Шестакова М.В., Щербакова Т.М. // Журн. неорганич. химии. -1993. -**38**, № 2. -С. 272—275.
4. Чеботарев А.Н., Шестакова М.В., Кузьмин В.Е., Юданова И.В. // Координац. химия. -2004. -**30**, № 4. -С. 300—304.
5. Нейдинг Л. Магнетохимия комплексных соединений переходных металлов. -М.: Мир, 1970.
6. Geary W.J. // Coord. Chem. Rev. -1971. -**7**. -Р. 81—122.
7. Лукачина В.В. Лиганд-лигандное взаимодействие и устойчивость разнолигандных комплексов. -Киев: Наук. думка, 1988.
8. Гарновский А.Д., Осипов О.А., Кузнецова Л.И., Богданов Н.Н. // Успехи химии. -1973. -**42**, № 2. -С. 177—215.
9. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
10. Foley J., Kennefick D., Phelan D. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. -1983. -№ 21. -Р. 2333—2338.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 10.02.2006

УДК 546.819'32

С.А. Солопан, О.И. Вьюнов, А.Г. Дзязько, В.А. Дрозд, С.А. Недилько

ОСОБЕННОСТИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА SrPbO_3

Методами рентгенофазового, термогравиметрического анализ, инфракрасной спектроскопии и электронной микроскопии исследована возможность получения SrPbO_3 с использованием золь-гель технологии. Изучено влияние разных гелеобразующих добавок на процесс синтеза и фазовый состав полученных образцов. Показано, что однофазный SrPbO_3 можно получить, применяя в качестве гелеобразующей добавки поливиниловый спирт.

Высокотемпературные сверхпроводящие материалы (ВТСП) находят все более широкое при-

менение в технике и микроэлектронике. Исследование ВТСП проводится преимущественно в на-

© С.А. Солопан, О.И. Вьюнов, А.Г. Дзязько, В.А. Дрозд, С.А. Недилько, 2007

правлениях поиска новых типов материалов и разработки методов улучшения физико-химических характеристик существующих материалов. Следует отметить, что надежной теории сверхпроводимости в настоящее время нет, а существующие микро-теории в большинстве случаев непригодны для прогнозирования новых сверхпроводящих соединений, а также расчетов их критических температур T_c [1]. Поэтому поиск новых оксидных сверхпроводников проводят с использованием эмпирических правил [2–4].

В последнее время внимание исследователей привлекают свинецсодержащие оксидные материалы, которые могут быть альтернативой медьсодержащим ВТСП. Интерес к этому классу соединений вызван сообщениями в научной литературе о сверхпроводящих свойствах в системах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($T_c=12$ K) [5], $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($T_c=3.5$ K) [6], а также резистивных и магнитных явлениях в сложно-оксидных соединениях свинца, которые могут быть характерными для ВТСП (некоторые признаки комнатной сверхпроводимости в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}_{1+\delta}$ [7], $\text{Ag}_x\text{Pb}_6\text{CO}_{9+\beta}$ [8]).

Особый интерес представляют плумбат стронция SrPbO_3 и твердые растворы на его основе, поскольку он имеет орторомбически искаженную кристаллическую решетку типа перовскита [9], которая характерна для других известных сверхпроводящих плумбатов [5, 6].

Исследован ряд производных плумбата стронция с разными типами замещения. Частичное замещение Sr на K, Ca, Ba, La в SrPbO_3 приводит к появлению полупроводниковой проводимости [10–12], в то же время при замещении Sr на La наблюдается металлическая проводимость в широком интервале замещений [13, 14]. Среди твердых растворов типа $\text{SrPb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ изучены замещения атомов свинца на следующую группу атомов — Cu, Tl, Bi. В результате замещения свинца таллием не образуется гомогенная система [14], а замещение свинца на висмут приводит к полупроводниковому переходу и повышению начального сопротивления с увеличением степени замещения. Замещение свинца на медь в системах состава $\text{BaPb}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ происходит в пределах $0 \leq x \leq 0.3$ и вызывает повышение сопротивления образцов при комнатных температурах с увеличением степени замещения [15].

Основным недостатком свинецсодержащих оксидных систем является довольно высокая летучесть оксида свинца при высоких температурах термообработки [5, 8, 16]. Поэтому важно синтезировать их при относительно низких температурах,

что, в частности, достигается при использовании золь-гель метода. Это позволяет предотвратить испарение оксида свинца и обеспечивает образование нанодисперсных частиц. Однако золь-гель метод не всегда позволяет получить однофазные образцы [16].

Поэтому целью данной работы было выяснение возможности синтеза однофазного SrPbO_3 золь-гель методом в виде нанодисперсного порошка.

В качестве исходных компонентов использовали ацетаты стронция $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (ч.д.а.) и свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (ч.д.а.), гелеобразующих компонентов (L) — мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, лимонную кислоту $\text{HOC}(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{COOH}$, поливиниловый спирт $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]_n$ и этиленгликоль $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Вначале синтезировали прекурсоры металлов в виде органического геля, который применяли для получения оксидов с высокой степенью гомогенности. Для этого смесь исходных компонентов взвешивали в необходимом мольном соотношении, растворяли в разбавленной уксусной кислоте (0.1 M). К раствору прибавляли необходимое количество гелеобразующего компонента, масса которого рассчитывалась из соотношения $L/M=2.5/1$. Затем раствор нагревали до испарения растворителя и образования геля. Термообработку геля проводили на песчаной бане в графитовой чашке. Полученный таким образом золь использовался для твердофазного синтеза.

Термогравиметрические исследования прекурсоров осуществляли на дериватографе Q-1000 ОД-102, скорость нагрева составляла 10 град/мин.

Спектры ИК-поглощения снимали с образцов, спрессованных в таблетки с бромидом калия, в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ на спектрометре Specord M30. Фазовый состав и параметры кристаллической решетки полученных соединений устанавливали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4-07 (CuK_α -излучение). Размеры частиц порошков определяли по методике [17] с использованием данных рентгеновской дифракции образцов, а также с помощью сканирующего электронного микроскопа JCSA Superprobe 733 (JEOL, Япония).

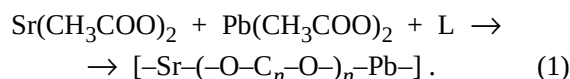
Синтез был проведен по схеме, показанной на рис. 1. Первые два этапа (приготовление смеси компонентов и растворение их в разбавленной уксусной кислоте) у всех исследуемых систем проходили одинаково. Рассмотрим, какие особенности имеют следующие этапы синтеза SrPbO_3 при использовании разных гелеобразующих компонентов.

После добавления гелеобразующего компонента, в качестве которого использовали карба-



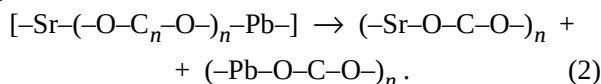
Рис 1. Схема золь-гель синтеза SrPbO₃.

мид, визуально наблюдается выделение осадка, что свидетельствует о слабой связи металлов с аминогруппами. В остальных случаях образование осадков не наблюдалось. В интервале температур 20—200 °C происходит взаимодействие ацетатов металлов с гелеобразующим компонентом, что приводит к образованию полимерной цепи [18]:



На этапе испарения растворителя и деструкции геля в системе, в которой в качестве гелеобразующего компонента использовали лимонную кислоту, наблюдается расслоение геля, что свидетельствует о формировании отдельных комплексов свинца и стронция с лимонной кислотой, и образование геля за счет связей растворителя. В случае других гелеобразующих компонентов (поливиниловый спирт, этиленгликоль) наблюдается образование однородного вязкого геля.

Нагревание геля выше 200 °C приводит к испарению растворителя, а превращение геля в порошкообразное вещество свидетельствует о деструкции геля:

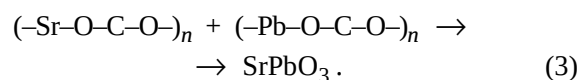


После высокотемпературной термообработки при 500 °C на спектрах инфракрасного поглощения (рис. 2) наблюдается один уширенный пик в области 1460 см⁻¹, который отвечает валентным колебаниям (–M–O–C–O–). Следует отметить, что уширение данного пика возникает вследствие наложения двух пиков колебаний (–M–O–C–O–) от разных металлов (стронция и свинца),

которые имеют разную энергию связи. С увеличением температуры термообработки (700—830 °C) интенсивность пика уменьшается, что свидетельствует об удалении углеродных компонентов системы в виде оксидов углерода с образованием однофазного продукта, который наблюдается при этих температурах по данным рентгенофазового анализа (табл. 1).

В табл. 1 показаны результаты рентгенофазового анализа золь образцов SrPbO₃ после термообработки при разных температурах. При температуре 500 °C наблюдается наличие двух фаз — карбоната стронция (SrCO₃) и смешанного оксида и карбоната свинца (PbO·PbCO₃). Согласно данным термического анализа, в интервале температур 350—600 °C происходят потери массы образца, связанные с разложением органических составляющих геля. Термограммы образцов всех систем подобны приведенной для образца с лимонной кислотой в качестве гелеобразователя.

В соответствии с данными рентгенофазового анализа (табл. 1) образование сложного оксида SrPbO₃ проходит по уравнению (3) для всех систем и наблюдается при температуре 700 °C:



При 800 °C для образцов с этиленгликолем и поливиниловым спиртом согласно результатам рентгенофазового анализа образуется однофазное соединение, в то время как в образцах с карбамидом и лимонной кислотой присутствует небольшое количество примесей. При температуре выше 850 °C наблюдаемые потери массы вызваны час-

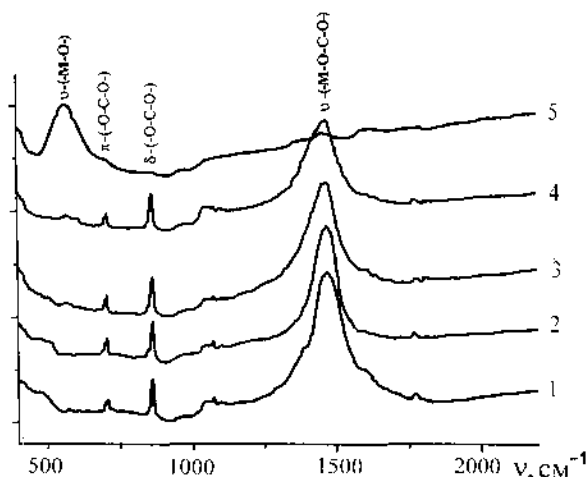


Рис 2. ИК-спектр поглощения золь образца SrPbO₃, полученного с использованием поливинилового спирта: 1 — 500; 2 — 600; 3 — 700; 4 — 800; 5 — 830 °C.

Т а б л и ц а 1

Фазовый состав смеси для получения SrPbO_3 золь-гель методом при использовании гелеобразующих добавок после термообработки при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	Карбамид	Лимонная кислота	Этиленгликоль	Поливиниловый спирт
500	$\text{SrCO}_3, \text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$	$\text{SrCO}_3, \text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$	$\text{SrCO}_3, \text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$	$\text{SrCO}_3, \text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$
600	$\text{SrCO}_3, \text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$	$\text{SrCO}_3, \text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$	$\text{SrCO}_3, \text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$	$\text{SrCO}_3, \text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$
700	$\text{SrCO}_3, \text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3, \text{SrPbO}_3$	$\text{SrCO}_3, \text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$	$\text{SrCO}_3, \text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$	$\text{SrCO}_3, \text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3, \text{SrPbO}_3$
800	$\text{SrPbO}_3, \text{PbO}$	$\text{SrPbO}_3, \text{PbO}$	SrPbO_3	SrPbO_3
830	$\text{SrPbO}_3, \text{PbO}$	$\text{SrPbO}_3, \text{PbO}$	SrPbO_3	SrPbO_3

Т а б л и ц а 2

Характеристики гелеобразующих добавок и порошков SrPbO_3 (пр.гр. *Pnma*), полученных при использовании этих добавок

Параметры	Карбамид	Лимонная кислота	Этиленгликоль	Поливиниловый спирт
$a, \text{\AA}$	5.9549(4)	5.9584(2)	5.9545(2)	5.95578(9)
$b, \text{\AA}$	8.3238(5)	8.3283(2)	8.3266(3)	8.3257 (1)
$c, \text{\AA}$	5.8578(3)	5.8598(2)	5.8597(2)	5.85807(8)
$V, \text{\AA}^3$	290.36(3)	290.78(1)	290.53(2)	290.479(7)
$R_B, \%$	9.3	8.4	6.92	5.86
$R_f, \%$	9.2	9.2	8.76	6.74
$D, \text{нм}$	48	60	62	52

П р и м е ч а н и е. R_B, R_f — факторы достоверности; D — размер поликристаллов.

тичным испарением оксида свинца (табл. 1), что препятствует получению однофазного образца SrPbO_3 при использовании в качестве гелеобразующей добавки карбамида и лимонной кислоты.

Рентгенограммы однофазных образцов (рис. 3) использовали для уточнения параметров элементарной ячейки и координат атомов (методом полнопрофильного анализа), а также для оценки размеров частиц (табл. 2). Размеры частиц определяли также методом электронной микроскопии по микрофотографиям образцов (пример приведен на рис. 4). Следует отметить хорошее согласование результатов оценки размеров частиц, полученных с помощью рентгенографических и электронно-микроскопических исследований. Из них следует, что параметры элементарной ячейки близки к известным литературным данным [9], а размер частиц (табл. 2) зависит от типа гелеобра-

зующего компонента. Уменьшение размеров частиц происходит с уменьшением длины органической цепи и количества гидроксигрупп в органической молекуле (табл. 2). Наименьшие размеры частиц имеют соединения, полученные с использованием в качестве гелеобразующего компонента карбамида. Это можно объяснить малыми размерами молекулы карбамида [18], комплексы с которым после деструкции образуют фрагменты небольшого размера.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что лучшими гелеобразующими компонентами при синтезе SrPbO_3 являются соединения, которые образуют сильные связи с атомами металла и имеют малые размеры. Среди исследованных нами гелеобразующих компонентов наилучшим является поливиниловый спирт, позволяющий получать соединения с высокой степенью гомогенности. Показано, что с увеличением расстояния между металлами в органической матрице происходит рост размеров частиц. Наиболее сла-

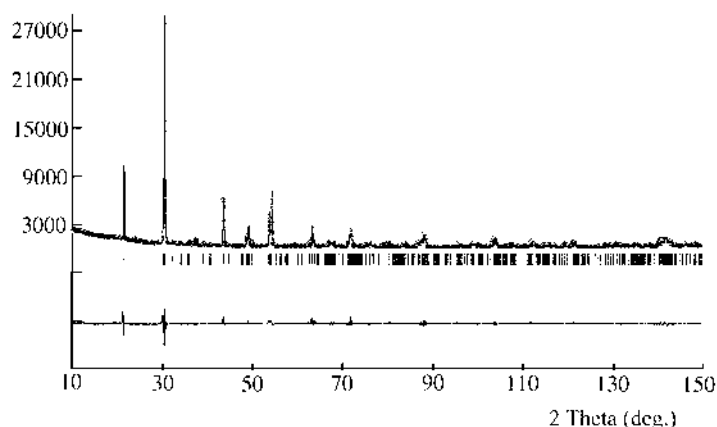


Рис. 3. Экспериментальная и расчетная рентгенограммы образца SrPbO_3 , полученного с использованием поливинилового спирта как гелеобразующего компонента.

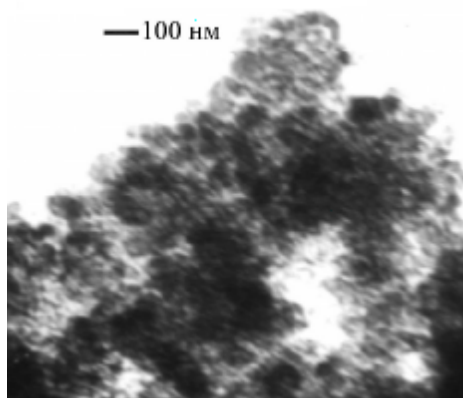


Рис. 4. Электронная микрофотография порошка SrPbO_3 , полученного с использованием поливинилового спирта как гелеобразующего компонента.

бые связи образуют азотсодержащие органические молекулы (в частности, карбамид), поэтому использование их как гелеобразователей не дает возможности получить однофазные образцы.

РЕЗЮМЕ. Методами рентгенофазового, термогравиметричного аналізів, інфрачервоної спектроскопії та електронної мікроскопії досліджено можливість одержання SrPbO_3 із застосуванням золь-гель технології. Вивчено вплив різних гелеутворюючих добавок на процес синтезу і фазовий склад одержаних зразків. Показано, що однофазний SrPbO_3 можна одержати, використовуючи в якості гелеутворюючої добавки полівініловий спирт.

SUMMARY. The possibility in the obtainment of SrPbO_3 via sol-gel technique has been studied by means of both X-ray diffraction and thermogravimetric analyses, and electron microscopy. The effect of various gel-forming additives on the sintering and the phase composition of studied samples has been examined. It has been

shown that a single-phase SrPbO_3 can be obtained when using polyvinyl alcohol as a gel-forming agent.

1. Максимов Е.Г. // Успехи физ. наук. -2000. -**170**, № 10. -С. 1033—1061.
2. Larsson S. // Brazilian J. Phys. -2003. -**33**, № 4. -P. 744—749.
3. Pickett W.E. // Physica B. -2001. -**296**. -P.112—119.
4. Gladstone G., Jensen M.J. Schrieffer in Superconductivity / Ed. by R.Parks. -New York: Marcel Dekker, 1969. -P. 665.
5. Martens H.C.F., Fu W.T., Reedijk J.A. et al. // Phys. C. -1998. -**297**. -P. 149—152.
6. Fu W.T., Drost R.J. // Ibid. -1998. -**304**. -P. 51—54.
7. Djurek D., Medunic Z., Tonejc A., Paljevic M. // Croatica Chem. Acta. -1998. -**71**, № 1. -P. 81—86.
8. Djurek D., Medunic Z., Tonejc A., Paljevic M. // Phys. C. -2001. -**351**, № 1. -P. 78—81.
9. Fu W.T., Visser D., Ijdo D.J.W. // Solid State Commun. -2005. -**134**. -P. 647—652.
10. Drozd V.A., Gabovich A.M., Marek P., Nedilko S.A. et al. // J. Alloys Comp. -2002. -**346**. -P. 17—23.
11. Yamamoto A., Furumochi T., Tajima S. // Phys. C. -1999. -**328**. -P. 118—124.
12. Yamamoto A., Ono T., Tamura T., Tajima S. // Mater. Res. Bull. -1999. -**34**, № 12/13. -P. 1935—1942.
13. Drozd V.A., Gabovich M.A., Nedilko S.A. et al. // J. Alloys Comp. -2000. -**367**. -P. 246—250.
14. Jorda J.L., Lebbou K., Galez Ph., Abraham R. // Ibid. -1997. -**256**. -P. 34—39.
15. Kodenkandath T. // Mater. Chem. and Phys. -2000. -**62**. -P. 23—28.
16. Chia-Liang Sun, Hong-Wen Wang, Ming-Chu Chang et al. // Ibid. -2002. -**78**. -P. 507—511.
17. Ohsato H., Imaeda M., Takagi Y. et al. // Proceed. of the Eleventh IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics "ISAF XI". -Monterux, Switzerland, 1998. -Vol. 129. -P. 509—512.
18. Kakihana M. // J. Sol-Gel Science Technol. -1996. -**6**. -P. 755.

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

Поступила 05.01.2006

УДК 546.711:535.3

А.В. Шамшурин, В.Ф. Шульгин, Н.П. Ефрюшина, З.Д. Клименко

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И СПЕКТРЫ ЭПР ИОНОВ Mn^{4+} В МАТРИЦЕ Mg_2GeO_4 И $\text{Mg}_3\text{F}_2\text{GeO}_4$

Методами термического и рентгенофазового анализов исследованы условия образования люминофоров на основе германата и фторгерманата магния. Изучены их оптические свойства и спектры ЭПР. Показано, что набор сигналов сверхтонкой структуры спектров ЭПР кристаллофосфоров $\text{Mg}_3\text{F}_2\text{GeO}_4$: Mn соответству-

© А.В. Шамшурин, В.Ф. Шульгин, Н.П. Ефрюшина, З.Д. Клименко, 2007

ет ионам Mn^{4+} , которые занимают в кристаллической решетке позиции с тетраэдрической координацией и малыми искажениями локальной симметрии благодаря замещению части ионов кислорода ионами фтора.

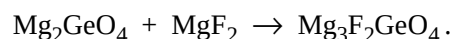
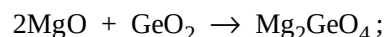
Катион Mn^{4+} , подобно иону Cr^{3+} , имеет d^3 -конфигурацию и является потенциальным активатором лазерных материалов. Однако оптические спектры соединений с примесью ионов Mn^{4+} изучены мало [1, 3]. В отличие от иона Mn^{2+} , имеющего в кристаллофосфорах одну широкую полосу люминесценции с максимумом в зеленой или красной областях спектра (λ не более 650 нм), в спектре иона Mn^{4+} наблюдается серия дискретных линий в более длинноволновой области (650—700 нм). Например, для матрицы MgO линии в области 653.3—659.3 нм относятся к переходу ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^2G)$ иона Mn^{4+} ; тонкая структура спектра в области 680—699.5 нм связывается с электронно-колебательным взаимодействием.

В спектрах ЭПР ионов Mn^{4+} обычно не проявляется тонкая структура, но видна сверхтонкая структура (СТС) в виде шести линий (ядерный спин ${}^{55}\text{Mn}$ равен 5/2 с g -фактором, близким к 2 [4, 5]. Параметры СТС, определяемые взаимодействием магнитных моментов электронов и ядра, зависят от положения активатора в кристаллической решетке и от его химического окружения.

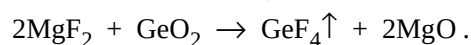
В системе $\text{Mg}_2\text{GeO}_4\text{—MgF}_2$ образуется ряд соединений [6], оптические и электронные свойства которых не изучены. С целью исследования связи структура центра свечения — его оптические свойства во фторгерманатах магния для создания на их основе новых люминесцентных и лазерных материалов нами получены в виде однофазных образцов соединения Mg_2GeO_4 и $\text{Mg}_3\text{F}_2\text{GeO}_4$ [7], активированные ионами Mn^{4+} и изоструктурные соответствующим силикатам магния — форстериту и норбергиту [8, 9]. Синтез кристаллофосфоров осуществляли твердофазным методом при смешивании стехиометрических количеств исходных оксидов MgO (ч.д.а.), GeO_2 (ос.ч.) (с 1.5—2 % избытком) и фторида магния MgF_2 (ч.д.а.). Активатор вводили в виде водного раствора $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, образцы сушили, измельчали и прокаливали в трубчатой печи на воздухе в 2 стадии: при 250—350 °С в течение 0.5—1 ч для удаления остаточной влаги и при 1050—1150 °С в течение 2—4 ч. Для некоторых образцов осуществляли повторное измельчение и прокаливание.

Комплексное исследование продуктов синтеза, включающее термографический, химический и рентгенофазовый анализы, показало, что при температуре 100—200 °С из образцов удаляется адсорбированная вода. При температурах ~1050—

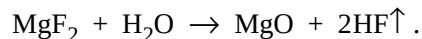
1080 °С плавится GeO_2 (рис. 1, кривые 1,3,4), который, вероятно, обволакивает частицы шихты, и происходят основные химические реакции между GeO_2 , MgO и MgF_2 :



В системе также возможно образование небольших количеств других веществ — $\text{Mg}_5\text{F}_2(\text{GeO}_4)_2$ (при недостатке MgF_2) и GeF_4 , который при температуре выше 500—600 °С в газообразном состоянии покидает систему:



В плохо просушенных образцах возможно прохождение реакции гидролиза:



Для оценки количества газов, теряющихся при прокаливании, наряду с дифференциальным термическим анализом (ДТА) образцов проводились термогравиметрические исследования. Для разных составов люминофоров были получены близкие величины потери массы (не более 2 % мас.). На кривых ДТА образцов наблюдается эндотермический эффект, соответствующий плавлению MgF_2 при температуре ~1260 °С (кривые 2—4). Кроме этого, отчетливо проявлялись пики, принадлежащие фторгерманату $\text{Mg}_3\text{F}_2\text{GeO}_4$, при температуре 1330—1360 °С (кривая 4). Температуры плавления Mg_3GeO_4 (1850 °С) в услови-

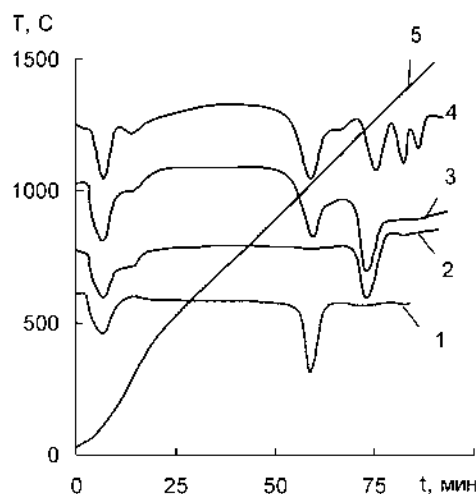


Рис. 1. Кривые ДТА образцов GeO_2 (1), MgF_2 (2), Mg_2GeO_4 (3), $\text{Mg}_3\text{F}_2\text{GeO}_4$ (4); 5 — кривая температуры.

ях записи термограмм не достижимы, однако соединение образуется в присутствии ~3 % мас. MgF_2 (в качестве плавня) при температуре не менее 1150 °С и времени прокаливания около 4 ч (данные РФА). Для образования германата и фторгерманата при температуре выше температуры плавления требуется малое время, однако такие образцы получаются оплавленными и непригодными для изготовления люминофоров.

Спектры люминесценции и возбуждения снимали на спектрометре СДЛ-1 с двумя монохроматорами. Спектры ЭПР записаны на приборе ADANI PS 100.X в X-диапазоне при температурах 293 и 77 К.

Найдены оптимальные концентрации активатора, которые находились в пределах 0.25—0.35 % мас. Mn для Mg_2GeO_4 и 0.15—0.20 % мас. Mn для $\text{Mg}_3\text{F}_2\text{GeO}_4$. При меньших концентрациях интенсивность свечения образцов мала из-за малого количества образующихся центров свечения. Увеличение концентрации активатора выше 0.8—1 % мас. приводило к концентрационному тушению люминесценции. Кристаллофосфоры приобретали желтую окраску за счет появления дополнительного поглощения в виде широкой полосы в синей области спектра, что, возможно, было связано с образованием в матрице ионов Mn^{3+} [2].

Красное свечение в германате и во фторгерманате магния представляет собой набор сравнительно узких линий (рис. 2). Данный спектр похож на спектры иона Mn^{4+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [2, 10], однако он смещен по сравнению с последним на 10—30 нм в коротковолновую область. В спектре имеются две группы линий (вблизи 630 и 660 нм), имеющих, скорее всего, вибронный характер. При охлаждении образцов до температуры ~77 К возрастала относительная интенсивность пиков 637 и 660 нм, однако более тонкого расщепления линий мы не наблюдали. В частности, для точного определения бесфоновой линии, вероятно, требуются монокристаллы и охлаждение до температуры жидкого гелия, как в случае, приведенном в работе [10]. Наличие двух групп линий в образцах может быть связано с входжением ионов Mn^{4+} в неэквивалентные положения в решетке, имеющие различное локальное окружение из ионов кислорода и фтора. Спектры возбуждения кристаллофосфоров для всех составов были близки (рис. 2, кривая 1) и состояли из двух широких полос при 420 и 325 нм. Данные полосы идентифицированы как U и Y полосы, характерные для конфигурации $3d^3$ (переходы $^4A_2 \rightarrow ^4T_2(^4F)$ и $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(^4F)$). Третья V-полоса

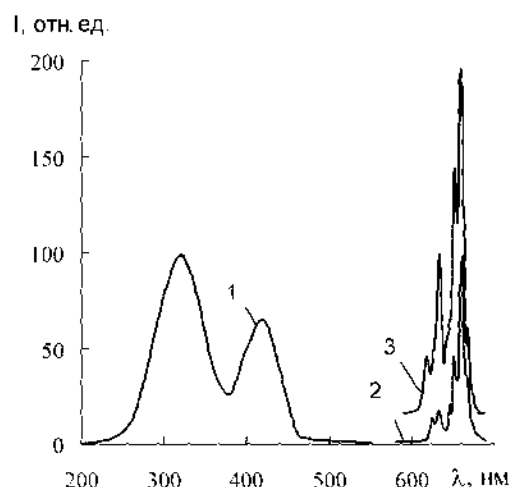


Рис. 2. Спектры возбуждения (1) и люминесценции иона Mn^{4+} в образцах $\text{Mg}_3\text{F}_2\text{GeO}_4$ при 293 (2) и 77 К (3).

(переход $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(^4P)$) также, как и во многих соединениях, вероятно, скрыта полосой собственного поглощения фторгерманатов ($E > 6$ эВ). Мы не наблюдали в этих образцах характерных для иона Mn^{2+} широких полос вблизи 530 и 590 нм.

В спектрах ЭПР образцов, снятых при комнатной температуре (рис. 3), как и в описанных ранее соединениях [4, 5], содержащих ионы Mn^{4+} , тонкая структура не наблюдается, но хорошо разрешается СТС. Причем у образца $\text{Mg}_3\text{F}_2\text{GeO}_4$ (кривая 2) спектр ЭПР менее сложный, чем у Mg_2GeO_4 . Как и ожидалось в соответствии с величиной ядерного спина марганца (5/2), в спектре образца наблюдается шесть линий СТС с $g=2.006$ и $A_{\text{Mn}}=89.6$ Э. Кроме того, в области малых величин напряженности поля видны еще два слабых сигнала с $g=2.49$ и $g=3.2$ (2715 и 2100 Э), которые могут принадлежать иону Mn^{3+} [11]. Несмотря на то, что количество хромофорных примесей в образцах было менее 10^{-3} % мас., нельзя полностью исключить возможность получения данного сигнала от других парамагнитных ионов, например железа. Для Mg_2GeO_4 (кривая 1) эти слабые сигналы также наблюдаются, но основной спектр более сложный, что может быть вызвано наложением нескольких сигналов с $g \sim 1.7$ —1.9 или эффектами анизотропии. Такую картину могут давать ионы Mn^{4+} с искаженной симметрией локального окружения или микровкрапления фаз, содержащих марганец, которые не определяются значительно менее чувствительным методом РФА. Возможно, центры свечения в этом соединении не до конца сформировались, несмотря на жесткие условия проведения синтеза и по-

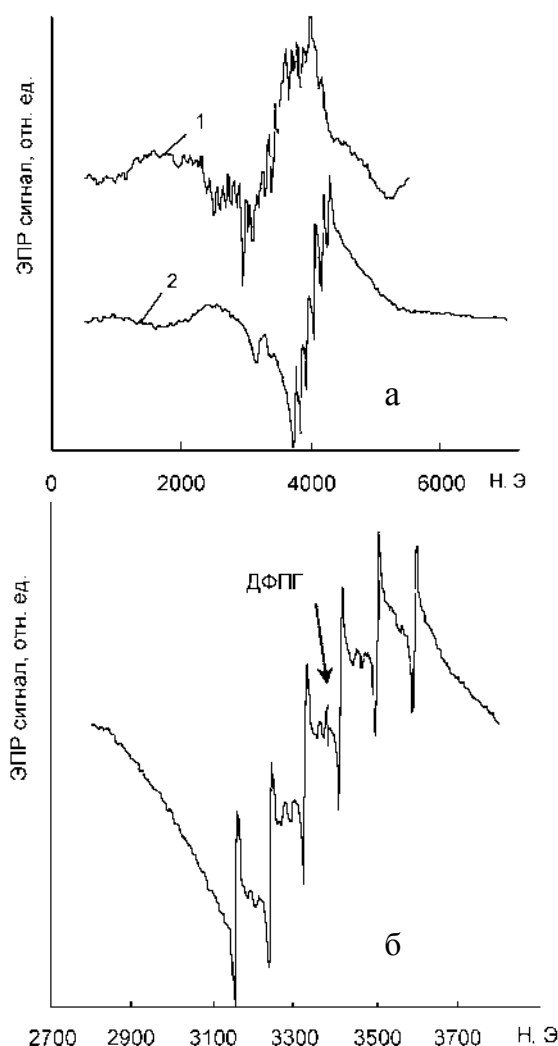


Рис. 3. Спектры ЭПР иона Mn^{4+} в образцах Mg_2GeO_4 (1), $Mg_3F_2GeO_4$ (2) при 293 К (а) и в $Mg_3F_2GeO_4$ при 77 К (б).

лучение основной фазы Mg_2GeO_4 .

При 77 К спектр ЭПР германата магния не становится более информативным. Однако в случае $Mg_3F_2GeO_4$ между основными линиями СТС (рис. 3, б) видны еще два набора слабых сигналов со следующими параметрами: $g=1.98$; $A_{Mn}=87$ Э и $g=1.965$ и $A_{Mn}=89$ Э. Как было отмечено ранее, образец изоструктурен норбергиту (пространственная группа $Pnma$, $Z=4$). Ионы O^{2-} и F^- образуют упаковку, близкую к плотнейшей гексагональной, на один слой оливинового типа приходится один слой типа брусита ($Mg(OH)_2$) [9]. Отметим, что наибольшее влияние на спектрально-оптические свойства активатора способны оказать ионы ближайшего окружения. Во фторгерманате со структурой островного силиката (норбергита)

у Ge и Mg координационные полиэдры из ионов O^{2-} и F^- — это тетраэдры и октаэдры соответственно, в решетке имеются также незанятые катионами тетраэдрические пустоты.

Позиция ионов Mn^{4+} в кристаллофосфорах не очевидна. При замещении ионом Mn^{4+} ($R=0.52$ Å) иона Mg^{2+} (координационное число 6) в кристаллической решетке должны возникнуть большие искажения, поэтому, вероятнее всего, ион активатора замещает изовалентный ион Ge^{4+} (к.ч.=4) с радиусом 0.44 Å или занимает одну из тетраэдрических пустот. Отсутствие дополнительных сигналов с $g=1.98$ и $g=1.965$ у германата, возможно, связано с тем, что тетраэдры вокруг ионов активатора образованы только ионами кислорода, а наличие этих сигналов в случае фторгерманата соответствует присутствию в ближайшем окружении иона Mn^{4+} как ионов кислорода, так и ионов фтора. Такая структура центров свечения с малыми искажениями локальной симметрии, благодаря наличию в первой координационной сфере ионов фтора, способствует увеличению интенсивности люминесценции образцов на 30—50 % и позволяет рекомендовать их для применения в качестве покрытий плазменных панелей и лазерных материалов.

РЕЗЮМЕ. Досліджено оптичні властивості і спектри електронного парамагнітного резонансу в ряді неорганічних кристаллофосфорів на основі $Mg_2GeO_4:Mn$ та $Mg_3F_2GeO_4:Mn$. Усі смуги збудження, люмінесценції і надтонка структура ЕПР спектрів, які спостерігали, відповідали йонам Mn^{4+} у декількох позиціях з близькими кристалографічними параметрами. Люмінофори можуть бути застосовані як потенційно лазерні матеріали.

SUMMARY. The optical properties and electron paramagnetic resonance spectra of some inorganic crystal phosphors based on $Mg_2GeO_4:Mn$ and $Mg_3F_2GeO_4:Mn$ were investigated. All observed excitation, luminescence bands and hyperfine structure of EPR spectra correspond to Mn^{4+} ions in several positions with close crystallographic parameters. Luminophors can be applied as the potential laser materials.

1. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Т. 2.
2. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. -М.: Наука, 1976.
3. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Кулик Н.И. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. -1979. -30, № 3. -С. 481—484.
4. Andresen H.G. // Chem. Phys. -1961. -35, № 3. -Р. 1090—1096.

5. *Helmholz L., Guzzo A.V., Sanders R.N.* // *Ibid.* -1961. -35, № 4. -P. 1349—1352.
6. *Lyon S.R., Ehlers E.G.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* -1971. -54, № 7. -P. 341—346.
7. *Shamshurin A.V., Efryushina N.P., Repin A.V.* // *Functional Materials.* -2002. -9, № 2. -P. 225—228.
8. *Бокий Г.Б.* Кристаллохимия. -М.: Наука, 1971.
9. *Пенкаля Т.* Очерки кристаллохимии. -Л.: Химия, 1974.
10. *Riseberg L.A., Weber M.J.* // *Solid state comm.* -1971. -9. -P. 791—794.
11. *Tomita A., Sato T., Tanaka K. et al.* // *J. Luminescence.* -2004. -109. -P. 19—24.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса
Таврический национальный университет
им. В.И. Вернадского, Симферополь

Поступила 22.06.2006

УДК 532.739.2:(546.212+547.53)

И.А. Арьев, Н.И. Лебовка

МОДЕЛЬ РАСТВОРИМОСТИ И ИЗМЕНЕНИЯ РАЗМЕРОВ ГИДРОФОБНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДЕ

Предложена обобщенная модель растворимости гидрофобных ароматических соединений в воде, объединяющая флуктуационный и термодинамический подходы. Во флуктуационном подходе растворимость вычисляют, подсчитывая количество подходящих полостей. В термодинамическом подходе определяют свободную энергию переноса молекулы из растворяемого вещества в растворитель, причем учитывают различие растворения жидкости и твердого тела. Оценены деформации растворенных молекул под влиянием растворителя и дано сопоставление расчетных и экспериментальных растворимостей. Обсуждается влияние молекулы растворенного вещества на растворитель.

При растворении неполярных веществ в воде проявляются гидрофобные эффекты, которые играют важную роль во многих химических и биохимических процессах, протекающих в водных системах [1, 2]. Наибольшей популярностью пользуется модель растворимости Бен-Наима [1]. В данной модели в растворителе в фиксированном положении создается полость, на что затрачивается работа, и в эту полость из фиксированного положения в вакууме переносится молекула растворяемого вещества (далее примесь). Затем происходит "освобождение" примеси из фиксированного положения в растворителе. Сумма свободных энергий первых двух процессов называется псевдохимическим потенциалом μ^* , который не связан с каким-либо стандартным состоянием:

$$\mu^*/kT = -\ln C, \quad (1)$$

где C — растворимость, выраженная в мольных долях.

Модель [1] позволяет получить удовлетворительные оценки растворимости для благородных газов и первых членов ряда цепочечных углеводородов [2, 3]. В работе [1] не учитываются взаимо-

действия между молекулами растворяемого вещества и флуктуации плотности в чистом растворителе [4—6]. Роль обоих явлений в растворении была рассмотрена в работе [7]. В данной работе предложен объединенный подход к растворимости, учитывающий оба явления, а также различие процессов растворения твердых тел и жидкостей и состояние гидратной оболочки. Оценки растворимости проведены для веществ, молекулы которых обладают следующими свойствами: их форма не слишком отличается от сферической, размеры значительно превосходят размеры молекул воды, они не претерпевают конформационных превращений и не обладают большими дипольными моментами.

Флуктуационная модель. В этой модели (см. также [7]) предполагается, что растворимость C (выраженная в мольных долях) равна концентрации флуктуационных вакансий, пригодных для растворения примеси. Для удобства определим соотношение

$$\mu/kT = -\ln C, \quad (2)$$

где μ назовем квазихимическим потенциалом:

$$\mu^o = \mu_e^o + 4\pi\gamma(r^2 - r_e^2), \quad (3)$$

здесь штрих указывает, что μ оценивается в рамках флуктуационного подхода, а индекс o — что степени свободы компонент раствора не изменяются при растворении; γ — макроскопическое поверхностное натяжение воды, поправка на отличие микроскопического натяжения от макроскопического выпадает при вычислении разностей свободных энергий [6]; r — радиус минимальной флуктуационной вакансии, пригодной для растворения примеси, совпадающий при температуре 293 К с радиусом молекулы r , найденным из молярного объема при нулевой текучести и коэффициента упаковки по методу [8]; нижний индекс e указывает на вещество сравнения; в качестве μ_e^o принят квазихимический потенциал растворения бензола, вычисленный из экспериментальных данных по растворимости бензола в воде. Обоснование формулы (3) приведено в работе [7].

Для нафталина использование по методу [8] данных, опубликованных в разных источниках, дает разброс значений r от $3.18 \cdot 10^{-10}$ м [9] до $3.055 \cdot 10^{-10}$ м [10]. Поэтому для нафталина мы воспользовались данными рентгеноструктурного анализа [11], согласно которым $r = 3.085 \cdot 10^{-10}$ м. Проверка эквивалентности значений r для алкилбензолов, полученных методами [8] и [11], показала, что различия между ними не превышают 2 %. Значения r , использованные в вычислениях, представлены в табл. 1.

Термодинамическая модель. В термодинамическом подходе квазихимический потенциал μ^{0*} (двойной штрих указывает, что эта величина оценивается в рамках термодинамического подхода) определяется посредством рассмотрения свободной энергии переноса молекулы примеси из фиксированного положения в конденсированной жидкой фазе в фиксированное положение в растворителе. В идеализированном случае, когда ни свойства примеси, ни свойства растворителя в результате переносов не изменяются, а равновесные размеры полости, содержащей примесь, поддерживаются дальнедействующими силами гидрофобного отталкивания [7]:

$$\mu^{0*} = kT \ln(RT/p_s V_{1v}), \quad (4)$$

p_s — давление насыщающего пара; V_{1v} — молярный объем растворяемого вещества.

Энергетические затраты при растворении имеют место только на стадии отрыва молекулы примеси от конденсированной фазы.

При переносе молекулы растворяемого ве-

Т а б л и ц а 1

Геометрические характеристики и квазихимические потенциалы *

Примесь	$r \cdot 10^{10}$, м	μ_{ex}/kT	$\delta r \cdot 10^{10}$, м	ΔN_1
Бензол	2.735	7.85	—	0
Толуол	2.895	9.16	−0.04	3.6
<i>n</i> -Ксилол	3.055	10.31	−0.08	7.4
<i>o</i> -Ксилол	3.045	10.33	−0.06	7.1
<i>m</i> -Ксилол	3.055	10.33	−0.07	7.4
Этилбензол	3.04	10.26	−0.07	7.0
Кумол	3.19	11.35	−0.12	10.7
Стирол	2.97	9.86	−0.01	5.4
Нафталин	3.085	12.34	0	8.1

* r — Радиусы молекул; μ_{ex} — экспериментальные значения квазихимических потенциалов процесса растворения в воде; δr — изменения радиуса молекул под влиянием растворителя; ΔN_1 — приращения количества молекул воды в первой гидратной оболочке по сравнению с первой гидратной оболочкой бензола.

щества из твердой фазы в воду соотношение (4) требует уточнения. Авторы работы [12] предположили, что перед отрывом от поверхности кристалла молекула связана с ним так же, как с переохлажденной жидкостью или "подплавленным" кристаллом. Тогда

$$\mu^{0*} = kT \ln(RT/p_s V_{1v}) - \Delta G_f, \quad (5)$$

где G_f — изменение свободной энергии при переводе растворяемого вещества в состояние переохлажденной жидкости, которое составляет:

$$\Delta G_f = H_f \left(1 - T/T_m\right) + \int_T^{T_m} \Delta C_p dT - T \int_T^{T_m} \Delta C_p \frac{dT}{T}, \quad (6)$$

здесь H_f — энтальпия плавления растворяемого вещества при температуре плавления T_m ; ΔC_p — изменение теплоемкости при изменении фазового состояния.

Соотношение (5) можно применить для оценки μ^{0*} для нафталина, твердого при комнатной температуре. Зависимость $\Delta C_p(T)$ можно оценить с помощью квадратичной экстраполяции теплоемкости жидкой фазы, взяв из работы [13] значения теплоемкостей нафталина выше и ниже температуры плавления: $\Delta C_p = 4.184 \cdot (1.00286 \cdot 10^{-4} T^2 - 2.2563 T + 66.1362)$ Дж/моль·К.

Комбинированная модель. В рассмотренных выше двух подходах не были приняты во внимание ни изменения, происходящие с молекулами примеси под влиянием растворителя, ни с растворителем под влиянием примеси. Сравним μ^0 с эмпирическими значениями μ_{ex} , взятыми из работ [14—21] (рис. 1), видим, что значения μ^0 для алифатических производных бензола больше, чем экспериментальные величины. С другой стороны, значения $\mu^{0''}$, кроме значения для стирола, меньше экспериментальных. Для нафталина μ^0 и $\mu^{0''}$ совпадают после введения поправки на подплавление, но они превышают экспериментальные значения μ_{ex} . Различия между μ^0 и $\mu^{0''}$, в общем, тем больше, чем крупнее и разветвлённее система ординарных связей.

По-видимому, различия между величинами μ^0 и $\mu^{0''}$ вызваны сокращением размеров заместителей под влиянием гидрофобных взаимодействий с растворителем. Рассмотрим комбинированный подход, основанный на учете поправок, связанных с изменением размеров примесей.

Во флуктуационном подходе $\mu' = \mu^0 + \delta\mu'$, где поправка $\delta\mu'$ определяется следующим образом. Радиус минимальной флуктуационной полости, еще способной принять участие в процессе растворения деформированной примеси, $r + \delta r$, отличается (в меньшую сторону, если молекула сжимается силами гидрофобного отталкивания) от па-

диуса полости r , необходимого для растворения недеформированной молекулы. Обозначим $\delta\mu'$ разность свободных энергий образования этих полостей. Разность имеет знак минус, совпадающий со знаком δr , потому что вероятность обнаружить по лость антибатна размеру полости. При $r \gg \delta r$ имеем:

$$\begin{aligned}\mu' &= \mu^0 + \delta\mu' = \mu_e^0 + 4\pi[(r + \delta r)^2 - r_e^2]\gamma \approx \\ &\approx \mu_e^0 + 4\pi(r^2 + 2r\delta r - r_e^2)\gamma,\end{aligned}\quad (7)$$

отсюда

$$\delta\mu' \approx 8\pi\gamma r\delta r. \quad (8)$$

Изменение размеров примеси приводит к изменению размеров исходной полости, которое учитывается уравнением (7).

В термодинамическом подходе

$$\mu'' = \mu^{0''} + \delta\mu'', \quad (9)$$

где $\delta\mu''$ — поправка, учитывающая обратимую положительную работу сил гидрофобного отталкивания, сжимающих примесь:

$$\delta\mu'' \approx 4\pi\gamma(R_1^2 - R^2), \quad (10)$$

где R_1 — радиус полости, занятой молекулой примеси, если бы последняя не была подвержена деформированию, а R — то же после деформации.

В квазисферическом приближении $R = [R_1^3 - r^3 + (r + \delta r)^3]^{1/3}$. После разложения R в ряд Тейлора, с учетом соотношения $R \approx 3r/2$ для бензола (см. [6]), обобщенного на остальные рассматриваемые здесь примеси, и пренебрежения малыми членами разложения, получим:

$$\delta\mu'' \approx -8\pi\gamma r\delta r. \quad (11)$$

Сравнив (8) и (11), имеем:

$$\delta\mu' = -\delta\mu''. \quad (12)$$

Из формулы (12) следует, что различия между величинами μ^0 и $\mu^{0''}$ вызваны только сокращением размеров заместителей под влиянием гидрофобных взаимодействий с растворителем. При учете поправок на деформацию растворенных молекул из (7)—(12) следует:

$$\mu^0 \approx (\mu^0 + \mu^{0''})/2, \quad (13)$$

где в μ^0 учтена только деформация примеси,

$$\delta r \approx -\Delta\mu/(16\pi\gamma), \quad (14)$$

где $\Delta\mu \approx \mu^0 - \mu^{0''}$.

В комбинированной модели растворения использованы свойства чистых компонентов и отсутствуют подгоночные параметры. Можно надеяться, что модель правильно отражает основные эффекты, контролирующие растворимость рассмотренных веществ. Значения μ^0 , $\mu^{0''}$ и μ^0 представ-

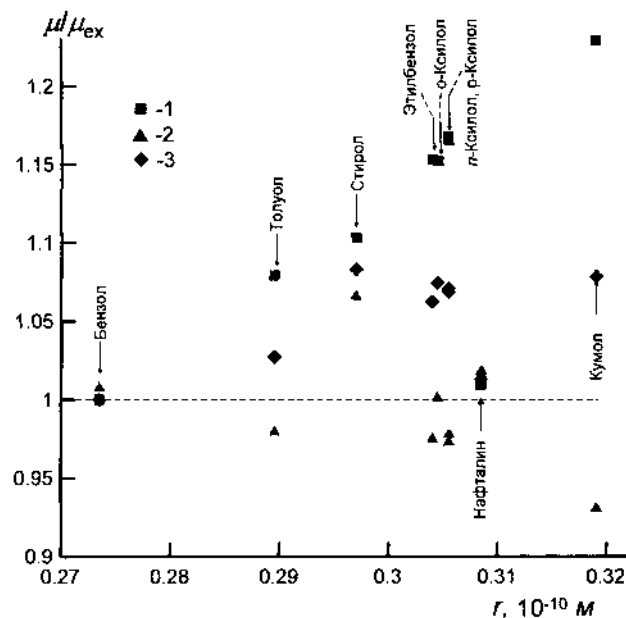


Рис. 1. Зависимости отношений квазихимических потенциалов μ/μ_{ex} от r . Цифрами обозначены оценочные данные, полученные с помощью флуктуационной (1), термодинамической (2) и обобщенной (3) моделей.

лены на рис. 1 в виде отношений к экспериментальным значениям μ_{ex} , а значения δr и $\Delta\mu$ приведены в табл. 1. Из рис. 1 видно, что значения μ^0 и $\mu^{0'}$ различаются тем больше, чем более громоздка система ординарных связей в заместителе. Значения μ^0 превышают экспериментальные, тогда как часть значений $\mu^{0'}$ оказалась меньше экспериментальных величин, а часть их превысила. Значения μ^0 , вычисленные по формуле (13), не очень сильно отличаются от экспериментальных. Из табл. 1 видно, что радиусы молекул примесей, содержащих ординарные связи, под влиянием растворителя сокращаются. Следует подчеркнуть, что эти изменения происходят не вследствие конформационных переходов, а из-за деформаций, по-видимому, валентных углов.

Отличия экспериментальных и расчетных значений μ , в общем, имеют систематический характер и симбатны r . Приняв, что различия определяются изменениями, происходящими только в первой гидратной оболочке, можно легко оценить изменение свободной энергии взаимодействия между молекулами воды, приходящееся на одну молекулу. Количество молекул в первой гидратной оболочке, N_1 , можно грубо оценить, приняв, что объем, приходящийся на одну молекулу растворителя, равен a^3 . Тогда в шаровом слое между радиусами R и $R + a$ поместятся

$$N_1 = 4\pi\{[R + a]^3 - R^3\}/3a^3 \quad (15)$$

молекул (здесь, как и ранее, $R \approx 3r/2$).

Для бензола из формулы (15) получим $N_1 \approx 41.7$. На рис. 2 представлена зависимость разности между эмпирическим и расчетным значениями $\Delta\mu$ от прироста количества молекул воды в

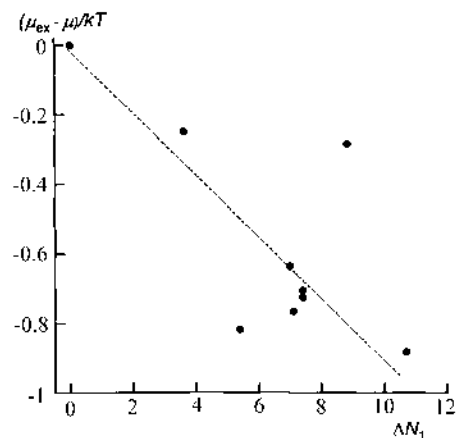


Рис. 2. Зависимость разности между эмпирическим и расчетным значениями квазихимического потенциала $\Delta\mu/kT = (\mu_{\text{ex}} - \mu)/kT$ от прироста количества молекул воды в первой гидратной оболочке ΔN_1 .

первой гидратной оболочке ΔN_1 . Аппроксимация зависимости линейной функцией имеет вид:

$$\Delta\mu/kT = -0.077 \cdot N_1 - 0.083. \quad (16)$$

Коэффициент корреляции равен 0.8.

Из уравнения (16) видно, что взаимодействие между молекулами воды в гидратной оболочке гидрофобной молекулы усиливается по сравнению с водой вдали от примеси и выигрыш свободной энергии в расчете на одну молекулу растворителя близок к $0.1kT$. Малая величина второго члена в правой части уравнения (16) свидетельствует, что приближение законно.

На первый взгляд, вывод о малом упрочнении противоречит выводу, сделанному в работах [22, 23], о наличии прочной гидратной оболочки

Т а б л и ц а 2

Геометрические характеристики и квазихимические потенциалы растворения некоторых алкилзамещенных бензолов в воде при 293 К *

Растворяемое вещество	$r \cdot 10^{10}$, м	ΔN_1	μ/kT (расчет)				μ/kT (эксперимент)	$\delta r \cdot 10^{10}$, м
			по (6)	по (7)	по (16)	с учетом (19)		
α -Метилстирол	3.145	9.6	13.30	11.27	12.29	11.47	—	-0.07
Мезитилен	3.19	10.7	13.94	11.20	12.57	11.67	11.47, 12.72	-0.10
Псевдокумол	3.19	10.7	13.94	11.10	12.52	11.62	—	-0.10
Гемеллитол	3.19	10.7	13.94	11.72	12.83	11.93	11.52, 11.83	-0.08
<i>o</i> -Этилтолуол	3.19	10.7	13.94	11.21	12.58	11.68	—	-0.09
<i>m</i> -Этилтолуол	3.19	10.7	13.94	11.01	12.48	11.58	—	-0.10
<i>n</i> -Этилтолуол	3.19	10.7	13.94	11.00	12.47	11.57	—	-0.10

* r — Радиусы молекул; ΔN_1 — приращения количества молекул воды в первой гидратной оболочке; μ^0 — квазихимические потенциалы; δr — величины деформации размеров молекул под влиянием растворителя.

фенантрена в водном растворе и другим экспериментальным свидетельствам упрочнения структуры воды вблизи гидрофобной примеси [1, 2]. Незначительный суммарный эффект упрочнения структуры воды вблизи гидрофобной примесной молекулы можно объяснить эффектом, обусловленным разрывом связи О–Н при туннельных когерентных осцилляционных перескоках протонов между молекулами H_2O в цепочке водородных связей в рамках модели, обсуждаемой в работе [25]. Водородные связи упрочняются за счет поляризации цепочки при ее разрыве и образовании на ее концах зарядов противоположного знака (см. [23]). К аналогичному выводу можно прийти, исходя из солитонной модели цепочки молекул воды, связанных водородными связями [25]. Наблюдаемая слабая зависимость $\Delta\mu$ от ΔN_1 есть следствие малой разности больших эффектов, один из которых (разрыв химической связи) приводит к повышению энергии системы, а второй (упрочнение водородных связей) — к понижению.

Представленная здесь модель (уравнения (3) — (5), (13), (14)) позволяет предсказать квазихимические потенциалы и контракции размеров других молекул с учетом изменений, происходящих в гидратной оболочке под действием молекулы растворенного вещества. Результаты представлены в табл. 2. Предсказания растворимости мезитилена и гемеллитола не выходят за обычные рамки разброса экспериментальных данных по μ_{ex}/kT [16, 17, 19], а контракция размеров молекул соответствует количеству и размерам заместителей.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано модель, що об'єднує дві моделі розчинності гідрофобних ароматичних сполук у воді — флуктуаційну і термодинамічну. Згідно з флуктуаційною, розчинність знаходять підрахунком кількості флуктуаційних порожнин, які можуть брати участь у процесі розчинення. В термодинамічній моделі розраховується вільна енергія переносу молекули з речовини, що підлягає розчиненню, в розчинник, причому береться до уваги різниця між розчиненням рідини і твердого тіла. Дано співставлення розрахункових і експериментальних розчинностей і оцінюються деформації розчинених молекул під впливом розчинника. Обговорюється вплив молекули речовини, що розчинюється, на розчинник.

SUMMARY. The generalized model of solubility of hydrophobic aromatic substances in water is proposed. The model combines the fluctuation and thermodynamic approaches. In the fluctuation approach the solubility is estimated by calculating the concentration of suitable cavi-

ties. In the thermodynamic approach the free energy of solute molecule transfer into the solvent accounting for the difference of solubility of liquid and solid is calculated. The solvent induced deformations of solutes are estimated and the calculated and experimental data for solubilities are compared. An influence of the solute on the solvent is discussed.

1. Ben-Naim A. *Hydrophobic interactions*. -New York; London: Plenum Press, 1980.
2. Blokzijl W., Engberts J.B. F.N. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* -1993. -**32**. -P. 1545—1579.
3. Graziano G. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* -1998. -**94**. -P. 3345—3352.
4. Hamad E.Z., Mansoori G.A. // *J. Chem. Phys.* -1987. -**87**, № 10. -P. 6044—6052.
5. Luck W.A.P. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* -1981. -**85**. -S. 959—970.
6. Арьев И.А. // *Теорет. и эксперим. химия*. -1987. -**23**, № 3. -С. 329—339.
7. Арьев И.А. // *Укр. хим. журн.* -2003. -**69**, № 7. -С. 31—36.
8. Dejardin J.L., Marrony R., Delseny C. et al. // *Rheol. Acta*. -1981. -**20**, № 10. -P. 497—500.
9. Ar'ev I.A., Lebovka N.I. // *Proc. of SPIE*. -2001. -**4938**. -P. 105—112.
10. Hales J.L., Townsend R. // *J. Chem. Thermodyn.* -1972. -**4**, № 5. -P. 763—772.
11. Bondi A. // *J. Phys. Chem.* -1964. -**68**, № 3. -P. 441—452.
12. Zhang X., Gobas F.A.P.C. // *Chemosphere*. -1995. -**31**, № 7. -P. 3501—3521.
13. *Справочник химика* / Под ред. Б.П. Никольского. -М.;Л.: Химия, 1966. -Т. 1.
14. Dutta-Choudhury M.K., Miljevic N.M., van Hook W.A. // *J. Phys. Chem.* -1982. -**86**, № 9. -P. 1711—1721.
15. Bohon R.L., Claussen W.F. // *J. Amer. Chem. Soc.* -1951. -**73**, № 4. -P. 1573—1578.
16. Valvani S.C., Yalkowski S.H., Roseman T.J. // *J. Pharmac. Sci.* -1981. -**70**, № 5. -P. 502—507.
17. Tewad Y.B., Miller M.M., Wasik S.P., Martire D.E. // *J. Chem. Eng. Data*. -1982. -**27**, № 4. -P. 451—454.
18. Zou L., Yang G., Han B., Yan H. // *Sci. in China. Ser. B*. -1999. -**42**, № 3. -P. 225—235.
19. *Справочник по растворимости*. / Под ред. В.В. Кафарова. М.;Л.: Изд-во АН СССР, 1961.
20. Polak J., Lu B.C.-Y. // *Canad. J. Chem.* -1973. -**51**, № 24. -P. 4018—4023.
21. Лецев С.М., Синкевич А.В. // *Журн. физ. химии*. -2003. -**77**, № 3. -С. 463—465.
22. Арьев И.А., Лебовка Н.И. // *Там же*. -2004. -**78**, № 1. -С. 634—638.
23. Ar'ev I.A., Lebovka N.I. // *Proc. of SPIE*. -2004. -**5507**. -P. 132—137.
24. Tomchuk P.M., Krasnolovets V.V. // *J. Molec. Struct.* -1997. -**416**. -P. 161—165.
25. Давыдов А.С. *Солитоны в молекулярных системах*. Изд. 2-е, испр. и доп. -Киев: Наук. думка, 1988.

Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко
НАН Украины, Киев

Поступила 24.01.2006

В.И. Богилло, Т.Ю. Громовой

АДСОРБЦИЯ ФЕНОЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ

Методом жидкостной хроматографии определены термодинамические функции адсорбции в области Генри для 15 замещенных фенолов из водных растворов на поверхности силикагеля Silasorb 600. Предложено уравнение для расчета энтальпии адсорбции из растворов на основании данных по адсорбции из газовой фазы и растворимости этих соединений. Получены количественные соотношения структура—активность между термодинамическими функциями адсорбции из растворов и дескрипторами молекул фенолов в шкале Абрахама.

Одними из наиболее важных токсичных органических примесей, обнаруживаемых в высоких концентрациях в таких компонентах экосистем, как воздух, природные и сточные воды, почвы, донные отложения и растительность, являются фенолы. Это связано с их широким использованием при обработке древесины, тканей и кож, в качестве пестицидов, исходных материалов или полупродуктов для получения многих гербицидов, фунгицидов, пестицидов, инсектицидов, фармацевтических препаратов и красителей. Кроме того, хлорфенолы образуются при разложении такого широко применяемого пестицида, как 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота, при отбеливании бумажной пульпы хлором, при хлорировании питьевой воды и в процессах сжигания твердых отходов [1]. В природных процессах они образуются в тропосфере в результате реакций ароматических углеводородов из природных и промышленных источников с поверхностным озоном, радикалами $\text{HO}^\bullet$, $\text{RO}^\bullet$, $\text{NO}_3^\bullet$, $\text{Hal}^\bullet$, $\text{HalO}^\bullet$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), тогда как в воде основным источником природных хлорфенолов служит хлорирование гуминовой кислоты, а в почвах — почвенные грибы в присутствии хлоропероксидазы, перекиси водорода и ионов Cl^- [2].

Адсорбция фенолов почвами и донными отложениями из воды определяет расстояние переноса, распределение и скорость стока этих соединений в окружающей среде. Кроме того, этот процесс оказывает значительное влияние на их токсичность и биодоступность. Поэтому измеренные или точно оцененные константы адсорбционного равновесия поверхность раздела фаз/вода (K_{SW}) важны для расчета скорости гибели и максимальной дозы фенолов, безвредной для здоровья человека и окружающей среды. Поскольку адсорбционный метод является одной из стадий водоподготовки, эти данные необходимы также для оценки эффективности существующих и разрабатываемых адсорбентов. В связи с трудоемкостью и

высокой стоимостью экспериментального определения значений K_{SW} для органических соединений различных классов, а также с возрастающим разнообразием этих соединений в объектах окружающей среды для расчета K_{SW} широко используются количественные соотношения структура—активность (КССА), связывающие экспериментально определенные значения K_{SW} с различными дескрипторами сорбируемых молекул.

В настоящей работе представлены полученные методом жидкостной хроматографии экспериментальные данные по термодинамике адсорбции ряда фенолов из их водных растворов на поверхности силикагеля как модельной минеральной составляющей почв и донных осадков и приведены найденные КССА для этой системы. Необходимо отметить, что хотя температурные зависимости коэффициентов распределения поверхность раздела фаз—раствор необходимы для моделирования распространения и гибели загрязнителей в окружающей среде с помощью масс-балансовых многофазных моделей, в литературе такие данные для фенолов отсутствуют.

В качестве сорбатов использовали коммерческие препараты фенолов (чистота $\geq 98\%$, Aldrich), формулы которых приведены в таблице. Хроматографический эксперимент выполнялся на жидкостном хроматографе Миллихром-4 (г. Орел, Россия) с автоматическим дозатором и с УФ-детектором (190—210 нм) при использовании коммерческих стальных микроколонок (64 мм×2.0 мм), заполненных сорбентом Silasorb 600 (Chemapol, Prague, Czech Republic) со средним размером частиц 4 мкм и удельной адсорбционной поверхностью $550 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Фазовое отношение для этой колонки (рассчитанное как $V_S/V_M = (V_U - V_M)/V_M$, где V_S — объем стационарной фазы, V_U — объем пустой колонки (201 мкл) и V_M — мертвый объем колонки, упакованной сорбентом (95 мкл)) составляло 1.12. Элюентом служила бидистиллированная деионизированная вода, объемная скорость

Кажущиеся свободные энергии адсорбции при 293 К (ΔG_{SW}), энтальпии адсорбции (ΔH_{SW}), кажущиеся энтропии адсорбции (ΔS_{SW}) и относительные энтропии адсорбции при 293 К (стандарт — фенол) ($\Delta\Delta S_{SW}$) замещенных фенолов из водных растворов на поверхности силикагеля и вычисленные доли его поверхности, заполненные пленкой молекул воды (α_b)

Заместители в ArOH	$-\Delta G_{SW}$	$-\Delta H_{SW}$	$-\Delta S_{SW}$	$-\Delta\Delta S_{SW}$	α_b^*
	кДж·моль ⁻¹		Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		
H	-0.1	4.9	17.1	0	0.97
4-CH ₃	0.1	3.7	12.4	4.7	0.96
4-C ₂ H ₅	0.4	3.4	10.3	6.8	
4- <i>n</i> -C ₃ H ₇	0.6	3.3	9.3	7.8	
4-(CH ₃) ₃ C	0.8	2.0	3.9	13.2	0.94
2-Cl	0.9				
3-Cl	0.0				
4-I	0.9				
3-OH	-0.2	2.2	8.2	8.9	0.81
4-OH	-0.3	7.7	27.3	-10.2	
4-NO ₂	0.3	3.7	11.8	5.3	0.98
2-COOH	-0.1				
2-(CH ₃) ₃ C, 4-CH ₃	2.4				
4-CH ₂ CH(NH ₂)CO ₂ H	-1.4	3.2	-15.5	1.7	
2,4,6-Cl ₃	0.1				

* Значения α_b вычислены по уравнению (10) в предположении, что мольная энтальпия адсорбции воды из газовой фазы на поверхности силикагеля составляет 54 кДж·моль⁻¹.

ее потока через колонку составляла 50 мкл·мин⁻¹. Температура колонки поддерживалась с помощью жидкостного термостата при 20 ± 0.2 °С. Зависимости объема удерживания фенолов от температуры определялись при следующих температурах: 16.0, 22.9, 30.0, 37.6, 40.6, 42.5 и 48.5 °С. Константы равновесия (K_{SW}) и кажущиеся мольные свободные энергии адсорбции (ΔG_{SW}) в области Генри рассчитывались по следующим формулам [3]:

$$K_{SW} = v_l \tau V_M = k' V_M / V_S ;$$

$$\Delta G_{SW} = -RT \ln K_{SW}, \quad (1)$$

где v_l — объемная скорость подвижной жидкой фазы; τ — время удерживания вещества; k' — его объем удерживания; R — универсальная газовая постоянная; T — температура колонки, К.

Мольные энтальпии (ΔH_{SW}) и кажущиеся энтропии (ΔS_{SW}) адсорбции рассчитывали так:

$$\Delta H_{SW} = -R d(\ln K_{SW}) / d(1/T); \quad (2a)$$

$$\Delta S_{SW} = \frac{\Delta H_{SW} - \Delta G_{SW}}{T}. \quad (26)$$

Погрешность определения значений ΔG_{SW} и ΔH_{SW} составляла 0.1 и 0.2 кДж·моль⁻¹, а ΔS_{SW} — 1.5 Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

В таблице приведены рассчитанные из данных удерживания кажущиеся свободные энергии адсорбции при 293 К (ΔG_{SW}), энтальпии адсорбции (ΔH_{SW}), кажущиеся энтропии адсорбции (ΔS_{SW}) и относительные энтропии адсорбции при 293 К (стандарт — фенол) ($\Delta\Delta S_{SW}$) замещенных фенолов из водных растворов на поверхности силикагеля. Из полученных отрицательных значений энтальпий адсорбции следует, что адсорбция фенолов происходит с выделением тепла. Однако в отличие от энтальпий адсорбции органических соединений из газовой фазы на поверхности твердых материалов, которые равны или превышают по абсолютной величине энтальпии испарения соответствующих соединений (десятки кДж·моль⁻¹), полученные значения ΔH_{SW} лежат в интервале от 2 до 8 кДж·моль⁻¹. Введение в ароматическое ядро алкильных и NO₂-заместителей приводит к увеличению адсорбции этих замещенных фенолов по сравнению с фенолом и к снижению значения ΔG_{SW} . В отличие от свободных энергий адсорбции энтальпия адсорбции фенола ниже по сравнению с этими замещенными фенолами. В соответствии с

уравнением Гиббса-Гельмгольца ($\Delta G_{SW} = \Delta H_{SW} - T\Delta S_{SW}$) такой порядок снижения свободных энергий адсорбции в ряду фенолов может быть связан с положительной разницей между энтропиями адсорбции замещенных фенолов и незамещенного фенола. Из приведенных в таблице значений относительных энтропий адсорбции при 293 К (стандарт — фенол) замещенных фенолов следует, что все они положительны, причем значение $\Delta\Delta S_{SW}$ возрастает по мере увеличения объема алкильного заместителя в пара-положении ароматического ядра. Найдено, что кажущаяся энтропия адсорбции снижается по мере увеличения характеристического объема Мак-Гована молекулы фенола (V_X) [4]:

$$-\Delta S_{SW} = (0.4 \pm 0.1)V_X - 50 \pm 11; \quad r = 0.811. \quad (3)$$

Значительно худшая корреляция наблюдается между энтальпией адсорбции и этим объемом:

$$-\Delta H_{SW} = (0.4 \pm 0.2)V_X - 7.5 \pm 2.5; \quad r = 0.500. \quad (4)$$

Найдено также, что энтальпия адсорбции фе-

нолов на силикагеле зависит от дескрипторов шкалы Абрахама [5] для молекул фенолов следующим образом:

$$-\Delta H_{SW} = 1.0R_2 + 11\pi_2^H - 27\Sigma\alpha_2^H + 43\Sigma\beta_2^H - 14V_X - 4.8; \quad N = 8; \quad r = 0.948, \quad (5)$$

где R_2 — избыточная молярная рефракция соединения; π_2^H — его биполярность/поляризуемость; $\Sigma\alpha_2^H$ и $\Sigma\beta_2^H$ — его эффективные кислотность и основность в водородной связи.

Известно, что константы адсорбционного равновесия органических соединений в растворах или факторы емкости и объемы удерживания этих веществ в жидкостной адсорбционной хроматографии снижаются при возрастании энергий взаимодействия растворителя с поверхностью твердого адсорбента и растворителя с органическим соединением [6]. Количественно эти эффекты можно описать, используя следующие модели процесса адсорбции вещества (а) из его раствора в растворителе (b) на поверхности адсорбента (с). Наиболее простая модель следует из очевидного уравнения для константы распределения $K_A^{b/a/c} = K_{SW}$:

$$K_{SW} = \frac{K_A^{a/c}}{K_S^{a/b}}, \quad (6)$$

где $K_A^{b/a/c}$, $K_A^{a/c}$ и $K_S^{a/b}$ — константы равновесия адсорбции вещества из раствора, его адсорбции из газовой фазы на поверхности адсорбента и растворения соответственно.

Логарифмирование и дифференцирование по $1/T$ обеих частей уравнения (6) приводит к следующему выражению:

$$\Delta H_A^{b/a/c} = H_A^{a/c} - H_S^{a/b}, \quad (7)$$

где $\Delta H_A^{b/a/c}$, $\Delta H_A^{a/c}$ и $\Delta H_S^{a/b}$ — молярные энтальпии адсорбции вещества из раствора, его адсорбции из газовой фазы на поверхности адсорбента и растворения соответственно.

Значения $-\Delta H_S^{a/b}$ можно оценить из температурных зависимостей констант Генри фенолов в воде [7], тогда как величины $\Delta H_A^{a/b}$ для адсорбции фенолов из газовой фазы на поверхности силикагеля могут быть рассчитаны при использовании уравнения (8) и его коэффициентов для поверхности кремнезема, приведенных в работе [8]:

$$\Delta H_A^{a/c} = K_H\alpha_e + \alpha_{S(H)}\Sigma\beta_2^H + \beta_{S(H)}\Sigma\alpha_2^H + \zeta_H, \quad (8)$$

где α_e — молекулярная деформационная поляризуемость соединения, Å³; K_H , $\alpha_{S(H)}$, и $\beta_{S(H)}$ —

коэффициенты, отражающие поляризуемость центров поверхности раздела фаз и их способность выступать в качестве протонодонора и протоноакцептора при образовании комплексов с водородной связью с адсорбируемым соединением; ζ_H — постоянная.

Оцененные таким способом по уравнению (7) значения $\Delta H_A^{b/a/c}$ для соединений X-ArOH (X = H, 4-CH₃, 4-(CH₃)₃C, 4-NO₂ и 3-OH) лежат в диапазоне от -12 до -40 кДж·моль⁻¹, что намного отрицательней экспериментальных величин $\Delta H_A^{b/a/c}$ для этих соединений (таблица). Следующей по сложности является решеточная модель адсорбции из растворов на поверхности твердых тел [9]. В терминах энтальпий равновесных стадий, включенных в термодинамический цикл адсорбции, уравнение этой модели для энтальпии адсорбции из раствора может быть записано следующим образом:

$$\Delta H_A^{b/a/c} = \frac{V_X^a}{V_X^b} \Delta H_A^{b/c} + \Delta H_S^{a/b} - \Delta H_A^{a/b} - \Delta H_A^{a/c}, \quad (9)$$

где $\Delta H_A^{b/c}$ — молярная энтальпия адсорбции растворителя из газовой фазы на поверхности адсорбента; $\Delta H_A^{a/b}$ — молярная энтальпия адсорбции вещества из газовой фазы на поверхности пленки растворителя, покрывающей поверхность твердого адсорбента; V_X^a и V_X^b — молярные объемы адсорбируемого вещества и растворителя, которые могут быть выражены через их характеристические объемы Мак-Гована.

Недостатком уравнения (9) является суммирование двух последних энтальпий адсорбции из газовой фазы на поверхности адсорбента и на поверхности пленки растворителя с единичными коэффициентами перед ними, тогда как адсорбция, в зависимости от энергии адсорбции растворителя на поверхности адсорбента, может осуществляться преимущественно на одной из них. Первый член правой части уравнения учитывает образование полости у поверхности при удалении адсорбированных молекул растворителя, объемом соответствующей адсорбируемой молекуле вещества. Поскольку молярный объем органических соединений может превышать молярный объем воды в 2—10 и более раз, наличие этого члена с единичным коэффициентом приводит в случае адсорбции большинства органических молекул из воды к значительным положительным величинам энтальпии адсорбции из растворов, что противоречит полученным в настоящей работе и

известным экспериментальным данным. Кроме того, если происходит адсорбция органического вещества на поверхности пленки растворителя, прочно связанной с поверхностью адсорбента, то член, отражающий образование полости в этой пленке, должен быть равен нулю (он входит в значение $\Delta H_S^{a/b}$), что не учитывает уравнение (9). С учетом этих соображений уравнение (9) может быть модифицировано следующим образом:

$$-\Delta H_A^{b/a/c} = (1 - \alpha_b) \frac{V_X^a}{V_X^b} \Delta H_A^{b/c} + \Delta H_S^{a/b} - \alpha_b \Delta H_A^{a/b} - (1 - \alpha_b) \Delta H_A^{a/c}, \quad (10)$$

где α_b — доля поверхности адсорбента, заполненная пленкой молекул растворителя.

Полученное уравнение (10) отличается от уравнения (9) наличием множителя α_b ($0 \leq \alpha_b \leq 1$), что позволяет в зависимости от адсорбционной способности растворителя по отношению к поверхности адсорбента учитывать адсорбцию вещества из газовой фазы на поверхности адсорбента ($\alpha_b \rightarrow 0$) или на поверхности пленки растворителя ($\alpha_b \rightarrow 1$).

Величину $-\Delta H_A^{b/c}$ для адсорбции воды на поверхности силикагеля можно оценить либо на основании дифференциальных теплот адсорбции воды на Аэросиле А50, полученных методом адсорбционной микрокалориметрии, которые снижаются при увеличении степени заполнения поверхности кремнезема от 60 до 38 кДж·моль⁻¹ [10], либо рассчитать по уравнению (8) [8]: $-\Delta H_A^{b/c} = 54$ кДж·моль⁻¹. Значения $\Delta H_A^{a/b}$ для адсорбции фенолов из газовой фазы на поверхности воды также могут быть рассчитаны при использовании коэффициентов уравнения (8), приведенных в работе [8].

Расчет энтальпий адсорбции фенолов из воды по уравнению (9) приводит к аномально высоким положительным значениям $\Delta H_A^{b/a/c}$ (от 120 до 310 кДж·моль⁻¹), что противоречит экспериментальным данным. В отличие от этой модели расчет значений $\Delta H_A^{b/a/c}$ по уравнению (10) с учетом коэффициентов α_b , приведенных в таблице, дает полное совпадение экспериментальных и предсказанных значений $\Delta H_A^{b/a/c}$. Найдено, что параметр α_b изменяется в достаточно узких пределах от 0.73 до 0.98 и возрастает при увеличении выбранного значения $-\Delta H_A^{b/c}$ от 38 до 60 кДж·моль⁻¹. Полученные высокие значения α_b могут указывать на то, что адсорбция фенолов из водного раствора происходит главным образом на

поверхности водной пленки, прочно связанной с поверхностью кремнезема. Снижение α_b при переходе к резорцину можно объяснить тем, что этот фенол по сравнению с другими соединениями из таблицы имеет максимальную протонодонорную способность в водородной связи ($\Sigma \alpha_2^H = 1.09$), превышающую протонодонорную способность воды ($\Sigma \alpha_2^H = 0.82$) и вытесняет ее из поверхностных комплексов с силанольными группами кремнезема. Таким образом, предложенное уравнение (10) удовлетворительно объясняет полученные знаки и диапазон изменения энтальпии адсорбции фенолов из водных растворов и позволяет на основании независимых данных по адсорбции соединений из газовой фазы и их растворимости в воде рассчитать эти величины.

Большое число равновесных процессов распределения органических соединений между двумя различными фазами в изотермических условиях, например, между газовой фазой и жидкими растворителями, между водой и органическими жидкостями, водой или воздухом и почвами или растительным материалом описываются с помощью линейных полипараметрических уравнений, включающих дескрипторы структуры органических соединений в шкале Абрахама [5] (они использованы ранее в уравнении (3)). В терминах мольной свободной энергии распределения можно записать следующее уравнение этого типа:

$$-\Delta G_i = rR_2 + s\pi_2^H + a\Sigma \alpha_2^H + b\Sigma \beta_2^H + vV_X + c, \quad (11)$$

где ΔG_i — мольная свободная энергия соответствующего распределения i ; r, s, a, b, v — коэффициенты, отражающие чувствительность данного распределения к вариации соответствующих дескрипторов структуры соединения; c — постоянная для данного типа распределения.

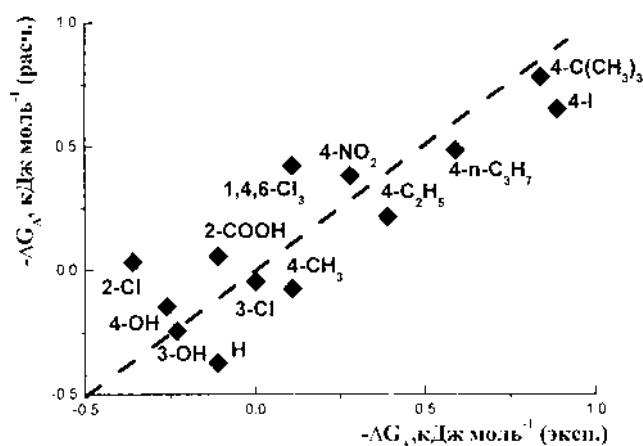
Уравнение (11) отражает вклады соответствующих дисперсионного (r), индукционного и диполь-дипольного (s) взаимодействий, образования водородной связи соединений с протоноакцепторными (a) и протонодонорными (b) группами фаз и образования полости в растворителе, соответствующей объему растворяемого вещества (v), в свободную энергию процесса, тогда как постоянная (c) зависит от выбора термодинамического стандартного состояния процесса и от единиц измерения коэффициента распределения.

Параметры в шкале Абрахама найдены в литературе для 13 фенолов из таблицы [5]. Их подстановка в уравнение (11) привела к следующему

линейному соотношению:

$$-\Delta G_{SW} = 0.75R_e + 0.38\pi_2^H - 0.46\Sigma\alpha_2^H + 0.11\Sigma\beta_2^H + 1.98V_X - 2.6; \quad r = 0.864. \quad (12)$$

Таким образом, свободные энергии адсорбции из воды снижаются, а адсорбция усиливается по мере возрастания избыточной молярной рефракции, биполярности/поляризуемости, молярного объема и протоноакцепторной способности фенолов. Полученная зависимость между экспериментальными и предсказанными на основании уравнения (12) значениями ΔG_{SW} представлена на рисунке. Наиболее универсальным для расчета коэффициентов распределения поверхность раз-



Зависимость между экспериментальными и предсказанными на основании уравнения (12) значениями ΔG_{SW} для адсорбции фенолов из водных растворов на поверхности силикагеля.

дела фаз—водный раствор в настоящее время считается линейное соотношение между логарифмом этого коэффициента и логарифмом коэффициента распределения *n*-октанол—вода ($\log K_{OW}$), отражающего гидрофобную способность соединения [11]. Однако сопоставление полученных нами значений ΔG_{SW} с этим параметром фенолов приводит к соотношению, имеющему гораздо более низкий коэффициент корреляции (*r*) по сравнению с уравнением (12):

$$-\Delta G_{SW} = -0.5 + 0.3\log K_{OW}; \quad r = 0.666. \quad (13)$$

Недостатком уравнения (13) является пренебрежение вкладом диполь-дипольного и специфических взаимодействий в изменение значения ΔG_{SW} при вариации природы адсорбируемого фенола, в отличие от соотношения (12), учитывающего этот вклад.

Поскольку параметры шкалы Абрахама известны для ограниченного числа замещенных фенолов, то еще одним классом дескрипторов структуры молекул, которые можно использовать для оценки коэффициентов распределения поверхность раздела фаз/растворитель, являются различные теоретические квантовохимические и эмпирические дескрипторы, рассчитываемые, например, с помощью программы Chem3D Ultra 6.0 (Кембридж, Англия) [12]. Мы рассчитали с помощью этой программы для всех фенолов из таблицы следующие дескрипторы их молекул: максимальные отрицательный заряд на атоме кислорода ОН-группы ($q_{\max}^-$) и положительный заряд на атоме Н этой группы ($q_{\max}^+$), энергии высшей заполненной (HOMO) и низшей вакантной орбиталей (LUMO) (метод AM1), логарифмы констант Генри в воде ($\log K_H$), логарифмы коэффициентов распределения *n*-октанол/вода ($\log P$), молярные рефракции (*R*), площади поверхности молекул по Коннолли (S_C) и нашли, что максимально высокий коэффициент корреляции наблюдается при сопоставлении экспериментальных значений ΔG_{SW} со следующими дескрипторами:

$$-\Delta G_{SW} = 0.5 - 10.2|q_{\max}^-| + 0.022S_C; \quad r = 0.803. \quad (14)$$

Присутствие дескриптора S_C в уравнении (14) отражает возрастание степени адсорбции фенолов на поверхности кремнезема при увеличении размера их молекул, ведущего к возрастанию вклада дисперсионного взаимодействия с центрами поверхности и затрат энергии на образование полости, вытесняемой из объема растворителя. Возможное объяснение наличия параметра $q_{\max}^-$ в этом уравнении с отрицательным знаком состоит в более выгодном образовании комплексов с водородной связью фенолов с молекулами воды в растворе, по сравнению с образованием таких комплексов на поверхности силикагеля.

Таким образом, приведенные в работе экспериментальные данные по термодинамике адсорбции ряда фенолов из их водных растворов на поверхности силикагеля и найденные соотношения структура—активность для этого процесса позволяют количественно оценивать влияние структуры соединений и температуры на положение адсорбционных равновесий этого типа в водных растворах.

РЕЗЮМЕ. Методом рідинної хроматографії визначено термодинамічні функції адсорбції в області Ген-

рі для 15 заміщених фенолів із водних розчинів на поверхні силікагеля Silasorb 600. Запропоновано рівняння для розрахунку ентальпії адсорбції з розчинів на підставі даних по адсорбції з газової фази та розчинності цих сполук. Отримано кількісні співвідношення структура—активність між термодинамічними функціями адсорбції з розчинів та дескрипторами молекул фенолів в шкалі Абрахама.

SUMMARY. Adsorption thermodynamic functions in Henry region have been determined for 15 substituted phenols from their aqueous solutions on silica gel (Silasorb 600) surface using the liquid chromatography method. The equation has been proposed to calculate the adsorption enthalpies from solutions on base of the adsorption data from gas phase and solubility of these compounds. The quantitative structure—activity relationships have been derived between the adsorption thermodynamic functions from solutions and descriptors for the phenols in Abraham scale.

1. *Ahlborg U.G., Thunberg T.M.* // CRC. Crit. Rev. Toxicol. -1980. -7. -P. 1—35.
2. *Hodin F., Boren H., Grimvall A.* // Water Sci. Technol. -1991. -24. -P. 403—410.
3. *Karger B.* Modern practice of liquid chromatography

/ Ed. J.J. Kirkland. -John Willey and Sons: New York, 1971. -Ch. 1.

4. *Abraham M.H., McGowan J.C.* // Chromatographia. -1987. -23, № 4. -P. 243—246.
5. *Abraham M.H., Andonian-Haftvan J., Whiting G.S., Leo A.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. -1994. -P. 1777—1791.
6. *Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И.* Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. -М.: Химия, 1986.
7. *Sander R.* Compilation of Henry's Low Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry. -Vers. 3. -April 8, 1999.
8. *Bazylevska M.S., Bogillo V.I.* // Role of interfaces in environmental protection / Ed. S. Barany. -NATO Sci. Ser. IV/24. -Amsterdam: Kluwer Acad. Publ., 2003. -P. 153—160.
9. *Snyder L.R., Kirkland J.J.* Introduction to modern liquid chromatography. -New York: John Willey and Sons, Inc., 1979.
10. *Bolis V., Cavenago A., Fubini B.* // Langmuir. -1997. -13, № 5. -P. 895—902.
11. *Sabljić A., Gusten, H., Verhaar, H., Hermens J.* // Chemosphere. -1995. -31, № 11/12. -P. 4489—4514.
12. *Site A.D.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. -2001. -30, № 1. -P. 187—439.

Институт геологических наук НАН Украины, Киев
Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

Поступила 28.09.2005

УДК 628.162.8:541.144

М.В. Милюкин, В.Ф. Вакуленко, В.В. Гончарук

СОСТАВ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ОЗОНИРОВАНИИ И О₃/УФ-ОБРАБОТКЕ ВОДЫ

При анализе методом хромато-масс-спектрометрии проб природной воды Днепра и Десны до и после их обработки озоном, а также озоном и УФ-излучением совместно (О₃/УФ) идентифицированы формальдегид, ацетальдегид, пропаналь, акролеин, 2-метилпропаналь, бутаналь, 2-бутеналь (кротоновый альдегид), 3-метилбутаналь, пентаналь, ацетон, 2-бутанон, 3-метил-2-бутанон, 3-пентанон, 2-пентанон и 2-гексанон. Проанализировано изменение концентрации формальдегида, ацетальдегида, пропаналя, 2-бутенала и ацетона в зависимости от дозы поглощенного озона и режима УФ-облучения. Показано, что О₃/УФ-обработка усиливает образование альдегидов в воде Днепра и снижает — в воде Десны. Основную проблему для изученных водоисточников создает формальдегид, поскольку его максимальные концентрации в 1.4—3.4 раза превышают предельно допустимую. Снижению концентрации карбонильных соединений в воде Днепра способствует двухстадийный процесс окисления (последовательно озоном и О₃/УФ).

Необходимость изучения влияния УФ-излучения на состав продуктов окисления органических примесей природных вод озоном обусловлена интенсивным внедрением О₃/УФ-обработки в практику водоподготовки.

Среди типичных продуктов озонолиза органических примесей природных вод наибольшую опасность представляют карбонильные соединения [1, 2]. Содержание ряда альдегидов и кетонов в питьевой воде регламентируется законодательно по санитарно-токсикологическому признаку [3]; ориентиром для других соединений являются их предельно допустимые концентрации (ПДК) в водоисточниках [4]. ПДК альдегидов и кетонов в питьевой воде составляют: формальдегида — 0.05, ацетальдегида — 0.2, бензальдегида — 0.003, пропаналя — 0.02, глутарового альдегида — 0.07, 2-бутенала — 0.3, ацетофенона — 0.1, 3-пентанона — 0.1, ацетона — 2.2 мг/дм³.

Основными карбонильными соединениями при озонировании природных вод являются формальдегид, ацетальдегид, глиоксаль и метилглиоксаль; значительно реже и в меньших концентрациях обнаруживают алифатические альдегиды С₄—С₁₀, бензальдегид, диметилглиоксаль и другие [5—8].

Образование альдегидов в процессе озонирования природных вод зависит от ряда факторов — состава природных органических примесей, содержания общего органического углерода (ООУ), применяемых доз озона, температуры, pH воды и

других [2, 5, 7, 8]. Согласно [1] концентрации карбонильных соединений при О₃/УФ-обработке модельных растворов гуминовой кислоты зависят от режима УФ-облучения.

Цель данной работы — исследование зависимости концентрации карбонильных соединений от дозы поглощенного озона, режима УФ-облучения и качества природных вод.

Изучен состав карбонильных соединений при обработке воды Днепра и Десны (табл. 1) озоном и озоном с УФ-излучением совместно, а также озоном и О₃/УФ последовательно. Природную воду предварительно фильтровали через бумажный фильтр.

Озонирование и О₃/УФ-обработку природных вод проводили на лабораторной установке по методике [1]. Методики контроля технологических параметров процесса окисления и качества очищенной воды изложены в работе [9]. Скорость подачи озона в первой и второй сериях опытов составляла соответственно 2.75 ± 0.05 и 1.95 ± 0.05 мг/(дм³·мин); интенсивность УФ-облучения, создаваемая ртутно-кварцевой лампой низкого давления ДРБ-8, равнялась 2.72 мДж/(см²·с).

Карбонильные соединения в природной воде до и после озонирования или О₃/УФ-обработки фиксировали в виде стабильных дериватов — 2,4-динитрофенилгидразонов (2,4-ДНФГ) и идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС) [1, 10, 11].

Методом ГХ/МС при указанных способах обработки воды Днепра и Десны идентифициро-

Т а б л и ц а 1

Характеристика природной воды Днепра и Десны

Источник и дата отбора воды	T, °C	pH	Цветность, град	ООУ, мг/дм ³	ХПК	ПО*	Щелочность, мг-экв/дм ³
					мг О/дм ³		
Днепр (20.06.2000)	20	8.0	42	21.2	35	—	2.5
Днепр (04.07.2001)	23	8.3	41	17.9	31	15.8	2.75
Десна (04.07.2001)	23	8.3	30	14.7	26	13.0	3.7

* Перманганатная окисляемость.

ваны формальдегид, ацетальдегид, пропаналь, акролеин, 2-метилпропаналь, бутаналь, 2-бутеналь, 3-метилбутаналь, пентаналь, ацетон, 2-бутанон, 3-метил-2-бутанон, 3-пентанон, 2-пентанон и 2-гексанон. Типичная масс-хроматограмма по полному ионному току (ТІС) концентрата микропримесей 2,4-ДНФГ карбонильных соединений, образующихся при озонировании природных вод, приведена на рис. 1, а. На рис. 1, б представлены

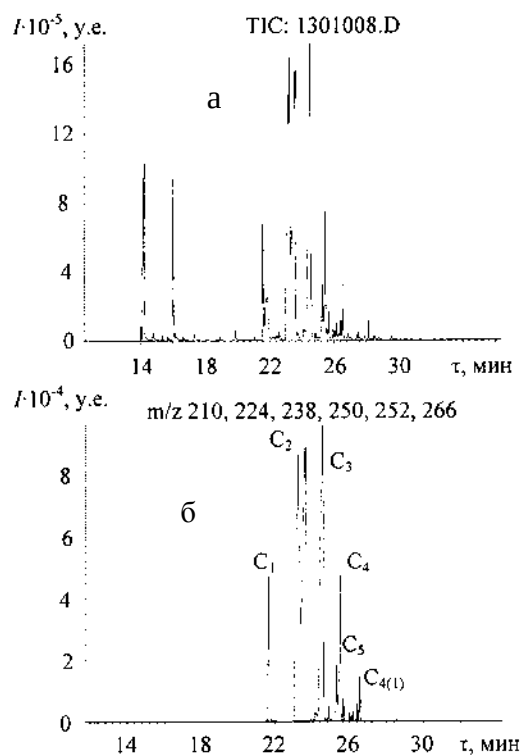


Рис. 1. Масс-хроматограмма по ТІС (а) и характеристическим ионам (б) концентрата микропримесей 2,4-ДНФГ карбонильных соединений, образующихся при озонировании воды Днепра. Дата отбора — 20.06.2000, доза О₃ — 4.26 мг/дм³, время контакта — 3.5 мин, степень концентрирования — 40.

экстракты из ТІС, построенные по М⁺ с m/z 210, 224, 238, 250, 252 и 266 для 2,4-ДНФГ карбонильных соединений следующих групп: С₁ — формальдегид; С₂ — ацетальдегид (*син*-, *анти*-изомеры); С₃ — пропаналь (*син*-изомер), ацетон, пропаналь (*анти*-изомер); С₄ — 2-метилпропаналь (*син*-изомер), 2-бутанон, 2-метилпропаналь (*анти*-изомер), бутаналь (*син*-, *анти*-изомеры); С₄₍₁₎ — 2-бутеналь; С₅ — 3-метилбутаналь (*син*-, *анти*-изомеры), пентаналь (*син*-, *анти*-изомеры) и С₅ — кетоны.

Этим методом изучено изменение концентрации формальдегида, ацетальдегида, пропанала, 2-бутенала и ацетона в зависимости от дозы поглощенного озона и режима УФ-облучения исследуемых вод.

В первой серии опытов (июнь 2000 г.) образование карбонильных соединений при озонировании воды Днепра контролировали в широком интервале D_{O_3} (2.1—35.7 мг/дм³), вплоть до максимальной дозы, поглощаемой данной водой при скорости подачи О₃ 2.75 ± 0.05 мг/(дм³·мин). Диапазон удельных доз озона, используемых в данном исследовании (0.1—1.7 мг О₃ на 1 мг ООУ), соответствует диапазону, который реализуется в практике водоподготовки [7]. Эта проба воды Днепра отражает период наибольшего содержания органических соединений (табл. 1), включая экзометаболиты сине-зеленых водорослей и, возможно, примеси антропогенного характера, поскольку отобрана в черте Киева. Концентрация ацетальдегида (29.5 мкг/дм³) и суммарное содержание карбонильных соединений (38.3 мкг/дм³) в исходной воде — максимальные среди изученных образцов природной воды. Следует отметить, что концентрации формальдегида и ацетальдегида в воде Днепра подвержены значительным сезонным колебаниям — от 2—5 в холодное время года до 20—49 мкг/дм³ летом [2]. В исходной воде Днепра и Десны, используемой в данном

исследовании, концентрация формальдегида и ацетальдегида находилась в интервалах соответственно 8.5—10.2 и 6.0—29.5 мкг/дм³.

При озонировании и О₃/УФ-обработке воды Днепра и Десны концентрации формальдегида и ацетальдегида повышались по сравнению с исходными в 3–20 раз. В озонированной воде Днепра в 2000 году максимальные концентрации ацетальдегида (~0.5 ПДК) и формальдегида (2.4 ПДК) наблюдались при D_{О₃} соответственно 13 и 18 мг/дм³, то есть превышающих диапазон, используемый при подготовке питьевой воды (рис. 2).

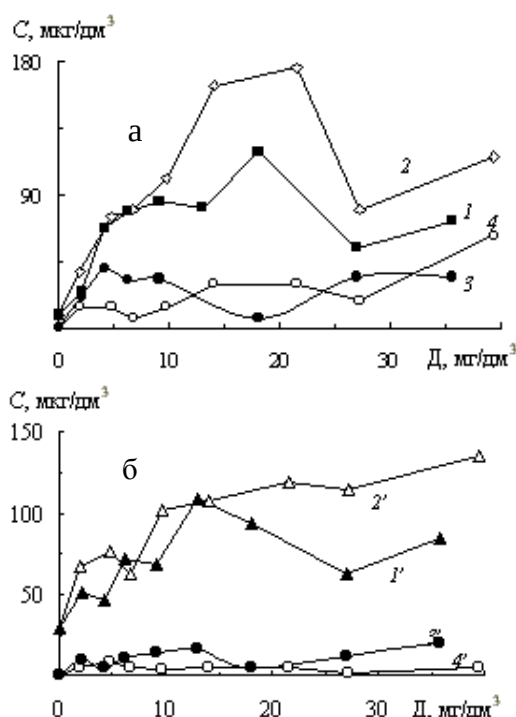


Рис. 2. Изменение концентрации формальдегида (1, 2), кротонового альдегида (3, 4) (а), ацетальдегида (1', 2') и ацетона (3', 4') (б) от дозы поглощенного озона при озонировании (1, 1', 3, 3') и О₃/УФ обработке (2, 2', 4, 4') воды Днепра. Скорость подачи О₃ — 2.75 ± 0.05 мг/(дм³·мин).

Основную проблему для исследуемых вод создает формальдегид. В воде Днепра его концентрации не превышали ПДК лишь при дозах поглощенного озона ≤ 2 мг/дм³, то есть при соотношении D_{О₃}/ООУ₀ ~ 0.1—0.15 мг О₃/мг ООУ. На стадии обесцвечивания воды Днепра (D_{О₃} — 4–5 мг/дм³, то есть 0.2—0.3 мг О₃/мг ООУ), концентрация формальдегида достигала 1.4—1.6 ПДК, а максимальные его концентрации в озонированной воде Днепра соответствовали 2.0—2.4 ПДК.

При О₃/УФ-обработке воды Днепра в 2000

году концентрации альдегидов повышались по сравнению с озонированием, а концентрация ацетона снижалась (рис. 2, а, б). Концентрация формальдегида достигала максимальных значений (2.6—3.4 ПДК) в том же диапазоне D_{О₃}, что и при озонировании (рис. 2, а). В диапазоне D_{О₃} 4—10 мг/дм³ концентрация формальдегида при О₃/УФ-обработке возрастала на 10—20, а при более высоких D_{О₃} — на 50—100 %. Повышение концентрации ацетальдегида в воде Днепра после О₃/УФ-обработки варьировалось от 30 до 80 % по сравнению с озонированием равными D_{О₃}. Однако максимальная концентрация ацетальдегида в обработанной О₃/УФ воде Днепра (~0.7 ПДК) лишь незначительно превышала таковую в озонированной воде (рис. 2, б).

В отличие от остальных образцов природной воды при озонировании и О₃/УФ-обработке воды Днепра в 2000 году обнаружен 2-бутеналь (рис. 2, а). Его концентрация в воде Днепра после О₃/УФ-обработки не превышала уровень, свойственный озонированной воде и соответствовала 0.02—0.2 ПДК для питьевой воды.

Для второй серии опытов, проведенных в июле 2001 года, воду из Днепра и Десны отбирали в районе водозаборов Днепровской и Деснянской водопроводных станций (ВС) Киева (табл. 1). При ее озонировании и О₃/УФ-обработке дозы озона варьировали от 2.0 до 12.1 мг/дм³ (0.1—0.8 мг О₃/мг ООУ) при продолжительности обработки от 2.5 до 13 мин. Максимальная доза озона, поглощаемая водой Днепра и Десны в этот период, при используемом режиме озонирования (скорости подачи О₃ 1.95 ± 0.05 мг/(дм³·мин)) составляла соответственно 21.9 и 16.8 мг/дм³.

В исходной воде Днепра в этот период обнаружены лишь формальдегид и ацетальдегид, при наименьшей среди изученных образцов природной воды суммарной концентрации карбонильных соединений (17.1 мкг/дм³). Концентрации формальдегида и ацетальдегида в озонированной воде Днепра (рис. 3, а) были несколько выше, чем в обозначенном диапазоне D_{О₃} в первой серии опытов, несмотря на меньшее содержание органических примесей (табл. 1).

Из определяемых карбонильных соединений (формальдегид, ацетальдегид, пропаналь и ацетон) концентрация формальдегида заметно (на 40—60 %) повышалась при О₃/УФ-обработке воды Днепра в 2001 году (рис. 3, а, б). Ее значения в обработанной озоном и О₃/УФ воде Днепра при указанных D_{О₃} соответствовали 1.2—2.6 ПДК. Концентрации пропанала и ацетона в озониро-

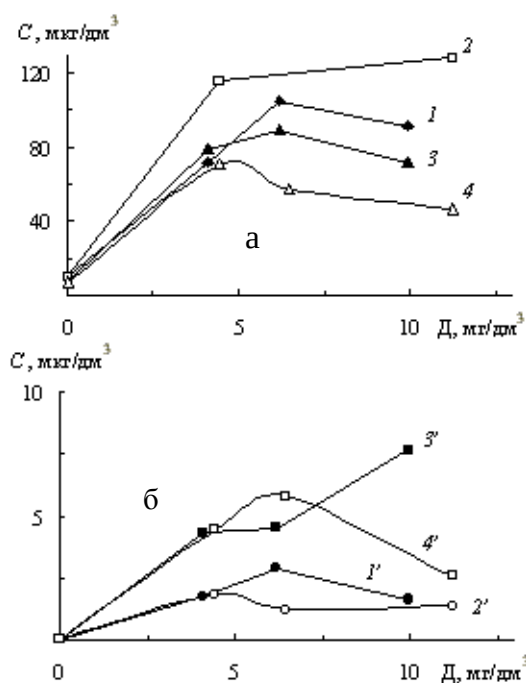


Рис. 3. Изменение концентрации формальдегида (1, 2), ацетальдегида (3, 4) (а), пропилового альдегида (1', 2') и ацетона (3', 4') (б) от дозы поглощенного озона при озонировании (1, 1', 3, 3') и O_3 /УФ обработке (2, 2', 4, 4') воды Днепра. Скорость подачи O_3 — 1.95 ± 0.05 мг/(дм³·мин).

ванной и обработанной O_3 /УФ воде Днепра в этот период (рис. 3, б) были существенно меньшими, чем в 2000 году.

В целом одновременное использование озона и УФ-излучения способствует росту концентрации карбонильных соединений в воде Днепра. Суммарная концентрация карбонильных соединений C_1 — C_3 на стадии ее обесцвечивания в 2000 году на ~20—30, а при более высоких дозах — на 40—50 % выше, чем при озонировании (рис. 4, а), хотя в более узком интервале D_{O_3} в 2001 году суммарные концентрации карбонильных соединений C_1 — C_3 при обоих способах обработки воды Днепра практически не отличались (рис. 4, б).

Влияние двухстадийного процесса окисления (озонирование на первой и O_3 /УФ-обработка — на второй стадии) на концентрацию карбонильных соединений в этой воде показано в табл. 2. При первом режиме УФ-облучение ($\tau=5.75$ мин) применяли сразу после обесцвечивания воды озонном ($\tau=5.0$ мин), при втором — продолжительность стадий озонирования и O_3 /УФ-обработки была увеличена в 1.5 раза.

Также, как и при окислении модельных рас-

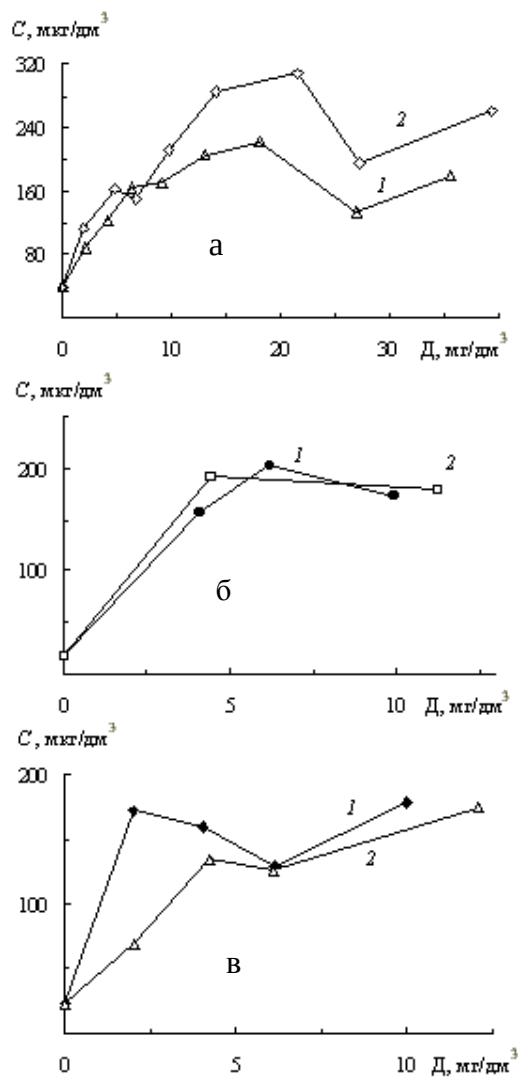


Рис. 4. Изменение суммарной концентрации карбонильных соединений C_1 — C_3 от дозы поглощенного озона при озонировании (1) и O_3 /УФ-обработке (2) воды Днепра в 2000 г. (а) и воды рек Днепра (б) и Десны (в) в 2001 г. Скорость подачи O_3 — 2.75 ± 0.05 (а) и 1.95 ± 0.05 мг/(дм³·мин) (б, в).

творов гуминовой кислоты [1], двухстадийная обработка природной воды заметно снижает суммарную концентрацию карбонильных соединений по сравнению с озонированием или O_3 /УФ-обработкой и, в первую очередь, концентрацию наиболее жестко нормируемого среди основных продуктов соединения — формальдегида (табл. 2). При первом режиме двухстадийной обработки ($\tau=10.75$ мин, $D_{O_3}=14.6$ мг/дм³) концентрация формальдегида и ацетальдегида снижалась более, чем в 2 раза по сравнению с одностадийной O_3 /УФ-обработкой, а концентрация ацетона — в 1.5 раза по

Т а б л и ц а 2

Влияние режимов УФ-облучения на концентрацию карбонильных соединений в воде Днепра (2000 г.)

Режим обра- ботки	τ	τ _{УФ}	D _{оз, 3} мг/дм ³	ΔХПК, %	Концентрация, мкг/дм ³					
	мин				Формаль- дегид	Ацет- альдегид	2-Буте- наль	Пропан- наль	Ацетон	Суммар- ная
O ₃	10.75	0.0	13.0	20	81.0	108.4	<0.1	0	16.3	205.7
O ₃ /УФ	10.75	10.75	14.1	31	163.5	107.0	30.3	9.1	5.6	315.5
O ₃ +O ₃ /УФ	10.75	5.75	14.6	29	73.9	45.1	<0.1	0	8.4	127.4
O ₃	15.75	0.0	18.2	26	119.4	93.7	6.3	4.5	4.4	228.3
O ₃ /УФ	15.75	15.75	21.6	37	176.0	119.5	29.7	6.1	5.4	336.7
O ₃ +O ₃ /УФ	15.75	8.25	20.1	34	121.7	122.2	63.3	3.3	4.6	315.1

сравнению с озонированием.

Степень очистки воды Днепра по ХПК при двухстадийной обработке всего на 2—3 % ниже, чем после непрерывной O₃/УФ-обработки, но на 8—9 % выше, чем после озонирования (табл. 2).

В исходной воде Десны обнаружены формальдегид, ацетальдегид, пропаналь и ацетон соответственно в концентрации 9.8, 6.0, 1.7 и 4.8 мкг/дм³, причем уровень содержания последнего значительно выше, чем в исследованных пробах воды Днепра.

Влияние совместного действия озона и УФ-излучения на образование индивидуальных карбонильных соединений и суммарное их содержание отличается для природных вод Днепра и Десны.

В отличие от воды Днепра, в процессе окислительной обработки воды Десны концентрация ацетальдегида заметно превышала концентрацию формальдегида (рис. 5, а).

В озонированной воде Десны концентрация формальдегида соответствовала 0.8—1.6 ПДК и при D_{O_3} 2.0 мг/дм³ (0.14 мг O₃/мг ООУ) достигала 1.2 ПДК, хотя обесцвечивание данной воды

озоном требовало меньших D_{O_3} (≤ 1.5 мг/дм³). Максимальные концентрации ацетальдегида и ацетона в озонированной воде Десны отмечены при D_{O_3} 2.0 и 4.1 мг/дм³ (рис. 5, а, б).

Сочетание озонирования с УФ-облучением воды Десны не сопровождалось заметным повышением концентрации как основных индивидуальных карбонильных продуктов окисления (рис. 5), так и их суммарной концентрации (рис. 4, в). Наиболее важным с практической точки зрения является существенное (в 1.9—2.6 раза) снижение концентрации этих соединений при D_{O_3} 2.0—4.2 мг/дм³ в процессе O₃/УФ-обработки воды Десны, по сравнению с озонированием (рис. 5, а, б). Следовательно, O₃/УФ-обработка воды указанного источника может быть рекомендована для снижения концентрации карбонильных соединений, наряду с уменьшением суммарной концентрации органических примесей [9].

Обобщение результатов исследований, выполненных на ряде промышленных ВС и пилотных установок в США, использующих различные источники воды и дозы озона, показало [7], что вы-

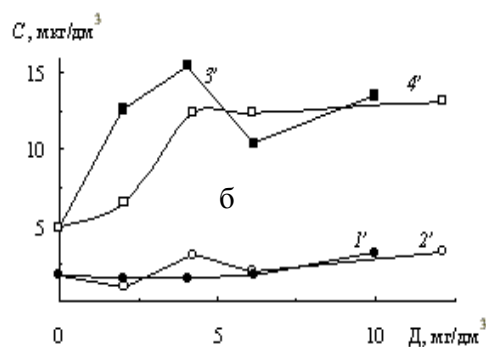
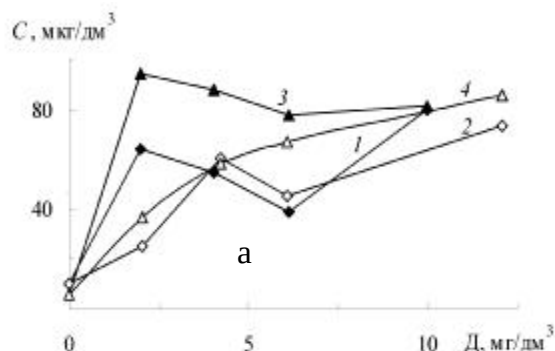


Рис. 5. Изменение концентрации формальдегида (1, 2), ацетальдегида (3, 4) (а), пропионового альдегида (1', 2') и ацетона (3', 4') (б) от дозы поглощенного озона при озонировании (1, 1', 3, 3') и O₃/УФ обработке (2, 2', 4, 4') воды Десны. Скорость подачи O₃ — 1.95 ± 0.05 мг/(дм³·мин).

Т а б л и ц а 3

Выход карбонильных соединений (в расчете на 1 мг ООУ и 1 мг/дм³ поглощенного О₃) **при озонировании и О₃/УФ-обработке природных вод Днепра и Десны**

Источник воды (период)	Режим обработки	D _{оз} /ООУ, мг/мг	C/ООУ ₀ , мкг/мг			C/D _{оз} , мкг/мг О ₃		
			Формальдегид	Ацетальдегид	Соединения C ₁ —C ₃ суммарно	Формальдегид	Ацетальдегид	Соединения C ₁ —C ₃ суммарно
Днепр (2000 г.)	—	0.0	0.4	1.4	1.8	0.0	0.0	0.0
		0.1	0.7	1.0	2.3	7.4	10.2	23.7
		0.2	2.8	0.8	4.0	14.0	4.1	19.8
		0.3	3.3	2.0	6.0	11.2	6.8	20.3
		0.6	3.4	3.7	7.9	5.6	6.1	12.9
	О ₃ /УФ	1.3	2.2	1.6	4.5	1.7	1.3	3.5
		0.1	1.4	1.8	3.5	14.4	18.7	37.1
		0.2	3.2	2.2	5.9	14.2	9.8	26.1
		0.3	3.3	1.5	5.3	10.6	4.9	16.7
		0.7	7.3	3.7	11.7	11.0	5.5	17.5
	О ₃ +О ₃ /УФ	1.3	3.4	4.0	7.4	2.6	3.1	5.8
		0.7	3.1	0.7	4.2	4.5	1.1	6.1
		—	0.0	0.6	1.0	0.0	0.0	0.0
		О ₃	0.2	3.4	4.0	7.8	15.0	34.0
Днепр (2001 г.)	О ₃	0.6	4.6	3.6	8.7	8.2	6.5	15.6
		0.2	5.9	3.6	9.8	23.6	14.3	39.4
		0.6	6.6	2.2	9.0	10.5	3.5	14.3
	О ₃ /УФ	0.2	5.9	3.6	9.8	23.6	14.3	39.4
		0.6	6.6	2.2	9.0	10.5	3.5	14.3
	—	0.0	0.7	0.4	1.5	0.0	0.0	0.0
		0.1	3.7	6.0	10.2	27.0	44.2	75.0
		0.3	3.1	5.5	9.3	11.1	20.1	33.8
		0.7	4.8	5.1	10.7	7.1	7.6	15.6
		О ₃ /УФ	0.1	1.0	3.2	7.5	15.0	23.0
Десна (2001 г.)	О ₃	0.3	3.5	3.6	7.6	12.0	12.4	26.4
		0.8	4.3	5.4	10.4	5.3	6.6	12.6

ходы формальдегида и четырех основных альдегидов (формальдегид, ацетальдегид, глиоксаль, метилглиоксаль) суммарно при озонировании природных вод изменялись в диапазоне соответственно 1.1—13.0 и 4.9—30.0 мкг в расчете на один миллиграмм ООУ. Среднестатистический выход равнялся приблизительно 12 мкг четырех основных альдегидов суммарно, включая 5 мкг формальдегида.

Максимальные выходы формальдегида, ацетальдегида, ацетона и карбонильных соединений C₁—C₃ суммарно (соответственно 7.9, 6.0, 0.9, 12.7 мкг на один мг ООУ) при озонировании и О₃/УФ-обработке воды Днепра и Десны (табл. 3) находятся в приведенном диапазоне значений, характерном для питьевой воды [7]. В диапазоне D_{оз} 2—12 мг/дм³ (0.1—0.8 мг О₃/мг ООУ) выходы формальдегида, ацетальдегида и суммарный выход карбонильных соединений C₁—C₃ на один

миллиграмм ООУ при озонировании и О₃/УФ-обработке воды Днепра (соответственно 1—7, 1—4 и 2—12 мкг) и Десны (соответственно 1—5, 2—6 и 3—11 мкг) практически не превышают среднестатистические выходы формальдегида и четырех основных альдегидов суммарно при подготовке питьевой воды из других источников [7]. Выход ацетона приблизительно на порядок ниже — 0.1—0.7 мкг/мг ООУ.

Выход основных карбонильных продуктов озонирования и О₃/УФ-обработки воды Днепра и Десны в расчете на 1 мг/дм³ поглощенного озона (табл. 3), как правило, ближе к верхней границе диапазона значений, характерного для питьевой воды (1.2—18.0 и 6—42 мкг/мг О₃ соответственно для формальдегида и четырех основных альдегидов суммарно) [7]. Однако следует обратить внимание на тот факт, что значения этого параметра при наименьших D_{оз} (2—4 мг/дм³) ча-

сто были в 1.5—2.5 раза выше, чем при более высоких (табл. 3). Указанные различия отчетливо проявились для ацетальдегида и суммарной концентрации карбонильных соединений $C_1—C_3$ при O_3 /УФ-обработке воды Днепра в июне 2000 г., а также для всех основных карбонильных соединений — при обоих режимах окислительной обработки воды Днепра и озонирования воды Десны в июле 2001 года (табл. 3).

Анализ полученных данных позволяет предположить, что источниками карбонильных соединений в природной воде являются органические примеси различной структуры. Интенсивное образование альдегидов при низких D_{O_3} связано, вероятно, с разложением легкоокисляемых соединений, содержащихся в природной воде. К таким примесям следует отнести амины, непредельные карбоновые кислоты, аминокислоты, а также природные полифенольные соединения (флавоны, флавонолы, флавоноиды, антоцианы и др.). Появление пропаналя и 2-бутенала при озонировании изученных вод может быть вызвано присутствием непредельных соединений, например, высших карбоновых кислот ($C_{16}—C_{18}$), содержащих 2–3 двойные связи. При более высоких D_{O_3} образование альдегидов связано с глубокой деструкцией гуминовых и фульвокислот. Из-за близкой их природы диапазон выхода альдегидов в расчете на 1 мг поглощенного O_3 , полученный для различных источников, значительно сужается.

В образцах природной воды, используемых в данном исследовании, доля легкоокисляемых соединений составляла примерно половину (ПО/ХПК ~0.5) (табл. 1). При озонировании воды Днепра такого качества (ПО/ХПК ~0.6) концентрация формальдегида существенно повышалась при $D_{O_3} > 3.5$ мг/дм³, а концентрация ацетальдегида при $D_{O_3} > 5$ мг/дм³ превышала ПДК даже в холодное время года ($T < 10$ °С) [2]. В то же время при озонировании воды Днепра в летнее время ($T \sim 20$ °С), характеризующейся высокой цветностью (86 град) и ХПК (47 мг О/дм³), но низкой долей легкоокисляемых соединений (ПО/ХПК ~0.1), концентрации формальдегида и ацетальдегида не превышали ПДК при D_{O_3} 8.1 мг/дм³ [2]. Более того, при озонировании этой воды дозами O_3 1—3 мг/дм³ концентрации альдегидов были близки к фоновым значениям, свойственным природной воде.

Таким образом, методом ГХ/МС при озонировании и O_3 /УФ-обработке природных вод Днепра и Десны идентифицировано 9 альдегидов и 6 кетонов. Показано, что УФ-облучение не влияет на качественный состав основных продуктов озон-

нолиза органических примесей исследуемых вод.

Основными карбонильными соединениями при обработке вод Днепра и Десны озоном и O_3 /УФ являются формальдегид, ацетальдегид, ацетон. Их концентрации зависят от дозы поглощенного O_3 , режима УФ-облучения и качественного состава органических примесей природных вод.

Влияние совместного действия озона и УФ-излучения на образование индивидуальных карбонильных соединений и суммарное их содержание отличается для вод Днепра и Десны. Концентрации формальдегида и суммарная альдегидов и кетонов при O_3 /УФ-обработке воды Днепра увеличиваются соответственно в 1.3—2.0 и 1.3—1.5 раза. O_3 /УФ-обработка воды Десны продуцирует меньшие концентрации альдегидов и кетонов по сравнению с озонированием.

Среди идентифицированных альдегидов и кетонов лишь концентрация формальдегида превышает ПДК в 1.2—3.4 раза. Уровни концентрации других карбонильных соединений (ацетальдегид, пропаналь, 2-бутеналь, ацетон) колеблются в пределах от <0.01 до 0.7 ПДК.

Выходы альдегидов в расчете на один мг ООУ или 1 мг/дм³ поглощенного озона в воде изученных нами источников и используемых в других странах согласуются удовлетворительно. Однако значительно более высокое, чем в зарубежных водоисточниках, содержание органических примесей в природных водах Днепра и Десны (13—20 мг/дм³ ООУ летом) обуславливает высокие концентрации карбонильных соединений (соответственно 150—300 и 130—180 мкг/дм³) при их озонировании или O_3 /УФ-обработке. Получить безопасную питьевую воду за счет снижения дозы озона в процессе окислительной обработки воды такого качества не всегда возможно, поскольку самый высокий выход основных карбонильных соединений в расчете на 1 мг/дм³ поглощенного O_3 наблюдается при наименьших D_{O_3} (2—4 мг/дм³). Для повышения биологической стабильности питьевой воды озонирование и O_3 /УФ-обработку исследуемых вод необходимо сочетать с фильтрованием через биологически активный угольный фильтр, хотя бы в период максимального содержания органических примесей.

O_3 /УФ-обработка с непрерывным режимом УФ-облучения на стадии обесцвечивания воды Днепра нежелательна, поскольку увеличивает выход альдегидов по сравнению с озонированием. Целесообразнее использовать двухстадийный процесс — озонирование с последующей O_3 /УФ-обработкой, способствующий снижению суммарной

концентрации карбонильных соединений и формальдегида в частности.

РЕЗЮМЕ. Методом хромато-мас-спектрометрії при обробці води Дніпра і Десни озonom, а також озonom спільно з УФ-випромінюванням (O_3 /УФ) ідентифіковані формальдегід, ацетальдегід, пропаналь, акролеїн, 2-метилпропаналь, бутаналь, 2-бутеналь (кротоновий альдегід), 3-метилбутаналь, пентаналь, ацетон, 2-бутанон, 3-метил-2-бутанон, 3-пентанон, 2-пентанон і 2-гексанон. Проаналізовано зміну концентрації формальдегіду, ацетальдегіду, пропаналу, 2-бутеналу та ацетону в залежності від дози поглиненого озону і режиму УФ-опромінювання. Показано, що O_3 /УФ-обробка підвищує концентрацію альдегідів у дніпровській воді і знижує — у деснянській. Основну проблему для вивчених джерел водопостачання створює формальдегід, оскільки його максимальні концентрації в 1.4—3.4 рази перевищують гранично допустиму. Зниженню концентрації карбонільних сполук у дніпровській воді сприяє двостадійний процес окиснення (послідовно озonom та O_3 /УФ).

SUMMARY. Following carbonyl compounds have been identified in the course of oxidative treatment of natural waters from Dnieper and Desna rivers by chromat-mass-spectrometry: formaldehyde, acetaldehyde, propanal, acrolein, 2-methylpropanal, butanal, crotonic aldehyde, 3-methylbutyraldehyde, pentanal, acetone, 2-butanone, 3-methyl-2-butanone, 3-pentanone, 2-pentanone, and 2-hexanone. Concentration changes of formaldehyde, acetaldehyde, propanal, 2-butenal and acetone have been studied depending on dose of ozone absorbed and UV irradiation mode. Simultaneous application of O_3 and UV irradiation may both enhance formation of aldehydes (Dnieper) and diminish their concentration (Desna) in comparison with

ozonation. Major problem for the waters studied is posed by formaldehyde, because its maximum concentrations exceed maximum permissible concentration by factor of 1.4—3.4. Concentration of carbonyl compounds in water from Dnieper may be reduced substantially using two-stage process — water ozonation followed by O_3 /UV treatment.

1. Миллюкин М.В., Вакуленко В.Ф., Гончарук В.В. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 12. -С. 102—107.
2. Миллюкин М.В., Гончарук В.В., Вакуленко В.Ф. // Химия и технол. воды. -1999. -21, № 3. -С. 245—258.
3. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. -М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002.
4. СанПиН № 4830-88. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. -М.: Минздрав СССР, 1988.
5. Richardson S.D., Thruston A.D., Caughran T.V. // Environ. Sci. Technol. -1999. -33, № 19. -P. 3368—3377.
6. Glaze W.H., Koga M., Cancilla D. // Ibid. -1989. -23, № 7. -P. 838—847.
7. Weinberg H.S., Glaze W.H., Krasner S.W., Scrimanti M.J. // J. Amer. Water Works Assoc. -1993. -85, № 5. -P. 72—85.
8. Miltner R.Y., Shukairy H.T., Summers R.S. // Ibid. -1992. -84, № 11. -P. 53—62.
9. Гончарук В.В., Вакуленко В.Ф., Сова А.Н., Олейник Л.М. // Химия и технол. воды. -2004. -26, № 1. -С. 34—49.
10. Миллюкин М.В., Гогоман И.В. // Там же. -1998. -20, № 6. -С. 569—584.
11. Миллюкин М.В., Гогоман И.В. // Там же. -1999. -21, № 1. -С. 23—29.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 01.08.2005

УДК 543.422

К.С. Луговой, А.С. Алемасова

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ НА МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА И КАДМИЯ В ПОЧВАХ

Предложены химические модификаторы для прямого атомно-абсорбционного определения свинца и кадмия непосредственно в твердых пробах почвы и обсужден механизм их действия. Разработана ускоренная и точная прямая атомно-абсорбционная методика определения свинца и кадмия в почвах на фоновом уровне. Время определения составляет 15 мин, величина относительного стандартного отклонения (S_r) не превышает 0.1.

Прямое атомно-абсорбционное определение фоновых количеств свинца и кадмия в твердых

пробах почв, горных пород, геологических объектов с применением различных типов атомиза-

© К.С. Луговой, А.С. Алемасова, 2007

торов и техники анализа твердых образцов (Solid sampling technique — SoS) описано в литературе [1]. При использовании атомизатора печь–пламя одним из источников систематической погрешности является градуировка прибора. Различие в кинетике атомизации анализируемых проб и стандартных растворов требует обязательного наличия стандартных образцов. Следует учитывать также такие источники погрешности, как неполная атомизация соединений определяемого элемента и неселективное поглощение, искажающее аналитический сигнал. Кроме этого, малая представительность образца, участвующего в формировании аналитического сигнала, ведет к ухудшению воспроизводимости результатов измерений.

Цель данной работы — исследование химических модификаторов для устранения матричных помех и улучшения метрологических характеристик прямого атомно-абсорбционного метода определения свинца и кадмия в почвах с атомизатором печь–пламя.

Исследования проводили на спектрофотометре Сатурн-3 с дейтериевым корректором фона и серийным атомизатором печь–пламя. Интегральную интенсивность сигналов регистрировали с помощью модуля связи, сопряженного с персональным компьютером. Отбор и предварительную подготовку проб почв проводили согласно [2]. Для воспроизводимого дозирования почвы на графитовый стержень атомизатора был разработан и запатентован ручной дозатор [3]. Относительное стандартное отклонение (S_r) дозирования 4 мг пробы составляет соответственно 0.029 для почвы и 0.021 для поваренной соли. После дозирования пробы на графитовый стержень атомизатора следовала сушка при 105 °С в течение 10 с. Затем под стержень подводили горелку с пламенем ацетилен–воздух (стехиометрическое пламя) и нагревали его до температуры 1400 °С (Cd) и 1600 °С (Pb) в течение 5 с, одновременно измеряя интегральную абсорбционность (A) свинца и кадмия. При определении в почвах относительно высоких концентраций свинца и кадмия, для которых значение A превышает 0.4 единицы абсорбционности, использовали перемешивание и гомогенизацию пробы с инертным разбавителем. Лучшим разбавителем оказался NH_4Cl . Применение графита спектральной чистоты ведет к невозможным результатам.

Для повышения представительности образца, участвующего в формировании сигнала, используют предварительную гомогенизацию образцов. Нами исследовано влияние степени дисперсности

пробы почвы на величину аналитического сигнала свинца и кадмия и на сходимость результатов измерений. Рассеиванием пробы почвы на металлических ситах были получены фракции почвы с различным размером частиц. Предварительно пламенным атомно-абсорбционным методом после кислотного вскрытия этих фракций смесями кислот по методике [4] было установлено, что массовая доля свинца и кадмия в них одинакова в пределах погрешности. Данные по влиянию размера частиц почвы на величину аналитического сигнала A и воспроизводимости результатов S_r на примере определения кадмия представлены на рис. 1. С уменьшением размера частиц почвы, как видно из рисунка, аналитический сигнал кадмия возрастает, что, очевидно, связано с увеличением скорости испарения кадмия из более мелких частиц. При этом сходимость результатов измерений улучшается — для фракции почвы с размером частиц менее 0.1 мм величина S_r не превышает 0.1. Однако при размере частиц менее 0.1 мм происходит их слипание, что осложняет дозирование. Следует подчеркнуть, что в нашем случае методика пробоподготовки ничем не отличается от таковой в стандартных методиках определения тя-

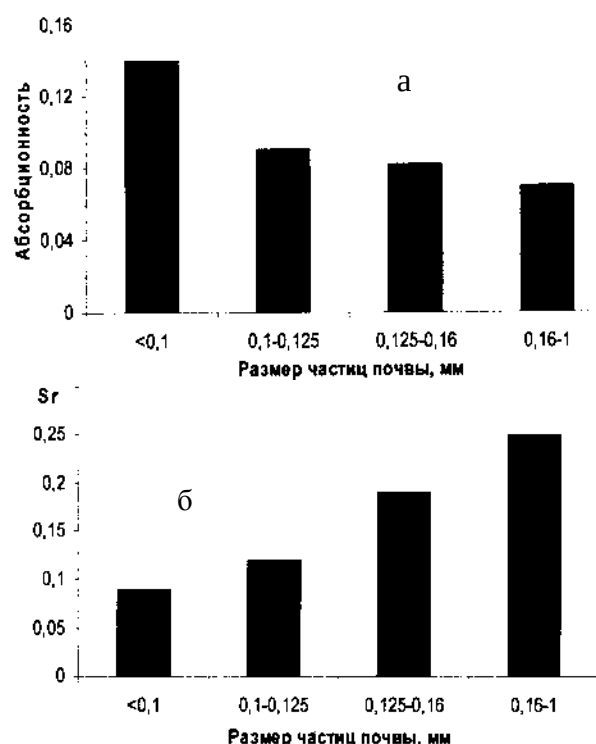


Рис. 1. Влияние размера частиц почвы на величину аналитического сигнала кадмия (а) и сходимость результатов измерений (б).

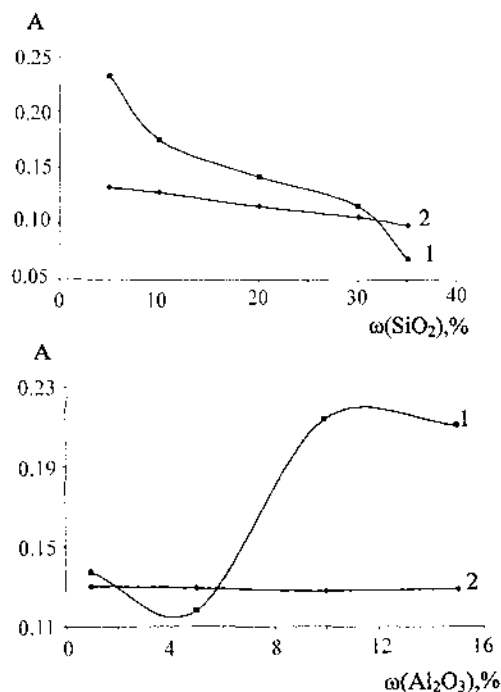


Рис. 2. Влияние основных матричных компонентов SiO_2 (а) и Al_2O_3 (б) на величину аналитического сигнала кадмия (1) и свинца (2).

железных металлов в почвах, где также предусмотрены стадии сушки, измельчения и просеивания проб почв.

Второй не менее важной проблемой, определяющей точность прямого атомно-абсорбционного анализа твердых проб, является неполнота массопереноса (извлечения) микроколичеств определяемых элементов из анализируемых образцов в зону формирования аналитического сигнала в результате образования расплавов, спеков, твердых растворов, интерметаллических соединений. Известно, что образование свободных атомов кадмия и свинца в атомизаторе печь–пламя происходит вследствие диссоциации их монооксидов [5]. Поскольку степень диссоциации PbO и CdO в стехиометрическом пламени ацетилен–воздух близка к 100 %, процессом, лимитирующим сходимость результатов, является полнота испарения матрицы.

Учитывая средний элементный состав различных почв, можно было ожидать, что основные матричные помехи будут оказывать кремний и алюминий. Нами исследовано влияние массовой доли SiO_2 и Al_2O_3 в искусственных смесях с инертным разбавителем NH_4Cl на величину аналитического сигнала свинца и кадмия. Из рис. 2 видно, что

степень матричных влияний зависит как от химической природы матрицы, так и от природы определяемого элемента. Процесс образования свободных атомов свинца менее подвержен влиянию матричных компонентов (кривые 2 на рис. 2), хотя и для SiO_2 , и для Al_2O_3 наблюдается отчетливое депрессирующее влияние. Оксид кремния также значительно подавляет сигнал кадмия. В то же время характер влияния оксида алюминия более сложный, и при значительных его количествах преобладает неселективное поглощение молекулярных соединений алюминия (вероятно, галогенидов), обусловленное термостойкостью и летучестью этих соединений. Учитывая это, для улучшения сходимости результатов и снижения предела обнаружения свинца и кадмия в почвах нами были предложены химические модификаторы CaCO_3 и KHF_2 , которые использовались в виде водной суспензии 10 мг/мл (CaCO_3) и водного раствора 10 мг/мл (KHF_2). Модификаторы дозировали в атомизатор двумя способами: снизу, то есть вначале на графитовый стержень помещали 20 мкл суспензии CaCO_3 , которую предварительно интенсивно встряхивали, или раствора KHF_2 , высушивали, а затем сверху дозировали образец почвы массой 4 мг. И сверху, то есть сначала на стержень дозировали почву, сверху на нее наносили 20 мкл суспензии CaCO_3 или раствора KHF_2 и проводили сушку и атомизацию. Полученные данные представлены в табл. 1, из которой видно, что в случае KHF_2 очередность дозирования модификатора и пробы не влияет на результаты. В то же время для CaCO_3 предварительное дозирование модификатора на графитовый стержень перед пробой более эффективно.

При этом оба модификатора способствуют не

Т а б л и ц а 1

Влияние способа дозирования модификаторов в атомизатор печь–пламя на величину среднего аналитического сигнала ($\bar{A}$) Cd и Pb и сходимость результатов измерений S_r ($n=5$, $P=0.95$)

Модификатор	Способ дозирования	$\bar{A}$		S_r	
		Cd	Pb	Cd	Pb
—	—	0.244	0.294	0.13	0.15
CaCO_3	Сверху	0.246	0.300	0.14	0.14
	Снизу	0.301	0.320	0.070	0.10
KHF_2	Сверху	0.284	0.316	0.050	0.091
	Снизу	0.285	0.315	0.050	0.092

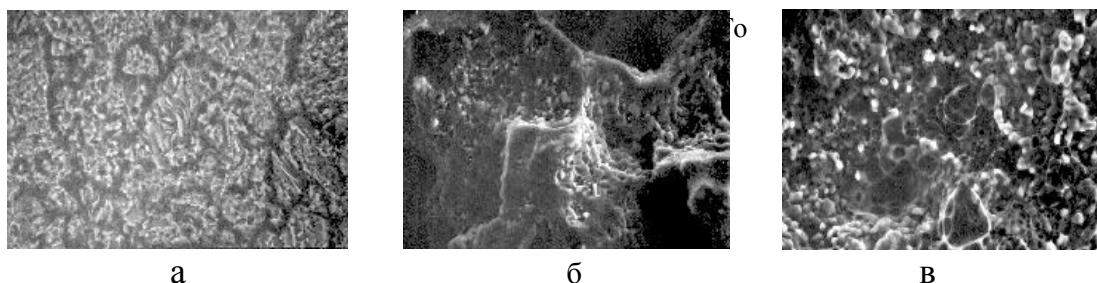
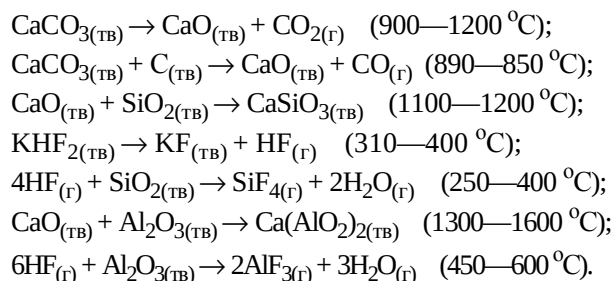


Рис. 3. Поверхность графитового стержня после атомизации пробы почвы без модификаторов (а), в присутствии KHF_2 (б) и CaCO_3 (в) ($\times 600$).

только увеличению сигнала, но и улучшению показателя сходимости. Механизм действия предложенных модификаторов, по-видимому, можно объяснить протеканием термохимических процессов, представленных ниже:



Все эти процессы происходят в температурном диапазоне, который существует в атомизаторе печь–пламя на различных стадиях [6]. Протекание этих процессов ведет к разрыхлению частиц почвы газообразными продуктами пиролиза модификаторов CO_2 и HF , способствует отгонке основных матричных компонентов в виде SiF_4 и AlF_3 и предотвращает окклюзию соединений определяемых элементов матрицами SiO_2 и Al_2O_3 в результате химического разделения матрицы и аналита в конденсированной фазе.

Для подтверждения предложенного механизма действия модификаторов нами исследована морфология поверхности графитового стержня методом сканирующей электронной микроскопии с системой рентгеноспектрального анализа. Графитовые стержни после четырех полных атомизационных циклов облучали потоком электронов и измеряли интенсивность характеристического рентгеновского излучения элементов. Полученные спектры свидетельствуют о том, что без применения модификаторов на стержне по завершении атомизации наблюдается повышенная интенсивность линий атомов пробы Mg , Al , K , Si . Это видно, если сравнить величину пиков соответствующих элементов с величиной пиков, например, титана.

есть модификаторы действительно способствуют более полному испарению твердой пробы.

В присутствии модификатора изменяется состояние поверхности графитового стержня. На рис. 3 представлены фотографии поверхности графитового стержня после четырех циклов атомизации пробы почвы в присутствии модификаторов и без них, снятые в отраженных электронах при 600-кратном увеличении. Видно, что применение химических модификаторов влияет на характер распределения сухого остатка по поверхности графитового стержня. Без применения модификаторов атомы, которые тяжелее углерода, распределены по поверхности графитового стержня равномерно и их остается больше. В случае применения предложенных химических модификаторов поверхность стержня значительно чище, на ней наблюдаются небольшие скопления — остатки пробы. В случае пробы без модификатора сухой остаток заполняет поры графита, в то время как в присутствии модификаторов он находится преимущественно на ребрах неровностей графита. Термодинамическое моделирование термохимических процессов в исследуемой системе при эффективных температурах нагрева $1400\text{ }^\circ\text{C}$ для кадмия и $1600\text{ }^\circ\text{C}$ для свинца, выполненное нами с помощью программного комплекса Астра-4, подтверждает воз-

Т а б л и ц а 2

Результаты определения массовой доли свинца и кадмия в почве ($n=4$; $P=0.95$)

Элемент	Атомизатор печь–пламя, модификатор CaCO_3		После кислотного вскрытия по методике [4]	
	$\bar{c} \pm \delta$, мг/кг	S_r	$\bar{c} \pm \delta$, мг/кг	S_r
Свинец	120 ± 13	0.063	93 ± 27	0.18
Кадмий	1.6 ± 0.3	0.091	1.6 ± 0.6	0.29

возможность химического взаимодействия основных матричных компонентов с модификаторами. Так, без модификаторов кремний в данной системе в основном переходит в конденсированный карбид SiC, температура кипения которого равна 2830 °C, в то время как в присутствии CaCO₃ кремний в основном образует CaSiO₃ ($t_{пл}=1540\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Все полученные нами данные использованы при разработке прямой ускоренной методики определения свинца и кадмия в почве. Определение выполняли методом добавок. В качестве модификатора использовали CaCO₃. Результаты проверки правильности методики представлены в табл. 2. Сравнение дисперсий по *F*-критерию и сравнение средних по *t*-критерию свидетельствует о том, что результаты определения двумя методами удовлетворительно согласуются, а разница между ними статистически незначима. Относительное стандартное отклонение определения свинца и кадмия в атомизаторе печь–пламя меньше, чем при атомно-абсорбционном определении в пламени после кислотного вскрытия. Время определения не превышает 15 мин. Значение предела обнаружения, определенное по 3σ-критерию, составляет соответственно (в мг/кг): для Pb — 1, Cd — 0.1, что ниже значения ПДК этих элементов в почве в 30 раз [7, 8].

Таким образом, применение предложенных модификаторов позволило улучшить сходимость и правильность прямого атомно-абсорбционного анализа твердых образцов почв в атомизаторе печь–пламя.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано хімічні модифікатори для прямого атомно-абсорбційного визначення Pb та

Cd безпосередньо в твердих пробах ґрунту та обговорено механізм їх дії. Розроблено прискорену і точну пряму атомно-абсорбційну методику визначення Pb та Cd у ґрунтах на фоновому рівні. Час визначення складає 15 хв, величина S_r не перевищує 0.1.

SUMMARY. The chemical modifiers for direct atomic absorption determination of Pb and Cd in solid samples of soil were proposed and the mechanism of their action was discussed. The express and precision direct atomic absorption technique of Pb and Cd determination in soils at background level was developed. Time of analysis is 15 minutes, S_r magnitude is less than 0.1.

1. Блинова Э.С., Гузеева И.Д., Мискарьянц В.Г. // Заводск. лаборатория. -1988. -54, № 8. -С. 27—39.
2. ГОСТ 17.4.4.02-84. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического и гельминтологического анализа. -М.: Изд-во стандартов, 1985.
3. Пат. 8147 України, МКИ G01 F11/24 -Опубл. 15.07.2005, бюл. № 7. -С. 5—115.
4. Обухов А.И., Плеханова И.О. Атомно-абсорбционный анализ в почвенно-биологических исследованиях. -М.: Изд-во МГУ, 1991.
5. Буктит М.Ш. Дис. ... канд. хим. наук. -Одесса, 1994.
6. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. -М.: Химия, 2000.
7. Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. -СПб.: Профессионал, Мир и семья, 2003.
8. Тимофеев М.М., Александров С.Н., Черепов В.А. и др. Загрязнение тяжелыми металлами Донецкой области, их судьба в почве, растениях, животных, механизмы действия в биологических объектах. -Донецк: Донецкий инс-т агропромышленного производства, 1996.

УДК 547.759.3 + 547.873

А.И. Васькевич, А.В. Туров, В.И. Станинец

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-АЛЛИЛ- И 3-ЦИННАМИЛТИО-1,2,4-ТРИАЗИНО[5,6-*b*]ИНДОЛОВ С АРИЛСУЛЬФЕНИЛХЛОРИДАМИ

3-Аллилтио-1,2,4-триазино[5,6-*b*]индол под действием *n*-толил- и фенилсульфенилхлоридов в нитрометане в присутствии перхлората лития подвергается внутримолекулярной циклизации с образованием 1-арилтиометил-1,2-дигидротиазоло[2',3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-*b*]индолов. В случае 4-нитрофенилсульфенилхлорида циклизация 3-аллилтио-1,2,4-триазино[5,6-*b*]индола проходит по двум направлениям, с образованием продуктов ангулярного и линейного строения — 1-(4-нитрофенилтиометил)-1,2-дигидротиазоло[2',3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-*b*]индола и 3-(4-нитрофенилтиометил)-2,3-дигидротиазоло[3',2':2,3][1,2,4]триазино[5,6-*b*]индола. Взаимодействие 3-циннамилтио-1,2,4-триазино[5,6-*b*]индола с ArSCl в среде хлороформа приводит к 1-фенил-2-арилтио-1,2,3-тригидротиазино[2',3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-*b*]индолам.

Для получения функционально замещенных гетероциклических систем в последнее время применяются реакции внутримолекулярной циклизации олефинов [1]. Как реагенты в этих реакциях могут быть использованы сульфенилхлориды. Так как RSCl относят к слабым электрофилам, то в малополярных средах происходит простое присоединение этих реагентов к кратной связи, через промежуточное образование интермедиатов с низкой степенью разделения зарядов — тесной ионной пары или сульфурана. Увеличение ионизирующей способности среды (использование высокополярных растворителей, добавок сильных электролитов) способствует возрастанию эффективной электрофильности RSCl, что в свою очередь приводит к увеличению полярности интермедиата — образуются разделенная ионная пара или эписульфониевый ион, которые ответственны за реализацию неаддитивного направления реакции (перегруппировок, циклизации, участия внешнего нуклеофила).

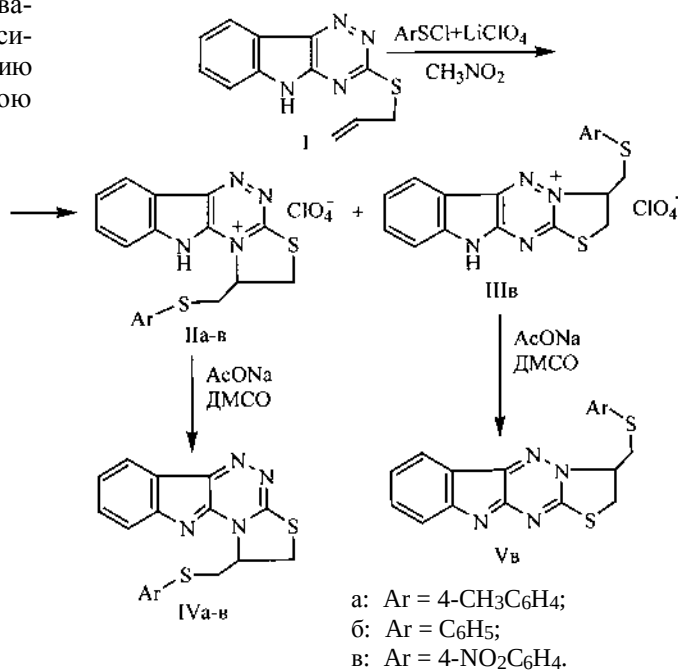
В последних работах мы сообщали об образовании новых производных тиазино- и тригидротиазинопиримидинов при взаимодействии алкенилтиопиримидинов с гетарил- и арилсульфенилхлоридами [2, 3].

В настоящей работе предпринята попытка использовать реакцию ArSCl (4-CH₃C₆H₄-SCl, C₆H₅SCl, 4-NO₂-C₆H₄SCl) с 3-алкенилтио-1,2,4-триазино[5,6-*b*]индолами для получения конденсированных производных 1,2,4-триазино[5,6-*b*]индолов.

Реакцией 3-аллилтио-*as*-триазиноиндола

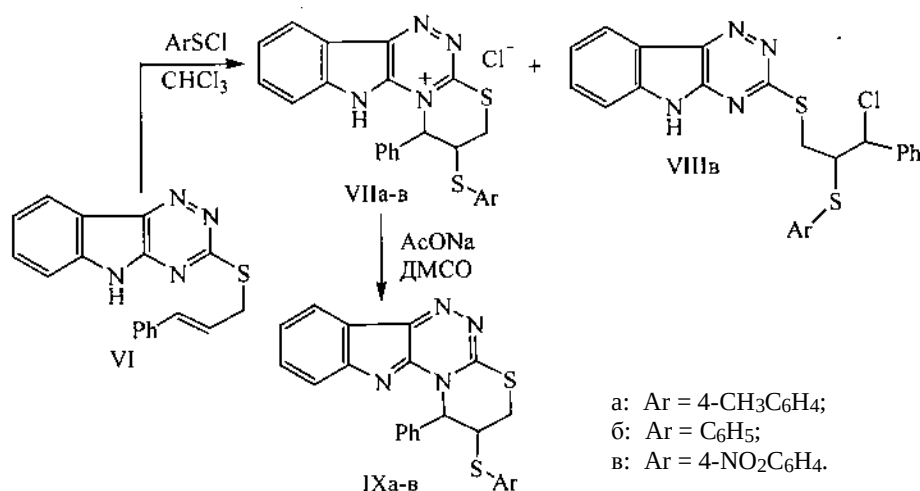
(I) с ArSCl в условиях "допинг-присоединения" [4—6] (нитрометан как растворитель и добавка перхлората лития) получены тиазолино-триазиноиндолы (II а–в). При использовании 4-NO₂C₆H₄-SCl, кроме ангулярного соединения II в, выделен также продукт циклизации линейного строения (III в). Перхлораты соединений II а–в, III в действием ацетата натрия превращены в основания (IV а–в, V в) (схема).

3-Циннамилтиотриазиноиндол (VI) вступает в реакцию гетероциклизации с арилсульфенил-



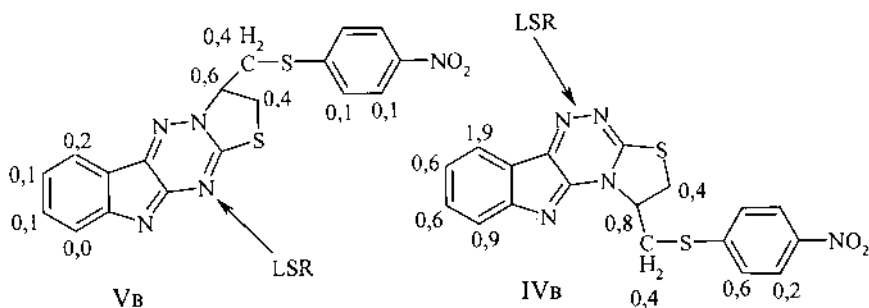
хлоридами в хлороформе. В этом случае арилсульфенилциклизация протекает с образованием шестизленного гетероцикла и приводит к тиазино-триазиноиндолам ангулярного строения. Снижение селективности процесса наблюдается при использовании *n*-нитрофенилсульфенилхлорида. Кроме тиазинотриазиноиндола (VII в), выделе-о 18 % продукта присоединения (VIII в).

Как и в предыдущем случае, обработкой солеобразных продуктов гетероциклизации (VII а-в) ацетатом натрия получены основания (IX а-в):



Для установления строения продуктов использовались данные ЯМР ^1H , УФ- и ИК-спектроскопий.

Определение направления циклизации в изомерных соединениях IV в и V в методами ЯЭО или гетероядерной корреляционной спектроскопии оказалось невозможным, поэтому с этой целью мы использовали лантаноидный сдвигающий реагент (ЛСР) $\text{Eu}(\text{ФОД})_3$. Ниже приведены найденные величины удельных лантаноидных индуцированных сдвигов (ЛИС) для протонов изомерных соединений:



Известно, что координация ЛСР с гетероцическими соединениями, содержащими атом

азота пиридинового типа, происходит достаточно эффективно, однако она в значительной степени зависит от наличия пространственных помех вблизи центра координации. Если сравнить структурные формулы изомеров IV в и V в, то видно, что в молекуле соединения IV в в триазиновом цикле имеется два соседних атома азота, достаточно доступных для координации с ЛСР. Напротив, в молекуле V в по обе стороны от атомов азота пиридинового типа имеются заместители, которые могут воспрепятствовать координации с

ЛСР. Таким образом, для молекулы IV в следует ожидать более эффективной координации и, соответственно, больших величин ЛИС. Именно это мы и наблюдаем в эксперименте. Сильнее всего в присутствии ЛСР смещается сигнал одного из ароматических протонов, ближайшего к координационному центру молекулы.

Для определения направления циклизации в других продуктах использовали данные УФ- и ИК-

спектроскопии. В УФ-спектрах ангулярного соединения IV в максимум поглощения наблюдается в области 280 нм, а для линейного тиазинотриазиноиндола III в — при 263 нм. Для продукта IV б максимум поглощения проявился при 281 нм, что доказывает его ангулярное строение.

В ИК-спектре для линейного продукта V в характерно наличие полос поглощения в диапазоне $1585\text{--}1575\text{ см}^{-1}$ и при 1190 см^{-1} , тогда как для ангулярных соединений IV а-в и IX а-в — при $1550\text{--}1510$ и 1200 см^{-1} .

ИК-спектры записаны на приборе UR-20 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H сняты на спектрометре Varian VXR-300 (300 МГц) в $\text{DMSO-}d_6$ с внутренним стандартом TMS и Mercury-400 (400 МГц), для веществ IV в, V в — в CDCl_3 . Для колоночной хроматографии использовали силикагель L 40/100.

Синтез 3-аллилтио-1,2,4-триазино[5,6-*b*]индола (I) опи-

сан в работе [7].

Взаимодействие соединения I с ArS-Cl в нит-

рометане с добавкой перхлората лития. К суспензии 0.24 г (1 ммоль) вещества I в 10 мл нитрометана при 15—20 °С и перемешивании прибавляли раствор 0.11 г (1 ммоль) LiClO₄ в 10 мл нитрометана, прикапывали раствор 1.1 ммоль AgSCl в 10 мл нитрометана. Смесь перемешивали 5—6 ч и оставляли на 12 ч. Отфильтровывали LiCl, фильтрат упаривали в вакууме, остаток растирали в эфире. Выпавший осадок фильтровали (перхлораты II а, б), промывали эфиром. При использовании 4-NO₂C₆H₄SCl перхлорат II в выпадал из реакционной смеси. Осадок II в фильтровали, промывали эфиром. Фильтрат упаривали, остаток растирали в эфире и отфильтровывали (перхлорат III в).

Перхлорат 1-(4-толилтиометил)-1,2-дигидротиазоло[2',3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-б]индола (II а). Выход 0.32 г (69 %), т.пл. 120—122 °С (метанол). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1610; 1580; 1220; 1110 (ClO₄⁻). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.68 с (3H, CH₃); 3.60–3.67 м (1H, CH); 3.91–4.01 м (2H, CH₂); 4.17–4.25 м (1H, CH); 5.64–5.72 м (1H, CH); 6.71 д (2H, аром., $J=8.1$ Гц); 7.19 д (2H, аром., $J=8.1$ Гц); 7.63 т (1H, аром., $J=7.8$ Гц); 7.72 д (1H, аром., $J=8.4$ Гц); 7.91 т (1H, аром., $J=7.2$ Гц); 8.14 д (1H, аром., $J=7.8$ Гц).

Найдено, %: С 49.02; Н 3.54; Cl 7.53; N 12.02; S 13.58. C₁₉H₁₇ClN₄O₄S₂. Вычислено, %: С 49.08; Н 3.69; Cl 7.63; N 12.05; S 13.79.

Перхлорат 1-фенилтиометил-1,2-дигидротиазоло[2',3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-б]индола (II б). Выход 0.28 г (62 %), т.пл. 232—234 °С (метанол). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1615; 1585; 1435; 1340; 1220; 1100. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.72–3.78 м (1H, CH); 3.89–3.95 м (2H, CH₂); 4.19–4.26 м (1H, CH); 5.57–5.66 м (1H, CH); 6.89 т (1H, аром., $J=7.5$ Гц); 7.09 т (1H, аром., $J=7.8$ Гц); 7.39 д (2H, аром., $J=7.8$ Гц); 7.62 т (1H, аром., $J=7.5$ Гц); 7.73 д (1H, аром., $J=7.8$ Гц); 7.92 т (1H, аром., $J=7.5$ Гц); 8.23 д (1H, аром., $J=8.1$ Гц).

Найдено, %: С 47.66; Н 3.24; Cl 7.77; N 12.36; S 14.17. C₁₈H₁₅ClN₄O₄S₂. Вычислено, %: С 47.95; Н 3.35; Cl 7.86; N 12.43; S 14.22.

Синтез 1-арилтиометил-1,2-дигидротиазоло[2',3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-б]индолов (IV а–в) и 3-арилтиометил-2,3-дигидротиазоло[3',2':2,3]-[1,2,4]триазино[5,6-б]индола (V в). Растворяли в 10 мл ДМСО 0.5 ммоль соединения (II а–в, III в), прибавляли насыщенный водный раствор ацетата натрия, оставляли на 2–3 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, кристаллизовали из соответствующего растворителя.

1-(4-Толлтиометил)-1,2-дигидротиазоло[2',

3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-б]индол (IV а). Выход 0.15 г (82 %), т.пл. 142—144 °С (ацетон). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1540; 1485; 1425; 1350; 1285; 1200; 1145. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.70 с (3H, CH₃); 3.57 м (1H, CH); 3.68–3.88 м (2H, CH₂); 3.96–4.02 м (1H, CH); 5.31–5.39 м (1H, CH); 6.73 д (2H, аром., $J=7.5$ Гц); 7.18 д (2H, аром., $J=7.8$ Гц); 7.30 т (1H, аром., $J=7.5$ Гц); 7.54–7.66 м (2H, аром.); 7.87 д (1H, аром., $J=7.5$ Гц).

Найдено, %: С 62.44; Н 4.31; N 15.23; S 17.47. C₁₉H₁₆N₄S₂. Вычислено, %: С 62.61; Н 4.42; N 15.37; S 17.59.

1-Фенилтиометил-1,2-дигидротиазоло[2',3':3,4]-[1,2,4]триазино[5,6-б]индол (IV б). Выход 0.15 г (86 %), т.пл. 180—182 °С (ацетон). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1540; 1485; 1420; 1330; 1280; 1200. УФ-спектр: $\lambda_{\max}$ 281 (4.58); $\lambda_{\max}$ 345 (3.63). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.64–3.80 м (3H, CH+CH₂); 3.97–4.04 м (1H, CH); 5.22–5.31 м (1H, CH); 6.95 т (1H, аром., $J=7.5$ Гц); 7.13 т (2H, аром., $J=7.5$ Гц); 7.29 т (1H, аром., $J=7.2$ Гц); 7.38 д (2H, аром., $J=7.2$ Гц); 7.57–7.66 м (2H, аром.); 7.97 т (1H, аром., $J=7.2$ Гц).

Найдено, %: С 61.34; Н 3.96; N 15.78; S 18.13. C₁₈H₁₄N₄S₂. Вычислено, %: С 61.69; Н 4.03; N 15.99; S 18.30.

1-(4-Нитрофенилтиометил)-1,2-дигидротиазоло[2',3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-б]индол (IV в). Выход 0.09 г (46 %), т.пл. 191—193 °С (этанол). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1520; 1490; 1420; 1345; 1200. УФ-спектр: $\lambda_{\max}$ 280 (4.53); $\lambda_{\max}$ 334 (4.05).

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. DMSO-*d*₆: 3.64–3.69 м (1H, CH); 3.80–4.08 м (3H, CH+CH₂); 5.37–5.46 м (1H, CH); 7.29 т (1H, аром., $J=7.5$ Гц); 7.53–7.55 м (3H, аром.); 7.63 т (1H, аром., $J=7.8$ Гц); 7.86 д (2H, аром., $J=8.7$ Гц); 7.96 д (1H, аром., $J=7.2$ Гц).

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. CDCl₃: 3.55–3.58 м (1H, CH); 3.64–3.76 м (2H, CH₂); 3.88–3.93 м (1H, CH); 5.11 м (1H, CH); 7.30 т (1H, аром., $J=8.0$ Гц); 7.46 д (1H, аром., $J=12.0$ Гц); 7.62–7.71 м (2H, аром.); 7.92 д (1H, аром., $J=8.0$ Гц); 8.06 д (2H, аром., $J=12.0$ Гц).

Найдено, %: С 54.45; Н 3.03; N 17.65; S 16.13. C₁₈H₁₃N₅O₂S₂. Вычислено, %: С 54.67; Н 3.31; N 17.71; S 16.22.

3-(4-Нитрофенилтиометил)-2,3-дигидротиазоло[3',2':2,3][1,2,4]триазино[5,6-б]индол (V в). Выход 0.03 г (15 %), т.пл. 216—217 °С (этанол). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1585; 1515; 1465; 1445; 1340; 1190. УФ-спектр: $\lambda_{\max}$ 263 (4.38); $\lambda_{\max}$ 342 (4.18).

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. DMSO-*d*₆: 3.69–3.73 м (1H, CH); 3.88–3.90 м (2H, CH₂); 3.98–4.04 м (1H, CH); 5.62–5.71 м (1H, CH); 7.35 т (1H, аром., $J=7.5$ Гц); 7.66–7.77 м (3H, аром.); 7.99 д (2H, аром.,

$J=8.1$ Гц); 8.08 д (1H, аром., $J=7.8$ Гц).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. CDCl_3 : 3.58–3.66 м (2H, CH_2); 3.87–3.92 м (2H, CH_2); 5.54–5.59 м (1H, CH); 7.36–7.41 м (1H, аром.); 7.68–7.72 м (4H, аром.); 8.10 д (2H, аром., $J=8.0$ Гц); 8.19 д (2H, аром., $J=8.0$ Гц).

Найдено, %: С 54.43; Н 3.15; N 17.66; S 16.19. $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 54.67; Н 3.31; N 17.71; S 16.22.

3-Циннамилтио-1,2,4-триазино[5,6-*b*]индол (VI) получают аналогично соединению I. Выход 71 %, т.пл. 267–269 °С (этанол-ДМСО). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.16 д (2H, CH_2 , $J=7.2$ Гц); 6.46–6.56 м (1H, CH); 6.78 д (1H, CH, $J=15.6$ Гц); 7.21–7.49 м (6H, аром.); 7.59 д (1H, аром., $J=8.1$ Гц); 7.70 т (1H, аром., $J=7.8$ Гц); 8.32 д (1H, аром., $J=7.8$ Гц); 12.70 с (1H, NH).

Найдено, %: С 67.81; Н 4.35; N 17.49; S 10.01. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 67.90; Н 4.43; N 17.60; S 10.07.

Взаимодействие соединения (VI) с AgSCl в хлороформе. Синтез 1-фенил-2-арилтио-1,2,3-тригидротиазино[2',3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-*b*]индолов (IX а–в) и 3-{2-(4-нитрофенилтио)-3-хлор-3-фенилпропилтио}-1,2,4-триазино[5,6-*b*]индола (VIII в). К суспензии 0.32 г (1 ммоль) соединения VI в 10 мл хлороформа при 15–20 °С и перемешивании прикапывали раствор 1.1 ммоль AgSCl в 10 мл хлороформа. Смесь перемешивали 12–16 ч. Упаривали растворитель, остаток растирали в пентане, отфильтровывали, промывали на фильтре пентаном и эфиром (соединения VII а–в, VIII в). Хлориды VII а,б растворяли в ДМСО и прикапывали насыщенный водный раствор ацетата натрия. Образовавшийся осадок отделяли фильтрованием, промывали водой, кристаллизовали. Соединение IX б очищали на колонке, элюент — ацетон : хлороформ (1:4). Смесь веществ VII в, VIII в разделяли при помощи колоночной хроматографии, элюент — хлороформ : ацетон : диэтиламин (28:4:1). Соль VII в растворяли в ДМСО и обрабатывали водным раствором бикарбоната калия.

3-{2-(4-Нитрофенилтио)-3-хлор-3-фенилпропилтио}-1,2,4-триазино[5,6-*b*]индол (VIII в). Выход 0.09 г (18 %), т.пл. 196–198 °С (ацетон). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1610; 1510; 1430; 1355; 1200; 1095. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.75–3.82 м (1H, CH); 4.18–4.24 м (1H, CH); 4.66–4.76 м (1H, CH); 5.63 д (1H, CH, $J=8.4$ Гц); 7.30–7.62 м (9H, аром.); 7.23 т (1H, аром., $J=7.8$ Гц); 7.96 д (2H, аром., $J=8.4$ Гц); 8.33 д (1H, аром., $J=7.8$ Гц).

Найдено, %: С 56.43; Н 3.42; Cl 6.77; N 13.58; S 12.55. $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{ClN}_5\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 56.74; Н 3.57; Cl 6.98; N 13.79; S 12.62.

2-(4-Толилтио)-1-фенил-1,2,3-тригидротиазино[2',3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-*b*]индол (IX а). Выход 0.25 г (57 %), т.пл. 195–197 °С (этилацетат). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1540; 1460; 1420; 1370; 1200. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.31 с (3H, CH_3); 3.22 м (2H, CH_2); 4.79–4.81 м (1H, CH); 5.88 д (1H, CH, $J=2.7$ Гц); 7.12 д (2H, аром., $J=6.9$ Гц); 7.22–7.28 м (3H, аром.); 7.37–7.44 м (3H, аром.); 7.51 д (2H, аром., $J=8.4$ Гц); 7.64–7.68 м (2H, аром.); 7.96 д (1H, аром., $J=7.5$ Гц).

Найдено, %: С 68.07; Н 4.49; N 12.61; S 14.44. $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}_2$. Вычислено, %: С 68.15; Н 4.58; N 12.72; S 14.56.

1-Фенил-2-фенилтио-1,2,3-тригидротиазино[2',3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-*b*]индол (IX б). Выход 0.23 г (54 %), т.пл. 180–182 °С (ацетон). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1540; 1420; 1370; 1200; 1140. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.26 м (2H, CH_2); 4.91 к (1H, CH, $J=2.7$ Гц); 5.93 д (1H, CH, $J=2.4$ Гц); 7.15 д (2H, аром., $J=6.9$ Гц); 7.27 т (1H, аром., $J=7.5$ Гц); 7.34–7.47 м (6H, аром.); 7.63–7.68 м (4H, аром.); 7.97 д (1H, аром., $J=7.5$ Гц).

Найдено, %: С 67.47; Н 4.19; N 13.01; S 14.92. $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2$. Вычислено, %: С 67.58; Н 4.25; N 13.13; S 15.03.

1-Фенил-2-(4-нитрофенилтио)-1,2,3-тригидротиазино[2',3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-*b*]индол (IX в). Выход 0.22 г (47 %), т.пл. 188–190 °С (ацетон). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1550; 1460; 1420; 1350; 1200; 1145; 1095. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.34–3.52 м (2H, CH_2); 5.23 м (1H, CH); 6.13 м (1H, CH); 7.26–7.71 м (8H, аром.); 7.85 д (2H, аром., $J=8.7$ Гц); 7.95 д (1H, аром., $J=7.8$ Гц); 8.24 д (2H, аром., $J=9.0$ Гц).

Найдено, %: С 61.02; Н 3.56; N 14.77; S 13.52. $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2$. Вычислено, %: С 61.13; Н 3.63; N 14.85; S 13.60.

РЕЗЮМЕ. 3-Алілтіо-1,2,4-триазино[5,6-*b*]індол під дією *n*-толіл- і фенілсульфенілхлоридів у нітротетані в присутності перхлорату літію вступає в реакцію внутрішньомолекулярної циклізації з утворенням 1-арілтіометил-1,2-дигідротіазоло[2',3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-*b*]індолів. У випадку 4-нітрофенілсульфенілхлориду циклізація 3-алілтіо-1,2,4-триазино[5,6-*b*]індолу проходить по двом напрямкам, з утворенням продуктів ангулярної і лінійної будови 1-(4-нітрофенілтіометил)-1,2-дигідротіазоло[2',3':3,4][1,2,4]триазино[5,6-*b*]індолу і 3-(4-нітрофенілтіометил)-2,3-дигідротіазоло[3',2':2,3][1,2,4]триазино[5,6-*b*]індолу. Взаємодія 3-цинамілтіо-1,2,4-триазино[5,6-

b]індолу з ArSCl у середовищі хлороформу приводить до 1-феніл-2-арилтіо-1,2,3-тригідротіазіно[2',3':3,4][1,2,4]тріазіно[5,6-b]індолів.

SUMMARY. 3-Allylthio-1,2,4-triazino[5,6-b]indole undergoes the reaction of intramolecular cyclization by action of *p*-tolyl- and phenylsulfenyl chlorides in nitromethane in presence of LiClO_4 with formation of 1-arylthiomethyl-1,2-dihydrothiazolo[2',3':3,4][1,2,4]triazino[5,6-b]indoles. If *p*-nitrophenylsulfenyl chloride was used as a reagent, the cyclization of 3-allylthio-1,2,4-triazino[5,6-b]indole proceeds in two pathways and angular and liner products: 1-(4-nitrophenylthiomethyl)-1,2-dihydrothiazolo[2',3':3,4][1,2,4]triazino[5,6-b]indole and 3-(4-nitrophenylthiomethyl)-2,3-dihydrothiazolo[3',2':2,3][1,2,4]triazino[5,6-b]indole were obtained. The reaction of 3-cinnamylthio-1,2,4-triazino[5,6-b]indole with ArSCl in chloroform leads to 1-phenyl-2-arylthio-1,2,3-trihydrothiazolo[2',3':3,4][1,2,4]triazino[5,6-b]indoles.

Институт органической химии НАН Украины, Киев
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 10.07.2006

УДК 547.221 + 547.26

В.Е. Пашинник, В.Н. Козел, Ю.Г. Шермолович

S-АРИЛ- И S-(БЕНЗТІАЗОЛІЛ-2)-S-(ДІАЛКІЛАМІНО)ДИФТОРСУЛЬФУРАНЫ

Взаимодействие арил- и бензтиазолил-2-трифторсульфуранов с N-триметилсилилдиалкиламины приводит к образованию S-арил- и S-(бензтиазолил-2)-S-(диалкиламино)дифторсульфуранов. Исследована устойчивость этих соединений, а также их гидролиз и реакция с аренсульфидами.

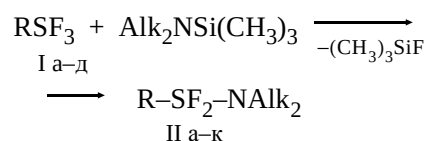
Известно, что диалкиламино- и перфторалкилтрифторсульфураны взаимодействуют с диалкиламины или их триметилсилильными производными с образованием S-органил-S-(диалкиламино)дифторсульфуранов [1—3]. Аналогичные реакции арил- и гетерилтрифторсульфуранов, которые до последнего времени были труднодоступными или неизвестными соединениями, не изучены.

Разработанный нами недавно [4] метод синтеза арил- и гетерил-трифторсульфуранов позволил начать систематическое изучение химических свойств соединений этого типа. В настоящей работе представлены результаты исследования реакций органилтрифторсульфуранов (I) с N-триметилсилил-диалкиламины.

Нами установлено, что фенил-, *пара*-толил-, 4-нитрофенил-, 4-фторфенил- и (бензтиазолил-2)-трифторсульфураны взаимодействуют с N-триме-

1. Геваза Ю.И., Станинец В.И., Зефиров Н.С. Электрофильная внутримолекулярная циклизация олефинов. -Киев: Наук. думка, 1990.
2. Васильевич А.И., Геваза Ю.И., Васильевич Р.И., Станинец В.И. // Химия гетероцикл. соединений. -2004. -№ 8. -С. 1251—1255.
3. Васильевич А.И., Станинец В.И. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 3—4. -С. 44.
4. Зефиров Н.С., Смит В.А., Бодриков И.В., Кример Н.З. // Докл. АН СССР. -1978. -240, № 4. -С. 858—861.
5. Зефиров Н.С., Садовая Н.К., Магаррамов А.М., Бодриков И.В. // Журн. орган. химии. -1977. -13, № 2. -С. 245—250.
6. Бодриков И.В., Суботин А.Ю. // Там же. -2002. -38, № 6. -С. 807—810.
7. Vishnu Ji Ram. // Arch. Pharm. (Weinheim). -1980. -313. -P.108—113.

тилсилилдиалкиламины при 0—5 °С в растворе ацетонитрила, образуя с выходами, близкими к количественным, S-органил-S-(диалкиламино)дифторсульфураны (II а-к):



I: а – R = C₆H₅; б – 4-CH₃C₆H₄; в – 4-FC₆H₄; г – 4-NiO₂C₆H₄; д – бензтиазолил-2; II: а – R = C₆H₅, Alk₂ = O(CH₂)₄; б – R = 4-CH₃C₆H₄, Alk₂ = O(CH₂)₄; в – R = 4-FC₆H₄, Alk₂ = O(CH₂)₄; г – R = 4-NO₂C₆H₄, Alk = C₂H₅; д – R = 4-NO₂C₆H₄, Alk₂ = (CH₂)₅; е – R = 4-NO₂C₆H₄, Alk₂ = O(CH₂)₄; ж – R = 2-бензтиазолил-, Alk = CH₃; з – R = 2-бензтиазолил-, Alk = C₃H₅; и – R = 2-бензтиазолил-, Alk = (CH₂)₅; к – R = 2-бензтиазолил-, Alk = O(CH₂)₄.

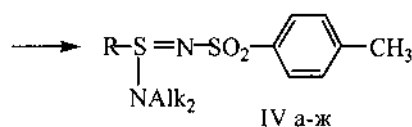
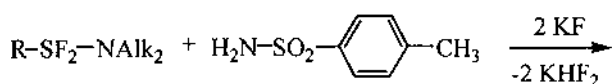
Образование дифторсульфуранов (II) подтверждается данными спектроскопии ЯМР ¹⁹F. Так,

Химические сдвиги ядер фтора в спектрах ЯМР ^{19}F дифторсульфуранов II а-к ($\text{R-SF}_2\text{-NAlk}_2$)

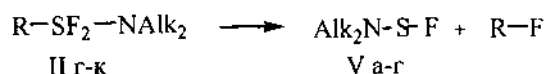
Соединение II	R	Alk или Alk ₂	ЯМР ¹⁹ F, δ, м.д. (CH ₃ CN/CCl ₃ F)
а	C ₆ H ₅	O(CH ₂) ₄	7.68
б	4-CH ₃ C ₆ H ₄	O(CH ₂) ₄	-2.69
в	4-FC ₆ H ₄	O(CH ₂) ₄	-0.27
г	4-NO ₂ C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	14.16
д	4-NO ₂ C ₆ H ₄	(CH ₂) ₅	10.90
е	4-NO ₂ C ₆ H ₄	O(CH ₂) ₄	8.38
ж	Бензтиазолил-2-	CH ₃	15.53
з	Бензтиазолил-2-	C ₂ H ₅	22.41
и	Бензтиазолил-2-	(CH ₂) ₅	13.43
к	Бензтиазолил-2-	O(CH ₂) ₄	15.06

$$\begin{array}{c} \text{R-SF}_2\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{array} + \text{H}_2\text{O} + 2 (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \longrightarrow \\ \longrightarrow \text{R-S} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} \text{-N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{array} + 2 (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{HF} \\ \text{III a-r} \end{array}$$

Взаимодействие дифторсульфуранов II с *para*-толуолсульфамидом в присутствии фтористого калия в качестве акцептора фтороводорода, приводит с высокими выходами к соответствующим амидам арил- или бензтиазолил-2-(*N*-*para*-толилсульфонил)сульфинимидовых кислот (IV а–ж) — бесцветным кристаллическим продуктам, очищаемым перекристаллизацией из этанола:

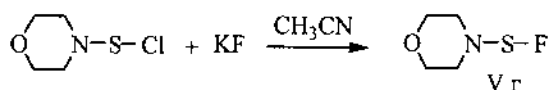


Выделить же дифторсульфураны II а-к в индивидуальном состоянии не удалось, так как в растворе они медленно, а при упаривании растворителя быстро претерпевают изменения. При этом направление превращений соединений II существенным образом зависит от природы радикала R. В случае, если R = 4-нитрофенил- или бензтиазолил-2, наблюдается разложение соединений II г-к и образование соответственно 4-нитрофторбензола или 2-фторбензтиазола и фторангидридов диалкиламидосульфокислоты (V а-г):



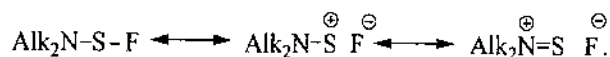
В литературе описаны фторангидриды диметиламидо-, диэтиламидо- и 2,2,6,6-тетраметилпи-
перидидосульфоксидовой кислоты, которые бы-
ли получены взаимодействием соответствующих
хлорангидридов с фторидом серебра или цезия
[5, 6]. Первые два соединения крайне нестабиль-
ны и легко гидролизуются, однако для них приве-
дены спектры ЯМР ^1H и ^{19}F .

Полученные нами фторангидриды диалкиламидосульфоксиловой кислоты V а–г были охарактеризованы при помощи ЯМР-спектроскопии. В спектрах ЯМР ^{19}F соединений V а–г в растворе ацетонитрила наблюдаются синглетные сигналы ядер фтора в области -157.75 — -166.63 м.д., что соответствует литературным данным для диметиламино- и диэтиламинопроизводных. Следует отметить, что соединение V г было получено нами встречным синтезом исходя из хлорангидрида морфолидосульфоксиловой кислоты и фторида калия и доказано идентичностью спектров ЯМР ^{19}F .

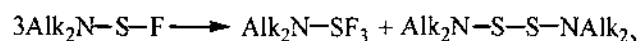


Резонансный сигнал ядер фтора в соедине-

ниях V а-г лежит в очень сильном поле (–157.75 — –166.63 м.д.), что не характерно для соединений со связью S–F. Вероятно, это можно объяснить значительным вкладом резонансных структур с фтор-анионом в соединениях V:

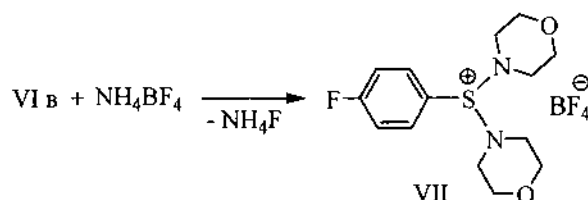
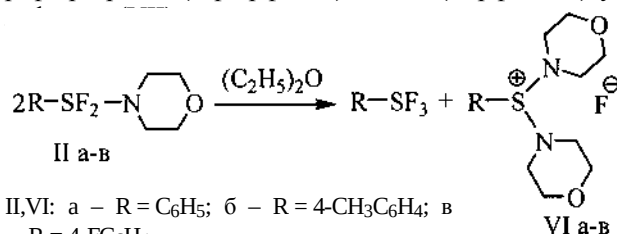


Следует отметить также, что соединения V а-в в растворе ацетонитрила при 20 °С легко диспропорционируют на диалкиламинотрифторсульфураны и соответствующие дисульфиды:



Alk = CH₃, C₂H₅; Alk₂ = (CH₂)₅.

Другим направлением превращений S-арил-S-(диалкиламино)-дифторсульфуранов II является диспропорционирование на соответствующие арилтрифторсульфураны и S-арил-S,S-бис(диалкиламино)сульфонийфториды (VI а-в). Это направление реализуется, если в дифторсульфуранах (II) R = C₆H₅, 4-CH₃C₆H₄, 4-FC₆H₄. Процесс диспропорционирования легко контролируется методом ЯМР ¹⁹F-спектроскопии. Например, в спектре ЯМР ¹⁹F раствора S-(4-фторфенил)-S-(морфолино)дифторсульфурана (II в) в эфире наблюдается синглетный сигнал ядер фтора SF₂-группы при –0.27 м.д. и синглетный сигнал ядра фтора в ароматическом кольце при –105.00 м.д. Спустя несколько часов при 20 °С в спектре ЯМР ¹⁹F появляются сигналы ядер фтора SF₃-группы 4-фторфенилтрифторсульфурана и уширенный синглетный сигнал в области –160.00 м.д., который может быть идентифицирован как резонансный сигнал фторид-иона. Интенсивность этих сигналов со временем увеличивается с синхронным уменьшением интенсивности сигналов ядер фтора SF₂-группы в дифторсульфуране II в. После окончания процесса диспропорционирования и упаривания растворителя и летучих веществ в остатке остается S-(4-фторфенил)-S,S-бис(морфолино)сульфонийфторид (VI в), который был идентифицирован на основании данных ЯМР ¹H- и ¹⁹F-спектроскопии, а также превращением в соответствующий тетрафторборат S-(4-фторфенил)-S,S-бис(морфолино)су-



Реакции с веществами, чувствительными к кислороду и влаге воздуха, проводили в прокаленной в токе сухого аргона стеклянной посуде с использованием безводных растворителей в атмосфере осушенного аргона. Спектры ЯМР ¹H и ¹⁹F записаны на спектрометре Varian VRX-300 с рабочими частотами 299.9 и 282.2 МГц соответственно. Химические сдвиги даны в δ-шкале относительно TMS в качестве внутреннего стандарта на ядрах водорода и относительно CCl₃F на ядрах фтора, в качестве внутреннего стандарта применяли C₆F₆ (δ_F = –162.9). В реакциях использован фторид калия "sprey-dried" 99 %.

Арил- и бензтиазолил-2-трифторсульфураны (I) синтезированы по методу [4].

4-Фторфенилтрифторсульфуран (I в). Получен по методу [4]. К суспензии 6.5 г (25.55 ммоль) бис(4-фторфенил)дисульфида и 21.35 г (76.68 ммоль) KF в 100 мл ацетонитрила прибавляли по каплям в течение 4 ч при охлаждении и перемешивании 6.0 г (84.61 ммоль) хлора, растворенного в 150 мл ацетонитрила. Во время прибавления хлора раствор имел ярко-желтую окраску. После окончания прибавления эквивалентного количества хлора раствор стал бесцветным. Затем реакционную смесь перемешивали 2 ч, осадок отфильтровывали. Полученный раствор использовали в последующих синтезах. Спектр ЯМР ¹⁹F (δ, м.д.) 58.76 д (J_{Факс-Фэкв} = 57.6 Гц, 2F, SF₃), –37.20 т (J_{Факс-Фэкв} = 58.1 Гц, 1F, SF₃), –103.53 с (1F, C₆H₄F).

S-Органил-S-(диалкиламино)дифторсульфураны (II а-к). В сухую колбу, снабженную отводом с краном и магнитной мешалкой, в токе сухого аргона помещали безводный ацетонитрил и органилтрифторсульфуран (I). Полученный раствор в токе сухого аргона охлаждали на ледяной бане при перемешивании 15 мин. Затем за 0.5 ч прибавляли по каплям эквимольное количество N-триметилсилилдиалкиламина. Перемешивали 30 мин на ледяной бане, затем за 30 мин температуру реакционной смеси поднимали до 20 °С и регистрировали спектр ЯМР ¹⁹F раствора (см. таблицу).

Диалкиламиды органилсульфиновых кислот (III а-е). К раствору S-органил-S-(диалкиламино)-дифторсульфурана (II), полученному по приве-

денной выше методике, в ацетонитриле прибавляли при перемешивании эквимольное количество смеси триэтиламина и воды. Реакционную смесь перемешивали 2 ч. Выпавший продукт отфильтровывали и кристаллизовали из этанола.

Морфолид фенилсульфиновой кислоты (III а). К 6.0 г (25.7 ммоль) S-фенил-S-(морфолино)дифторсульфурана (II а) в 130 мл ацетонитрила и 3.0 г (51.6 ммоль) суспендированного в нем KF прибавляли по каплям 0.46 г (25.1 ммоль) воды. Продукт выделяли по методике, приведенной выше. Выход очищенного продукта 4.37 г (80.4 %). Т. пл. 83—85 °С. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 2.93 м (2H, CH_2N), 3.12 м (2H, CH_2N), 3.67 дт (4H, CH_2O), 7.47 м (3H, C_6H_5), 7.61 м (2H, C_6H_5).

Найдено, %: С 56.84; Н 6.17; N 6.73; S 15.13. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 56.85; Н 6.20; N 6.63; S 15.17.

Морфолид пара-толилсульфиновой кислоты (III б). К 6.21 г (25.1 ммоль) S-(пара-толил)-S-(морфолино)дифторсульфурана (II б) в 130 мл ацетонитрила и 5.83 г (100.5 ммоль) суспендированного в нем KF прибавляли по каплям при перемешивании 0.45 г (25.1 ммоль) воды. Продукт выделяли по методике, приведенной выше. Выход продукта 5.26 г (93.1 %). Т. пл. 114—115 °С. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 2.42 с (3H, CH_3), 2.96 м (2H, CH_2N), 3.15 (2H, CH_2N), 3.17 (4H, CH_2O), 7.32 д ($J_{\text{HH}}^3=7.5$ Гц, 2H, аромат. Н), 7.54 д ($J_{\text{HH}}^3=8.4$ Гц, 2H, аромат. Н).

Найдено: С 58.56; Н 6.70; N 6.21; S 14.29. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 58.64; Н 6.71; N 6.22; S 14.23.

Морфолид 4-нитрофенилсульфиновой кислоты (III в). К 4.95 г (17.8 ммоль) S-(4-нитрофенил)-S-(морфолино)дифторсульфурана (II в) прибавляли по каплям смесь 0.32 г (17.8 ммоль) воды и 3.6 г (35.6 ммоль) триэтиламина. Продукт выделяли по методике, приведенной выше. Выход очищенного продукта 3.95 г (86.6 %). Т. пл. 150—152 °С. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 2.95 м (2H, CH_2N), 3.19 м (2H, CH_2N), 3.71 м (4H, CH_2O), 7.86 дт (2H, $\text{H}_{\text{орто}}$), 8.35 дт (2H, $\text{H}_{\text{мета}}$).

Найдено, %: С 46.80; Н 4.70; N 10.93; S 12.56. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 46.87; Н 4.72; N 10.93; S 12.51.

Морфолид бензтиазол-2-сульфиновой кислоты (III г). К 1.97 г (6.78 ммоль) S-(бензтиазол-2)-S-(морфолино)дифторсульфурана (II г) прибавляли по каплям смесь 0.122 г (6.78 ммоль) воды и 1.37 г (13.6 ммоль) триэтиламина. Продукт выделяли по методике, приведенной выше. Выход очищенного продукта 1.63 г (90 %). Т. пл.

95—97 °С. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 3.15 м (2H, CH_2N), 3.36 м (2H, CH_2N), 3.78 м (4H, CH_2O), 7.49 т ($^3J=7.5$ Гц; 1H, H_5), 8.35 д ($^3J=7.8$ Гц; 1H, H_4), 7.73 д ($^3J=7.8$ Гц; 1H, H_7), 7.57 т ($^3J=7.5$ Гц; 1H, H_6).

Найдено, %: С 49.22; Н 4.52; N 10.37; S 23.91. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 49.23; Н 4.51; N 10.44; S 23.89.

Получение диалкиламидов арил- и бензтиазол-2-(N-пара-толилсульфонил)-сульфинимидовых кислот (IV а–ж). К суспензии S-арил- или S-(бензтиазол-2)-S-(диалкиламино)дифторсульфурана (II) и тщательно высушенного KF в ацетонитриле в токе сухого аргона прибавляли в течение 30 мин по каплям при перемешивании эквимольное количество пара-толуолсульфамида в ацетонитриле. Реакционную смесь перемешивали 3 ч при 20 °С. Затем растворитель упаривали, остаток растворяли в горячем этаноле и отфильтровывали, фильтрат упаривали и обрабатывали этанолом.

Морфолид фенил-(N-пара-толилсульфонил)-сульфинимидовой кислоты (IV а). К суспензии 3.0 г (12.9 ммоль) S-фенил-S-(морфолино)дифторсульфурана (II а) в 100 мл ацетонитрила и 4.53 г (78 ммоль) сухого KF, при перемешивании и охлаждении в течение 0.5 ч прибавляли по каплям раствор 2.21 г (12.9 ммоль) пара-толуолсульфамида в 10 мл ацетонитрила. Продукт выделяли по методике, приведенной выше. Выход 4.26 г (90.6 %). Т. пл. 164—166 °С. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 2.38 с (3H, CH_3), 2.85 м (2H, CH_2N), 3.15 м (2H, CH_2N), 3.69 м (4H, CH_2O), 7.25 д (2H, аромат.), 7.54 м (3H, аромат.), 7.76 дд (2H, аромат.), 7.84 д (2H, аромат.).

Найдено, %: С 55.95; Н 5.68; N 7.69; S 16.89. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$. Вычислено, %: С 56.02; Н 5.53; N 7.69; S 17.59.

Морфолид пара-толил-(N-пара-толилсульфонил)-сульфинимидовой кислоты (IV б). К суспензии 3.73 г (15.1 ммоль) S-(пара-толил)-S-(морфолино)-дифторсульфурана (II б) в 100 мл ацетонитрила прибавляли 5.26 г (90.6 ммоль) сухого KF и 2.58 г (15.1 ммоль) пара-толуолсульфамида в 10 мл ацетонитрила. Продукт выделяли по методике, приведенной выше. Выход кристаллизованного продукта 3.8 г (66 %). Т. пл. 111—113 °С. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 2.38 с (3H, CH_3), 2.41 с (3H, CH_3), 2.84 м (2H, CH_2N), 3.14 м (2H, CH_2N), 3.68 м (4H, CH_2O), 7.23 д (2H, аромат. Н), 7.31 д (2H, аромат. Н), 7.63 (2H, аромат. Н), 7.83 (2H, аромат. Н).

Найдено, %: С 57.21; Н 5.65; N 7.39; S 16.61.

$C_{18}H_{22}N_2O_3S_2$. Вычислено: С 57.12; Н 5.86; N 7.40; S 16.94.

Морфолид 4-фторфенил-(N-пара-толилсульфонил)сульфинимидовой кислоты (IV в). К суспензии 2.9 г (11.5 ммоль) S-(пара-фторфенил)-S-(морфолино)-дифторсульфурана (II в) и 2.9 г (50.0 ммоль) сухого KF в 100 мл ацетонитрила прибавляли 1.97 г (11.5 ммоль) сульфонамида в 10 мл ацетонитрила. Продукт выделяли по методике, приведенной выше. Выход сырого продукта 4.39 г, после перекристаллизации из этанола 3.1 г (70.6 %). Бесцветные кристаллы, т. пл. 105—107 °С. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 2.30 с (3H, CH_3), 2.73 м (2H, CH_2N), 3.05 м (2H, CH_2N), 3.60 м (4H, CH_2O), 7.16 (4H, аромат. H), 7.72 д (4H, аромат. H). Спектр ЯМР ^{19}F ($CHCl_3/CFCl_3$): -107.56 м.д.

Найдено, %: С 53.46; Н 5.01; N 7.26; S 16.70. $C_{17}H_{19}FN_2O_3S_2$. Вычислено, %: С 53.39; Н 5.01; N 7.32; S 16.76.

Морфолид 4-нитрофенил-(N-пара-толилсульфонил)сульфинимидовой кислоты (IV г). К суспензии 6.33 г (22.73 ммоль) S-(4-нитрофенил)-S-(морфолино)-дифторсульфурана (II е) и 7.9 г (136.4 ммоль) сухого KF в 25 мл ацетонитрила прибавляли 3.89 г (22.73 ммоль) пара-толуолсульфонамида в 15 мл ацетонитрила. Реакцию и выделение вещества проводили по методике, приведенной выше. Выход 7.44 г (80 %). Бесцветные кристаллы, т. пл. 154—156 °С. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 2.38 с (3H, CH_3), 2.82 м (2H, CH_2N), 3.18 м (2H, CH_2N), 3.70 м (4H, CH_2O), 7.24 д ($^3J=7.2$ Гц; 2H, $H_{орто}$), 7.1; 2H, $H_{орто}$), 8.33 д ($^3J=7.8$ Гц; 2H, $H_{мета}$).

Найдено, %: С 49.95; Н 4.69; N 10.30; S 15.56. $C_{17}H_{19}N_3O_5S_2$. Вычислено: С 49.86; Н 4.68; N 10.26; S 15.66.

Диметиламид бензтиазолил-2-(N-пара-толилсульфонил)сульфинимидовой кислоты (IV д). К суспензии 2.01 г (8.11 ммоль) S-(бензтиазолил-2)-S-(диметиламино)дифторсульфурана (II ж) и 2.83 г (48.7 ммоль) сухого KF в 20 мл ацетонитрила прибавляли 1.39 г (8.11 ммоль) n-толуолсульфонамида в 10 мл ацетонитрила. Продукт выделяли, как описано выше. Выход очищенного вещества 2.37 г (77 %). Т. пл. 155—156 °С. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 2.38 с (3H, CH_3), 2.85 с (6H, $N(CH_3)_2$), 7.25 д ($^3J=7.8$ Гц, $H_{орто}$), 7.51 тд ($^3J=7.5$ Гц, $^4J=1.5$ Гц; 1H, H_5), 7.57 тд ($^3J=7.5$ Гц, $^4J=1.5$ Гц; 1H, H_6), 7.87 д ($^3J=7.8$ Гц; 2H, $H_{мета}$), 7.94 д ($^3J=7.8$ Гц; 1H, H_7), 8.11 д ($^3J=7.5$ Гц; 1H, H_4).

Найдено: С 50.74, Н 4.66, N 11.05, S 25.30. $C_{16}H_{17}N_3O_2S_3$. Вычислено: С 50.64; Н 4.51; N 11.07; S 25.34.

Пиперидид бензтиазолил-2-(N-пара-толилсульфонил)сульфинимидовой кислоты (IV е). К суспензии 2.79 г (9.68 ммоль) S-(бензтиазолил-2)-S-(пиперидино)-дифторсульфурана (II и) и 3.37 г (59.0 ммоль) сухого KF в 20 мл ацетонитрила прибавляли 1.66 г (9.68 ммоль) n-толуолсульфонамида в 10 мл ацетонитрила. Продукт выделяли, как описано выше. Выход 3.45 г (85 %). Бесцветные кристаллы, т. пл. 154—156 °С. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 1.61 м (6H, CH_2), 2.38 с (3H, CH_3), 3.05 м (2H, CH_2N), 3.32 м (2H, CH_2N), 7.25 д ($^3J=6.0$ Гц; 2H, $H_{аромат}$), 7.54 тд ($^3J=7.5$ Гц, $^4J=1.5$ Гц; 1H, H_5), 7.57 тд ($^3J=7.5$ Гц, $^4J=1.5$ Гц; 1H, H_6), 7.87 д ($^3J=8.1$ Гц; 2H, $H_{аромат}$), 7.94 д ($^3J=6.9$ Гц; 1H, H_7), 8.11 д ($^3J=6.9$ Гц; 1H, H_4).

Найдено: С 54.31; Н 5.01; N 10.10; S 22.81. $C_{19}H_{21}N_3O_2S_3$. Вычислено: С 54.39; Н 5.04; N 10.02; S 22.92.

Морфолид бензтиазолил-2-(N-пара-толилсульфонил)сульфинимидовой кислоты (IV ж). К суспензии 1.82 г (6.27 ммоль) S-(бензтиазолил-2)-S-(морфолино)дифторсульфурана (II к) и 2.2 г (37.6 ммоль) сухого KF в 15 мл ацетонитрила прибавляли 1.07 г (6.27 ммоль) n-толуолсульфонамида в 5 мл ацетонитрила. Продукт выделяли по методике, приведенной выше. Выход 2.3 г (87 %). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 2.38 с (3H, CH_3), 3.05 м (2H, CH_2N), 3.38 м (2H, CH_2N), 3.70 м (4H, CH_2O), 7.26 д ($^3J=8.1$ Гц; 2H, $H_{аромат}$), 7.52 тд ($^3J=7.2$ Гц, $^4J=1.5$ Гц; 1H, H_5), 7.58 тд ($^3J=7.2$ Гц, $^4J=1.5$ Гц; 1H, H_6), 7.86 д ($^3J=8.1$ Гц; 2H, $H_{аромат}$), 7.95 д ($^3J=6.9$ Гц; 1H, H_7), 8.11 д ($^3J=7.5$ Гц; 2H, H_4).

Найдено: С 51.08; Н 4.50; N 9.67; S 22.67. $C_{18}H_{19}N_3O_3S_3$. Вычислено: С 51.29; Н 4.54; N 9.97; S 22.81.

Разложение дифторсульфуранов (II г-к). Раствор 5.52 г (0.02 моль) дифторсульфурана (II д) в 20 мл хлористого метилена выдерживали при 25 °С 36 ч. В спектре ЯМР ^{19}F реакционной смеси наблюдался синглетный сигнал ядра фтора при -159.00 м.д., соответствующий фторангидриду пиперидидосульфоксидовой кислоты и синглетный сигнал ядра фтора при -103.19 м.д., соответствующий 4-нитрофторбензолу. Летучие продукты отгоняли в вакууме в ловушку, охлажденную жидким азотом и фракционировали. *4-Нитрофторбензол*. Выход 1.74 г (60 %), т. кип. 96 °С (12 мм рт.ст.). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 7.22 т ($^3J=8.4$ Гц; 2H, аромат. H); 8.27 дд ($^3J_{H-H}=5.4$ Гц, $J_{H-F}=8.4$ Гц; 2H, аромат. H). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3/C_6F_6$, δ , м.д.): -103.19 с.

Найдено, %: С 51.56, Н 3.27, N 10.12.

$C_6H_4FNO_2$. Вычислено, %: С 51.07; Н 2.86; N 9.93.

Раствор 5.51 г (0.02 моль) дифторсульфурана (II з) в 20 мл хлористого метилена выдерживали при 25 °С 10 ч. В спектре ЯМР ^{19}F реакционной смеси наблюдался синглетный сигнал ядра фтора при -162.10 м.д., соответствующий фторангидриду диэтиламидосульфоксиловой кислоты и синглетный сигнал ядра фтора при -73.55 м.д., соответствующий 2-фторбензтиазолу. Летучие продукты отгоняли в ловушку, охлажденную жидким азотом и фракционировали. 2-фторбензтиазол, выход 2.0 г (65 %), т. кип. 35 °С (0.04 мм рт.ст.). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 7.46 тд ($^3J=7.5$ Гц; $^4J=1.2$ Гц; 1H, аромат.Н); 7.63 тд ($^3J=7.5$ Гц; $^4J=1.2$ Гц; 1H, аромат. Н); 7.71 дд ($^3J=8.1$ Гц; $^4J=1.5$ Гц; $^5J=0.6$ Гц; 1H, аромат. Н); 7.82 дд ($^3J=8.1$ Гц; $^4J=1.5$ Гц; 1H, аромат. Н). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3/C_6F_6$, δ , м.д.): -73.55.

Найдено: С 54.99; Н 2.74; N 9.09. C_7H_4FNS . Вычислено: С 54.89; Н 2.63; N 9.24.

Взаимодействие хлорангидрида морфолидосульфоксиловой кислоты с фторидом калия. В 150 мл колбу, снабженную магнитной мешалкой, помещали 6.12 г (0.105 моль) сухого KF и 50 мл ацетонитрила. При перемешивании при 20 °С к суспензии KF в ацетонитриле добавляли по каплям за 0.5 ч раствор 5.4 г (0.035 моль) хлорангидрида морфолидосульфоксиловой кислоты в 10 мл ацетонитрила. После окончания прибавления реакционную смесь перемешивали 2 ч. В спектре ЯМР ^{19}F реакционной смеси наблюдался синглет при -157.75 м.д., соответствующий фторангидриду морфолидосульфоксиловой кислоты.

Диспропорционирование дифторсульфурана (II в). К раствору 2.76 г (0.015 моль) 4-фторфенилтрифторсульфурана в 40 мл диэтилового эфира прибавляли по каплям при перемешивании 2.39 г (0.015 моль) N-триметилсилилморфолина, перемешивали при 20 °С 30 мин, отбирали пробу и записывали спектр ЯМР ^{19}F реакционной смеси. В спектре наблюдался уширенный синглетный сигнал ядер фтора SF_2 -группы в дифторсульфуране (II в) и сигнал ядра фтора в ароматическом кольце. Спустя 4 ч реакционная смесь приобретала оранжевую окраску, в спектре ЯМР ^{19}F наблюдались сигналы, соответствующие исходному 4-фторфенилтрифторсульфурану (I в), дифтор-

сульфурану (II в), и сигнал атома фтора в ароматическом кольце сульфониевой соли. Через 24 ч в спектре реакционной смеси отсутствовали сигналы ядер фтора в дифторсульфуране (II в) и наблюдались только сигналы ядер фтора в 4-фторфенилтрифторсульфуране и в сульфониевой соли (VI в). Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д.) 58.76 д ($J_{\text{Факс-ФэКВ}}=57.6$ Гц, 2F, SF_3), -37.20 т ($J_{\text{Факс-ФэКВ}}=58.1$ Гц, 1F, SF_3), -103.53 с (1F, C_6H_4F), -159.00 с (1F). Летучие продукты отгоняли в вакууме в ловушку, охлажденную жидким азотом. В остатке — S-(4-фторфенил)-S,S-бис(морфолино)сульфонийфторид (VI в), который растворяли в этаноле и приливали к нему насыщенный водный раствор тетрафторбората аммония. Перемешивали 0.5 ч, осадок отфильтровывали, выдерживали 2 ч в вакууме (0.05 мм рт.ст.) и получали S-(4-фторфенил)-S,S-бис(морфолино)сульфоний-тетрафторборат (VII). Спектр ЯМР 1H (DMSO, δ , м.д.): 2.54 м (8H, CH_2), 3.80 м (8H, CH_2), 7.66 т ($J_{\text{HH}}^3=8.4$ Гц, 2H, аромат. Н), 7.94 т ($J_{\text{HH}}^3=8.4$ Гц, 2H, аромат. Н). Спектр ЯМР ^{19}F (DMSO/ $CFCl_3$) —148.59 (4F), -106.28 (1F).

РЕЗЮМЕ. Взаємодія арил- і 2-бензтіазолілтрифторосульфуранив з вторинними амінами приводить до утворення S-арил- і S-(бензтіазоліл-2)-S-(діалкіламіно)дифторосульфуранив. Досліджено стабільність цих сполук, а також гідроліз та реакцію з аренсульфамідами.

SUMMARY. The interaction of aryl- and benzo-thiazolyl-trifluorosulfuranes with N-trimethylsilyl dialkylamines leads to the formation of S-aryl- and S-(benzo-thiazolyl-2)-S-dialkylamino-difluorosulfuranes. The stability of these compounds and their reactions with water and arensulfonamides were investigated.

1. Sprenger G.H., Cowley A.H. // J. Fluor. Chem. -1976. -7. - P. 333—346.
2. Марковский Л.Н., Пащинник В.Е., Кирсанова Н.А. // Журн. орган. химии. -1975. -11, № 1. -С. 74—77.
3. Middleton W.J. // J. Org. Chem. -1975. -40. -P. 547—578.
4. Pashinnik V.E., Martyniuk E.G., Tabachuk M.R. et al. // Synth. Commun. -2003. -33, № 14. -P. 2505—2509.
5. Seel F., Gombler W., Budenz R. // Z. Naturforsch. -1972. -27b. -P. 78—79.
6. Varwig J., Steinbeiser H., Mews R., Glemser O. // Z. Naturforsch. -1974. -29b. -P. 813, 814.