

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 7

Том 73
июль
2007

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- МИРНА Т.А., СУДОВЦОВА Л.С., ЯРЕМЧУК Г.Г., ВОЛКОВ С.В. Рідкі кристали в бінарних системах деканоату свинцю з деканоатами перехідних металів 3
- ГЕТЬМАН Є.І., МАРЧЕНКО В.І., ЛОБОДА С.М., ЯБЛОЧКОВА Н.В. Ізоморфне заміщення стронцію на празеодим у структурі $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$ 6
- ТРОХИМЧУК А.К., БОЙЧЕНКО І.М., ЛЕЩЕНКО В.М. Комплексоутворення Pd (II) на поверхні силікагелю, активованого N-(5-меркапто-1,3,4-тіодіазол-2-іл)-N'-пропілсечовинними групами 9
- ВАРВАРІН А.М., БЄЛЯКОВА Л.О. Імобілізація моно-6-О-метакрилатвмісного β -циклодекстрину на поверхні органокремнеземів 15
- КРУПСЬКА Т.В., БАВІНЧЕНКО В.М., КАСПЕРСЬКИЙ В.О., ТУРОВ В.В. Молекулярні взаємодії в системі левоміцетин—вода—кремнезем 20
- БУРЛАЄНКО Н.А., ПОГОРІЛА Л.М., МАНОРИК П.А., ГРЕБЕННИКОВ В.М., ШУЛЬЖЕНКО О.В. Цитратні комплекси міді (II), нікелю (II) як сорбційно-активні покриття п'єзоелектричних сенсорів на амоніак 26
- ГОРБАЧУК М.П., КИРІЄНКО С.М., СИДОРКО В.Р., ОБУШЕНКО І.М. Теплоємність Ho_5Ge_3 при низьких температурах 31

Органічна хімія

- ІЛЬЧЕНКО М.М., БРИЦІУН В.М. Квантово-хімічне дослідження механізму переносу протону при кето-енольній таутомерії N-арил-3-оксобутантіоамідів 35
- ПИСАНЕНКО Д.А., КРЮЧКОВА В.Г. Синтез і перетворення 1-(3-хлор- і 3-фтор-4-метоксифеніл)-3-метил-2-бутенів 40

Хімія високомолекулярних сполук

- ЛПАТОВ Ю.С., ДУДАРЕНКО Г.В., ЧОРНА В.М., ТОДОСІЙЧУК Т.Т. Змінення молекулярно-масового розподілу полімерів при адсорбції з бінарних та потрійних розчинів 43
- БОЙКО В.В., РЯБОВ С.В., КОБРИНА Л.В., ДМИТРИЄВА Т.В., ШТОМПЕЛЬ В.І., ГАЙДУК Р.Л., КЕРЧА Ю.Ю. Процеси біодеградації сегментованих поліуретанів 51
- КОВАЛЬ С.М., ПУШКАРЬОВ Ю.М., АНІСІМОВ Ю.М., САВІН С.М. Термоокиснювальне структурування олігобутадієнів у присутності ацетилацетонатів металів 61

Содержание

Неорганическая и физическая химия

МИРНАЯ Т.А., СУДОВЦОВА Л.С., ЯРЕМЧУК Г.Г., ВОЛКОВ С.В. Жидкие кристаллы в бинарных системах деканоата свинца с деканоатами переходных металлов	3
ГЕТЬМАН Е.И., МАРЧЕНКО В.И., ЛОБОДА С.Н., ЯБЛОЧКОВА Н.В. Изоморфное замещение стронция на празеодим в структуре $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$	6
ТРОФИМЧУК А.К., БОЙЧЕНКО И.Н., ЛЕЩЕНКО В.Н. Комплексообразование Pd (II) на поверхности силикагеля, активированного N-(5-меркапто-1,3,4-тиодиазол-2-ил)-N'-пропилмочевинными группами	9
ВАРВАРИН А.М., БЕЛЯКОВА Л.А. Имобилизация моно-6-О-метакрилатсодержащего β -циклодекстрина на поверхности органокремнеземов	15
КРУПСКАЯ Т.В., БАРВИНЧЕНКО В.Н., КАСПЕРСКИЙ В.А., ТУРОВ В.В. Молекулярные взаимодействия в системе левовицетин—вода—кремнезем	20
БУРЛАЕНКО Н.А., ПОГОРЕЛАЯ Л.М., МАНОРИК П.А., ГРЕБЕННИКОВ В.Н., ШУЛЬЖЕНКО А.В. Цитратные комплексы меди (II), никеля (II) как сорбционно-активные покрытия пьезоэлектрических сенсоров на аммиак	26
ГОРБАЧУК Н.П., КИРИЕНКО С.Н., СИДОРКО В.Р., ОБУШЕНКО И.М. Теплоемкость Ho_5Ge_3 при низких температурах	31

Органическая химия

ИЛЬЧЕНКО Н.Н., БРИЦУН В.Н. Квантово-химическое исследование механизма переноса протона при кето-енольной таутомерии N-арил-3-оксобутантиоамидов	35
ПИСАНЕНКО Д.А., КРЮЧКОВА В.Г. Синтез и превращение 1-(3-хлор- и 3-фтор-4-метоксифенил)-3-метил-2-бутенов	40

Химия высокомолекулярных соединений

ЛИПАТОВ Ю.С., ДУДАРЕНКО Г.В., ЧОРНАЯ В.Н., ТОДОСИЙЧУК Т.Т. Изменение молекулярно-массового распределения полимеров при адсорбции из бинарных и тройных растворов	43
БОЙКО В.В., РЯБОВ С.В., КОБРИНА Л.В., ДМИТРИЕВА Т.В., ШТОМПЕЛЬ В.И., ГАЙДУК Р.Л., КЕРЧА Ю.Ю. Процессы биodeградации сегментированных полиуретанов	51
КОВАЛЬ С.М., ПУШКАРЕВ Ю.Н., АНИСИМОВ Ю.Н., САВИН С.Н. Термоокислительное структурирование олигобутадиенов в присутствии ацетилацетонатов металлов	61

Contents № 7

Inorganic and Physical Chemistry

MIRNAYA T.A., SUDOVTSOVA L.S., YAREMCHUK G.G., VOLKOV S.V. Liquid crystals in binary systems based on lead decanoate with transition metal decanoates	3
GET'MAN Ye.I., MARCHENKO V.I., LOBODA S.N., YABLOCHKOVA N.V. Isomorphous substitution of praseodymium for strontium in the structure of $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$	6
TROFIMCHUK A.K., BOYCHENKO I.N., LESHCHENKO V.N. Complex formation of Pd (II) on the silica surface, activated with N-(5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-N'-propylurea groups	9
VARVARIN A.M., BELYAKOVA L.A. Immobilization mono-6-O-methacrylate-containing β -cyclodextrin on a surface of organosilicas	15
KRUPSKAYA T.V., BARVINCHENKO V.N., KASPERSKYI V.A., TUROV V.V. Molecular interactions in the system of levomicetin—water—silica	20
BURLAENKO N.A., POGORELAYA L.M., MANORIK P.A., GREBENNIKOV V.N., SHULZHENKO A.V. Citrate complexes of copper (II), nickel (II) as sorption-active coatings of ammonia piezoelectric sensors	26
GORBACHUK N.P., KIRIYENKO S.N., SIDORKO V.R., OBUSHENKO I.M. Heat capacity of Ho_5Ge_3 at low temperatures	31

Organic Chemistry

ILCHENKO N.N., BRITSUN V.N. Quantum-chemical study of the mechanism of proton transfer in keto-enol tautomerism of N-aryl-3-oxobutanthioamides	35
PISANENKO D.A., KRJUCHKOVA V.G. Synthesis and conversions of 1-(3-chloro- and 3-fluoro-4-methoxyphenyl)-3-methyl-2-butenes	40

Chemistry of High-Molecular Compounds

LYPATOV Yu.S., DUDARENKO G.V., CHORNAYA V.N., TODOSIYCHUK T.T. The change of a molecular-mass distribution of polymers as a result of adsorption from binary and ternary solutions	43
BOYKO V.V., RIABOV S.V., KOBRINA L.V., DMITRIEVA T.V., SHTOMPEL' V.I., GAYDUK R.L., KERCHA Yu.Yu. Investigation of biodegradation processes of segmented polyurethanes	51
KOVAL S.M., PUSHKARYOV Yu.N., ANISIMOV Yu.N., SAVIN S.N. Thermal-oxidative structurization of oligobutadienes in the presence of metal acetylacetonates	61

УДК 532.783 : 541.48

Т.А. Мирная, Л.С. Судовцова, Г.Г. Яремчук, С.В. Волков

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ ДЕКАНОАТА СВИНЦА С ДЕКАНОАТАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Методами дифференциального термического анализа и поляризационной микроскопии исследованы фазовые равновесия при температурах от 20 до 200 °С и определены концентрационно-температурные интервалы существования жидких кристаллов в бинарных системах деканоата свинца с деканоатами марганца, кобальта, никеля и меди.

Алканоаты металлов являются представителями класса ионных металломезогенов, которые обладают собственной ионной проводимостью и хорошими сольватирующими свойствами [1]. Кроме того, мезофазы на основе алканоатов металлов характеризуются высокой термостабильностью и способны образовывать стекла.

Как правило, для практического применения необходимы низкоплавкие мезоморфные композиции либо мезоморфные стекла. Проблему создания низкоплавкой или стеклующейся мезоморфной композиции можно решать, создавая многокомпонентные системы, а также синтезируя низкоплавкие мезогенные алканоаты металлов. Известно, что среди алканоатов металлов наиболее низкими температурами плавления и способностью к переохлаждению и стеклованию обладают алканоаты некоторых двухвалентных металлов, таких как свинец, кадмий, а также переходные 3d-металлы [1–5].

В настоящей работе изучены фазовые диаграммы бинарных систем деканоата свинца с деканоатами марганца, кобальта, никеля и меди с целью определения концентрационно-температурных интервалов существования жидких кристаллов и стекол. Как известно, деканоат свинца образует энантиотропную жидкокристаллическую фазу смектической А модификации [2, 4]. Фазовое поведение, структура и термодинамические свойства мезогенных деканоатов 3d-металлов изучены в работе [5].

Деканоаты металлов получали метатезисом по методике [2] при добавлении насыщенного водного раствора нитрата двухвалентного металла к раствору деканоата натрия в метаноле. Полученные соли несколько раз перекристаллизовывали из горячего бензола и сушили в вакуумном нагре-

вательном шкафу при 50 °С в течение 24 ч. ИК-спектры свидетельствовали об отсутствии в синтезированных солях воды и кислоты. Бинарные смеси готовили сплавлением под аргоном предварительно взвешенных компонентов. Образцы после охлаждения рекристаллизовывались в течение нескольких недель в зависимости от состава смеси. Хранение и измерения образцов проводили в атмосфере аргона.

Температуры фазовых равновесий в бинарных системах изучали методами политермической поляризационной микроскопии и ДТА. Использовали дериватограф Паулик–Паулик–Эрдей Q-1500 D (Венгрия) с платина-платинородиевой термопарой, стандартное вещество Al_2O_3 . Скорость нагрева во всех экспериментах 2.5 град/мин.

Поляризационный микроскоп Ампливал с нагревательным столиком применяли для идентификации возможной мезофазы, а также для оценки температур фазовых равновесий изотропная жидкость—кристалл ($T_{пл}$) и изотропная жидкость—мезофаза ($T_{пр}$).

Температуры фазовых переходов синтезированных мезогенных солей находятся в хорошем соответствии с литературными данными (± 2 °С) [2, 4, 5].

Так, деканоат свинца обнаруживает твердофазный переход при 87 °С, плавится с образованием смектической А мезофазы при 98 °С, которая имеет температуру просветления 114 °С.

Деканоат марганца при нагревании обнаруживает один твердофазный переход и плавится при 105 °С с образованием жидкокристаллической фазы, которая при микроскопическом наблюдении имеет полигональную конфокальную текстуру, характерную для слоистой мезофазы — смектика А [6]. При нагревании мезофаза деканоата

марганца переходит в изотропный расплав при 160 °С, а при охлаждении изотропного расплава при 156 °С образуется хорошо текстурированная смектическая мезофаза, которая переохлаждается.

Деканоат кобальта имеет один твердофазный переход и плавится при 107 °С в мезофазу, представляющую собой двулучепреломляющую жидкость с плохо выраженной микроскопической текстурой, видимо, из-за сильной тенденции к гомеотропной ориентации жидкокристаллических доменов. При охлаждении мезофаза стеклится.

Деканоат никеля не имеет твердофазных переходов и плавится при 134 °С в вязкую мезофазу, похожую на мезофазу деканоата кобальта, которая при нагревании выше 200 °С разлагается, не переходя в изотропную жидкость. При охлаждении мезофаза переохлаждается.

Деканоат меди плавится при 108 °С с образованием мезофазы, представляющей собой двулучепреломляющую жидкость с плохо выраженной микроскопической текстурой, как и в случае деканоатов кобальта и никеля.

На рис. 1–4 представлены фазовые диаграммы изученных бинарных систем. Во всех системах наблюдается образование непрерывных жидкокристаллических растворов вследствие мезогенности обоих компонентов. В системах деканоата свинца

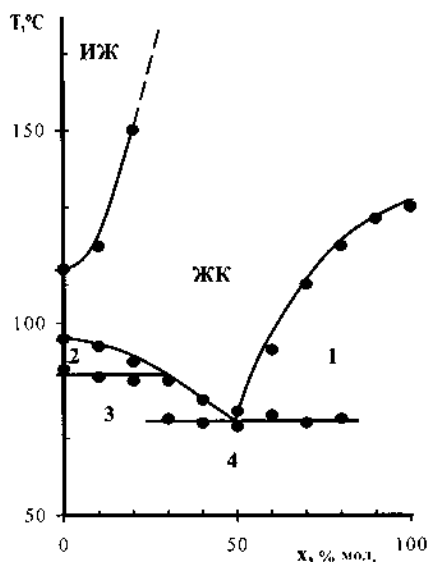


Рис. 1. Диаграмма фазовых состояний бинарной системы $\{x(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Ni} + (100-x)(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Pb}\}$. Здесь и на рис. 2–4 ИЖ, ЖК — однофазные области изотропного расплава и жидкокристаллического раствора (смектик А) соответственно. Цифрами обозначены двухфазные области сосуществования: 1 — (ЖК + K_{Ni}); 2 — (ЖК + K_{Pb1}); 3 — (ЖК + K_{Pb2}); 4 — (K_{Ni} + K_{Pb}), где K_{Pb} , K_{Ni} — твердые фазы деканоата свинца и никеля.

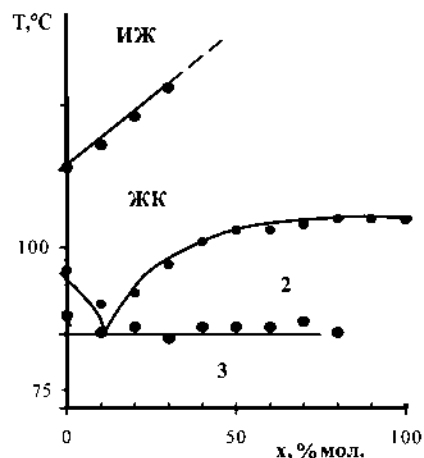


Рис. 2. Диаграмма фазовых состояний бинарной системы $\{x(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Cu} + (100-x)(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Pb}\}$. 1 — (ЖК + K_{Pb}); 2 — (ЖК + K_{Cu}); 3 — (K_{Cu} + K_{Pb}), где K_{Pb} , K_{Cu} — твердые фазы деканоата свинца и меди.

с деканоатами никеля, меди и кобальта температуру просветления мезофазы в композициях с большим содержанием деканоата переходного металла не удалось определить из-за разложения расплава. Поэтому область существования мезофазы в этих системах на диаграммах показана не полностью.

Система $\{x(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Ni} + (100-x)(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Pb}\}$.

Как видно из рис. 1, две ветви кривой плавкости пересекаются в эвтектической точке при 80 °С, $x = 55$ % мол. В системе образуется непрерывный жидкокристаллический раствор (смектик А) светло-зеленого цвета. Стекла в системе формируются в области $40 < x < 100$ % мол.

Система $\{x(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Cu} + (100-x)(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Pb}\}$.

Жидкокристаллический раствор (рис. 2) темно-зеленого цвета образуется по эвтектической реакции между твердыми фазами исходных компонентов при 92 °С, $x = 15$ % мол. При охлаждении расплав переохлаждается и в области $40 < x < 100$ % мол. стеклится.

Система $\{x(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Pb}\}$.

Две ветви кривой плавкости (рис. 3) пересекаются в эвтектической точке при 83 °С, $x = 50$ % мол. В системе образуется непрерывный жидкокристаллический раствор фиолетового цвета. Расплав, обогащенный деканоатом кобальта, при охлаждении переохлаждается и образует стекла от 30 до 100 % мол.

Система $\{x(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Mn} + (100-x)(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Pb}\}$.

Диаграмма фазовых состояний бинарной системы деканоатов марганца и свинца свидетельствует об образовании конгруэнтно плавящегося сое-

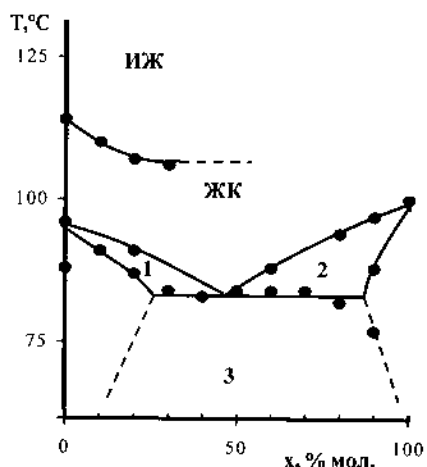


Рис. 3. Диаграмма фазовых состояний бинарной системы $\{x(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Pb}\}$: 1 — (ЖК + K_{Pb}); 2 — (ЖК + K_{Co}); 3 — (K_{Co} + K_{Pb}), где K_{Pb} , K_{Co} — твердые фазы декааноата свинца и кобальта.

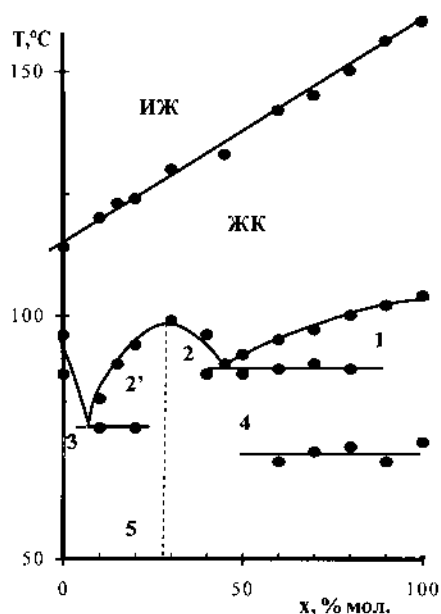


Рис. 4. Диаграмма фазовых состояний бинарной системы $\{x(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Mn} + (100-x)(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Pb}\}$: 1 — (ЖК + K_{Mn}); 2 и 2' — (ЖК + K_{D}); 3 — (ЖК + K_{Pb}); 4 — (K_{D} + K_{Mn}); 5 — (K_{D} + K_{Pb}), где K_{Mn} , K_{Pb} и K_{D} — твердые фазы декааноатов марганца и свинца, а также конгруэнтно плавящегося соединения D соответственно.

динения D при вероятном мольном соотношении декааноатов свинца и марганца 1:2 (рис. 4). Три

ветви кривой плавкости пересекаются в двух эвтектических точках при 77 °С, $x = 7\%$ мол. и при 88 °С, $x = 44\%$ мол. Жидкокристаллический раствор розового цвета образуется во всей концентрационной области системы по эвтектическим реакциям между твердыми фазами исходных компонентов и соединения D. Для системы характерно образование стекол в интервале $40 < x < 100\%$ мол.

Все системы в данной работе были изучены впервые и свидетельствуют о сложности фазового поведения смесей декааноатов металлов. Обнаружено образование термотропных энантиотропных ионных жидких кристаллов и оптически анизотропных стекол, являющихся замороженными жидкими кристаллами. Тот факт, что стекла окрашены, то есть поглощают свет в видимом диапазоне длин волн, обуславливает возможность их использования в качестве универсальных жидкокристаллических матриц при создании новых фоторефрактивных и нелинейно-оптических жидкокристаллических материалов.

РЕЗЮМЕ. За допомогою методів диференційного термічного аналізу та політермічної поляризаційної мікроскопії досліджено фазові рівноваги в інтервалі температур від 20 до 200 °С і визначено концентраційно-температурні інтервали існування рідких кристалів у бінарних системах декааноату свинцю з декааноатами марганцю, кобальту, нікелю та міді.

SUMMARY. Phase equilibria in the binary systems with lead decanoate and transition metal decanoate has been investigated by differential thermal analysis and polythermal polarization microscopy from 20 to 200 °C. The temperature and concentration ranges of ionic mesophase has been determined for binary systems with manganese, cobalt, nickel and copper decanoates.

1. Mirnaya T.A., Volkov S.V. // Green Industrial Applications of Ionic Liquids. NATO Science Series II (Mathematics, Physics and Chemistry) / Eds. Rogers R.D. et al. -Dordrecht: Kluwer Academ. Publ., 2003. -P. 439.
2. Sanchez Arenas A., Garcia M.V., Redondo M.I., Cheda J.A.R. // Liquid Crystals. -1995. -18. -P. 431.
3. Adeosan S.O. // Can. J. Chem. -1979. -57, № 2. -P. 151.
4. Mirnaya T.A., Sudovtsova L.S., Yaremchuk G.G. // Z. Naturforsch. -2000. -B. 55a. -S. 899.
5. Мирная Т.А., Судовцова Л.С., Яремчук Г.Г. и др. // Журн. неорганич. химии. -2004. -49, № 9. -С. 1557.
6. Demus D., Richter L. Textures of liquid crystals. -Leipzig: Dt.Verl.fr Grundstoff-industrie, 1980.

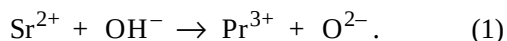
Е.И. Гетьман, В.И. Марченко, С.Н. Лобода, Н.В. Яблочкова

ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ СТРОНЦИЯ НА ПРАЗЕОДИМ В СТРУКТУРЕ $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$

Методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии изучено изоморфное замещение ионов стронция ионами празеодима в соответствии со схемой $\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Pr}^{3+} + \text{O}^{2-}$ в синтетическом гидроксиапатите, что отвечает составу системы $\text{Sr}_{5-x}\text{Pr}_x(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x$ ($0 \leq x \leq 0.40$). Показано, что твердые растворы на основе гидроксиапатита стронция, синтезированные при температуре 800 °С, образуются в области $x=0-0.14$. Кристаллохимические характеристики некоторых образцов уточнялись с помощью алгоритма Ритвельда. Установлено, что ионы Pr^{3+} находятся преимущественно в позиции Sr(1). Несмотря на небольшую величину предела замещения происходит некоторое уменьшение расстояний Sr(2)—OH(O), Sr(2)—Sr(2) и V—O, что связано с увеличением электростатического взаимодействия ионов в каналах структуры.

Соединения со структурой апатита известны своими полезными свойствами. Это катализаторы синтеза различных соединений, люминесцентные вещества, лазерные материалы, адсорбенты токсичных элементов. Апатитоподобные соединения имеют общий состав $\text{M}_{10}(\text{ZO}_4)_6\text{X}_2$, где $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ и т.д.; $\text{Z} = \text{P}, \text{V}, \text{As}, \text{Si}, \text{S}, \text{Ge}$ и т.д.; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}, \text{O}$. Благодаря замещениям в структуре гидроксиапатита этими элементами можно получать соединения со структурой апатита, различающиеся по составу [1]. Кристаллическая структура таких соединений относится к гексагональной сингонии, пространственная группа $\text{P6}_3/\text{m}$. В отличие от гидроксиапатита кальция гидроксиапатит стронция $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ и, в еще большей мере, гидроксованадат стронция $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$ мало изучены, хотя исходя из сходства структур этих соединений можно предположить и сходство некоторых их свойств. Для практического использования интерес представляют люминесцентные свойства ванадиевых апатитов. Эти свойства обнаружены у галованадатов. Так, в работе [2] исследовали люминесцентные свойства апатита $\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$, модифицированного Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} . РЗЭ-замещенные фтор- и хлорванадаты стронция используются в качестве люминесцентных и лазерных материалов [3, 4].

В данной работе изучено замещение стронция на празеодим в структуре стронциевого гидроксованадата по схеме:



Систему $\text{Sr}_{5-x}\text{Pr}_x(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x$ исследовали по образцам, которые синтезировали термолизом растворов. Были выбраны следующие значения x : 0, 0.02, 0.08, 0.10, 0.12, 0.14, 0.16, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40. В качестве исходных реагентов использовали $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ квалификации ч.д.а., оксид празеодима марки РЭТУ 103-59, NH_4VO_3

— х.ч. Растворы для термолиза готовили растворением $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ в воде, оксид празеодима растворяли, добавляя азотную кислоту, а NH_4VO_3 — перекисью водорода. После выпаривания растворов сухие остатки измельчали в агатовой ступке и прокаливали в интервале температур от 600 до 800 °С с промежуточным перетиранием.

Образцы системы исследовали методами рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного анализов и ИК-спектроскопии. РФА проводили на дифрактометре УРС-501М и ДРОН-2.0 в непрерывном режиме съемки с использованием CuK_α -излучения. Скорость перемещения счетчика составляла 1—2 °/мин при проведении фазового анализа и 0.25 °/мин — при измерении межплоскостных расстояний. Значения параметров элементарных ячеек рассчитывали методом наименьших квадратов (МНК). Кристаллическую структуру фаз уточняли с помощью метода Ритвельда. Образцы снимали на дифрактометре ДРОН-2.0 с применением CuK_α -излучения. Измерения проводили в шаговом режиме сканирования углов в интервале $15.00 \leq 2\theta \leq 140.00$. Величина шага составляла $0.05^\circ 2\theta$, экспозиция в каждой точке — 10 с. Расчеты проводили с помощью программного пакета FULLPROF.2k, версия 2.80. ИК-спектроскопический анализ выполняли на приборе THERMONICOLET. Инфракрасные спектры регистрировали в интервале волновых чисел 4000—400 cm^{-1} , образцы готовили в виде таблеток методом прессования с KBr.

По результатам РФА установлено, что при замещении стронция на празеодим в структуре стронциевого гидроксованадата однофазные твердые растворы образуются в области составов $x=0-0.14$. При больших значениях x наряду со структурой апатита обнаруживаются фазы со структурами $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ и Pr_6O_{11} .

Об образовании твердых растворов свиде-

льствует и постепенное уменьшение параметров и объема элементарных ячеек фазы со структурой апатита в зависимости от состава (рис. 1). Несмотря на то, что размер Pr^{3+} (1.32 Å) существенно меньше Sr^{2+} (1.45 Å) [5], изменение величин параметров невелико. Это обусловлено небольшими пределами замещения. Как и ожидалось, в гомогенной области параметры элементарной ячейки уменьшаются. В гетерогенной области на зависимости имеет место большой разброс точек, соиз-

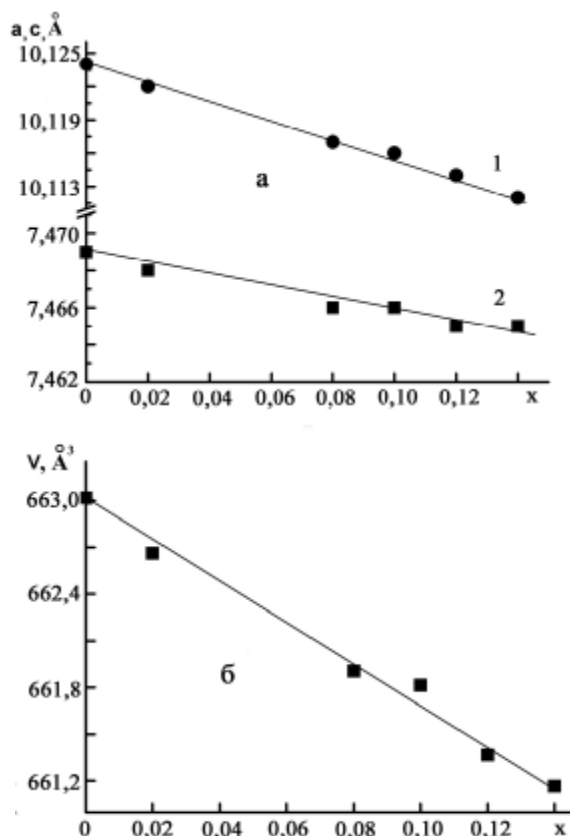


Рис. 1. Зависимость параметров элементарных ячеек системы $\text{Sr}_{5-x}\text{Pr}_x(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x$ от состава: а и с (а); V (б).

меримый с изменением параметров ячеек в гомогенной области, поэтому гетерогенная область не показана. Пониженная точность измерения параметров в гетерогенной области вызвана тем, что на рентгенограммах происходит наложение некоторых линий, соответствующих фазе $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$, на линии фазы со структурой апатита.

В связи с тем, что определить пределы замещения по перегибу на зависимости параметров от состава не удалось, область гомогенности образцов исследуемой нами системы устанавливали по методу исчезающей фазы, то есть была построена

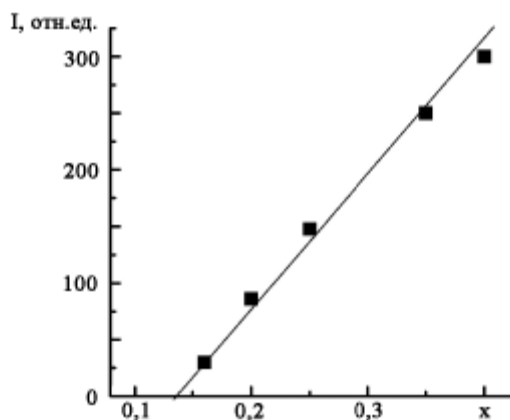


Рис. 2. Зависимость интенсивности линии $(hkl 015)$ фазы $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ от состава.

зависимость интенсивности линии $hkl 015$ ортованадата стронция от состава (рис. 2). Видно, что область гомогенности ограничена значением $x = 0,14$, что согласуется с данными фазового анализа.

Исследование методом ИК-спектроскопии проводили для гомогенных образцов. В ИК-спектре гидроксованадата регистрируются полосы в областях 560 и 3568 см^{-1} , обусловленные соответственно либрационными и валентными колебаниями OH^- -групп, входящих в состав $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$ [6, 7], а также полосы, отвечающие колебаниям ванадат-иона VO_4^{3-} , что подтверждают результаты РФА об образовании фаз со структурой апатита (рис. 3). Ни интенсивность, ни расположение фундаментальных колебаний иона VO_4^{3-} практически не изменяются с ростом значений x . Однако уменьшается интенсивность полос либрационных и валентных колебаний иона гидроксила, что соответствует схеме (1).

Кристаллическую структуру уточняли для ис-

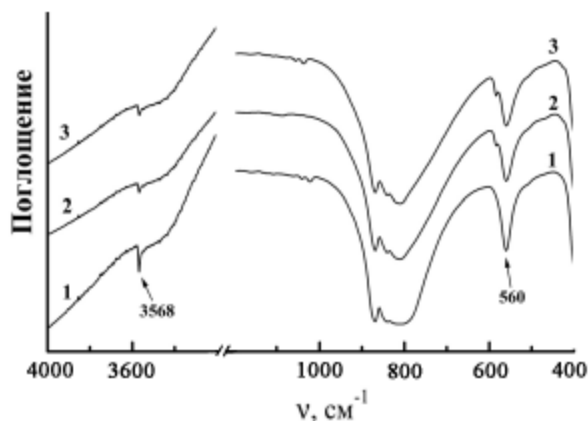


Рис. 3. ИК-спектры образцов системы $\text{Sr}_{5-x}\text{Pr}_x(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x$: $x = 0$ (1); $0,12$ (2); $0,14$ (3).

Т а б л и ц а 1

Координаты атомов, тепловые параметры (B_{iso}) и заселенность кристаллографических позиций (G) для фаз состава $\text{Sr}_{5-x}\text{Pr}_x(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x$

Атом	Кристаллографическая позиция	Параметры	$\text{Sr}_{5-x}\text{Pr}_x(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x$		Атом	Кристаллографическая позиция	Параметры	$\text{Sr}_{5-x}\text{Pr}_x(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x$	
			$x = 0$	$x = 0.14$				$x = 0$	$x = 0.14$
Sr(1)	$4f$	x	2/3	2/3	O(1)	$6h$	x	0.325(2)	0.3246(14)
		y	1/3	1/3			y	0.486(2)	0.4846(16)
		z	-0.0018(6)	0.0019(6)			z	1/4	1/4
		$B_{\text{iso}}, \text{\AA}$	0.78(6)	0.85(6)			$B_{\text{iso}}, \text{\AA}$	2.8(5)	1.46(39)
		G	1	0.936			G	1	1
Pr(1)	$4f$	x	—	2/3	O(2)	$6h$	x	0.595(2)	0.5927(16)
		y		1/3			y	0.471(2)	0.4698(15)
		z		0.0019(6)			z	1/4	1/4
		$B_{\text{iso}}, \text{\AA}$		0.85(6)			$B_{\text{iso}}, \text{\AA}$	1.3(4)	1.11(35)
		G		0.064			G	1	1
Sr(2)	$6h$	x	0.2455(3)	0.2449(3)	O(3)	$12i$	x	0.343(1)	0.3464(9)
		y	0.9890(3)	0.9889(3)			y	0.262(1)	0.2610(9)
		z	1/4	1/4			z	0.052(1)	0.0551(10)
		$B_{\text{iso}}, \text{\AA}$	0.80(5)	0.58(5)			$B_{\text{iso}}, \text{\AA}$	0.9(3)	0.49(23)
		G	1	0.996			G	1	1
Pr(2)	$6h$	x	—	0.2449(3)	OH	$4e$	x	0	0
		y		0.9889(3)			y	0	0
		z		1/4			z	0.158(3)	0.1655(23)
		$B_{\text{iso}}, \text{\AA}$		0.58(5)			$B_{\text{iso}}, \text{\AA}$	1.8(6)	0.88(53)
		G		0.004			G	0.5	0.43
V	$6h$	x	0.3984(5)	0.3993(5)	O(4)	$4e$	x	—	0
		y	0.3666(5)	0.3679(5)			y		0
		z	1/4	1/4			z		0.1655(23)
		$B_{\text{iso}}, \text{\AA}$	0.73(9)	0.57(9)			$B_{\text{iso}}, \text{\AA}$		0.88(53)
		G	1	1			G		0.07

Т а б л и ц а 2

Некоторые межатомные расстояния ($\text{\AA}$) в системе $\text{Sr}_{5-x}\text{Pr}_x(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x$

Состав	$x = 0$	$x = 0.14$	Состав	$x = 0$	$x = 0.14$
V—O(1)	1.700(18)	1.679(20)	Sr(2)—O(1)	2.832(16)	2.822(16)
V—O(2)	1.719(18)	1.684(14)	Sr(2)—O(2)	2.476(17)	2.484(14)
V—O(3)×2	1.731(9)	1.720(8)	Sr(2)—O(3)×2	2.824(9)	2.797(9)
<V—O>	1.720	1.701	Sr(2)—O(3)×2	2.379(9)	2.414(9)
Sr(1)—O(1)×3	2.559(14)	2.556(12)	<Sr(2)—O(1,2,3)>	2.619	2.621
Sr(1)—O(2)×3	2.628(12)	2.635(9)	Sr(2)—OH, O(4)	2.620(6)	2.595(5)
Sr(1)—O(3)×3	2.989(10)	2.955(7)	Sr(2)—Sr(2)	4.381(5)	4.363(5)
<Sr(1)—O(1,2,3)>	2.725	2.715			

ходного $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$ и для образца системы с $x = 0.14$. В качестве исходной модели для расчетов использовали данные, представленные в работе [8] для структуры гидроксипатита кальция (стру-

ктурный тип апатита, пространственная группа $P6_3/m$). Уточнение проводили по 966 линиям до следующих разностных факторов: $R_F = 0.05$, $R_{\text{Bragg}} = 0.07$, $R_p = 0.07$, $R_{\text{wp}} = 0.08$ и $\chi^2 = 3.1$. Это ти-

пичні величини, розрізняються в останньому знаку на 1–2 одиниці для різних образців. В табл. 1 представлені атомні параметри, в табл. 2 — деякі міжатомні відстані для вихідного $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$ і для твердого розчину з $x=0.14$. Встановлено, що заміщення стронцію празеодимом відбувається переважно в дев'ятивершинниках за позиціями Sr(1). Напрямок зміни міжатомних відстаней аналогічно результатам робіт [9, 10]. Як видно з табл. 2, незважаючи на невеликі межі заміщення ($x=0.14$), відповідає заміщенню всього 2.8 % мол. стронція) відзначається зменшення середніх відстаней Sr(2)—OH(O) з 2.620 до 2.595 Å і Sr(2)—Sr(2) з 4.381 до 4.363 Å, а також V—O з 1.720 до 1.701 Å. Це відбувається внаслідок заміщення OH^- на O^{2-} в каналах структури і викликаного цим збільшення електростатичного взаємодіяння їх з катіонами [9]. Як і слід було очікувати, оскільки іони Pr^{3+} займають позиції іонів Sr^{2+} в положенні (1), відбувається деяке зменшення відстаней Sr(1)—O, але зміна незначительна, так як невелика і область гомогенності в досліджуваній системі.

РЕЗЮМЕ. Методами рентгенофазового аналізу та ІЧ-спектроскопії досліджено ізоморфне заміщення іонів стронцію йонами празеодиму згідно зі схемою $\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Pr}^{3+} + \text{O}^{2-}$ у синтетичному гідроксиапатиті, що відповідає складу системи $\text{Sr}_{5-x}\text{Pr}_x(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x$ ($0 \leq x \leq 0.40$). Встановлено, що тверді розчини на основі гідроксиапатиту стронцію, синтезовані при температурі 800 °С, утворюються в межах $x=0-0.14$. Кристалохімічні характеристики деяких зразків уточнювали за допомогою алгоритму Рітвелда. Встановлено, що йони Pr^{3+} знаходяться переважно в позиції Sr(1). Незважаючи на невелике значення інтервалу заміщення, спостерігається деяке зменшення відстаней Sr(2)—OH(O),

Sr(2)—Sr(2) та V—O, що пов'язано зі збільшенням електростатичної взаємодії йонів у каналах структури.

SUMMARY. Occurring under the $\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Pr}^{3+} + \text{O}^{2-}$ scheme, isomorphous substitution in the structure of hydroxyapatite has been investigated by X-ray powder diffraction and IR spectroscopy. The composition of the studied system corresponds to the following formula: $\text{Sr}_{5-x}\text{Pr}_x(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x$ ($0 \leq x \leq 0.40$). The samples were synthesized at temperature of 800 °C. It was shown that the solid solutions of strontium hydroxyapatite modified by praseodymium are formed in the range of $x=0-0.14$. The structure features of some obtained samples were refined by Rietveld method. It was shown that there is preferential substitution of praseodymium for strontium in the Sr(1) site. The Sr(2)—OH(O), Sr(2)—Sr(2) and V—O distances decreases slightly, in spite of small value of interval of substitution. It is due to increase of electrostatic interaction of ions in the channels of structure.

1. Орловський В.П., Суханова Г.Е., Ежова Ж.А., Родичева Г.В. // Журн. Всес. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева. -1991. -69, № 12. -С. 70—74.
2. Фотиев А.А., Шульгин Б.В., Москвин А.С., Гаврилов Ф.Ф. Ванадиевые кристаллофосфоры. -М.: Наука, 1976.
3. DeLoach L.D., Payne S.A., Chai B.H.T., Loutts G. // Appl. Phys. Lett. -1994. -№ 10. -P. 1208—1210.
4. Payne S.A., DeLoach L.D., Smith L.K. et al. // J. Appl. Phys. -1994. -№ 1. -P. 497—503.
5. Shannon R.D. // Acta Cryst. -A32. -1976. -P. 752, 753.
6. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. -М.: МГУ, 1977.
7. Engel G., Klee W.E. // J. Solid State Chem. -1972. -№ 5. -P. 28—34.
8. Wilson R.M., Elliot J.C., Dowker S.E.P. // Amer. Mineralogist. -1999. -84. -P. 1406.
9. Serret A., Cabanas M.V., Vallet-Regi M. // Chem. Mater. -2000. -12. -P. 3836—3841.
10. Getman E.I., Loboda S.N., Tkachenko T.V. et al. // Functional Materials. -2005. -№ 1. -P. 6—10.

Донецкий национальный университет

Поступила 14.04.2006

УДК 541.183:546.98

А.К. Трохимчук, І.М. Бойченко, В.М. Лещенко

КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ Pd(II) НА ПОВЕРХНІ СИЛКАГЕЛЮ, АКТИВОВАНОГО N-(5-МЕРКАПТО-1,3,4-ТІОДІАЗОЛ-2-ІЛ)-N'-ПРОПІЛСЕЧОВИННИМИ ГРУПАМИ

Досліджено процеси сорбції паладію (II) на поверхні силкагелю, хімічно модифікованого N-(5-меркапто-1,3,4-тіодіазол-2-іл)-N'-пропілсечовинними групами (МТПСС). Цей силкагель кількісно вилучає паладій у широкому діапазоні кислотності від 4 М HCl до pH 4 за рахунок комплексоутворення з поверхневими

© А.К. Трохимчук, І.М. Бойченко, В.М. Лещенко, 2007

групами з коефіцієнтами розподілу на рівні $n \cdot 10^5 \text{ см}^3/\text{г}$. Показано можливість використання МТПСС для сорбційно-десорбційно-фотометричного та сорбційно-фотометричного визначення паладію з використанням спектроскопії дифузного відбиття.

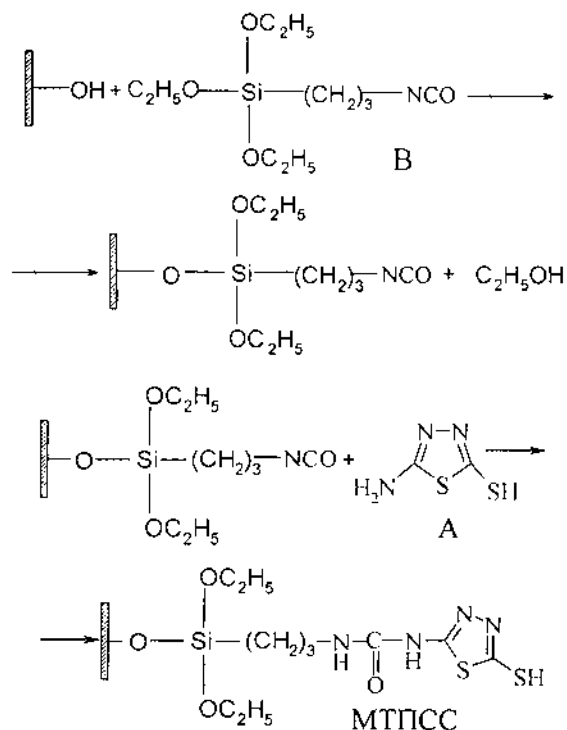
Дослідження процесів комплексоутворення на поверхні твердих носіїв є одним із провідних напрямків сучасної координаційної хімії. Ці дослідження сприяють, з одного боку, розширенню наукових поглядів в цій галузі, а з другого, — збільшенню областей практичного застосування комплексоутворюючих сорбентів.

Численні роботи останніх років присвячені вивченню комплексоутворення на хімічно модифікованих кремнеземах у зв'язку з широкими можливостями ковалентного зв'язування з поверхнею органічних сполук, здатних до комплексоутворення, і можливістю співставлення процесів комплексоутворення на поверхні з подібними процесами в гомогенних системах. Проте до поверхні кремнеземів можна прищеплювати і хімічні комплексоутворюючі сполуки, які внаслідок нерозчинності не можна використовувати у вигляді гомогенних систем.

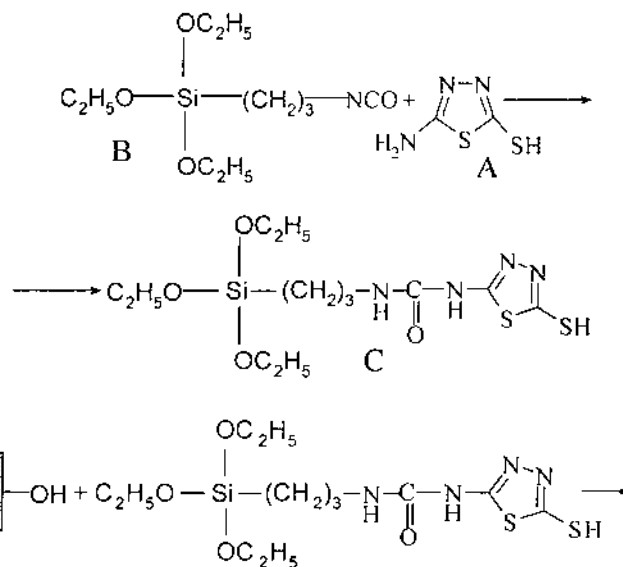
У даній роботі здійснено ковалентне зв'язування з поверхнею 1,3,4-тіодіазол-2-тіольної групи, з якою комплексоутворення в розчині не вивчалось, проте її будова свідчить про наявність у ній донорних атомів, здатних до комплексоутворення чи йонного обміну. Відомо, що хімічні сполуки, які мають у своєму складі донорні атоми сірки, утворюють міцні комплекси перш за все з благородними металами. У роботі розглянуті процеси комплексоутворення паладію на синтезованому нами силікагелі з хімічно зв'язаними з поверхнею N-(5-меркапто-1,3,4-тіодіазол-2-іл)-N'-пропілсечовинними групами та можливість його наступного визначення безпосередньо в фазі сорбенту чи після його елюювання.

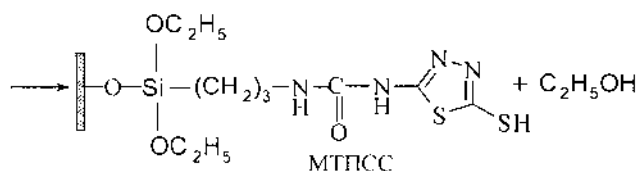
Хімічне модифікування поверхні SiO_2 проводили на силікагелі Silika Gel 60 фірми Merck, фракційні параметри якого описані в роботі [1]. Згідно з [1] питома площа поверхні, визначена за низькотемпературною сорбцією азоту по БЕТ, складає $\sim 260 \text{ м}^2/\text{г}$, середній діаметр пор 12 нм. Для синтезу використано фракцію 0.06—0.16 мм. Як модифікатори застосовували 2-аміно-1,3,4-тіодіазол-2-тіол (реактив фірми Fluka, речовина А) та 3-(триетоксисиліл)пропілізоціанат (реактив фірми Aldrich, речовина В).

Ковалентне закріплення N-(5-меркапто-1,3,4-тіодіазол-2-іл)-N'-пропілсечовинних груп на поверхні силікагелю можна здійснити за допомогою методу „поверхневої збірки” у дві стадії:



Проте внаслідок високої реакційної здатності ізоціанатних груп речовини В вони також можуть реагувати з силанольними групами поверхні силікагелю. Тому синтез МТПСС проводили шляхом попередньої взаємодії реактивів А та В і наступної взаємодії утвореного продукту С з поверхнею силікагелю:





Синтез МТПСС здійснювали в абсолютизованому ацетонітрилі, який сушили і переганяли над P_2O_5 , а потім для видалення слідів фосфору повторно переганяли над поташем. Наважку силікагелю (20 г) попередньо прожарювали при $200^\circ C$ протягом 6 год. Силікагель переносили у колбу об'ємом 0.5 дм^3 , яка була оснащена мішалкою і зворотнім холодильником із хлоркальцієвою трубкою. До силікагелю приливали 100 мл абсолютного ацетонітрилу, суміш перемішували. Далі при постійному перемішуванні додавали 0.03 моль речовини В та гарячий розчин речовини А (0.0315 моль) в ацетонітрилі. Суміш кип'ятили протягом 12 год. Синтезований МТПСС відділяли від розчину фільтруванням та промивали ацетонітрилом в апараті Сокслета протягом доби. Промитий продукт сушили при температурі $80^\circ C$ під вакуумом водоструминного насосу. Модифікований таким чином силікагель не має забарвлення.

ІЧ-спектри пропускання та відбиття одержували відповідно на Nicolet 5PC FT і Thermo Nicolet Nexus FT-IR. Порівняння ІЧ-спектрів немодифікованого силікагелю та МТПСС показує наявність у спектрі останнього нових смуг поглинання порівняно зі спектром чистого силікагелю. Смуги поглинання при 2900 , 2939 , 2977 см^{-1} можна віднести до валентних коливань CH_2 -груп, 1693 см^{-1} — до коливань карбонільної групи, 1560 см^{-1} — до деформаційних коливань NH -груп. Співпадання частот смуг поглинання в області $400\text{—}1100\text{ см}^{-1}$ свідчить про незмінність складу та структури матриці силікагелю.

Концентрацію прищеплених поверхневих груп визначали за допомогою гравіметричного елементного аналізу на вміст сірки. Точну наважку сорбенту розчиняли у концентрованому лузі, окиснювали бромною водою прищеплені групи, відокремлювали кремнієву кислоту, а потім осаджували сірку у вигляді сульфату барію. За результатами гравіметричного аналізу концентрація прищеплених N -(5-меркапто-1,3,4-тіодіазол-2-іл)- N' -пропілсечовинних груп становить $9.22 \cdot 10^{-2} \pm 1.55 \cdot 10^{-2}$ ммоль/г. Ці експериментальні дані підтверджують факт хімічного модифікування поверхні силікагелю.

Вихідний розчин паладію (II) (1.26 мг/мл) готували, розчиняючи точну наважку $PdCl_2$ ква-

ліфікації х.ч. в 2 М HCl . Точну концентрацію розчину встановлювали гравіметрично з диметилгліоксимом та фотометрично за стандартним розчином $PdCl_2$ [2]. Робочі розчини з меншими концентраціями Pd (II) готували розведенням вихідного розчину Pd (II) 2 М HCl .

Рівноважну концентрацію паладію в розчинах з концентрацією більшою, ніж 2 мкг/мл, визначали фотометрично, використовуючи реакцію утворення забарвленого комплексу Pd (II) з тіосечовиною [2], на колориметрі КФК-1 при 400 нм. Розчин тіосечовини готували, розчиняючи точну наважку попередньо перекристалізованої тіосечовини у 1 М HCl . Якщо концентрація паладію становила менше 2 мкг/мл, то визначення здійснювали на атомно-абсорбційному спектрофотометрі Сатурн-3 з термічним атомізатором.

Сpektри дифузного відбиття (СДВ) сорбатів Pd на МТПСС знімали на спектрофотометрі UV-VIS Specord M 40.

Сорбція Pd (II) на МТПСС при кімнатній температурі вивчалася при різних об'ємах водної фази в межах $25\text{—}250\text{ см}^3$ при постійній масі МТПСС, рівній 0.1 г. Встановлено, що за цих умов Pd (II) сорбується кількісно при об'ємі розчину 25 мл за 5 хв, а при об'ємі розчину 250 мл — за 30 хв. Коefіцієнт розподілу становить $n \cdot 10^5\text{ см}^3/\text{г}$. Вищевказане дозволяє зробити висновки про можливість кількісного вилучення та визначення Pd (II) з розчинів великих об'ємів у статичних умовах.

При контакті розчинів H_2PdCl_4 з МТПСС сорбент набуває інтенсивного жовто-оранжевого забарвлення. Сpektри дифузного відбиття сорбатів

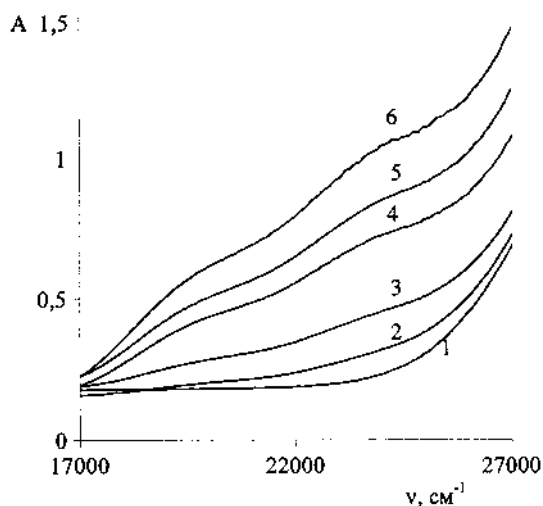


Рис. 1. Сpektри дифузного відбиття повітряно-сухих сорбатів МТПСС. 1 — чистий МТПСС, з вмістом Pd , мкг: 2 — 2.5; 3 — 5; 4 — 12.5; 5 — 18.8; 6 — 25. $m_{\text{сorb}} = 0.1\text{ г}$.

паладію (II) на МТПСС представлені на рис. 1. Як видно з рис. 2, при 25000 см^{-1} (400 нм) інтенсивність забарвлення сорбатів є прямо пропорційною вмісту паладію, що дає змогу його визначення сорбційно-спектроскопічним методом. При цьому межа виявлення паладію становить 1 мкг на 0.1 г сорбенту.

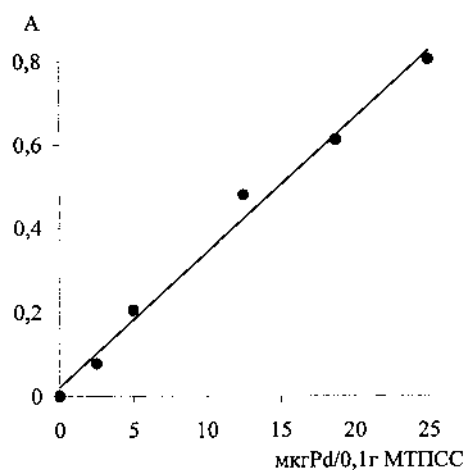


Рис. 2. Калібрувальний графік залежності оптичної густини сорбатів паладію при 25000 см^{-1} (400 нм) на МТПСС від вмісту металу в фазі сорбенту.

Характер спектру дифузного відбиття сорбатів паладію на МТПСС не змінюється зі збільшенням кількості сорбованого металу, що свідчить про однаковий тип координації паладію до прищепленого органічного ліганду при різних ступенях заповнення поверхні сорбенту металом. Слід зазначити, що забарвлення сорбатів не змінюється при тривалому зберіганні.

Розкладанням спектру на гаусові складові виділено окремі смуги поглинання (рис. 3): $19000\text{--}20000\text{ см}^{-1}$, характерна для $d\text{--}d$ переходів паладію у координаційних сполуках, смуги переносу заряду метал—ліганд при $25000\text{--}26000$ та $31000\text{--}32000\text{ см}^{-1}$ [5].

На рис. 4 (крива 1) наведено ізотеру сорбції паладію на МТПСС. Максимальна ємність (a_{max}) становить 0.13 ммоль/г. Максимальний ступінь заповнення поверхні паладієм, розрахований із залежності $C_{\text{Pd}}^{\text{коорд}}/C_{\text{ліганд}} = f(C_{\text{Pd}}^0/C_{\text{ліганд}})$, досягається при мольному співвідношенні паладію до груп поверхні МТПСС як 1.4:1. Більшу сорбційну ємність даного ХМС відносно кількості прищеплених до його поверхні лігандів можна пояснити утворенням на основі поверхневих комплексів паладію полімерних ланцюжків хлориду паладію,

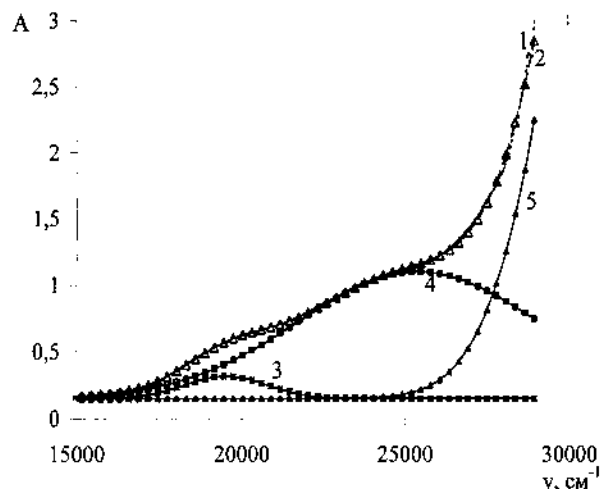


Рис. 3. СДВ сорбату паладію на МТПСС: 1 — експериментальний спектр (25 мкг Pd/0.1 г МТПСС); 2 — інтегральна крива після диференціювання експериментального спектру; 3, 4, 5 — диференціальні складові спектру.

аналогічних існуючим у розчині. Як видно з рис. 4, кількісна сорбція Pd (II) (99.9 %) з розчинів 2 М HCl проходить до його вмісту в сорбаті 0.06 ммоль/г, що свідчить про перспективність використання МТПСС для аналітичних цілей.

Практична цінність сорбентів значною мірою обумовлена вилученням іонів паладію з кислих розчинів для повного усунення або зменшення сорбції кольорових металів. Нами вивчено залежність впливу концентрації гідрохлоридної кислоти на повноту вилучення паладію (II) МТПСС. Як видно з рис. 5 (крива 1), ступінь сорбції паладію (II) на МТПСС практично не залежить від кислотно-

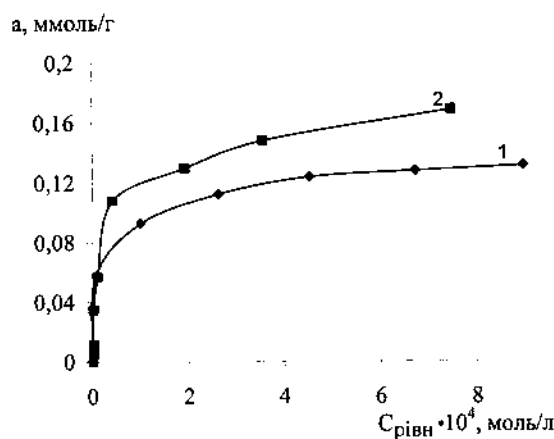


Рис. 4. Ізотерна сорбції паладію (II) (1) та оловохлоридного комплексу паладію (II) (2) на МТПСС. $V = 25\text{ мл}$; 2 н. HCl; $m_{\text{сorb}} = 0.1\text{ г}$.

сті середовища у досліджуваних межах концентрації HCl (до 2.5 моль/л), що свідчить про міцність утвореного поверхневого комплексу паладію. Повнота вилучення паладію МТПСС також практично не залежить від концентрації NaCl у розчині у досліджуваному діапазоні до концентрації 4 моль/л.

Оскільки кількісне вилучення паладію синтезованим силікагелем з N-(5-меркапто-1,3,4-тіодіазол-2-іл)-N'-пропілсечовинними групами відбувається у кислому середовищі, то його визначенню не заважає присутність у розчині, що аналізується, інших металів (рис. 5 (криві 2—8)), сорбція яких не відбувається при $pH < 1$.

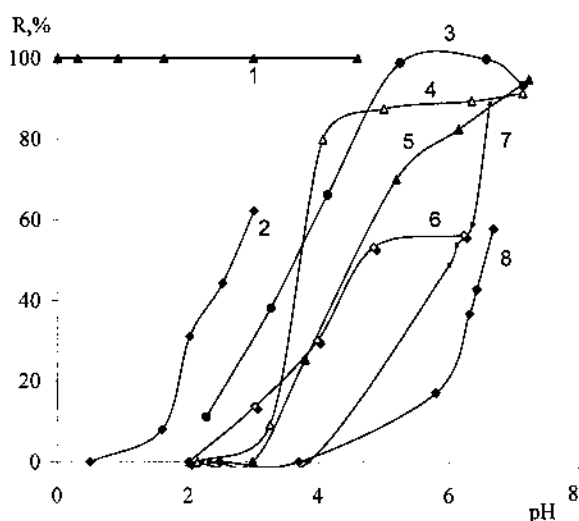


Рис. 5. Залежність ступеня сорбції Pd (II) (1); Fe (III) (2); Pb (II) (3); Mn (II) (4); Cd (II) (5); Zn (II) (6); Ni (II) (7); Co (II) (8) від pH на МТПСС.

Досліджено можливість сорбційно-десорбційно-спектрофотометричного визначення паладію за допомогою МТПСС у динамічному режимі. Сорбцію у динамічному режимі проводили, пропускаючи відповідні розчини через скляні колонки висотою $h=150$ мм та внутрішнім діаметром $d=50$ мм з закріпленими на них насадками для автоматичних піпеток об'ємом 1 см^3 , в яких розміщувалася наважка сорбенту (0.1 г). Швидкість пропускання розчину становила $1\text{—}5\text{ см}^3/\text{хв}$. Як елюент використовували 10 %-й розчин тіосечовини (десорбція паладію з поверхні МТПСС відбувається на 94—97 %), об'єм елюату становив 5 мл.

Встановлено, що залежність кількості десорбованого паладію від об'єму пропущеного через колонку розчину з фіксованою концентрацією Pd (II) має лінійний характер у межах 25—500 мл.

Слід зазначити, що вже при вмісті паладію у фазі сорбенту на рівні $5\text{ мкг Pd}/0.1\text{ г МТПСС}$ забарвлення було помітним візуально. Межа визначення паладію таким методом становить $5 \cdot 10^{-3}\text{ мкг/мл}$.

Поверхневі групи МТПСС здатні протонуватися у сильноокислих розчинах й відігравати роль аніонообмінників поряд з комплексоутворюючою функцією. Тобто можливим є початкова сорбція йону $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ за аніонообмінним механізмом з наступним поступовим перебігом комплексоутворення у фазі сорбенту за участю атомів сірки органічного ліганду.

Для вивчення механізмів сорбції обрано оловохлоридний комплекс паладію. У водних розчинах утворюється широкий набір комплексів паладію (II) з хлоридом олова (II). Механізм взаємодії хлоридів паладію та олова досить складний і остаточно не з'ясований, утворення тих чи інших комплексів залежить від концентрації компонентів (паладію (II), хлориду олова (II), хлорид-йонів) і кислотності середовища [6]. Дослідження умов утворення комплексних сполук паладію (II) з хлоридом олова (II) у розчинах показало існування якнайменше трьох комплексних форм в залежності від концентраційних умов. Найбільший інтерес представляє смарагдово-зелений оловохлоридний комплекс паладію, що характеризується вираженим максимумом поглинання при 640 нм (15600 см^{-1}) (рис. 6, крива 1), є достатньо стійким у водних розчинах і використовується в ана-

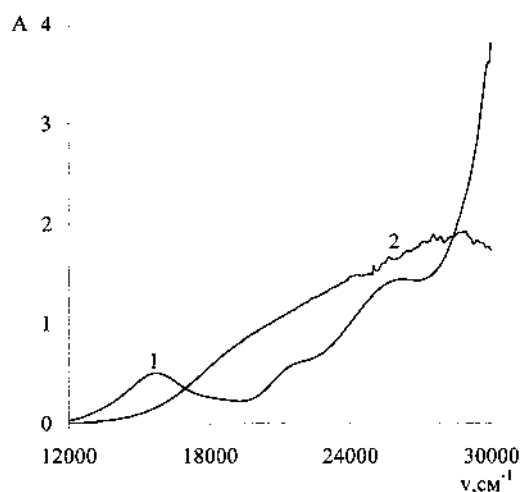


Рис. 6. Електронний спектр поглинання водного розчину оловохлоридного комплексу паладію (II) ($C_{\text{Pd}}=25\text{ мкг/мл}$) (1); спектр дифузного відбиття вологого сорбату оловохлоридного комплексу паладію (II) на МТПСС через 1 хв після сорбції ($C_{\text{Pd}}=125\text{ мкг Pd}/0.2\text{ г МТПСС}$) (2).

літичній практиці для визначення мікрокількостей паладію [4].

Розчин смарагдово-зеленого оловохлоридного комплексу паладію з концентрацією 25 мкг/мл готували змішуванням відповідних об'ємів розчину хлориду паладію (II) у 2 М НСІ та свіжоприготованого розчину хлориду олова (II) у 2 М НСІ при мольному співвідношенні Pd:Sn = 1:90 [3] і доводили до мітки 2 М НСІ. При цьому важливим є порядок зливання реагентів: спочатку розчин паладію, кислота, а потім розчин хлориду олова (II) [4]. Спостерігали утворення відповідного смарагдового комплексу паладію через яскраво-жовту стадію. При сорбції оловохлоридного комплексу паладію на МТПСС контроль за розподілом металу здійснювали методом ААС з термічною атомізацією.

Час встановлення сорбційної рівноваги при сорбції оловохлоридного комплексу паладію (II) на МТПСС з 2 М НСІ складає 5—7 хв при перемішуванні на магнітній мішалці, ступінь вилучення у діапазоні 1—4 М НСІ становить 99—100 %. При цьому сорбент одразу набуває забарвлення, яке є характерним для сорбатів хлорокомплексів Pd (II) на МТПСС (рис. 6, крива 2). Цей факт є додатковим доказом сорбції паладію за комплексотворюючим механізмом за рахунок прищепленого ліганду.

На рис. 4 (крива 2) подано ізотерму сорбції оловохлоридного комплексу паладію на МТПСС з 2 М НСІ. Збільшення сорбційної ємності ХМС у даному випадку порівняно з сорбцією хлоридного комплексу паладію пов'язано, ймовірно, з утворенням на основі поверхневих комплексів паладію з прищепленими органічними лігандами його поліядерних місткових комплексів, в яких роль містків одночасно відіграють як хлорид-йони, так і додатково SnCl_3^- -йони.

Таким чином, досліджено сорбційні характеристики синтезованого силікагелю з ковалентно прищепленими N-(5-меркапто-1,3,4-тіодіазол-2-іл)-N'-пропілсечовинними групами по відношенню до йонів паладію (II). Встановлено, що кількісне вилучення паладію відбувається в широкому інтервалі кислотності в статичному та динаміч-

ному режимах за рахунок утворення міцних поверхневих комплексів. На основі проведених досліджень показано перспективність використання МТПСС для сорбційно-десорбційно-спектрофотометричного та сорбційно-фотометричного визначення паладію з використанням спектроскопії дифузного відбиття.

РЕЗЮМЕ. Исследованы процессы сорбции палладия (II) на поверхности силикагеля, химически модифицированного N-(5-меркапто-1,3,4-тиодиазол-2-ил)-N'-пропилмочевинными группами (МТПМС). Этот силикагель количественно извлекает палладий в широком диапазоне кислотности от 4 М НСІ до pH 4 за счет комплексообразования с поверхностными группами с коэффициентами распределения на уровне $n \cdot 10^5 \text{ см}^3/\text{г}$. Показана возможность использования МТПМС для сорбционно-десорбционно-фотометрического и сорбционно-фотометрического определения палладия с использованием спектроскопии диффузного отражения.

SUMMARY. The processes of sorption of palladium (II) on the silica surface, chemically modified with N-(5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-N'-propylurea groups (MTPUS) were studied. This silica gel extracts palladium at the acidity from 4 М НСІ to pH 4 due to complex formation with surface groups with distribution ratios at a level of $n \cdot 10^5 \text{ cm}^3/\text{g}$. The possibility of using of MTPUS for adsorption-desorption-photometric and adsorption-photometric determination of palladium using diffuse reflectance spectroscopy was shown.

1. Тарасевич Ю.И., Трофимчук А.К., Легенчук А.В., Иванова З.Г. // Коллоид. журн. -2004. -**66**, № 1. -С. 88—94.
2. Бимшиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов, в 2ч. -М.: Мир, 1969.
3. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. // Журн. неорг. химии. -2003. -**48**, № 6. -С. 923—930.
4. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. -М.: Наука, 1972.
5. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 2.
6. Шленская В.И., Бирюков А.А., Морякова Л.Н. // Журн. неорг. химии. -1969. -**14**, № 2. -С. 496—501.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка
НАН України, Київ

Надійшла 12.05.2006

ИММОБИЛИЗАЦИЯ МОНО-6-О-МЕТАКРИЛАТСОДЕРЖАЩЕГО β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА НА ПОВЕРХНОСТИ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМОВ *

С помощью ИК-спектроскопии и количественного анализа поверхностных соединений изучено взаимодействие моно-6-О-метакрилатсодержащего β -циклодекстрина с винил- и аминопропилкремнеземами. Найдены условия осуществления в поверхностном слое модифицированных кремнезёмов реакций сополимеризации и присоединения первичных аминов к карбонильным группам (образование оснований Шиффа). Доказано образование на поверхности кремнезёма изолированных макроциклических структур молекулярного размера.

Высокодисперсный кремнезём является удобной матрицей для конструирования разнообразных супрамолекулярных структур на поверхности его наноразмерных частиц [1], например, для получения комплексов включения типа хозяин—гость. Известно, что циклодекстрины, имеющие фиксированный размер внутренней гидрофобной полости, обладают способностью к образованию соединений включения со многими биологически активными и лекарственными соединениями, повышая при этом их растворимость и биодоступность [2—6]. Использование высокодисперсного кремнезёма в качестве носителя комплексов включения с циклодекстринами должно способствовать повышению устойчивости лекарственных соединений к гидролизу и окислению, а также уменьшению их дозировки без снижения устойчивого терапевтического эффекта. Однако иммобилизация циклодекстринов на поверхности высокодисперсных кремнезёмов практически не исследована.

В настоящей статье представлены результаты изучения взаимодействия моно-6-О-метакрилатсодержащего β -циклодекстрина (МА- β -CD) (соединение предоставлено С.В. Рябовым) с винил- и аминопропилкремнеземами.

В качестве кремнезёмных матриц использовали аэросил А-300 и силохром С-120 (таблица).

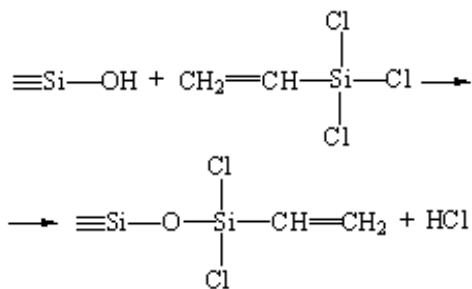
Моно-6-О-метакрилатсодержащий β -циклодекстрин ($M = 1439$) и 2,2'-азо-*бис*-изобутиронитрил (инициатор реакции полимеризации) использовали без дополнительной очистки. Диметилформамид (ДМФА) квалификации ч.д.а. сушили над молекулярными ситами марки ЗА, винилтрихлорсилан очищали перегонкой, γ -аминопропилтриэтоксисилан — перегонкой в вакууме непосредственно перед использованием.

Количество изолированных ОН-групп на по-

верхности аэросила определяли по хемосорбции диметилхлорсилана [7], а на поверхности силохрома — методом потенциометрического титрования; содержание аминопропильных групп — потенциометрическим титрованием аминопропилкремнезёма; количество привитого МА- β -CD — весовым термическим анализом.

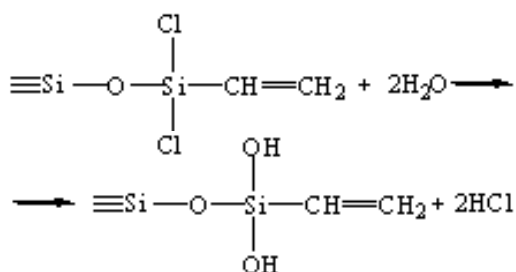
ИК-спектры исходного и модифицированных кремнезёмов в виде спрессованных пластинок массой 10—15 мг записывали на инфракрасном спектрофотометре ИКС-29 (ЛОМО, Россия) в интервале частот $4000\text{—}1200\text{ см}^{-1}$.

Иммобилизация моно-6-О-метакрилатсодержащего β -циклодекстрина на поверхности винилкремнезёма. Винилкремнезём получали взаимодействием гидроксированного кремнезёма с насыщенными парами винилтрихлорсилана при 400°C в вакууме. В этих условиях происходит полное замещение силанольных групп дихлорвинилсиланами [8]:



Чтобы исключить протекание побочных процессов в ходе реакции сополимеризации, полученный винилкремнезём выдерживали в насыщенных парах воды при комнатной температуре в течение ночи и ещё при 100°C 1 ч, затем удаляли продукт гидролиза вакуумированием при 100°C в течение 1 ч:

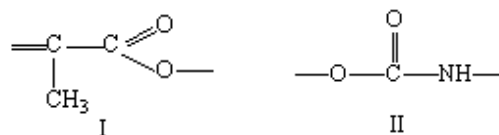
* Работа выполнена при финансовой поддержке Европейской комиссии (грант ICA2-СТ-2000-10052) и комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины “Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии” № 0103U006289.



Взаимодействие раствора МА-β-CD в ДМФА с винилкремнеземом осуществляли в присутствии инициатора реакции полимеризации без доступа воздуха в течение 24 ч. После этого модифицированный кремнезем промывали ДМФА до отрицательной реакции на олефин, сушили сначала на воздухе, а затем в вакууме при 100–120 °С 1 ч.

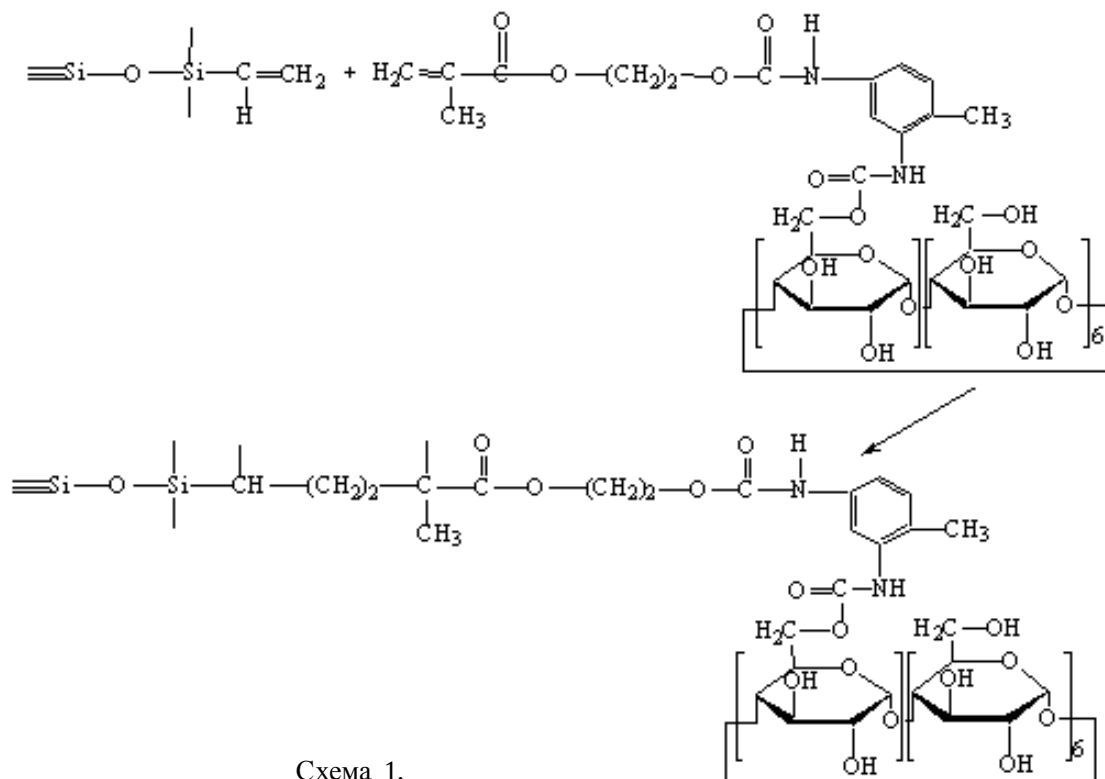
В ИК-спектре МА-β-CD (рис. 1) регистрируются следующие полосы поглощения: 1) широкая полоса поглощения с максимумом при 3360 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями связей О–Н вторичных гидроксильных групп, связанных внутримолекулярной водородной связью (С-2-ОН группа одного глюкопиранозного кольца с С-3-ОН группой соседнего глюкопиранозного кольца), или первичных гидроксильных групп (С-6-ОН), связанных межмолекулярной водородной связью [2]; 2) полоса поглощения 2960 см⁻¹ вален-

тных колебаний связей С–Н в группах CH₂ и CH₃; 3) полосы поглощения 1725 и 1665 см⁻¹ валентных колебаний связей С=О в группах I и II соответственно [9, 10]; 4) полоса поглощения 1610 см⁻¹, которую можно отнести к валентным колебаниям связи С=C; 5) полосы поглощения 1560 и 1540 см⁻¹ (в виде дублета), принадлежащие деформационным колебаниям связи N–H во вторичных аминах (амид II) [9, 10];



Кроме того, в области 1400–1200 см⁻¹ присутствуют слабые полосы поглощения валентных колебаний связей С–О и деформационных колебаний связей О–Н первичных и вторичных спиртовых групп β-циклодекстрина.

В ИК-спектре винилкремнезема после взаимодействия с МА-β-CD (рис. 1) регистрируются: 1) широкая полоса поглощения с максимумом при 3330 см⁻¹, которая принадлежит связанным взаимной водородной связью ОН-группам МА-β-CD; 2) полосы поглощения 3075, 3035, 3000, 2970 и 1410 см⁻¹, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям связей С–Н в группах С–Н и =CH₂, и



Количественный анализ поверхности исходных и модифицированных кремнезёмов

Кремнезём	Удельная поверхность, м ² /г	Содержание функциональных групп, ммоль/г			Количество привитого МА-β-CD	Емкость моно-слоя * МА-β-CD на поверхности кремнезёма	Выход реакции, %
		≡Si-OH	-CH=CH ₂	-(CH ₂) ₃ NH ₂			
Аэросил А-300	300	0.95	—	—	—	—	—
Силохром С-120	118	0.40	—	—	—	—	—
Винилаэросил	279	—	0.92	—	0.011	0.123	9
Винилсилохром	110	—	0.39	—	0.002	0.048	4
Аминопропилаэросил	286	—	—	0.76	0.019	0.127	15

* Рассчитана с помощью HyperChem.

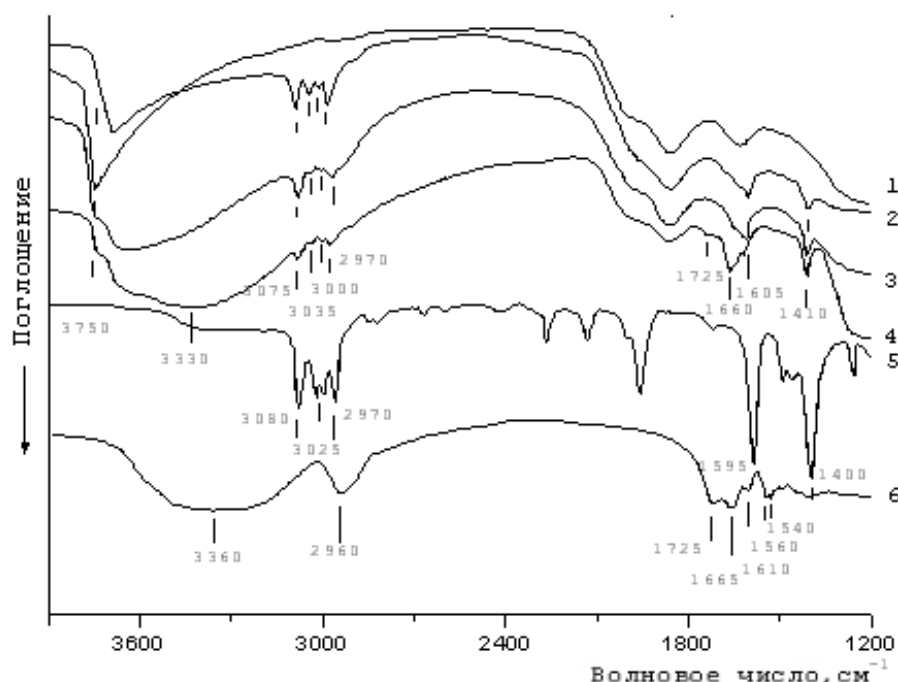


Рис. 1. ИК-спектры аэросила, вакуумированного при 400 °С в течение 2 ч (1), после взаимодействия с парами винилтрихлорсилана при 400 °С (2), выдержки в парах воды при комнатной температуре, а затем при 100 °С (3) и модифицированного моно-6-О-метакрилатсодержащим β-циклодекстрином в присутствии 2,2'-азо-бис-изобутиронитрила при 90 °С в течение 24 ч (4). ИК-спектры винилтрихлорсилана, толщина кюветы 0.01 мм (5) и моно-6-О-метакрилатсодержащего β-циклодекстрина, таблетка с КВг, 1:4 (6).

полоса поглощения 1605 см⁻¹ валентных колебаний связи C=C в группах -CH=CH₂ [11] (эти же полосы поглощения присутствуют в ИК-спектре винилкремнезема); 3) полосы поглощения 1725 и 1660 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям связи C=O карбонильных групп МА-β-CD. Та-

кой вид ИК-спектра может свидетельствовать о частичном участии винильных групп поверхности кремнезема в реакции сополимеризации с модифицированным β-циклодекстрином (схема 1).

Химическое закрепление моно-6-О-метакрилатсодержащего β-циклодекстрина на поверхности аминопропилаэросила. Аминопропилаэросил (таблица) получали жидкофазным модифицированием кремнезема γ-аминопропилтриэтоксисиланом.

Взаимодействие аминопропилаэросила с МА-β-CD осуществляли жидкофазным способом. Для этого 0.5 г аминаэросила помещали в лабораторный стеклянный реактор, добавляли 0.066 г МА-β-CD, растворенного в 30 мл ДМФА, концентрированную серную кислоту до pH 4 и выдерживали при 70 °С в течение 6 ч при

постоянном перемешивании. Затем органокремнезём отделяли от раствора, промывали 150 мл ДМФА (30 мл×5) и сушили сначала при комнатной температуре, а затем при 110–120 °С 1 ч.

В ИК-спектре аминопропилкремнезема (рис. 2) регистрируются полосы поглощения: 1) 3375,

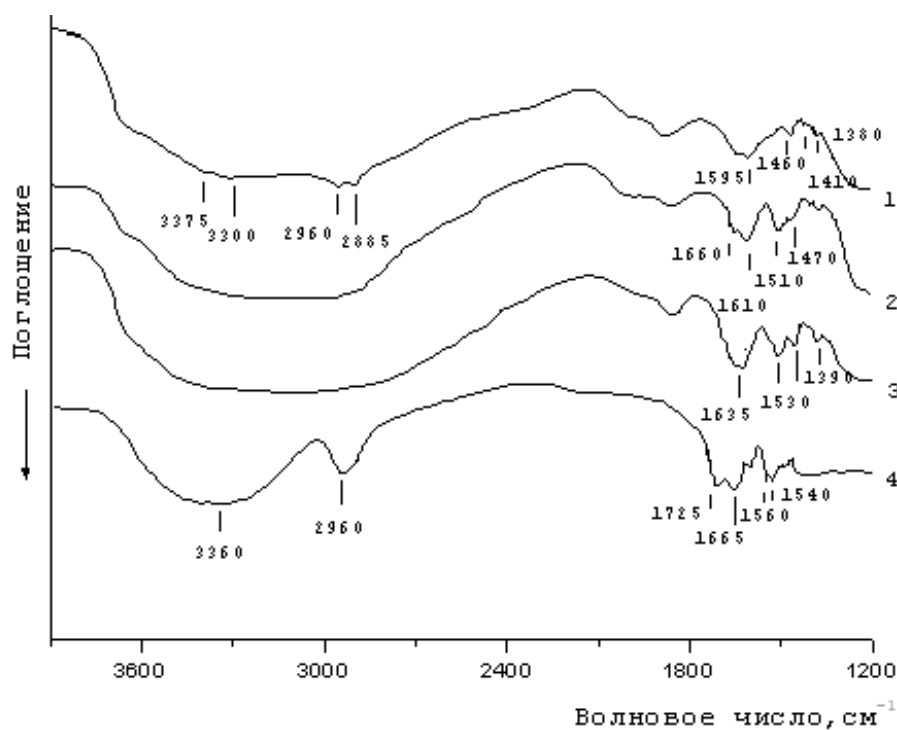
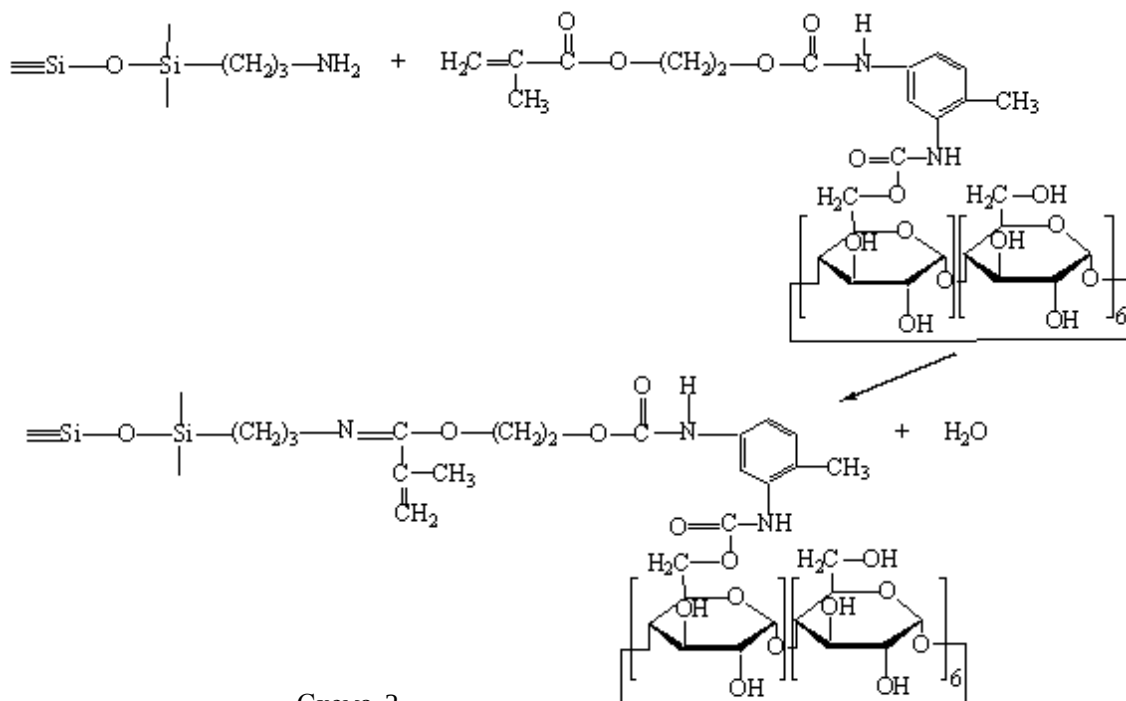


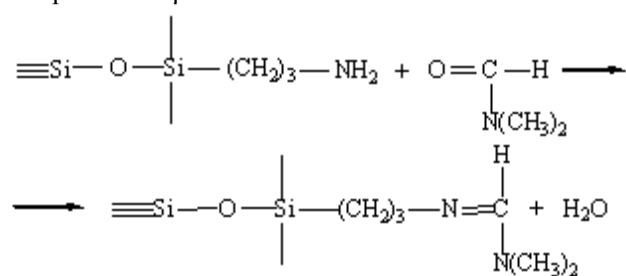
Рис. 2. ИК-спектры аэросила, модифицированного γ -аминопропилтриэтоксисиланом при 110 °C в течение 6 ч, до (1) и после жидкофазного модифицирования моно-6-О-метакрилатсодержащим β -циклодекстрином при 70 °C в течение 6 ч (2); ИК-спектры аминопропилаэросила после контакта с диметилформамидом при 70 °C в течение 6 ч (3) и моно-6-О-метакрилатсодержащего β -циклодекстрина, таблетка с KBr, 1:4 (4).

3300 и 1595 cm^{-1} , принадлежащие соответственно валентным и деформационным колебаниям связи N–H в привитых аминогруппах; 2) 2960, 2885 и 1460, 1410, 1380 cm^{-1} , относящиеся соответственно к валентным и деформационным колебаниям связи C–H в углеводородных группах [9, 10].

В результате взаимодействия аминопропилкремнезема с моно-6-О-метакрилатсодержащим β -циклодекстрином в ИК-спектре (рис. 2) отсутствуют полосы поглощения первичных аминогрупп и регистрируются новые полосы поглощения: 1) 1660 cm^{-1} , которая относится к валентным колебаниям связи C=O привитого МА- β -CD; 2) 1610 cm^{-1} , принадлежащая валентным колебаниям связи C=C, и, по-видимому, валентным колебаниям связи C=N, поскольку ее интенсивность вы-



Учитывая то, что ДМФА может взаимодействовать с аминопропилкремнеземом в условиях реакции с МА- β -CD, мы изучили взаимодействие ДМФА с аминопропилаэросилом. В ИК-спектре аминопропилаэросила после взаимодействия с диметилформамидом также не проявляются полосы поглощения первичных аминогрупп и появляются новые полосы поглощения (рис. 2): 1) 1635 см^{-1} , относящаяся, по-видимому, к валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{N}$; 2) 1530 см^{-1} , которая отсутствует в ИК-спектре аминопропилаэросила, модифицированного МА- β -CD. Эту полосу поглощения можно отнести к валентным колебаниям связи $\text{C}-\text{N}$ в N,N -дизамещенных амидах. Кроме того, в области валентных и деформационных колебаний связи $\text{C}-\text{H}$ регистрируются те же полосы поглощения, что и в ИК-спектре аминопропилкремнезема, модифицированного МА- β -CD. Полученные результаты подтверждают наше предположение о возможности химического взаимодействия между аминопропильными группами кремнезема и растворителем — ДМФА в ходе основной реакции — образования оснований Шиффа в результате контакта аминопропилкремнезема с раствором МА- β -CD:



ческой фазы в поверхностном слое органокремнезема в 1.5 раза больше, чем в случае побочной реакции (с ДМФА), что может быть следствием преимущественного протекания химической реакции с МА-β-CD. Выход реакции составляет 15 %.

Таким образом, с помощью ИК-спектроскопии и количественного анализа поверхностных соединений установлены оптимальные условия химического закрепления моно-6-О-метакрилатсодержащего β -циклодекстрина на поверхности винил- и аминпропилкремнеземов в виде изолированных структур молекулярного размера.

РЕЗЮМЕ. За допомогою ІЧ-спектроскопії та кількісного аналізу поверхневих сполук вивчено взаємодію моно-6-О-метакрилатвмісного β -циклодекстрину з вініл-амінопропілкремнеземами. Знайдено умови здійснення в поверхневому шарі модифікованих кремнеземів реакцій кополімеризації і приєднання первинних амінів до карбонільних груп (утворення основ Шиффа). Доведено утворення на поверхні кремнезему ізолюваних макроциклічних структур молекулярного розміру.

SUMMARY. Interaction between mono-6-O-methacrylate-containing β -cyclodextrin and vinyl- and amino-propylsilicas has been investigated using IR spectroscopy and quantitative analysis of surface compounds. Optimum conditions for reactions of copolymerization and addition of primary amines to carbonyl groups (Schiff bases formation) in a surface layer of modified silicas have been established. Formation of isolated macrocyclic structures with molecular size on a silica surface has been proved.

- Інститут хімії поверхності НАН України, Київ

Поступила 04.07.2006

Т.В. Крупская, В.Н. Барвинченко, В.А. Касперский, В.В. Туров

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ЛЕВОМИЦЕТИН—ВОДА—КРЕМНЕЗЕМ

Методами ^1H ЯМР, ИК- и УФ-спектроскопии изучены молекулярные взаимодействия в системе кремнезем—вода—левомицетин в широком диапазоне изменения концентрации компонент. Показано, что строение слоев межфазной воды и ее термодинамические характеристики зависят от поверхностной концентрации левомицетина. Исследована скорость высвобождения левомицетина в разные среды: воду, физиологический раствор, 96 % этиловый спирт, раствор соляной кислоты с pH 1.5.

Одним из перспективных направлений в создании медицинских препаратов последнего поколения является поиск композитных систем, состоящих из нескольких биоактивных компонент, взаимно усиливающих фармакологическое действие друг друга (синергетический эффект). Природа синергетических эффектов досконально не изучена. Однако обнаружено, что если в качестве одной из компонент выбран высокодисперсный кремнезем (ВДК) [1—4], то он не только проявляет детоксикационное действие за счет связывания токсических веществ, но и способствует повышению биологической активности ряда лекарственных средств [5]. Это стимулировало разработку лекарственных материалов на основе ВДК и адсорбционно закрепленных на его поверхности физиологически активных веществ, которые плохо растворимы в воде, но способны удерживаться на поверхности твердых частиц в течение довольно длительного времени даже после их контакта с водными средами [2, 5].

Синергетический эффект нанокомпозитов на основе ВДК в значительной степени может определяться межфазными взаимодействиями и строением межфазных слоев на границе твердых гетерогенных частиц с биологической жидкостью. Причем наиболее существенными факторами, вероятно, являются взаимодействие лекарственного вещества с кремнеземной подложкой и зависимость параметров гидратации органо-минеральных частиц от доли поверхности кремнезема, занятой органической составляющей. Кроме того, на десорбцию и биологическую доступность лекарственных веществ большое влияние могут оказывать процессы взаимодействия твердых частиц с внутренними тканями организма или отдельными фрагментами биомолекул, однако на начальной стадии исследований можно ограничиться наиболее простой модельной системой — наночастица—вода.

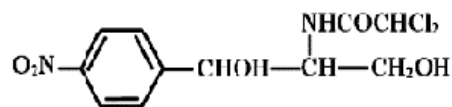
Целью настоящей работы было создание на основе ВДК и антибактериального препарата ле-

вомицетина наноразмерного биокompозита, изучение механизма связывания лекарственного препарата с поверхностью частиц ВДК, его десорбции в водную среду и среды, моделирующие биологические жидкости, сопоставление адсорбционных характеристик с параметрами гидратации твердых частиц при разной концентрации адсорбированной фазы.

Левомицетин был выбран в качестве антибактериального агента, так как он обладает широким спектром действия — эффективен в отношении многих грамположительных и грамотрицательных бактерий. Механизм высокой антимикробной активности левомицетина связан с нарушением синтеза белков в микроорганизмах [8, 9]. В то же время он малотоксичен как для человека, так и для животных. Необходимо отметить, что дезинтоксикационный эффект левомицетина обусловлен только его антибактериальным действием, а не прямым действием на токсины [9].

Для изучения молекулярных взаимодействий в системе левомицетин—вода—кремнезем было проведено комплексное спектральное исследование с применением методов ^1H ЯМР, ИК- и УФ-спектроскопии.

Исследовалась субстанция левомицетина (D-(-)-трео-1-(*p*-нитрофенил)-2-дихлорацетиламинопропан-1,3-диола) фармакопейной чистоты производства фирмы Vaishali Pharmaceuticals (Китай):



Биологическая активность левомицетина (Lv) значительно зависит от пространственной конфигурации молекулы (все три теоретически возможных его стереоизомера почти полностью лишены антибиотических свойств). Он хорошо растворим в полярных органических растворителях и плохо растворим в воде, неполярных растворителях. Растворимость Lv в воде при комнатной температуре составляет 4.4 мг/мл, а в спирте — >20 мг/мл.

Известно, что инактивация Lv в водных растворах связана с гидролитическим отщеплением остатка дихлоруксусной кислоты. Реакция катализируется гидроксильными ионами, поэтому антибиотик весьма устойчив при pH 2—9.5, но легко инактивируется в щелочной среде. Близкое расположение двух атомов кислорода пропандиольной цепи приводит к формированию в кристаллическом антибиотике сильной внутримолекулярной водородной связи, образованной смежными гидроксильными группами [8, 9].

В работе использовали энтеросорбент Силикс — синтетический аморфный высокодисперсный кремнезем (аэросил марки А-300 с удельной поверхностью 300 м²/г производства Калушского экспериментального завода Института химии поверхности НАН Украины).

Адсорбционное закрепление левомицетина на поверхности высокодисперсного кремнезема проводили методом импрегнирования. Для этого навеску левомицетина растворяли в 100 мл 96 %-го этилового спирта. Затем к 5 г ВДК прибавляли спиртовые растворы левомицетина и тщательно перемешивали, после чего уравнивали при комнатной температуре на протяжении 24 ч, потом удаляли спирт медленным нагреванием (333 К, 3 ч). В результате было получено 6 образцов нанокомпозита левомицетин—кремнезем с содержанием органического вещества в диапазоне 0.1—1 ммоль/г.

Для изучения высвобождения левомицетина в разные среды брали навеску образца 0.1 г с концентрацией антибиотика 1 ммоль/г, которую заливали 50 мл десорбирующего раствора (вода, физиологический раствор, раствор соляной кислоты с pH 1.5, 96 %-й этиловый спирт).

Спектры электронного поглощения растворов и отражения твердых образцов кремнезема, импрегнированного левомицетином, измеряли на спектрофотометре Specord M-40 (Karl Zeiss, Германия).

ИК-спектры высушенных при 60 °С образцов кремнезема с адсорбционно закрепленным Lv регистрировали на однолучевом инфракрасном Фурье-спектрометре Thermo Nicolet Nexus FT-IR (Германия). Для этого приготовленные образцы смешивали со свежепрокаленным KBr при весовом соотношении компонент 1:5.

СЭМ-фотографии частиц левомицетин—ВДК были получены при помощи сканирующего электронного микроскопа марки JEOL 6100 (Optical Laboratory, Japan) с ускоряющим напряжением 18 кВ.

Спектры ¹H ЯМР снимали на ЯМР-спектро-

метре высокого разрешения Bruker WP-100 SY (Германия) с рабочей частотой 100 МГц и максимальной полосой пропускания 50 кГц. Температура в датчике регулировалась термоприставкой Bruker VT-1000 с точностью ± 1 К. Интенсивность сигналов определяли с помощью электронного интегратора, точность которого составляла ± 10 % при соотношении интенсивностей измеряемых сигналов 1:10. Для предотвращения переохлаждения суспензий концентрацию незамерзающей воды (*C_{uw}*) измеряли при нагревании суспензий, предварительно охлажденных до температуры 210 К.

Характеристики межфазных слоев воды устанавливали при помощи метода послойного вымораживания объемной и адсорбированной воды [10—13]. Сигнал молекул воды во льду (как и сигналы протонов в твердых составляющих образца) не вносил существенного вклада в спектры ¹H ЯМР из-за особенности методики исследования и короткого времени (~10⁻⁶ с) поперечной релаксации протонов в твердом состоянии. В сравнении с MAS ЯМР-спектроскопией, которая регистрирует как сигналы протонов адсорбированных молекул, так и твердого вещества (лед, протоны органических молекул в твердом состоянии, силанольные группы кремнезема), ¹H ЯМР-спектроскопия с послойным вымораживанием жидкой фазы позволяет регистрировать только сигналы протонов подвижных молекул незамерзающей воды, которая взаимодействует с поверхностью ВДК или адсорбировано закрепленными на ней малоподвижными молекулами (слоями) органических веществ. Исследование осуществлялось с использованием 5 мм измерительных ампул ЯМР с вставленной в средину ампулой 4 мм, в которой находился исследуемый образец. Этот прием использовался для предотвращения повреждения основной ампулы при замораживании влажных образцов или водных суспензий. Для измерения химического сдвига применялся внешний стандарт — дейтерохлороформ, который помещали в зазор между внешней и внутренней ампулами.

Условием замедления воды на межфазной границе твердых тел является равенство свободной энергии Гиббса межфазной воды и льда. Поскольку свободная энергия межфазной воды понижена адсорбционными взаимодействиями ($\Delta G = G - G_0 < 0$, где G_0 — это свободная энергия льда при 273 К), она замедляется при $T < 273$ К. Изменение свободной энергии Гиббса и понижение температуры замедления связаны соотношением [14]:

$$\Delta G = -0.036 \cdot (273 - T). \quad (1)$$

Площадь под кривой $\Delta G(C_{uw})$ определяет межфазную энергию (γ_{SL}) — суммарную величину понижения свободной энергии Гиббса межфазной воды, обусловленную наличием границы раздела фаз [10]:

$$\gamma_{SL} = K \int_0^{C_{uw}^{\max}} \Delta G dC_{uw}, \quad (2)$$

где $C_{uw}^{\max} = C_{uw}$ при $T \rightarrow 273$ К.

В отличие от межфазных энергий на границе раздела фаз твердое тело—пар или твердое тело—пар—жидкость [11], величина γ_{SL} определяет межфазную энергию на границе раздела фаз твердое тело—жидкость. По зависимостям $\Delta G(C_{uw})$ могут быть рассчитаны параметры слоев сильно- и слабосвязанной воды — толщина слоя каждого типа воды (C_{uw}^s и C_{uw}^w для сильно- и слабосвязанной воды соответственно) и максимальные величины понижения свободной энергии в этих слоях (ΔG_s и ΔG_w) [12—15]. При этом под слабосвязанной водой понимают ту часть незамерзающей воды, для которой $\Delta G < 0.5$ кДж/моль.

На рис. 1, а–г приведены микрофотографии образцов, содержащих разную концентрацию Lv в диапазоне от 0.1 до 1 ммоль/г. Как видно из этого рисунка, строение частиц слабо зависит от концентрации импрегнирующей фазы. Частицы имеют неправильную форму и широкое распре-

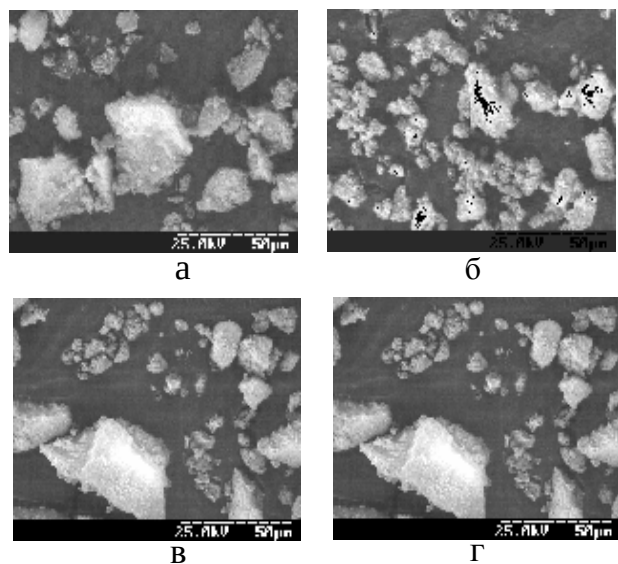


Рис. 1. Данные исследования СЭМ образцов лево-мицетин—кремнезем с разной концентрацией лево-мицетина: а — кремнезем (А-300); б — 0.1; в — 0.4; г — 1 ммоль/г.

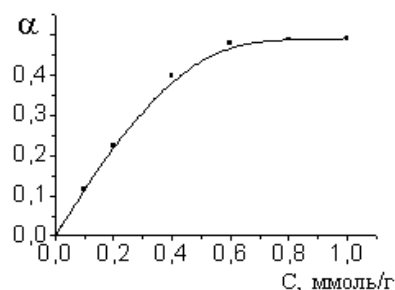


Рис. 2. Изменение степени возмущения (α) поверхностных ОН-групп ВДК ($\nu = 3748$ см $^{-1}$) в зависимости от количества левомицетина на поверхности SiO $_2$.

деление по размерам в диапазоне от единиц до десятков мкм. То есть они представляют собой крупные образования — агломераты, которые в свою очередь состоят из агрегатов и первичных частиц. Такое строение характерно и для частиц пирогенного кремнезема [14].

Взаимодействие слоя адсорбированного на поверхности SiO $_2$ Lv с подложкой изучали по изменениям ИК-спектральных характеристик поверхностных ОН-групп ВДК при варьировании поверхностной концентрации Lv (C_{Lv}) в пределах 0.1—1 ммоль/г. В спектрах могут быть идентифицированы полосы валентных и деформационных колебаний Lv и свободных валентных колебаний гидроксильных групп поверхности кремнезема (3748 см $^{-1}$). При увеличении C_{Lv} интенсивность полосы свободных гидроксильных групп ($\nu = 3748$ см $^{-1}$) уменьшается. Это обусловлено образованием водородных связей между электронодонорными группами антибиотика и протонами гидроксильных групп кремнезема.

На рис. 2 приведена рассчитанная на основании ИК-спектральных данных зависимость степени возмущения свободных силанольных групп от концентрации Lv. С ростом C_{Lv} степень возмущения увеличивается и достигает своего максимального значения (0.48) при $C_{Lv} = 0.6$ ммоль/г. Дальнейшее повышение концентрации Lv не приводит к увеличению степени замещения свободных силанольных групп. Возможно, это обусловлено формированием такого адсорбционного слоя, в котором часть гидроксильных групп недоступна для образования водородных связей с органическими молекулами — на поверхности формируются кристаллиты левомицетина.

Взаимодействие молекул Lv с поверхностью кремнезема также изучали, анализируя УФ-спектры поглощения его водных и спиртовых растворов, спектров отражения порошков адсорбции

онно закрепленного и чистого Lv (рис. 3). Приведены спектры отражения Lv (полоса при $\lambda_{\max} = 278$ нм) при концентрации импрегнирующей фазы в диапазоне 0.1—1 ммоль/г. Как видно из рис. 3, интенсивность полосы с $\lambda_{\max} = 278$ нм в спектрах отражения увеличивается с ростом поверхностной концентрации Lv. При этом максимум полосы совпадает с максимумом соответствующей полосы спектра молекулярной формы Lv и его водного раствора, что свидетельствует о том, что Lv сорбируется на поверхности ВДК в молекулярной форме.

Для измерения скорости высвобождения Lv, адсорбированного на поверхности ВДК, была исследована его десорбция с образца, в котором концентрация антибиотика составляла 1 ммоль/г, в разные типы жидких сред — воду, физиологический раствор, 96 %-й этиловый спирт, раствор соляной кислоты с pH 1.5 (рис. 4). Приведенные результаты свидетельствуют о том, что практически полное высвобождение Lv с поверхности крем-

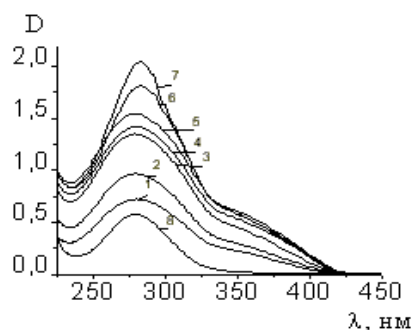


Рис. 3. Электронные спектры образцов чистого левомицетина и адсорбированного на поверхности ВДК с концентрацией: 1 — 0.1; 2 — 0.2; 3 — 0.4; 4 — 0.6; 5 — 0.8; 6 — 1 ммоль/г; 7 — чистый левомицетин; 8 — раствор левомицетина, $C_{Lv} = 1.25 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($l = 1$ см).

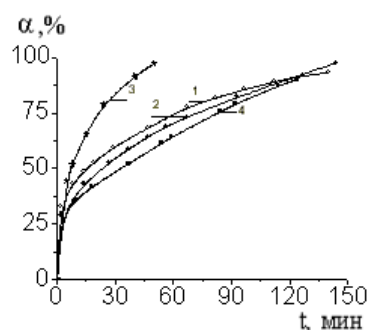


Рис. 4. Десорбция левомицетина (α) в разные растворители: 1 — вода (pH 6.43); 2 — физиологический раствор хлорида натрия 0.9 % (pH 6.19); 3 — спирт 96 % (pH 8.18); 4 — раствор соляной кислоты (pH 1.5).

незема в воду, соляную кислоту, физиологический раствор происходит более чем за 2 ч, тогда как в спирт — меньше, чем за час. Таким образом, при переходе от порошка левомицетина к левомицетину, адсорбционно закрепленному на поверхности кремнезема в биологических средах наблюдается значительный пролонгирующий эффект.

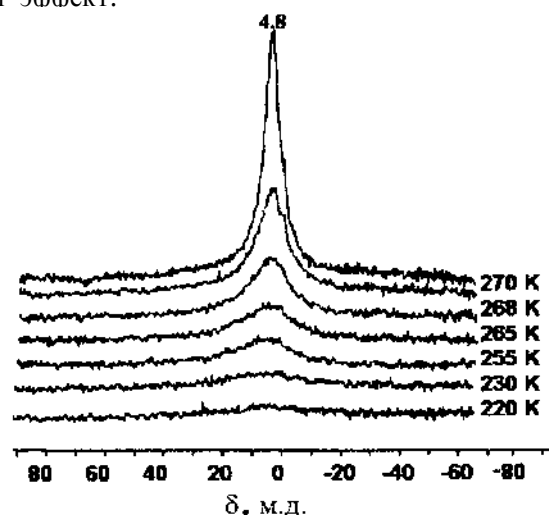


Рис. 5. Температурная зависимость формы спектров ^1H ЯМР воды в замороженной суспензии (9 % мас.) кремнезема, которая содержит 6.1 % мас. левомицетина.

Строение гидратной оболочки частиц кремнезема с адсорбционно закрепленным Lv может быть изучено на основании измерения интенсивностей сигналов незамерзающей воды при $T < 273$ К. На рис. 5 в качестве примера приведена температурная зависимость формы спектров ^1H ЯМР незамерзающей воды в 9 %-й водной суспензии кремнезема, которая содержит 0.2 ммоль/г (6.1 % мас.) Lv. Спектры представляют собой одиночный сигнал, максимум которого имеет химический сдвиг $\delta = 4.8$ м.д., который совпадает с химическим сдвигом жидкой воды. С понижением температуры интенсивность сигнала уменьшается благодаря частичному замерзанию межфазной воды, а его ширина увеличивается в соответствии с уменьшением времени поперечной релаксации, обусловленным понижением молекулярной подвижности воды [16]. Аналогичный вид имеют температурные зависимости изменения формы спектров для других образцов.

Зависимости концентрации незамерзающей воды (C_{uw}) от температуры и построенные на их основании, в соответствии с формулой (1), зависимости изменения свободной энергии Гиббса (ΔG)

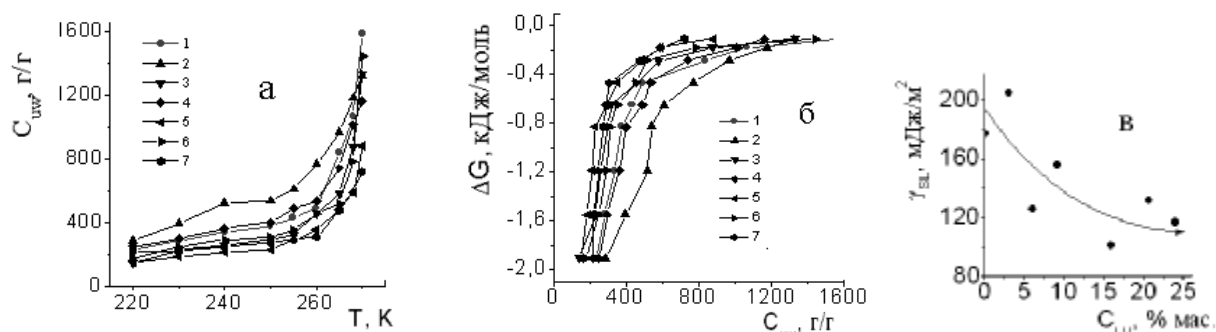


Рис. 6. Температурные зависимости концентрации незамерзающей воды (а) и построенные на их основе зависимости изменения свободной энергии Гиббса от концентрации незамерзающей воды (б); зависимость межфазной энергии от концентрации левомецитина (в): 1 — кремнезем (А-300); 2 — 0.1; 3 — 0.2; 4 — 0.4; 5 — 0.6; 6 — 0.8; 7 — 1 ммоль/г.

от C_{uw} для 9 %-х водных суспензий кремнезема с разным количеством адсорбционно закрепленного Lv, приведены на рис. 6, а, б. На зависимостях $\Delta G(C_{uw})$ можно выделить два участка, один из которых отвечает значительному изменению величины ΔG в относительно узком диапазоне изменения C_{uw} . Этот участок обусловлен сильно связанной водой. Для другого участка величина изменения ΔG не превышает 0.5 кДж/моль, что отвечает признакам слабосвязанной воды. Характеристики слоев межфазной воды, полученные для всех исследованных образцов, и величины поверхностной энергии рассчитаны в соответствии с формулой (2) (табл. 1).

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что с увеличением поверхностной концентрации Lv наблюдается тенденция к уменьшению концентрации как сильно-, так и слабосвязанной воды.

Т а б л и ц а 1

Характеристики слоев межфазной воды в замороженных водных суспензиях (9 % мас.) ВДК с адсорбционно закрепленным левомецитином

C_{Lv}		$-\Delta G^s$	$-\Delta G^w$	C_{uw}^w	C_{uw}^s	$\gamma_{SL},$ мДж/м^2
% мас.	ммоль/г	кДж/моль		г/г		
0	0	3.4	0.35	2.35	0.45	177
3.1	0.1	3.0	0.35	1.25	0.75	205
6.1	0.2	2.6	0.40	1.35	0.45	126
9.1	0.4	2.8	0.50	1.1	0.4	156
16.0	0.6	2.8	0.35	1.2	0.3	101
20.7	0.8	2.6	0.35	1.9	0.3	132
24.0	1.0	3.5	0.35	0.7	0.3	117

В величине ΔG^s , которая отображает изменение свободной энергии Гиббса в ближайшем к поверхности монослое адсорбированной воды, определенных закономерностей не наблюдается.

На рис. 6, в приведена зависимость поверхностной энергии от концентрации Lv ($\gamma_{SL}(C_{Lv})$), которая наиболее полно отражает взаимодействие твердых частиц с жидкой средой. Как видно из этого рисунка, поверхностная энергия адсорбционно модифицированного кремнезема с увеличением концентрации модификатора уменьшается почти вдвое — от 200 до 110 мДж/м². Это свидетельствует о существенном уменьшении в процессе модифицирования гидрофильных свойств дисперсных частиц. Вероятно, это обусловлено тем, что в органо-кремнеземных частицах гидрофильные центры молекул Lv участвуют в формировании водородных связей с поверхностью кремнезема, в то время как с водной средой контактируют преимущественно липофильные центры молекулы.

Для образца, содержащего на поверхности 0.4 ммоль/г (9 % мас.) Lv, было изучено влияние концентрации адсорбированной воды (C_{H_2O}) на характеристики ее связывания с поверхностью. В соответствии с данными рис. 2 выбранная поверхностная концентрация Lv отвечала монослойному покрытию кремнезема органическими молекулами. Изменение концентрации адсорбированной воды осуществлялось в интервале 0.24—3.6 г/г, что перекрывало весь диапазон состояния нанокompозита от гидратированных порошков до разбавленных суспензий. Результаты приведены в табл. 2 и на рис. 7, а–в. Первые 4 образца соответствуют гидратированным порошкам адсорбционно модифицированного ВДК, а последние два — суспензиям. Для порошков диапазон C_{H_2O}

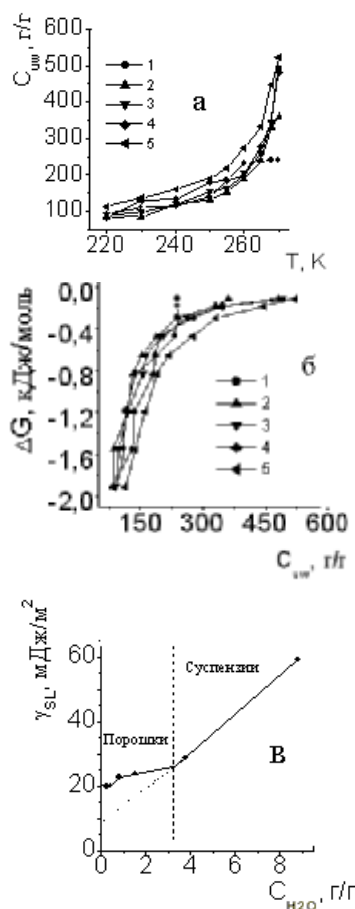


Рис. 7. Характеристики межфазных слоев воды для гидратированных порошков и водных суспензий системы ВДК—левомицетин: 1 — 0.24; 2 — 0.48; 3 — 0.8; 4 — 1.54; 5 — 3.76 г/г H_2O .

ограничен появлением жидкой фазы, а для суспензий — отсутствием расслоения в процессе замораживания образца (для замораживания необходимо 2—3 мин). Как видно из данных табл. 2, для порошков с ростом $C_{\text{H}_2\text{O}}$ концентрация сильносвязанной воды остается постоянной, а гидратированность изменяется за счет увеличения концентрации слабосвязанной воды. Общее увеличение межфазной энергии ($\sim 4 \text{ мДж/м}^2$) составляет около 20 % от первоначальной величины. Максимальная гидратированность порошка отвечает заполнению водой всех пустот в межчастичных зазорах без изменения расстояния между отдельными частицами. Ее можно рассчитать исходя из данных рис. 7, в, экстраполируя зависимость γ_{SL} ($C_{\text{H}_2\text{O}}$) к точке пересечения участков, отвечающих гидратированным порошкам и суспензиям ($C_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \text{ г/г}$).

Т а б л и ц а 2

Зависимость характеристик слоев межфазной воды от $C_{\text{H}_2\text{O}}$ для кремнезема, содержащего на поверхности 0.4 ммоль/г (9 % мас.) левомицетина

$C_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ г/г}$	$-\Delta G^S,$ кДж/моль	C_{uw}^s	C_{uw}^w	$\gamma_{SL},$ мДж/м ²
		г/г		
0.24	3.2	240	0	20.0
0.42	3.4	200	160	20.3
0.80	3.4	200	300	22.8
1.54	3.4	200	300	23.9
3.76	3.4	200	350	28.7
9.10	2.8	400	1100	59.3

С уменьшением концентрации твердой фазы величина γ_{SL} быстро увеличивается, что отвечает росту гидратированности частиц. Это обусловлено разрывом некоторого количества межчастичных связей. Поскольку система находится в равновесных условиях, изменение величины межфазной энергии частицы—вода должно компенсировать изменение энергии межчастичных взаимодействий. То есть разница в величине γ_{SL} при переходе от концентрированных к разбавленным суспензиям отражает энергию межчастичных взаимодействий. Из рис. 7, в следует, что для ВДК, адсорбционно модифицированного левомицетином, эта разница составляет около 35 мДж/м^2 .

Таким образом, частицы нанокompозита, полученного путем импрегнирования левомицетином частиц ВДК, имеют размер, близкий к размеру частиц исходного кремнезема. Монослойное покрытие поверхности кремнезема достигается при концентрации левомицетина 0.6 ммоль/г. В процессе импрегнирования левомицетин взаимодействует с поверхностью кремнезема, образуя водородные связи с силанольными группами. Наибольшая степень замещения свободных силанольных групп составляет 0.48. Модифицирование кремнезема сопровождается гидрофобизацией его поверхности. В водных суспензиях гидратная оболочка частиц модифицированного кремнезема состоит из слоев сильно- и слабосвязанной воды. Органическая составляющая композита десорбируется с поверхности за относительно большой промежуток времени, что делает его перспективным для применения в качестве сорбента пролонгированного действия.

РЕЗЮМЕ. Методом ^1H ЯМР вивчено поведінку міжфазної води при сорбції різної кількості левоміцетину на високодисперсному кремнеземі (ВДК). Молекулярну взаємодію в системі левоміцетин—вода—ВДК досліджували методами ІЧ-, УФ-спектроскопії. Отримані результати показують, що структура шарів міжфазної води і її термодинамічні властивості сильно залежать від кількості адсорбованого левоміцетину. Досліджено швидкість вивільнення левоміцетину в різні середовища — воду, фізіологічний розчин, 96 %-й етиловий спирт, розчин соляної кислоти з рН 1.5.

SUMMARY. The investigations of molecular interactions in the system of silica—water—levomycetin in a wide range of concentration of a component, by the ^1H NMR-, UV- and IR-spectroscopies were studied. It is shown, that the structure of layers of interphaseal water and its thermodynamic characteristics strongly depend on superficial concentration of levomycetin. It is investigated desorption levomycetin in different types of liquid environments: water, a physiological solution, 96 % ethyl alcohol, a solution of a hydrochloric acid with 1.5.

1. Чуйко А.А., Погорельий В.К., Трахтенберг И. // Медична хімія. -2003. -№ 12. -С. 16—20.
2. Чуйко О.О., Пентюк О.О. Наукові принципи розробки лікарських препаратів на основі високодисперсного кремнезему. -Харків: Основа, 1998. -С. 35—51.
3. Пентюк О.О., Погорельий В.К., Чуйко Н.О. // Медична хімія. -2003. -5, № 1. -С. 95—99.

4. Iler R.K. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerisation, Colloids and Surface properties and Biochemistry. -New York: Wiley-Intersci., 1979.
5. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А.А. Чуйко. -Киев: Наук. думка, 2003.
6. Zaporozhets O.A., Shulga O.V., Nadzhafova O.Yu. et al. // Colloids and Surface A. -2000. -168. -P. 103—108.
7. Gun'ko V.M., Turov V.V., Barvinchenko V.N. et al. // Ibid. -2006. -278. -P. 102—122.
8. Егоров Н.С. Основы учения об антибиотиках. -М.: Изд-во МГУ, 1994.
9. Химия антибиотиков / Под ред. М.М. Шемякина. -М.: Изд-во АН СССР, 1961. -Т. 1.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушкова. -М.: Наука, 1978. -Т. 2.
11. Тарасевич Ю.И. // Теорет и эксперим. химия. -2006. -42, № 2. -С. 87—91.
12. Туров В.В. Слои связанной воды и поверхностные силы в водных суспензиях высокодисперсных оксидов: Химия поверхности кремнезема. -Т. 1, ч. 1. -Киев, 2001. -С. 510—607.
13. Turov V.V., Barvinchenko V.N. // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. -1997. -8. -P. 125—132.
14. Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M. et al. // Adv. Colloid Interface Sci. -2005. -118. -P. 125—172.
15. Turov V.V., Leboda R. // Phys. and Chem. of Carbons. -2000. -27. -P. 67—124.
16. Mank V.V., Lebovka N.I. NMR Spectroscopy of Water in Heterogeneous Systems. -Kiev: Nauk. Dumka, 1988.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

Поступила 18.05.2006

УДК 541.17 + 541.49

Н.А. Бурлаенко, Л.М. Погорелая, П.А. Манорик, В.Н. Гребенников, А.В. Шульженко

ЦИТРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ (II), НИКЕЛЯ (II) КАК СОРБЦИОННО-АКТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ НА АММИАК

Методом пьезокварцевого микровзвешивания изучено гетерофазное взаимодействие паров аммиака с цитратами меди (II) и никеля (II) в диапазоне концентраций NH_3 0.03—0.3 мг/л. Рассчитаны константы скорости k_1 , k_{-1} и константа равновесия K гетерофазных реакций. Установлено, что скорость сорбции/десорбции аммиака и устойчивость образовавшегося аддукта для медьсодержащего комплекса в несколько раз больше, чем для никельсодержащего. Цитратный комплекс меди (II), имея достаточно высокую сорбционную способность по отношению к аммиаку, может быть использован как чувствительное покрытие сенсора на NH_3 .

Поиск чувствительных покрытий для химических сенсоров, принцип действия которых основан на пьезокварцевом микровзвешивании (ПВ), является достаточно сложной задачей, что объясняется комплексом требований, предъявляемых

к их физико-химическим характеристикам. К числу таких требований, в первую очередь, относятся высокая чувствительность, селективность, способность к быстрому и обратимому взаимодействию с аналитом. При подборе чувствительных

© Н.А. Бурлаенко, Л.М. Погорелая, П.А. Манорик, В.Н. Гребенников, А.В. Шульженко, 2007

покрытий сенсоров на основе метода ПВ необходимо в первом приближении исходить из критериев низкой энергетики взаимодействия молекул газовой и твердой фаз и достаточной обратимости в системе чувствительное покрытие — аналит. Таким критериям отвечают, в частности, реакции аддуктообразования с участием комплексных соединений 3d-металлов с полихелатными лигандами. Важно отметить, что состав и строение рецептора играют определяющую роль в протекающем на поверхности пьезокварцевого резонатора (ПР) гетерофазном взаимодействии его с молекулами газообразного аналита [1].

Одним из наиболее распространенных загрязнителей атмосферы является аммиак. Ранее [2] было установлено, что координационные соединения меди (II), никеля (II) с азометиновыми лигандами, находясь в твердом состоянии на поверхности ПР, способны обратимо взаимодействовать с аммиаком. Однако небольшая сорбционная способность не позволяет использовать их для определения микроконцентраций аммиака в воздухе. Показано, что необходимым условием для быстрого и обратимого связывания аммиака комплексами является наличие функциональных групп координированного лиганда, способных к образованию водородной связи с молекулами аммиака. Взаимодействие аммиака непосредственно с центральным атомом может приводить к образованию устойчивых разнолигандных комплексов [2]. Мы предположили, что комплексы 3d-металлов, лиганды которых содержат функциональные группы, которые могут образовывать водородные связи с молекулой аммиака, будут иметь большую сорбционную способность к NH_3 , образуя при этом аддукты, способные к быстрой диссоциации. В роли подобных лигандов могут выступать депротонированные остатки оксикислот, в частности, лимонной кислоты. Лимонная кислота образует комплексы с 3d-металлами, в которых участие в координации металла принимают три карбоксильные и одна спиртовая группы. Известно, что для цитратных комплексов меди (II), никеля (II) характерно наличие большого количества комплексных форм, состав и строение которых зависит от природы металла и условий проведения синтеза комплекса [3]. В области pH 5.0—6.0 ионы Ni (II), Cu (II) образуют преимущественно анионные комплексы состава $[\text{MHCitr}]^-$, в которых депротонированы три карбоксильные группы [3, 4]. Следует учитывать, что в данном диапазоне pH цитратные комплексы меди (II) могут существовать и в виде димеров $\text{Cu}_2\text{Citr}_2^{4-}$,

где в качестве мостиковых выступают депротонированные карбоксильные группы [4].

В данной работе представлены результаты исследования взаимодействия цитратных комплексов меди (II) и никеля (II), находящихся на поверхности электрода ПР, с аммиаком. Синтез цитратных комплексов меди (II), никеля (II) проводили по известной методике сливанием определенных объемов 0.5 моль/л растворов лимонной кислоты и соли металла. Далее устанавливали требуемый pH (5.5), осаждали комплексы ацетоном и высушивали при температуре 70 °C в сушильном шкафу до постоянного веса [5]. Состав полученных комплексов устанавливали методом элементного анализа. Было найдено, что при влажности 48—52 % комплексы образуют кристаллогидраты состава $\text{Na}[\text{MHCitr}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, где М — Cu^{2+} , Ni^{2+} .

Для нанесения комплексов на поверхность электрода ПР их растворяли в дистиллированной воде, затем капилляром наносили на ПР, сушили при 70 °C. Подготовленный ПР выдерживали в воздушной атмосфере с влажностью 48 %, при которой цитраты меди (II) и никеля (II) существуют в виде кристаллогидратов $\text{Na}[\text{MHCitr}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Сорбцию аммиака изучали на экспериментальной установке, состоящей из испытательной камеры, кварцевого генератора, согласующего устройства и ЭВМ. Необходимую концентрацию аммиака в камере создавали введением микрошприцем аммиачно-воздушной смеси. Концентрацию аммиака предварительно устанавливали титриметрически [6]. В работе использовали резонаторы АТ-среза (тип ПР — РК169). Взаимодействие аммиака с комплексами сопровождалось уменьшением частоты колебаний ПР, которое фиксировалось до момента установления равновесия в системе твердый комплекс — аммиак. Массу сорбированного аммиака (Δm , г) определяли, используя уравнение Зауэрбрея [7]:

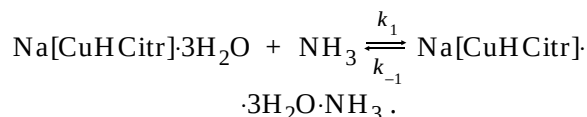
$$\Delta f = -2.26 \cdot 10^6 f_0 \Delta m / S, \quad (1)$$

где Δf — изменения частоты колебаний ПР, Гц; f_0 — исходная резонансная частота колебаний ПР, МГц; S — площадь кварцевой пластины, см^2 .

Известно, что пары воды, находящиеся в анализируемой среде, могут оказывать существенное влияние на процесс хемосорбции аналита и, соответственно, на чувствительность комплексов к аммиаку [2]. Поэтому сорбцию аммиака цитратными комплексами меди (II), никеля (II) изучали при постоянной влажности, равной 48 %. Температура эксперимента была 20.0 ± 0.5 °C. Для каждого

соединения получены кинетические кривые изменения частоты колебаний ПР при сорбции и десорбции аммиака.

На примере взаимодействия комплекса $\text{Na}[\text{CuHCit}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, находящегося на поверхности ПР, с аммиаком рассмотрим основные подходы, используемые при обработке кинетических кривых. В комплексе $\text{Na}[\text{CuHCit}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ существует несколько типов центров связывания аммиака за счет образования водородных связей — карбоксильные и оксигруппы лиганда, молекулы координированной воды. Кинетические кривые, описывающие сорбцию аммиака комплексом, отражают суммарный процесс связывания молекул NH_3 одновременно всеми центрами. Гетерофазную реакцию можно представить уравнением:



Исходя из условий эксперимента, можно полагать, что равновесная концентрация аммиака в газовой фазе равна исходной его концентрации G_0 (моль/л), поскольку количество прореагировавшего аммиака ничтожно мало по сравнению с его содержанием в испытательной камере.

Кинетическое уравнение для данной реакции можно представить в таком виде:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 G_0 (A_0 - x) - k_{-1} x, \quad (2)$$

где x — количество образовавшегося аддукта

$\text{Na}[\text{CuHCit}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\cdot \text{NH}_3$ в момент времени t , моль/см²; A_0 — количество исходного комплекса, нанесенного на поверхность электрода ПР, моль/см².

Решение уравнения (2) в экспоненциальной форме имеет вид:

$$x = \frac{k_{\#}}{k_{\#} + k_{-1}} A_0 [1 - e^{-(k_{\#} + k_{-1}) t}], \quad (3)$$

где $k_{\#} = k_1 G_0$.

При $t \rightarrow \infty$ получаем

$$x_{\infty} = \frac{k_{\#}}{k_{\#} + k_{-1}} A_0. \quad (4)$$

Обозначим $k_{ef} = k_{\#} + k_{-1}$. Поскольку измеряемым параметром является частота колебаний ПР, которая, согласно уравнению (1), пропорциональна массе, уравнения (3) и (4) можно представить в следующем виде:

$$\Delta f_t = \Delta f_{\infty} [1 - e^{-k_{ef} t}]; \quad (5)$$

$$\Delta f_{\infty} = \frac{k_{\#}}{k_{ef}} \cdot \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_c} \Delta f_c, \quad (6)$$

где f_c — частота колебаний ПР с комплексом, нанесенным на поверхность электрода ПР; f_t — текущее значение частоты колебаний ПР с комплексом при сорбции NH_3 в момент времени t ; f_{∞} — установившееся конечное значение частоты ПР при $t \rightarrow \infty$; $\Delta f_c = (f_c - f_0)$ — изменение частоты ПР, обусловленное массой нанесенного комплекса; $\Delta f_t = (f_t - f_c)$ — изменение частоты ПР,

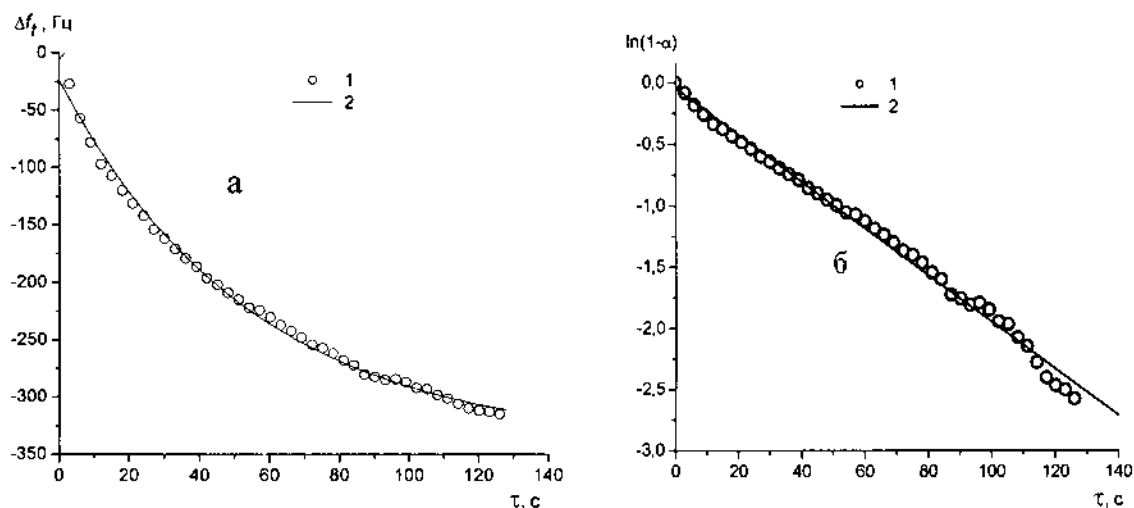


Рис. 1. Кинетическая кривая сорбции аммиака комплексом $\text{Na}[\text{CuHCit}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (а) и ее линейная анаморфоза (б): 1 — экспериментальные данные; 2 — аппроксимирующая кривая. Концентрация аммиака — 0.16 мг/л, температура — 293 К, относительная влажность — 48 %, $f_0 = 14978010$, $\Delta f_c = -24210$, $\Delta f_{\infty} = -341 \pm 12$ Гц, $k_{ef} = (19.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

вызванное сорбцией аммиака; $\Delta f_\infty = (f_\infty - f_c)$ — максимальное изменение частоты ПР при достижении равновесия в системе; M_{NH_3} , M_c — молекулярные массы аммиака и комплекса соответственно.

Было найдено, что экспериментальные кинетические кривые сорбции аммиака комплексом $\text{Na}[\text{CuHCit}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, а) адекватно описываются уравнением (5).

Величина k_{ef} определялась из прямолинейной зависимости $\ln[1 - \alpha] = -k_{\text{ef}}t$, где $\alpha = \frac{\Delta f_t}{\Delta f_\infty}$ (рис. 1, б).

После несложных преобразований формулы (6), которая описывает максимальное изменение частоты ПР при достижении равновесия в системе, были получены уравнения, позволяющие определить эффективные константы скорости прямой (k_1), обратной (k_{-1}) реакции и константу равновесия K :

$$k_1 = k_{\text{ef}} \frac{M_c \Delta f_\infty}{M_{\text{NH}_3} \Delta f_c} \cdot \frac{1}{G_0}; \quad k_{-1} = k_{\text{ef}} \left[1 - \frac{M_c \Delta f_\infty}{M_{\text{NH}_3} \Delta f_c} \right];$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{\frac{M_c \Delta f_\infty}{M_{\text{NH}_3} \Delta f_c}}{1 - \frac{M_c \Delta f_\infty}{M_{\text{NH}_3} \Delta f_c}} \cdot \frac{1}{G_0}.$$

Аналогично обрабатывались кинетические кривые сорбции аммиака цитратом никеля. Одна из таких кривых и ее линейная анаморфоза показаны на рис. 2.

В таблице представлены средние значения констант. Как видно из приведенных данных, величины эффективных констант скоростей k_1 , k_{-1} существенно зависят от природы центрального атома. Например, скорость прямой реакции взаимодействия аммиака с цитратным комплексом меди приблизительно в восемь раз больше, чем с никельсодержащим комплексом.

При сравнении величин констант равновесия K можно видеть, что комплекс $\text{Na}[\text{CuHCit}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ образует более устойчивый аддукт с аммиаком, чем $\text{Na}[\text{NiHCit}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Такое различие в константах может быть связано с особенностями строения комплекса $\text{Na}[\text{CuHCit}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в твердом виде, а именно — пространственным расположением активных центров связывания молекул аммиака и степенью их доступности при взаимодействии с NH_3 .

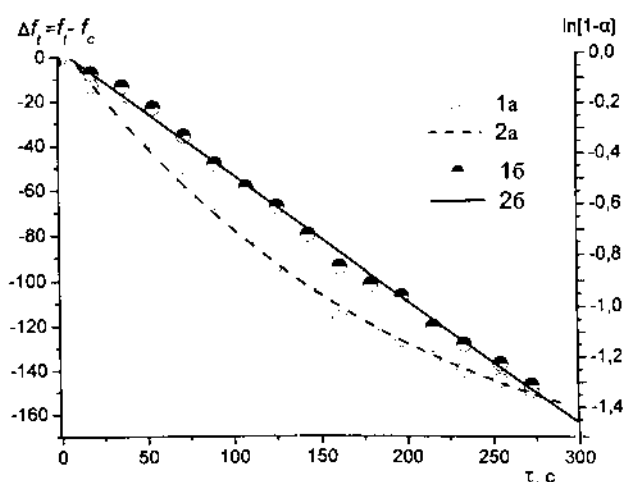


Рис. 2. Кинетическая кривая сорбции аммиака комплексом $\text{Na}[\text{NiHCit}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1а) и ее линейная анаморфоза (1б): 1 — экспериментальные данные; 2 — аппроксимирующая кривая. Концентрация аммиака — 0.32 мг/л, температура — 293 К, относительная влажность — 48 %, $f_0 = 13506796$, $\Delta f_c = -15899$, $\Delta f_\infty = -207 \pm 3$ Гц, $k_{\text{ef}} = (5.00 \pm 0.12) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Кинетические (k_1 , k_{-1}) и термодинамические (K) параметры сорбции аммиака цитратными комплексами меди (II) и никеля (II)

Параметры	$\text{Na}[\text{CuHCit}]\cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$	$\text{Na}[\text{NiHCit}]\cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$
$k_1, \text{M}^{-1}\text{с}^{-1}$	$(5.52 \pm 0.26) \cdot 10^2$	66.3 ± 15
$k_{-1}, \text{с}^{-1}$	$(13.9 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$	$(3.8 \pm 0.9) \cdot 10^{-3}$
K, M^{-1}	$(4.0 \pm 0.4) \cdot 10^4$	$(1.74 \pm 0.80) \cdot 10^4$

При достижении равновесия в системе твердый комплекс—аммиак и последующего удаления аммиака из экспериментальной камеры наблюдалось постепенное восстановление частоты колебаний ПР, обусловленное уменьшением массы вещества, находящегося на поверхности электрода ПР, за счет разложения продукта реакции до исходного комплекса и NH_3 . Полное восстановление частоты ПР происходило за 10—12 мин в зависимости от концентрации аммиака в газовой фазе.

На рис. 3 представлены зависимости изменения частоты ПР при сорбции аммиака цитратными комплексами меди (II), никеля (II), полученные в диапазоне концентраций 0.03—0.3 мг/л. Из рисунка видно, что оба комплекса способны сорбировать аммиак при достаточно низких его кон-

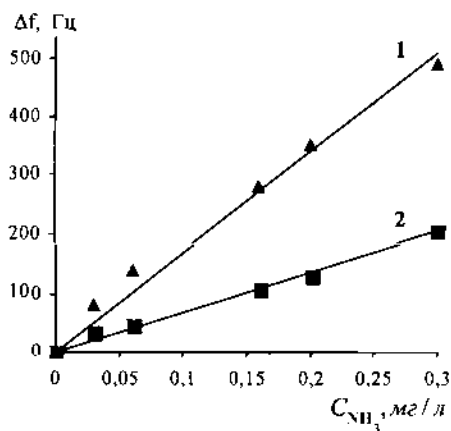


Рис. 3. Концентрационные зависимости изменения частоты колебаний ПР при сорбции аммиака комплексами $Na[CuH Citr] \cdot 3H_2O$ (1) и $Na[NiH Citr] \cdot 3H_2O$ (2).

центрациях. В данном диапазоне концентраций NH_3 наблюдается линейная зависимость величины аналитического сигнала (Δf) от концентрации аммиака, что является одним из требований, предъявляемых к чувствительным покрытиям сенсора.

Для оценки сорбционной способности цитратных комплексов, характеризующей их чувствительность к аммиаку, использовали параметр n , определяемый по уравнению:

$$n = \frac{\Delta f_{\infty}}{\Delta f_c} \cdot \frac{M_c}{M_{NH_3}}$$

Параметр n соответствует количеству молей сорбированного аммиака в расчете на моль комплекса. Было найдено, что большую сорбционную способность имеет цитрат меди: при $C_{NH_3} = 0.16$ мг/л для $Na[CuH Citr] \cdot 3H_2O$ $n = 0.25$, а для комплекса $Na[NiH Citr] \cdot 3H_2O$ $n = 0.14$. Чувствительность ПР с комплексом $Na[CuH Citr] \cdot 3H_2O$ по отношению к аммиаку, определяемая как угловой коэффициент концентрационной зависимости (рис. 3), составляет 2 Гц·л/мкг.

Одной из важных характеристик чувствите-

льного покрытия сенсора является стабильность во времени. Как показали результаты исследования, наилучшие показатели имеет цитратный комплекс меди (II): полученные на протяжении 6 месяцев масс-частотные характеристики ПР с данным комплексом были идентичными.

РЕЗЮМЕ. Методом п'єзокварцевого мікрозважування вивчено гетерофазну взаємодію парів амоніаку з цитратами міді (II), нікелю (II) в діапазоні концентрацій амоніаку 0.03—0.3 мг/л. Розраховано ефективні константи швидкості k_1 , k_{-1} , константу рівноваги K гетерофазних реакцій. Встановлено, що швидкість сорбції амоніаку даними комплексами та стійкість адукту, що утворився, для мідьвмісного комплексу в декілька разів більше, ніж для нікельвмісного. Цитратний комплекс міді (II) проявляє більшу сорбційну здатність по відношенню до амоніаку та може бути використаний як чутливе покриття сенсору на амоніак.

SUMMARY. The quartz crystal microbalance measurements were used to investigate the heterophase interaction of ammonia vapours with citrate complexes of copper (II), nickel (II) in range of ammonia concentration 0.03—0.3 mg/l. Set, that the velocity of ammonia adsorption by complexes depends not so much of nature of metal, as many from ligand environment of central ion. It was shown, that the citrate complexes can be utilised as sensing coatings of ammonia sensors.

1. Гавриш С.П., Бурлаенко Н.А., Погорелая Л.М., Лампека Я.Д. // Теорет. и эксперим. химия. -2001. -37, № 5. -С. 324—327.
2. Бударин Л.И., Бурлаенко Н.А., Погорелая Л.М. // Укр. хим. журн. -1998. -64, № 2. -С. 78—81.
3. Цимблер С.М., Шевченко Л.Л., Григорьева В.В. // Журн. прикл. спектроскопии. -1969. -11, вып. 3. -С. 522—528.
4. Сальников Ю.И., Глебов А.И., Девятков Ф.В. Полиядерные комплексы в растворах. -Казань: Изд-во КГУ, 1989.
5. Григорьева В.В., Цимблер С.М. // Журн. неорган. химии. -1968. -13, вып. 2. -С. 498—505.
6. Коростелев В.П. Лабораторная техника химического анализа. -М.: Химия, 1981.
7. Sauerbrey G. // Z. Phys. -1959. -155. -Р. 206—209.

Н.П. Горбачук, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко

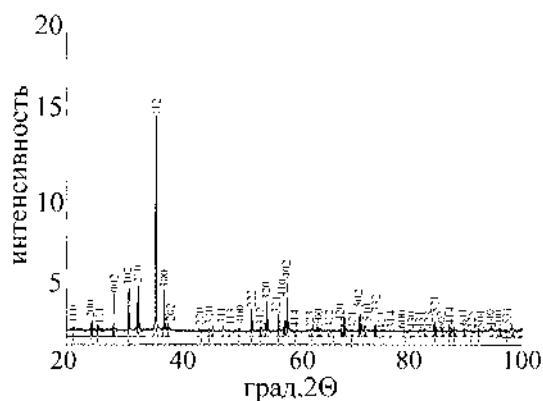
ТЕПЛОЕМКОСТЬ Ho_5Ge_3 ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Впервые методом адиабатической калориметрии исследована теплоемкость Ho_5Ge_3 в интервале 51.53—300.04 К. Рассчитаны значения основных термодинамических функций германида при низких температурах.

Комплекс уникальных электрофизических, химических и других свойств германидов редкоземельных металлов (РЗМ), а также содержащих их сплавов является основой для создания новых материалов, перспективных для применения в различных областях промышленности. Сведения о фазовых равновесиях в системах РЗМ—Ge совместно с термодинамическими свойствами соединений составляют набор данных, необходимых для термодинамических расчетов реакций с участием германидов РЗМ, прогнозирования фазовых равновесий, установления закономерностей изменения термодинамических свойств и расчета этих характеристик для экспериментально неисследованных соединений. Из 17 возможных систем РЗМ—Ge к настоящему времени экспериментально построены диаграммы состояния для 16 [1] и спрогнозирована для системы Pm—Ge [2]. Термодинамические свойства соединений, образующихся в системах РЗМ—Ge, исследованы недостаточно. Особенно немногочисленны данные о температурных зависимостях термодинамических характеристик для широких областей температур.

Цель настоящей работы — экспериментальное исследование теплоемкости Ho_5Ge_3 в области низких температур и расчет величин основных термодинамических функций германида. Низший германид гольмия является наиболее тугоплавким, конгруэнтно плавящимся при 2223 К соединением [3] с областью гомогенности около 1 % ат. Стандартная энтальпия образования этого соединения, определенная методом высокотемпературной калориметрии, составляет -91.8 ± 1.7 кДж/г-ат [4]. Оцененная по модели Миедемы $\Delta_f H^0$ эта величина менее экзотермична и равна -74 кДж/г-ат [5]. Авторами работ [6, 7] калориметрическим методом при 1973 К изучены энтальпии образования жидких сплавов Ho—Ge в концентрационном интервале 0—50 % ат. Ho. На основании этих данных в рамках теории “окруженного атома” рассчитана энтальпия смешения во всей концентрационной области [7]. Другие сведения о термодинамических свойствах соединений в системе Ho—Ge в литературе отсутствуют.

Образец для исследований был выплавлен из монокристаллического полупроводникового германия чистотой не менее 99.99 % и металлического гольмия (99.98 %) в электродуговой печи в среде аргона очищенного плавлением титанового геттера. С целью обеспечения однородности образца и полноты реакции сплав трижды переворачивали и переплавляли на медной водоохлаждаемой подине. Состав шихты перед плавкой строго соответствовал стехиометрии Ho_5Ge_3 в пределах точности взвешивания до 0.0001 г. С целью приведения сплава к равновесному состоянию он был помещен в контейнер из танталовой жести и отожжен в среде гелия при температуре 1100 °С в течение 50 ч. Фазовый состав определялся методом рентгеновского фазового анализа на установке ДРОН-3 с вращением образца в виде порошка и записью по точкам в персональный компьютер. Съемка проводилась фиксированным K_α -излучением меди при силе электрического тока на рентгеновской трубке 30 мА и отношении шаг сканирования / экспозиция в точке, равном $0.03^\circ / 5$ с. Идентификация фаз сплава проведена путем сопоставления теоретических дифрактограмм, рассчитанных с помощью программ Powder Cell [8] и Poudrix [9] по кристаллографическим данным, приведенным в монографиях [10, 11] и оригинальной работе [3], посвященной строению диаграммы состояния системы Ho—Ge. Как видно из рис. 1, выплавлен-

Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма Ho_5Ge_3 .

ный сплав является однофазным, принадлежащим к структурному типу Mn_5Si_3 гексагональной сингонии с периодами кристаллической решетки $a = 0.8418$, $c = 0.6381$ нм.

Теплоемкость германида измерена адиабатическим методом с периодическим вводом тепла на низкотемпературной образцовой теплофизической установке (УНТО) [12]. С целью уменьшения времени на установление теплового равновесия калориметр установки объемом 10 см^3 был несколько модернизирован. В его дно была впаена медная посеребренная ампула диаметром 3.8 мм и высотой 20 мм для размещения термометра сопротивления. В качестве последнего использован железо-родиевый термометр сопротивления ТСЖРН-3 (заводской № 96), изготовленный и проградуированный в НПО ВНИИФТРИ. Погрешность измерений температуры в диапазоне 0.5—300 К не превышала 0.01 К. Калибровка установки показала, что экспериментальные значения теплового эквивалента калориметра $A(T)$ описываются с погрешностью не более 0.20 % в интервалах 50—90, 90—200, 200—300 К соответствующими зависимостями ($\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}$):

$$A(T) = 3.460 \cdot 10^{-2} \cdot T + 0.850 - 2511.00 \cdot T^{-2}; \quad (1)$$

$$A(T) = 5.070 \cdot 10^{-2} \cdot T + 4.993 - 14525.97 \cdot T^{-2}; \quad (2)$$

$$A(T) = 1.783 \cdot 10^{-2} \cdot T + 5.926 - 26173.80 \cdot T^{-2}. \quad (3)$$

Аттестация установки, проведенная по стандартному образцу термодинамических свойств (α -корунд), показала, что суммарная погрешность измерения теплоемкости на ней не превышает 0.4 % во всем температурном интервале. Экспериментальные значения теплоемкости Ho_5Ge_3 , полученные на образце массой 24.7988 г, приведены в табл. 1. Данные табл. 1 были обработаны с помощью пакета специально созданных программ, позволяющих проводить сглаживание экспериментальных значений, экстраполяцию к 0 К температурной зависимости теплоемкости, расчет термодинамических функций [13]. Для расчета термодинамических функций германида экстраполяцию сглаженных величин теплоемкости к 0 К проводили с помощью модельного уравнения:

$$C_p^0(T) = \gamma T + D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} E_i \left(\frac{\theta_{E_i}}{T} \right), \quad (4)$$

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные значения теплоемкости Ho_5Ge_3

$T, \text{ К}$	$C_p^0, \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$T, \text{ К}$	$C_p^0, \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$T, \text{ К}$	$C_p^0, \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$
51.53	126.34	117.40	179.82	220.90	200.56
53.96	132.39	124.67	183.78	231.61	202.02
57.85	137.50	132.01	185.34	240.17	203.69
61.60	142.08	140.65	187.84	247.10	202.86
65.52	147.19	150.52	189.41	253.90	203.48
70.41	153.65	159.95	190.87	261.56	203.89
75.93	158.76	168.66	193.58	272.69	204.31
80.62	160.85	176.59	193.37	282.52	204.84
86.45	165.92	179.67	195.97	287.23	205.36
92.91	168.98	188.93	196.81	292.31	205.77
101.20	172.83	198.89	198.89	296.77	206.07
109.70	176.59	209.81	199.10	300.04	206.40

где γ — коэффициент электронной теплоемкости;

$D \left(\frac{\theta_D}{T} \right)$ и $E_i \left(\frac{\theta_{E_i}}{T} \right)$ — теплоемкость по Дебаю и Эйнштейну соответственно; n — количество атомов в формульном выражении вещества. Необходимо отметить, что при отсутствии данных по фоновому спектру соединения и с учетом наличия дополнительных вкладов в теплоемкость, кроме фононного и электронного, величины γ , θ_D и θ_{E_i} являются лишь подгоночными параметрами и не несут физического смысла. Минимизация отклонений сглаженных и рассчитанных по (4) значений теплоемкости Ho_5Ge_3 достигнута при следующих параметрах (4): $\theta_D = 125 \text{ К}$; $\theta_{E_1} = 92 \text{ К}$; $\theta_{E_2} = 84 \text{ К}$; $\theta_{E_3} = 250 \text{ К}$; $\gamma = 18 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$; $n = 4$.

Расчет термодинамических функций Ho_5Ge_3 проведен на основе уравнения (4) и соотношений:

$$H^0(T) - H^0(0 \text{ К}) = \int_0^T C_p^0 dT; \quad (5)$$

$$S^0(T) = \int_0^T \frac{C_p^0}{T} dT; \quad (6)$$

$$\Phi^0(T) = S^0(T) - \frac{H^0(T) - H^0(0 \text{ К})}{T}. \quad (7)$$

В табл. 2 приведены сглаженные, рассчитанные по уравнению (4) значения теплоемкости, а также найденные на основании термодинамических соотношений (5—7) величины энтальпии, эн-

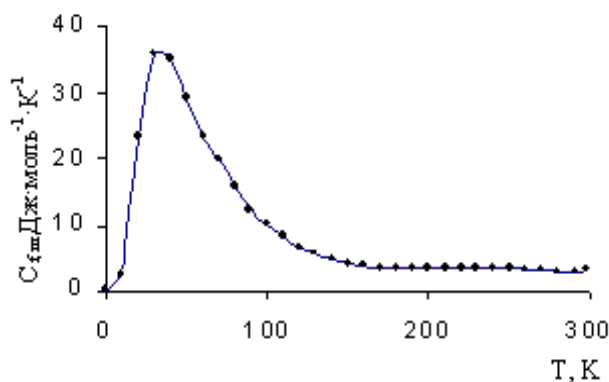
Т а б л и ц а 2

Теплоемкость, энтропия, приведенная энергия Гиббса ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) и энтальпия Ho_5Ge_3 при низких температурах ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$)

T, K	C_p^o (сгла- женная)	C_p^o (рассчи- танная)	S^o	Φ'	$H^o(T) - H^o(0 \text{ K})$
10	—	3.52	1.2	0.4	8
20	—	37.14	12.2	2.9	186
30	—	76.54	35.0	9.6	764
40	—	104.72	61.2	19.2	1678
50	—	124.92	86.8	30.2	2832
60	140.31	140.08	111.0	41.7	4160
70	152.62	151.72	133.5	53.2	5621
80	161.15	160.80	154.4	64.5	7186
90	167.57	167.96	173.7	75.6	8831
100	172.61	173.68	191.7	86.3	10540
110	177.22	178.34	208.5	96.7	12301
120	181.41	182.16	224.2	106.7	14104
130	184.85	185.34	238.9	116.3	15942
140	187.53	188.02	252.7	125.5	17809
150	189.76	190.30	265.8	134.5	19701
160	191.83	192.30	278.1	143.1	21614
170	193.79	194.02	289.9	151.4	23546
180	195.61	195.56	301.0	159.4	25494
190	197.27	196.92	311.6	167.4	27457
200	198.72	198.16	321.7	174.6	29432
210	199.90	199.24	331.4	181.8	31419
220	201.00	200.30	340.7	188.8	33417
230	201.93	201.24	349.6	195.6	35425
240	202.69	202.12	358.2	202.2	37442
250	203.26	202.94	366.5	208.6	39467
260	203.75	203.70	374.5	214.9	41500
270	204.25	204.44	382.2	220.9	43541
280	204.84	205.12	389.6	226.8	45589
290	205.48	205.78	396.8	232.5	47643
298.15	206.21 ± 0.83	206.29	402.5	237.1	49323
			± 3.3	± 3.6	± 247

тропии и приведенной энергии Гиббса германида при фиксированных температурах. Среднее относительное отклонение сглаженной кривой теплоемкости (табл. 2) от экспериментальных данных (табл. 1) составило 0.14 %. Теплоемкость Ho_5Ge_3 в исследованном интервале температур не обнаруживает аномалий, характерных для фазовых переходов, хотя по аналогии с другими низшими германидами РЗМ для этого соединения следует ожи-

дать магнитного упорядочения. Согласно [14] оно наступает при 10 К. Сравнение теплоемкости Ho_5Ge_3 и изоструктурных ему германидов La_5Ge_3 [15], Lu_5Ge_3 [16] показывает, что во всей низкотемпературной области величина у германида гольмия она значительно выше. При температурах выше 220 К теплоемкости Ho_5Ge_3 и La_5Ge_3 становятся близкими между собой. Германиды Pr_5Ge_3 [17], Dy_5Ge_3 [18] и Gd_5Ge_3 [19] характеризуются значительно более высоким уровнем изобарной теплоемкости. Такое различие в величинах теплоемкостей изоструктурных германидов можно объяснить, во-первых, наличием у германидов Pr_5Ge_3 , Ho_5Ge_3 , Gd_5Ge_3 дополнительного и разного по величине вклада в теплоемкость по Шоттки, обусловленного эффектом Штарка, а во-вторых, магнитным упорядочением Pr_5Ge_3 , Dy_5Ge_3 и Gd_5Ge_3 при температурах ниже, соответственно, 39 [20], 50 [21] и 78, 195 К [19]. Принимая во внимание тот факт, что при низких температурах теплоемкость парамагнитных германидов La_5Ge_3 и Lu_5Ge_3 может быть описана суммой электронной и решеточной составляющих, нами проведена оценка вклада в теплоемкость по Шоттки для Ho_5Ge_3 , обусловленного термическим возбуждением 4f-электронов на более высокие энергетические уровни, возникающим вследствие расщепления основных состояний ионов Ho^{3+} электрическим полем кристалла. Регулярную часть теплоемкости Ho_5Ge_3 (сумма электронного и решеточного вкладов) находили как половину суммы изобарных теплоемкостей La_5Ge_3 [15] и Lu_5Ge_3 [16]. Вклад в теплоемкость по Шоттки (рис. 2), обусловленной эффектом Штарка, для Ho_5Ge_3 найден как разность между соответствующими величинами его изобарной теплоемкости (табл. 2) и регулярной ее части. Из рис. 2 видно, что максимум этой составляющей находится в интервале 30—40 К, что ука-

Рис. 2. Вклад в теплоемкость по Шоттки Ho_5Ge_3 .

зывает на незначительные энергетические параметры расщепления основного состояния иона Ho^{3+} электрическим полем кристалла.

РЕЗЮМЕ. Вперше методом адиабатичної калориметрії досліджено теплоємність Ho_5Ge_3 в інтервалі температур 51.53—300.04 К. Розраховано значення основних термодинамічних функцій германіду при низьких температурах

SUMMARY. In the first time by adiabatic calorimetry method the heat capacity of Ho_5Ge_3 in temperature range 51.53—300.04 K were investigated. The values of thermodynamic functions of germanide at low temperatures were calculated.

1. Буянов Ю.И., Великанова Т.Я., Марценюк П.С. и др. Фазовые равновесия и термодинамика образования фаз в двойных системах редкоземельных металлов с германием. -Киев, 1998. (Препр. / НАН Украины. Ин-т пробл. материаловедения; № 98-2).
2. Баталин В.Г. Дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1977.
3. Еременко В.Н., Обушенко І.М., Буянов Ю. І. // Доп. АН УРСР. Сер. А. -1980. -№ 7. -С. 87—91.
4. Meschel S.V., Kleppa O.I. // J. Alloys and Compounds. -1997. -246. -Р. 52—56.
5. Niessen A.K., de Boer F.R., Boom R. et al. // Calphad. -1983. -7, № 1. -Р. 51—70.
6. Баталин Г.Н., Белобородова Е.А., Николаенко И.В. // Науч. сообщ. IV Всесоюз. конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Ч. II. -Свердловск, 1980. -С. 449—452.
7. Николаенко И.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1981.

8. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Cryst. -1996. -№ 29. -Р. 301—303.
9. LMGP – Suite of Programs for the interpretation of X – ray Experiments, by Jjean Lauquier and Bernard Bochu, ENSP / Laboratoire des Materiaux etdu Genic Physique, BP46. 38042 Saint Martin d'Hures, France. <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/>.
10. Гладышевский Е.И. Кристаллохимия силицидов и германидов. -М.: Металлургия, 1971.
11. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. -Львов: Вищ. шк., 1982.
12. Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер А.В., Моисеев Н.В. // Журн. физ. химии. -1996. -70, № 7. -С. 1185—1189.
13. Болгар А.С., Крикля А.И., Суодис А.П., Блиндер А.В. // Там же. -1998. -72, № 4. -С. 439—443.
14. Bushow K.H.J., Fast J.F. // J. Phys. St. Sol. -1967. -№ 21. -Р. 593—596.
15. Болгар А.С., Блиндер А.В., Горбачук Н.П. // Журн. физ. химии. -1997. -71, № 4. -С. 583—586.
16. Горбачук Н.П., Болгар А.С. // Порошк. металлургия. -2001. -№ 9/10. -С. 81—85.
17. Горбачук Н.П., Болгар А.С. // Там же. -2000. -№ 5/6. -С. 54—60.
18. Горбачук Н.П., Болгар А.С. // Там же. -2001. -№ 5/6. -С. 70—73.
19. Горбачук Н.П., Болгар А.С. // Там же. -2001. -№ 1/2. -С. 71—75.
20. Савицкий Е.М., Терехова В.Д. Металловедение редкоземельных металлов. -М.: Наука, 1975.
21. Сафонов В.Н., Гельд П.В., Бармин С.М. и др. // Тез. докл. V Всесоюз. совещ. по термодинамике металлических сплавов. -М., 1985. -С. 12.

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

Поступила 29.06.2006

УДК 547.551.42 + 544.144.2:544.182.34

Н.Н. Ильченко, В.Н. Брицун

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПЕРЕНОСА ПРОТОНА ПРИ КЕТО-ЕНОЛЬНОЙ ТАУТОМЕРИИ N-АРИЛ-3-ОКСОБУТАНТИОАМИДОВ

Квантово-химическими методами DFT, MP2(fc) и MP4(SDTQ) с учетом корреляционной энергии изучен механизм переноса протона при кето-енольной таутомерии N-арил-3-оксобутантиоамидов. Показано, что энергетически наиболее выгодным является трехстадийный процесс, в котором реализуется межмолекулярный перенос протонов между двумя молекулами N-арил-3-оксобутантиоамидов.

N-арил-3-оксобутантиоамиды являются полифункциональными соединениями и могут использоваться в качестве исходных реагентов для синтеза различных гетероциклов [1, 2] как гербициды [3], бактерицидные средства [4], комплексообразователи, позволяющие эффективно связывать ионы тяжелых металлов [5].

N-арил-3-оксобутантиоамиды, как и β -дикарбонильные и β -тиоксокарбонильные соединения, склонны к образованию внутримолекулярных водородных связей и могут существовать в различных таутомерных формах [6–8]. Экспериментальные данные, полученные с помощью ЯМР ^1H и ИК-спектроскопии [6, 7], свидетельствуют о том, что N-арил-3-оксобутантиоамиды в растворах находятся в кетонной и енольной формах, между которыми существует динамическое равновесие, зависящее как от строения тиоамидов, так и от полярности (природы) растворителя. Однако для N-арил-3-оксобутантиоамидов (как и для β -тиоксокарбонильных соединений) механизм превращения кетонной формы в енольную (и обратный процесс) никем не исследовался и не моделировался. В случае же β -дикарбонильных соединений общепринятым является механизм кето-енольной таутомерии, которая катализируется кислотами или основаниями [9].

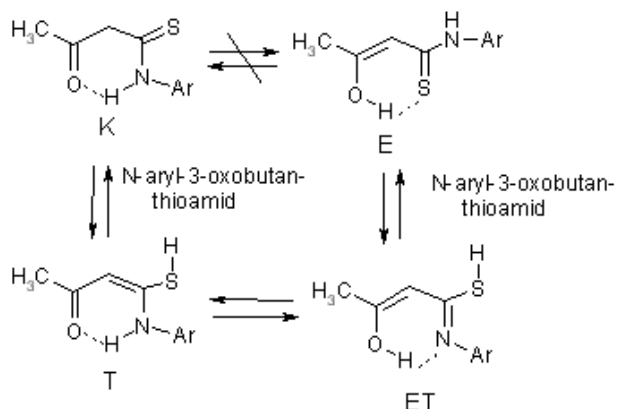
Так как равновесие между кетонными и енольными формами N-арил-3-оксобутантиоамидов даже в неполярных растворителях (CCl_4) устанавливается достаточно быстро (в течение нескольких часов) в отсутствие кислот или оснований [6, 7], то маловероятно, что механизм, предложенный в работе [9], может реализоваться при растворении N-арил-3-оксопропантиоамидов в неполярных растворителях.

С целью моделирования механизма кето-енольной таутомерии N-арил-3-оксобутантиоамидов нами было проведено квантово-химическое исследование прототропной изомеризации указанных выше тиоамидов.

Квантово-химические расчеты выполнены в приближении теории функционала плотности (DFT) с использованием трехпараметрического функционала B3LYP с двухрасщепленным базисным набором 6-31G(d) или трехрасщепленными базисными наборами 6-311G(d,p) и cc-pVTZ [10]. Расчеты проводились в рамках квантово-химического программного комплекса Gaussian 98 (версия A11.2) [11]. В отдельных случаях выполнялись расчеты с учетом корреляционной энергии в рамках формализма теории возмущений Меллера–Плессета второго MP2(fc)/6-31G(d) и четвертого MP4(SDTQ)/6-31G(d)//MP2(fc)/6-31G(d) порядков. Выполнялась полная или частичная оптимизация геометрических параметров соединений. При частичной оптимизации фиксировалось одно из межатомных расстояний в исследуемой системе. Использовались стандартные параметры точности расчета интегралов и проведения процедуры самосогласованного поля, а также определения производных энергии по координатам. Для поиска точки переходного состояния применялся градиентный алгоритм Берни. Расчеты с учетом влияния растворителя (ацетон, CCl_4) проведены без оптимизации геометрии с использованием модели поляризованного континуума перекрывающихся сфер (PCM) [12]. В некоторых случаях, о которых будет сказано ниже, проводилась также и полная оптимизация геометрии рассматриваемых структур в ацетоне и CCl_4 .

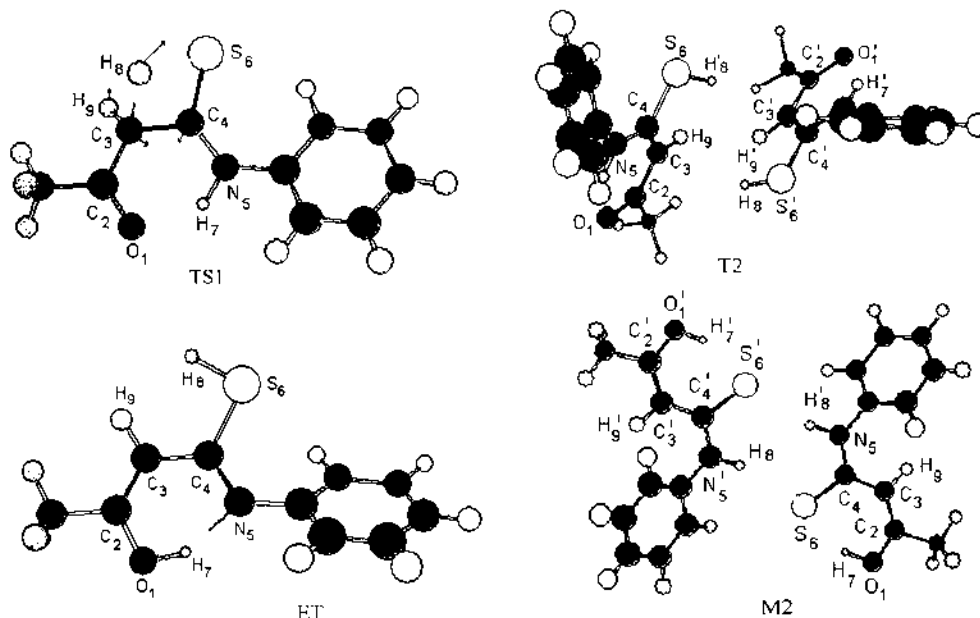
В работе [8] нами было показано, что для

N-арил-3-оксобутантиоамидов наиболее выгодной является кето-форма (K), стабилизированная внутримолекулярной водородной связью. Из экспериментальных результатов [6, 7] и квантово-химических расчетов [8] следует, что в большинстве случаев близкой по энергии к кето-форме оказывается енольная форма (E), что обуславливает возможность одновременного сосуществования в растворе двух таутомерных форм N-арил-3-оксобутантиоамидов:



В настоящей работе мы смоделировали наиболее вероятный механизм таутомеризации и количественно оценили энергетические барьеры, разделяющие эти две формы. Величина барьера рассчитывалась путем локализации переходного состояния при превращении одной структуры в

другую. Для внутримолекулярного процесса возможны, по крайней мере, два типа переходных состояний TS1 и TS2 (рисунок, табл. 1). Структура TS2 отличается от TS1 тем, что перенос протона в ней происходит на карбонильный кислород. В приближении B3LYP величина энергии активации ($\Delta E^\ddagger$), в зависимости от используемого базисного набора, изменяется для процесса, протекающего через TS1, от 41.63 до 49.26 ккал/моль, а для процесса, осуществляющегося через TS2 — от 58.27 до 61.92 ккал/моль. На рисунке стрелочками показана структура вектора переходного состояния TS1. Поскольку существует проблема отнесения локализованной точки TS к тому или иному каналу протекания реакции, то такая структура вектора однозначно свидетельствует о том, что локализованные структуры соответствуют исследуемым нами каналам реакции [13]. Сравнение геометрического строения и энергетических параметров переходных состояний TS1 и TS2 показывает, что для достижения конфигурации TS2 атомы исходной кето-формы (K) должны совершать гораздо большие перемещения в пространстве, чем в случае TS1. Это означает, что вероятность переноса протона через переходное состояние TS1 выше, чем через TS2 [13]. Однако величины $\Delta E^\ddagger$ процесса, осуществляющегося через TS1 (табл. 2), являются слишком большими (>41 ккал/моль в вакууме, >43 ккал/моль в ацетоне и >43 ккал/моль в CCl_4), что плохо согласуется с экспе-



Структура переходного состояния TS1, комплекса двух таутомеров T2, енольной формы ET и димера енольной формы N-фенил-3-оксобутантиоамида M2.

Т а б л и ц а 1

Основные геометрические характеристики кетонной формы N-арил-3-оксобутантиоамидов К и переходных состояний TS1, TS2, полученные в приближении B3LYP/6-31G(d)

Параметр	Ar = C ₆ H ₅			Ar = <i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄			Ar = <i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄		
	K	TS1	TS2	K	TS1	TS2	K	TS1	TS2
R ₁₂ , Å	1.2231	1.2244	1.2758	1.2233	1.2440	1.2727	1.2234	1.2449	1.2766
R ₁₇ , Å	1.8876	1.8379	—	1.8567	1.8110	—	1.8899	1.8422	—
R ₂₃ , Å	1.5300	1.4569	1.4905	1.5311	1.4594	1.4918	1.5293	1.4557	1.4900
R ₃₄ , Å	1.5372	1.4584	1.4272	1.5354	1.4552	1.4271	1.5378	1.4595	1.4276
R ₄₅ , Å	1.3497	1.3264	1.3624	1.3562	1.3322	1.3730	1.3474	1.3247	1.3593
R ₄₆ , Å	1.6674	1.7390	1.7086	1.6624	1.7355	1.7006	1.6697	1.7401	1.7104
R ₅₇ , Å	1.0227	1.0340	1.0140	1.0243	1.0364	1.0146	1.0225	1.0336	1.0140
R ₃₈ , Å	1.0900	1.5381	1.5616	1.0904	1.5368	1.5572	1.0902	1.5397	1.5637
R ₃₉ , Å	1.1018	1.0897	1.0927	1.1021	1.0897	1.0925	1.1018	1.0897	1.0931
R ₆₈ [*] , Å	—	1.6571	1.2160	—	1.6583	1.2204	—	1.6562	1.2140
∠ ₁₂₃ , °	121.9	122.9	106.4	121.6	122.6	106.3	121.9	122.9	106.5
∠ ₂₃₄ , °	117.9	120.9	113.0	118.4	121.0	113.6	117.9	120.9	112.8
∠ ₃₄₅ , °	112.9	121.6	123.2	112.9	121.1	122.7	113.0	121.7	123.1
∠ ₃₄₆ , °	118.3	108.1	117.8	118.5	108.4	119.0	118.3	108.1	117.6

* Для (TS2) дано R₁₈.

риментальными данными о времени достижения равновесия в исследуемых системах [6, 7]. В связи с этим возникает ряд вопросов, требующих решения.

Первый вопрос связан с зависимостью величины $\Delta E^\ddagger$ от размера базисного набора, который используется в расчете. Выяснилось, что в приближении B3LYP расширение базисного набора от 6-31G(d) до 6-311G(d, p) или cc-pVTZ мало влияет на величину барьера (табл. 2). Поэтому можно считать, что выбранный нами базис 6-31G(d) является вполне достаточным для оценки искомой величины.

Второй вопрос связан с влиянием на получаемые результаты формализма учета корреляционной энергии, которая играет большую роль вблизи точек переходного состояния. Для сравнения величины $\Delta E^\ddagger$ рассчитывались в приближениях MP2(fc)/6-31G(d) и MP2(fc)/6-311G(d,p). Для базиса 6-31G(d) с учетом энергии нулевых колебаний (ZPVE) значения $\Delta E^\ddagger$ составляют 47.38 и 62.39 ккал/моль, а для базиса 6-311G(d,p) равны 46.39 и 61.49 ккал/моль. В финальных точках К и TS1 энергия уточнялась на уровне учета корреляционной энергии для валентных электронов (fc) в приближении MP4(SDTQ)/6-31G(d) на геометрии переходных состояний, полученных в при-

ближении MP2(fc)/6-31G(d). В этом случае $\Delta E^\ddagger$ получилась равной 52.07 ккал/моль. Таким образом, учет энергии корреляции в приближениях DFT, MP2(fc) или MP4(SDTQ) мало влияет на величину $\Delta E^\ddagger$.

Третий вопрос — выяснение влияния растворителя на величину $\Delta E^\ddagger$. Проведенные расчеты учета влияния среды (ацетон, тетрахлорметан) в рамках теории РСМ без оптимизации геометрии показывают малую зависимость величины барьера от выбранного растворителя. Наблюдается лишь увеличение искомой величины на несколько ккал/моль по сравнению с вакуумом. Оптимизация геометрии исследуемой системы в обоих растворителях принципиально не изменяет ситуации. Чтобы исключить возможные ошибки от использования РСМ-модели, нами были проведены расчеты по локализации состояния TS1 в супермолекулярном приближении с учетом четырех молекул CCl₄. Сравнение величин полных энергий полностью оптимизированной структуры исходного тиамида и структуры TS1, сольватированных молекулами CCl₄, дает величину $\Delta E^\ddagger$, равную 46.75 ккал/моль, что мало отличается от аналогичных величин при использовании РСМ модели.

Четвертый вопрос связан с возможностью реализации ситуации со специфической сольвата-

цией процесса переноса протона другой молекулой N-арил-3-оксобутантиоамида. Оценка величины $\Delta E^\ddagger$ с учетом ZPVE показала ее малую чувствительность к сольватации N-арил-3-оксобутантиоамида. В вакууме эта величина равна 44.63 ккал/моль, а при сольватировании такой структуры CCl_4 составляет 48.44 ккал/моль.

Таким образом, полученные оценки энергетических параметров внутримолекулярного переноса протона от метиленовой группы на тионную серу или карбонильный кислород N-арил-3-оксобутантиоамидов в вакууме и ацетоне показывают малую вероятность реализации такого процесса вследствие большой высоты барьера.

Принципиально иным является путь межмолекулярного переноса протона между двумя молекулами N-арил-3-оксобутантиоамидов. Вначале нами были локализованы структуры предреакционных межмолекулярных комплексов, которые могут быть стартовыми для указанных способов переноса протона. Энергетически наиболее выгодным оказался комплекс, в котором реализуется координирование протонов двух метиленовых и двух тионных групп, а самым низким по энергии оказалось переходное состояние TS3, которое соответствует переносу протонов от метиленовых к

тионным группам (табл. 2). Анализ геометрических параметров TS3 показывает, что в данном случае реализуется механизм одновременного двойного переноса протонов между соседними молекулами. В указанном переходном состоянии первый протон почти полностью перенесен на тионную серу, а второй находится примерно посередине между образующейся $-\text{CH}=\text{}$ группой и серой. Направление вектора переходного состояния TS3 свидетельствует о том, что данное переходное состояние соответствует межмолекулярному переносу протонов между взаимодействующими молекулами. Поскольку в данном случае ситуация более сложная, чем для описанного выше внутримолекулярного переноса, то нами дополнительно была проведена полная оптимизация геометрии структур, которые получались изменением геометрии TS3 при движении по направлению вектора или против направления вектора переходного состояния. Для этого брались декартовы координаты точки TS3, которая была локализована программой Gaussian 98, и изменялись согласно направлению вектора, который получен из расчета вторых производных и решения колебательной задачи. При оптимизации структуры, полученной при движении против вектора переходного сос-

Т а б л и ц а 2

Зависимость высоты барьеров переноса протона*, полученных в приближении B3LYP, от размера базисного набора и влияния среды для структур N-арил-3-оксобутантиоамидов

Ar	Базис	Среда	$\Delta E^\ddagger$, ккал/моль					
			TS1	TS2	TS3	TS4	TS5	TS6
C_6H_5	6-31G(d)	Вакуум	41.89	52.87	27.59	-0.08	34.36	-0.70
C_6H_5	6-31G(d)	Ацетон	47.15	61.32	33.50	2.80	37.00	-0.32
C_6H_5	6-31G(d)	CCl_4	46.53	61.53	32.98	2.86	36.95	-0.18
C_6H_5	6-311G(d,p)	Вакуум	39.68	55.58	—	0.14	33.41	—
C_6H_5	6-311G(d,p)	Ацетон	45.29	58.99	—	2.38	36.57	—
C_6H_5	6-311G(d,p)	CCl_4	44.44	59.10	—	2.50	36.21	—
C_6H_5	cc-pVTZ	Вакуум	38.13	54.73	—	-0.02	33.95	—
C_6H_5	cc-pVTZ	Ацетон	43.67	58.56	—	2.49	36.15	—
C_6H_5	cc-pVTZ	CCl_4	42.82	58.69	—	2.55	36.18	—
$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	6-31G(d)	Вакуум	43.34	57.75	30.07	—	—	—
$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	6-31G(d)	Ацетон	49.26	61.48	36.83	—	—	—
$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	6-31G(d)	CCl_4	48.19	61.67	37.72	—	—	—
$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	6-31G(d)	Вакуум	41.63	57.72	26.94	—	—	—
$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	6-31G(d)	Ацетон	47.06	61.75	32.04	—	—	—
$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	6-31G(d)	CCl_4	46.23	61.92	32.97	—	—	—

* Для случая вакуума учитывались величины энергий нулевых колебаний.

тояния, получался исходный комплекс S1, тогда как движение за вектором приводило к продукту таутомеризации, двум ентиольным формам Т, связанным в межмолекулярный комплекс Т2. Энергия связывания (комплексобразования) с учетом суперпозиционной ошибки базисного набора в этом случае равна всего 1.47 ккал/моль. Сравнение величин $\Delta E^\#$ для внутримолекулярного и двойного межмолекулярного переносов протона показало, что второй механизм является более выгодным: $\Delta E^\#$ TS1 и TS2 в приближении B3LYP/6-31G(d) составляет 41.63—61.92 ккал/моль, а $\Delta E^\#$ TS3 — 26.94—39.40 ккал/моль (табл. 2).

Важным является выяснение пути превращения ентиольной формы (Т) в енольную (Е). Мы полагаем, что такое превращение протекает через образование енолтиольной формы (ЕТ), которая получается посредством внутримолекулярного переноса протона от NH к карбонильной группе ентиольной формы Т (см. схему). Только протонирование тионной серы открывает канал реакции для переноса протона с NH на карбонильную группу, протекающего через переходное состояние TS4. Величины $\Delta E^\#$ (табл. 2) свидетельствуют о большой вероятности протекания такого процесса. Превращение формы ЕТ в енольную форму может осуществляться как внутримолекулярный процесс — путем переноса протона от тиольной группы на тиаомидный азот через TS5, однако в этом случае величины $\Delta E^\#$ являются очень большими (см. табл. 2), что позволяет говорить о невозможности реализации этого механизма переноса протона.

Вероятно, переход от ЕТ к енольным формам протекает через предреакционный комплекс DET, в котором происходит двойной межмолекулярный перенос протонов. Геометрические параметры димера DET, переходного состояния межмолекулярного переноса протона TS6 и продукта реакции M2 (двух енольных форм Е, связанных между собой в комплексе) даны в табл. 2, 3 и на рисунке. Рассчитанная величина $\Delta E^\#$ без учета ZPVE равна всего 0.04 ккал/моль. Учет величины ZPVE приводит к отрицательному значению $\Delta E^\#$, равному -0.70 ккал/моль, что означает безбарьерный переход от ЕТ к Е-формам в вакууме. К полному отсутствию барьера приводят и расчеты в ацетоне и CCl_4 (см. табл. 2). Это позволяет утверждать, что енольные формы, по всей видимости, образуются из енолтиольных форм благодаря именно такому типу переноса протона.

Таким образом, результаты настоящего исследования, полученные в рамках теории переходного состояния, позволяют сделать несколько вы-

Т а б л и ц а 3

Значения межатомных расстояний (Å) для структур S1, TS3*, DET и TS6** N-фенил-3-оксобутантиоамида, полученных в приближении B3LYP/6-31G(d)

Связь	Структура		Связь	Структура	
	S1	TS3		DET	TS6
C ₃ H ₈	1.1042	2.1647	H ₈ N' ₅	1.7769	1.6612
H ₈ S' ₆	2.7919	1.3822	H ₈ S ₆	1.4072	1.4388
C ₃ S' ₆	3.8576	3.5211	N' ₅ S ₆	3.1832	3.0992
C ₄ S ₆	1.6806	1.7569	C ₄ S ₆	1.7977	1.7917
C' ₄ S' ₆	1.6805	1.7547	C' ₄ S' ₆	1.7977	1.7917
C' ₃ H' ₈	1.1046	1.3616	H' ₈ N ₅	1.7782	1.6612
H' ₈ S ₆	2.8016	1.7156	H' ₈ S' ₆	1.4070	1.4388
C' ₃ S ₆	3.8607	3.0750	N ₅ S' ₆	3.1842	3.0992
C ₃ C ₄	1.5295	1.4166	C ₃ C ₄	1.4533	1.4518
C' ₃ C' ₄	1.5293	1.4460	C' ₃ C' ₄	1.4533	1.4518

* В структурах S1 и TS3 обозначение и нумерация атомов соответствуют T2; ** в DET и TS6 — M2.

водов: таутомерное равновесие, которое существует в растворах N-арил-3-оксобутантиоамидов, вероятно, происходит за счет трехстадийного процесса, в котором реализуется двойной межмолекулярный перенос протонов; внутримолекулярный перенос протонов для данного класса соединений маловероятен вследствие больших величин энергий активации; растворители (тетрахлорметан и ацетон) незначительно увеличивают барьер переноса протонов по сравнению с вакуумом.

РЕЗЮМЕ. Квантово-хімічними методами DFT, MP2(fc) і MP4(SDTQ) з урахуванням кореляційної енергії досліджено механізм переносу протона при кето-енольній таутомерії N-арил-3-оксобутантиоамідів. Показано, що енергетично найбільш вигідним є тристадійний процес, в якому реалізується міжмолекулярний перенос протонів між двома молекулами N-арил-3-оксобутантиоамідів.

SUMMARY. The mechanism of proton transfer in keto-enol thautomerism of N-aryl-3-oxobutanthioamides was studied by DFT, MP2(fc) and MP4(SDTQ) methods of quantum chemical calculations. It was established that three-stage process involving intermolecular proton transfer between two molecules of N-aryl-3-oxobutanthioamides is the mostly probably.

1. Брицун В.Н., Борисевич А.Н., Самойленко Л.С., Лозинский М.О. // Журн. орган. химии. -2005. -41.

- С. 292—296.
2. Брицун В.Н., Базавова И.М., Боднар В.Н. и др. // Химия гетероцикл. соединений. -2005. -**1**. -С. 120—126.
 3. Ishinaki M., Osaka S., Takenata S. // Pat. Jpn. 06179646 (1994); Chem. Abstr. -1994. -**122**. -105446a.
 4. Pal T., Das J. // J. Ind. Chem. Soc. -1979. -**56**, № 4. -Р. 408, 409.
 5. Pal T., Das J. // Talanta. -1983. -**30**, № 7. -Р. 519—523; -С. А. -1983. -**99**. -205147u.
 6. Close G., Ludwig E., Uhlemann E. // Org. Magn. Resonans. -1977. -**10**. -Р. 151—156.
 7. Брицун В.Н., Борисевич А.Н., Самойленко Л.С., Лозинский М.О. // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 8. -С. 111—116.
 8. Ильченко Н.Н., Брицун В.Н., Лозинский М.О. // Теорет. и эксперим. химия. -2005. -**41**, № 5. -С. 272—277.
 9. Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии. -М.: Химия, 1990. -С. 238, 239.
 10. Woon D.E., Dunning Jr.T.H. // J. Chem. Phys. -1993. -**98**. -Р. 1358—1364.
 11. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 98, Rev. A.11.2, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.
 12. Miertus S., Scrocco E., Tomasi J. // Chem. Phys. -1981. -**55**. -Р. 117—129.
 13. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. -Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.

Институт органической химии НАН Украины, Киев
Институт клеточной биологии и генетической инженерии
НАН Украины, Киев

Поступила 11.09.2006

УДК 547.562.4

Д.А. Писаненко, В.Г. Крючкова

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 1-(3-ХЛОР- И 3-ФТОР-4-МЕТОКСИФЕНИЛ)-3-МЕТИЛ-2-БУТЕНОВ

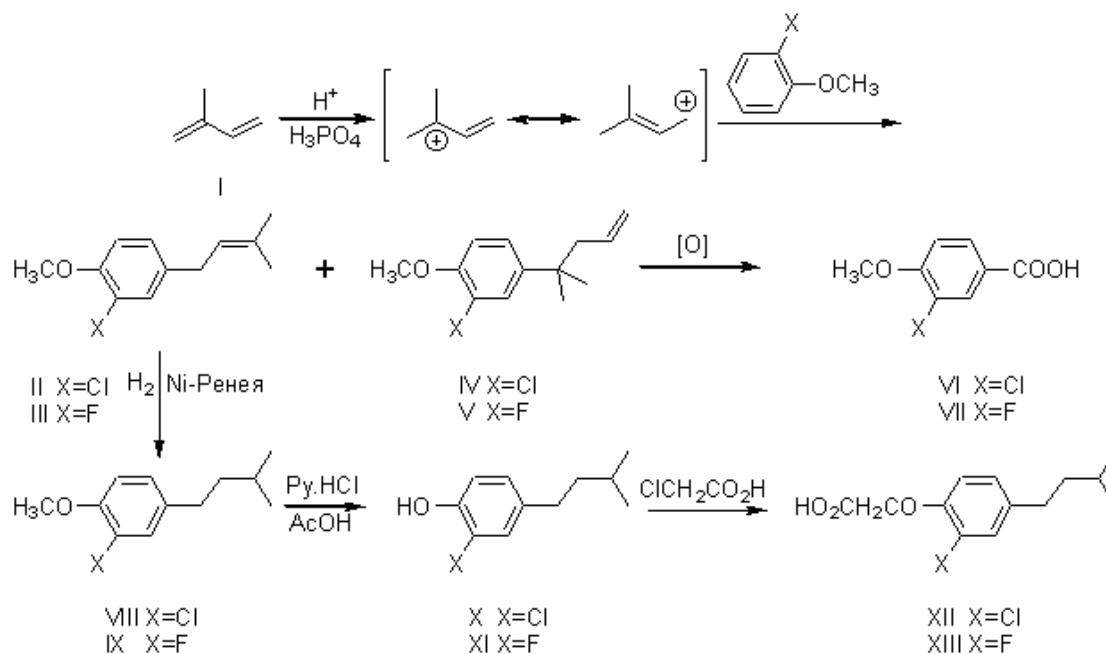
Реакцией изопрена с *о*-хлор- и *о*-фторанизолами в присутствии безводной H_3PO_4 в CCl_4 синтезированы 1-(3-хлор- и 3-фтор-4-метоксифенил)-3-метил-2-бутены с выходами 66 и 72 %. Гидрированием над Ni-Ренея они превращены в соответствующие 1-арил-3-метилбутаны, деметилированием которых в ледяной уксусной кислоте получены 4-(3-метилбутил)замещенные *о*-хлор и *о*-фторфенолы. Взаимодействием последних с хлоруксусной кислотой синтезированы 2-хлор- и 2-фтор-4-(3-метилбутил)феноксиксусные кислоты.

Известно [1], что 1-арил-3-метил-2-бутены как изопренилированные фенолы и их эфиры являются важнейшими биологически активными соединениями. Для их синтеза используют прямое изопренилирование фенолов изопреном как с помощью кремнийорганических интермедиатов [2], так и в присутствии промоторов — комплексов Pt(2+) и Pd(2+) [3]. Изопренилирование эфиров фенолов изопреном удастся осуществить как S_E -реакцию в ароматическом ядре в присутствии фосфорной кислоты [4]. Следует отметить, что повышению позиционной селективности в этой реакции должно способствовать введение галоидных заместителей в *о*-положение алкилфениловых эфиров [5].

В настоящей работе приведены результаты реакции изопрена (I) с *о*-хлор- и *о*-фторанизолами в растворителе CCl_4 в присутствии безводной H_3PO_4 . При варьировании мольных соотношений аренов, диена и катализатора (3–10:1:0.2–0.6), температуры (20–40 °C) и времени реакции (1–3 ч)

установлено, что при мольном соотношении 10:1:0.6, температуре 30 °C и продолжительности реакции 2.5 ч достигается максимальный выход продуктов реакции, который составляет в реакции с *о*-хлоранизолом 73 %, с *о*-фторанизолом — 79.9 %. ГЖХ-анализ продуктов реакции диена (I) как с *о*-хлоранизолом, так и с *о*-фторанизолом показал наличие смеси двух соединений в соотношении 5:95. Однократной перегонкой этой смеси препаративно выделены хроматографически чистые 1-арил-3-метил-2-бутены (II–III) с выходом соответственно 66 и 72 %, строение их подтверждено спектральными данными.

В ИК-спектре присутствует поглощение при 833 и 840 см^{-1} , характерное для трехзамещенной двойной связи, а ПМР-спектр содержит дублет двух протонов CH_2 -группы при 3.16 м.д. и триплет олефинового протона при 5.5–5.8 м.д. Присутствие второго компонента — 3-метил-3-арил-1-бутенов (IV–V) в смеси продуктов реакции подтверждается поглощением при 890 см^{-1} в ее ИК-



спектре, характерном для концевой винильной группы и исчезающем при гидрировании. Отсутствие в продуктах реакции соединений с иным положением заместителей в бензольном ядре доказано окислением реакционной смеси в соответствующие 3-хлор- и 3-фтор-4-метоксибензойные кислоты (VI—VII).

Из приведенных данных следует, что протонирование изопрена (I) происходит в соответствии с распределением электронной плотности в его молекуле [6] с образованием замещенных аллильных катионов, осуществляющих S_E -реакции *o*-галоиданизолов только в положение 4 с высокой позиционной селективностью ($H_S=0$) (схема).

Гидрированием 1-арил-3-метил-2-бутенов (II—III) над Ni-Ренея были получены индивидуальные 1-(3-хлор- и 3-фтор-4-метоксифенил)-3-метилбутаны (VIII—IX), деметилирование которых в ледяной уксусной кислоте в присутствии пиридинийхлорида приводит к *o*-галоидфенолам (X—XI) с разветвленным алкильным заместителем в *n*-положении, препаративный синтез которых другими методами затруднен [7]. Реакцией этих фенолов с хлоруксусной кислотой с выходами 73 и 76 % синтезированы *o*-галоидзамещенные феноксиуксусные кислоты (XII—XIII), которые могут представить интерес как соединения, проявляющие биологическую активность [8].

ГЖХ осуществляли на приборе Цвет-4 (10 % апиезона *N* или реоплекса 400 на хромосорбе *W*, газ-носитель — гелий). ИК-спектры записывали на приборе UR-20, ПМР-спектры снимали

в CCl_4 на спектрометре TESLA BS-487 (80 МГц), внутренний стандарт — ГМДС, химические сдвиги измеряли в δ -шкале.

Для опытов применяли свежеперегнанный технический изопрен I. Реакцию аренов с диеном I проводили по известной методике [4], используя 0.05 моль охлажденного диена в 10 мл CCl_4 и соответствующие количества аренов и катализатора безводной H_3PO_4 . Продукты реакции промывали раствором соды, водой и сушили MgSO_4 . После высушивания отгоняли растворитель и исходные вещества, а остаток перегоняли в вакууме, осуществляя ГЖХ-анализ до и после перегонки, выход рассчитывали по исходному диену.

Окислением 4.2 г реакционных продуктов диена I с *o*-хлоранизолом 5 %-м раствором KMnO_4 при нагревании получили 2.21 г 3-хлор-4-метоксифенил-3-метил-2-бутен (II), выход 59.4 %. Т.пл. 215 °C (из этанола), по [9] т.пл. 214—215 °C.

Перегонкой продуктов реакции диена I с *o*-хлоранизолом выделили 1-(3-хлор-4-метоксифенил)-3-метил-2-бутен (II) с выходом 66 %, т.кип. 124 °C (2 мм рт.ст.), d_4^{20} 1.0780, n_D^{20} 1.5390. MR_D 61.24, выч. 60.05.

Найдено %: C 68.52, H 7.22, Cl 16.76. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClO}$. Вычислено %: C 68.41, H 7.13, Cl 16.86.

ИК-спектр (cm^{-1}): 840 (δ , $-\text{CH}=\text{C}=\text{}$). ПМР-спектр, м.д.: 1.6с (6H, 2CH_3), 3.16д (2H, CH_2), 3.6с (3H, OCH_3), 5.08–5.53 т (1H, $-\text{CH}=\text{C}=\text{}$).

Гидрированием 12.05 г соединения II в метаноле при 100—110 °C и давлении 60 атм над Ni-Ренея получили 9.2 г 1-(3-хлор-4-метоксифенил)-

3-метилбутана (VIII), выход 76 %. Т.кип. 109—110 °С (2 мм рт.ст.), d_4^{20} 1.0343, n_D^{20} 1.5145. MR_D 61.91, выч. 60.52.

Найдено %: Cl 16.44. $C_{12}H_{17}ClO$. Вычислено %: Cl 16.71.

Деметилирование 2.45 г соединения VIII провели при нагревании в 2 мл ледяной HAc в течение 10 ч в присутствии 6 г пиридинийхлорида и выделили 1.4 г 4-(3-метилбутил)-2-хлорфенола (X), выход 61 %. Т.кип. 117 °С (5 мм рт.ст.), d_4^{20} 1.0612, n_D^{20} 1.5220. MR_D 57.12, выч. 55.80.

Найдено %: Cl 17.51. $C_{11}H_{15}ClO$. Вычислено %: Cl 17.88.

Реакцией 1 г фенола (X) с хлоруксусной кислотой получили 0.92 г 3-хлор-4-(3-метилбутил)-феноксиуксусной кислоты (XII), выход 73 %, т.пл. 61 °С (из петрол. эфира).

Найдено %: Cl 14.02. $C_{13}H_{17}ClO_3$. Вычислено %: Cl 13.73.

Окислением 3.9 г продуктов реакции диена I с *o*-фторанизолом 5 %-м раствором $KMnO_4$ при нагревании получили 2.55 г 3-фтор-4-метоксибензойной кислоты (XIII), выход 74.8 %. Т.пл. 206 °С (из воды), по [10] т.пл. 207.5—208 °С.

Из указанных продуктов перегонкой выделили 1-(3-фтор-4-метоксифенил)-3-метил-2-бутен (III), выход составил 72 %. Т.кип. 87 °С (3 мм рт.ст.), d_4^{20} 1.0324, n_D^{20} 1.5065. MR_D 55.90, выч. 55.09.

Найдено %: C 74.01, H 7.65. $C_{12}H_{15}FO$. Вычислено %: C 74.23, H 7.73.

ИК-спектр (cm^{-1}): 833 (δ , $-CH=C=$). ПМР-спектр, м.д.: 1.7с (6H, $2CH_3$), 3.23д (2H, CH_2), 3.71с (3H, OCH_3), 5.11–5.60 т (1H, $-CH=C=$).

Гидрированием 11 г соединения III в метаноле при 120 °С и давлении 170 атм в течение 2 ч получили 8.98 г (выход 80 %) 1-(3-фтор-4-метоксифенил)-3-метилбутана (IX) с т.кип. 76 °С (3 мм рт.ст.), d_4^{20} 0.9965, n_D^{20} 1.4825. MR_D 58.16, выч. 55.55.

Найдено %: C 73.21, H 8.42. $C_{12}H_{17}FO$. Вычислено %: C 73.47, H 8.67.

Деметилированием 1.9 г гидрированного продукта IX при нагревании в течение 10 ч в 2 мл ледяной HAc в присутствии 6 г пиридинийхлорида получили 1.6 г (выход 90 %) 4-(3-метилбутил)-2-фторфенола (XI) с т.кип. 84—85 °С (2 мм рт.ст.), d_4^{20} 1.0446, n_D^{20} 1.4970. MR_D 51.06, выч. 50.83.

Найдено %: C 72.01, H 8.07. $C_{11}H_{15}FO$. Вычислено %: C 72.53, H 8.24.

Взаимодействием 1 г фенола (XI) с хлоруксусной кислотой получили 1.01 г 3-фтор-4-(3-метилбутил)-феноксиуксусной кислоты (XIII). Выход 76 %, т.пл. 63 °С (из этанола).

Найдено %: C 64.95, H 6.99. $C_{13}H_{17}FO_3$. Вычислено %: C 65.00, H 7.08.

РЕЗЮМЕ. Реакцією ізопрену з *o*-хлор- і *o*-фторанізолами у присутності безводної H_3PO_4 в CCl_4 синтезовано 1-(3-хлор- і 3-фтор-4-метоксифеніл)-3-метил-2-бутени з виходами 66 і 72 %. Гідруванням над Ні-Ренею вони перетворені у відповідні 1-арил-3-метилбутани, деметилуванням яких одержані 4-(3-метилбутил)заміщені *o*-хлор- і *o*-фторфеноли. Взаємодією останніх з хлороцтовою кислотою синтезовано 2-хлор- і 2-фтор-4-(3-метилбутил)феноксиоцтові кислоти.

SUMMARY. 1-(3-Chloro- and 3-fluoro-4-methoxyphenyl)-3-methyl-2-butenes are synthesized by reaction of isoprene with *o*-chloro- and *o*-fluoroanisoles in the presence of anhydrous H_3PO_4 in CCl_4 in yields 66 and 72 %. They were converted into conformable 1-aryl-3-methylbutanes by hydrogenation in the presence of Ni-Reney. Demethylation of these compounds yielded 4-(3-methylbutyl)substituted *o*-chloro- and *o*-fluorophenols. Interreaction of last phenols with chloroacetic acid 2-chloro- and 2-fluoro-4-(3-methylbutyl)phenoxyacetic acids were synthesized.

1. Героут В. // Успехи химии. -1989. -58, № 10. -С. 1743, 1744.
2. Sarma D.N., Barnah P., Pandey U.C. et al. // Tetr. Lett. -1984. -25, № 48. -Р. 5581—5584.
3. Felice V., Renzi A., Funicello M. et al. // Gazz. Chim. Ital. -1985. -115, № 1. -Р. 13—15.; РЖХим. -1985. -13Б4107.
4. Завгородний С.В., Сребродольская И.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. -1965. -8, № 5. -С. 787—791.
5. Левашова В.И., Краснов В.А., Бунина-Криворукова Л.И. // Журн. орган. химии. -1989. -25, № 7. -С. 1463—1465.
6. The chemistry of diens and polyenes / Ed. by Z. Rapoport. -Jerusalem: J. Wiley and sons. -1997. -Vol. 1.
7. Воль-Эпштейн А.Б., Газарин С.Г. Каталитические превращения алкилфенолов. -М.: Химия, 1973.
8. Барабой В.А. Биологическое действие растительных фенольных соединений. -Киев: Наук. думка, 1976.
9. Словарь органических соединений. -М.: Изд-во иностр. лит., 1949.
10. Мамаев В.П., Сандакчиев Л.С. // Изв. Сибирск. отд. АН СССР. -1962. -№ 1. -С. 68—77.

УДК 541.64.:536.7.:532.73

Ю.С. Липатов, Г.В. Дударенко, В.Н. Чорная, Т.Т. Тодосийчук

ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ПРИ АДСОРБЦИИ ИЗ БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ РАСТВОРОВ

Методом жидкостной хроматографии изучено изменение молекулярно-массового распределения (ММР) полимеров различной термодинамической гибкости (триацетата целлюлозы (ТАЦ) и цис-1,4 полибутадиенового каучука (ПБ)) в результате адсорбции из бинарных и тройных растворов в зависимости от количества твердой фазы в системе, концентрации полимерных компонентов и их соотношения в смеси. Установлено, что решающее влияние на характер изменения ММР оказывает как сродство (полярность) полимерных компонентов к поверхности адсорбента, так и термодинамическая гибкость полимерных цепей. Наблюдаемое уменьшение полидисперсности для обоих полимеров в растворах после адсорбции для полярного жесткоцепного полимера ТАЦ обусловлено в основном преимущественной адсорбцией низкомолекулярных фракций, а в случае неполярного гибкоцепного ПБ — переходом на поверхность адсорбента высокомолекулярных фракций. При адсорбции из смеси полимеров, отличающихся параметром термодинамической гибкости, поверхность адсорбента обогащается молекулярными фракциями жесткоцепного полимера, что объясняется его преимущественной адсорбцией.

Несмотря на то, что основные закономерности адсорбции полимеров из растворов хорошо установлены экспериментально и обоснованы теоретически, многие вопросы остаются еще неясными. К ним, в частности, относится зависимость адсорбции от молекулярной массы адсорбируемого полимера. А priori считается, что адсорбция возрастает с ростом молекулярной массы, хотя теоретически это положение не обосновано — имеющиеся в этом отношении данные противоречивы [1–4].

Эффект молекулярной массы в адсорбции особенно существен для полидисперсных полимеров, в которых при адсорбции происходит фракционирование вследствие преимущественной адсорбции, низкомолекулярных или высокомолекулярных фракций.

Обычно именно полидисперсность полимеров рассматривается как причина влияния соотношения количества адсорбента к объему раствора (A/V) на величину адсорбции, при которой на поверхность преимущественно переходят макромолекулы большей молекулярной массы [5, 6].

Однако при наличии большого числа данных о преимущественной адсорбции высокомолекулярных фракций столь однозначного вывода для всех полимерных систем сделать нельзя. В частности, в работах [7, 8] на основе анализа ММР при адсорбции в широком интервале концентраций было высказано предположение о том, что

в разбавленных растворах наблюдается преимущественная адсорбция высокомолекулярных фракций, в то время как в полуразбавленных и концентрированных растворах образование сетки зацеплений препятствует переходу высокомолекулярных фракций на поверхность и преимущественно адсорбируются низкомолекулярные фракции.

В работе [9] было изучено изменение ММР при адсорбции полистирола (ПС) и полибутилметакрилата (ПБМА) из растворов их смесей для двух режимов — ниже и выше критической концентрации перекрывания C^* . Было показано, что при адсорбции из разбавленных растворов предпочтительно адсорбируются высокомолекулярные фракции. Для полуразбавленных и концентрированных растворов была экспериментально установлена предпочтительная адсорбция низкомолекулярных фракций. Однако для того, чтобы однозначно говорить о преимущественной адсорбции низкомолекулярных или высокомолекулярных фракций, необходимо оценить влияние различных факторов на характер адсорбции, таких как термодинамическая совместимость полимеров, их концентрация и соотношение в адсорбционной системе, природа полимеров, количество адсорбента. В несовместимых бинарных смесях гомополимеров природа поверхности является обычно определяющим фактором при адсорбции компонентов с низкой поверхностной энергией, к которым относятся полимеры. Кроме того, для смесей по-

© Ю.С. Липатов, Г.В. Дударенко, В.Н. Чорная, Т.Т. Тодосийчук, 2007

лимеров адсорбция различных полимеров определяется их сродством к поверхности адсорбента.

В настоящей работе исследовано изменение ММР полимеров, адсорбируемых из бинарных растворов и растворов их смесей в зависимости от влияния двух факторов — количества адсорбента в системе, концентрации и соотношения исследуемых полимерных компонентов. Наблюдаемая при адсорбции из смеси преимущественная адсорбция одного из компонентов существенно зависит от термодинамической гибкости (жесткости) полимерных цепей [10]. Новизна данной работы заключается еще и в том, что оценка изменения ММР при адсорбции из смеси выполнена для полимеров, отличающихся параметром термодинамической гибкости (жесткости).

Для изучения изменения ММР при адсорбции из растворов смесей исследованы полимеры с близкими значениями средней молекулярной массы, но отличающиеся между собой параметром термодинамической гибкости σ : гибкоцепной компонент — цис-1,4 полибутадиеновый каучук (ПБ: $M_w = 190\,000$; $M_w/M_n = 1.13$; $\sigma = 1.7$); жесткоцепной — триацетат целлюлозы (ТАЦ: $M_w = 130\,000$; $M_w/M_n = 1.15$; $\sigma = 6.0$).

Выполненные нами ранее [11] адсорбционные исследования для этой системы посвящены влиянию концентрации растворов полимеров и соотношения адсорбент/раствор (A/V) на адсорбцию и энергию адсорбционного взаимодействия каждого из полимеров с твердой поверхностью. При исследовании трех полимерных систем, отличающихся соотношением компонентов: ПБ:ТАЦ = 3:1 (I); ПБ:ТАЦ = 1:1 (II); ПБ:ТАЦ = 1:3 (III) при соотношениях адсорбент/раствор 10, 20 и 40 мг/мл [12], было установлено, что для гибкоцепного ПБ из бинарных и тройных растворов при наименьшем соотношении адсорбент/раствор (10 мг/мл) наблюдается максимальное значение адсорбции как результат преимущественной адсорбции высокомолекулярных фракций. С увеличением количества адсорбента величина адсорбции ПБ уменьшается, так как в этом случае, наряду с адсорбцией высокомолекулярных фракций, адсорбируются и фракции с меньшей молекулярной массой. Пересчет величины адсорбции на единицу поверхности адсорбента показал минимальное значение адсорбции при максимальном соотношении адсорбент/раствор [11]. Такое влияние соотношения A/V на адсорбцию гибкоцепных полимеров в области разбавленных растворов хорошо описано в литературе [1], а также подтверждено нами ранее в работах [9, 13].

Для жесткоцепного ТАЦ с увеличением количества адсорбента как в бинарных, так и в тройных растворах величина адсорбции возрастает, что мы объясняли адсорбцией высокомолекулярных и низкомолекулярных фракций.

С целью подтверждения избирательности адсорбции различных фракций полимеров (ПБ и ТАЦ) было изучено изменение ММР.

Молекулярно-массовое распределение определялось методом эксклюзионной хроматографии [14] на жидкостном хроматографе Du Pont LC System 8800 с бимодальными вытесняющими колонками Zorbax. Для определения ММР компонентов в смеси был использован инфракрасный датчик с длиной волны 7.58 мкм (регистрация карбонильных групп ТАЦ) и 12.5 мкм (регистрация двойных связей ПБ). Погрешность определения времен удерживания и погрешность расчетных величин распределения составляют по $\pm 1\%$.

Аналогично [13] в настоящей работе представлены кривые ММР для каждого полимера, построенные в координатах $p_i, \% - \lg M_w$, где p — процентное содержание i -той фракции в образце (p_i^0 — в исходном образце; p_i — в образце после адсорбции), M_w — средневесовая молекулярная масса.

По процентному содержанию i -той фракции в исходном образце (p_i^0) и в растворе после адсорбции (p_i) было рассчитано ММР в адсорбционном слое по следующему уравнению: $\Delta p = p_i^0 - p_i$.

На зависимостях $\Delta p, \% - \lg M_w$ отрицательные значения ММР — это процентное содержание адсорбированных фракций полимера, положительные — процентное содержание фракций, оставшихся в растворе. Такой расчет возможен, поскольку при построении кривых ММР ось абсцисс содержит одинаковые точки, соответствующие строго фиксированным значениям фракций определенной молекулярной массы (M_i) для разных исследуемых образцов полимеров (исходных и после адсорбции).

Изменение ММР после адсорбции из бинарных растворов. На рис. 1, а представлены кривые изменения ММР при адсорбции из бинарных растворов ПБ при трех соотношениях адсорбент/раствор, на рис. 1, б — зависимости ($\Delta p, \%$), характеризующие ММР полимеров в адсорбционном слое и в растворе после адсорбции.

Из анализа кривых ММР (рис. 1, а, б) следует, что при адсорбции гибкоцепного неполярного ПБ при всех соотношениях адсорбент/раствор на поверхность адсорбента в основном переходят высокомолекулярные фракции. Максимум на кривой молекулярно-массового распределения смеща-

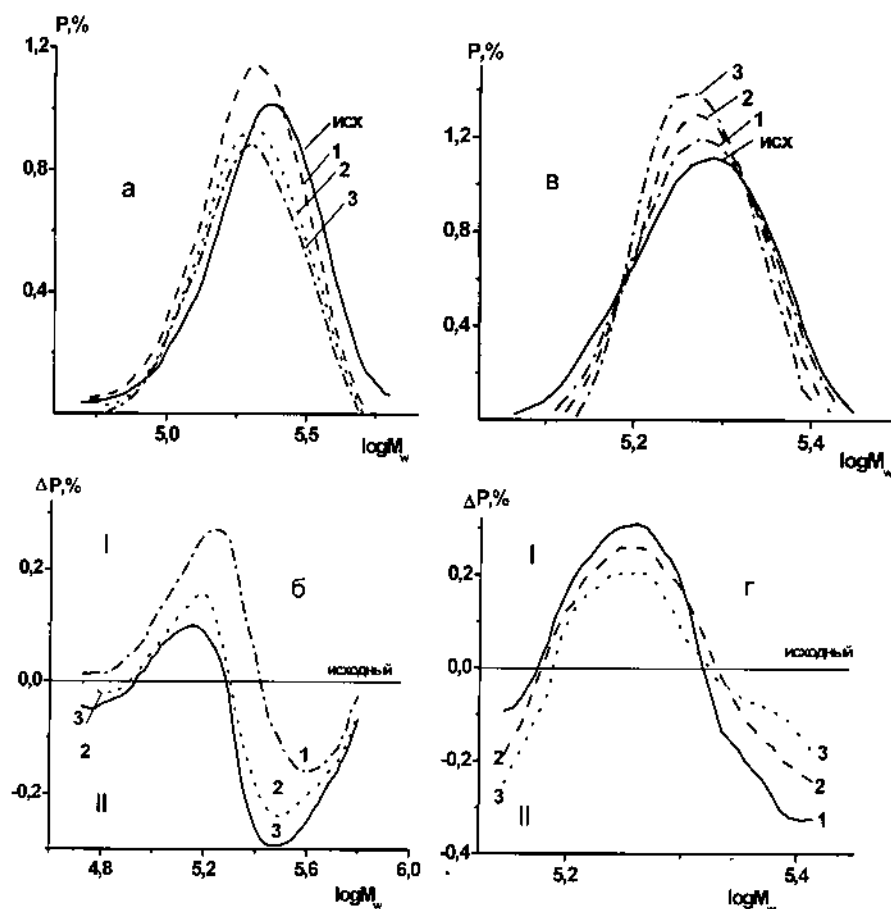


Рис. 1. Изменение MMP ПБ при адсорбции из бинарных (а, б) и тройных (в, г) растворов при трех соотношениях адсорбент/раствор (I — в растворе, II — на адсорбенте): 1 — 10; 2 — 20; 3 — 40 мг/мл и концентрации 0.05 г/100 мл: а, в — кривые MMP исходного ПБ и после адсорбции; б, г — кривые разностей между MMP исходного ПБ и после адсорбции.

ется в сторону низкомолекулярных фракций, что подтверждается значениями молекулярных параметров (таблица).

При наименьшем из исследованных соотношений адсорбент/раствор 10 мг/мл полидисперсность ПБ практически не меняется, поскольку адсорбируются только фракции очень высокой молекулярной массы, и возрастает вклад фракций, влияющих на M_w (таблица). При увеличении содержания адсорбента на поверхность переходят как высокомолекулярные, так и низкомолекулярные фракции, при этом уменьшается полидисперсность (таблица). На рис. 1, б хорошо видно отсутствие в адсорбционном слое низкомолекулярных фракций при 10 мг/мл и постепенное увечие их содержания при повышении соотношения A/V .

Таким образом, при адсорбции неполярного гибкоцепного ПБ происходит замещение первоначально адсорбированных низкомолекулярных фракций высокомолекулярными, что объясняется незначительным числом контактов с активными центрами адсорбента клубкообразных макромолекул гибкоцепных полимеров [15].

Для жесткоцепного полярного ТАЦ наблюдается несколько иной характер изменения MMP. При всех соотношениях A/V происходит необратимая адсорбция низкомолекулярных фракций. Из рис. 2, а, б видно, что при наименьшем соотношении адсорбент/раствор 10 мг/мл в адсорбционном слое находятся только низкомолекулярные фракции. Максимум на кривой MMP существенно сдвигается в сторону высокомолекулярных фракций, что свидетельствует о преимущественной адсорбции низкомолекулярных фракций при этом соотношении

Изменение MMP в растворах после адсорбции

Адсорбент/ раствор, мг/мл	Бинарная система полимер—растворитель			Тройная система полимер—полимер— растворитель		
	M_w	M_n	M_w/M_n	M_w	M_n	M_w/M_n
Полибутадиен						
0	192 000	187 000	1.13	—	—	—
10	161 000	142 000	1.13	170 000	150 000	1.13
20	145 000	129 000	1.12	164 000	145 000	1.12
40	141 000	127 000	1.11	160 000	144 000	1.11
Триацетат целлюлозы						
0	123 000	107 000	1.15	—	—	—
10	132 000	116 000	1.14	126 000	110 000	1.14
20	135 000	120 000	1.12	139 000	122 000	1.14
40	145 000	130 000	1.11	158 000	140 000	1.15

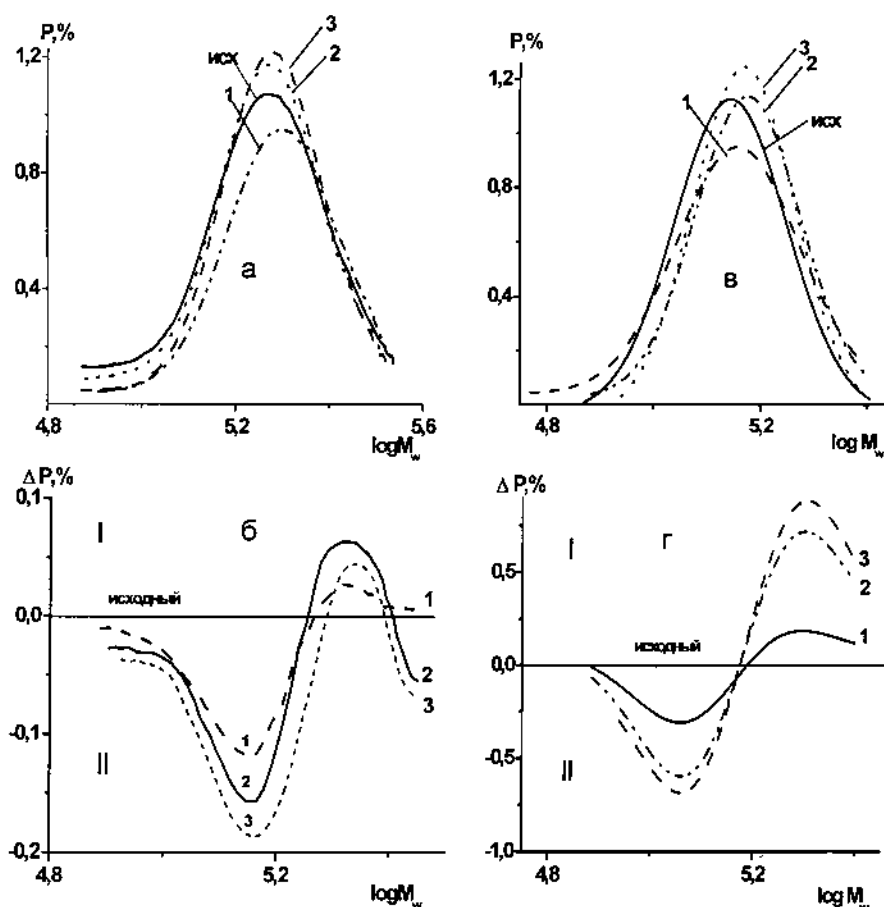


Рис. 2. Изменение ММР ТАЦ при адсорбции из бинарных (а, б) и тройных (в, г) растворов при трех соотношениях адсорбент/раствор (I — в растворе, II — на адсорбенте): 1 — 10; 2 — 20; 3 — 40 мг/мл и концентрации 0.05 г/100 мл: а, б — кривые ММР исходного ТАЦ и после адсорбции; в, г — кривые разностей между ММР исходного ТАЦ и после адсорбции.

A/V и объясняются минимальные величины адсорбции ТАЦ из бинарных растворов [11]. Увеличение адсорбции ТАЦ с ростом содержания адсорбента, наблюдаемое авторами работы [10], мы объяснили адсорбцией фракций и большей молекулярной массой. И действительно, из данных по изменению ММР следует, что при соотношении адсорбент/раствор 20 и 40 мг/мл адсорбируются низкомолекулярные фракции средних молекулярных масс и фракции с наибольшей молекулярной массой (рис. 2, а, б). Это приводит к тому, что максимум на кривой ММР после адсорбции практически совпадает с максимумом на кривой ММР исходного полимера (рис. 2, а, б). При адсорбции ТАЦ из бинарных растворов при всех соотношениях адсорбент/раствор уменьшается его полидисперсность (таблица).

Установленный нами факт преимущественной адсорбции низкомолекулярных фракций при

адсорбции жесткоцепного полярного ТАЦ подтверждается и литературными данными. В работе [16] было показано, что при адсорбции ТАЦ преимущественно и необратимо адсорбируются низкомолекулярные фракции, что объясняется образованием большого числа адсорбционных связей макромолекул ТАЦ с поверхностью адсорбента. Такой механизм адсорбции предполагает образование большого числа прочных водородных связей (22.5—26.6 кДж/моль) при значительных (до 80 %) степенях заполнения поверхности адсорбента, как нами было показано в работе [12].

Как видим, для бинарных растворов ПБ и ТАЦ наблюдается различная зависимость ММР от количества адсорбента в системе. Для гибкоцепного ПБ адсорбирующиеся при малых соотношениях A/V низкомолекулярные фракции полимера вытесняются высокомолекулярными при установлении адсорбционного равновесия. С увеличением A/V адсорбируются и низкомолекулярные фракции ПБ, при этом

величина адсорбции уменьшается. Для жесткоцепного ТАЦ при малых значениях A/V адсорбируются низкомолекулярные фракции, прочно связанные с поверхностью. С увеличением A/V адсорбируются и высокомолекулярные фракции, что приводит к увеличению адсорбции.

Изменение ММР после адсорбции из тройных систем. При рассмотрении данных по изменению ММР при адсорбции из смесей необходимо иметь в виду, что степень влияния соотношения адсорбент/раствор определяется одновременной и конкурирующей адсорбцией полимерных компонентов, зависящей от химической природы полимеров (сродства к поверхности), полидисперсности и термодинамической гибкости их полимерных цепей.

Выполненные нами ранее адсорбционные исследования для системы ПБ—ТАЦ— CCl_4 [11, 12] свидетельствуют о преимущественной адсорбции жесткоцепного полярного ТАЦ, которая объяс-

няется как полярностью, так и термодинамическим фактором [9]. Предпочтительная адсорбция жестких цепей, по сравнению с гибкими, связана с тем, что потери энтропии для жестких цепей в результате ограничения подвижности при адсорбции на твердой поверхности намного меньше, чем для гибких цепей. Поэтому в термодинамическом отношении адсорбция жесткоцепных полимеров более выгодна.

Полученные для этой системы адсорбционные результаты [11] и представленные в настоящей работе данные по изменению ММР при адсорбции хорошо согласуются между собой и свидетельствуют о существенном влиянии соотношения A/V на адсорбцию из растворов смесей полимеров.

Влияние соотношения A/V на адсорбцию в смесях полимеров носит тот же характер, что и для индивидуальных полимеров и обусловлено различной адсорбируемостью высоко- и низкомолекулярных фракций.

В исследованной нами полимерной системе ТАЦ—ПБ— CCl_4 при наименьшем соотношении адсорбент/раствор (10 мг/мл) адсорбция каждого полимера была значительно меньше, чем из бинарного раствора [10].

Это подтверждается данными по ММР — для ПБ наблюдается незначительное уменьшение молекулярных параметров M_w и M_n , что свидетельствует о переходе на поверхность адсорбента как высокомолекулярных, так и низкомолекулярных фракций. Для ТАЦ при этом соотношении A/V наблюдается та же зависимость — максимум на кривой ММР смещается не так существенно, как при адсорбции из бинарных растворов (рис. 1, 2, таблица).

Увеличение количества адсорбента (A/V) по-разному влияет на изменение ММР жестко- и гибкоцепного полимеров при адсорбции из смеси.

Если при адсорбции ПБ из бинарных растворов адсорбируются как высокомолекулярные, так и частично низкомолекулярные фракции (рис. 1, а,б) только при соотношении A/V 20 и 40 мг/мл, то при адсорбции из смеси на поверхность адсорбента переходят и низкомолекулярные, и высокомолекулярные фракции при всех соотношениях адсорбент/раствор (рис. 1, в,г). Это свидетельствует о том, что в бинарных растворах значительная гибкость макромолекул ПБ позволяет осуществлять процессы замещения одних фракций на другие, в то время как для тройных растворов такие замещения несколько затруднены в связи со стерическими препятствиями при наличии сетки зацеплений, образованной кластера-

ми и макромолекулами различной химической природы.

Для ТАЦ при увеличении соотношения адсорбент/раствор наблюдается преимущественная адсорбция низкомолекулярных и фракций средней молекулярной массы (рис. 2, в,г, таблица). Это можно объяснить тем, что с увеличением количества адсорбента в системе потери энтропии гибких цепей (ПБ) значительно больше по сравнению с жесткими (ТАЦ).

В количественном отношении при адсорбции из смеси (рис. 2, в,г) величина $\Delta\rho$, %, характеризующая содержание молекулярных фракций в адсорбционном слое, изменяется в большей степени, чем из бинарных растворов (рис. 2, а,б). При этом в растворах после адсорбции из смесей (таблица) наблюдается более значительное возрастание M_w и M_n , чем из бинарных растворов (рис. 2, а,б).

Следует подчеркнуть, что при адсорбции ТАЦ из смеси с увеличением количества адсорбента (20, 40 мг/мл) не адсорбируются фракции с наибольшей молекулярной массой (рис. 2, в,г), в отличие от адсорбции из бинарных растворов (рис. 2, а,б). Можно предположить, что в растворах смесей адсорбция макромолекул ТАЦ с наибольшей молекулярной массой, характеризующихся наибольшей жесткостью и наименьшей подвижностью, затруднена вследствие образования пространственной сетки зацеплений, образованной макромолекулами и кластерами различной химической природы.

Полученные результаты по изменению ММР как ПБ, так и ТАЦ при адсорбции из смеси можно объяснить взаимным влиянием полимеров на структурообразование в растворах их смесей, а также полярностью и гибкостью полимерных цепей.

Влияние концентрации раствора на изменение ММР. Как известно, при повышении концентрации полимера в растворе в процессе кластерообразования образуется сетка зацеплений, что препятствует замещению низкомолекулярных фракций на высокомолекулярные при адсорбции многих полимеров [7, 8]. Кроме того, существенную роль в избирательности адсорбции в зависимости от концентрации ($C < C^*$; $C \geq C^*$) играет энтропийный фактор, что связано с различным изменением конформационной энтропии для низкомолекулярных и высокомолекулярных фракций [7, 8].

Объектами исследования были два полимера различной полярности и гибкости. В настоящей работе была подтверждена особенность адсорбции полярных полимеров [13, 17, 18], заключаю-

сящая в преимущественной адсорбции низкомолекулярных фракций без дальнейшего замещения на высокомолекулярные, поэтому влияние концентрации на изменение ММР изучалось для неполярного гибкоцепного полимера ПБ. Для этой цели изучались его концентрации, включающие разбавленные ($C < C^*$, $C_{\text{ПБ}}^* = 0.6 \text{ г/100 мл}$) и полуразбавленные ($C > C^*$) растворы. Результаты такого исследования представлены на рис. 3. Хорошо видно, что при адсорбции из разбавленного раствора адсорбируются только высокомолекулярные фракции, при этом максимум на кривой ММР сдвигается в область низкомолекулярных фракций (рис. 3, кривая 1). Повышение концентрации до области выше C^* приводит к адсорбции как высокомолекулярных, так и низкомолекулярных фракций, что связано со стерическим и энтропийным факторами.

Влияние концентрации на изменение ММР при адсорбции из смеси было изучено для трех полимерных систем, отличающихся соотношением полимерных компонентов: ПБ:ТАЦ=3:1 (I), ПБ:ТАЦ=1:1 (II), ПБ:ТАЦ=1:3 (III).

При изучении адсорбции из указанных полимерных систем было показано, что адсорбционное взаимодействие прежде всего зависит от сродства полимеров к поверхности. Максимальные значения адсорбционных параметров (величины адсорбции, энергии адсорбционного взаимодействия, степени заполнения поверхности) наблюдаются для системы с наибольшим количеством преимущественно адсорбирующегося жесткоцепного полярного компонента ТАЦ [11].

Раствор смеси двух полимеров в общем растворителе можно рассматривать как раствор полимера А в полимерном растворителе (полимер В +

растворитель). В этом плане изученные нами три системы отличаются между собой концентрацией полимерного растворителя. Поэтому при рассмотрении влияния концентрационного фактора на изменение ММР при адсорбции из смеси следует иметь в виду, что наличие двух полимерных компонентов в растворе при равном их соотношении делает последний более концентрированным по сравнению с бинарным раствором при той же концентрации полимера.

Для неполярного гибкоцепного ПБ концентрация полимерного растворителя увеличивается в ряду система III > система II > система I, для жесткоцепного полярного ТАЦ — система I > система II > система III.

Как и следовало ожидать, аналогично адсорбции из бинарных растворов и с учетом особенности механизма адсорбции полярных полимеров, при адсорбции ТАЦ из смеси на поверхность адсорбента переходят низкомолекулярные фракции (рис. 4). Из представленных на рис. 4, а, б кривых ММР для трех полимерных систем хорошо видно, что в количественном отношении доля адсорбированных низкомолекулярных фракций увеличивается в ряду система III > система II > система I, то есть с ростом концентрации жесткоцепного ТАЦ в смеси.

Концентрационный фактор, влияющий на изменение ММР при адсорбции, хорошо прослеживается при адсорбции неполярного гибкоцепного ПБ. В том случае, когда его концентрация в смеси превышает (система I) или является равной (система II) концентрации второго компонента ТАЦ, адсорбируются высокомолекулярные фракции (рис. 4, в, г). Однако при максимальной концентрации полимерного растворителя (ТАЦ+CH₂Cl₂) (система III) первоначально адсорбированные низкомолекулярные фракции ПБ не замещаются на высокомолекулярные. То есть с ростом концентрации существующая сетка зацеплений в смеси, возрастающая роль конформационной энтропии и преимущественная адсорбция жесткоцепного полимера ТАЦ препятствуют адсорбции высокомолекулярных фракций ПБ.

Анализируя полученные результаты, можно констатировать, что привычное предположение о преимуществен-

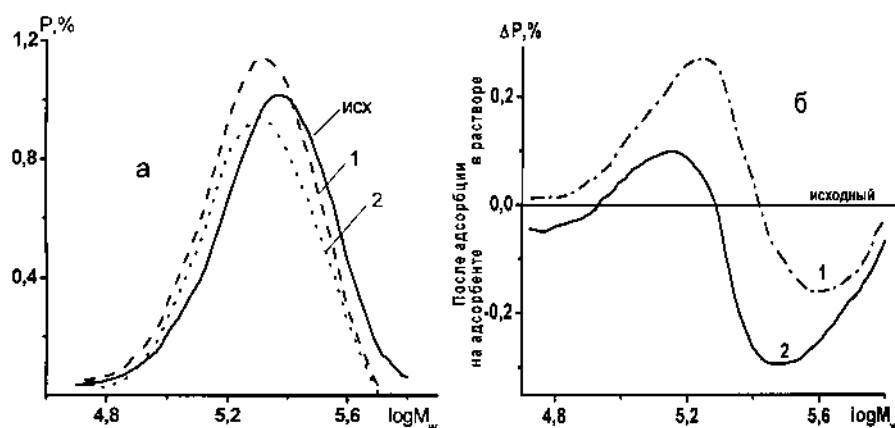


Рис. 3. Изменение ММР ПБ при адсорбции из бинарных растворов различных концентраций: 1 — $C < C^*$ — 0.025 г/100 мл; 2 — $C > C^*$ — 1.0 г/100 мл.

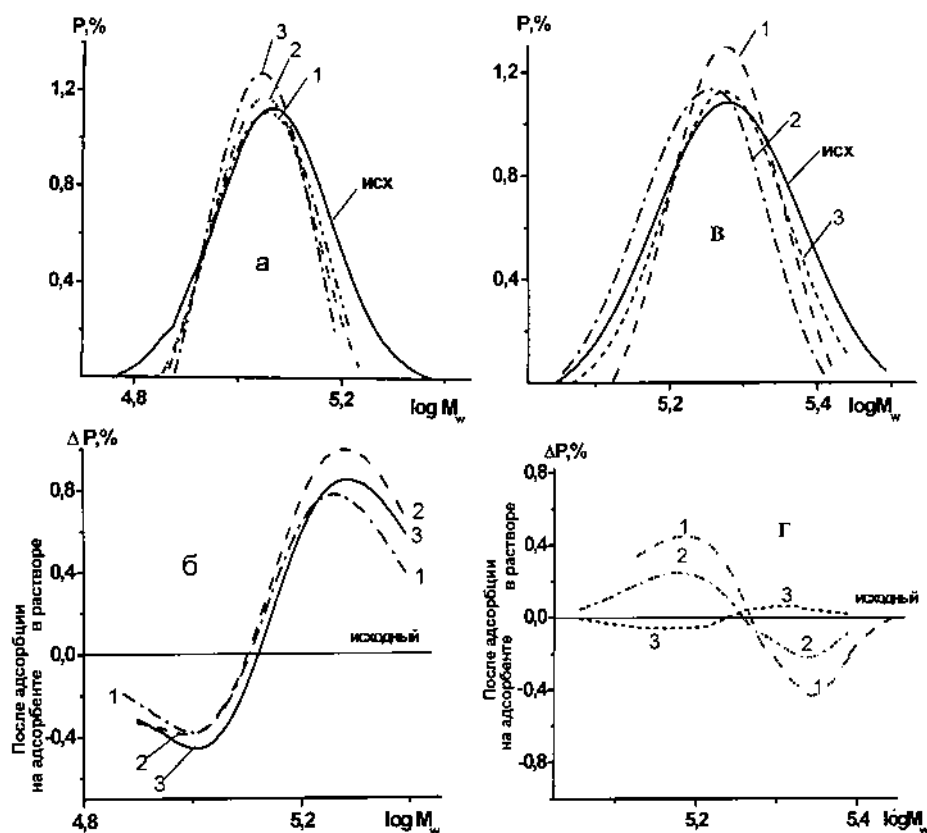


Рис. 4. Изменение ММР ТАЦ (а,б) и ПБ (в,г) после адсорбции из тройных растворов при различных соотношениях полимерных компонентов: 1 — 3ПБ:1ТАЦ = (0.075:0.025) г/100 мл (система I); 2 — 1ПБ:1ТАЦ = (0.025:0.025) г/100 мл (система II); 3 — 1ПБ:3ТАЦ = (0.025:0.075) г/100 мл (система III). а,в — Кривые ММР ТАЦ (а), ПБ (в) исходных и после адсорбции (1–3); б,г — кривые разностей ММР ТАЦ (б), ПБ (г) исходных и после адсорбции.

ной адсорбции высокомолекулярных фракций не всегда оправдано. Из проведенного нами ранее исследования [11] и представленных в настоящей работе данных следует, что адсорбция из бинарных и тройных растворов низкомолекулярных или высокомолекулярных фракций, прежде всего, зависит от сродства полимера к поверхности адсорбента, термодинамической гибкости полимерных цепей и количества твердой фазы в системе, концентрации полимерных компонентов и их соотношения в смеси.

При адсорбции из бинарных растворов характер кривых ММР определяют сродство полимерных компонентов к твердой поверхности и термодинамическая гибкость полимерных цепей. При адсорбции полярного жесткоцепного ТАЦ предпочтительно и необратимо адсорбируются низкомолекулярные фракции, с увеличением количества адсорбента наблюдается адсорбция фрак-

ций и средней молекулярной массы.

При адсорбции неполярного гибкоцепного ПБ поверхность адсорбента в основном содержит высокомолекулярные фракции, а рост соотношения A/V способствует адсорбции и низкомолекулярных фракций.

В случае адсорбции из смеси полимеров, отличающихся параметром термодинамической гибкости (жесткости), поверхность адсорбента будет обогащаться молекулярными фракциями жесткоцепного полимера, что обусловлено его преимущественной адсорбцией. С ростом количества твердой фазы в системе ТАЦ—ПБ— CH_2Cl_2 —аэрозил увеличивается адсорбция низкомолекулярных и фракций средней молекулярной массы жесткоцепного ТАЦ, а адсорбция высокомолекулярных фракций гибкоцепного ПБ уменьшается.

Это свидетельствует о том, что значительная гибкость макромолекул ПБ

дает возможность осуществлять процессы замещения низкомолекулярных фракций на высокомолекулярные в случае бинарных растворов. В то же время для тройных растворов такие замещения несколько затруднены в связи со стерическими препятствиями при наличии сетки зацеплений, образованной кластерами и макромолекулами различной химической природы. При большой жесткости адсорбированных макромолекул ТАЦ, имеющего развернутые (стержнеобразные) конформации, процессы замещения, вероятно, термодинамически невыгодны.

При изучении влияния концентрации на изменение ММР полибутадиена (ПБ) при адсорбции из бинарных растворов был подтвержден факт преимущественной адсорбции высокомолекулярных фракций в области разбавленных растворов и предпочтительной адсорбции низкомолекулярных при увеличении концентрации раствора.

В процессе адсорбции из смеси, когда концентрация полимерного компонента, адсорбирующегося в меньшей степени (ПБ), равна или превышает концентрацию ТАЦ ($C_{\text{ПБ}} \geq C_{\text{ТАЦ}}$), предпочтительно адсорбируются высокомолекулярные фракции ПБ, так же, как и в случае его бинарного раствора при $C < C^*$. В том случае, когда в смеси концентрация ПБ значительно меньше концентрации ТАЦ ($C_{\text{ПБ}} < C_{\text{ТАЦ}}$), замещения низкомолекулярных фракций ПБ на высокомолекулярные не происходит.

Таким образом, при анализе ММР из смеси при разных соотношениях полимерных компонентов необходимо учитывать, прежде всего, концентрацию преимущественно адсорбирующегося компонента, а также полярность и гибкость его полимерных цепей. Такой механизм изменения ММР при адсорбции из смеси обусловлен стерическими препятствиями при наличии сетки зацеплений, образованной кластерами и макромолекулами различной химической природы, что затрудняет процессы замещения низкомолекулярных фракций на высокомолекулярные.

РЕЗЮМЕ. Методом ексклюзійної хроматографії вивчено зміну молекулярно-масового розподілу (ММР) полімерів у результаті адсорбції із бінарних і потрійних розчинів в залежності від кількості твердої фази в системі, концентрації полімерних компонентів і їх співвідношення в суміші. Встановлено, що вирішальний вплив на характер зміни ММР має як спорідненість (полярність) полімерних компонентів до поверхні адсорбенту, так і термодинамічна гнучкість полімерних ланцюгів. Зменшення полідисперсності для обох полімерів у розчинах після адсорбції для полярного жорстколанцюгового полімеру триацетату целюлози (ТАЦ) обумовлено в основному переважною адсорбцією низькомолекулярних фракцій, а у випадку неполярного гнучколанцюгового цис-1,4 полібутадієнового каучуку — переходом на поверхню адсорбенту високомолекулярних фракцій. При адсорбції з суміші полімерів, які відрізняються параметром термодинамічної гнучкості, поверхня адсорбенту збагачується молекулярними фракціями жорстколанцюгового полімеру, що пояснюється його переважною адсорбцією.

SUMMARY. The change of a molecular-mass distribution (MMD) of polymers as a result of adsorption from binary and ternary solutions depending on amount of a solid phase in system, concentration of polymeric components and their relation in an intermixture was inves-

tigated by a method of size-exclusion chromatography. Set, that the solving influence on character of change MMD renders as affinity (polarity) of polymeric components to a surface of adsorbent, and thermodynamic pliability of polymeric chains. The apparent diminution of a polydispersity for both polymers in solutions after adsorption for polar stiff polymer of triacetate (TAC) is caused in the basic preferred adsorption of low molecular weight fractions, and in case of nonpolar flexibility cis-1,4 of divinyl rubber — by transferring to a surface of adsorbent of high molecular weight fractions. At adsorption from polymer blend distinguished in parameter of thermodynamic pliability, the surface of adsorbent dress's by molecular fractions stiff polymer that is explained by its preferred adsorption.

1. Kawaguchi M. // Adv. Colloid and Interface Sci. -1990. -32, № 1. -P. 1—41.
2. Lin Wu-Yung, Blum Frank D. // Macromolecules. -1998. -31, № 13. -P. 4135—4142.
3. Wei Yuanhong, Wang Xiangtian, Liu Hong-lai, Hu Ying // J. E. China Univ. Sci. and Technol. -2000. -26, № 4. -P. 417—420.
4. Erica T., Astra Z., Melissa Z. et al. // Macromolecules. -2003. -36, № 17. -P. 6497—6502.
5. Wang Xiangtian, Hu Ying Huagong xuebao // J. Chem. Ind. And Eng. (China). -1999. -50, № 5. -P. 678—686.
6. Pattanayek S.K., Juvekar V.A. // Macromolecules. -2003. -36, № 3. -P. 956—960.
7. Cohen Stuart M.A., Kosgrove T., Vincent B. // Adv. Colloid and Interface Sci. -1986. -24. -P. 143—239.
8. Scheutjens J.M.H.M., Fleer G.J. // Eff. Polym. Dispers. Prop. London e.a. -1982. -P. 145—166.
9. Lipatov Yu., Feinerman A., Todosijchuk T. et al. // J. Colloid Interface Sci. -2000. -228. -P. 114—120.
10. Sintes T., Sumithra K., Straude E. // Macromolecules. -2001. -34. -P. 1352—1357.
11. Lipatov Yu., Chornaya V., Todosijchuk T. et al. // Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. -2007. -299. -P. 239—246.
12. Lipatov Yu., Chornaya V., Todosijchuk T., Menzheres G. // J. Colloid Interface Sci. -2006. -294. -P. 273—280.
13. Lipatov Yu., Chornaya V., Todosijchuk T., Dudarenko G. // Ibid. -2005. -285. -P. 525—531.
14. Snyder L.R., Cirland J.J. Introduction to modern liquid chromatography. -New York; Chichester; Brisbane; Toronto: Wiley-Interscience, 1979. -Chap. 12.
15. Kawaguchi M., Kawarabayashi M., Nagata N. et al. // Macromolecules. -1988. -21. -P. 1059—1062.
16. Nair P.R.M., Patel K.C., Patel R.D. // Starke. -1976. -28, № 8. -P. 267—270.
17. Felter R.E. // J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. -1974. -12, № 3. -P. 147—151.
18. Felter R.E. // Ibid. -1974. -12, № 10. -P. 583—589.

В.В. Бойко, С.В. Рябов, Л.В. Кобрина, Т.В. Дмитриева, В.И. Штомпель, Р.Л. Гайдук, Ю.Ю. Керча ПРОЦЕССЫ БИОДЕГРАДАЦИИ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Исследован процесс биodeградации с последующей оценкой деструкции сегментированных полиуретанов различного химического строения при действии на них факторов, моделирующих условия окружающей среды (вода, почва, температура) методами пиролизической масс-спектрометрии, широкоугольного и малоугольного рассеяния рентгеновских лучей. Охарактеризована структура и состав СПУ, их биodeградебельные свойства до и после их экспонирования в почве. Показано, что в сегментированных полиуретанах происходят процессы, приводящие к изменению их химического строения и микрогетерогенной структуры.

При разработке полимерных материалов необходимо учитывать особенности их структуры и характер деструкционных превращений в условиях переработки и эксплуатации. В последнее время в связи со значительным накоплением полимерных отходов актуальным становится изучение способности этих материалов деструктировать в окружающей среде после истечения срока их эксплуатации. Способность полимеров разрушаться под влиянием микроорганизмов и атмосферных факторов до низкомолекулярных соединений, участвующих в естественном круговороте веществ в природе, определяется термином “биodeградебельность” [1, 2].

Поскольку уретансодержащие полимеры, обладая комплексом ценных физико-химических свойств, широко применяются в различных отраслях промышленности и быту в виде волокон, пленок, каучуков, жестких и эластичных пенопластов, герметиков, лаков и т.п., а отслужившие изделия из полиуретанов, как правило, утилизируются на свалках и полигонах, представляет интерес исследовать биodeградебельные свойства этого класса полимеров.

Цель работы — изучение процесса биodeградации с последующей оценкой деструкции сегментированных полиуретанов различного химического строения при действии на них факторов, моделирующих условия окружающей среды (вода, почва, температура).

Для проведения синтеза СПУ-ГМДИ использовали олигоокситетраметилгликоль (ОТМГ), продукт компании BASF, молекулярная масса (M) 1000, перед использованием подвергался сушке в вакууме (5 мм рт.ст.) при $t=60^\circ\text{C}$; 1,6-гексаметилендиизоцианат (ГМДИ), производства фирмы Merck, $n_d=1.4525$ при $t=20^\circ\text{C}$; 1,4-бутандиол,

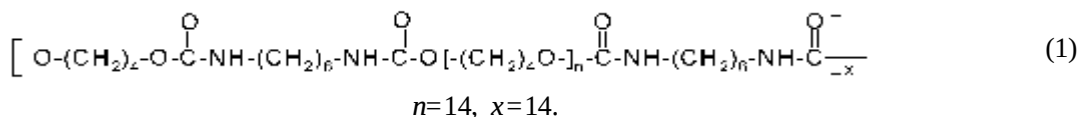
производства фирмы Merck, $n_d=1.4446$ при $t=25^\circ\text{C}$. Растворитель — диметилформамид (ДМФА) — перегоняли непосредственно перед проведением синтеза.

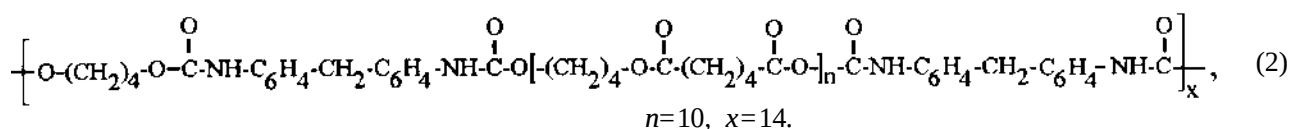
Синтез СПУ выполняли в две стадии по традиционной методике: на первой стадии получали изоцианатный форполимер (ИФП) при мольном соотношении ГМДИ : ОТМГ = 2:1. Реакция проходила при повышенной температуре ($80\text{—}85^\circ\text{C}$) до получения необходимого значения изоцианатного числа — 6.24 ($\text{NCO}_{\text{теор}}=6.28\%$). На второй стадии к ИФП, растворенному в минимальном количестве ДМФА, прибавляли соответствующее количество удлинителя цепи — 1,4-бутандиола. Реакцию проводили при температуре 60°C в течение 12 ч. СПУ-ГМДИ был получен в виде прозрачной пленки (путем полива на стеклянную пластинку), которую сушили сначала на воздухе при $t=60^\circ\text{C}$ (24 ч), а затем в вакууме при $t=70^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

СПУ-ДФМДИ синтезировали в промышленных условиях на основе олигобутиленгликольадипината (ОБГА) (M 2000), дифенилметандиизоцианата (ДФМДИ) и удлинителя цепи — 1,4-бутандиола по стандартной методике. Полученный образец представляет собой порошок белого цвета, из которого методом компрессионного формования при $t=150^\circ\text{C}$ получали пленки.

Таким образом, объектами исследования служили: сегментированный полиуретан СПУ-ГМДИ, химическое строение которого представлено на схеме (1) и сегментированный полиуретан СПУ-ДФМДИ (схема (2)).

Исследование процесса биоразложения полиуретанов осуществляли по так называемому методу бактериальной атаки [3]. В соответствии с известной из литературных источников методикой,





позволяющей моделировать процессы, которые происходят в природных условиях [4], образцы помещали в контейнеры с влажной почвой, предназначенной для выращивания растений, и выдерживали в термостате при температуре $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$. Известно, что почвам присущ стойкий микробный ценоз, осуществляющий ряд биохимических функций, характер и размеры проявления которого определяются типом почвы [5]. В связи с этим в работе использовали почвы с различным значением pH почвенного раствора: кислую — pH 5.0—5.5; нейтральную — pH 7.0 и щелочную — pH 8.0—10.0. Скорость биodeградации контролировали по потере массы образцов через определенные промежутки времени.

Структуру изучаемых объектов на молекулярном уровне исследовали методом широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-07, рентгено-оптическая схема которого выполнена по методу Дебая–Шеррера (“на просвет”).

Микрогетерогенную структуру исследовали методом малоугольного рассеяния рентгеновских лучей с помощью рентгеновской камеры КРМ-1.

Все рентгеноструктурные исследования проводили в CuK_α -излучении, монохроматизированном Ni-фольгой, с использованием щелевой коллимации первичного луча по методу Кратки, геометрические параметры которой удовлетворяют условиям бесконечной высоты первичного рентгеновского луча [6, 7].

Мониторинг процесса биodeградации образцов сегментированных полиуретанов проводили по результатам их термодеструкции методом пиролитической масс-спектрометрии (ПМС). ПМС является информативным методом для характеристики сложных органических объектов, позволяющий оценить особенности строения макромолекул по составу продуктов их деструкции [8]. Состав летучих продуктов и интенсивность их выделения при пиролизе исследуемых объектов изучали с помощью масс-спектрометра MX-1321. Данный прибор обеспечивает определение компонентов газовых смесей в диапазоне массовых чисел 1—4000. Откачивание пиролитической ячейки, подключенной к анализатору масс-спектрометра, проводили до давления $1.33 \cdot 10^{-4}$ Па через вакуумный вентиль и источник ионов масс-спектро-

метра. Все соединительные коммуникации, включая вакуумный вентиль, обогревались до температуры, предотвращающей конденсацию на них продуктов пиролиза. Образцы нагревались до 400°C при программированной скорости нагрева $(6 \pm 0.1)^\circ\text{C}/\text{мин}$. Точность определения температуры образца составляла $\pm 1^\circ\text{C}$. Для уменьшения инерционности пиролиз исследуемых образцов проводили в тонкостенных ампулах при непрерывной откачке летучих продуктов. Изучалась температурная зависимость изменения интенсивности выделения летучих продуктов термодеструкции. Интенсивность выделения летучих продуктов в составе выражали в условных единицах.

Поверхность образцов исследовали методом многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) на приборе UR-20 [9].

Известно [10], что химическое строение и структура полимеров оказывают существенное влияние на их способность к биоразложению. В этой связи сначала была проанализирована структура исследуемых сегментированных полиуретанов.

Как указывалось в экспериментальной части, цепи СПУ-ГМДИ содержат алифатические последовательности, образованные ГМДИ- и ОТМГ-фрагментами. Поскольку ГМДИ относится к симметричным диизоцианатам, а ОТМГ-фрагменты в исходном состоянии способны к кристаллизации, можно ожидать, что в объеме СПУ-ГМДИ, кроме аморфных микрообластей, будут образовываться также и микрообласти с элементами дальнего порядка [11].

Действительно, из представленных на рис. 1 профилей интенсивности широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей (WAXS) видно, что в объеме исходного образца СПУ-ГМДИ (кривая 1) имеются элементы дальнего порядка. На это указывает существование на фоне “аморфного гало” двух маловыразительных дифракционных максимумов с угловым положением $2\theta_m \approx 20.4^\circ$ и 24° . Следует отметить, что аналогичное угловое положение дифракционных максимумов, характеризующих кристаллическую структуру, наблюдается и для индивидуального ОТМГ с M 1000 [12]. Однако не исключена и кристаллизация жесткоцепных последовательностей, образованных ГМДИ с 1,4-бутандиолом. Таким образом, можно предположить, что образование незначительного ко-

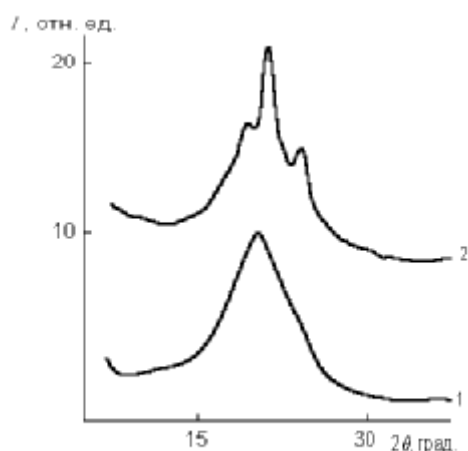


Рис. 1. Профили интенсивности широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей образцами композитов на основе: 1 — СПУ-ГМДИ; 2 — СПУ-ДФМДИ.

личества элементов кристаллической структуры в объеме СПУ-ГМДИ (относительный уровень кристаллизации составляет $\sim 5\%$) обусловлено алифатическими последовательностями, образованными звеньями ГМДИ и 1,4-БД.

При исследовании структурной организации на надмолекулярном уровне установлено существование в объеме СПУ-ГМДИ периодичности в пространственном расположении микрообластей, отличающихся величиной электронной плотности, о чем свидетельствует наличие интерференционного максимума при $q_m = 0.36 \text{ нм}^{-1}$ на профиле малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS) для данного полимера в исходном состоянии (рис. 2, кривая 1). Поскольку, как отмечалось

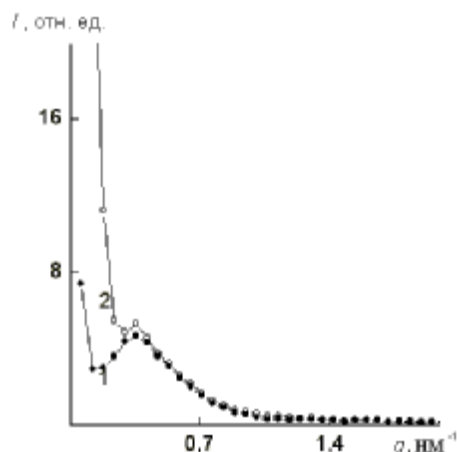


Рис. 2. Профили интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS) образцами композитов на основе СПУ-ГМДИ: 1 — исходный; 2 — после экспонирования в почве в течение 280 сут.

выше, СПУ-ГМДИ является слабокристаллическим полимером, микрообластями гетерогенности в его объеме могут быть жесткоцепные уретансодержащие домены в гибкоцепной олигоэфирной матрице. Период D пространственного чередования однотипных по плотности доменов в соответствии с уравнением Брэгга ($D = 2\pi/q_m$, где q_m — положение максимума на профиле рассеяния, представленного в координатах $I-f(q)$, при этом $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$), составляет 17.4 нм.

Наличие трех интенсивных дифракционных максимумов на профилях WAXS для исходного образца СПУ-ДФМДИ (рис. 1, кривая 2) указывает на то, что этот полиуретан при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ является также аморфно-кристаллическим, но с более выраженной кристаллической фазой. Из сопоставления значений брэгговского расстояния d_{hkl} ($d_{hkl} = 2\pi/q_m$) между молекулярными слоями (плоскостями) в кристаллитах гибких блоков исследуемого СПУ со значениями d_{hkl} для α и β -модификаций кристаллической структуры ОБГА, по данным работы [13], следует, что в СПУ-ДФМДИ реализуется α -модификация кристаллической структуры ОБГА-гибкоцепных последовательностей ($d_{111} = 0.46$; $d_{113} = 0.462$; $d_{021} = 0.36 \text{ нм}$).

В отличие от СПУ-ГМДИ надмолекулярная структура СПУ-ДФМДИ характеризуется наличием в объеме областей микрогетерогенности (жестких и гибких доменов), пространственное расположение которых является неупорядоченным. На это указывает линейный характер понижения интенсивности рассеяния исходным образцом СПУ-ДФМДИ и отсутствие максимума ин-

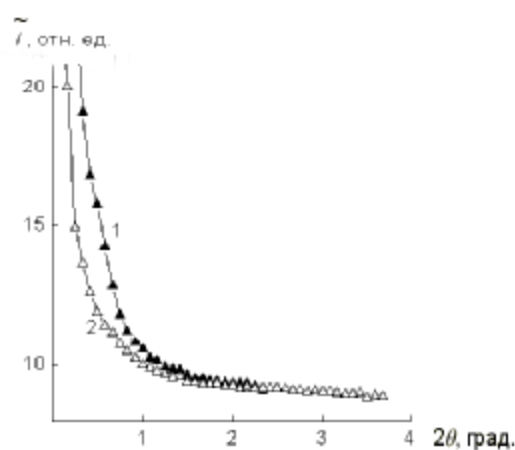


Рис. 3. Профили интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей образцами СПУ-ДФМДИ: 1 — исходный; 2 — после экспонирования в почве в течение 280 сут.

тенсивности на профиле SAXS (рис. 3, кривая 1).

Таким образом, СПУ-ГМДИ и СПУ-ДФМДИ отличаются между собой как по степени кристалличности, так и по характеру надмолекулярной структуры.

Существует различие и в характере термического разложения данных сегментированных полиуретанов. Исследование методом ПМС показывает, что термическое разложение СПУ-ГМДИ проходит в три стадии с максимумом выделения летучих продуктов термодеструкции при 150, 230 и 300 °С (рис. 4, кривая 1). Как следует из табл. 1, в масс-спектре указанного полимера при 150 °С регистрируются ионные фрагменты, характерные для 1,4-бутандиола, являющегося удлинителем цепи (m/z 31, 42, 44, 41, 27, 43, 71, 57, 39 [14]).

На второй стадии (230 °С) разрушают, очевидно, ГМДИ-фрагменты, о чем может свидетельствовать наибольшая интенсивность ионных фрагментов с m/z 43, 44, 42. При 300 °С в масс-спектре СПУ-ГМДИ обнаружены летучие продукты, которые регистрируются в масс-спектре ОТМГ, снятого в аналогичных условиях (табл. 1), в том числе и летучий продукт с m/z 129, кото-

Т а б л и ц а 1

Вероятные структуры ионных фрагментов и интенсивность их выделения в масс-спектрах термодеструкции олигогликолей и сегментированных полиуретанов

m/z	Ионный фрагмент	Интенсивность, I , усл. ед.						
		ОТМГ, 330 °С	СПУ-ГМДИ, °С			ОБГА, 300 °С	СПУ-ДФМДИ, °С	
			150	230	330		220	290
17	ОН	156	199	130	199	—	144	—
18	H ₂ O	786	1000	646	1000	300	860	403
27	C ₂ H ₃	246	—	285	243	460	202	313
28	CO, C ₂ H ₄	—	210	439	427	640	136	435
29	СНО	—	—	270	403	—	117	—
31	CH ₂ ОН	142	286	424	122	361	620	393
39	C ₃ H ₃	—	—	156	108	355	ПО	196
41	C ₃ H ₅	379	—	948	369	585	370	541
42	C ₃ H ₆	317	141	860	242	744	1000	1000
43	C ₃ H ₇ , CH ₂ СНО	709	129	1000	547	319	350	333
44	CO ₂ , CH ₃ СНО	236	107	925	236	750	995	855
55	C ₄ H ₇	415	—	322	309	1000	272	846
56	C ₄ H ₈	216	—	729	235	—	—	—
57	C ₄ H ₉	380	—	137	384	276	213	123
71	CH ₂ CHCH ₂ СНО	1000	101	354	520	257	297	329
73	ОНССН ₂ СНОН	642	—	181	315	—	—	—
84	Циклопентанон	—	—	—	—	330	—	246
129	ОНС(CH ₂) ₄ СОО	171	—	—	107	249	113	154
208	C ₆ H ₄ CH ₂ C ₆ H ₄ NCO	—	—	—	—	—	214	—
250	ДФМДИ	—	—	—	—	—	550	—

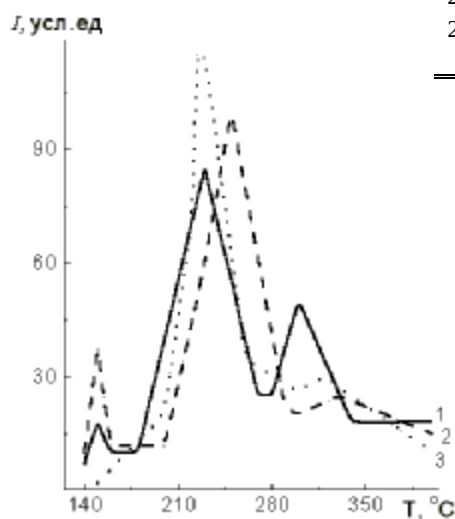


Рис. 4. Температурная зависимость интенсивности выделения летучих продуктов термодеструкции для образцов СПУ-ГМДИ: 1 — исходный; 2 — после экспонирования в почве в течение 280 сут.

рый, согласно [8], присутствует в масс-спектрах других олигогликолей.

На температурной зависимости общего ионного тока выделения летучих продуктов термодеструкции СПУ-ДФМДИ наблюдаются два максимума: первый в области температур 210–220 °С и второй — при 290 °С (рис. 5, кривая 1). Как и в случае с СПУ-ГМДИ, при 210–220 °С происходит разложение жестких диизоцианатных блоков с выделением летучих продуктов, характерных для 1,4-бутандиола, а также продуктов с m/z 208 и 250, относящихся к ДФМДИ [8]. При 290 °С в масс-спектре СПУ-ДФМДИ регистрируются такие же ионные фрагменты, как и в масс-спектре ОБГА, в том числе и продукт с m/z 129, а также с m/z 84, идентифицирующийся как циклопентанон, что соответствует известным литературным данным [8].

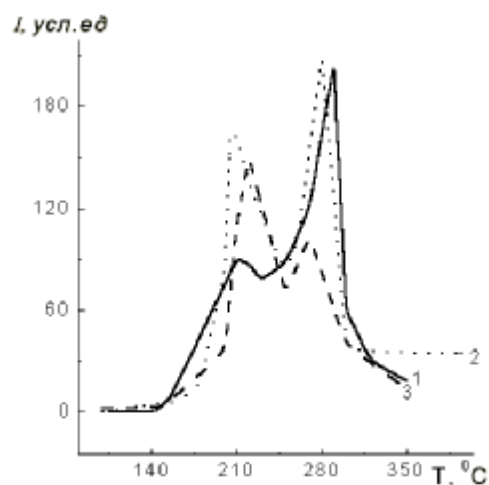


Рис. 5. Температурная зависимость интенсивности выделения летучих продуктов термодеструкции для образцов СПУ-ДФМДИ: 1 — исходный; 2 — после экспонирования в почве в течение 56 сут; 3 — в течение 280 сут.

Следует отметить, что характер кривых общего ионного тока выделения летучих продуктов при термодеструкции исследуемых полимеров (рис. 4, 5) хорошо подтверждает установленные ранее [11] закономерности межмолекулярных взаимодействий и структурной организации в сегментированных полиуретанах. Известно, что прочность межмолекулярных связей в жестких блоках ароматических СПУ сравнима с эффектом сшивания цепей химическими связями, тогда как гибкие блоки обладают относительно слабыми межмолекулярными связями. Кроме того, наличие ароматических сегментов, обладающих ограниченными возможностями вращения и изменения конфигурации и придающих полимерным цепям большую жесткость [15], а также большая длина олигогликолевого гибкого фрагмента ($M_{\text{ОБГА}} 2000$), обуславливают, очевидно, тот факт, что первый пик на кривой 1 (рис. 5), относящейся к разложению жестких блоков в СПУ-ДФМДИ, в 2 раза ниже, чем пик термодеструкции гибких блоков. Кроме того, на этой кривой прослеживается плавный переход от первого максимума ко второму, что можно объяснить двухфазной моделью морфологического строения данного полиуретана, в соответствии с которой области жестких доменов (блоков) беспорядочно распределены в гибкой олигоэфирной матрице [11]. В то же время для СПУ-ГМДИ (рис. 4, кривая 1), в макроцепи которого превалирует количество жестких блоков (соотношение ГМДИ к ОТМГ — 2:1) и молекулярная масса олигогликолевой компоненты невысокая

($M 1000$), общая интенсивность выделения газобразных продуктов разложения жестких блоков (230°C) в 1.7 раза больше, чем при термодеструкции гибких блоков (300°C). Для этого СПУ наблюдается четкое разделение между пиками для всех стадий разложения, что может быть следствием упорядоченности в его структуре. Таким образом, видна хорошая корреляция между результатами, полученными с помощью ПМС, и приведенными выше данными рентгеноструктурного анализа.

Основываясь на известных из литературы сведениях о лучшей биоразлагаемости алифатических ПЭФ, ПУ и аморфных полимеров по сравнению с кристаллическими [10, 16] и анализируя полученные результаты, можно было ожидать, что СПУ-ГМДИ является более биodeградебельным, чем СПУ-ДФМДИ. Однако, как видно из рис. 6, скорость потери массы пленки СПУ-ГМДИ (кривая 1) по мере нахождения в почве меньше, чем пленки СПУ-ДФМДИ. После 9 мес экспонирования в почве с нейтральным рН почвенного раствора (рН 7.0) в течение 280 сут масса образца СПУ-ГМДИ уменьшилась приблизительно на 8, СПУ-ДФМДИ — на 20 %. По внешнему виду пленка СПУ-ГМДИ не изменилась, в то же время на пленке СПУ-ДФМДИ появились мелкие трещины и изменился цвет.

Результаты малоугловых рентгенографических исследований показывают, что после 280 сут нахождения образцов в почве в надмолекулярной структуре исследуемых полиуретанов произошли изменения. Так, интенсивность проявления интерференционного максимума на профиле рассеяния

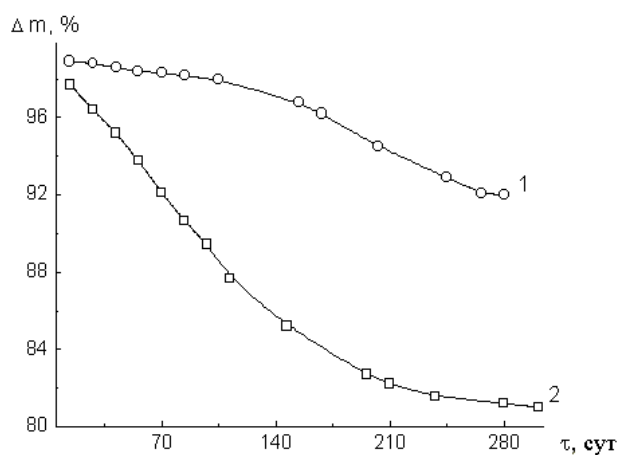


Рис. 6. Относительное уменьшение массы СПУ при экспонировании в почве с рН 7.0: 1 — СПУ-ГМДИ; 2 — СПУ-ДФМДИ.

Т а б л и ц а 2

Максимальные температуры разложения (t), общий ионный ток выделения летучих продуктов (I), количество летучих фрагментов (K) при термодеструкции сегментированных полиуретанов до и после экспонирования в почве

Параметры		СПУ-ГМДИ			СПУ-ДФМДИ	
		1-я стадия	2-я стадия	3-я стадия	1-я стадия	2-я стадия
t , °C до экспонирования		150	230	300	220	290
t , °C после экспонирования	56 сут	—	—	—	210	280
	280 сут	150	250	330	220	270
Δt , °C	56 сут	—	—	—	–10	–10
	280 сут	—	+20	+30	—	–20
I , усл. ед. до экспонирования		18	85	50	90	205
I , усл. ед. после экспонирования	56 сут	—	—	—	162	210
	280 сут	37	100	25	150	103
ΔI , %	56 сут	—	—	—	+80	+2.5
	280 сут	+106	+18	–50	+67	–50
K , усл. ед. до экспонирования		36	69	82	92	108
K , усл. ед. после экспонирования	56 сут	—	—	—	154	127
	280 сут	54	76	55	127	72
ΔK , %	56 сут	—	—	—	+67	+18
	280 сут	+50	+10	–33	+38	–33

образца СПУ-ГМДИ, экспонировавшегося в почве (рис. 2, кривая 2) выше, чем у исходного образца. Этот факт свидетельствует об увеличении контраста электронной плотности между жесткими и гибкими доменами в СПУ-ГМДИ. Последнее может быть следствием релаксационного характера процессов структурообразования (микрофазового разделения жестких и гибких блоков) в линейном полиуретане [17]. Кроме того, после выдержки в почве для образца СПУ-ГМДИ наблюдается значительная интенсивность рассеяния в области малых значений q (от 0.06 до 0.2 нм^{–1}), что позволяет судить о существовании в его объеме микрообластей гетерогенности, размер которых значительно больше величины жестких и гибких доменов. Это частично находит проявление в значениях диапазона гетерогенности l_p — структурного параметра, непосредственно связанного с усредненным диаметром микрообластей гетерогенности ($\langle l_1 \rangle$, $\langle l_2 \rangle$) в двухфазной системе [18]:

$$l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle = \varphi_1 \langle l_2 \rangle,$$

где φ_1 , φ_2 — объемная доля микрообластей гетерогенности i -сорта (жестких и гибких доменов в полиуретанах). Проведенная оценка значений l_p

показала, что для исходного СПУ-ГМДИ этот параметр составляет 5.8 нм, а для находившегося в почве — 6.9 нм. Наряду с этим из анализа графиков функции распределения по расстояниям $p(r)$ [17] исходного и находившегося в почве образцов СПУ-ГМДИ (рис. 7) следует, что жесткие домены в исходном образце имеют форму неоднородного по диаметру цилиндра длиной около 21 нм и диаметром 7.1–7.9 нм. Для образца, выдержанного в почве, определить форму жестких доменов не представляется возможным, по-видимому, вследствие значительной дисперсии по размеру и форме микрообластей гетерогенности.

На профиле SAXS, который относится к пленке СПУ-ДФМДИ, после экспонирования последней в почве (рис. 3, кривая 2), в интервале значений q от 0.1 до 0.8 нм^{–1} наблюдается понижение интенсивности рассеяния.

Это может свидетельствовать о понижении уровня микрогетерогенности структуры, то есть уменьшении контраста электронной плотности в объеме СПУ-ДФМДИ.

Таким образом, в результате нахождения образцов в почве микрогетерогенная структура СПУ-ГМДИ переходит из упорядоченного состояния в стохастическое, тогда как неупорядоченная над-

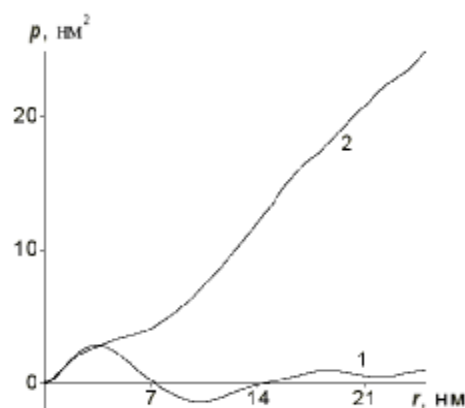


Рис. 7. Графики функции дисперсии по расстояниям образцов СПУ-ГМДИ: 1 — исходный; 2 — после экспонирования их в почве в течение 280 сут.

молекулярная структура исходного СПУ-ДФМДИ становится более упорядоченной.

Следует отметить разницу в термической стабильности исследуемых полиуретанов после нахождения их в почве. Так, для СПУ-ГМДИ наблюдается сдвиг температурного интервала разложения 2-й и 3-й стадии в область более высоких температур, соответственно, на 20 и 30 °С, что может свидетельствовать о повышении термостабильности указанного образца (табл. 2, рис. 4, кривая 2). Для СПУ-ДФМДИ, наоборот, максимальные температуры деструкции как жестких блоков (1-я стадия), так и гибких (2-я стадия) уменьшаются на 10–20 °С, причем чем дольше образец находится в почве, тем больше снижается его термостабильность (табл. 2; рис. 5, кривые 2,3).

Для обоих исследуемых СПУ после их экспонирования в почве в течение 280 сут прослеживается одинаковая тенденция к повышению общего ионного тока выделения летучих продуктов и количества ионных фрагментов при разложении жест-

ких блоков (1-я и 2-я стадии для СПУ-ГМДИ и 1-я стадия для СПУ-ДФМДИ) и снижению указанных показателей при деструкции гибких блоков (табл. 2; рис. 4, кривая 2, рис. 5, кривые 2,3). Соответствующим образом изменяется и удельная интенсивность выделения индивидуальных газообразных продуктов, регистрируемых в масс-спектрах (табл. 3, 4).

Такой характер термодеструкции СПУ связан, очевидно, в первую очередь с разрушением их полиэфирных фрагментов под влиянием внешних факторов (температуры, влаги, рН почвенного раствора) и, как следствие, с ослаблением межмолекулярных взаимодействий в исследуемых полимерах.

Известно [19], что введение простого эфирного кислорода в основную цепь полиуретана понижает его термостойкость и устойчивость к окислению. Поэтому для СПУ-ГМДИ наиболее вероятной является окислительная деструкция с участием простого эфирного кислорода с образованием гидроперекисей, которые в дальнейшем разлагаются, разрушая гибкие блоки полиуретана. В пользу такого механизма свидетельствует идентичный характер кривых температурной зависимости общего ионного тока выделения летучих продуктов термодеструкции пленки СПУ-ГМДИ, находившейся в почве (рис. 4, кривая 2), и пленки, окисленной в термостате при 100 °С в течение 24 ч (рис. 4, кривая 3). Как для одного, так и для другого образца отмечается сдвиг температурного интервала разложения гибких блоков (а для образца после экспонирования в почве — и жестких блоков) в область более высоких температур, то есть термостабильность данных образцов выше, чем исходного СПУ-ГМДИ, по-видимому, из-за уменьшения количества простого эфирного кислорода в цепи полимера. Частичным разрушением олиготетраметиленгликолевых фрагментов можно объяснить и отмеченное выше изменение микрогетерогенной структуры образца СПУ-ГМДИ после выдерживания его в почве.

Разрушение олигобутиленгликольадипиновых блоков в СПУ-ДФМДИ происходит, очевидно, в результате частичного гидролиза сложноэфирных групп [19]. Действительно, как показывают результаты ИК-спектроскопических исследований методом МНПВО, в спектре пленки СПУ-ДФМДИ после экспонирования в почве в течение 8 недель значительно уменьшаются полосы поглощения при $\nu = 180 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 1740 \text{ см}^{-1}$, относящиеся, соответственно, к колебаниям С–О– и С=О сложноэфирных групп (рис. 8). Интен-

Т а б л и ц а 3

Состав (m/z), удельная интенсивность (I , усл. ед.) и изменение интенсивности выделения летучих продуктов термодеструкции (Δ , %) СПУ-ГМДИ после выдержки в почве

m/z	1-я стадия (150 °С)		2-я стадия (250 °С)		3-я стадия (330 °С)	
	I	Δ	I	Δ	I	Δ
17	200	+0,5	132	+1,5	180	–10
18	1000	0	708	+10	1000	0
27	162	Н.п.*	265	–7	141	–42
28	349	+66	427	–3	289	–32
29	251	Н.п.	294	+9	165	–59
30	—	—	288	н.п.	—	—
31	694	+143	432	+2	—	—
39	—	—	148	–5	—	—
41	179	Н.п.	940	–1	227	–38
42	344	+144	741	–14	199	–18
43	379	+194	1000	0	323	–41
44	238	+122	648	–30	225	–5
55	280	Н.п.	489	+52	269	–13
56	—	—	825	+13	125	–47
57	115	Н.п.	148	+8	201	–48
71	343	+240	376	+6	395	–24
73	236	Н.п.	366	+102	289	–8
85	—	—	381	+17	—	—

* Здесь и в табл. 4 н.п. — новый продукт.

Т а б л и ц а 4

Состав (m/z), удельная интенсивность (I , усл. ед.) и изменение интенсивности выделения летучих продуктов термодеструкции (Δ , %) СПУ-ДФМДИ после выдержки в почве

m/z	1-я стадия				2-я стадия			
	56 сут, 210 °С		280 сут, 220 °С		56 сут, 280 °С		280 сут, 270 °С	
	I	Δ	I	Δ	I	Δ	I	Δ
17	104	17	—	—	—	—	—	—
18	514	-40	338	-61	300	-26	294	-27
27	224	+10	183	-9	444	+42	237	-24
28	188	+38	181	+33	277	-36	239	-45
29	244	+109	106	-9.4	—	—	—	—
31	722	+21	679	+9.5	558	+42	351	-11
39	138	+25	111	+1	282	+44	141	-28
41	420	+14	356	-4	652	+21	500	-8
42	817	-18	1000	0	781	-22	1000	0
43	270	-23	292	-17	388	+17	267	-20
44	1000	+0.5	828	-17	1000	+17	719	-16
54	—	—	—	—	228	Н.п.	125	Н.п.
55	—	—	240	-12	944	12	544	-36
57	—	—	180	-15	129	+5	—	—
71	339	+14	298	0	379	+15	256	-22
72	153	Н.п.	104	Н.п.	248	Н.п.	150	Н.п.
84	—	—	—	—	319	+30	175	-29
129	—	—	180	+59	187	+22	157	+2
132	133	Н.п.	111	Н.п.	—	—	—	—
208	286	+34	238	+11	—	—	—	—
221	126	Н.п.	118	Н.п.	—	—	—	—
224	150	Н.п.	102	Н.п.	—	—	—	—
250	548	-0.4	576	+5	—	—	—	—

сивность полосы поглощения при $\nu = 1560 \text{ см}^{-1}$, которая относится к деформационным колебаниям NH-групп уретановых фрагментов, незначительна и практически одинакова как до, так и после выдержки образца в почве.

Закономерности механизма деструкционных процессов, происходящих в СПУ-ДФМДИ, хорошо прослеживаются по изменению термического разложения образцов, выдержанных в почве разное время. Снижение концентрации сложноэфирных групп приводит к уменьшению водородных связей на границе раздела жестких диизоцианатных доменов с гибкой матрицей, образованной олигоэфирными блоками. В результате этого, вероятно, на кривой температурной зависимости интенсивности выделения летучих продуктов термодеструкции образца, находившегося в почве 8 недель (рис. 5, кривая 2), наблюдается четкое раз-

деление между 1-й и 2-й стадиями разложения, в отличие от исходного ПУ, для которого, как указывалось выше, отмечается плавный переход от 1-го максимума ко 2-му (рис. 5, кривая 1). Одновременно ослабевают межмолекулярные взаимодействия и внутри самих блоков, что находит свое отражение в увеличении общего ионного тока выделения газообразных продуктов почти в 2 раза при 210 °С и незначительном (~3 %) — при 290 °С (табл. 2). В масс-спектре этого образца обнаруживается на 72 и 19 ионных фрагментов больше, соответственно, на 1-й и 2-й стадиях разложения. По сравнению с масс-спектром исходного СПУ-ДФМДИ уменьшается удельная интенсивность выделения газообразных фрагментов с m/z 17 и 18, но возрастает таковая других ионных фрагментов (табл. 4). В масс-спектрограмме появляются пики, соответствующие массовым числам m/z : 72, 132, 221, 224 — при 210 °С и m/z : 54, 72 — при 280 °С.

После 280 сут общий ионный ток выделения газообразных продуктов на стадии разложения диизоцианатных блоков (рис. 5, кривая 3) уменьшается на 13 % по сравнению с кривой 2, оставаясь при этом в 1.7 раза больше, чем для исходного образца. Общий ионный ток выделения летучих продуктов, связанных с олигоэфир-

ной матрицей (270 °С), снижается в 2 раза. Соответственно уменьшается как количество ионных фрагментов, так и их удельная интенсивность (табл. 4). Наблюдаемые изменения, очевидно, являются результатом дальнейшего разрушения гибкоцепных фрагментов и соответствующего ослабления межмолекулярных взаимодействий в СПУ-ДФМДИ. Гидролиз аморфной части гибкоцепных блоков данного СПУ приводит также, как показывают данные РСА, к упорядочению его микрогетерогенной структуры.

Известно [5], что в природе почвообразование неразрывно связано с жизнедеятельностью микроорганизмов, принимающих активное участие в трансформации минеральных и, особенно, органических компонентов. Численность микроорганизмов в почве зависит от pH почвенного раствора. Кислые и щелочные почвы характеризуются бо-

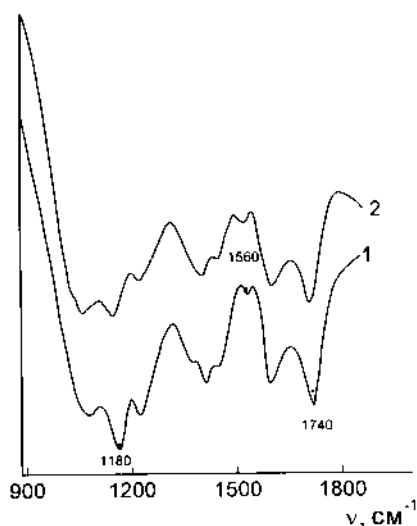


Рис. 8. ИК-спектры МНПВО образцов ПУ-ДФМДИ до и после экспонирования их в почве в течение 4 недель: 1 — исходный; 2 — после экспонирования в почве.

лее низкой биогенностью, по сравнению с нейтральными, а щелочная среда также способствует снижению численности микроорганизмов. Из литературных источников известно о влиянии плесневых грибов на полиуретаны со сложноэфирными группами [20]. Поэтому можно предположить, что на СПУ-ДФМДИ оказывает разрушающее действие также биологический фактор почвы, тем более, что в почве с нейтральным pH почвенного раствора выделено 6 видов грибов (*Alter-*

naria alternate, *Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae*, *Penicillium notatum*, *Penicillium sp.*). В этой связи интересно отметить, что в начальный период экспонирования в почве (до 112 сут) наибольшая потеря массы наблюдается для СПУ-ДФМДИ, помещенного именно в почву с нейтральным pH. Но, начиная с 18-й недели, в большей степени начинают терять массу образцы, находившиеся в почве с pH 8.0–10.0, а после 30-ти недель — и образцы, помещенные в кислую почву. Потеря их массы после экспонирования в течение 300 сут составила приблизительно 21 и 31 % соответственно, против 19 % для образцов, помещенных в нейтральную почву.

О химических процессах, протекающих в СПУ-ДФМДИ под влиянием pH среды, свидетельствуют результаты ПМС. Как видно из рис. 9, пики на температурной зависимости общего ионного тока выделения летучих продуктов, характеризующие разложение жестких блоков в области 220–250 °C, для образцов, находившихся в кислой и щелочной средах в течение 280 сут, ниже, чем в нейтральной. Наблюдаемое явление можно, очевидно, объяснить началом разрушения жестких блоков под воздействием pH почвы. Данное предположение подтверждается тем, что образцы СПУ-ДФМДИ после воздействия кислой и щелочной почвы не только изменили свой цвет, но и стали хрупкими.

Таким образом, под воздействием условий, обеспечиваемых методикой эксперимента (почва,

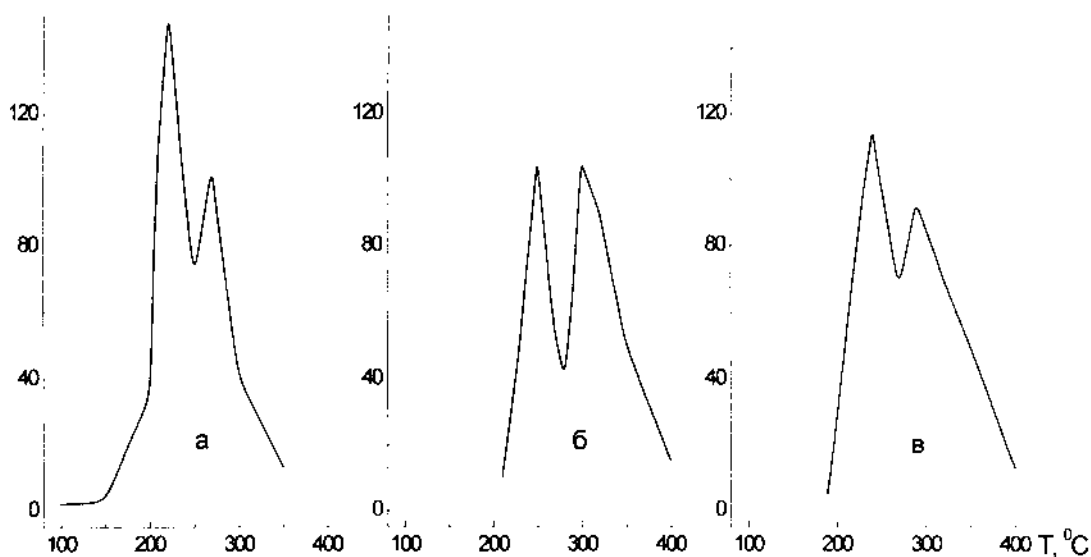


Рис. 9. Температурная зависимость интенсивности выделения летучих продуктов термодеструкции СПУ-ДФМДИ после 280 сут его экспонирования в почве с разным pH: а — 7.0; б — 10.0; в — 5.0–5.5.

влага, температура), в сегментированных полиуретанах происходят процессы, приводящие к изменению их химического строения и микрогетерогенной структуры. В начальный период разложению ароматического полиуретана со сложноэфирными звеньями способствуют микроорганизмы почвы, в дальнейшем (после 120 сут экспонирования) превалирующее значение приобретает рН почвенного раствора, а после 300 сут выдержки в щелочной и кислой почвах образцы данного полиуретана разрушаются на отдельные фрагменты. После нейтральной почвы на образцах СПУ-ДФМДИ появляются трещины, в то время как образец алифатического полиуретана остается практически без изменения, то есть СПУ, состоящий из ароматических диизоцианатных и сложноэфирных олигогликолевых фрагментов, разрушается в почве быстрее, чем СПУ-ГМДИ, содержащий в своем составе простые эфирные группы.

Авторы выражают благодарность Э.З. Коваль за проведенные микробиологические исследования.

РЕЗЮМЕ. Досліджено сегментовані поліуретани (СПУ) різної хімічної будови під впливом факторів, які моделюють умови навколишнього середовища (грунт, волога, температура). Методами піролітичної мас-спектрометрії, рентгенографічних досліджень і моніторингу зміни маси зразків показано, що під дією згаданих вище чинників в СПУ відбуваються процеси, які приводять до зміни його будови та мікрогетерогенної структури. Встановлено, що при експонуванні ароматичного СПУ з естерними групами у ґрунті терміном до 120 діб його руйнуванню сприяють мікроорганізми, а в подальшому переважаюче значення має рН ґрунту — після 300 діб витримки в лужному або кислому ґрунті зразок СПУ деформується на окремі фрагменти.

SUMMARY. In the research presented, an investigation of a segmented polyurethanes (SPU) with a different chemical structure influenced by factors, modelling of the environmental conditions (water, soil, temperature) was conducted. It was shown using pyrolytic mass-spectrometry, WAXS and SAXS methods and monitoring of samples' weight loss that under the influence of above-mentioned environmental factors in the SPU occur processes, resulting

to changing its micro heterogeneous structure. It is established that SPU having ester links in its structure and being exposed in soil for 120 days is predominantly attacked by microorganisms, then the main active factor appears to be soil' pH value — after 300 days in soil with alkaline or acid solution SPU a sample is decomposed into separate fragments.

1. Calmon-Decriaud A., Bellon-Maurel V., Silvestre F. // *Adv. Polym. Sci.* -1998. -**135**, № 207. -P. 3245—3256.
2. *Biodegradable Plastics and Polymers* / Eds. Y. Doi, K. Fukuda. -Amsterdam: Elsevier, 1994.
3. Ioannis S. Arvitoyannis // *J.M.S. -Rev. Macromol. Chem. Phys.* -1999. -**39**, № 2. -P. 205—215.
4. Thakore I.M., Desai S., Sarawade B.D., Devi S. // *Europ. Polymer J.* -2001. -**37**. -P. 151—156.
5. *Почвы Украины и повышение их плодородия* / Под ред. Н.И. Полупана. -Киев: Урожай, 1998. -Т. 1.
6. Kratky O., Pilz I., Shmitz P.J. // *J. Colloid and Interface Sci.* -1966. -**21**, № 1. -P. 24—27.
7. Kratky O., Leopold H. // *Makromol. Chem.* -1964. -№ 75. -P. 69—72.
8. Хмельницький Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. *Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений.* -М.: Химия, 1980.
9. *Инфракрасная спектроскопия полимеров* / Под ред. И. Деханта. -М.: Химия, 1976.
10. Васнев В.А. // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б.* -1997. -**39**, № 12. -С. 2073—2086.
11. Керча Ю.Ю. *Физическая химия полиуретанов.* -Киев: Наук. думка, 1979.
12. Виленский В.А., Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. // *Высокомолекуляр. соединения. А.* -1985. -**27**, № 5. -С. 1079—1083.
13. Minke R., Blackwell J. // *J. Macromol. Sci. Pt B.* -1979. -**16**, № 3. -P. 407—411.
14. Сидельников В.Н., Гурьянов Л.В., Уткин В.А., Малахов В.В. // *Каталог сокращенных масс-спектров.* -Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1981.
15. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. *Структура и свойства полиуретанов.* -Киев: Наук. думка, 1970.
16. Милицкова Е. А., Потапов И. И. // *Научные и экологические аспекты окруж. среды.* -2000. -№ 4. -С. 66—69.
17. Штомпель В.И. *Дис. ... докт. хим. наук.* -Киев, 2003.
18. Perret R., Ruland W. // *Kolloid Z.-Z. Polymere.* -1971. -№ 247. -S. 835—843.
19. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. *Химия полиуретанов.* -М.: Химия, 1968.
20. Rei N.M. // *J. Coat. Fabr.* -1978. -**8**, № 1. -P. 21—29.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 06.06.2006

С.М. Коваль, Ю.М. Пушкаръов, Ю.М. Анісімов, С.М. Савін

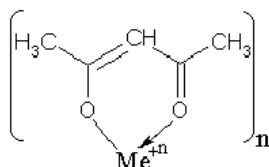
ТЕРМООКИСНЮВАЛЬНЕ СТРУКТУРУВАННЯ ОЛІГОБУТАДІЕНІВ У ПРИСУТНОСТІ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТІВ МЕТАЛІВ

Вивчено можливість та ефективність використання ацетилацетонатів металів (MeAcAc) в якості каталізаторів окиснювального структурування олігобутадієнів KRASOL-LB. Методом інфрачервоної спектроскопії показано витрату в процесі термоокиснювального структурування олігобутадієну як лінійних, так і вінільних ланок зі збільшенням вмісту карбонільних і гідроксильних груп. Показана можливість отримання покриттів лакофарбового типу в процесі їх термічного отвердіння.

Низькомолекулярні полімери бутадієну, що називають також олігобутадієнами (ОБ), завдяки їх здатності до окиснювального структурування в тонких шарах киснем повітря можуть використовуватися в якості ефективних замінників харчових рослинних олій для отримання покриттів лакофарбового типу [1, 2].

Вивчали плівкоутворюючі властивості олігобутадієнів KRASOL-LB фірми Каусік (Чехія), характеристика яких наведена в табл. 1.

Для проведення досліджень готували 50 %-й розчин олігобутадієну KRASOL-LB у толуолі з каталізатором або без нього. При використанні каталітичної добавки до каучука додавався розчин відповідного каталізатору в толуолі. В якості каталізаторів окиснювального структурування досліджували ацетилацетонати (AcAc) металів (Me): кобальту (II), магнію (II), купруму (II), феруму (III), свинцю (II), мангану (III), цирконію (IV) загальної формули:



де n відповідає валентності металу.

На знежирені ацетоном скляні пластини розміром 9×12 см пензлем наносили розчин ОБ, структурували при температурі 20—150 °С. Структурування проводили у сушильній шафі типу 2В-151, температуру вимірювали ртутним термометром, регулювали за допомогою зміни напруги ЛАТРом. Час отвердіння покриттів визначали відповідно до ГОСТ 19007-73. Товщина покриття складала 40 ± 10 мкм.

Ступінь структурування плівок оцінювали за вмістом в них трьохмірного полімеру (гель-фракції). Отверділу плівку зрізали зі скляної підложки скальпелем. Отриману таким чином тирсу вкладали в попередньо зважені та маркіровані олівцем патрони з фільтровального паперу, зважували та поміщали в апарат Сокслета на екстракцію впродовж 8 год. В якості розчинника використовувалася гексан. Після завершення екстракції патрони висушували до постійної маси та знову зважували на аналітичних вагах ВЛР-200. За отриманими даними розраховували вміст гель-фракції (трьохмірного полімеру) в отверділій плівці.

Дослідження показали, що при 20 °С не відбувається отвердіння плівок незалежно від моле-

Т а б л и ц я 1

Характеристика олігобутадієну KRASOL-LB

Показник	Марка каучуку		
	LB 2000	LB 3000	LB 5000
Молекулярна маса, г/моль (ASTM D 3593 mod)	1960	3060	5050
Коефіцієнт полідисперсності M_w/M_n (ASTM D 3593 mod)		Максимум 1.35	
В'язкість, Па·с при 25 °С (ISO 2555)	5.5	8.0	15.0
Мікроструктура, % (ISO CD 12965):	1,4-цис	10.0—15.0	
	1,4-транс	20.0—25.0	
	1,2-(вініл)	60.0—70.0	
Вміст антиоксиданту, % мас. (Internal method) не більше		0.15	
Густина, кг/м ³ при 20 °С (ISO 3838)		900	

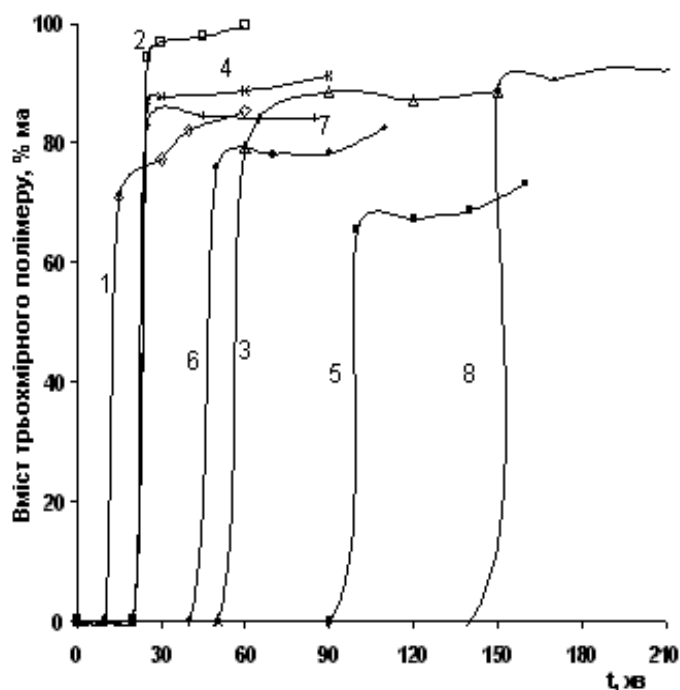
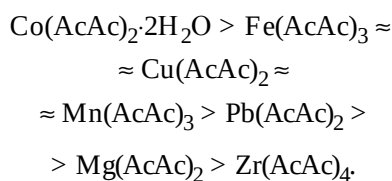


Рис. 1. Залежність вмісту гель-фракції від часу структуривання каучуку KRASOL-LB 2000 з вмістом каталізатора 0.5 % мас. при температурі 150 °C: 1 — $\text{Co}(\text{AcAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2 — $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$; 3 — $\text{Mg}(\text{AcAc})_2$; 4 — $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$; 5 — $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$; 6 — $\text{Pb}(\text{AcAc})_2$; 7 — $\text{Mn}(\text{AcAc})_3$; 8 — без каталізатора.

кулярної маси каучуку та типу каталізатора навіть впродовж 240 год. При 100 °C плівки KRA-SOL-LB 2000 структуруються тільки у присутності каталізатора ацетилацетонату кобальту (II) — через 45 хв структуроутворення отримували тверді рівні плівки з вмістом трьохмірного полімеру 75.8, а через 120 хв — 79.1 %.

При 150 °C структуруються всі композиції (рис. 1). Різницею є лише час, який необхідний для отвердіння. При концентрації каталізаторів 0.5 % мас. їх ефективність (в залежності від швидкості отвердіння покриття) можна записати в ряд (по зменшенню активності):



Найкоротший індукційний період структуривання має композиція

з каталізатором ацетилацетонатом кобальту (II). Однак вміст трьохмірного полімеру в утвореній плівці менший, ніж при використанні ацетилацетонату феруму (III). Ступінь структуривання композицій з іншими сикативами лежить в межах 80—90 %. Virізняється лише композиція на основі $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$ з досить довгим індукційним періодом та ступенем структуривання близько 70 %. Вказаний ступінь структуривання є максимальним для даних умов проведення процесу, оскільки криві вмісту трьохмірного полімеру виходять на горизонтальні прямі.

З наведених вище експериментальних даних видно, що серед розглянутих каталітичних добавок ацетилацетонат кобальту (II) є найактивнішим. Покриття на його основі структурується з найменшим індукційним періодом (15 хв), вміст структурованого полімеру доходить до 85 %, що є достатнім.

Індукційний період при концентраціях $\text{Co}(\text{AcAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.4 та 0.1 % мас. збільшується до 20 хв при зниженні вмісту гель-фракції за відповідні проміжки часу (табл. 2). Вміст трьохмірного полімеру при застосуванні концентрації каталізатора 0.1 та 0.4 % мас. практично однаковий.

Час, який необхідний для отвердіння плівки (індукційний період), однаковий незалежно від молекулярної маси полімеру і при концентрації $\text{Co}(\text{AcAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.5 % мас. складає 15 хв. Ступінь структуривання ОБ з молекулярною масою 3060 та 5050 г/моль приблизно однаковий, але

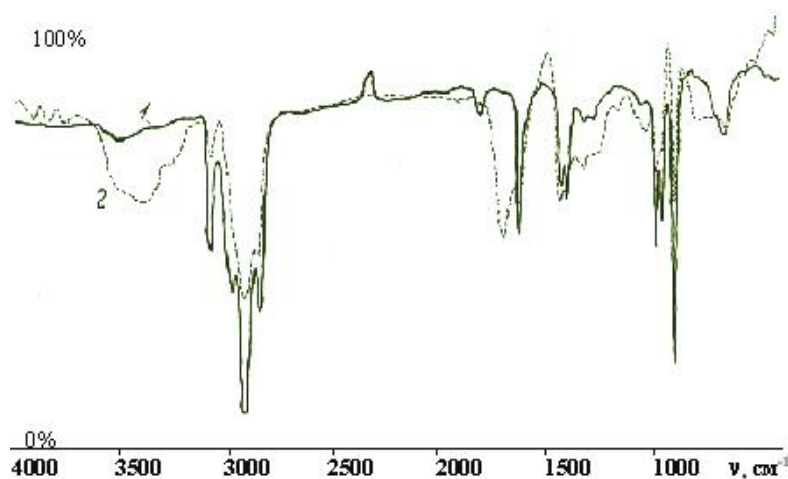


Рис. 2. Інфрачервоний спектр олігобутадієну KRASOL-LB 2000 з каталізатором $\text{Co}(\text{AcAc})_2$ (0.5 % мас.): 1 — рідкого; 2 — структурованого впродовж 15 хв при 150 °C.

Т а б л и ц я 2

Вміст гель-фракції в покриттях, які структуровані при температурі 150 °С в залежності від концентрації каталізатора $\text{Co}(\text{AcAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і молекулярної маси олігобутадієну

Час структу- рування, хв	Молекулярна маса олігобу- тадієну, г/моль	Концентрація каталізатора		Вміст гель- фракції, % мас.
		% мас.	% Со	
15	1960	0.5	0.11	70.9
30				77.3
40				82.1
60				85.4
20	1960	0.4	0.085	67.6
30				73.5
40				80.1
60				80.9
20	1960	0.1	0.022	61.9
30				72.8
40				76.5
60				79.2
15	3060	0.5	0.11	86.5
30				91.6
40				96.5
60				96.6
15	5050	0.5	0.11	83.5
30				89.6
40				90.3
60				93.2

вищий за ОБ з молекулярною масою 1960 г/моль.

Для з'ясування змін у структурі макромолекули олігомерного полібутадієну в процесі його структурування знімали спектри поглинання в інфрачервоному діапазоні (400—4000 см) на приладі Specord 75 IR.

Спектри чистого рідкого полібутадієну та рідкого полібутадієну з каталізатором (рис. 2) абсолютно ідентичні, що підтверджує дані про відсутність отвердіння плівок при 20 °С. Основні зміни відбуваються за 15 хв гарячого отвердіння при 150 °С. Зниження інтенсивності поглинання при 910 cm^{-1} у порівнянні з неструктурованою плівкою доводить факт зменшення вінілової ненасиченості. Зниження поглинання при 964 cm^{-1} свідчить про зменшення внутрішніх 1,4-транс-подвійних зв'язків, а зниження поглинання при 1000 cm^{-1}

є свідченням зникнення 1,4-цис-ланок. Тобто відбувається зникнення всіх трьох типів подвійних зв'язків у полімері, але найбільші зміни спостерігаються все ж у 1,2-ланках, що очевидно, пояснюється переважним вмістом цих ланок у ланцюгу макромолекули.

Підвищення поглинання при 1700 cm^{-1} свідчить про утворення карбонільних, а при 3500 cm^{-1} — гідроксильних груп. Такі зміни у мікроструктурі структурованого полімеру вказують на термоокиснювальний характер процесу плівкоутворення та про можливість протікання процесу за механізмом, наведеним в роботі [3].

На рис. 3 показано, що після 30 хв структурування практично всі 1,4-цис- та 1,4-транс-зв'язки витрачені, що свідчить про їх більшу активність у процесі структурування. В отвердільній плівці ОБ зберігається невелика кількість вінільних ланок.

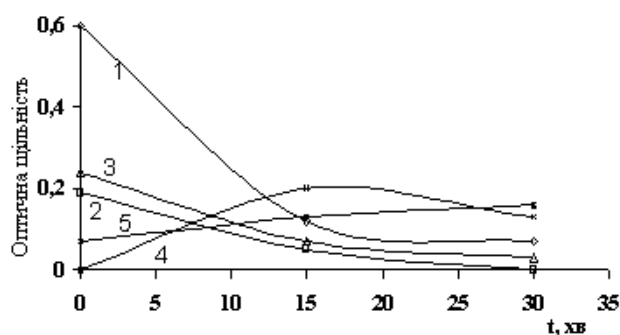


Рис. 3. Зміна мікроструктури олігобутадієну KRASOL-LB 2000 з 0.5 % мас. каталізатора $\text{Co}(\text{AcAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ від часу при температурі структурування 150 °С за даними ІЧ-спектроскопії: 1 — 1,2-ланки; 2 — 1,4-транс; 3 — 1,4-цис; 4 — карбонільні групи; 5 — гідроксильні групи.

Таким чином, встановлена можливість використання композиції на основі рідкого каучука KRASOL-LB з добавками ацетилацетонатів (кобальту (II) чи мангану (III)) в якості лакофарбової основи гарячої сушки.

РЕЗЮМЕ. Изучена возможность и эффективность использования ацетилацетонатов переходных металлов в качестве катализаторов окислительного структурирования олигобутадиенов KRASOL-LB. Методом инфракрасной спектроскопии установлен расход линейных и винильных звеньев в процессе термоокислительного структурирования олигобутадиена при увеличении числа карбонильных и гидроксильных групп. Показана возможность получения покрытий лакокрасочного типа в процессе их термического отверждения.

SUMMARY. The possibility and the efficiency of transition metals acetylacetonates use as olygobutadienes KRASOL LB oxidative structurization catalysts have been studied. The decrease of linear and vinyl sections in the olygobutadiene thermooxidative structurization process at carbonyl and hydroxy groups number increase has been stated by IR spectroscopy. The possibility of obtaining of varnish films in their thermal hardening process been shown.

Одеський національний політехнічний університет

1. Пушкарев Ю.Н., Лабутин А.Л., Аносов В.И., Антонова Н.Г. // Лакокрасоч. материалы и их применение. -1979. -№ 4. -С. 32—34.
2. Мозилевич М.М., Туров Б.С., Морозов Ю.Л., Уставщиков Б.Ф. Жидкие углеводородные каучуки. -М.: Химия, 1983.
3. Шампатья Г., Рабате Г. Химия лаков, красок и пигментов. -М.: Госхимиздат, 1960. -Т. 1.

Надійшла 16.03.2006