

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 10

Том 73
октябрь
2007

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

АНТРАПЦЕВА Н.М., ТКАЧОВА Н.В. Твердофазні термічні перетворення $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$. . .	71
ЕННАН А.А., БАЙДЕНКО В.І. Механізм сорбції тетрафториду кремнію аніонітами	76
СЕМКО Л.С., ГОРБИК П.П., СТОРОЖУК Л.П., ДЗЮБЕНКО Л.С., ДУБРОВІН І.В., ОРАНЬСЬКА О.І., РЕВО С.Л. Структурні перетворення в нанокристалічному магнетиті	84
БУХТІЯРОВ В.К., ГРЕБЕННИКОВ В.М., КРЮЧЕНКО О.Ю., МАНОРИК П.А., ЄРМОХІНА Н.І. Синтез і фізико-хімічні характеристики чутливих шарів сенсорів на основі поліакрилової кислоти . . .	90
СКІП Б.В., ЧОБАН А.Ф., ЛЯВИНЕЦЬ О.С. Математичний аналіз перебігу процесу алкілювання натрій карбонату	93
КОКШАРОВА Т.В., ГРИЦЕНКО І.С. Каталітична активність семікарбазидних комплексів валератів та бензоатів 3d-металів у розкладі пероксиду водню	97
БАРАН Б.А., БЕРЕЗЮК О.Я., ГОЛОНЖКА В.М. Фізико-хімічні властивості електроактивованої води	101

Аналітична хімія

СКРИННИК М.М., МІЛЮКІН М.В. Визначення хлорорганічних пестицидів і поліхлорованих біфенілів у біоті басейну Дніпра методом газової хроматографії/мас-спектрометрії . . .	105
КОСТЕНКО Є.С. Визначення Cd (II) за допомогою метилтимолового синього методом твердофазної спектрофотометрії	109

Органічна хімія

МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН М.О., ІСАЄНКО Ю.В., ГОГА С.Т., ВІЛКОВА Л.М., БОРОДЕНКО В.І., ШЕХОВЦОВ С.В., РАЙХАРДТ Х. Кисотно-основні властивості сольватохромних піридиній-N-фенолятних бетаїнових барвників у чистих та змішаних розчинниках	114
ДАВИДЕНКО І.Г., СЛОМИНСЬКИЙ Ю.Л., ТОЛМАЧОВ А.І. Синтез і властивості 7,8-дигідробензо-[cd]фуоро[2,3-f]індол-4(5H)-ону	120

Інформація. Хроніка

Електрохімічні та фізико-неорганічні задачі енергетики, екології, економіки України і перспективи їх вирішення (виїзна сесія наукової ради НАН України з проблеми "Електрохімія") . . .	126
---	-----

Содержание

Неорганическая и физическая химия

АНТРАПЦЕВА Н.М., ТКАЧЕВА Н.В. Твердофазные термические превращения $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$	71
ЭННАН А.А., БАЙДЕНКО В.И. Механизм сорбции тетрафторида кремния анионитами	76
СЕМКО Л.С., ГОРБИК П.П., СТОРОЖУК Л.П., ДЗЮБЕНКО Л.С., ДУБРОВИН И.В., ОРАНСКАЯ О.И., РЕВО С.Л. Структурные превращения в нанокристаллическом магнетите	84
БУХТИЯРОВ В.К., ГРЕБЕННИКОВ В.М., КРЮЧЕНКО О.Ю., МАНОРИК П.А., ЕРМОХИНА Н.И. Синтез и физико-химические характеристики чувствительных слоев сенсоров на основе полиакриловой кислоты	90
СКИП Б.В., ЧОБАН А.Ф., ЛЯВИНЕЦ А.С. Математический анализ протекания алкилирования натрий карбоната	93
КОКШАРОВА Т.В., ГРИЦЕНКО И.С. Каталитическая активность семикарбазидных комплексов валератов и бензоатов Zd -металлов в разложении пероксида водорода	97
БАРАН Б.А., БЕРЕЗЮК О.Я., ГОЛОНЖКА В.М. Физико-химические свойства электроактивированной воды	101

Аналитическая химия

СКРИННИК М.М., МИЛЮКИН М.В. Определение хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов в биоте бассейна Днепра методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии	105
КОСТЕНКО Е.Е. Определение $Cd(II)$ с помощью метилтимолового синего методом твердофазной спектрофотометрии	109

Органическая химия

МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН Н.О., ИСАЕНКО Ю.В., ГОГА С.Т., ВИЛКОВА Л.Н., БОРОДЕНКО В.И., ШЕХОВЦОВ С.В., РАЙХАРДТ Х. Кислотно-основные свойства сольватохромных пиридилий- N -фенолят-ных бетаиновых красителей в чистых и смешанных растворителях	114
ДАВИДЕНКО И.Г., СЛОМИНСКИЙ Ю.Л., ТОЛМАЧЕВ А.И. Синтез и свойства 7,8-дигидробензо[cd]-фуоро[2,3- f]индол-4(5 H)-она	120

Информация. Хроника

Электрохимические и физико-неорганические задачи энергетики, экологии, экономики Украины и перспективы их решения (выездная сессия научного совета НАН Украины по проблеме "Электрохимия")	126
--	-----

Contents № 10

Inorganic and Physical Chemistry

ANTRAPTSEVA N.M., TKACHOVA N.V. Solidphase thermal transformations of $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	71
ENNAN A.A., BAJDENKO V.I. Mechanism of silicon tetrafluoride sorption by anionites	76
SEMKO L.S., GORBIK P.P., STOROZHUK L.P., DZYUBENKO L.S., DUBROVIN I.V., ORANSKAYA O.I., REVO S.L. Structural transformations in nanocrystalline magnetite	84
BUKHTIJAROV V.K., GREBENNIKOV V.M., KRIUCHENKO O.Yu., MANORIK P.A., ERMOKHINA N.I. Synthesis and physico-chemical characteristics of sensible surface layers on the basis of polyacrylic acid	90
SKIP B.V., CHOBAN A.F., LYAVINETS O.S. The mathematical analysis of dynamic of sodium carbonate alkylation processes	93
KOKSHAROVA T.V., GRITSENKO I.S. 3d-Metal valerates and benzoates semicarbazide complexes catalytic activity in hydrogen peroxide decomposition	97
BARAN B.A., BEREZJUK O.Ya., GOLONZHKA V.M. Physical and chemical properties of electroactivated water	101

Analytical Chemistry

SKRYNNYK M.M., MILYUKIN M.V. Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in biota of Dnieper river basin by gas chromatography/mass-spectrometry	105
KOSTENKO E.E. Determination of Cd (II) by solid-phase spectrophotometry using methylthymolic blue	109

Organic Chemistry

MCHEDLOV-PETROSSYAN N.O., ISAENKO Yu.V., GOGA S.T., VILKOVA L.N., BORODENKO V.I., SHEKHOVTSOV S.V., REICHARDT C. Acid-base properties of solvatochromic pyridinium- <i>N</i> -phenolate betaine dyes in pure and mixed solvents	114
DAVIDENKO I.G., SLOMINSKII Yu. L., TOLMACHOV A.I. Synthesis and properties of 7,8-dihydrobenzo[<i>cd</i>]furo[2,3- <i>f</i>]inda-4(5 <i>H</i>)-one	120

Information. News items

Electrochemical and physico-inorganic problems of the power industry, ecology, economy of Ukraine and prospects for their solution (outdoor session of the scientific council of the Ukrainian NAS on the problem "Electrochemistry")	126
---	-----

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

УДК 546.185.712:543.226

Н.М. Антрапцева, Н.В. Ткачова

ТВЕРДОФАЗНІ ТЕРМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Встановлено послідовність фізико-хімічних і структурних перетворень, що супроводжують термоліз $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Конкретизовано склад, інтервали утворення та термічної стабільності продуктів його часткового і повного зневоднення. Ідентифіковано кінцевий продукт термолізу — безводний дифосфат складу $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (моноклінна сингонія, пр. гр. $C2/m$, $Z=2$). Показано, що його утворення реалізується за двома напрямками. Перший — передбачає термічну дегідратацію вихідного дифосфату (до 70 %). Згідно з другим напрямком, до 30 % $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ утворюється внаслідок твердофазної взаємодії продуктів часткового зневоднення.

Продукти повного та часткового зневоднення гідратованого манган (II) дифосфату широко застосовують як основу для створення сучасних неорганічних матеріалів — активних каталізаторів, пігментів, стекл, емалей, термочутливих фарб, люмінесцентних матеріалів ін. [1—4].

Для керування цим процесом і одержання матеріалів високої якості необхідне знання послідовності термічних перетворень, що супроводжують зневоднення кристалогідрату, складу та температурних інтервалів утворення проміжних фаз і кінцевого продукту.

Окремі питання термічної поведінки $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ розглядалися під час дослідження термічної дегідратації подвійних дифосфатів мангану (II) і лужних металів [5]. Зокрема, встановлено температури теплових ефектів на кривій диференціально-термічного аналізу, що відповідають дегідратації кристалогідрату, і температурний інтервал видалення основної маси води (523—573 K). В складі продуктів часткового зневоднення, одержаних при 573 K, відмічено наявність полімерних фосфатів, в тому числі тетрафосфату. Повністю зневоднений дифосфат ідентифіковано як $\alpha\text{-Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Однак результати наведеного в [5] якісного хроматографічного аналізу не можна визнати дійсними, оскільки в роботах, присвячених дослідженню термічної дегідратації гідратованих середніх дифосфатів двовалентних металів (магнію, кобальту, нікелю, цинку), утворення конденсованих фосфатів, вищих за трифосфат, не встановлено [1, 2, 6, 8]. Ідентифікація безводного $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ також потребує уточнення тому, що суперечить даним [3, 7]. Відповідно до [3], безводний манган

(II) дифосфат — єдиний з ряду ізоструктурних дифосфатів (Mg, Mn, Co, Ni, Zn) має одну форму. В роботі [7] наведено відомості також про одну форму $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, але високотемпературну — $\beta\text{-Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Цілеспрямовані дослідження термічних перетворень $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в літературі відсутні.

Мета даної роботи — встановити послідовність термічних перетворень, що супроводжують термоліз $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, склад та температурні інтервали утворення і термічної стабільності продуктів його часткового та повного зневоднення.

$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ синтезували осадженням Mn^{2+} з водного розчину сульфату дифосфат-йонном, використовуючи в якості осаджувача водний розчин калій дифосфату [9]. Термоліз досліджували в інтервалі температур 298—1273 K в умовах динамічного (дериватограф Q-1500D, тиглі керамічні, еталон — свіжепрокалений Al_2O_3 , наважка зразка — 300 мг, швидкість нагрівання 5, 10 град./хв) і квазіізотермічного (конічний тримач проб, наважка зразка — 200 мг, швидкість нагрівання 3 град./хв) режимів нагрівання.

Продукти термообробки, отримані при температурах, що відповідають тепловим ефектам на кривих ДТА, аналізували, використовуючи комплекс методів аналізу: хімічний, рентгенофазовий (ДРОН-4М, з'єднаний з обчислювальним комплексом на базі ЕОМ типу IBM PC/AT 486, FeK_α , внутрішній стандарт NaCl), ІЧ-спектроскопію (Nexus-470; таблетування фіксованої наважки зразку в матрицю KBr). Аніонний склад продуктів часткового і повного зневоднення встановлювали за допомогою кількісної хроматографії на папері [2].

Як показали результати диференціально-тер-

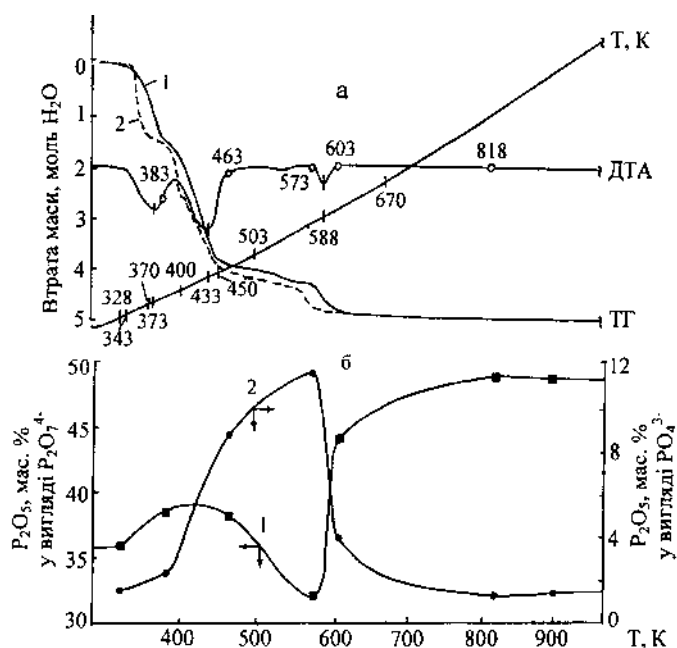


Рис. 1. Результати комплексного дослідження термолізу $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: а — криві термічного аналізу в умовах динамічного (1) і квазіізотермічного (2) режимів; б — температурна залежність вмісту ди- (1) і монофосфатів (2) у складі продуктів термолізу; —о— — місце відбирання проб зразку для аналізу.

мічного аналізу, дифосфат складу $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ стійкий при нагріванні на повітрі зі швидкістю 5 град./хв до 328 К (рис. 1). Подальше підвищення температури до 603 К супроводжується втратою маси зразка, яка відбувається в три основні стадії. На термогравіметричній (ТГ) кривій вони реєструються трьома чіткими ступенями, що відповідають видаленню 1.44, 2.52 і 0.82 моль H_2O відповідно.

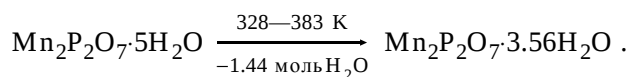
На кривій ДТА перша (328—383 К) і друга (383—463 К) стадії дегідратації реєструються ендотермічними ефектами з максимумами швидкості процесу при 373 і 433 К. На кривій ТГ вони розділяються доволі чітким перегином та зміною кута її нахилу. Продукт часткового зневоднення $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, що утворюється після видалення 3.96 моль H_2O (при 463 К), стійкий при нагріванні до 503 К. Процеси, що відбуваються за його подальшого нагрівання, фіксуються достатньо складними змінами в ході термічних кривих (особливо ТГ). Нагріванню до 573 К відповідає доволі положиста ділянка, в межах якої відбувається видалення 0.29 моль H_2O . При нагріванні зразка до 603 К вона переходить у чіткий ступінь втрати маси (0.46 моль), який на кривій ДТА

описується ендотермічним ефектом з максимумом процесу при 588 К. Термообробка продуктів зневоднення в інтервалі 603—818 К супроводжується видаленням останніх 0.22 моль кристалогідратної води. На кривій ДТА в цьому температурному інтервалі помітних змін не реєструється.

В умовах квазірівноважної термогравіметрії характер зневоднення $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у цілому зберігається. Дві перші стадії видалення води фіксуються в інтервалах температур 343—370 і 370—450 К двома добре розділеними чіткими стадіями втрати маси. Третя стадія відбувається без стабілізації температури і завершується при 670 К. Інтерпретація ходу кривих на кожній з них, відповідно до класифікації процесів у квазіізотермічних умовах [10], свідчить про утворення на першій стадії сполуки змінного гідратного складу. Найбільш складною є друга стадія дегідратації, яка фіксується двома різними за характером ділянками ТГ-кривої. Перша з них відповідає видаленню в інтервалі 370—400 К 1.36 моль H_2O і за процесом аналогічна попередньому. Видалення наступної порції води (1.12 моль при 400—450 К) ускладнюється процесами деструкції і поліконденсації.

Комплексним аналізом продуктів термолізу $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, отриманих на кожній стадії його дегідратації, встановлено, що під час видалення 1.44 моль H_2O (перша стадія дегідратації) кристалічна структура вихідного кристалогідрату в цілому зберігається. На рентгенограмі зразку фіксуються дифракційні відображення, набір яких характерний для $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, але значення міжплосшинних відстаней дещо зменшуються (рис. 2), вказуючи на утворення дифосфату меншої гідратності. За даними хімічного аналізу, його склад відповідає дифосфату $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3.56\text{H}_2\text{O}$. В одержаному для нього ІЧ-спектрі поглинання в області, характеристичній для коливань дифосфатного аніона, лишаються практично незмінними. Змін зазнають смуги коливань молекул води: зменшується їх інтенсивність, зростає ширина сумарної огинаючої смуг в області $\nu(\text{OH})$, значення хвильових чисел їх максимумів зміщується у височастотну область спектра, зникає плече на смузі $\delta(\text{H}_2\text{O})$ (табл. 1).

Встановлені термічні перетворення свідчать про перебудову Н-зв'язків у структурі дифосфату і збереження основного структурного мотиву його кристалічної решітки. Видалення з $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1.44 моль кристалізаційної води на першій стадії відбувається за молекулярним механізмом:



Більш складні термічні та структурні перетворення реєструються при нагріванні $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ до температур, що відповідають видаленню 3.96 моль H_2O (друга стадія дегідратації). Аналіз одержаного при 463 К продукту часткового зневоднення характеризує його як складну гетерофазну суміш декількох твердих фаз. Однією з них є дифосфат меншої гідратності складу $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, однозначно ідентифікований за відомими рентгенометричними даними [11]. В ІЧ-спектрі про його утворення свідчить зменшення майже вдвічі інтенсивності та істотне уширення смуги валентних коливань $\nu(\text{OH})$, що відбувається на фоні збереження поглинань дифосфатного аніона (табл. 1). $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ складає основну части-

ну продуктів зневоднення. Його кристалічна структура формується внаслідок перебудови структури вихідного дифосфату, що фіксується на рентгенограмах змінами як у наборі дифракційних відображень, так і в їх інтенсивності (рис. 2). Загальна дифузність рентгеновського спектру зразка, одержаного нагріванням до 463 К, та зменшення числа дифракційних відображень — ознака наявності рентгеноаморфної фази. Цією фазою, за результатами кількісної хроматографії на папері (табл. 2), є другий компонент продуктів зневоднення — монофосфат (8.7 % мас. у перерахунку на P_2O_5), що присутній у значно меншій кількості, ніж кристалічний дифосфат (38.2 % мас.). Він утворюється внаслідок термічної деструкції дифосфатного аніона, яка, відповідно до [12], може бути пов'язана з гідролітичним руйнуванням зв'язків $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ за схемою:



В ІЧ-спектрі ці перетворення реєструються змінами коливань аніонної підрешітки: максимуми смуг $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3) = 1084 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_4) = 999 \text{ см}^{-1}$ і $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_4) = 715 \text{ см}^{-1}$ зміщуються у високочастотну область спектра (табл. 1), що характеризує зменшення кута PO_4 дифосфатного аніона, пов'язане з пониженням симетрії йона $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ [7]. Крім того, в області спектра, характеристичний для коливань $\delta(\text{P}-\text{OH})$, з'являється нова смуга поглинання з максимумом 1200 см^{-1} .

Такі зміни у складі продуктів термолізу свідчать про те, що поряд з молекулярним реалізується дисоціативний механізм видалення води, який приводить до внутрішньомолекулярного гідролізу солі — явища широко відомого для монофосфатів [13]. Першою стадією цього процесу є протолітична дисоціація координаційно зв'язаної води і перенесення протона по лінії найбільш міцного H -зв'язку до аніону. Результатом цього процесу є утворення кислих і основних груп типу $\text{P}-\text{OH}$ і $\text{M}-\text{OH}$, які за подальшого підвищення температури здатні до процесів поліконденсації з утворенням полімерних фосфатів та оксидів [2, 8]. На користь реалізації цього механізму видалення води свідчить поглинання з максимумом 1200 см^{-1} (табл. 1), яке, відповідно до [7], співвідноситься з деформаційними коливаннями зв'язків $\delta(\text{P}-\text{OH})$ йонів $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$.

Руйнування структури кристалічного дифосфату, початок якого відзначений на другій стадії термолізу (383—463 К), продовжується при подальшому підвищенні температури. Тверда фаза,

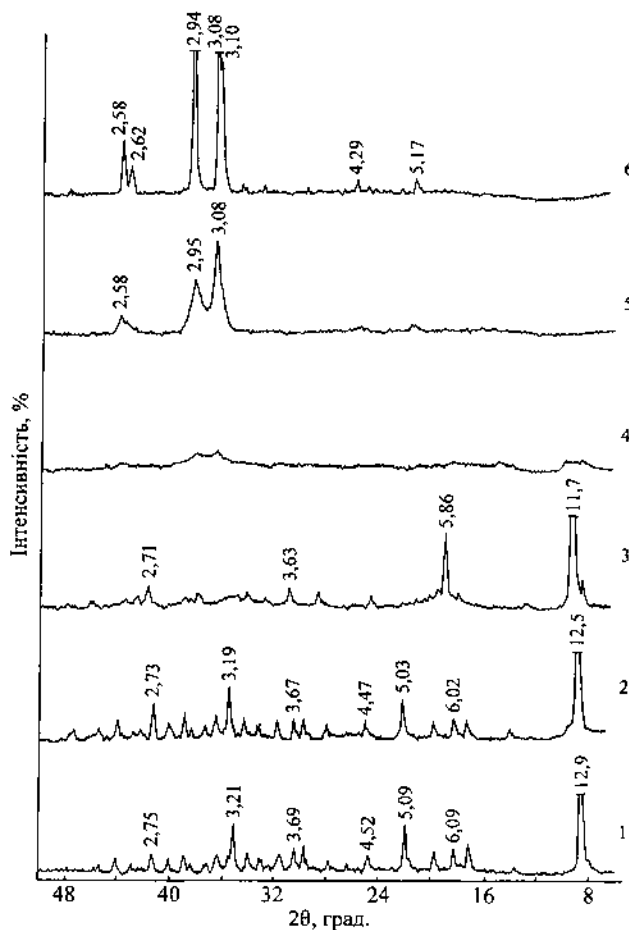


Рис. 2. Рентгенограми $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1) і продуктів його термолізу, одержаних при 383 (2), 463 (3), 573 (4), 603 (5) і 818 К (6).

Т а б л и ц я 1

Хвильові числа максимумів смуг поглинання (см⁻¹) в ІЧ-спектрах $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і продуктах його термолізу

$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$					$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Віднесення смуг поглинання
298 К	383 К	463 К	573 К	603 К	818–1273 К	
3569	3587	3583	—	—	—	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
—	—	—	3450	3450	—	
3362	3373	3356	—	—	—	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
3220	3221	3207	—	—	—	
3118	3117	—	—	—	—	
1658	1657	1656	—	—	—	
1644	1641	1638 пл.	1628	1639	—	
1640 пл.	—	—	—	—	—	$\delta(\text{P}-\text{OH})$
—	—	1200	—	—	—	
1134	1134	1135	1140	1153	1146 пл.	$\nu_{as}(\text{PO}_3)$
1082	1084	1089	1090	1086	1095	
1041	1040	1040	1039 пл.	—	—	$\nu_s(\text{PO}_3)$
1030 пл.	—	—	—	—	—	
998	999	1007	—	—	—	$\nu_{as}(\text{PO}_3)$
930	932	932	943	978	982	
907	908	907	918 пл.	964	—	$\nu_s(\text{PO}_3)$
716	715	722	739	716	—	
614	614 пл.	614 пл.	—	617 пл.	604 пл.	$\delta(\text{PO})$
570	573 пл.	580 пл.	—	—	—	
548	549	549	559	571	573	$\text{M}-\text{O}?$
—	—	—	540 пл.	530	528	
481	481	483	482	503 пл.	—	
—	—	—	467 пл.	—	—	
—	—	—	436	422	424	

Т а б л и ц я 2

Аніонний склад продуктів термолізу $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

T, К	Втрати маси, моль H_2O	P_2O_5 , % мас.	Вміст фосфатів, % мас.* у вигляді		
			моно-	ди-	трифос-
298	—	37.62	1.5	36.1	—
383	1.44	40.79	2.3	38.5	—
463	3.96	46.92	8.7	38.2	—
573	4.32	47.94	11.5	32.1	4.3
603	4.78	49.32	3.9	44.1	1.3
818	5.0	50.00	1.2	48.8	—
1273	5.0	50.01	1.4	48.6	—

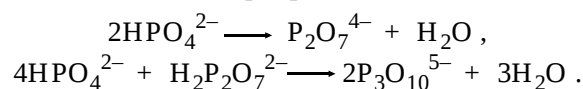
* У перерахунку на P_2O_5 .

одержана при 573 К, практично повністю рентгеноаморфна і фіксується на рентгенограмах невеликою кількістю малоінтенсивних дифракційних відображень (рис. 2). Аморфізація продуктів термолізу відображується і в їх ІЧ-спектрах: смуги поглинання у всьому діапазоні спектра уширюються і стають розмитими, зменшується їх загальна кількість. Дублетні смуги $\nu_{as}(\text{PO}_3)$ і $\nu_{as}(\text{PO}_3)$ з частотами 1135, 1089 см⁻¹ і 932, 907 см⁻¹, відповідно, перетворюються у синглетні з максимумами 1090 і 943 см⁻¹; смуги $\nu_{as}(\text{PO}_3)$ — 1007 см⁻¹, $\delta(\text{PO})$ — 614, 580 см⁻¹ зникають; смуга поглинання $\nu_s(\text{PO}_3)$ зміщується у високочастотну область спектра (табл. 1). Зміни, що спостерігаються в ІЧ-спектрі в області коливань P_2O_7 -групи, характеризують подальше зменшення кута PO_3 і зниження симетрії дифосфатного аніона.

Аніонний склад продуктів термолізу при 573 К відрізняється найбільшою складністю (табл. 2): поряд з моно- (11.5 % мас.) і дифосфатним аніоном (32.1 % мас.) в її складі наявний фосфат з більшим ступенем поліконденсації — трифосфат (4.3 % мас.). Порівняльний аналіз кількісних співвідношень фосфатних аніонів у продуктах термолізу, одержаних при 463 та 573 К (вміст дифосфату зменшується на 6.1 % мас., монофосфату — збільшується на 2.8 % мас., з'являється трифосфат — 4.3 % мас.), свідчить про те,

що в цьому температурному інтервалі переважають процеси аніонної конденсації. Ступінь термічної деструкції дифосфатного аніона складає 16 %, що адекватно участі монофосфатів у процесах конденсації (рис. 1, б).

Присутність монофосфату у кількостях менших, ніж це впливає із схеми (1), характеризує його участь у процесах аніонної конденсації як з моно-, так і з дифосфатним аніоном:



Видалення чергової порції кристалогідратної води (0.46 моль у температурному інтервалі 573—603 К) супроводжується спрощенням аніонного складу проміжних продуктів термолізу внаслідок твердофазної взаємодії трифосфату і оксиду, що відбувається за схемою:



Результатом цих перетворень є утворення кінцевого продукту термолізу — кристалічного безводного манган (II) дифосфату. Формування його структури фіксується на рентгенограмах рядом найбільш інтенсивних дифракційних відображень ($d_{\text{експ}}$ 3.08, 2.95, 2.85 Å), що відповідають відомим для $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [14]. Загальна спектральна картина також зазнає суттєвих змін: вузька синглетна смуга поглинання $\nu_s(\text{PO})$ — 739 см^{-1} перетворюється на слабку широку смугу з максимумом 716 см^{-1} ; смуга поглинання, характерна для деформаційних коливань зв'язків P–O кінцевих PO_3 -груп (559 см^{-1}), розщеплюється на дві чіткі смуги (571 і 530 см^{-1}) і плече 617 см^{-1} (табл. 1).

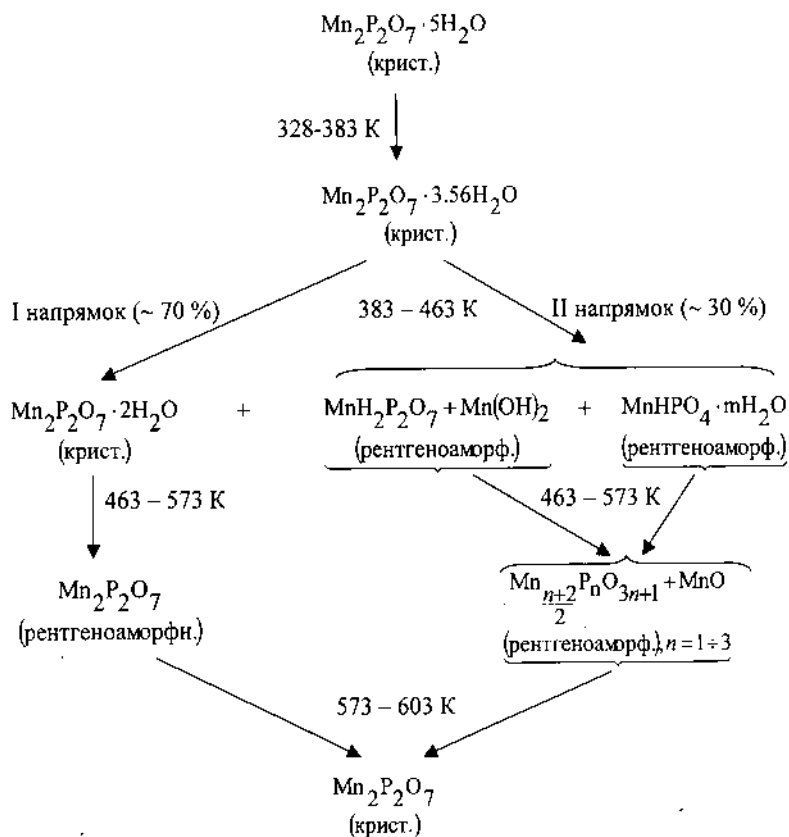
Остаточна кількість кристалогідратної води (0.22 моль) видаляється в доволі широкому температурному інтервалі — $603\text{--}818\text{ К}$ (рис. 1). На рентгенограмах повністю зневодненого кристалічного дифосфату складу $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, отриманого при 818 К , фіксується зростання кількості дифракційних відображень (у порівнянні з дифосфатом, одержаним при 603 К), інтенсивність яких зростає при подальшому нагріванні до 1273 К . Встановлені зміни свідчать про удосконалення кристалічної структури $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ під час нагрівання від 603 до 818 К і його термічну стабільність в інтервалі температур $603\text{--}1273\text{ К}$.

В ІЧ-спектрі $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ смуги поглинання в області коливань молекул води відсутні, реєструються лише три інтенсивні смуги, що відповідають коливанням дифосфатного аніона: дві з них синглетні з максимумами $\nu_{\text{ас}}(\text{PO}_3)$ — 1095 см^{-1} та $\nu_{\text{ас}}(\text{PO})$ — 982 см^{-1} , одна — дублетна $\delta(\text{PO})$ — 573 та 528 см^{-1} . Ці смуги, відповідно до [7], характерні для кристалічного безводного $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Відсутність в ІЧ-спектрі $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ смуги $\nu_s(\text{PO})$ в області $720 \pm 20\text{ см}^{-1}$ свідчить про центросиметричну конфігурацію йону $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (кут місткового зв'язку P–O–P становить практично 180°).

Кристалізується $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в моноклінній сингонії (просторова група $C2/m$, $Z=2$). Розраховані для нього параметри елементарної комірки становлять, нм: $a = 0.6635$ (3), $b = 0.8590$ (4), $c = 0.4545$

(3); $\beta = 102.72$ (9) град; $V = 0.2527\text{ нм}^3$ і добре узгоджуються з відомими для $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [14].

Загальну схему термічних перетворень, що супроводжують утворення $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, з деякими припущеннями можна подати у такий спосіб:



Таким чином, утворення $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ під час зневоднення $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ реалізується за двома напрямками. Перший — утворення до 70 % $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в результаті термічної дегідратації гідратованого дифосфату, другий — до 30 % за рахунок твердофазної взаємодії продуктів часткового зневоднення.

РЕЗЮМЕ. Установлена послдовальність фізико-хімічних і структурних превращень, супроводжуваних термоліз $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Конкретизирован состав, интервалы образования и термической стабильности продуктов его частичного и полного обезвоживания. Идентифицирован конечный продукт термоліза — безводный дифосфат состава $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (моноклинная сингония, пр. гр $C2/m$, $Z=2$). Показано, что его образование реализуется по двум направлениям. Первое — предусматривает термическую дегидратацию исходного дифосфата (до 70 %). Согласно второму направлению, до 30 % $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ образуется за счет твердофазного взаимодействия промежуточных продуктов термоліза.

SUMMARY. The sequence of physical and chemical and the structural transformations, which accompany the thermolysis $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, is established. The composition, intervals of formation and thermal stability of products of its partial and full dehydration is concretized. The final product of the thermolysis is waterless diphosphate of composition $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (monoclinic symmetry, space group $C2/m$, $Z=2$). It is shown, that its formation is realized on two directions. The first — provides thermal dehydration of initial diphosphate (up to 70 %). According to the second direction, up to 30 % of $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ is formed for the account solidphase interactions of intermediate products of the thermolysis.

1. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы: Пер. с англ. -Киев: Наук. думка, 1998.
2. Щегров Л.Н. Фосфаты двухвалентных металлов. -Киев: Наук. думка, 1987.
3. Констант З.А., Диндуне А.П. Фосфаты двухвалентных металлов. -Рига: Зинатне, 1987.
4. Чудинова Н.Н., Мурашова Е.В., Захарова Б.С. // Журн. неорган. химии. -1998. -43, № 6. -С. 885—889.
5. Голощапов М.В., Мартыненко Б.В. // Неорган. материалы. -1976. -12, № 3. -С. 485—490.

6. Лепилина Р.Г., Смирнова Н.М. Термограммы неорганических фосфатных соединений: Справочник. -Л.: Наука, 1984.
7. Мельникова Р.Я., Печковский В.В., Дзюба Е.Д., Малашинок И.Е. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты. -М.: Наука, 1985.
8. Лавров А.В., Быканова Т.А. // Неорган. материалы. -1979. -15, № 9. -С. 1653—1657.
9. Antraptseva N.M., Tkachova N.V. // Proc. The 4th Int. Conf. for Conveying and Handling of Particulate Solids. -Vol. 1. -Budapest (Hungary). -2003. -P. 2.29—2.34.
10. Логвиненко В.А., Паулик Ф., Паулик И. Квазиравновесная термогравиметрия в современной неорганической химии. -Новосибирск: Наука, 1989.
11. Powder Diffraction File. JCPDS. -Swarthmore, USA: Int. Centre for Diffraction Data, 1986. -k.k. 71-0760.
12. Продан Е.А., Павлюченко М.М., Продан С.А. Закономерности термических реакций. -М.: Наука и техника, 1976.
13. Щегров Л.Н. // Журн. неорган. химии. -1986. -31, № 11. -С. 2794—2801.
14. Powder Diffraction File. JCPDS. -Swarthmore, USA: Int. Centre for Diffraction Data, 1986. -k. 77-1244.

Національний аграрний університет, Київ

Надійшла 21.12.2006

УДК 544.726 : 661.686

А.А. Эннан, В.И. Байденко

МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ АНИОНИТАМИ

Установлена взаимосвязь эффективности сорбции SiF_4 и природы связи воды с волокнистым ионитом. Показано, что сорбция газа возможна в условиях формирования полислоев молекул воды, энергия связи которых с ионитом соизмерима с энергией конденсации влаги, когда в ионите содержится "свободная" — обычная вода. Кремневая кислота в зависимости от физической формы ионита либо распределяется равномерно в его фазе, либо полимеризуется на поверхности до состояния геля, препятствующего свободному массопереносу продуктов гидролиза SiF_4 к ионогенным центрам. Состав продуктов сорбции, поглотительная емкость анионитов зависят от их физико-химических свойств.

Обмен ионов в системе ионит—раствор электролита, как известно [1], многостадийный процесс, скорость которого лимитируется стадиями их взаимодиффузии в прилегающем слое раствора и внутри зерен ионита. Более сложным процессом является сорбция ионитами газов, протекающая на границах раздела трех фаз (Г—Ж—Т) в специфических условиях, например, эксплуатации установок санитарной очистки воздуха и средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД), при которых изменяются концентрации улавливаемых компонентов в газовой

и жидкой фазах, соотношение фаз Г—Ж, реализуются разнообразные химические реакции [2, 3]. Тем не менее при исследованиях механизма сорбции кислых и основных газов, как правило, практикуется упрощенный подход к решению поставленной задачи. Процесс сорбции трактуется как двухстадийный — растворение газа во влаге ионита с образованием ионов и собственно ионный обмен.

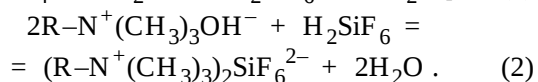
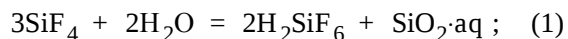
Судя по данным [2, 3], вода во всех случаях является не только реакционной средой, где осуществляются массообменные процессы, но и активным, участвующим в реакциях реагентом. Более

того, она образуется при взаимодействии кислых газов с анионитами в ОН-форме. Авторы работ, посвященных исследованиям сорбции газов ионитами, объясняя выявленную зависимость их сорбционной активности от количества содержащейся в ионитах влаги, подчеркивали при этом взаимосвязь набухаемости и доступности ионогенных групп, отметили существование некоего уровня "критического влагосодержания" ионитов, ниже которого их сорбционная активность резко уменьшается. Не остался без внимания и вопрос самостоятельной (вне связи с химическим взаимодействием) роли воды — вклада необменной сорбции газов. Однако выводы по этому поводу — чисто эмпирическая трактовка обнаруженных явлений на качественном уровне. В этом контексте представленные ниже результаты являются фактически первой попыткой оценки роли воды при сорбции ионитами кислых газов, в частности, тетрафторида кремния в количественных показателях.

Газообразный тетрафторид кремния SiF_4 — токсичное соединение, содержание которого в отходящих газах суперфосфатного и других производств, воздухе рабочих и санитарно-защитных зон лимитируется жесткими санитарными нормами [4].

Интерес к исследованию механизма сорбции SiF_4 анионитами вызван стремлением получить не только объективные данные о поглотительной емкости и времени их защитного действия, но и новую информацию о составе и свойствах продуктов гидролиза SiF_4 и взаимодействии комплексных фторидов с азотсодержащими основаниями.

Впервые сведения о составе продуктов взаимодействия SiF_4 с анионитами (IRA-410, IR-45, АВ-17) были опубликованы в статьях [5, 6], посвященных исследованию сорбции смеси SiF_4 и HF. Сорбцию SiF_4 их авторы, основываясь, очевидно, на известном уравнении гидролиза SiF_4 (1), представили уравнением (2):



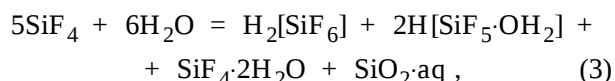
Однако уже в работах [7—9] сообщалось о сложном составе продуктов взаимодействия анионита АВ-17 со смесью HF и SiF_4 , а также с кремнефтороводородной кислотой (КФК). Так, авторами [8, 9] на основании анализа ИК-спектров анионита АВ-17, использованного для сорбции SiF_4 и HF в статических и динамических условиях, был сделан вывод об образовании в фазе смолы соединений R_2SiF_6 , $\text{R}\cdot\text{SiF}_5$, $\text{R}\cdot\text{HF}_2\cdot\text{SiF}_4$ и

$\text{R}\cdot\text{HF}_2(\text{HF})\cdot\text{SiF}_4$. Причем последние два названы аддуктами, что, судя по результатам исследования комплексообразования SiF_4 и HF с азотсодержащими органическими основаниями [10], является грубой ошибкой, поскольку при взаимодействии SiF_4 и HF с влажными полимерными четвертичными аммониевыми основаниями происходит, в конечном счете, обмен ионов с образованием солей (фторосиликатов и гидрофторидов). Не вполне корректен и вывод о существовании SiF_5^- на основании фиксации в ИК-спектре полосы одного деформационного колебания при 445 см^{-1} : известно [11], что SiF_5^- со структурой тригональной бипирамиды обнаруживаются в безводной среде, а в водных растворах в результате гидролиза SiF_6^{2-} образуются аквапентафторосиликат-ионы $[\text{SiF}_5\cdot\text{OH}_2]^-$, имеющие, как и молекулы $\text{SiF}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, октаэдрическую конфигурацию [12].

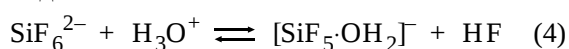
Авторы работы [7], изучая сорбцию КФК анионитом АВ-17, судили о его поглотительной способности по содержанию фтора в жидкой и твердой фазах в условиях равновесия. Априори (на основании данных [13]) принималось, что каждая функциональная группа анионита может связать до 4 молекул HF. Вывод о возможности сорбции ионов HSiF_6^- и SiF_5^- был сделан на основании того, что в первом случае обнаруживалось в 1.3—1.5 раза, во втором — в 1.25 раза больше фтора, чем в опытах с HF. Между тем ионы SiF_5^- , как отмечено выше, в этих условиях не образуются. Что касается ионов HSiF_6^- , то и в более поздних работах речь шла о возможности их существования [14—16]. Для доказательства использовались результаты исследования электропроводности H_2SO_4 и КФК [17], скорости инверсии тростникового сахара [18]. Неудачное, по нашему мнению, сравнение КФК с серной кислотой может служить примером того, что сходство следствий не всегда означает аналогичность их причин. Свидетельство этому в данном случае — отсутствие кислых солей КФК.

Сорбции SiF_4 анионитом АВ-17 в ОН-форме посвящено исследование [19]. На основании сравнительного анализа ИК-спектров образцов анионита, насыщенных SiF_4 , и его "гексафторосиликатной формы" (методика ее получения не описана) авторами был сделан вывод об обменной сорбции SiF_6^{2-} -ионов в соответствии со схемой (2). Доказательство — колебания связей Si—F в SiF_6^{2-} -ионе (полосы 740 и 436 см^{-1}) не исчезают при промывании анионита абсолютным этанолом. При этом вопрос о полосе 1105 см^{-1} , характерной для связи Si—O, остался открытым.

Нами на основании данных [20, 21] и представлений Рысса–Буслаева о природе равновесий в растворах КФК [22, 23] вместо известного уравнения (1) была предложена своя версия реакции гидролиза SiF_4 — уравнение



учитывающее образование, кроме гексафторосиликат-ионов, еще и аквапентафторосиликат-ионов [24]. Последнее согласуется с выводом [25] о доминирующем в растворах КФК стехиометрического состава ($\varphi = \frac{\sum F/19}{\sum \text{Si}/28} = 6$) равновесном взаимодействии:

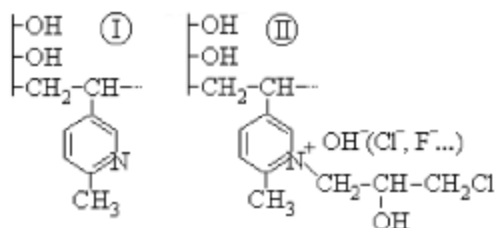


и подтверждено данными ЯМР-спектроскопии F^{19} [26].

В настоящей статье представлены результаты систематических исследований механизма сорбции SiF_4 анионитами.

С учетом изложенного выше и практической направленности предпринятой работы задача по сути сводилась к выяснению роли воды и SiO_2 , взаимосвязи состава продуктов сорбции, поглощательной емкости и физико-химических свойств анионитов при сорбции SiF_4 .

Для исследований нами были выбраны применяемые для снаряжения легких противогазовых и газопылезащитных респираторов волокнистые ионообменные материалы (ИВМ) — аниониты ЦМ-А1 (I) и ЦМ-А2 (II) [27]:



Слабоосновный анионит (I) — это привитой сополимер целлюлозы — вязкозного волокна (ВВ) с полиметилвинилпиридином; среднеосновный анионит (II) — анионит (I), алкилированный эпихлоргидрином, содержит реально ионогенные центры в виде четвертичной, а также и третичной форм азота, поскольку осуществить 100 %-ю кватернизацию азота не удастся. В качестве вспомогательного использовали гелевый зернистый монофункциональный анионит АВ-17 с ионогенными группировками в виде четвертичного аммоний-

евого основания или его солевой Cl-формы.

Для изучения гидрофильности волокнистых анионитов использовали комплексный сорбционно-термохимический метод [28, 29]. Динамическую активность сорбента ЦМ-А2 (ДА, мг SiF_4 /г сухого анионита) в зависимости от исходного влагосодержания (W , % от массы сухого волокна) и природы связи воды с ионитом изучали, как описано в работе [30].

Судя по данным сорбционных измерений и результатам анализа по БЭТ [28], данным калориметрических измерений [29], при модификации ВВ и последующем алкилировании волокон I с образованием волокон II происходит увеличение доступности активных центров, основности и гидрофильности материалов в последовательности $\text{ВВ} < \text{I} < \text{II}$.

Установлено, что суммарный энергетический эффект гидратации с увеличением основности исследуемых образцов увеличивается: ВВ связывает первые 6 ммоль H_2O с энергией $\sim 3,0$; анионит I — 7 ммоль H_2O с энергией 3.7—3.4; анионит II в ОН-форме — 8 ммоль H_2O с энергией 4.8—4.0 ккал/моль. Причем вся энергия выделяется при формировании в процессе поглощения воды (при различных относительных давлениях водяного пара) мономолекулярного и ближайших к нему слоев молекул воды. Это подтверждают и результаты расчетов количества "связанной" воды как критерия гидрофильности по правилу Думанского [31]:

$$q_{\text{инт}} : x_{\text{св}} \approx \text{const}, \quad (5)$$

где постоянная уравнения (5) является теплотой $q_{\text{инт}}$ перехода из свободного состояния в связанное такого количества воды, которое изменяет влагосодержание смачиваемого вещества от нуля до предельного значения. Для одного грамма воды эта величина близка 80 калориям. Количество наиболее прочно связанных с исследуемыми образцами молекул воды отвечает такому их влагосодержанию, при котором дифференциальная энтропия минимальна [32]. Последнее означает, что эта наиболее упорядоченная часть воды по своим термодинамическим свойствам отличается от последующих слоев молекул "свободной" — обычной воды, формирующихся в процессе сорбции паров воды. При этом энергия гидратации становится близкой теплоте конденсации влаги, осмотического поглощения, набухания ионита.

Таким образом, сорбированная волокнами ЦМ-А2 при различных относительных давлениях водяного пара (p/p_0) вода подразделяется по природе связи с ионитом, по меньшей мере, на "свя-

занную" и обычную — "свободную". Первая — монослой и ближайшие, прочно связанные с ионитом слои молекул воды (величина энергии связи которых зависит, очевидно, от их основности. В случае волокон ЦМ-А2 она составляет 4.8—4.0 ккал/моль H_2O), вторая — полислои, энергия связи которых уменьшается от 3.0 ккал/моль H_2O вплоть до нуля.

Зависимость ДА от влагосодержания W и природы связи воды с анионитом II можно проследить на рис. 1 и 2. Опыты проведены при высоте слоя анионита II 2.5 см, концентрации SiF_4 2 мг/л и скорости осушенной газовой смеси (ГВС) 2 см/с.

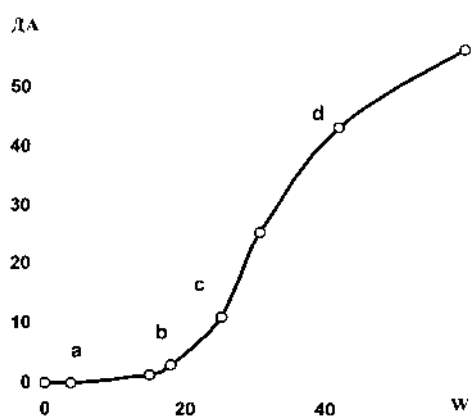


Рис. 1. Зависимость ДА анионита ЦМ-А2 от влагосодержания.

Как следует из рис. 1, высушенный анионит практически не сорбирует SiF_4 , в отличие, например, от NH_3 , полярные молекулы которого в сопоставимых условиях взаимодействуют непосредственно с противоионами функциональных групп целлюлозокатионита в Н-форме [33]. Теоретически возможное донорно-акцепторное взаимодействие SiF_4 с некваaternизированными в процессе алкилирования третичными атомами азота пиридиновых колец [10] не реализуется в отсутствие растворителя, скорее всего, вследствие того, что дипольный момент молекулы SiF_4 равен нулю. При увеличении влагосодержания вплоть до ~19 %, когда формируются монослой и ближайшие к нему слои молекул воды, прочно связанные с гидроксилами целлюлозной матрицы, ионно-генными центрами ионита и противоионами, сорбция SiF_4 малозаметна (участок кривой *ab*), то есть "связанная" вода с ее упорядоченным расположением молекул воды характеризуется незначительной, вплоть до исчезновения (при $W \ll 19$ %), растворяющей способностью. Малая актив-

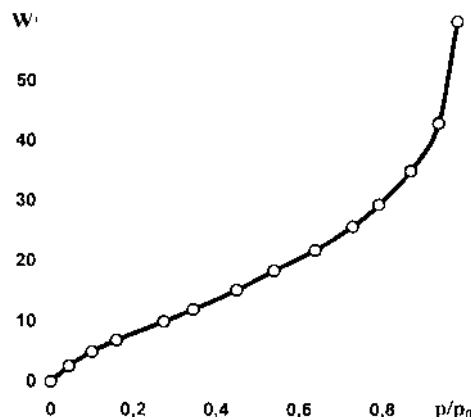
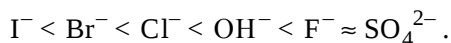


Рис. 2. Изотерма (25 оС) сорбции водяного пара анионитом ЦМ-А2.

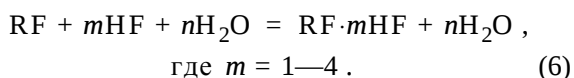
ность анионита при этом объясняется, кроме того, недоступностью большей части функциональных групп. Заметное увеличение сорбции газа (участок кривой *bc*) наблюдается при влагосодержании 19—25.0 % в условиях насыщения полислоев. Резкое же увеличение ДА ионита происходит при влагосодержании ~25.5 %, когда, судя по зависимости $W=f(p/p_0)$ (см. рис. 2), $p/p_0 \approx 0.75$ и в соответствии с представлениями БЭТ происходит капиллярная конденсация, осмотическое поглощение воды, интенсивное набухание ионита. При этом облегчается диффузия ионов к ионно-генным центрам ионита. Начиная с влагосодержания ~42 % (точка *d*, рис. 1), градиент ДА уменьшается вследствие возрастания роли массообменных процессов.

Полученная информация позволяет трактовать термин "критическое влагосодержание" ионита как такое его состояние, когда происходит формирование полислоев молекул воды, прочно связанных с функциональными группами ионита и противоионами. Очевидно, правомерен и более общий в теоретическом и весьма важный в практическом плане вывод о том, что интенсивное поглощение газа ионитами возможно, когда имеется "свободная" вода.

Зависимость эффективности сорбции SiF_4 от влагосодержания ионита ЦМ-А2 в ОН-форме находит подтверждение и в случае замены противоиона: последовательность в ряду, составленном в порядке увеличения количества поглощенного газа в расчете на единицу массы сухого ионита, повторяет последовательность, в которой возрастает гидрофильность образцов в различных ионных формах (все образцы предварительно кондиционированы при $p/p_0 = 0.96$):



Замена противоиона в ионите, таким образом, влияет на величину ДА анионита ЦМ-А2 при сорбции SiF_4 опосредовано и в той мере, в какой данный противоион гидратирован. Так что при необходимости можно увеличить гидрофильность противогазовых элементов (ПГЭ) СИЗОД, переведя исходный ионит в соответствующую форму. Это особенно ощутимо сказывается при улавливании склонных к ассоциации молекул HF , образующих за счет межмолекулярного Н-связывания полигидрофториды в соответствии с уравнением:



Следствием этого является более высокая (в 2.5—4 раза), по сравнению с эквимолекулярной, поглотительная емкость анионитов при сорбции HF [13]. Здесь уместно заметить, что гидрофильные свойства целлюлозоанионита ЦМ-А2 были учтены при обосновании места размещения ПГЭ в респираторах Снежок ГП-В [34] и позволили применить нетрадиционный подход к решению проблем, возникающих при эксплуатации других СИЗОД в экстремальных условиях при низкой температуре [35].

Для оценки самостоятельной роли воды были использованы образцы ВВ и анионита ЦМ-А2. В процессе динамических опытов выяснилось, что ВВ (предварительно кондиционированное в тех же условиях, что и образцы различных форм анионита) также сорбирует SiF_4 . Причем ВВ при одинаковом с анионитом в OH -форме влагосодержании (27.2 %) поглощает SiF_4 в 3.2 раза больше (32.4 мг/г). Этот, казалось бы, феноменальный факт можно легко объяснить, если исходить из сформулированных выше представлений о роли "свободной" воды: при влагосодержании 27.2 % образцы ВВ содержат "свободную" воду, тогда как у образцов анионита в OH -форме в этих условиях лишь начинается формирование ее полислоев.

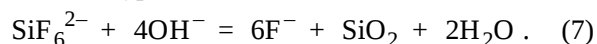
Об отсутствии связывания продуктов гидролиза SiF_4 с ВВ свидетельствуют данные по воздушной десорбции образцов ВВ и, для сравнения, анионита ЦМ-А2 в различных ионных формах [30].

Результаты исследования роли воды при сорбции SiF_4 ВВ и анионитом ЦМ-А2 дают основание, во-первых, констатировать, что в процессе сорбции SiF_4 участвует "свободная" вода; во-вторых, объяснить на этом основании бли-

зость к линейной зависимости ДА волокнистого ионита ЦМ-А2 от концентрации газа [30], отсутствие плато на кривой $\text{ДА} = f(W)$ (рис. 2), в отличие от сорбции NH_3 , Cl_2 и HF ионитами различной физической формы [13, 33, 36]; в-третьих, объяснить, почему у лучшего по физико-химическим характеристикам сорбента не реализуются в определенных условиях в полной мере не только ДА, но и сорбционная емкость [37].

Решение задачи о составе продуктов взаимодействия SiF_4 с анионитами и роли кремневой кислоты, кроме теоретической значимости, имеет вполне конкретную прикладную направленность, поскольку состав продуктов сорбции и поглотительная емкость анионита — взаимосвязанные характеристики анионитов.

В свете изложенного выше можно было ожидать, что при сорбции SiF_4 в фазе анионитов находятся гекса- и аквапентафторосиликатные, а также фторидные противоионы и в соответствующих условиях могут образовываться F^- , SiF_6^- и $[\text{SiF}_5\text{OH}_2]$ -формы анионитов, соотношение ОЕ которых в пересчете на фторид-ион составляет 1:3:5. Для доказательства этого нами была получена и идентифицирована SiF_6^- -форма анионита АВ-17 [38]. Установлено, что при пропускании раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ через слой анионита в OH -форме происходит гидролиз SiF_6^- -иона в соответствии с уравнением:



Анионит АВ-17 в Cl -форме из 0.05—1.0 М растворов КФК сорбирует не только гекса-, но и аквапентафторосиликат-ионы [37]. Роль катионов гидроксония при образовании $[\text{SiF}_5\text{OH}_2]^-$ сводится не к образованию ассоциированных противоионов типа HSO_4^- [39], а к гидролитическому разрушению двузарядных SiF_6^- -ионов согласно уравнению (4). Оба аниона нейтрализуют заряд одной функциональной группы, что и приводит, в конечном счете, к превышению ПОЕ по КФК и H_2SO_4 соответственно.

При улавливании SiF_4 анионитом ЦМ-А2 в Cl - и OH -форме (в описанных выше условиях и исходном влагосодержании 38.9 и 42.1 % от массы сухого волокна соответственно), а также АВ-17 в Cl -форме (фракция 0.25—0.5 мм, высота слоя 40 мм, исходная влажность 44.2 %, скорость пропускания сухой ГВС 30 см/с, концентрация SiF_4 0.5—4.0 мг/л) сорбируются как гекса-, так и аквапентафторосиликат-ионы. Об этом свидетельствуют полосы колебаний при 747—745 и 730—724, 485—480 и 467—465 см^{-1} (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Волновые числа и отнесения максимумов полос поглощения в ИК-спектрах продуктов взаимодействия SiF_4 с анионитами ЦМ-А2 в Cl- и OH-формах, АВ-17 в Cl-форме

ЦМ-А2		АВ-17	
ν , см^{-1}	Отнесения полос	ν , см^{-1}	Отнесения полос
1520 см^{-1}	Валентные колебания пиридиновых колец		
850 см^{-1}	Внешние деформационные колебания связей С–Н ароматических гетероциклов		
747–745 см^{-1}	$\nu_4(\text{Si-F})$ в SiF_6 -ионе	730–724 см^{-1}	$\nu_4(\text{Si-F})$ в SiF_6 -ионе
		715 см^{-1}	Внеплоскостные деформационные колебания связи С–Н для различных типов замещения бензольного кольца матрицы
483–480 см^{-1}	$\nu_3(\text{Si-F})$ в SiF_6 -ионе	485–480 см^{-1}	$\nu_3(\text{Si-F})$ в SiF_6 -ионе
467–465 см^{-1}	$\nu_3(\text{Si-F})$ в F_5SiO -фрагменте с C_{4v} -симметрией	467–465 см^{-1}	$\nu_3(\text{Si-F})$ в F_5SiO -фрагменте с C_{4v} -симметрией
415 см^{-1}	Внеплоскостные колебания OH-групп и обертонов колебаний водородных связей целлюлозной матрицы		

Очевидно, приведенные данные не отражают в достаточной мере процесс обменного связывания продуктов гидролиза SiF_4 анионитом ЦМ-А2, поскольку не содержат информацию о роли кремневой кислоты. Решить эту задачу с помощью ИК-спектроскопии не удалось (в области 1200–900 см^{-1} наряду с характеристической полосой Si–O-связи проявляются также колебания различных групп и связей целлюлозной матрицы [40]), поэтому для опытов был использован анионит АВ-17 в OH- (исходное влагосодержание 49.7 %) и Cl-форме; сорбцию SiF_4 осуществляли в тех же, что и в случае анионита ЦМ-А2, условиях. Необменно связанные продукты гидролиза SiF_4 удаляли с помощью обезвоженного ацетона, который обладает почти в три раза большей по сравнению с этанолом способностью образовывать водородные связи с кремневой кислотой [41].

Судя по ИК-спектрам образцов анионита АВ-17 в OH- и Cl-форме, сорбиравших SiF_4 , они в отличие от исходных содержат: первые — лишь полосы при 1110 см^{-1} , относящиеся к колебаниям Si–O-связи, поскольку образующаяся вследствие щелочного гидролиза кремнефторид-ионов фторидная форма анионита не идентифицируется; вторые — кроме того, полосы характеристических колебаний гекса- и аквапентафторосиликат-ионов. Очевидно, источником идентифицируемых в обоих случаях силикат-ионов является кремневая кислота: согласно расчетам [42] константы диссоциации сильноосновных смол в OH-фор-

ме более чем достаточны для обменного связывания ионов слабой кремневой кислоты. Этот процесс облегчается тем, что комплексные анионы кремневой кислоты $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$, подобно органическим, обладают высоким обменным потенциалом [43–45].

Представленные в табл. 2 результаты исследования концентрационной зависимости статической активности анионита АВ-17 в Cl-форме иллюстрируют важность разграничения вкладов обменного связывания продуктов гидролиза SiF_4 и необменной сорбции во влаге ионита. Игнорирование этого обстоятельства снижает ценность полученных результатов и может привести (и

Т а б л и ц а 2

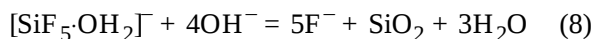
Результаты определения статической активности анионита АВ-17 в Cl-форме и обменного связывания продуктов гидролиза, образующихся при сорбции SiF_4

Концентрация SiF_4 в ГВС, мг/л	Статическая активность анионита, мг/г сухой смолы		Обменное связывание Si	
	SiF_4	Si	Найдено в элюатах, мг/г сухой смолы	Вклад, %
0.5	28.6	7.7	4.6	59.7
2.0	99.3	26.8	9.6	35.8
4.0	133.3	36.0	11.2	31.7

приводит) к некорректным выводам, а также крупным просчетам при разработке систем газоочистки и СИЗОД. Как это произошло, например, с авторами работ [8, 9], которые на основании результатов анализа образцов анионитов, насыщенных HF и SiF₄, пришли к ошибочным выводам по поводу образования в твердой фазе анионита комплексных соединений (R·SiF₅, R·HF₂·SiF₄ и R·HF₂(HF)·SiF₄) и его сорбционной емкости, связанной, в частности, с необменной сорбцией SiF₄.

Судя по приведенным в табл. 2 данным, с увеличением концентрации SiF₄ вклад обменной сорбции уменьшается. (О количестве обменно связанных продуктов гидролиза SiF₄ судили по результатам анализа элюатов. В качестве элюента использовали 0.5 М водный раствор Na₂SO₄). Скорее всего, это происходит из-за экранирования поверхности зерен анионита с жесткой пространственной сетчатой структурой гидратированным гелем кремниевой кислоты, образующимся в соответствии с уравнением гидролиза SiF₄ (3) (осаждение геля SiO₂ на поверхности зерен смолы в процессе опыта можно наблюдать визуально) и препятствующим диффузии ионов SiF₆²⁻ и [SiF₅·OH₂]⁻, так что при концентрации SiF₄ 4 мг/л полная обменная емкость (ПОЕ) анионита АВ-17 реализуется лишь на 24.5 %.

При сорбции SiF₄ сильноосновным анионитом АВ-17 в ОН-форме продукты его гидролиза вначале, как и в случае Cl-формы, беспрепятственно вступают во взаимодействие с ОН-ионами, однако при этом в результате гидролиза SiF₄ и последующего щелочного гидролиза гекса- и аквапентафторосиликат-ионов в соответствии с уравнениями (7) и (8):



образуется в 2.5 раза больше геля SiO₂, чем в случае Cl-формы, который, непрерывно накапливаясь на поверхности зерен анионита, довольно быстро блокирует ионогенные центры. Вследствие этого скорость сорбции SiF₄ с определенного момента лимитируется процессами массопереноса в пленке SiO₂.

Интересно отметить, что образующийся при сорбции 100 %-го SiF₄ высококонцентрированный (~46 %) раствор КФК, насыщенный SiO₂ (φ = 4.95 [23]), содержит, судя по интенсивности полос колебаний при 640 и 464—462 см⁻¹, а также 732—724 и 485—475 см⁻¹ [37], преимущественно SiF₅·OH₂-ионы, а не только SiF₆-ионы, как считали авторы работы [19].

В свете полученных нами результатов в кри-

тической переоценке нуждаются рассуждения авторов работ [46, 47] о превышении ПОЕ анионита АВ-17 по SiF₆-ионам за счет физической сорбции SiF₄ гелем SiO₂. Особенно, когда они касаются анионита в ОН-форме, так как в процессе сорбции образуются силикатная и F-форма анионита; независимо от ионной формы анионитов образование геля SiO₂ препятствует диффузии ионов в глубь зерен ионита и реализации их ПОЕ.

Не выдерживают критики и данные авторов [48] о том, что образование геля SiO₂ не снижает эффективности использования анионитов при извлечении SiF₄ из влажных ГВС: в данном случае анионит выполняет скорее роль носителя SiO₂ и довольно большое количество сорбированной КФК (20.2 мг-экв/г сухой смолы [19]) не имеет отношения к ПОЕ анионита. Это, по нашему мнению, результат взаимодействия, во-первых, SiF₄ с влагой геля SiO₂, во-вторых, КФК — продукта гидролиза SiF₄ с другим продуктом этого гидролиза — SiO₂, сопровождающегося образованием более концентрированного раствора КФК, насыщенного SiO₂, где преимущественно содержатся SiF₅OH₂-ионы.

При взаимодействии SiF₄ с влажным анионитом ЦМ-А2, имеющим легкопроницаемую рыхлую сетчато-нитевидную микрофизическую структуру и высокоразвитую поверхность фазового контакта (25—30 м²/г — на порядок большую, чем у АВ-17 [49]), высшая полимерная форма — γ-кремневая кислота или гидратированный гель SiO₂ не образуется, скорее всего, потому, что молекулы растворенной SiO₂ (по классификации [50, 51] — моно- и димеры α-кремневой кислоты) и, возможно, олигомеры β-кремневой кислоты равномерно распределяются в фазе анионита, не создавая препятствий для относительно свободного массопереноса продуктов гидролиза SiF₄ к ионогенным центрам сорбента и последующего их вытеснения в глубь волокон вследствие сравнительно небольшого количества сильноосновных групп (0.82 мг-экв/г). Этот процесс напоминает ионный обмен при пропускании водного раствора (NH₄)₂SiF₆ через слой зерен анионита АВ-17 в ОН-форме [38], но отличается тем, что вытесненные продукты взаимодействия не покидают фазу ионита. В результате ПОЕ анионита ЦМ-А2 (1.92 против 3.69 мг-экв/г у АВ-17) реализуется на 68.5 %. Большая скорость процесса массопереноса при этом обусловлена как более развитой поверхностью фазового контакта, так и доступностью ионогенных центров, расположенных, как видно на рис. 3, в поверхностном слое волокон ЦМ-А2 [52].

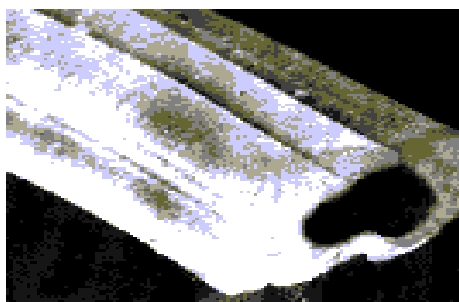


Рис. 3. Срез волокна ЦМ-А1 после удаления целлюлозной составляющей ($\times 3000$) [52].

С последним связан весьма значимый с практической точки зрения эффект "восстановления" реакционной активности волокнистых анионитов (в течение 6—8 ч, в пределах нереализованной емкости); возможность увеличения примерно на 30 % времени защитного действия ПГЭ из ИВМ и уменьшения за счет этого расходов предприятий на защиту органов дыхания персонала.

РЕЗЮМЕ. Встановлено взаємозв'язок ефективності сорбції SiF_4 та природи зв'язку води з аніонітами. Показано, що критичному вмісту йоніту відповідає такий його стан, коли починається формування полішарів молекул води, енергія зв'язку яких з йонітом сумірна з енергією конденсації парів води; ефективна сорбція газів, зокрема, SiF_4 можлива, коли аніоніт вміщує "вільну" воду. Кремнієва кислота в залежності від фізичної форми йоніта або розподіляється рівномірно в його фазі, або полімеризується на поверхні до стану геля, перешкоджаючи вільному масопереносу продуктів гідролізу SiF_4 до йоногенних центрів. Склад утворених при сорбції SiF_4 продуктів взаємодії та поглинальна ємність аніонітів залежать від їх фізико-хімічних властивостей та фізичної форми.

SUMMARY. The relationship between the efficiency of SiF_4 sorption and a nature of the water bonding with anionites has been found. As is shown, a "critical moisture content" of an ionite correlates with such a condition when water molecules begin to form polylayers and the bonding energy of the polylayers is comparable with the energy of water vapor condensation, i.e. the efficient sorption of gases, and, particularly SiF_4 , is possible when the anionite contains "free" water. Depending on the physical form of a certain ionite, silicic acid can either distribute uniformly within the ionite phase or polymerize on the ionite surface forming a gel that hinders in the free mass transfer of hydrolysis products to ionogenic sites. The composition of products produced as a result of the SiF_4 sorption as well as the sorptive capacity of the anionites depends on both their physicochemical properties and their physical form.

1. Гельферих Ф. Иониты. -М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
2. Вулих А.И., Аловяйников А.А., Никандров Г.А. // Ионный обмен. -М.: Наука, 1981. -С. 214—229.
3. Эннан А.А. // Тр. Междунар. научн.-практ. конф. "Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве" (11—13 сент. 2002 г., Одесса). -Одесса: Астропринт, 2002. -С. 10—37.
4. ГОСТ 12.1.005-88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. Введ. 01.01.89.
5. Turkolmez S. // Wasser, Luft und Betrieb. -1965. -9, № 11. -S. 737—743.
6. Шрамбан Б.И., Архипова Л.Н., Ксензенко В.И. и др. // Минеральные удобрения и серная кислота (Тр. НИУИФ). -Москва, 1971. -Вып. 220. -С. 42—55.
7. Ксензенко В.И., Закгейм А.Ю., Галущенко Г.М. // Тр. МИТХТ им. М.В. Ломоносова. -Москва, 1969. -С. 75—78.
8. Шрамбан Б.И., Афонина Н.Д., Павлухина Л.Д. // Журн. физ. химии. -1975. -49, № 3. -С. 713—717.
9. Павлухина Л.Д. Дисс. ... канд. техн. наук (05.17.01). -Москва, 1977.
10. Эннан А.А. Дисс. ... докт. хим. наук. (11.00.11) -Одесса, 1975.
11. Clark H.C., Dixon K.R. // Chem. Commun. -1967. -14, № 9. -P. 717.
12. Kleboth K. // Monatsh. Chem. -1970. -101, № 2. -S. 357—361.
13. Вулих А.И., Загорская М.К., Ксензенко В.И. // Докл. АН СССР. -1967. -175, № 5. -С. 1059—1061.
14. Крылов В.Н., Комаров Е.В., Пушленков М.Ф. // Радиохимия. -1971. -13, № 3. -С. 430—434.
15. Судакова Т.Н., Краснощеков В.В., Фролов Ю.Г. // Журн. неорганич. химии. -1978. -23, № 8. -С. 2092—2095.
16. Крылов В.Н., Комаров Е.В. // Там же. -1971. -16, № 6. -С. 1565—1568.
17. Ostwald W. // J. Prakt. Chem. -1885. -32, № 6—9. -S. 300—375.
18. Spohr J. // Ibid. -1885. -32, № 1—3. -S. 32—55.
19. Кац Б.М., Дзержко Е.К., Эннан А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1975. -18, № 9. -С. 1494—1496.
20. Эннан А.А., Байденко В.И., Борисенко Т.С. // Ред. журн. физ. химии. -Одесса, 1977. -Деп. в ВИНТИ 19.04.77, № 1507—77.
21. Байденко В.И., Эннан А.А., Чеботарев А.Н., Чивирева Н.А. // Там же. -Одесса, 1977. -Деп. в ВИНТИ 19.04.77, № 1513—77.
22. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. -М.: Госхимиздат, 1956.
23. Буслаев Ю.А., Николаев Н.С., Густякова М.П. // Изв. Сиб. отд. АН СССР. -1960. -№ 10. -С. 57—63.
24. Байденко В.И., Эннан А.А. // Одесса, 1978. -Деп. в отд. НИИТЭХИМ (Черкаassy) 08.06.78, № 1950—78.
25. Плехотник В.Н. // Журн. физ. химии. -1974. -48, № 11. -С. 2809—2812.
26. Буслаев Ю.А., Петросянец С.П. // Координац. химия. -1979. -5, № 2. -С. 163—170.
27. Роговин З.А. Химические превращения и модификация целлюлозы. -М.: Химия, 1967.

28. Некряч Е.Ф., Атаманенко И.Д., Байденко В.И., Эннан А.А. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1975. -№ 8. -С. 723—726.
29. Некряч Е.Ф., Самченко З.А., Байденко В.И., Эннан А.А. // Там же. -1975. -№ 7. -С. 626—629.
30. Байденко В.И., Эннан А.А. // Журн. прикл. химии. -1988. -**61**, № 3. -С. 536—540.
31. Думанский А.В., Некряч Е.Ф. // Коллоидн. журн. -1955. -**17**, № 2. -С. 168—171.
32. Байденко В.И., Эннан А.А., Захаренко Ю.С. // Вестн. Одесского нац. ун-та. -2003. -**8**, № 7—8. -С. 24—39.
33. Ермоленко И.Н., Люблинер И.П. // Журн. прикл. химии. -1972. -**45**, № 4. -С. 748—751.
34. А.с. 786088 СССР, М. кл.З А62В 7/10 / А.А. Эннан, В.И. Байденко, О.А. Ковалев и др. -Опубл. 07.12.80; Бюл. № 45.
35. Эннан А.А., Байденко В.И., Большаков Д.А. // Экологии и ресурсосбережение. -1995. -№ 4. -С. 65—70.
36. Загорская М.К., Вулик А.И., Ксензенко В.И. // Пылеулавливание и очистка газов в цветной металлургии. -М.: Металлургия. -1970. -№ 31. -С. 133—142.
37. Байденко В.И. Дисс. ... канд. хим. наук (02.00.04). -Одесса, 1984.
38. Байденко В.И., Эннан А.А. // Журн. прикл. химии. -1987. -**60**, № 1. -С. 57—61.
39. Мелешко В.П., Шамрицкая И.П., Полухина Н.А. // Журн. физ. химии. -1970. -**44**, № 7. -С. 1748—1751.
40. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных. -Минск: Наука и техника, 1964.
41. Морачевский Ю.В. // Докл. АН СССР. -1958. -**122**, № 4. -С. 612—613.
42. Calise V.J., Lane M. // Ind. Eng. Chem. -1949. -**41**, № 11. -Р. 2554—2563.
43. Schwartz R., Meller W.D. // Z. anorg. allgem. Chem. -1958. -**296**, № 1—2. -S. 274—279.
44. Мицюк Б.М. Взаимодействие кремнезема с водой в гидротермальных условиях. - Киев: Наук. думка, 1974.
45. Осборн Г. Синтетические ионообменники. -М.: Мир, 1964.
46. Кац Б.М., Дзержко Е.К. и Эннан А.А. // Журн. прикл. химии. -1976. -**49**, № 8. -С. 1737—1739.
47. Кац Б.М., Дзержко Е.К., Кононенко А.Ф. и др. // Пром. и сан. очистка газов. -1976. -№ 3. -С. 20—22.
48. Кац Б.М., Малиновский Е.К. // Журн. прикл. химии. -1979. -**52**, № 1. -С. 135—138.
49. Куриленко О.Д., Эннан А.А., Некряч Е.Ф., Байденко В.И. // Вестн. АН УССР. -1975. -№ 7. -С. 37—45.
50. Егорова Е.Н. Методы выделения кремневой кислоты и аналитического определения кремнезема. - М.;Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
51. Айлер Р. Химия кремнезема. - М.: Мир, 1982. -Ч. 1.
52. Эннан А.А., Асаулова Т.А. // Тр. Междунар. научн.-практ. конф. "Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве" (11—13 сентября 2002 г., Одесса). -Одесса: Астропринт, 2002. -С. 286—295.

Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища та людини Міністерства освіти та науки України і НАН України, Одеса

Поступила 27.06.2006

УДК 549.211

Л.С. Семко, П.П. Горбик, Л.П. Сторожук, Л.С. Дзюбенко, І.В. Дубровін, О.І. Оранська, С.Л. Рево СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В НАНОКРИСТАЛІЧНОМУ МАГНЕТИТІ

Досліджено процеси перетворення в структурі нанокристалічного магнетиту при нагріванні в інтервалі температур 20—1000 °С і визначено магнітні характеристики одержаних порошків. За допомогою методів ДТА, термогравіметрії, рентгенофазового аналізу показано, що нагрівання недиспергованого і додатково диспергованого магнетиту при $T \geq 400$ °С приводить до суттєвих змін в його структурі (руйнування кристалічної ґратки, окиснення) і перетворення в α -Fe₂O₃. Обробка магнетиту в ультразвуковому диспергаторі протягом 10 хв не впливає на вигляд дифрактограм, проте приводить до деякої зміни високотемпературних перетворень у магнетиті та зниженню його магнітних характеристик.

Сучасне досягнення нанотехнологій відкриває реальні можливості для створення унікальних магнітних матеріалів на основі нанорозмірних і нанокристалічних частинок металів та їх оксидів [1, 2]. Перспективним матеріалом для одержання виробів для мікроелектроніки, спінтроніки, лазерної техніки, медицини є нанокристалічний маг-

нетит [1—3]. Відомо [4—10] застосування останнього та його модифікованих форм для створення сучасних магнітокерованих лікарських препаратів.

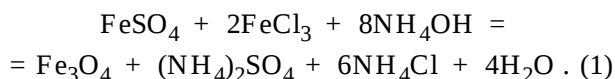
Раніше [6, 7] нами було одержано магнетит з нанорозмірними частинками (20—50 нм) та досліджено його властивості. Негативним фактором в процесі синтезу магнетиту є агрегація його час-

© Л.С. Семко, П.П. Горбик, Л.П. Сторожук, Л.С. Дзюбенко, І.В. Дубровін, О.І. Оранська, С.Л. Рево, 2007

тинок [8—10]. Тому для подальшого його використання і створення нанокompозитів на основі магнетиту, модифікованого полімерами або оксидами металів, для руйнування агрегатів порошок магнетиту бажано піддавати диспергуванню в ультразвуковому обладнанні. Окрім того, як магнетит, так і нанокompозити на його основі в процесі синтезу та експлуатації піддають нагріванню. Вищезгадані фактори нагрівання та диспергування можуть вплинути на структуру, магнітні властивості, термостабільність та інші характеристики магнетиту та нанокompозитів на його основі [8—10]. Проте вплив температури та диспергування на процеси перетворення в структурі нанокристалічного магнетиту вивчено недостатньо. Немає також єдиної думки щодо механізмів перетворень магнетиту в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при нагріванні.

Мета даної роботи — дослідити процеси перетворення при нагріванні в структурі порошоків нанокристалічного недиспергованого та додатково диспергованого магнетиту та визначити їх магнітні характеристики.

Для здійснення поставленої мети було одержано зразки нанокристалічного магнетиту двох типів: вихідний магнетит без додаткового диспергування (варіант 1) і магнетит, додатково оброблений в ультразвуковому диспергаторі УЗДН-2 (варіант 2). Вихідний магнетит одержували, використовуючи реакцію співосадження розчинів солей дво- і тривалентного заліза (FeSO_4 та FeCl_3) в лужному середовищі за рівнянням:



Використовували 50 %-ві розчини заліза при співвідношенні тривалентного заліза до двовалентного 2:1 за умови надлишку двовалентного заліза. Суміш солей заліза додавали до 25 %-го водного розчину аміаку, ретельно перемішуючи протягом 15 хв при температурі 35—40 °С та рН 9—10. У результаті отримували золь магнетиту, який осаджували в магнітному полі. Осад магнетиту багаторазово промивали дистильованою водою і очищували в магнітному полі від побічних продуктів синтезу. Для одержання зразків варіанту 1 порошок магнетиту висушували в сушильній шафі за температури 80 °С протягом 6 год до постійної маси.

Для визначення впливу температури на структуру магнетиту його порошок піддавали нагріванню в печі на повітрі відповідно до температур 390, 400, 450, 470 °С і витримували за цих температур протягом 2 год.

Для одержання зразків варіанту 2 спочатку проводили синтез вихідного нанокристалічного магнетиту, його промивання і очистку в магнітному полі, аналогічно, як для зразків варіанту 1. Проте перед сушкою диспергували одержаний магнетит в ультразвуковому диспергаторі УЗДН-2 протягом 10 хв у водному середовищі за частоти 22 кГц. У результаті диспергування утворився гель магнетиту, який сушили аналогічно зразкам варіанту 1. Одержаний порошок магнетиту поступово нагрівали зі швидкістю 2 °С на хвилину в атмосфері аргону (або на повітрі) до температур 390, 400, 450, 500 °С, витримували за цих температур 2 год, а потім охолоджували до кімнатної температури.

Для вивчення процесів перетворень у нанокристалічному магнетиті при нагріванні застосовували метод диференційного термічного аналізу (ДТА) та диференціального термогравіметричного аналізу (ДТГА). Криві ДТА, втрати маси ТГ та швидкості втрати маси ДТГ реєстрували на дериватографі Q-1500D фірми МОМ (Будапешт) в інтервалі температур 20—1000 °С при швидкості нагрівання 10 град/хв. Як еталон використовували Al_2O_3 . Проба досліджуваних зразків складала 150 мг. Для характеристики процесів, що відбуваються при термографічних дослідженнях, вводили наступні позначення: m_1 та m_2 — значення початкової маси та за певної температури відповідно, $\Delta m = m_1 - m_2$, $\Delta m/m_1$ — відносне значення втрати маси зразка, %.

Морфологію порошоків магнетиту і їх розмірів досліджували, застосовуючи растрову електронну мікроскопію. Для вивчення структури магнетиту використовували рентгеноструктурний аналіз. Дифрактограми зразків реєстрували на дифрактометрі ДРОН-УМ1 з геометрією зйомки по Бреггу—Брентано у випроміненні MoK_α -лінії аноду і Zr-фільтром у відбитих променях, як описано в роботі [6]. При цьому вводили такі позначення: I — інтенсивність, с^{-1} ; 2θ — значення кута відбитого променя (у кутових градусах). Середній розмір кристалітів магнетиту визначали по уширенню ліній (311).

Для вивчення магнітних властивостей порошоків магнетиту використовували вібраційний магнітометр (частота коливання мембрани 70 Гц). Дослідження проведено в сталих магнітних полях з напруженістю до 150 кА/м. На основі експериментальних результатів будували циклічні залежності значень питомої намагніченості (σ_i) від напруженості магнітного поля (петлі гістерезису). Використовуючи ці залежності, визначали нас-

тупні магнітні характеристики порошків магнетиту та нанокомпозитів — значення граничної питомої намагніченості при насиченні (σ_s), залишкової питомої намагніченості (σ_r) та коерцитивної сили (H_c).

Одержані порошки нанокристалічного недиспергованого та диспергованого магнетиту мають наступні характеристики: питома поверхня 99—100 м²/г, середній розмір кристалітів 30—50 нм.

Дані, одержані методами електронної мікроскопії, ДТА, термогравіметричного і рентгенофазового аналізу, результати магнітних випробовувань наведені на рис. 1—3.

Дані ДТА і ДТГ свідчать, що в магнетиті при нагріванні на повітрі відбувається ряд ендотермічних процесів, що відповідають певним перетворенням. Так, в області температур 80—230 °С на кривій ДТА спостерігається ендотермічний ефект з мінімумом за температури 120 °С (для зразка попередньо диспергованого магнетиту варіанту 2) та 130 °С (для недиспергованого магнетиту варіанту 1). Відповідно, на кривих ДТГ також спостерігаються мінімуми при $T = 115$ °С (варіант 2) і 120 °С (варіант 1). Відносно значення втрати маси від загальної втрати маси $\Delta m/m$ в інтервалі температур 20—230 °С для зразка недиспергованого магнетиту складає 3 %, для зразка диспергованого магнетиту — 4 % і здійснюється за рахунок фізично сорбованої води.

При подальшому підвищенні температур для недиспергованого магнетиту на кривих ДТА і ДТГ спостерігаються мінімуми при 278 °С, що відповідають видаленню зв'язаної води. На відміну від недиспергованого магнетиту для диспергованого вигляд кривих ДТА і ДТГ в межах температур 210—400 °С дещо відрізняється. Так, для диспергованого магнетиту за підвищення температури ($T > 230$ °С) на кривій ДТА спостерігається спочатку ділянка, паралельна термографічній осі, а потім відбувається зростання на гілці кривої в області температур 280—400 °С. Відповідно, на кривій ДТГ спостерігається мінімум при температурі 280 °С. У зв'язку з накладанням екзотермічного процесу окиснення на ендотермічний мінімум в області $T = 280$ °С на кривій ДТА для зразка диспергованого магнетиту ендотермічний мінімум відсутній, але на кривій ДТГ мінімум спостерігається, що пов'язано з можливим процесом втрати маси за рахунок дегідроксилювання поверхні магнетиту. Вважаємо, що такий вигляд кривих ДТА і ДТГ в межах температур 280—400 °С пов'язаний з протіканням одночасно двох процесів — змиканням гідроксильних

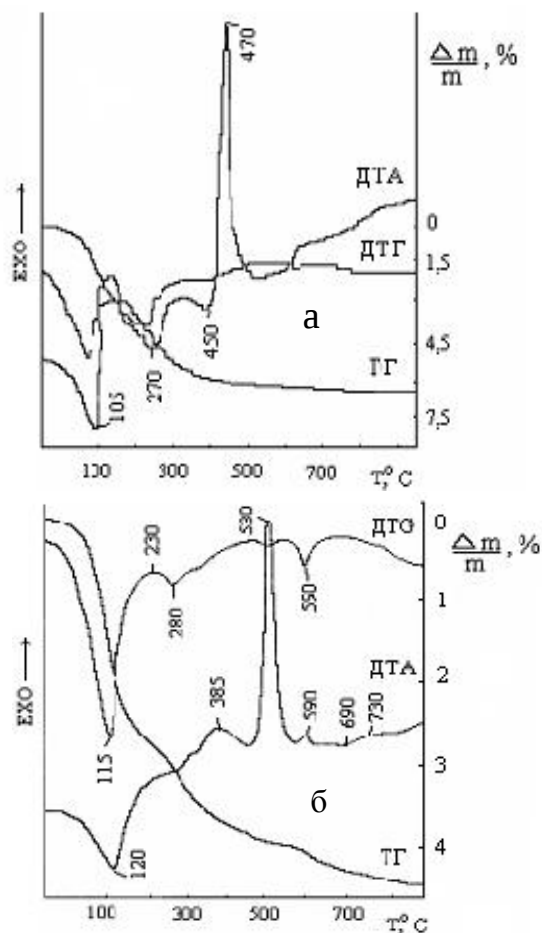
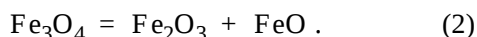


Рис. 1. Криві ДТА та термогравіметрії магнетитів вихідного (а) та підданого диспергуванню в ультразвуковому диспергаторі (б).

груп на поверхні магнетиту і початком окиснення його поверхні. Це узгоджується з літературними даними [12, 13] щодо дегідроксилювання поверхні оксидів та з даними робіт [6, 7]. Згідно з [12] за умови нагрівання оксидів вище температури 170 °С імовірна взаємодія поверхневих гідроксильних груп оксидів з виділенням води. Виходячи з даних повного диференційного термічного аналізу (рис. 1), процес дегідроксилювання вірогідний при $T > 230$ °С і максимальна швидкість цього процесу досягається при 278 °С для недиспергованого магнетиту і при 285 °С для диспергованого.

При подальшому підвищенні температури на кривих ДТА для зразків порошків як недиспергованого, так і диспергованого магнетиту в інтервалі температур 400—550 °С спостерігається ендотермічний ефект з мінімумом при 450 °С. На цей процес при $T > 450$ °С накладається екзотермічний процес з відповідним максимумом для

недиспергованого магнетиту при 480 °С і для диспергованого — при 530 °С. Зроблено припущення, що наявність вищезгаданих ендотермічних ефектів на кривих ДТА відповідних зразків пов'язана з руйнуванням кристалічної ґратки магнетиту, а екзотермічних — з окисненням FeO до $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Розкладу магнетиту відповідає реакція:



Для визначення механізму перетворень магнетиту та його окиснення поряд з дериватографічними дослідженнями аналогічні зразки нагрівали в атмосфері аргону до 390, 400, 450, 470 °С (в інтервалі температур ендотермічного мінімуму). Додатково проводили рентгенофазний аналіз одержаних зразків (рис. 2) та визначали їх магнітні характеристики. Проведено аналіз одержаних результатів. Для цього співставляли дифрактограми зразків порошків вихідного магнетиту без попереднього диспергування та без термообробки (рис. 2, крива 1), зразків як недиспергованого, так і диспергованого магнетиту, нагрітих в атмосфері аргону до 390, 400, 450, 470 °С і витриманих при цій температурі 2 год (рис. 2, криві 2—4).

Порівняльний аналіз свідчить, що дифрактограми порошків як недиспергованого, так і диспергованого магнетиту, температура термообробки яких не перевищує 390 °С, ідентичні. На дифрактограмі магнетиту (рис. 2, крива 1) спостерігаються піки за $2\theta = 13.75, 16.1, 19.45, 23.85,$

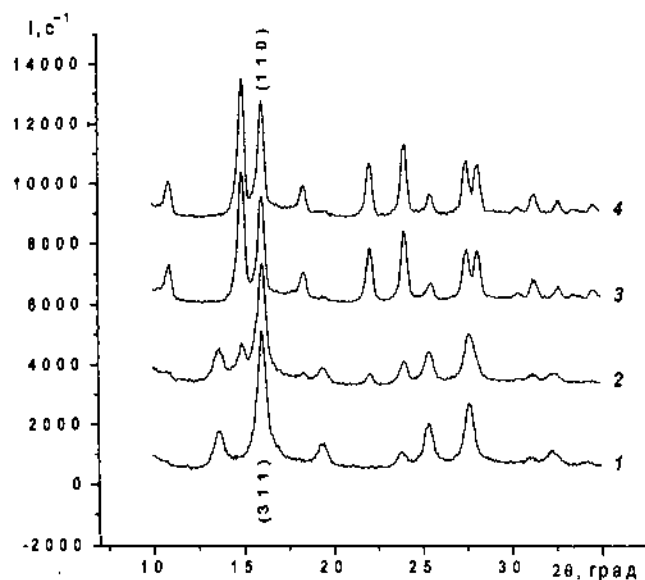


Рис. 2. Дифрактограми зразків вихідного магнетиту, підданого ультразвуковій обробці (1–3) та витриманих при 20 (1), 400 (2) і 450 °С (3) і магнетиту без попередньої ультразвукової обробки, нагрітого до 470 °С (4).

25.4, 27.75, 31.1, 32.4 кутових градусів з міжплощинними відстанями 2.98, 2.53, 2.09, 1.71, 1.61, 1.48, 1.32, 1.27 Å, що відповідають кристалічній фазі магнетиту Fe_3O_4 (JCPDS № 19-629) з кубічною структурою типу шпінелі. На дифрактограмах магнетиту, нагрітого до 400 °С (рис. 2, крива 2) інтенсивність піків магнетиту зменшується. Крім того, на дифрактограмі з'являються піки при $2\theta = 10.8, 15.05, 18.4, 22.1, 24.05$ кутових градусів з міжплощинними відстанями 3.76, 2.70, 2.21, 1.84, 1.70 Å, що відносяться до фази гематиту, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS № 33-664) з гексагональною сингонією. Дифрактограми зразків магнетиту, нагрітого до 450 (3) і 470 °С (4) з попередньою обробкою ультразвуком та без неї, відповідно, мають однаковий вигляд. Всі піки, а саме при $2\theta = 14.95, 16.1, 18.45, 22.1, 24.05, 25.6, 27.55, 28.15, 30.45, 31.25, 32.7, 33.55, 34.6$ кутових градусів з міжплощинними відстанями 3.71, 2.72, 2.53, 2.21, 1.84, 1.70, 1.60, 1.48, 1.45, 1.34, 1.31, 1.25, 1.22, 1.19 Å відносяться до фази гематиту, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS № 33-664).

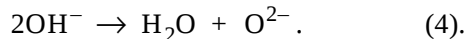
Окрім вищенаведеного, оцінено розміри нанокристалітів порошків магнетиту варіантів 1 і 2, які виявились однаковими і складали 30–50 нм, проте середні розміри дисперсного порошку попередньо диспергованого магнетиту зменшились від 0.5 до 0.2 мкм. Отже, диспергування магнетиту в ультразвуковому диспергаторі не впливає на вигляд термограм і розмір кристалітів та зменшує середній розмір порошків.

Незначні залишкові магнітні властивості зразків магнетиту, нагрітого до температури 400 та 470 °С, можуть бути пов'язані з присутністю малих кількостей магнетиту чи γ -оксиду заліза (Fe_2O_3), оскільки їх основний пік (311) співпадає з піком (110) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а їх малоінтенсивні піки на дифрактограмах не спостерігаються. Отже, за допомогою рентгенофазового аналізу (рис. 2) і випробування зразків у магнітному полі встановлено, що при температурах, вищих за 400 °С, при нагріванні як на повітрі, так і в атмосфері аргону в складі порошку магнетиту з'являється фракція слабого феромагнетика $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 2, крива 1). При температурах вищих за 470 °С магнетит значно втрачає магнітні властивості. Оскільки розклад магнетиту спостерігається як на повітрі, так і в атмосфері аргону, то, імовірно, цей процес відбувається за рахунок атомарного кисню самої ґратки магнетиту без допомоги кисню повітря.

Найбільш вірогідно, що процеси змикання гідроксильних груп приводять до утворення йонів кисню на поверхні частинок магнетиту.

У роботі [12] наведено моделі дегідроксилу-

вання поверхні оксидів з видаленням води за реакцією:



Проте, на думку авторів [14], внаслідок утворення йонів кисню на поверхні оксидів відбувається об'ємний процес — дифузія від'ємних йонів кисню в глибинні шари ґратки і дифузія до поверхні катіонів ґратки. Можна припустити, що в результаті цих процесів і утворення дефектів відбувається руйнування кристалічної ґратки магнетиту.

Слід підкреслити, що екзотермічний ефект, який спостерігається на кривій ДТА з максимумом при 480 (варіант 1) та 530 °С (варіант 2), ми віднесли до процесу окиснення FeO, що утворився після розкладу магнетиту.

Отже, з одержаних даних ДТА та ДТГА випливає, що основні процеси окиснення FeO закінчуються при $T \leq 600$ °С. Слід зазначити, що екзотермічний пік для недиспергованого магнетиту проявляється при 480 °С, тобто за нижчих температур, ніж для диспергованого (530 °С). Найбільш вірогідно, це пов'язано з менш рівноважним станом останнього [13].

Проте за температур більше 600 °С практично весь магнетит переходить в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Про перетворення магнетиту на $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ свідчать дані рентгенофазного аналізу. Окрім того, в області температур 680—710 °С на кривих ДТА чітко проявляється перехід другого роду. Цей перехід ми

інтерпретували як точку Нееля — температуру антиферомагнітного розпорядкування в частинках $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, він проявляється в зламі кривої ДТА в області переходу і зміщенні термографічної осі відносно осі координат. За літературними даними [15] точка Нееля $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ знаходиться в межах 687 °С, що узгоджується з одержаними експериментальними результатами.

Що стосується точки Кюрі магнетиту (температури, вище якої Fe_3O_4 втрачає феромагнітні властивості), то на термограмі вона чітко не проявляється. Згідно з літературними даними [15] для магнетиту точка Кюрі знаходиться в області температур 550—600 °С. Проте перехід, по меншій мірі, більшої частини нанокристалічного магнетиту в слабкий феромагнетик $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на повітрі і в атмосфері аргону відбувається при більш низьких температурах, ніж точка Кюрі.

Таким чином, область експлуатації порошка розглянутого нанокристалічного магнетиту без ультразвукової обробки і магнетиту, який піддавали ультразвуковому диспергуванню, без втрати магнітних властивостей не може перевищувати 400 °С.

До інформативних методів по визначенню впливу диспергування на властивості магнетиту належить визначення його магнітних характеристик. З рис. 3 бачимо, що для зразків нанокристалічного магнетиту характерні вузькі петлі гістерезису. Це свідчить про малі втрати енергії при

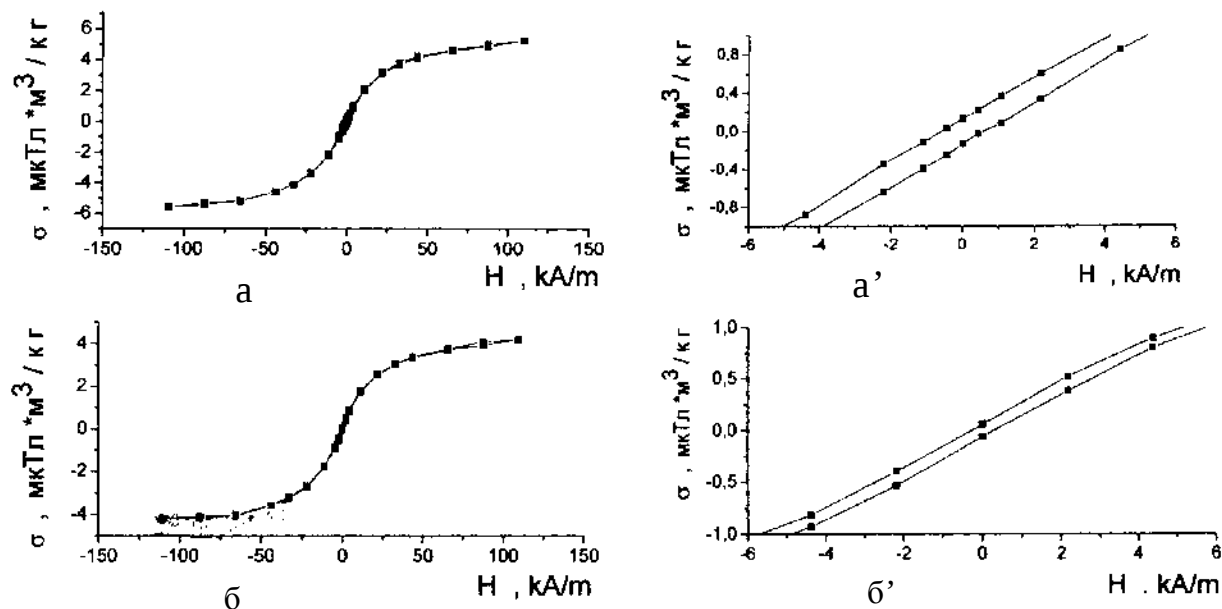


Рис. 3. Залежність питомої намагніченості σ від напруженості магнітного поля (петлі гістерезису) для зразка нанокристалічного магнетиту (а) та диспергованого магнетиту (б). а', б' — фрагменти відповідних рисунків а і б для визначення значень коерцитивної сили H_c та залишкової намагніченості σ_r .

переманічуванні зразків. Зразки порошку вихідного магнетиту без попереднього диспергування (рис. 3, а) мають граничну питому намагніченість насичення $\sigma_s = 5.58$ мкТл·м³/кг, дуже низькі значення коерцитивної сили $H_c = 0.58$ кА/м та залишкової намагніченості $\sigma_r = 0.13$ мкТл·м³/кг. Додаткове подрібнення магнетиту в ультразвуковому диспергаторі протягом 10 хв приводить до невеликого зниження його магнітних характеристик: $\sigma_s = 4.69$ мкТл·м³/кг, $H_c = 0.21$ кА/м, $\sigma_r = 0.05$ мкТл·м³/кг (рис. 3, б). Проте таке зниження можна вважати неістотним. Тому попереднє диспергування магнетиту протягом невеликого часу в процесі одержання різного роду нанокompatитів суттєво не змінить його магнітні характеристики.

Таким чином, показано, що нагрівання і витримка нанокристалічного магнетиту при $T \geq 400$ °С приводить до суттєвих змін в його структурі (руйнуванню кристалічної ґратки, окисненню) і перетворення в слабкий феромагнетик $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а також до втрати його магнітних властивостей. Диспергування магнетиту в ультразвуковому обладнанні не впливає на розмір нанокристалітів його порошоків, а лише на розмір агрегатів частинок, проте приводить до деякої зміни перетворень у магнетиті (відсутності ендотермічного мінімуму на кривій ДТА при 278 °С, підвищення температури екзотермічного максимуму, що відповідає окисненню, на 50 °С) та невеликого зниження його магнітних характеристик.

РЕЗЮМЕ. Исследованы процессы превращения в структуре нанокристаллического магнетита при нагревании в интервале температур 20—1000 °С и определены магнитные характеристики полученных порошков. С помощью методов ДТА, термогравиметрии, рентгенофазового анализа показано, что нагревание недиспергированного и дополнительно диспергированного магнетита при температурах $T \geq 400$ °С приводит к существенным изменениям в его структуре (разрушению кристаллической решетки, окислению) и превращению в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Обработка магнетита в ультразвуковом диспергаторе на протяжении 10 мин не влияет на вид дифрактограмм, но вызывает некоторые изменения высокотемпературных превращений в магнетите и понижение его магнитных характеристик.

SUMMARY. We studied transformation processes of structure of nanocrystal magnetite upon heating in the temperature interval 20—1000 °С and identified magnetic characteristic of the obtained powders. By the DTA, ther-

mogravimetry, X-ray phase analysis methods, it was shown that heating of non-desintegrated and additionally desintegrated magnetite at temperatures $T \geq 400$ °С leads to substantial changes in its structure (destruction of the crystal lattice, oxidation) and transformation to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Treatment of the magnetite in ultrasonic bath during 10 minutes does not influences the shape of diffractograms but causes some changes in high-temperature transformations of the magnetite and a decrease of its magnetic characteristics.

1. *Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направлений исследований* / Под. ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса: Пер. с англ. -М.: Мир, 2002.
2. *Помогайло А.Д., Розенберг С.С., Уфленд И.К.* Наночастицы металлов в полимерах. -М.: Химия, 2000.
3. *Рымарчук В.И., Маленков А.Г., Радкевич Л.А., Сабодаш В.М.* Физические основы применения ферромагнетиков, введенных в организм // Биофизика. -1990. -35, вып.1. -С. 145—154.
4. *Оборотова Н.А.* // Антибиотики и химиотерапия. -1991. -36, № 10. -С. 47—50.
5. *Gruttner C., Teller J., Sehutt W., Westphal F. et al.* Preparation and characterization of magnetic nanospheres for in vivo application. Scientific and Chemical Applications of Magnetic Carriers / Ed. Hafeli et al. -New York: Plenum Press, 1999. -P. 53—67.
6. *Петрановська А.Л., Федоренко О.М., Горбик П.П. та ін.* // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. -2005. -3, вип. 3. -С. 812—823.
7. *Петрановська А.Л., Федоренко О.М., Горбик П.П. та ін.* // Тез. доп. міжнарод. конф. NANSYS-2004 (Київ, жовтень 12—14, 2004). -Київ: Академперіодика, 2004. -С. 15.
8. *Семко Л.С., Горбик П.П., Сторожук Л.П. и др.* // Тез. докл. международ. конф. "Современное материаловедение: достижения и проблемы". -MMS-2005. -Киев, Украина. -Сентябрь, 2005. -Том II. -С. 693, 694.
9. *Semko L.S., Gorbik P.P., Storozhuk L.P. et al.* // Abstr. of Int. Conf. "Functional Materials". -ICFM-2005. -Ukraine, Crimea, Partenit, 2005. -P. 273 (DR-9/4).
10. *Semko L.S., Gorbik P.P., Storozhuk L.P. et al.* // NATO advanced research workshop "Pure and applied surface chemistry and nanomaterials for human life and environmental protection". -Int. conf. "Nanomaterials in chemistry, biology and medicine". -Book of abstr. -Kyiv, Ukraine. -September 14—17, 2005. -P. 120.
11. *Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В.* // Завод. лаборатория. -1994. -60, № 1. -С. 28.
12. *Литтл Л.* Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Пер. с англ. -М.: Мир, 1969.
13. *Берг Л.Г.* Введение в термографию. -М.: Наука, 1969.
14. *Крылов О.В., Киселев В.Ф.* Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. -М.: Химия, 1981.
15. *Таблицы физических величин: Справочник* / Под. ред. акад. И.К. Кикоина. -М.: Атомиздат, 1976.

В.К. Бухтіяров, В.М. Гребенніков, О.Ю. Крюченко, П.А. Манорик, Н.І. Єрмохіна

СИНТЕЗ І ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧУТЛИВИХ ШАРІВ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ ПОЛІАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ *

Показано, що використання триацетилацетонату мангану (III) як ініціатора полімеризації дозволяє здійснювати контрольований методом п'єзокварцевого мікрозважування синтез з газової фази тонких плівок поліакрилової кислоти з акрилової кислоти. Встановлено, що синтезована плівка поліакрилової кислоти оборотно зв'язує пари води та амоніаку.

Для моніторингу довкілля в останні роки широко застосовуються фізико-хімічні методи аналізу та датчики, що мають високу чутливість. Перевагою фізико-хімічних методів є також висока селективність, тобто можливість одночасно визначати якісно та кількісно десятки компонентів. Можливість автоматизувати аналітичний процес робить ці методи незамінними при здійсненні екологічного моніторингу.

Однією з ключових проблем, яку доводиться розв'язувати при конструюванні сенсорів, є створення чутливого плівкового покриття на поверхні датчиків та стандартизація такого покриття. Для одержання плівок на поверхні датчиків часто застосовують різні полімери [1, 2]. Використання масивів датчиків з полімерним покриттям є перспективним при виготовленні штучних “носу” та “язика” — приладів, які здатні аналізувати складні багатокомпонентні суміші [3].

Метою даної роботи було відпрацювання методики створення полімерних плівок на основі акрилової кислоти на поверхні електродів п'єзокварцевого датчика та вивчення їх сорбційних властивостей.

Комплекси мангану (III) є ефективними ініціаторами полімеризації вінілових мономерів [4, 5]. Для одержання поліакрилової кислоти з мономера — акрилової кислоти — як ініціатор полімеризації використовували триацетилацетонат мангану (III) (ТАМ), якій було синтезовано за розробленою нами раніше методикою [6]. Для додаткового очищення зразок ТАМ перекристалізовували із суміші бензол—гексан, сушили у вакуум-ексикаторі над оксидом фосфору (V).

ТАМ розчиняли у бензолі (використовували бензол марки “для хроматографії”, Харківський завод хімічних реактивів, НВО Монокристал); бензольний розчин ТАМ наносили мікрокапі-

ляром на поверхню срібного електрода п'єзокварцевого резонатора (ПКР), сушили в струмені сухого повітря (повітря сушили над КОН) або аргону до постійної маси. Процес сушки контролювали методом п'єзокварцевого мікрозважування (рис. 1) на приладі оригінальної конструкції, що дозволяє вивчати хімічні перетворення малих мас зразків (10^{-6} — 10^{-8} г) [7]. Зміна частоти (ΔF) ПКР відповідає зміні маси зразка, що знаходиться на поверхні електрода ПКР. Зменшення частоти (ΔF) ПКР на 1 Гц відповідає завантаженню на 1 нг.

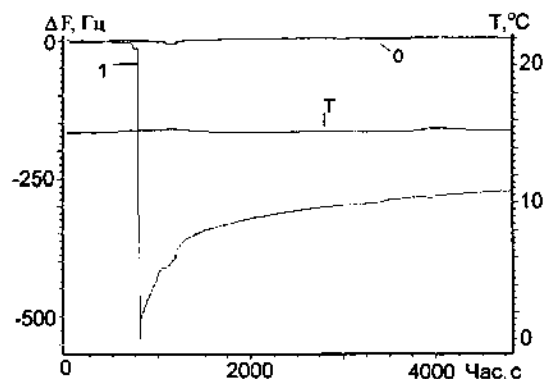


Рис. 1. Кінетика сушки розчину триацетилацетонату мангану (III) у бензолі на поверхні електрода ПКР (1); контрольний ПКР з чистою поверхнею електрода (0).

Далі в камеру, у якій знаходяться датчики з нанесеним на поверхню їхніх електродів ініціатором полімеризації (ТАМ), подавали пари акрилової кислоти.

За ходом полімеризації акрилової кислоти на поверхні срібного електрода резонатора також стежили методом п'єзокварцевого мікрозважування. Полімеризацію проводили з використанням двох режимів: 1) подаючи пари акрилової кисло-

* Робота виконана за фінансової підтримки комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України "Дослідження у галузі сенсорних систем та технологій".

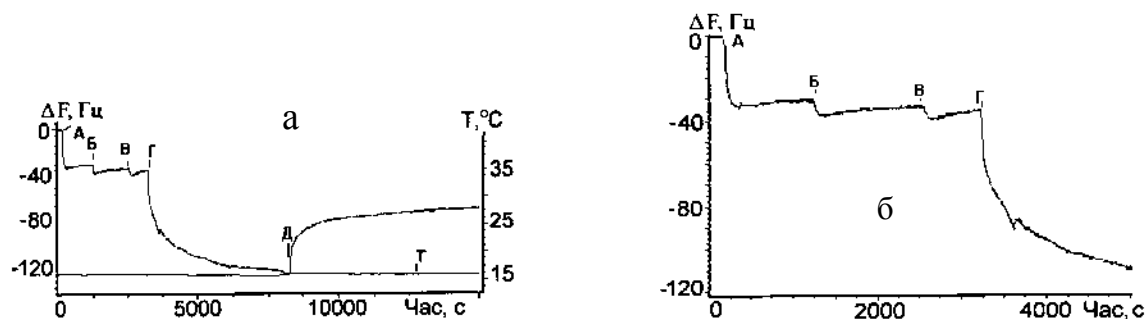
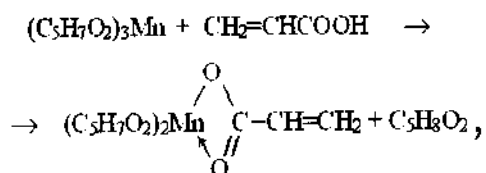


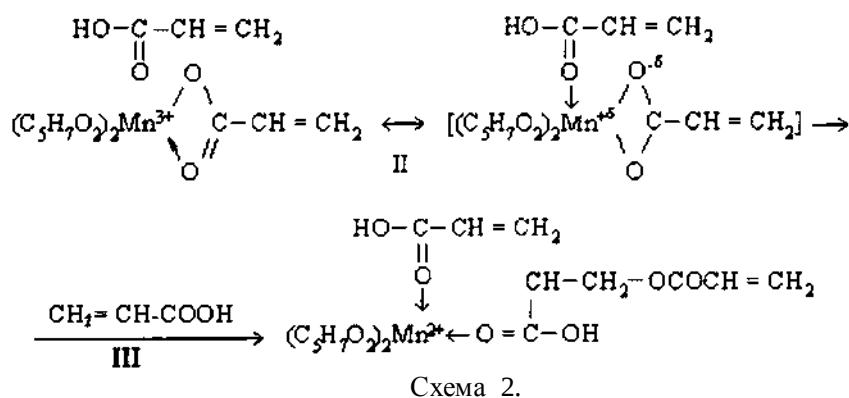
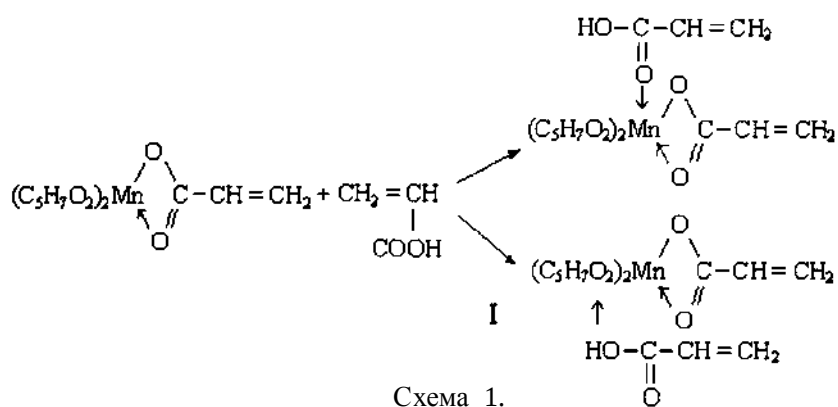
Рис. 2. Кінетика формування покриття поліакрилової кислоти на поверхні електрода ПКР. А, Б, В — пуск однакових порцій парів акрилової кислоти; Г — пуск струменю акрилової кислоти в аргоні; Д — пуск сухого повітря; а — повний запис експерименту; б — початок експерименту (перші 5000 с).

ти в камеру порціями; 2) подаючи пари акрилової кислоти в струмені аргону (рис. 2). Синтез плівок поліакрилової кислоти та вивчення їх взаємодії з різними аналітами проводили при строго фіксованій температурі, яку контролювали окремим термочутливим п'єзокварцевим датчиком.

Згідно з роботою [8] при полімеризації акрилової кислоти у присутності хелатів мангану (III) утворюється високомолекулярна поліакрилова кислота. Причина одержання високомолекулярної поліакрилової кислоти, синтезованої в присутності хелатів мангану (III), полягає, згідно з нашими та літературними даними, в особливому механізмі дії ініціатора. Його роль не обмежується ініціюванням — утворенням вільних радикалів, а поширюється на ланцюги, що зростають. Відомо, що стадії ініціювання передують взаємодія ТАМ з акриловою кислотою, при якій утворюється діацетилацетонатоакрилат мангану (III). Останнє підтверджено раніше виділенням цього комплексу як продукту реакції ТАМ з акриловою кислотою та його всебічним аналізом [8]:



де $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ — ацетилацетонатний ліганд.



Розкладання комплексу супроводжується генеруванням вільного радикала.

При ініціюванні хелатами варто враховувати стадію координації кислоти (стадія I), що може здійснюватися двома шляхами (схема 1).

Комплексоутворення карбоксилату мангану (III) з кислотою обумовлює прискорення розкладання хелату [8]. Одночасне комплексоутворення акрилової кислоти та ініціюючого радикала з одним центром забезпечує більш низький рівень енергії перехідного стану на стадії розкладання

(стадія II). Такий ефект полегшує розкладання хелату з переходом $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{2+}$, тобто ініціювання і зростання швидкості процесу полімеризації в цілому (схема 2).

Далі йде стадія росту ланцюга (III) за участю радикала, який утворює комплекс з манганом (II).

Ми вважаємо, що роль хелату мангану (II) на стадії росту погоджується з матричним ефектом, що забезпечує упорядковане приєднання мономера до комплексно-зв'язаного радикала.

На наявність швидкої стадії сорбції акрилової кислоти ініціатором полімеризації і наступної більш повільної стадії полімеризації вказує відносно швидкий приріст маси зразка при порційному введенні мономера в систему (моменти А, Б, В на рис. 2) і відносно повільне збільшення маси покриття при подальшій стаціонарній подачі пари акрилової кислоти у камеру (момент Г на рис. 2).

Частина акрилової кислоти, яка адсорбується на покритті, що формується, не встигає вступити в реакцію полімеризації і легко десорбується при продуванні камери сухим аргоном (момент Д, рис. 2, а). У підсумку на поверхні ПКР утворюється тонкий шар поліакрилової кислоти, що не містить залишкового мономера.

Слід зазначити, що не вся маса плівки ініціатора, нанесеного на поверхню ПКР, бере участь в ініціюванні процесу полімеризації. В процесі приймає участь лише її поверхневий шар. Так, в одному з експериментів при завантаженні 663 нг ТАМ маса сформованого покриття поліакрилової кислоти склала 70 нг, а при завантаженні 98 нг цього комплексу — 970 нг.

Таким чином, використання ТАМ як ініціатора полімеризації дозволяє здійснювати контрольований методом п'єзокварцевого мікрозважування синтез з газової фази тонких плівок поліакрилової кислоти з акрилової кислоти.

Відомо, що поліакрилова кислота, яка отримана в присутності хелатів мангану (III), добре зберігає свої властивості, у тому числі й у присутності води, вона є більш високомолекулярною, ніж синтезована в присутності традиційних ініціаторів, має стабільні характеристики при зберіганні, тобто залишки ініціатора чи продуктів його відновлення не викликають вільнорадикального перетворення ланцюгів поліакрилової кислоти, яке зазвичай [10] приводить до зміни її властивостей при зберіганні.

Для вивчення взаємодії синтезованої на поверхні срібного електрода ПКР плівки поліакрилової кислоти з парами води камеру мультисен-

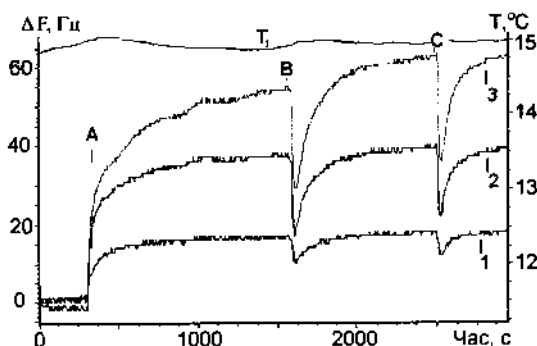


Рис. 3. Взаємодія плівок поліакрилової кислоти з парами води. Одночасно працюють 3 ПКР (1, 2, 3). А — подане сухе повітря; В, С — подана порція повітря, що містить пари води; потім система продувається сухим повітрям.

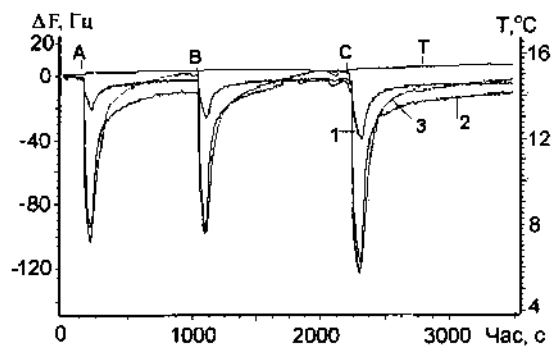


Рис. 4. Взаємодія плівок поліакрилової кислоти з парами амоніаку. Одночасно працюють 3 ПКР (1, 2, 3). А, В, С — введення порції суміші пари води та амоніаку. Після кожного пуску система продувається сухим аргоном. $C(NH_3)_A = C(NH_3)_B$; $C(NH_3)_C = 1.4C(NH_3)_A$.

сорної установки попередньо продували сухими аргоном чи повітрям до встановлення сталої частоти ПКР, потім у камеру подавали порцію повітря, що містить пару води (використовували повітря, що має 42 % відносної вологості — насичена пара над $Zn(NO_3)_2$), а потім систему знову продували сухими повітрям або аргоном. Експеримент повторювали декілька разів (рис. 3). Видно, що синтезована на поверхні ПКР плівка поліакрилової кислоти збільшує масу при сорбції пари води і може легко десорбувати її при продуванні сухим повітрям або аргоном, тобто здатна до оборотного зв'язування парів води.

Аналогічні експерименти проведено з використанням суміші пари води й амоніаку (рис. 4).

Синтезована на поверхні ПКР плівка поліакрилової кислоти показала стабільність властивостей у реакції оборотного зв'язування пари води й амоніаку.

Таким чином, в роботі показано, що використання ТАМ як ініціатора полімеризації дозволяє здійснювати контрольований методом п'єзокварцевого зважування синтез тонких плівок поліакрилової кислоти з акрилової кислоти (з газової фази). Встановлено, що синтезована плівка поліакрилової кислоти оборотно зв'язує пари води та амоніаку.

РЕЗЮМЕ. Показано, что использование триацетилацетоната марганца (III) как инициатора полимеризации позволяет осуществлять контролируемый методом пьезокварцевого взвешивания синтез из газовой фазы тонких пленок полиакриловой кислоты из акриловой кислоты. Установлено, что синтезированная пленка полиакриловой кислоты обратимо связывает пары воды и аммиака.

SUMMARY. Manganese (III) tris-acetylacetonate application as polymerization initiator is shown to allow the piezoquartz weighting controlled synthesis of thin polyacrylic acid films from gaseous acrylic acid. The resulting polyacrylic acid film is found to bind reversibly the vapours of water and ammonia.

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського
НАН України, Київ

УДК 541.547.54

Б.В. Скіп, А.Ф. Чобан, О.С. Лявинець

МАТЕМАТИЧНИЙ АНАЛІЗ ПЕРЕБІГУ ПРОЦЕСУ АЛКІЛЮВАННЯ НАТРІЙ КАРБОНАТУ

Проведено математичний аналіз можливих шляхів перебігу процесу алкілювання натрій карбонату в дипольних апротонних розчинниках. Змодельовано кінетику процесу для найбільш вірогідних випадків.

Створення систем з підвищеною нуклеофільністю, які б характеризувались високою специфічністю та вибірковістю, є одним з напрямків інтенсивного розвитку органічної та біоорганічної хімії [1, 2]. На наш погляд, досить цікавим є вивчення реакційної здатності низькорекційних субстратів у дипольних негідроксильних розчинниках, які проявляють ряд цінних властивостей, включаючи зниження сольватації аніонних нуклеофілів і, як наслідок, збільшення їх реакційної здатності [3].

До типових реакцій нуклеофільного заміщення відноситься алкілювання карбонатів металів [4]. При цьому для калій карбонату використання диметилформаміду (ДМФА) як розчинника за-

1. Ballantine D.S., White R.M., Martin S.J. et al. Acoustic wave sensors: theory, design, and physicochemical application; -San Diego: Academ. Press Inc., 1997.
2. Zhou R., Haimbodi M., Everhart D., Josse F. // Sens. Actuators B. -1996. **35–36**. -Р. 176—182.
3. Коренман Я.И., Кучменко Т.А. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). - 2002. -**XLVI**, № 4. -С. 34—42.
4. Николаев А.Ф., Белгородская К.В., Пушкарева Л.И. // Журн. прикл. химии. -1976. -**49**, вып.4. -С. 934.
5. Бухтияров В.К., Крисс Е.Е., Бударин Л.И. // β-Дикетонаты металлов / Под ред. Л.И. Мартыненко. Сб. научн. тр. -Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та, 1990. -С. 70—83.
6. А.с. СССР №1129907. -Бюл. изобрет., 1983. -№ 7.
7. Пат. UA 44575A (Україна). -Бюл. изобрет., 2002. -№ 2.
8. Николаев А.Ф., Белгородская К.В., Бондаренко С.Г. и др. // Журн. прикл. химии. -1982. -**55**, № 8. -С. 1826—1831.
9. Николаев А.Ф., Белгородская К.В., Шибалович В.Г. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. - 1980. -**17**, № 6. -С. 449—553.
10. Николаев А.Ф., Бондаренко С.Г., Белгородская К.В. и др. // Журн. прикл. химии. -1983. -**55**, № 3. -С. 686—689.

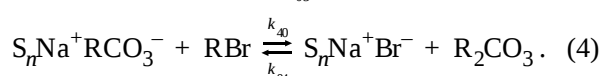
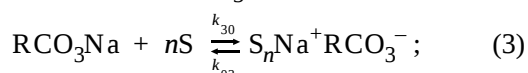
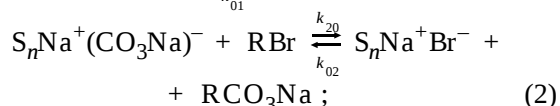
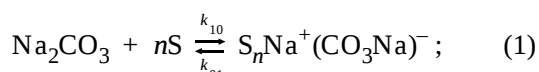
Надійшла 28.08.2006

безпечило 40 %-й вихід діалкілкарбонату (ДАК) з *n*-бутилброміду (RBr) та 20%-й — з *n*-бутилхлориду [4]. Однак алкілюванням натрій карбонату в ДМФА діалкілкарбонати з високим виходом отримати не вдалося [4, 5]. Разом з тим використання соди для отримання органічних карбонатів дало б можливість розширити їх сировинну базу, а також зменшити шкідливий вплив на довкілля при їх виробництві. У роботі [5] здійснена спроба заміни ДМФА на більш ефективний дипольний негідроксильний розчинник — диметилсульфоксид (ДМСО). При цьому встановлено, що цей розчинник несуттєво сприяє алкілюванню соди *n*-бутилбромідом при 313—323 К, оскільки процес швидко гальмується (через 10—

© Б.В. Скіп, А.Ф. Чобан, О.С. Лявинець, 2007

15 хв), а граничні ступені перетворення алкілгалогенідів дуже низькі (1—2 %) [5].

Щоб розібратися в особливостях даного процесу, ми провели математичне моделювання. Для цього була використана запропонована у роботі [5] схема процесу, яка включає такі стадії:



На основі цієї схеми складено диференціальні рівняння, які описують кінетику зазначених перетворень для кожного компонента:

$$\frac{dC_1}{dt} = -k_{10}C_1(C_3)^n + k_{01}C_2; \quad (5)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = k_{10}C_1(C_3)^n - k_{01}C_2 - k_{20}C_2C_4 + k_{02}C_5C_6; \quad (6)$$

$$\frac{dC_3}{dt} = -nk_{10}C_1(C_3)^n + nk_{01}C_2 - nk_{30}(C_3)^nC_6 + nk_{03}C_7; \quad (7)$$

$$\frac{dC_4}{dt} = -k_{20}C_2C_4 + k_{02}C_5C_6 - k_{40}C_4C_7 + k_{04}C_5C_8; \quad (8)$$

$$\frac{dC_5}{dt} = k_{20}C_2C_4 - k_{02}C_5C_6 + k_{40}C_4C_7 - k_{04}C_5C_8; \quad (9)$$

$$\frac{dC_6}{dt} = k_{20}C_2C_4 - k_{02}C_5C_6 + k_{03}C_7 - k_{30}(C_3)^nC_6; \quad (10)$$

$$\frac{dC_7}{dt} = k_{30}(C_3)^nC_6 - k_{03}C_7 - k_{40}C_4C_7 + k_{04}C_5C_8; \quad (11)$$

$$\frac{dC_8}{dt} = k_{40}C_4C_7 - k_{04}C_5C_8, \quad (12)$$

де C_1 — концентрація Na_2CO_3 у розчині; C_2 — сольватованого Na_2CO_3 ($\text{S}_n\text{Na}^+(\text{CO}_3\text{Na})^-$); C_3 — ДМСО (S); C_4 — концентрація алкілброміду; C_5 — сольватованого натрій броміду ($\text{S}_n\text{Na}^+\text{Br}^-$); C_6 — моноалкілкарбонату натрію (RCO_3Na); C_7 — проміжного продукту ($\text{S}_n\text{Na}^+\text{RCO}_3^-$); C_8 — диалкілкарбонату натрію (R_2CO_3).

Як вихідні умови для розробки математичної моделі були прийняті такі положення. Насамперед, концентрацію натрій карбонату в розчині (C_1) прийнято постійною внаслідок його низької розчинності у ДМСО та наявності твердої фази у системі. Швидкість розчинення Na_2CO_3 достатня для забезпечення сталості його концентрації у

розчині. Окрім того, прийнято, що реакції гомогенні, гомофазні й перебігають у розчині. Тверда фаза у процесі алкілювання не приймає участь. Сольвати утворюються у вигляді сполук з сольватним числом n . Найпростіший випадок існування сольватів — у вигляді монотсольватів з $n=1$. Для останнього було виконано декілька варіантів розрахунків.

Результати числового інтегрування системи диференціальних рівнянь (5)—(12) за умови, що рівновага реакції (2) зсунута вправо, ілюструє модельна картина, що зображена на рис. 1, а, якщо рівновага реакції (2) зсунута вліво — на рис. 1, б, поблизу рівноваги — на рис. 1, в. Як видно з рис. 1, а, концентрація ДАК упродовж перших 15 хв зростає, а потім зменшується за рахунок витрати на утворення сольватованого моноалкілкарбонату (МАК) з ДАК, при цьому перший накопичується в розчині. Згідно з кінетичними кривими, значна частина алкілброміду витрачається (крива 4). На це також вказує крива накопичення сольватованого броміду натрію (крива 5).

Натомість зі збільшенням константи швидкості зворотної реакції (2) концентрації МАК і сольватованого МАК швидко зростають (рис. 1, а–в), водночас максимум концентрації ДАК стає різкіше вираженим та вищим. Після цього починається зменшення максимальної концентрації ДАК з одночасним зниженням концентрацій МАК, сольватованого броміду натрію і зменшенням витрати алкілброміду.

Зміна концентрації розчиненого карбонату натрію в діапазоні 10^{-2} — 10^{-5} моль/л приводить до зниження швидкості процесу, але не впливає на вихід продукту та концентрацію вихідних речовин за умови, що рівновага реакції (2) зміщена у бік продуктів реакції. Аналіз розглянутих випадків показує, що згідно із запропонованою схемою для низьких кінцевих виходів діалкілкарбонатів необхідно, щоб $k_{20} > k_{02}$.

Для таких умов спочатку вивчено вплив концентрації натрій карбонату на особливості перебігу досліджуваного процесу. Нехай реакції (2) і (4) майже необоротні ($k_{20} > k_{02}$, $k_{40} > k_{04}$). Оскільки збільшити концентрацію натрій карбонату неможливо внаслідок обмеженої його розчинності у суміші розчинників, то зсув рівноваги реакцій (1) та (3) вправо теоретично можливий тільки за рахунок збільшення концентрації ДМСО і (або) алкілброміду чи відводу з реакційного середовища продуктів реакції, що практично складно реалізувати. Як показують результати розрахунку, зміна концентрації розчиненого карбонату

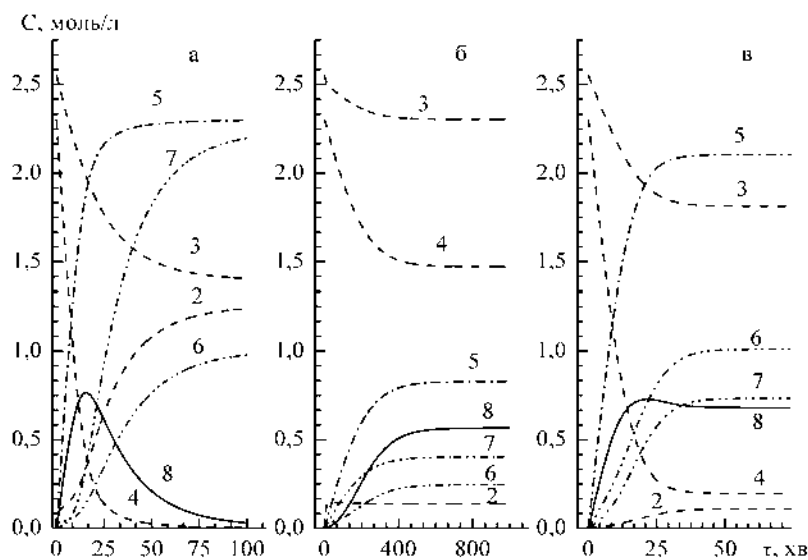


Рис. 1. Динаміка компонентів реакційної суміші. Концентрації, моль/л: Na_2CO_3 у розчині – $1.5 \cdot 10^{-3}$; ДМСО – 10.2; алкілбромід – 2.3; $n=1$. Константи рівноваги: $k_{10}/k_{01}=k_{30}/k_{03}=k_{40}/k_{04}=10$; $k_{20}/k_{02}=10^3$ (а); $k_{10}/k_{01}=k_{30}/k_{03}=k_{40}/k_{04}=10$; $k_{20}/k_{02}=10^3$ (б); $k_{10}/k_{01}=k_{30}/k_{03}=k_{40}/k_{04}=10$; $k_{20}/k_{02}=1$ (в). Номера у підписах до кривих відповідають індексам концентрацій у рівняннях (5)–(12). Масштаб кривих: а – збільшено: 2 – у 15, 6 – 25 разів, 3 – зменшено у 4 рази; б – збільшено: 6 – у 10^3 , 7 – 25 разів, 3 – зменшено у 4 рази; в – збільшено: 6 – у 10^2 разів, 3 – зменшено у 4 рази.

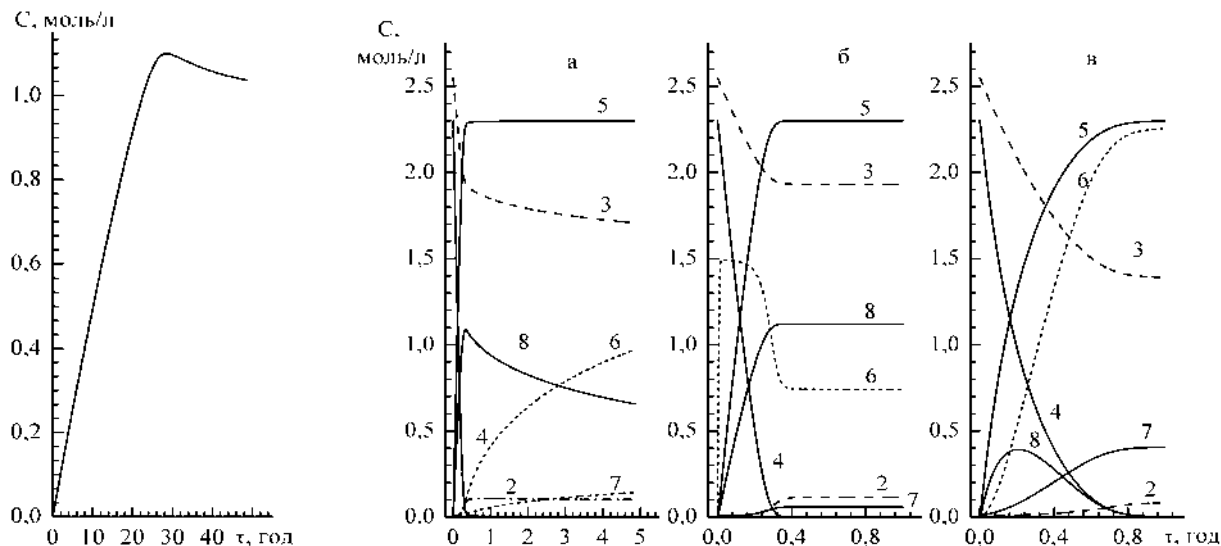


Рис. 2. Модельна кінетична крива накопичення діалкілкарбонату при концентрації Na_2CO_3 $1.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Умови аналогічні наведеним до рис. 3, а.

Рис. 3. Динаміка реагентів при співвідношенні констант швидкостей реакцій: $k_{10}/k_{01}=k_{30}/k_{03}=10$; $k_{20}/k_{02}=k_{40}/k_{04}=10^3$; $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (а); $k_{10}/k_{01}=k_{30}/k_{03}=10$, $k_{20}/k_{02}=10^3$, $k_{40}/k_{04}=0$; $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (б); $k_{10}/k_{01}=k_{30}/k_{03}=10$, $k_{20}/k_{02}=10^3$, $k_{40}/k_{04}=1$; $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (в). Концентрації, моль/л: ДМСО – 10.0; алкілброміду – 2.3; $n=1$. Масштаб кривих: а – збільшено: 6 – у 10^2 разів, 3 – зменшено у 4 рази; б – збільшено: 6 – у 10^3 разів, 3 – зменшено у 4 рази; в – збільшено: 6 – у 10 разів, 3 – зменшено у 4 рази.

натрію в діапазоні 10^{-2} – 10^{-5} моль/л при рівновазі, зміщений у бік продуктів реакцій (2) і (4), помітно гальмує процес (рис. 2 та 3, а). Зростання концентрації натрій карбонату в розчині зумовлює появу максимуму на кінетичній кривій ДАК (рис. 3, а) зі збереженням постійної максимальної концентрації та зростанням різниці між постійним піковим значенням концентрації та значенням концентрації після максимуму (рис. 2 та 3, а). Як видно з рис. 3, за таких умов весь алкілбромід прореагував з вивільненням броміду натрію, тоді як кількість ДАК, що утворилась для випадку рис. 3, а, досягнувши максимуму, починає витрачатися на зворотню реакцію (рис. 3, а, в), а в розчині накопичується суміш моноалкілкарбонатів. У випадку, що ілюструє рис. 3, б, концентрація ДАК, досягнувши максимального значення, залишається незмінною. Збільшення константи рівноваги реакції (2) за допомогою константи швидкості k_{02}

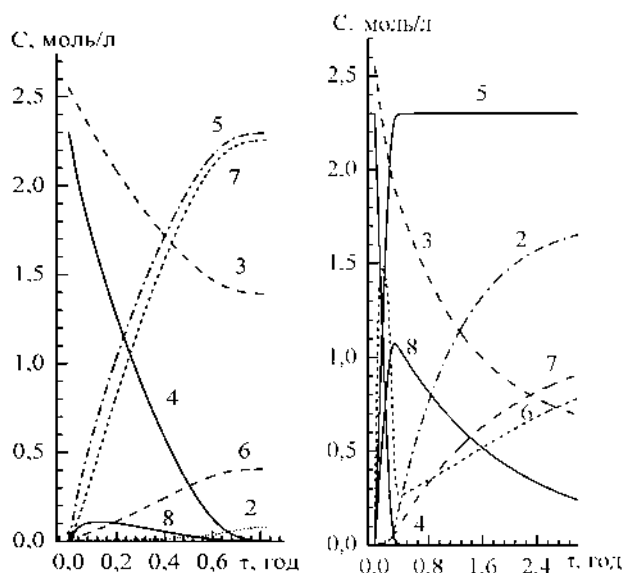


Рис. 4. Динаміка реагентів при співвідношенні констант швидкостей реакцій: $k_{10}/k_{01}=k_{30}/k_{03}=10$, $k_{20}/k_{02}=10^3$, $k_{40}/k_{04}=0.1$. Концентрації, моль/л: Na_2CO_3 – $1.5 \cdot 10^{-3}$, ДМСО – 10.2, алкілброміду – 2.3; $n=1$. Масштаб кривих: збільшено: 6 – у 10 разів, 3 – зменшено у 4 рази.

Рис. 5. Динаміка реагентів з параметрами: $k_{10}/k_{01}=k_{20}/k_{02}=k_{30}/k_{03}=k_{40}/k_{04}=10^3$. Концентрації, моль/л: Na_2CO_3 – $1.5 \cdot 10^{-3}$, ДМСО – 10.2; алкілброміду – 2.3; $n=1$. Масштаб кривих: збільшено: 6 – у 10^3 раз; 3 – зменшено у 4 рази; 2,7 – у 2 рази.

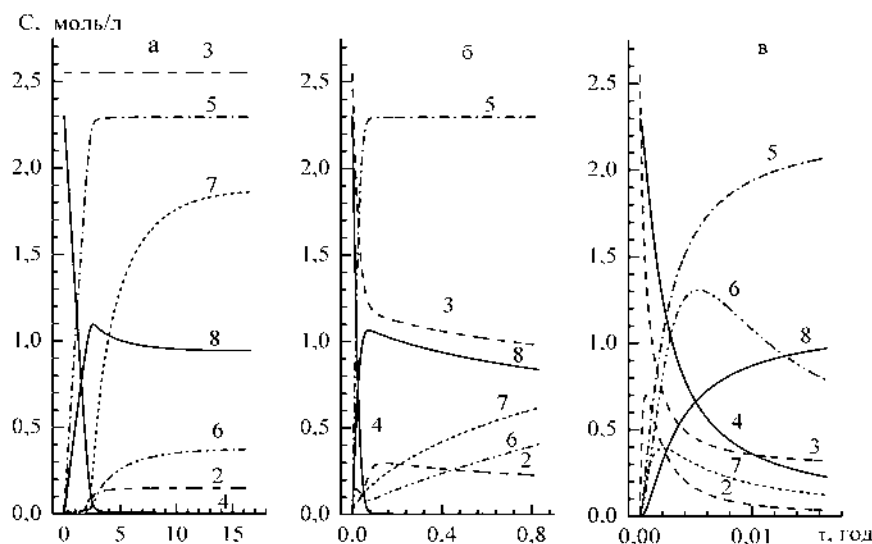


Рис. 6. Вплив сольватного числа на динаміку реагентів при співвідношенні констант швидкостей реакцій: $k_{10}/k_{01}=k_{30}/k_{03}=10$, $k_{20}/k_{02}=k_{40}/k_{04}=10^3$. Концентрації, моль/л: Na_2CO_3 – $1.5 \cdot 10^{-3}$, ДМСО – 10, алкілброміду – 2.3. $n=0$ (а); $n=2$ (б); $n=4$ (в). Масштаб кривих: а – збільшено: 2,6 – у 10 разів, 7 – у 5 разів, 3 – зменшено у 4 рази; б, в – збільшено: 6 – у 100, 3 – зменшено у 4 рази.

мало впливає на кінетичні закономірності. Натомість зсув рівноваги реакції (4) вправо (зменшення константи швидкості k_{04}) змінює кінетичну картину як кількісно, так і якісно (рис. 3, а, б). Заслуговує уваги випадок, коли рівновага реакції (4) зсунута вліво, оскільки у цьому випадку кінетика нагромадження бромід-іонів найбільше відповідає експериментальним даним роботи [5]. Результати такого розрахунку ілюструє рис. 4. Як видно, у даному випадку майже вся маса продукту зосереджена у вигляді сольватованого МАК (майже кількісно, відносно алкілброміду), а вихід ДАК – мізерний.

Окрім того, заслуговує уваги ситуація зсунутих вправо рівноваг усіх реакцій ($K_f=10^3$) (рис. 5). Аналіз результатів для даного випадку показує, що після накопичення деякої кількості ДАК спостерігається різке зменшення концентрації ДАК за рахунок зворотного перетворення ДАК у сольватований моноалкілкарбонат натрію і збільшення концентрації сольватованого карбонату натрію. Класичний вигляд кінетична крива 8 матиме при значеннях константи рівноваги $k_{40}/k_{04} > 10^6$, тобто при майже незворотній реакції (4).

Оскільки процес сольватації теоретично може протікати і при $n > 2$, було проаналізовано зміну динаміки реагентів при різних значеннях сольватних чисел.

Порівнюючи кінетичні криві рис. 3, а при $n=1$ з аналогічними випадками при $n=0, 2, 4$ (рис. 6) видно, що вихід ДАК знижується із синхронним зменшенням у часі концентрації ДМСО (що спостерігалось й у роботі [5]) і сольватованого S_nNaBr та зростанням концентрації непрореагованого алкілброміду (рис. 3, а, та 6, а–в). Екстремальними є залежності динаміки МАК та сольватованого МАК від сольватного числа. Максимум концентрацій сольватованого МАК та мінімум МАК спостерігаються при $n=2$.

Отже, мала кількість S_nNaBr у реакційній суміші, яка експериментально зафіксована [5], свідчить про високу ймовірність великих сольватних чисел або ж наявність більш складних процесів, ніж

запропоновано рівняннями (1)–(4). Аналогічне припущення було висунуте в роботі [5]. Непрямим доказом на користь припущення про високі сольватні числа повинна бути залежність кінетики, особливою якої повинна бути висока чутливість до зміни концентрації ДМСО (сольванта) як кількісно, так і якісно. Перевірка зазначеного припущення на кінетичній моделі процесу показала, що для умов рис. 3, *a–в* зростання концентрації ДМСО сприяє прискоренню усіх реакцій (рис. 6). Якісних змін характеру кінетичних кривих моделювання процесу для сольватних чисел $n = 0–4$ не виявлено.

Щодо модельного аналізу динаміки процесу алкілювання натрій карбонату за схемою, запропонованою у роботі [5], слід зауважити, що найбільш близькими до експериментальних даних, наведених у згаданій роботі, є випадки, якісно аналогічні представленим на рис. 4 і 6 з високими сольватними числами. Найімовірніше, у диполярному негідроксильному розчиннику ДМСО процес алкілювання натрій карбонату зупиняється на стадії утворення моноал-

кілкарбонату. Проте за накопиченням даного продукту аналітичний контроль не проводився.

РЕЗЮМЕ. Проведен математический анализ возможных путей протекания процесса алкилирования натрий карбоната в диполярных апротонных растворителях. Смоделирована кинетика процесса для наиболее достоверных случаев.

SUMMARY. Mathematical analysis of possible ways of sodium carbonate alkylation processes in dipolar aprotic solvents are carried out. The kinetic of process are modeled for the most credible cases.

1. Попов А.Ф., Савелова В.А. // Теорет. и эксперим. химия. -1999. -35, № 1. -С. 1—16.
2. Schulz P.G. // Science. -1988. -240, № 4851. -Р. 426—433.
3. Паркер А.Дж. // Усп. химии. -1963. -32, № 10. -С. 1270—1295.
4. Fukui K., Yoneda S., Takayama U., Kitano H. // Chem. Abstr. -1963. -58. -Р. 2366.
5. Слипченко Е.К., Чобан А.Ф., Лявинец А.С., Червинский К.А. // Журн. общ. химии. -2006. -76, вып. 1. -С. 60—63.

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича

Надійшла 20.04.2006

УДК 542.924-546.215:546.3-386

Т.В. Кокшарова, И.С. Гриценко

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СЕМИКАРБАЗИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВАЛЕРАТОВ И БЕНЗОАТОВ 3d-МЕТАЛЛОВ В РАЗЛОЖЕНИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Исследована каталитическая активность семикарбазидных комплексов валератов и бензоатов марганца (II), железа (II), кобальта (II), никеля (II), меди (II) и цинка (II) в разложении пероксида водорода. Определено влияние на каталитическую активность комплексов природы металла-комплексобразователя и ацидолиганда и строения координационного полиэдра.

Изучение реакции разложения пероксида водорода в присутствии комплексных ионов, содержащих 3d-металлы в качестве комплексобразователей, представляет как практический, так и теоретический интерес. Разложение гидропероксидных групп может быть причиной стабилизирующего действия комплексов в полимерах [1, 2], дезактивация пероксидных соединений в живых организмах может быть эффективной терапевтической процедурой [3, 4]. Ранее [5—7] нами была изучена каталитическая активность в разложении пероксида водорода ряда комплексов с тиосемикарбазидом. Установлено, что каталитическая ак-

тивность тиосемикарбазидных комплексов 3d-металлов зависит от природы металла-комплексобразователя и аниона, а для практически не растворимых в воде и обладающих полупроводниковыми свойствами гексацианоферрат (II)-тиосемикарбазидных комплексов 3d-металлов наблюдается симбатное изменение каталитической активности и электропроводности в твердом виде. Представляет интерес исследование каталитической активности комплексов и с кислородным аналогом тиосемикарбазида — семикарбазидом (L).

Цель настоящей работы — исследование каталитических свойств семикарбазидных комплек-

© Т.В. Кокшарова, И.С. Гриценко, 2007

сов валератов и бензоатов марганца (II), железа (II), кобальта (II), никеля (II), меди (II) и цинка (II) в разложении пероксида водорода.

В качестве исходных реагентов для синтеза координационных соединений использовались $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , валериановая кислота, бензойная кислота, NaOH , KOH , семикарбазид солянокислый марки ч.д.а. и пероксид водорода марки х.ч., исходную концентрацию которого определяли методом перманганатометрии [8].

Синтез исследуемых в качестве катализаторов разложения пероксида водорода соединений, результаты их элементного анализа и исследования методами ИК-спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения и термогравиметрии описаны в работах [9, 10]. Состав координационных соединений 3d-металлов с семикарбазидом соответствует формулам $\text{ML}_n(\text{RCOO})_2$, где $n=1$ ($\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$, $\text{M}=\text{Mn}$); $n=2$ ($\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$, $\text{M}=\text{Co}$, Cu ; $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{M}=\text{Ni}$, Cu , Fe); $n=3$ ($\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$, $\text{M}=\text{Co}$; $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{M}=\text{Co}$, Zn); $n=4$ ($\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$, $\text{M}=\text{Ni}$; $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{M}=\text{Co}$, Fe), $\text{NiL}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_m$, где $m=1, 2$. Семикарбазидные комплексы бензоата кобальта (II) были получены в виде изомеров голубого и розового цветов. Координационные узлы

изучаемых комплексов представлены в табл. 1.

Разложение пероксида водорода осуществляли в нейтральной среде при температурах 20, 30 и 40 °С и начальной концентрации H_2O_2 2 % мас., общий объем раствора 10 мл. Масса катализатора во всех случаях составляла 0.1 г. Все катализаторы — твердые вещества, практически не растворимые в воде и органических растворителях. Каталитическую активность образцов определяли по изменению объема выделившегося кислорода. На рис. 1 представлены примеры кривых раз-

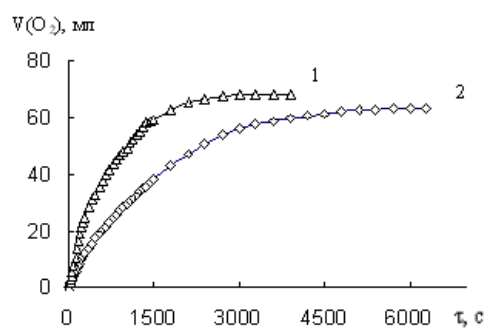


Рис. 1. Зависимость объема выделившегося кислорода от времени в системах комплекс — H_2O_2 при 40 °С: 1 — $\text{CuL}_2(\text{Benz})_2$; 2 — $\text{CuL}_2(\text{Val})_2$.

Т а б л и ц а 1

Константы скорости реакции разложения пероксида водорода (k_1 , с^{-1}) в присутствии семикарбазидных комплексов валератов и бензоатов 3d-металлов

Соединение	Брутто-формула	Координационный узел	k_1		
			20 °С	30 °С	40 °С
I	$\text{CoL}_2(\text{Val})_2$	Октаэдр $\text{Co}(\text{NO})_2\text{O}_2$	$(6.08 \pm 0.08) \cdot 10^{-4}$	$(1.28 \pm 0.13) \cdot 10^{-3}$	$(2.40 \pm 0.31) \cdot 10^{-3}$
II	$\text{CoL}_3(\text{Val})_2$	Октаэдр $\text{Co}(\text{NO})_3$	$(2.96 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$	$(6.15 \pm 0.32) \cdot 10^{-3}$	$(1.32 \pm 0.08) \cdot 10^{-2}$
III	$\text{CoL}_3(\text{Benz})_2$ (розовый)	Октаэдр $\text{Co}(\text{NO})_3$	$(7.64 \pm 0.59) \cdot 10^{-5}$	$(7.47 \pm 0.08) \cdot 10^{-5}$	$(7.99 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$
IV	$\text{CoL}_3(\text{Benz})_2$ (голубой)	Тетраэдр CoO_4	$(5.26 \pm 0.13) \cdot 10^{-4}$	$(1.06 \pm 0.14) \cdot 10^{-3}$	$(2.08 \pm 0.46) \cdot 10^{-3}$
V	$\text{CoL}_4(\text{Benz})_2$ (розовый)	Октаэдр CoO_6	$(9.29 \pm 0.95) \cdot 10^{-5}$	$(1.72 \pm 0.42) \cdot 10^{-4}$	$(2.9 \pm 0.83) \cdot 10^{-4}$
VI	$\text{CoL}_4(\text{Benz})_2$ (голубой)	Тетраэдр CoO_4	$(4.62 \pm 0.51) \cdot 10^{-5}$	$(1.17 \pm 0.07) \cdot 10^{-4}$	$(2.21 \pm 0.38) \cdot 10^{-4}$
VII	$\text{NiL}_4(\text{Val})_2$	Тетраэдр NiO_4	$(6.06 \pm 0.05) \cdot 10^{-5}$	$(2.19 \pm 0.06) \cdot 10^{-4}$	$(4.05 \pm 0.34) \cdot 10^{-4}$
VIII–X	$\text{NiL}_2(\text{Benz})_2$, $\text{NiL}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_m$	Октаэдр $\text{Ni}(\text{NO})_2\text{O}_2$	$(8.94 \pm 0.59) \cdot 10^{-5}$	$(1.21 \pm 0.54) \cdot 10^{-4}$	$(2.06 \pm 0.77) \cdot 10^{-4}$
XI	$\text{CuL}_2(\text{Val})_2$	Псевдотетраэдр $\text{Cu}(\text{NO})_2$	$(1.17 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	$(2.96 \pm 0.13) \cdot 10^{-4}$	$(6.19 \pm 0.03) \cdot 10^{-4}$
XII	$\text{CuL}_2(\text{Benz})_2$	Псевдотетраэдр $\text{Cu}(\text{NO})_2$	$(1.82 \pm 0.45) \cdot 10^{-4}$	$(4.70 \pm 0.04) \cdot 10^{-4}$	$(1.31 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$
XIII	$\text{MnL}(\text{Val})_2$	Октаэдр $\text{Mn}(\text{NO})\text{O}_4$	$(3.38 \pm 0.16) \cdot 10^{-3}$	$(9.92 \pm 0.24) \cdot 10^{-3}$	$(1.90 \pm 0.04) \cdot 10^{-2}$
XIV	$\text{FeL}_2(\text{Benz})_2$	Тетраэдр $\text{Fe}(\text{NO})_2$	$(2.05 \pm 0.07) \cdot 10^{-4}$	$(4.97 \pm 0.06) \cdot 10^{-4}$	$(8.92 \pm 0.09) \cdot 10^{-4}$
XV	$\text{FeL}_4(\text{Benz})_2$	Тетраэдр FeO_4	$(2.00 \pm 0.09) \cdot 10^{-4}$	$(3.08 \pm 0.13) \cdot 10^{-4}$	$(4.20 \pm 0.02) \cdot 10^{-4}$

ложения пероксида водорода в присутствии исследованных катализаторов. Установлено, что даже в нейтральной среде все комплексы, кроме цинкового, ускоряют реакцию разложения H_2O_2 . В отсутствие комплексов пероксид водорода не разлагается.

Порядок реакции определяли методом подстановки [11]. Для каждого катализатора он оказался равным единице. Рассчитанные значения констант скорости реакции разложения пероксида водорода в присутствии исследованных комплексов при различных температурах представлены в табл. 1.

На основании обратных температурных зависимостей, примеры которых представлены на рис. 2, были рассчитаны значения энергий активации (E_a , кДж/моль) и величины предэкспоненциальных множителей (A , с^{-1}) для всех изученных катализаторов (табл. 2).

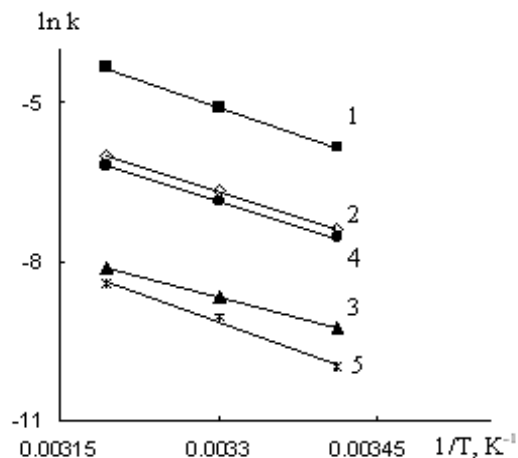
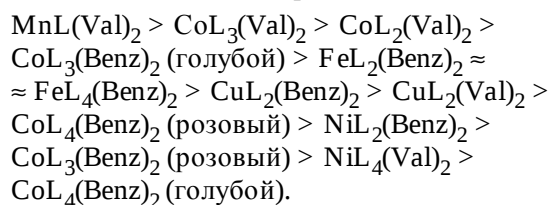


Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости разложения H_2O_2 от обратной температуры в системах: 1 — $\text{CoL}_3(\text{Val})_2$; 2 — $\text{CoL}_2(\text{Val})_2$; 3 — $\text{CoL}_4(\text{Benz})_2$ (розовый); 4 — $\text{CoL}_3(\text{Benz})_2$ (голубой); 5 — $\text{CoL}_4(\text{Benz})_2$ (голубой).

Сравнение величин констант скорости первого порядка разложения пероксида водорода при комнатной температуре позволяет вывести ряд по активности катализаторов:



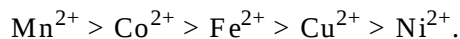
Отсюда можно сделать следующие выводы. В зависимости от катиона-комплексобразовате-

Т а б л и ц а 2

Кинетические параметры разложения пероксида водорода в присутствии семикарбазидных комплексов валератов и бензоатов 3d-металлов

Соединение	Формула	E_a , кДж/моль	lgA
I	$\text{CoL}_2(\text{Val})_2$	52	6.13
II	$\text{CoL}_3(\text{Val})_2$	57	7.62
IV	$\text{CoL}_3(\text{Benz})_2$ (голубой)	52	6.06
V	$\text{CoL}_4(\text{Benz})_2$ (розовый)	43	3.71
VI	$\text{CoL}_4(\text{Benz})_2$ (голубой)	60	6.34
VII	$\text{NiL}_4(\text{Val})_2$	73	8.79
VIII	$\text{NiL}_2(\text{Benz})_2$	26	0.59
XI	$\text{CuL}_2(\text{Val})_2$	64	7.41
XII	$\text{CuL}_2(\text{Benz})_2$	75	9.69
XIII	$\text{MnL}(\text{Val})_2$	66	9.31
XIV	$\text{FeL}_2(\text{Benz})_2$	56	6.34
XV	$\text{FeL}_4(\text{Benz})_2$	28	1.36

ля каталитическая активность комплексов в разложении пероксида водорода уменьшается в порядке:



Этот ряд, в общем, коррелирует с редокс-потенциалами соответствующих ионов металлов [12]. Прослеживается также зависимость скорости каталитической реакции от природы и геометрии координационного узла комплексов-катализаторов. Для одного и того же металла скорость разложения пероксида водорода оказывается тем выше, чем больше атомов азота присутствует в координационном узле. Особенно отчетливо это прослеживается на примере образующего наибольшее число соединений кобальта. Исключением является комплекс $\text{CoL}_3(\text{Benz})_2$ (розовый), для которого константа скорости разложения пероксида водорода ниже, чем для всех остальных соединений кобальта и к тому же практически не изменяется с температурой. И меньшее значение константы в данном случае, и ее неизменность при увеличении температуры позволяют предположить, что здесь происходит окисление кобальта (II) в кобальт (III), на которое расходуется выделяющийся кислород (поэтому константа скорости ниже) и что это окисление интенсифицируется при нагревании (поэтому константа не растет с температурой). Повышение скорости реакции при увеличении числа атомов азота в координационном узле, очевидно, можно объяснить тем, что на одной из стадий каталитического процесса перок-

сид водорода образует свою связь с комплексообразователем по механизму замещения лигандов, то есть происходит разрыв связи металл—семикарбазид или металл—карбоксилат и образование связи металл— H_2O_2 . Вероятно, связи металл—азот являются менее прочными по сравнению со связями металл—кислород и легче разрушаются, что и способствует большей скорости реакции для координационных узлов с участием азота. В пользу механизма замещения может свидетельствовать и влияние геометрии координационного узла на скорость реакции. В общем, для октаэдрических комплексов скорости реакции выше, а энергии активации ниже, чем для тетраэдрических. Возможно, в октаэдрических комплексах донорные атомы лигандов в аксиальных положениях связаны с металлом несколько менее прочно по сравнению с остальными, поэтому они легче замещаются, что и способствует ускорению реакции. Еще одним аргументом, подтверждающим механизм замещения, может быть то, что для всех металлов-комплексообразователей, кроме меди, валератные соединения проявляют большую каталитическую активность по сравнению с аналогичными бензоатными комплексами. Исходя из величин pK (4.18 для бензойной кислоты и 4.86 для валериановой [13]), можно предполагать, что валерат-анионы в водной среде должны замещаться легче, чем бензоат-анионы.

Константы скорости разложения пероксида водорода в присутствии комплексов никеля, содержащих сольватные молекулы спирта, не отличаются от констант для несольватированного комплекса. Это связано с тем, что спирт не входит во внутреннюю сферу комплексов [9], то есть не оказывает влияния на координационный узел.

То, что одной из стадий каталитического процесса предположительно является замещение лигандов — семикарбазида или карбоксилат-аниона на координированный пероксид водорода, вероятнее всего, связано с протеканием реакции непосредственно на поверхности твердого катализатора, а в приповерхностном тонком слое раствора. Согласно литературным данным [14], при гетерогенном катализе разложения пероксида водорода малые, но не пренебрежимо малые количества твердого катализатора выщелачиваются в раствор, причем выщелачивание возрастает с температурой. Полученные нами закономерности зависимости скорости реакции от природы металлов, анионов, состава и геометрии координа-

ционного узла позволяют предполагать, что каталитическое разложение пероксида водорода в присутствии комплексов валератов и бензоатов $3d$ -металлов с семикарбазидом происходит в приповерхностном слое раствора, в который за счет выщелачивания перешла незначительная часть катализатора.

РЕЗЮМЕ. Вивчено каталітичну активність семикарбазидних комплексів валератів та бензоатів марганцю (II), заліза (II), кобальту (II), нікелю (II), міді (II) та цинку (II) в розкладі пероксиду водню. Визначено вплив на каталітичну активність комплексів природи металу—комплексоутворювача і ацидоліганду та будови координаційного поліедру.

SUMMARY. Manganese (II), iron (II), cobalt (II), nickel (II), copper (II) and zinc (II) valerates and benzoates semicarbazide complexes catalytic activity in hydrogen peroxide decomposition has been studied. The effect of the metal and acidoligand nature, and the coordination polyhedron structure on the complexes catalytic activity has been defined.

1. *Присяжнюк А.И., Кокишарова Т.В.* // Координац. химия. -1993. -**19**, № 8. -С. 587—595.
2. *Присяжнюк А.И., Кокишарова Т.В.* // Там же. -1994. -**20**, № 4. -С. 243—255.
3. *Стрелко В.В., Глуховский П.В., Картель Н.Т.* // Укр. хим. журн. -1994. -**60**, № 10. -С. 677—681.
4. *Тиунов Л.А., Кустов В.В.* Продукты метаболизма при радиационных поражениях. -М.: Атомиздат, 1980.
5. *Кокишарова Т.В., Сейфуллина И.И.* // Журн. общ. химии. -1997. -**67**, № 2. -С. 177—179.
6. *Кокишарова Т.В.* // Укр. хим. журн. -2001. -**67**, № 4. -С. 91—93.
7. *Кокишарова Т. В., Птащенко А.А., Маслеева Н.В. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. -2002. -**38**, № 4. -С. 257—261.
8. *Бабко А.К., Пятницкий И.В.* Количественный анализ. -М.: Высш. шк., 1968. -С. 378, 379.
9. *Кокишарова Т.В., Грищенко И.С., Стоянова И.В.* // Журн. общ. химии. -2006. -**76**, № 6. -С. 901—909.
10. *Кокишарова Т.В., Грищенко И.С.* // Вісн. ОНУ. Сер. Хім. -2005. -**10**, № 8. -С. 40—48.
11. *Даниэльс Ф., Альберти Р.* Физическая химия. -М.: Высш. шк., 1967. -С. 328.
12. *Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П.* Свойства неорганических соединений. Справочник. -Л.: Химия, 1983.
13. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. -Л.: Химия, 1978.
14. *Centi G., Perathoner S., Torre T., Verduna M.G.* // Catal. Today. -2000. -**55**. -Р. 61—69.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОАКТИВОВАНОЇ ВОДИ

Наведено результати експериментальних досліджень електроактивованої води (ЕАВ) — аноліту і католіту. Показано, що фізико-хімічні властивості ЕАВ суттєво відрізняються від аналогічних властивостей звичайної води. Зменшується рН аноліту та підвищується його значення для католіту, змінюються потенціали окисно-відновних систем. У середовищі ЕАВ зростає швидкість хімічних реакцій. Проведено дослідження ЕАВ методом інфрачервоної спектроскопії.

Серед багатьох способів модифікації фізико-хімічних властивостей води (обробка магнітним полем, ультразвуком) особливе місце займає дія постійного електричного струму. При наявності діафрагми в електролізері одержують католіт з лужними властивостями і аноліт — з кислотними. Від режиму і тривалості електролізу залежить рН одержаної води та її окисно-відновний потенціал. Електроактивована вода (ЕАВ) знаходить дедалі ширше практичне застосування. З тих пір, коли були виявлені унікальні властивості електроактивованої води, проводяться дослідження можливого її застосування. На даний час її використовують в агропромисловому комплексі, комунальному господарстві, в медицині — для лікування різних захворювань та дезинфекції і стерилізації медичних інструментів, текстильній промисловості тощо [1, 2]. Постійно зростаючі екологічні вимоги до функціонування опоряджувальних виробництв обмежують застосування допоміжних речовин і неводних розчинів. Застосування ЕАВ не тільки інтенсифікує сорбційно-дифузійні процеси опорядження текстильних матеріалів, але і надає можливість досягти стабільних результатів при нижчих концентраціях реагентів [1].

У харчовій промисловості використання ЕАВ дозволило переглянути концепцію забезпечення екологічної безпеки технологічних процесів [2]. Дослідження дії нових електроактивованих розчинів на різні види харчової сировини дозволили сформулювати уявлення про участь цих реагентів в окремих хімічних, біохімічних та мікробіологічних процесах, які проходять в харчовій сировині рослинного і тваринного походження, що послужило передумовою створення низки прогресивних харчових технологій. Однак фізико-хімічні властивості електроактивованої води вивчені недостатньо, особливо це стосується кінетики хімічних та біохімічних реакцій, які проходять в її середовищі, що і зумовило дане дослідження.

В наших дослідках електроактивовану воду одержували наступним чином. Для одержання ано-

літу в прианодну частину електролізера наливали дистильовану воду, а в прикатодну — розчин сульфату калію з концентрацією ~ 0.003 н. (для збільшення електропровідності). При одержанні католіту розчин сульфату калію знаходився в прианодній області. рН одержаної води становив 2.3 для аноліту і 12.7 — для католіту.

Нами були досліджені зміни потенціалів деяких окисно-відновних систем у середовищі одержаного аноліту з рН 2.3 порівняно з потенціалами в середовищі дистильованої води і аналогічним значенням рН. Вимірювання проводилися за допомогою потенціометра РЗ7-1. Стандартним електродом порівняння слугував хлорсрібний електрод, індикаторним — платиновий. Точність вимірювання — $1 \cdot 10^{-5}$ В. Концентрації відповідних солей в розчинах становили 0.05 н. Одержані результати наведені в таблиці.

Зміна окисно-відновних потенціалів повинна позначитися на перебігу окисно-відновних реакцій. Для перевірки цього нами було досліджено кінетику реакції окиснення етанолу перманганатом калію. Ця реакція проходить у кислому середовищі із знебарвленням перманганату, що дозволяє слідкувати за перебігом реакції фотометричним методом (фотоелектроколориметр КФК-2).

В мірну колбу на 5 мл поміщували 2 мл етанолу, 1 мл 10 М розчину H_2SO_4 , доводили до міт-

Зміна значень потенціалів деяких окисно-відновних систем в аноліті

Окисно-відновна система	$E_{\text{аноліт}}$	$E_{\text{контроль}}$	ΔE , мВ
	В		
$\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$	0.555	0.445	+110
I_3^-/I^-	0.405	0.395	+10
H^+ ,	0.370	0.379	– 9
$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2/\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$			
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$	1.015	1.165	–150

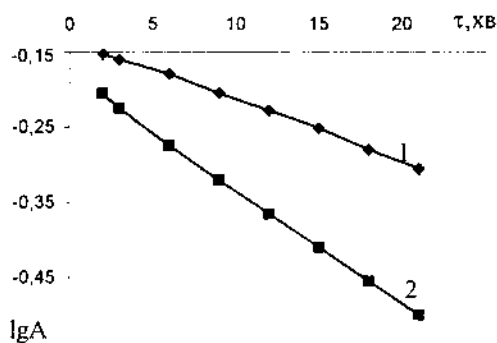


Рис. 1. Залежність логарифму оптичної щільності розчину при окисненні етанолу перманганатом калію від часу. Тут і на рис. 3, 4: 1 — контрольний розчин; 2 — аноліт.

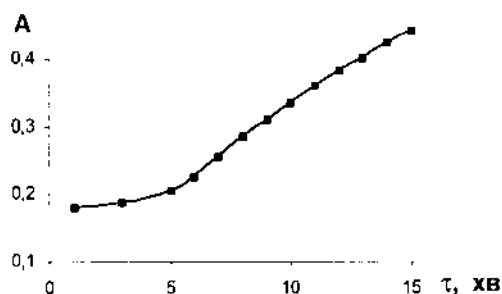


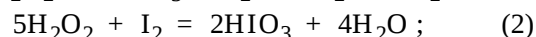
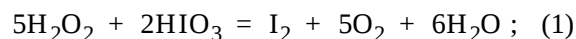
Рис. 2. Залежність оптичної щільності розчину при окисненні калій йодиду в аноліті від часу.

ки анолітною або підкисленою (до pH 2.3) дистильованою водою і після інтенсивного перемішування фотометрували. Похибка досліду $\pm 7\%$ [3]. З рис. 1 видно, що в цьому разі у середовищі анолітної води окисно-відновна реакція проходить з більшою швидкістю, ніж у звичайній воді. Співвідношення ефективних констант швидкостей реакцій становить 1.7, у випадку католіту — 3.2.

При анодній електрохімічній обробці води, окрім зміни pH, зростає її окисно-відновний потенціал за рахунок утворення стійких та нестабільних кислот — сірчаної, надсірчаної, пероксосульфатів, а також пероксиду водню. Присутність в аноліті пероксидних сполук ми перевіряли за допомогою наступної методики. В мірну колбу на 50 мл поміщували 2 мл 0.1 н. розчину KI, 1 мл $1 \cdot 10^{-3}$ н. розчину, що містив йони Fe^{+3} (каталізатор), 0.1 мл 9.5 М розчину сірчаної кислоти, три краплі крох-

малю як індикатора доводили до мітки анолітною водою і після інтенсивного перемішування фотометрували. Виявилося, що в такому розчині відбувається окиснення йонів I^- з виділенням молекулярного йоду без додавання окисника (рис. 2). Аналогічні реакції проводили в дистильованій воді з додаванням пероксиду водню H_2O_2 . Концентрація пероксиду водню, якій відповідає ефективна константа швидкості окиснення KI в аноліті, становила $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ н.

Нами також досліджувався перебіг коливних хімічних реакцій у середовищі ЕАВ (аноліту). Концентрації компонентів досліджуваної системи наступні: KIO_3 — 0.033 М, H_2O_2 — 0.6 М, $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ — 0.025 М, MnSO_4 — 0.0033 М, H_2SO_4 — 0.025 М. Механізм протікання такого процесу досить складний і не до кінця в'яснений, зокрема, він містить такі ланки:



З рис. 3 видно, що в середовищі аноліту, як і в омагніченому розчині [4], також спостерігаються істотні відхилення в кінетиці коливної системи — зміни амплітуди, періоду коливаний, тривалості індукційного періоду.

Автокаталітичні реакції, або — в загальному випадку — реакції з нелінійними стадіями, намагаються дестабілізувати систему. Зрозуміло, що одна окрема реакція не може породити нестійкості, оскільки в ній завжди встановлюється рівновага. Однак такі процеси можуть входити в сукупність реакцій, які проходять у системі. В електроактивованій воді змінюються значення окисно-відновних потенціалів окремих йонів — потенціали одних окисно-відновних систем зростають, інших — зменшуються, порівняно з їх потенціалами в звичайних розчинах. Це збільшує кількість точок

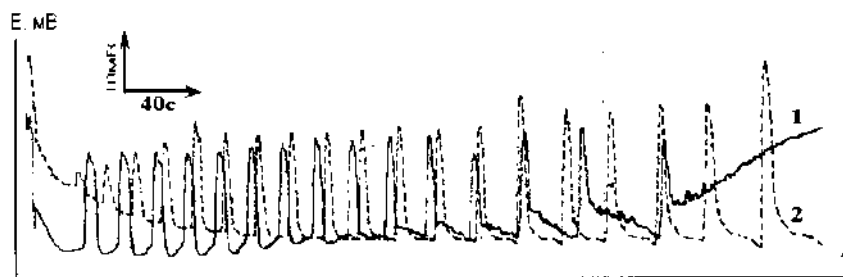


Рис. 3. Залежність потенціалу точкового платинового електрода відносно хлорсрібного електрода від часу при окисненні малонової кислоти броматом калію та пероксидом водню при 298.3 К в аноліті.

біфуркації і позначається на амплітуді та періоді автоколивної реакції. Особливо це помітно, якщо проводити таку реакцію при слабкому перемішуванні.

Експерименти по дослідженню мутаротації *D*-глюкози з використанням кругового поляриметра СМ-3 (точність 0.02°) показали, що цей процес проходить (в межах похибки досліду) практично з однаковою швидкістю як в аноліті, так і в підкисленій до рН 2.3 дистильованій воді. Так само не виявлено суттєвої різниці в швидкості гідролізу сахарози в середовищі аноліту та в підкисленій до відповідної величини рН дистильованій воді. В цьому полягає відмінність між омагніченою та електроактивованою водою. В омагніченій воді швидкість окисно-відновних реакцій зростає, а швидкість реакцій гідролізу зменшується внаслідок тимчасової стабілізації молекул води під впливом магнітного поля [5].

Як в аноліті, так і в католіті температура кипіння ЕАВ виявилася на 0.4° нижчою, ніж температура кипіння дистильованої води. Це може бути свідченням певних змін в енергії водневих зв'язків між молекулами такої води, порівняно із звичайною водою.

Для дослідження структури води широко застосовують інфрачервону спектроскопію. Однак розмитість коливних смуг рідкої води та сильне поглинання на всій ділянці основних коливаний заважає одержанню більшості спектральних характеристик. Тому для послаблення поглинання води на ділянці валентних коливаний можна використати розчин води низької концентрації в деякому розчиннику з відносно слабкими водневими зв'язками. При достатньо малих концентраціях води її молекули можуть знаходитися в мономерному стані і бути пов'язані лише з молекулами розчинника. ІЧ-спектри вимірювали на спектрофотометрі ИКС-29 з точністю визначення смуги $\pm 3 \text{ см}^{-1}$. На рис. 4 показаний ІЧ-спектр 0.1 М розчину води в ацетонітрилі, де пунктиром зображені найсуттєвіші зміни в смугах поглинання електроактивованої води (католіту).

Зміни деяких смуг поглинання ЕАВ відносно звичайної води (інтенсивність та зміщення) на цьому спектрі до певної міри нагадують зміни у спектрі поглинання води після магнітної обробки [5]. Смуга поглинання 3540 см^{-1} зумовлена валентними асиметричними коливаннями молекул води, пов'язаними водневими зв'язками. Її зсув ($\sim 25 \text{ см}^{-1}$) в низькочастотну ділянку спектру після дії магнітного поля на воду є прямим свідченням зменшення енергії водневих зв'язків між

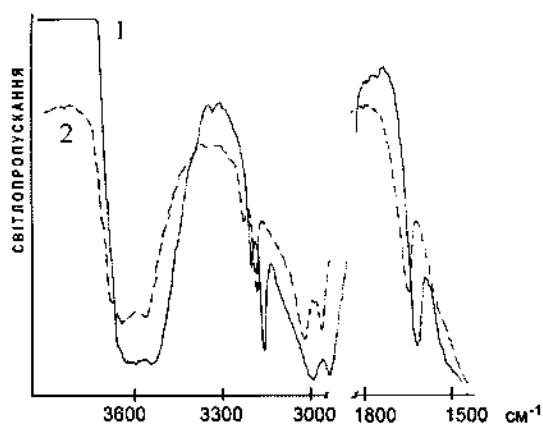


Рис. 4. ІЧ-спектри 0.1 М розчину дистильованої води в ацетонітрилі.

молекулами води. Ще більший зсув у низькочастотну ділянку спектру — на 55 см^{-1} — спостерігається для смуги поглинання 3595 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням мономерних молекул води, які пов'язані лише з розчинником.

Значний інтерес представляє смуга деформаційних коливаний в інтервалі $1600\text{—}1700 \text{ см}^{-1}$. Ця смуга слабо залежить від різних впливів (температура, присутність розчинених речовин), однак така залежність все-таки існує. Наприклад, при переході від вільної молекули води до льоду частота деформаційних коливаний змінюється від 1595 до 1650 см^{-1} ; в розчині, який містить Be^{2+} , ця частота змінюється на 6, а в розчині з Fe^{3+} — на 7 см^{-1} [6]. У даних умовах чітко спостерігається зміщення смуги деформаційних коливаний на 35 см^{-1} в сторону нижчих частот, що також є підтвердженням послаблення енергії водневих зв'язків між молекулами води. Аналогічна картина спостерігається і в спектрі аноліту. Таким чином, електроактивація води приводить до зменшення енергії водневих зв'язків між молекулами води, що істотно впливає на її фізико-хімічні властивості.

При подачі напруги електродний блок насичується електронами, які сприяють рекомбінації рівноважних клатратних утворень, і після досягнення потенціалу, достатнього для утворення вільних радикалів, механізм процесу стає ланцюгово-радикальним, а водні системи насичуються йонно-радикальними елементами, наприклад OH^- , H^+ , $\text{O}^\bullet$, $\text{OH}^\bullet$, $\text{H}_2\text{O}^\bullet$, $\text{H}_3\text{O}^\bullet$, $\text{H}_3\text{O}^{+\bullet}$, $\text{H}_3\text{O}^{-\bullet}$ тощо. На відміну від йонів час існування наведених радикалів дуже мізерний, що не узгоджується з тривалістю релаксації електроактивованого розчину. Пояснити це можна на підставі енергоінформаційних взаємодій. За такою гіпотезою вода

уподібнюється до ієрархічно упорядкованого рідкого кристалу. Зміна положення одного структурного елементу в цьому кристалі під дією будь-якого фактора або зміна орієнтації елементів під впливом розчинених речовин забезпечує високу чутливість інформаційної системи води. Якщо ступінь збурення структурних елементів є недостатнім для перебудови всієї структури води в даному об'ємі, то після припинення збурення система через 30—40 хв повертається у вихідне положення. Якщо ж перекодування, тобто перехід до іншого взаємного розміщення структурних елементів води, виявиться енергетично вигідним, то в такому стані відбивається кодуєча дія речовини, яка викликала цю перебудову. Такою моделлю автор роботи [7] пояснює “пам'ять води” та її інформаційні властивості. При розчиненні речовини у воді відбувається оточення молекули речовини цілком певними гранями структурних елементів води, які, згідно з виявленою властивістю самокодування інформаційної системи води, вибудовують решту структурних елементів води в строго певному порядку, що відбиває властивості розчиненої речовини. Таке потенціювання дозволяє підлаштовувати під збурення нові відповідні структури води і збагачує тим самим потенційований розчин.

З іншого боку, зменшенням енергії водневих зв'язків в ЕАВ можна пояснити ряд ефектів, які спостерігаються в деяких процесах при використанні такої води.

Важливими функціональними властивостями препаратів, що містять білок, є їх водоутримуюча та водопоглинаюча здатність, на яку впливають величина рН системи, вид і склад білку, ступінь нативності, присутність і концентрація солей. Виявилося, що при використанні лужної фракції ЕАВ практично всі функціонально-технологічні характеристики цих препаратів є вищими, ніж при використанні звичайної питної води [8]. Зменшення енергії водневих зв'язків між молекулами води призводить до підвищення енергії гідратації молекул та йонів у розчині. З підвищенням звичайної температури інтегральна теплота розчинення солей у воді в широкій області концентрацій стає екзотермічнішою [9]. Це пояснюється тим, що нагрівання зменшує енергію,

яку треба затратити, щоб витягти молекулу води з її структури і перевести її в координаційну сферу йону.

Це в свою чергу також позначається і на значеннях окисно-відновних потенціалів окремих систем та збільшенні швидкості хімічних реакцій.

РЕЗЮМЕ. Приведены результаты экспериментальных исследований электроактивированной воды (ЭАВ) — анолита и католита. Показано, что физико-химические свойства ЭАВ существенно отличаются от аналогичных свойств обычной воды. Уменьшается pH анолита и увеличивается его значение для католита, изменяются потенциалы окислительно-восстановительных систем. В среде ЭАВ возрастает скорость химических реакций. Проведено исследование ЭАВ методом инфракрасной спектроскопии.

SUMMARY. The article shows the results of experimental investigations of electroactivated water (EAW) — anode solution and catholyte. It was shown that physical and chemical properties of EAW substantially differ from similar ones of conventional water. pH of anode solution decreases and its value for catholyte increases, the potentials of oxidation-reduction systems change. In the medium of EAW the reactions rates accelerate. The EAW study by means of infra-red spectroscopy has been carried out.

1. Романенко Н.Г. Автореф. дис. ... докт. техн. наук: 05.19.03. -Херсон. гос. техн. ун-т, 2002.
2. Богатырев А.Е., Шуицунова Л.И., Цыганов Г.М. Активирование веществ и его технологическое применение. -М.: Электроника, 1984.
3. Яцимирский К.Б. Кинетические методы анализа. -М.: Химия, 1967.
4. Баран Б.А., Березюк О.Я., Хрящевський В.М. // Вісн. Хмельницьк. націон. ун-ту. -20005. -2, ч. 1. -№ 5. -С. 94—97.
5. Баран Б.А. Дис. ... докт. хім. наук: 21.06.01. - Хмельницький, 2006.
6. Зацепина Т.Н. Физические свойства и структура воды. -М.: Изд-во МГУ, 1998.
7. Зенин С.В. // Журн. физ. химии. -1994. -68. -С. 500—503.
8. Борисенко А.А., Шаманаева Е.А., Шапилов А.М., Брацихин А.А. // Сб. науч. тр. Северо-Кавказского гос. техн. ун-та. Сер. Продовольствие. -Ставрополь, 2002.
9. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. -Л.: Химия, 1976. -С. 166—178.

УДК 543.064:543.544:543.51

М.М. Скринник, М.В. Милюкин

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ
И ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В БИОТЕ БАССЕЙНА ДНЕПРА
МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ/МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

Определены концентрации хлорорганических пестицидов (ДДЕ, ДДД и ДДТ) и полихлорированных бифенилов в образцах биоты бассейна Днепра методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии.

Хлорорганические пестициды (ХОП) и полихлорированные бифенилы (ПХБ) являются загрязняющими веществами антропогенного происхождения. Их отличительные свойства — высокая токсичность и устойчивость к разложению под действием физико-химических и биологических природных факторов — обуславливают интерес к определению этих соединений в объектах окружающей среды и продуктах питания. ХОП и ПХБ представляют угрозу для водных экосистем, в которых они способны накапливаться в донных отложениях и тканях гидробионтов. В организм человека ХОП и ПХБ попадают, в основном, с питьевой водой и продуктами питания.

За последние 15 лет проведен систематический мониторинг этих соединений в природных и питьевых водах Днепра [1—4]. Для более полной оценки угрозы для человека и водных экосистем, которую представляют ХОП и ПХБ, было проведено данное исследование и получены надежные результаты о содержании этих соединений.

Цель работы — идентификация и определение концентраций ХОП и ПХБ в биоте бассейна Днепра. В качестве объекта исследования выбрана биота бассейна (сентябрь—октябрь 2003 г.).

В навески биоты (10 г) вводили внутренний стандарт — 2,3,3',4,4',5-гексахлорбифенил (Ultra Scientific RPC-055S) в объеме 100 мкл раствора в ацетоне с концентрацией 2 мг/дм³ и экстрагировали методом ускоренной жидкофазной экстракции (УЖЭ). Экстракты очищали от балластных соединений минерализацией концентрированной серной кислотой и/или олеумом и/или 5 %-м раствором КМnO₄. При необходимости проводили дополнительную очистку методом обращенно-фазной ВЭЖХ в аналитическом масштабе. Полученные пробы концентрировали до 0.1 см³ и ана-

лизировали на газовом хроматографе с масс-селективным детектором. В качестве калибровочных растворов использовали смесь ХОП (Supelco N 4-8858) в концентрациях 1.0 и 0.1 мг/дм³ и смесь ПХБ, состоящую из 3,4,4',5-тетра- (RPC-096S), 2,3,3',4,4'-пента- (RPC-098S), 2,3,3',4,4',5-гекса- (RPC-164S) и 2,3,3',4,4',5,5'-гептахлорбифенила (RPC-137S) (номера по каталогу Ultra Scientific) в концентрациях 1.0 и 0.02 мг/дм³ каждого соединения в смеси. Для идентификации ПХБ использовали смесь Aroclor 1221, 1242, 1254 (Supelco N 48862) с общей концентрацией ПХБ 6 мг/дм³.

Для УЖЭ органических соединений из указанных образцов использовали систему, состоящую из насоса (Waters 515) (1), колонок из нержавеющей стали размером 21.2×70 (2) и 6.0×40 мм (3), водяной или глицериновой бани (4), сосуда с холодной водой объемом 2 дм³ (5), соединительных трубок (внутренний диаметр — 0.8 мм) с фитингами (6) и колбы с коническим дном для сбора экстракта (7) (рис. 1).

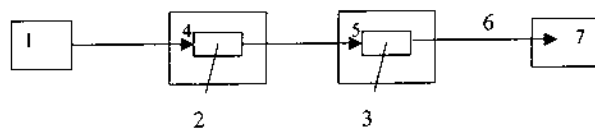


Рис. 1. Схематическое изображение системы для УЖЭ.

В колонку 2 помещали образец, приготовленный для экстракции, и плотно его упаковывали. Мертвый объем наполняли избыточным количеством безводного CuSO₄. Колонку герметично закрывали. Колонку 3 плотно наполняли безводным CuSO₄. Насос 1, колонки 2 и 3 и колбу 7 соединяли трубками 6. Колонку 2 помещали в водяную или глицериновую баню 4 при необходимой тем-

пературе, а колонку 3 — в сосуд с холодной водой. Растворитель подавали при помощи насоса. Пробы тестовых образцов биоты экстрагировали при 80 °С и скорости подачи растворителя 10 см³/мин с трехкратной сменой растворителя на последующий растворитель (или смесь растворителей) — диэтиловый эфир, метиленхлорид, бензол : метанол в соотношении 9:1.

Для идентификации и определения ХОП и ПХБ в пробах биоты использовали газовый хроматограф Hewlett-Packard 5890 Series II с масс-селективным детектором 5972 MSD. Колонка — Supelco SE-30, внутренний диаметр — 0.25 мм, длина — 30 м, степень покрытия — 0.25 мкм; газ-носитель — He, 1 см³/мин при температурной коррекции расхода газа-носителя; температурный режим — изократический период при 60 °С — 1 мин, gradient температуры 60 → 300 °С со скоростью 6 °С/мин и 20 мин — изократический период при 300 °С; объем вводимой пробы — 1 мкл без деления потока, через 1 мин — деление потока 1:50; параметры детектора — режим SIM при детектировании ионов с m/z 181, 183, 219, 235, 237, 246, 248, 318 (ХОП) и 256, 258, 260, 290, 292, 294, 324, 326, 328, 358, 360, 362, 392, 394, 396, 426, 428, 430 (ПХБ) при ионизации электронным ударом (70 эВ). ХОП и ПХБ идентифицировали по временам удерживания и по характеристическим ионам с использованием электронной библиотеки масс-спектров Wiley 275, а для ПХБ — также по соответствию соотношений интенсивностей ионов M^{+} , $[M+2]^{+}$, $[M+4]^{+}$ полученных масс-спектров [2, 3] теоретически рассчитанным соотношениям [5]. Концентрации целевых соединений определяли по соотношениям интенсивностей характеристических ионов этих соединений на хроматограммах калибровочных растворов к их интенсивностям на хроматограммах испытуемых растворов. Рассчитывали концентрации ХОП и ПХБ как средние значения, полученные по нескольким ионам.

Во всех исследованных пробах биоты идентифицированы ХОП и ПХБ, определены их концентрации и изомерно-специфический состав ПХБ.

На рис. 2 представлены реконструированные хроматограммы (экстракты из полного ионного

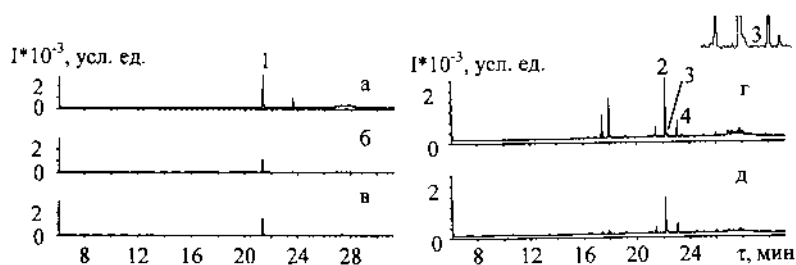


Рис. 2. Реконструированные хроматограммы (экстракты из ТИС, режим SIM) образца из биоты по характеристическим ионам со следующими m/z : 246 (а), 248 (б) и 318 (в) для ДДЕ (пик 1); 235 (г) и 237 (д) — для *o,p'*-ДДД (пик 2); *p,p'*-ДДД (пик 3) и ДДТ (пик 4).

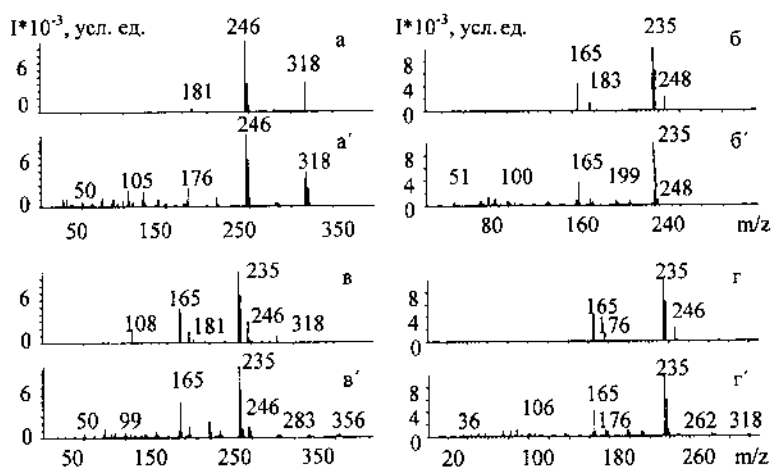


Рис. 3. Масс-спектры соединений из реальных смесей: ДДЕ (а), *o,p'*-ДДД (б), *p,p'*-ДДД (в), и ДДТ (г) из хроматограмм образцов биоты (режим SIM) и масс-спектры этих же соединений из библиотеки Wiley 275 соответственно а', б', в' и г'. Степень соответствия: ДДЕ — 27, *o,p'*-ДДД — 87, *p,p'*-ДДД — 60 и ДДТ — 90 %.

тока (TIC), режим SIM) образцов биоты по характеристическим для ДДЕ ионам с m/z 246 (а), 248 (б) и 318 (в) и по характеристическим для ДДД и ДДТ ионам с m/z 235 (г) и 237 (д).

На рис. 3 показаны масс-спектры соединений ДДЕ, *o,p'*-ДДД, *p,p'*-ДДД и ДДТ из хроматограмм образцов биоты и результаты библиотечного поиска по библиотеке Wiley 275.

На рис. 4 представлены реконструированные хроматограммы (экстракты из ТИС, режим SIM) образцов биоты по характеристическим для ПХБ ионам M^{+} , $[M+2]^{+}$, $[M+4]^{+}$.

На рис. 5 представлены масс-спектры ПХБ из хроматограмм образцов биоты и результаты библиотечного поиска по библиотеке Wiley 275.

ХОП и ПХБ идентифицированы в образцах биоты по временам удерживания их пиков на масс-хроматограммах (реконструированных хро-

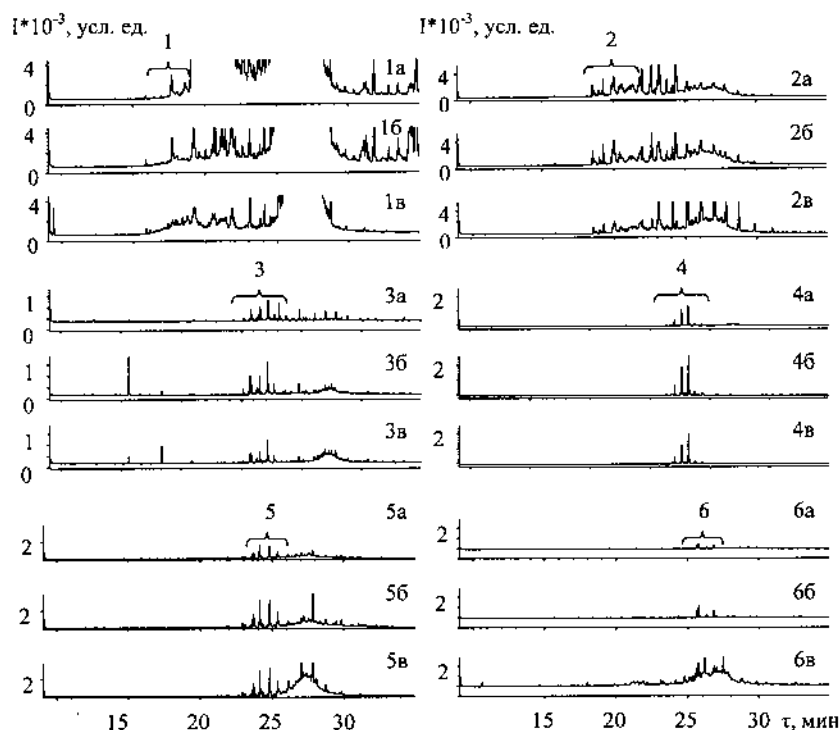
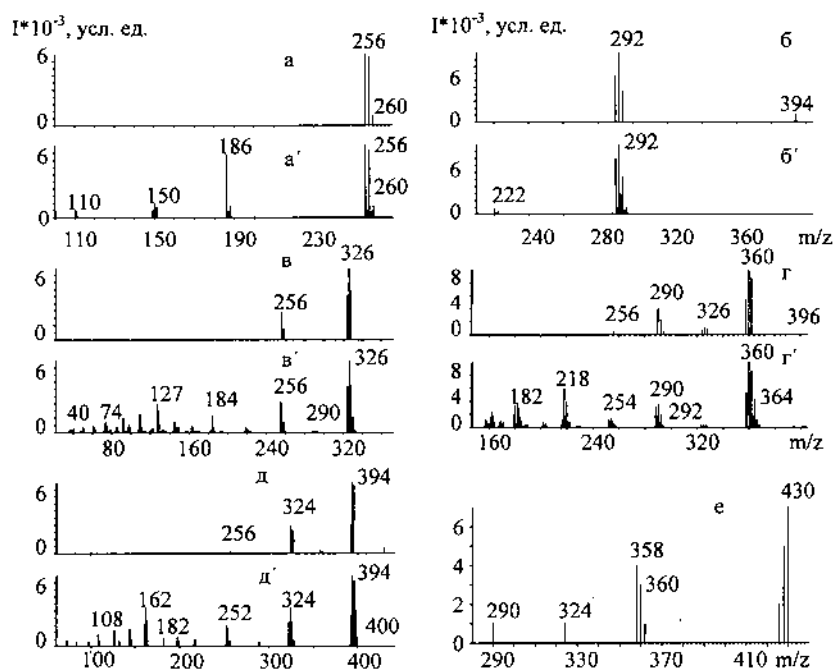


Рис. 4. Реконструированные хроматограммы (экстракты из ТИС, режим SIM) образцов биоты по характеристическим ионам M^{+} , $[M+2]^{+}$, $[M+4]^{+}$ для изомеров ПХБ с m/z : трихлорбифенилов — 256 (1а), 258 (1б), 260 (1в); тетрахлорбифенилов — 290 (2а), 292 (2б), 294 (2в); пентахлорбифенилов — 324 (3а), 326 (3б), 328 (3в); гексахлорбифенилов — 358 (4а), 360 (4б), 362 (4в); гептахлорбифенилов — 392 (5а), 394 (5б), 396 (5в); октахлорбифенилов — 426 (6а), 428 (6б), 430 (6в). 1–6 — временные окна, в которых идентифицированы соответственно три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта-, и октахлорбифенилы в калибровочных смесях ПХБ.



матограммах) по характеристическим ионам, а также по масс-спектрам в режиме SIM. Для всех соединений, кроме октахлорбифенилов, получены совпадающие с высокой вероятностью (74–95 %) результаты поиска по библиотеке масс-спектров Wiley 275. Соотношения ионов M^{+} : $[M+2]^{+}$: $[M+4]^{+}$ масс-спектров ПХБ из хроматограмм реальных проб соответствуют теоретически рассчитанным [5] для всех гомологов, включая октахлорбифенилы.

Концентрации ХОП и ПХБ в образцах биоты бассейна Днепра (табл. 1), определены без пересчета на сухой вес. Концентрация ДДД рассчитана как сумма o,p' -ДДД и p,p' -ДДД, ДДЕ и ДДТ — соответственно как p,p' -ДДЕ и p,p' -ДДТ.

Установлен изомерно-специфический состав ПХБ биоты бассейна Днепра. Данные о концентрациях ПХБ с разным количеством атомов хлора в молекуле представлены в табл. 2.

Определение изомерно-специфического состава дает дополнительную информацию о токсичности ПХБ. Наиболее токсичными для млекопитающих являются тетра-, пента- и гексахлорбифенилы [6].

Из представленного материала по установлению изомерно-специфического состава ПХБ видно, что в наибольших концентрациях во всех пробах биоты содержатся ПХБ с числом атомов

Рис. 5. Масс-спектры изомеров ПХБ из хроматограмм биоты (режим SIM): а — три-, б — тетра-, в — пента-, г — гекса-, д — гепта-, е — октахлорбифенилы и масс-спектры этих же соединений из библиотеки Wiley 275 соответственно а', б', в', г' и д'. Степень соответствия: три- — 74, тетра- — 93, пента- — 93, гекса- — 91 и гепта- — 95 %. Для октахлорбифенилов соответствующие спектры в библиотеке Wiley 275 не найдены.

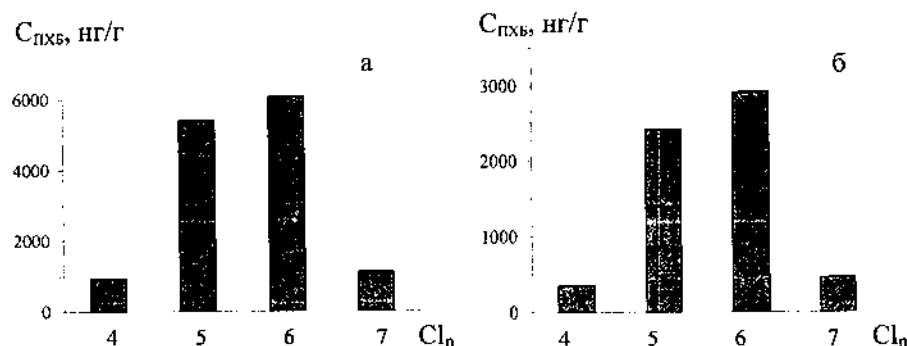
Т а б л и ц а 1

Концентрация ХОП и ПХБ в образцах биоты

Проба	Концентрация ХОП и ПХБ, нг/г			
	ДДЕ	ДДД	ДДТ	ПХБ
1	528	736	228	2300
2	145	171	176	1520
3	64	59	57	961
4	134	421	349	5482
5	50	71	51	355
6	65	87	84	434
7	203	245	201	4812
8	296	289	204	3752
9	200	240	118	2336
10	445	461	358	1373
11	1595	2410	1160	13486
12	93	68	56	1443
13	0	0	0	0
14	196	213	178	1304
15	1260	1489	274	6109
16	238	73	0	960

хлора $Cl_n=5-6$. Для проб 11 и 15 построены диаграммы концентраций ПХБ с $Cl_n=4-7$ (рис. 6).

Тетра- и гептахлорбифенилы находятся в меньших концентрациях, чем пента- и гексахлорбифенилы (около 6 и 8 % от общей суммы ПХБ соответственно). Низкие концентрации три- и октахлорбифенилов по сравнению с остальными ПХБ идентифицированы только в пробах с высокими концентрациями ПХБ. Концентрации этих соединений не устанавливали. Данные по определению изомерно-специфического состава ПХБ, представленные в работе [7], также свидетельствуют о преобладании в биоте пента- и гексахлорбифенилов.

Рис. 6. Изомерно-специфический состав ПХБ с $Cl_n=4-7$ для проб 11 (а) и 15 (б).

Т а б л и ц а 2

Изомерно-специфический состав ПХБ в биоте

Проба	Концентрация изомеров ПХБ, нг/г			
	Тетрахлор-	Пентахлор-	Гексахлор-	Гептахлор-
1	135	948	1012	205
2	121	618	657	124
3	38	465	405	53
4	412	2601	2998	471
5	46	160	149	0
6	52	184	198	0
7	202	1683	2152	775
8	166	1387	1813	386
9*	234	1011	987	104
10	186	797	343	47
11**	914	5389	6072	1111
12	69	601	647	126
13	0	0	0	0
14	111	538	564	91
15*	348	2409	2898	454
16	38	465	404	53

* В пробе идентифицированы: трихлор- и ** октахлорбифенилы.

Исследования степени извлечения аналитов из проб показали, что использовавшимся методом УЖЭ извлечено 85—115 % целевых соединений по сравнению с классическим методом экстракции в аппарате Сокслета. Нижний предел обнаружения суммы ПХБ составил 100 нг/г; пестицидов — 10 нг/г мокрого веса биоты.

Из представленного материала по определению концентраций ХОП и ПХБ можно сделать вывод, что самыми загрязненными участками бассейна Днепра являются Киевское, Каневское и Кременчугское водохранилища. В образцах биоты из притоков Днепра концентрации ХОП и ПХБ ниже, чем в Днепре. Такая ситуация, по-видимому, объясняется большой промышленной нагрузкой на водоемы в Киеве и его окрестностях. Кроме этого, образцы биоты из притоков в большинстве случаев имели меньший возраст и ХОП и ПХБ еще не накопились

в их тканях. В работе [7] концентрации ХОП и ПХБ в тканях биоты из бассейна Днепра определены в диапазоне 11.9—45.4 и 10.7—76.7 нг/г соответственно. Наибольшие концентрации этих соединений найдены в Каховском водохранилище. В работах [8, 9] обобщены данные о концентрациях ХОП и ПХБ в биоте из различных пресных водоемов мира. Высокие концентрации ПХБ зафиксированы в промышленно развитых странах — Германии, Швейцарии, Финляндии, США (2100, 575, 6850, 124000 нг/г мокрого веса соответственно). Наименьшие концентрации содержатся в биоте из водоемов Антарктики, Южной Африки, Исландии (менее 1 нг/г мокрого веса). Аналогичная картина наблюдается по распределению ХОП. Наибольшие концентрации ДДЕ обнаружены в США, Германии, Польше (2900, 230, 360 нг/г мокрого веса соответственно). Полученные данные о концентрациях ХОП и ПХБ в биоте бассейна Днепра свидетельствуют о повышенной степени угрозы для человека и водных экосистем. Экологическое состояние Днепра требует систематического мониторинга ХОП и ПХБ, а также мер, направленных на удаление этих соединений из пищевых цепей гидробионтов.

РЕЗЮМЕ. Визначені концентрації хлорорганічних пестицидів (ДДЕ, ДДД і ДДТ) та поліхлорованих бі-

фенілів у зразках біоти басейну Дніпра методом газової хроматографії/мас-спектрометрії.

SUMMARY. Concentrations of organochlorine pesticides (DDE, DDD and DDT) and polychlorinated biphenyls in the samples of biota from Dnieper river basin determined by means of gas chromatography/mass-spectrometry.

1. *Goncharuk V.V., Milyukin M.V.* // NATO ASI Ser. 2: Environment. -**64**. -Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academ. Publ., 1999. -P. 35—56.
2. *Мілюкін М.В.* // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 7. -С. 43—51.
3. *Milyukin M.V.* // NATO Science. Ser. IV. Earth and Environmental Sciences. -**24**. -Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academ. Publ., 2003. -P. 103—120.
4. *Мілюкін М.В.* // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 10. -С. 93—104.
5. *Зенкевич И.Г., Иоффе Б.В.* Интерпретация масс-спектров органических соединений. -Л.: Химия, 1986.
6. *Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A.T.C.* // Environmental Health Perspectives. -1998. -**106**, № 12. -P. 775—792.
7. *Lockhart W.L., Muir D.C.G., Wilkinson P. et al.* // Water Quality Res. J. of Canada. -1998. -**33**, № 4. -P. 489—509.
8. *Buckland S.J., Jones P.D., Ellis H.K., Salter R.T.* // Report Ministry for the Environment. -Wellington, 1998. -P. 40—48.
9. *Scobie S., Buckland S.J., Ellis H.K., Salter R.T.* // Ibid. -Wellington, 1999. -P. 35—40.

Поступила 04.05.2006

ЗАО “Трудовой коллектив Киевского предприятия по производству бактериальных препаратов “Биофарма”, Киев
Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев

УДК 543.544414.7:543.068.52:543.422:546.48

Є.Є. Костенко

ВИЗНАЧЕННЯ Cd(II) ЗА ДОПОМОГОЮ МЕТИЛТИМОЛОВОГО СИНЬОГО МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЇ СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ

Досліджено взаємодію Cd(II) з метилтимоловим синім у фазі полімерного аніонообмінника. Встановлено оптимальні умови реакції і склад утворюваного на поверхні комплексу, запропоновано схему взаємодії на межі розділу фаз. Розроблено методику твердофазного спектрофотометричного визначення Cd(II) з межею виявлення 0.22 мкг/см³.

Висока токсичність йонів кадмію (II) та його сполук, ГДК яких становить 0.01—1.0 мг/кг для різних харчових продуктів [1], зумовлює необхідність розробки високочутливих, селективних та експресних методів їх визначення в цих об'єктах.

Основними недоліками стандартних методів визначення мікрокілокостей кадмію (II) в харчових продуктах є невисока чутливість, а також низька вибірковість (фотометричний) і складна пробопідготовка (атомно-абсорбційний, полярографі-

© Є.Є. Костенко, 2007

Т а б л и ц я 1

Характеристики комплексів Cd (II) з полімерними йонообмінниками, модифікованими органічними реагентами для твердофазного спектрофотометричного визначення кадмію

Сорбент	Реагент (М : R)	Спосіб концентрування *	V/m, см ³ /г	τ, год	Аналітичний сигнал (λ, нм)	М.в., ³ мкг/см	Літера- тура
AB-17	Еріохром чорний (1:1)	I с	200/0.3	12	A(640)	0.13	[20]
AB-17	Кислотний хромтемно-синій К (1:1)	I с	200/0.3	0.3	A(560)	0.56	[19]
AB-17	1-(2-тіазолілазо)-2-нафтол (1:1)	I с	25/1	0.25	A(580)	0.01**	[15]
KY-23	1-(2-піридилазо)-2-нафтол (1:1)	I с	10/0.1	0.5	A(500), елюат	0.025**	[18]
Амберліт СС-50	1-(2-піридилазо)-2-нафтол (1:1)	I а	—	—	F(R), (540)	0.01	[4]

* I — сорбційне концентрування в статичних умовах; а — на сорбент сорбують визначуваний йон, потім обробляють концентрат органічним реагентом; с — спочатку проводиться сорбція барвника, а потім сорбція металу за рахунок комплексоутворення; ** групове концентрування.

чний) [2, 3]. Використання комбінованих аналітичних методів, які дозволяють поєднувати сорбційне концентрування і наступне визначення у твердій фазі, виявляється дуже ефективним. Так, у літературі є відомості щодо твердофазного спектрофотометричного визначення кадмію (II) за допомогою модифікованих сорбентів (табл. 1). Видно, що з точки зору підвищення ступеня концентрування найбільш ефективною є твердофазна екстракція з визначенням у фазі сорбенту, наприклад, фотометрично [8].

Нами досліджено можливість застосування комбінованого твердофазного фотометричного визначення йонів кадмію (II) у штучній суміші після його селективного концентрування на аніонообміннику, модифікованому метилтимоловим синім.

Вихідний 0.1 М розчин CdSO₄ отримували розчиненням металічного кадмію кваліфікації ос.ч. у H₂SO₄ [9]. Використовували метилтимоловий синій (МТС) ч.д.а. (Chemapol), HCl, HNO₃, H₂SO₄, NaOH, NaCl ос.ч. (Merk). Воду очищали, як описано в роботі [10]. Робочі розчини готували розведенням вихідних перед проведенням експерименту.

У роботі використовували аніонообмінник АВ-17×8 (А) в Cl-формі зеренням 0.25—0.50 мм, який готували до використання за методикою, описаною в [11]: 10 г А замочували в насиченому розчині NaCl і залишали на добу. Потім відокремлювали сорбент, промивали його 0.5 М розчином HCl до негативної реакції на Fe³⁺ і водою — до нейтральної реакції. Підготовану матрицю модифікували водним розчином МТС, як це описано в [12]. Для цього 0.1 г МТС в 150 см³ води обробляли 10 г повітряно-сухого А-Cl. Тверду фазу

відфільтровували, промивали водою, висушували. Отриманий МТС-А представляє собою прозорі темно-коричневі гранули, які при λ=480 нм пропускають до 50 % світла.

Спектри світлопоглинання розчинів знімали, користуючись спектрофотометром СФ-46. Пропускання суспензії йонообмінника у воді вимірювали на КФК-3 в кюветі з l=0.1 см при оптимальній довжині хвилі (λ_{опт}) відносно А-Cl. Підготовка твердої проби до фотометрування полягала в отриманні світлопоглинаючого шару концентрата, рівномірно розташованого в кюветі. Для вимірювань використовували кварцеві кювети з паралельними стінками. Концентрат переносили за допомогою піпетки в кювету, яку спочатку заповнювали водою, іншу кювету аналогічно заповнювали АВ-17×8-Cl або АВ-17×8-МТС такого ж зернення. Світлопоглинання аналізованих проб вимірювали після досягнення максимально можливої щільності укладки гранул у кюветах. Для зменшення розсіювання світла матрицею сорбента кювету ставили близько до віконця детектора, а між зразком і детектором встановлювали лавсанову кальку [8, 13].

Кислотність розчинів контролювали за допомогою йономіра И-160 скляним електродом. Вміст кадмію в розчинах визначали за допомогою полярографа ПУ-01. Ультразвукову обробку (УЗО) проб здійснювали на установці УП-1 фірми SELMI за рекомендаціями [14].

Сорбцію Cd (II) модифікованим сорбентом (МТС-А) вивчали в статичних умовах, використовуючи наважки сорбента по 0.3 г.

Ступінь вилучення (Γ, %), величину сорбції (α, моль/г), коефіцієнт розподілу (D, см³/г), констан-

ту сорбції (k , $\text{дм}^3/\text{моль}$) розраховували за формулами: Γ , % = $(C_0 - [C]) \cdot 100 / C_0$; $a = (C_0 - [C]) \cdot V / m$; $D = \Gamma \cdot V / (100 - \Gamma) \cdot m$, де C_0 і $[C]$ — вихідна і рівноважна концентрації адсорбата в розчині, М; V — об'єм розчину, дм^3 ; m — маса сорбенту, г; a — ємність сорбенту, моль/г; $k = 1/b \cdot a_{\text{max}}$, де a_{max} — максимальна ємність сорбенту, моль/г; b — відрізок, що відсікає пряма, побудована в координатах $[C]/a$ — $[C]$.

Як видно з рис. 1 (крива 1) ізотерма сорбції МТС на аніонообміннику належить до L -типу. Максимальна ємність аніоніту за модифікатором $a_{\text{max}} = 14.3$ мкмоль/г; $k = 2.69 \cdot 10^5$ $\text{дм}^3/\text{моль}$. Іммобі-

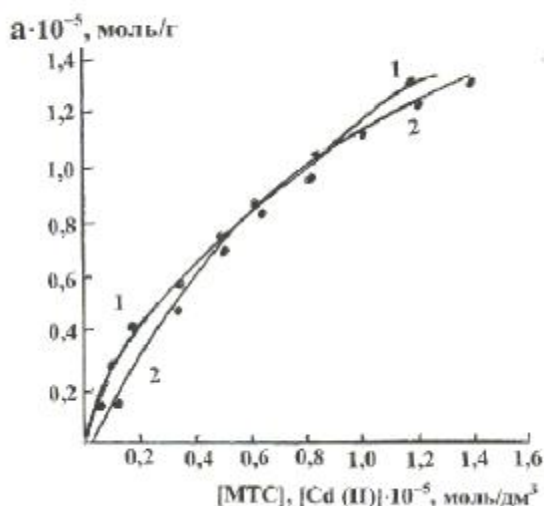


Рис. 1. Ізотерми сорбції МТС на А (1), Cd (II) на МТС-А (2): 1 — рН 6, $\tau_{\text{переміш}} = 1$ год; 2 — рН 7, $m_c = 0.3$ г, $V = 50$ см^3 , $\tau_{\text{переміш}} = 20$ хв, $\tau_{\text{встановл. рівноваги}} = 12$ год, $l = 0.1$ см, контрольна проба — А.

лізований за рахунок йонного обміну МТС в оптимальних умовах вилучення Cd (II) може знаходитися у вигляді H_2R^{4-} [15]. Якщо припустити, що іммобілізація МТС відбувається двоцентрично (на це вказує високе значення k), за рахунок двох депротонованих сульфогруп, його твердофазну аналітичну форму можна зобразити як $(\text{H}_2\text{R}-\text{A})^{2-}$.

З метою встановлення оптимальних умов взаємодії кадмію з МТС-А була вивчена залежність сорбції металу від рН розчину. Це є важливим при визначенні стану і реакційної здатності як Cd (II), так і модифікатора, що знаходиться на поверхні. Встановлено, що максимальне вилучення кадмію (до 72 %) досягається при рН 7 (рис. 2, крива 1).

На рис. 2 (крива 2) представлені результати вивчення кінетики сорбції Cd (II) на МТС-А при оптимальній кислотності. Видно, що рівновага встановлюється протягом 12 год, але двохсекунд-

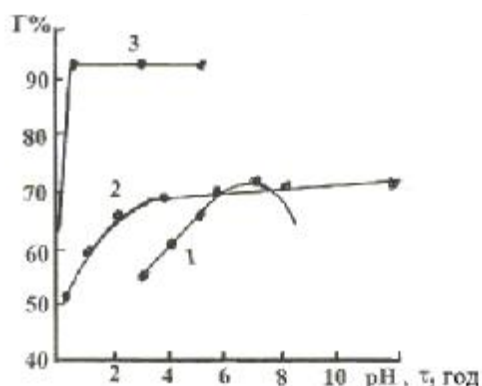


Рис. 2. Залежності сорбції Cd (II) від рН (1) і τ (2, 3): 1 — $m_c = 0.3$ г, $V = 50$ см^3 , $\lambda = 640$ нм, $\tau_{\text{переміш}} = 20$ хв, $\tau_{\text{встановл. рівноваги}} = 12$ год, $l = 0.1$ см, контрольна проба — А; 2 — $m_c = 0.3$ г, $V = 50$ см^3 , $\lambda = 640$ нм, рН 7, $l = 0.1$ см, контрольна проба — А; 3 — $m_c = 0.3$ г, $V = 50$ см^3 , $\lambda = 640$ нм, рН 7, $\tau_{\text{переміш}} = 20$ хв, УЗО — 2 с, $l = 0.1$ см, контрольна проба — А.

на УЗО дозволяє скоротити термін встановлення рівноваги до 20 хв і збільшити вилучення кадмію до 92 % (рис. 2, крива 3). Кадмій практично не сорбується немодифікованим аніонообмінником, тоді як на МТС-А вилучається більше 1.8 мг Cd (II) на 1 г сорбенту. Ізотерма сорбції кадмію (рис. 1, крива 2) може бути віднесена до L -типу [16] і лінеаризована в координатах $[C]/a$ — $[C]$, що підтверджує наявність хімічної взаємодії кадмію з модифікатором. Коефіцієнт розподілу $D = 1.92 \cdot 10^3$ $\text{см}^3/\text{г}$, $a_{\text{max}} = 14.7$ мкмоль/г. Максимальна ємність модифікованого сорбенту за кадмієм співпадає з його ємністю за модифікатором, що може свідчити про утворення комплексу з еквімолярним співвідношенням компонентів [17, 18].

З метою встановлення молярного співвідношення компонентів у ТФ-комплексі порівнювали спектри світлопоглинання досліджуваного комплексу в розчині і у фазі сорбенту (рис. 3). Збіжність положення максимумів спектрів світлопоглинання може свідчити про ідентичність складу комплексів на поверхні сорбенту та в розчині [6, 19, 20]. Дані електронних спектрів підтверджували шляхом вивчення складу комплексу на поверхні. Для цього до наважки модифікованого аніонообмінника додавали надлишок солі кадмію і витримували систему до встановлення сталої концентрації Cd (II) у водній фазі. Після цього визначали концентрацію Cd (II) у розчині. Знаючи кількість МТС, що іммобілізована на аніонообміннику, і кількість Cd (II), який прореагував з аніонообмінником, визначали співвідношення компонентів у комплексі [7]. Виявилось, що мольне спів-

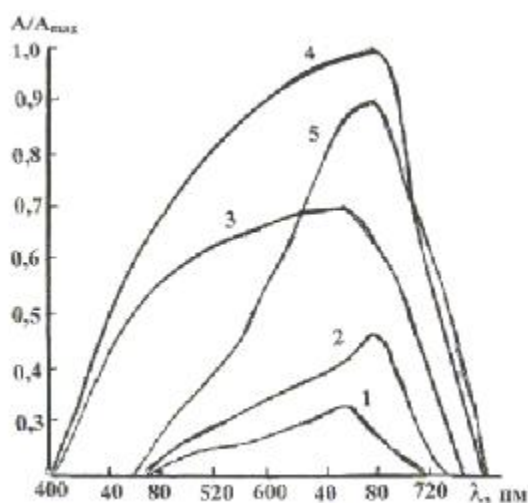
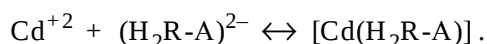


Рис. 3. Спектри світлопоглинання МТС-А (1, 3), Cd-МТС-А (2, 4) і Cd-МТС (5): 1 — рН 6; 2 — рН 7, $m_c = 0.3$ г, $V = 50$ см³, $\tau_{\text{переміш}} = 20$ хв, $\tau_{\text{встановл. рівноваги}} = 12$ год, $l = 0.1$ см, контрольна проба — А; 3 — рН 6; 4 — рН 7, $m_c = 0.3$ г, $V = 50$ см³, $\tau_{\text{переміш}} = 20$ хв, УЗО — 2 с, $l = 0.1$ см, контрольна проба — А; 5 — рН 6.5, $C_{\text{Cd}} = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{МТС}} = 4 \cdot 10^{-5}$ М, $l = 1$ см, контрольна проба — Н₂О.

відношення Cd : МТС-А = 1:1. Тобто дані хімічного аналізу та спектрів поглинання дозволяють припустити, що комплексоутворення на поверхні МТС-А та у розчині відбувається за однаковою схемою — заміщення двох йонів гідрогену в одній з імінодіацетатних груп і координації з нітрогеном іміногрупи з утворенням двох п'ятичленних циклів. Згідно з даними [2], кадмій у нейтральному середовищі переважно знаходиться у вигляді йонів Cd²⁺. Тоді взаємодію в системі можна представити наступним чином:



Дослідження залежності ступеня вилучення кадмію від об'єму розчину і маси сорбенту показало, що максимальний коефіцієнт концентрування складає 1000 см³/г ($V = 300$ см³, $m = 0.3$ г).

На основі отриманих даних розроблена методика твердофазного спектрофотометричного визначення кадмію. Для побудови градувального графіка готували серію розчинів об'ємом 50.0 см³ з рН 7 та концентрацією Cd (II) 0.2—1.6 мкг/см³. Отримані розчини перемішували 20 хв на магнітній мішалці, впродовж 2 с діяли УЗ і вимірювали оптичну густину твердих концентратів при $\lambda = 640$ нм. Встановлено, що рівняння градувального графіка ($V = 50$ см³) має вигляд: $A = (2.14 \pm 5.65) \cdot 10^{-3} + (0.382 \pm 0.005) \cdot C_{\text{Cd}}$, мкг/см³, r

Т а б л и ц я 2

Вплив сторонніх йонів на визначення Cd (II)

Йон	Допустима кратність надлишку	Йон	Допустима кратність надлишку
Fe (III)	1	Pb (II)	500
Hg (II)	10	Zr (IV)	500
Zn (II)	100	Ti (IV)	500
Co (II)	500	Sn (IV)	500
Ni (II)	500	Ca (II)	1000
Al (III)	500	Mg (II)	1000
Cu (II)	500		

= 0.998. Межа виявлення — 0.22 мкг/см³, закон Бера виконується в інтервалі концентрацій кадмію $(0.2\text{—}2.0) \cdot 10^{-5}$ М. Дані щодо впливу сторонніх йонів на визначення $2.0 \cdot 10^{-6}$ М Cd (II) представлені в табл. 2.

Методика використана для визначення кадмію у штучній суміші, що імітує середній склад розчину золи харчового продукту. Склад суміші, мкг/100 см³: Fe (III) — 40; Cu (II), Pb (II) — 10; Zn (II) — 20; Sn (IV) — 0.8; Cd (II) — 0.2; Co (II) — 0.7; Mg (II) — 17; Ca (II) — 236; K (I) — 84.

Готували три проби суміші по 100 см³ кожна. До двох проб додавали точно відомі кількості стандартного розчину CdSO₄ і по 1 см³ 1 %-го гідроксиламіну для усунення заважаючого впливу Fe³⁺, створювали рН 7, вносили по 0.3 г ТФ МТС, перемішували 20 хв на магнітній мішалці, 2 с діяли УЗ і вимірювали оптичну густину твердих концентратів при $\lambda = 640$ нм. Правильність отриманих даних визначали методом “внесено—знайдено”. Збіжність результатів, отриманих за допомогою нової методики (А) і стандартної полярографічної (Б), підтверджує достовірність їх. Дані представлені у табл. 3.

Т а б л и ц я 3

Результати визначення Cd (II) у штучній суміші, що імітує середній склад розчину золи харчового продукту ($n = 3$, $P = 0.95$)

Внесено Cd (II), мкг	Знайдено Cd (II), мкг (А)	S_r	Знайдено Cd (II), мкг (Б)	S_r
—	0.21 ± 0.05	0.09	0.20 ± 0.01	0.02
0.1	0.18 ± 0.02	0.04	0.23 ± 0.02	0.03
0.2	0.22 ± 0.03	0.05	0.19 ± 0.03	0.06

Таким чином, розроблена методика ТФС визначення кадмію з використанням МТС. Вона характеризується задовільною правильністю і відтворюваністю результатів. За селективністю перевищує методики ТФС визначення за допомогою кислотного хромтемно-синього К-А [5], еріохром-чорного Т-А [4], 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу-Амберліт СС-50 [8], 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтолу-А [6], 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу-КУ-23 [7], за чутливістю не поступається більшості кращих з них, не потребує додаткової стадії елюювання кадмію [7]. Нова методика характеризується експресністю, простотою експеримента, екологічною безпечністю, не потребує складного коштовного обладнання.

РЕЗЮМЕ. Изучено взаимодействие Cd (II) с метилтимоловым синим в твердой фазе. Установлены оптимальные условия реакции и состав образующегося на поверхности комплекса, предложена схема взаимодействия на границе раздела фаз. Разработана методика твердофазного спектрофотометрического определения Cd (II) с пределом обнаружения 0.22 мкг/см^3 .

SUMMARY. The interaction of Cd (II) with Methylthymolic Blue in the solid-phase was studied. The optimum conditions of the reaction and the composition of complex that is formed at the surface were found, and a scheme was proposed for the interaction at the phase boundary. A solid-phase spectrophotometric procedure was developed for determination of Cd (II) with detection limit of 0.22 g/sm^3 , respectively.

1. СанПиН. 43-123-4089-56. Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах. -М.: Минздрав СССР, 1986.
2. Щербов Д.П., Матвеев М.А. Аналитическая химия кадмия. -М.: Наука, 1973.
3. Сырье и продукты пищевые. Методы определения

- токсичных элементов. -М.: Госстандарт СССР, 1986.
4. Костенко Є.Є., Штокало М.Й. // Східно-європ. журн. передових технологій. -2006. -**6**, № 24. -С. 45—48.
5. Костенко Є.Є., Штокало М.Й., Бутенко О.М., Іванова С.М. // Наук. зап. Тернопільського пед. ун-ту. Сер. Хім. -2006. -№ 10. -С. 20—26.
6. Брыкина Г.Д., Степанова Н.Л., Стефанов А.В. и др. // Журн. аналит. химии. -1983. -**38**, № 1. -С. 33—37.
7. Пилипенко А.Т., Сафронова В.Г., Закревская Л.В. // Там же. -1989. -**44**, № 9. -С. 1594—1598.
8. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. // Там же. -1995. -**50**, № 5. -С. 484—491.
9. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -М: Химия, 1967.
10. Методы анализа чистых химических реактивов. -М.: Химия, 1984.
11. Айвазов Б.В. Практическое руководство по хроматографии. М.: Высш. шк., 1968.
12. Костенко Є.Є., Штокало М.Й. // Журн. аналит. химии. -2004. -**59**, № 12. -С. 1276—1282.
13. Николаева Т.М., Лазарев А.И. // Завод. лаборатория. -1992. -**58**, № 10. -С. 10—13.
14. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика. -Днепропетровск: РИЦ Днепропетр. ун-та, 2001.
15. Stability constants of metal-ion complexes. Pt. B. Organic Ligands / Ed. D.D. Perrin. -Oxford- New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt: Pergamon Press, 1988.
16. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Пер. с англ. -М.: Мир, 1986.
17. Запорожець О.А., Петруньок Н.І. Сухан В.В., Тилтін А.К. // Укр. хім. журн. -1998. -**64**, № 9. -С. 50—55.
18. Запорожець О.А., Жукова К.М., Боряк А.К. та ін. // Там же. -1998. -**64**, № 10. -С. 114—118.
19. Брыкина Г.Д., Агапова Г.Ф., Калинина В.Ф., Крысина Л.С. // Журн. аналит. химии. -1988. -**43**, № 8. -С. 1461—1465.
20. Брыкина Г.Д., Марчак Т.В., Крысина Л.С. и др. // Там же. -1982. -**37**, № 10. -С. 1841—1845.

Національний університет харчових технологій, Київ

Надійшла 30.01.2006,
вдруге — 03.07.2007

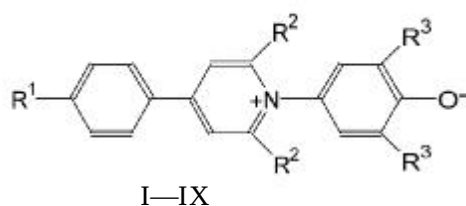
УДК 541.13

N.O. Mchedlov-Petrosyan, Yu.V. Isaenko, S.T. Goga, L.N. Vilkova, V.I. Borodenko, S.V. Shekhovtsov, C. Reichardt

ACID/BASE PROPERTIES OF SOLVATOCHROMIC PYRIDINIUM-N-PHENOLATE BETAINES DYES IN PURE AND MIXED SOLVENTS

The protonation constants of a set of solvatochromic pyridinium-*N*-phenolate betaine dyes I–XI ($D^{\pm}$) were determined in methanol, water, and the ternary solvent mixture benzene – ethanol – water (with mass ratio 47:47:6) using the vis spectroscopic method. Both, medium effects on transferring from water to organic solvents and salt effects in aqueous media are in agreement with the zwitterionic nature of the betaines, which possess a high dipole moment in the electronic ground state. The character of solvation of dyes $D^{\pm}$ in the ternary solvent mixture is discussed basing on the position of the charge-transfer (CT) absorption band in the visible region. The association of the betaine dyes with metal ions (Na^+ , Mg^{2+} , La^{3+}) in 1-butanol manifests itself in a disappearance of the long-wavelength CT band as result of a complex formation with the cationic Lewis acids.

Pyridinium *N*-phenolate betaine dyes exhibit the largest range of solvatochromism among up-to-now known organic dyes. Therefore, they are often used for creating polarity scales of solvents [1] as well as for the polarity estimation of interfaces in various micro- and ultramicroheterogeneous systems, such as micellar solutions of colloidal surfactants, microemulsions, suspensions of liposomes, etc. [1–5]. Furthermore, they can be used as pH-indicators for simultaneous checking of the interfacial acidity in the aforesaid colloidal systems [3–5]. The structural formulas of some typical solvatochromic betaine dyes $D^{\pm}$ are presented below:



I: $R^1=R^3=H$, $R^2=C_6H_5$; II: $R^1=H$, $R^2=R^3=C_6H_5$; III: $R^1=C(CH_3)_3$, $R^2=R^3=4-C(CH_3)_3-C_6H_4$; IV: $R^1=H$, $R^2=C_6H_5$, $R^3=C(CH_3)_3$; V: $R^1=CO_2^-Na^+$, $R^2=R^3=C_6H_5$; VI: $R^1=CF_3$, $R^2=R^3=4-CF_3-C_6H_4$; VII: $R^1=C_6F_{13}$, $R^2=C_6F_{13}-C_6H_4$, $R^3=C_6H_5$; VIII: $R^1=H$, $R^2=C_6H_5$, $R^3=Cl$; IX: $R^1=H$, $R^2=R^3=3$ -pyridyl. (In the case of dye V, the colored species exists in solutions as an anion $D^{\pm-}$).

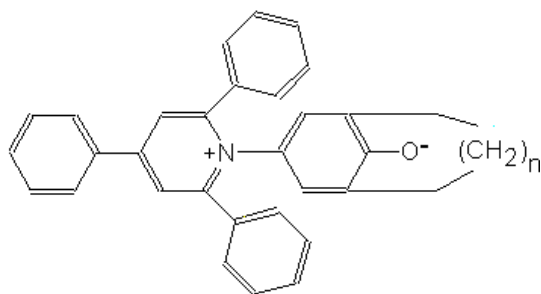
Whereas the vis absorption spectra of these dyes in their highly dipolar zwitterionic form, $D^{\pm}$, especially their polarity-sensitive charge-transfer (CT) band, are well documented, the information

concerning their acid/base properties is relatively sparse. Protonation of the phenolate oxygen leads to decolorization of the dye solutions. The protonation constants in lyophilic colloidal systems are traditionally compared with those in non-aqueous solvents, including water-organic mixtures. At present, solvatochromic betaine dyes serve as useful tools for the versatile examination of the properties of surfactant micelles, vesicles, droplets of microemulsions, etc. Using a set of dyes instead of the single standard betaine dye II allows to obtain manifold informations. Therefore, it seemed to be pertinent to determine the protonation constants K_H :

$$D^{\pm} + H^+ \rightleftharpoons HD^+, \quad K_H = a_{HD^+} / a_{D^{\pm}} a_{H^+} \quad (1)$$

(a – activities)

of a whole set of the betaine dyes I–XI in two kinds of solvents: in pure methyl alcohol as a standard organic solvent ($\epsilon_r=32.7$), where preferential solvation is impossible, and in a ternary benzene–ethanol–water mixture, with mass ratio 47:47:6 ($\epsilon_r=12.8$), designated as BEW. In the latter solvent mixture, marked differences in the solvation character of hydrophobic and relatively hydrophilic (at least, water-soluble) betaine dyes can be expected. Besides, dissociation constants of some organic acids, e.g., of salicylic and benzoic acids, measured in methanol, are close to those obtained in the BEW solvent mixture, which is convenient for a comparison of the values of the betaine dyes. The betaine dyes X and XI with a polymethylene chain surrounding the phenolate moiety were studied as well.



X: $n=9$; XI: $n=12$.

Some of betaine dyes are only sparingly soluble in water. In methanol, ion association, homocoupling, and some other effects hindering the exact determination of K_H values, are expected to be less expressed as compared with other organic solvents. On the other hand, the ternary solvent mixture can be considered as a model of water/micelle or water/microdroplet interfaces, owing to its complicated character. The mole fractions of the components in the BEW mixture are equal to 0.31, 0.52, and 0.17, respectively.

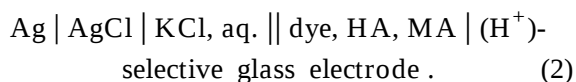
The K_H values were determined vis-spectroscopically, using the pH scale of acidity in water. In non-aqueous solvents, the $pa_{H^+}^*$ scales were used, standardized to a hypothetical state with H^+ activity equal to unity and with some properties of an infinitely diluted solution in the given solvent.

The origin and main properties of betaine dyes I—XI were described earlier [1—4, 6, 7]. All the substances used for preparation of buffer mixtures, salts, and solvents were purified using conventional procedures. The water content in methanol was 0.01—0.02 % mas., as estimated by potentiometric titration according to Fischer's method. Initial solutions of sodium methylate were prepared dissolving sodium in the proper amount of methanol; its concentration was determined by titration after proper dilution with water. The vis spectra were run using a SF-46 apparatus, at dye concentrations of about $c \approx 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L. All solutions were prepared and the measurements were performed at 298 ± 0.2 K.

The determination of K_H in methanol was performed using benzoate, diethylbarbiturate, and ethylphenylbarbiturate buffer mixtures, which were created by varying the acid concentration. The ionic strength was equated to the total concentration of CH_3ONa , which was maintained constant ($c=0.01$ mol/L). The $pa_{H^+}^*$ values were calculated using the following $\log K_H (=pK_a)$ values for buffer acids, HA, in methanol: 7.90 (salicylic) [5], 9.40 (benzoic) [5], 12.70 (diethylbarbituric) [5], and 12.35 (ethylphenyl-

barbituric). The last value (± 0.11) was determined by us using thymol blue as an indicator. During the $\log K_H$ determinations, approximately ten working solutions with different $pa_{H^+}^*$ values were prepared. Several wavelengths near the λ_{max} value of the CT band were used as analytical positions. Some vis spectra were registered in methanol solutions, in HA solutions, or in diluted solutions of HCl in methanol. The activity coefficients f of all ionic species were calculated using the Debye-Huckel equation (second approach).

In the BEW solvent system, the procedure was the same, with two exceptions: (i) the incomplete dissociation of MA salts of the buffers ($M^+ = Na^+$, Li^+) was taken into account, $\log K_{ass}(M^+ + A^-) = -3.46$ — -3.48 [5], and (ii) the $pa_{H^+}^*$ values were additionally checked using a glass electrode in a cell with liquid junction:



The buffer mixtures were prepared with a constant initial concentration of NaOH (0.01 mol/L) and concentrations of HA varying from $1.5 \cdot 10^{-3}$ to $7.5 \cdot 10^{-3}$ mol/L. The cell (2) was standardized using buffer solutions with $pa_{H^+}^* = 6.83$ ($8.4 \cdot 10^{-3}$ mol/L salicylic acid + $8.4 \cdot 10^{-3}$ mol/L lithium salicylate) and $pa_{H^+}^* = 8.48$ ($8.4 \cdot 10^{-3}$ mol/L benzoic acid + $8.4 \cdot 10^{-3}$ mol/L lithium benzoate). For parallel $pa_{H^+}^*$ calculations, the iterative procedure was used. The degree of MA dissociation appeared to be 34 to 39 %. The $\log K_H (=pK_a)$ values for buffer acids, HA, are as follows: 7.60 (salicylic acid), 9.26 (benzoic acid), and 11.97 (5,5-diethylbarbituric acid).

For the determination of the K_H values of betaine dyes $D^\pm$ in water, K_H^w , a common vis-spectroscopic procedure was used, accompanied by pH checking with a glass electrode.

Thermodynamic values of $\log K_H$ are compiled in table 1. All the constants are expressed in the mol/L scale. At this stage, the possibility of HD^+ association with anions X^- of the buffer acids (see below) was not taken into account.

The vis spectra of some typical dyes measured in methanol are shown in fig. 1, the λ_{max} values are given in table 2. Generally, the results obtained are in agreement with literature data [1, 5, 6]. In the case of dye IV, the deviation is 5 nm (the most significant difference). It must be taken into account that the λ_{max} values of a given dye measured in pure methanol and in corresponding buffer systems differ sometimes from each other. The largest diffe-

Table 1

Logarithms of the thermodynamic protonation constants, $\log K_H$, of betaine dyes I—XI, determined in water, methanol, and the ternary solvent mixture BEW ($C_6H_6-C_2H_5OH-H_2O$ with mass ratio 47:47:6) at 298 K

Dye	$\log K_H$			$\Delta \log K_H$	
	in H_2O	in CH_3OH	in BEW	$H_2O \rightarrow CH_3OH$	BEW $\rightarrow CH_3OH$
I	8.55 ± 0.02	11.72 ± 0.15	10.27 ± 0.05	3.17	1.45
II	8.64 [2,5]	11.59 ± 0.06	9.52 ± 0.03	2.95	2.07
III	—	11.80 ± 0.03	9.90 ± 0.05	—	1.90
IV	—	13.30 ± 0.06	11.29 ± 0.01	—	2.01
V	8.77 ± 0.02	12.06 ± 0.10	—	3.29	—
VI	—	9.73 ± 0.05	—	—	—
VII	—	10.99 ± 0.04	—	—	—
VIII	4.76 ± 0.03 [5]	8.44 ± 0.01	6.99 ± 0.01	3.68	1.45
IX	6.66 [3]	9.25 ± 0.15	—	2.59	—
X	—	13.42 ± 0.10	—	—	—
XI	—	13.69 ± 0.07	—	—	—

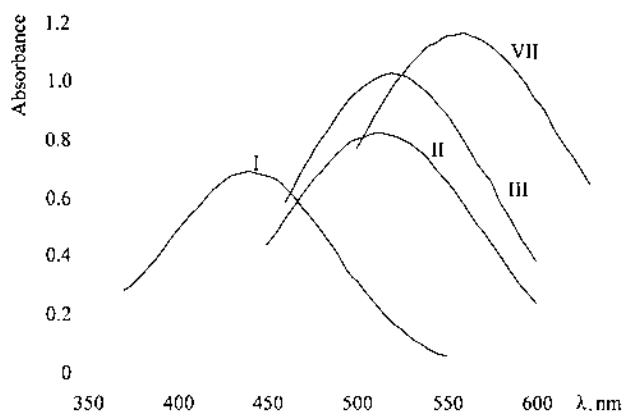


Fig. 1. Vis absorption spectra of betaine dyes I, II, III, and VII, dissolved in methanol. Dye concentration $c = 8 \cdot 10^{-5}$ mol/L, optical path length 3 cm.

rences were observed for dye IX ($\lambda_{\max} = 492$ nm in pure methanol, 490–491 nm in benzoate, and 487 nm in 5,5-diethylbarbiturate buffer solutions) and for dye VI ($\lambda_{\max} = 522$ nm in pure methanol and 513 nm in 5,5-diethylbarbiturate buffers). This can be regarded as indication of some weak interactions of secondary character (see below).

The $\lambda_{\max}$ values of the betaine dyes $D^\pm$ measured in the BEW solvent mixture are essentially higher than those in methanol. The difference $\Delta\lambda_{\max}$ varies from 42 to 84 nm (table 2). For all these solvatochromic betaine dyes, except X and XI, linear correlations are known between their molar transi-

tion energies (E_T) and those of the standard betaine II in a set of individual solvents [1, 2, 6, 7]. Hence, the expected $\lambda_{\max}$ values in the ternary solvent mixture can be easily calculated. Inspection of table 2 reveals that the 'predicted' $\lambda_{\max}$ values are generally higher than those obtained experimentally in the BEW solvent mixture. The difference $\Delta\lambda_{\max}$ is markedly expressed for the most hydrophilic dyes, I and IX. However, even for the betaine dyes having large hydrophobic sites, namely, dyes III, IV, VI, and VII, the experimental values do not exceed the calculated ones. Hence, neglecting the high content of benzene (mole fraction $x_1 = 0.31$), a complete solvation of the hydrophobic (and benzene-soluble!) dyes with benzene solvent molecules does not occur. Probably, not only ethanol, but also water molecules (mole fractions $x_2 = 0.52$ and $x_3 = 0.17$, respectively) take part in solvation of

the negative part of the $D^\pm$ dipoles. For example, the expressed negativity of the difference [$\lambda_{\max}$ (experimental) — $\lambda_{\max}$ (calculated)] probably indicates the strong preferable hydration of the phenolate group. Besides, for such large molecules dissolved in mixed solvents, a selective solvation of different sites by different solvent molecules seems to be very probable.

The $\log K_H^w$ values presented in table 1 are thermodynamic ones. We also determined the 'mixed' $\log K_H^{w*}$ values at ionic strengths of $I = 0.025, 0.03, 0.0375, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$, and 0.5 mol/L. The required I values were maintained with additions of NaCl to acetate, phosphate, and borate buffer mixtures. These data are depicted in fig. 2, in form of traditional dependences on $I^{1/2}$.

The character of the curves in fig. 2 indicates that the colored betaine species behave themselves not as usual neutral molecules. For charge types of acid/base couples such as A^+B^0 and A^0B^- , in terms of Kolthoff and Bates [5, 8], the $\log K_H^{w*}$ values must correspondingly increase and decrease along with an increase in $I^{1/2}$, at least up to medium ionic strengths. However, the protonation constants of dyes I and VIII stay practically unchanged (fig. 2). Hence, the situation is typical for such indicators as methyl orange and thymol blue (acid region), acids of charge type $A^\pm B^-$ [8]. Zwitterions are known to behave themselves as two separate charges only in dilute solutions; maybe, this is the case with betaine dye VIII at low I (fig. 2). Betaine dye V possesses

Table 2

Vis absorption maxima, $\lambda_{\max}/\text{nm}$, of the betaine dyes I—XI, measured in methanol and in the ternary solvent mixture BEW ($\text{C}_6\text{H}_6\text{—C}_2\text{H}_5\text{OH—H}_2\text{O}$ with mass ratio 47:47:6) and related wavelength differences, $\Delta\lambda_{\max}/\text{nm}$

Dye	$\lambda_{\max}$		$\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max}$ (in BEW) – $\lambda_{\max}$ (in CH_3OH)	$\Delta\lambda_{\max}$ (BEW) = $\lambda_{\max}$ (exp.) – $\lambda_{\max}$ (calc.)
	in CH_3OH	in BEW		
I	440	484	44	–(30–20)
II	514	575	61	0
III	520	586	66	0
IV	558	642	84	–11
V	521	570	49	–6
VI	522	565	43	–17
VII	560*	625	65	–9
VIII	441	486	45	–4
IX	492	529	37	–23
X	533	603	70	—
XI	530	596	66	—

* $\lambda_{\max} = 600 \text{ nm}$ in the binary solvent mixture methanol—benzene (1:1 v/v).

an additional CO_2^- group; the charge type can be represented as $\text{A}^{\pm}\text{B}^{\pm}$, and the $(\log K_H^{w*} \text{ vs. } I^{1/2})$ dependence is more close to that for acids of A^0B^- type [5, 8]. Therefore, the thermodynamic K_H^{w*} value for betaine dye I was equated to K_H^{w*} , and for an estimate of the $\log K_H^{w*}$ values of betaine dyes V and VIII, a quantity of 0.06 (calculated by the Debye–Huckel equation, second approach) was added to their $\log K_H^{w*}$ values at $I = 0.025 \text{ mol/L}$.

Simultaneously, the influence of salt additives on the spectra of $\text{D}^{\pm}$ in water was checked. Even at

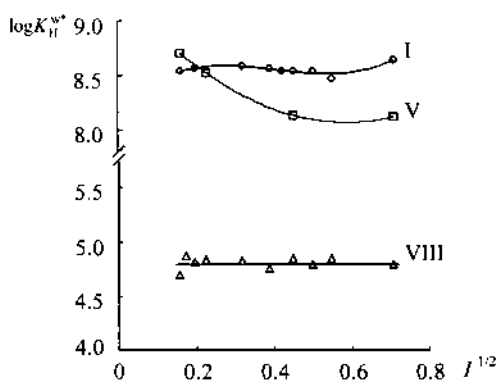


Fig. 2. The dependence of $\log K_H^{w*}$ on $I^{1/2}$ ($\text{NaCl} + \text{buffer}$) for the betaine dyes I, V, and VIII.

$c(\text{NaCl}) = 0.5 \text{ mol/L}$, the alterations of CT bands were very modest.

The $\log K_H$ values in methanol (table 1) were determined following the standard procedure. As the length of the $\text{pa}_{\text{H}^+}^*$ scale in methanol is 16.7–17.2, the solution of CH_3ONa with $c = 0.01 \text{ mol/L}$ corresponds to $\text{pa}_{\text{H}^+}^* \approx 15$ and hence is suitable for measurements of $\text{D}^{\pm}$ spectra. The slopes of the graphs $\log\{[\text{HD}^+]/[\text{D}^{\pm}]\}$ vs. $\text{pa}_{\text{H}^+}^*$ are close to unity. For instance, for dye VIII in benzoate buffer solutions, the following dependence is valid:

$$\begin{aligned} \log\{[\text{HD}^+]/[\text{D}^{\pm}]\} &= \\ &= (9.03 \pm 0.02) - (1.036 \pm 0.002) \cdot \text{pa}_{\text{H}^+}^* \quad (3) \\ (r &= 0.996, n = 11) \end{aligned}$$

In the case of dye V, the carboxylic group is ionized in the solutions used for the $\log K_H$ determination, hence the protonated species is a zwitterion with a CO_2^- group. For dye IX, the second equilibrium (protonation of N-atom) is also to be taken into account.

Let us consider the $\log K_H$ values determined in methanol. The $\log K_H$ value of dye I is with 11.72 markedly lower than that of the phenolate ion in methanol (14.46) [9], thus reflecting the electron-acceptor properties of the 4-phenyl-pyridinium moiety. The protonation constants for dyes I, II, and III differ but only slightly. Such finding agrees with the fact that for the groups C_6H_5 and 4- $\text{C}(\text{CH}_3)\text{-C}_6\text{H}_4$ the Hammett σ constants are close to zero [10]. Replacement of the phenyl groups by electron-withdrawing 3-pyridyl rings (Hammett's $\sigma_a = +0.72$ for 3-pyridyl [10]) reduces the basicity of the phenolate moiety of IX and increases the acidity of the corresponding *N*-(4-hydroxyphenyl)pyridinium ion [3]. This explains the difference between $\log K_H$ values of betaine dyes II (11.59) and IX (9.25). The $\log K_H$ value of dye V is by 0.47 units higher than that of dye II. The effective positive charge at the carbon atom can cause electron-acceptor properties of the CO_2^- group. However, the inductive and mesomeric effects are probably low in the given case, and the CO_2^- group favors protonation of the phenolate oxygen owing to the additional negative charge in V as compared with that of II. In water, the effect is less expressed (table 1), but a decrease in the ϵ_r value of the solvent is known to strengthen such effects [5].

The $\log K_H$ values of betaine dyes IV, X, and XI are by 1.6–2.0 units higher than that of the unsubstituted dye I. This agrees with the well-known effects [3, 4, 9, 10]: the influence of two strong elec-

tron-withdrawing chlorine substituents in 2,6-positions results in a decrease in $\log K_H$ value by 3.3 units on going from betaine I to betaine VIII. This is in line with the data for unsubstituted phenol-sulfonephthalein and its 3,3',5,5'-tetrabromoderivative in methanol ($\log K_H=12.8$ and 8.9, respectively) [5, 8], as well as with the data for halogen-substituted phenols [3].

Hammett constants of $\sigma_m=0.46$ and $\sigma_p=0.53$ [9] reflect the influence of the CF_3 group. The similarity of σ values for the groups CF_3 , C_2F_5 , and C_4F_9 [9] allows to expect that the electron influence of CF_3 and C_6F_{13} groups is also similar. The effect of one 2- C_6H_4 -4- CF_3 group, as obtained by comparison of the $\log K_H$ values for dyes VII and VI, is 0.63. This approximately agrees with the electron-acceptor properties of the trifluoromethyl group.

The character of medium effects in the given solvent S (here $S = CH_3OH$), i.e., $\Delta \log K_H = \log K_H^S - \log K_H^w$, gives some information about the structure of the acid/base couple [1, 8, 10]. The $\Delta \log K_H$ value can be expressed through activity coefficients of transfer, $\gamma(i)$, of the reactants from water to S :

$$\Delta \log K_H = \log^w \gamma^S(H^+) + \log^w \gamma^S(D^\pm) - \log^w \gamma^S(HD^+) . \quad (4)$$

Naturally, the $^w \gamma^S(H^+)$ value is the same for all the acid/base couples for the given H_2O-S pair. If S is CH_3OH , $\log^w \gamma^S(H^+) = 1.52$ (molar scale of concentrations), as obtained by the tetraphenylborate assumption [5]. For betaine dyes, $\Delta \log K_H$ values are within the range of 2.6–3.7 units (table 1), whereas for common neutral bases, such as *ortho*-chloroaniline, *meta*-nitroaniline, and methyl yellow, the $\Delta \log K_H$ values do not exceed unity [8]. For such acid/base couples the charge type is A^+B^0 [5, 8]. At the same time, for anionic bases (hydrosalicylate, benzoate, etc.) the $\Delta \log K_H$ values are ≈ 5 [5, 8]; for phenolate, this value equals to 4.5. Here, the charge type of the acid/base couple is A^0B^- [10]. Hence, the medium effects for betaine dyes are markedly higher than for acid/base systems of the A^+B^0 charge type and somewhat lower than that for A^0B^- couples. This is typical for acid/base couples of the $A^+B^\pm$ charge type [5, 8]; e.g., for the rhodamine B zwitterion in methanol, $\Delta \log K_H = 4.3$ [5]. Hence, the $\Delta \log K_H$ values of the betaine dyes are in accord with the zwitterionic character of the dye species $D^\pm$.

In contrast to the λ_{max} values, the K_H constants are much higher in methanol than in the BEW solvent mixture, notwithstanding the much lower ϵ_r value of the last solvent system. The difference is

1.45 to 2.07 logarithmic units (table 1). Such a result is obviously caused by the presence of a macroamount of water, which inevitably leads to hydration of the proton. Hence, the lyonium ion stays mainly as H_3O^+ (or $H_5O_2^+$, etc.), while in methanol the proton is methanolated, and the $\log^w \gamma^S(H^+)$ quantity ($S = CH_3OH$) makes a much higher contribution to the $\Delta \log K_H$ value.

The protonation constants of the $D^\pm$ species in the BEW solvent mixture presented in table 1 are calculated without taking into account the (probable) association of HD^+ cations with anions A^- of the buffer acids. If such association is expressed well enough, the formulas used for the calculation of the thermodynamic $\log K_H$ values must include an additional logarithmic term containing K_{ass} :

$$\log K_H = p a_{H^+}^* + \log \{ [HD^+] / [D^\pm] \} + \log f_{HD^+} - \log \{ 1 + [A^-] f_{HD^+} f_{A^-} K_{ass} \} , \quad (5)$$

with $[A^-] = 3.6 \cdot 10^{-3}$ mol/L and $\log f = -0.374$. If we assume that the K_{ass} value for the $HD^+ + A^-$ interaction is analogous to that for association of Na^+ (Li^+) with A^- , i.e., $K_{ass} = 2.95 \cdot 10^3$ L/mol (average

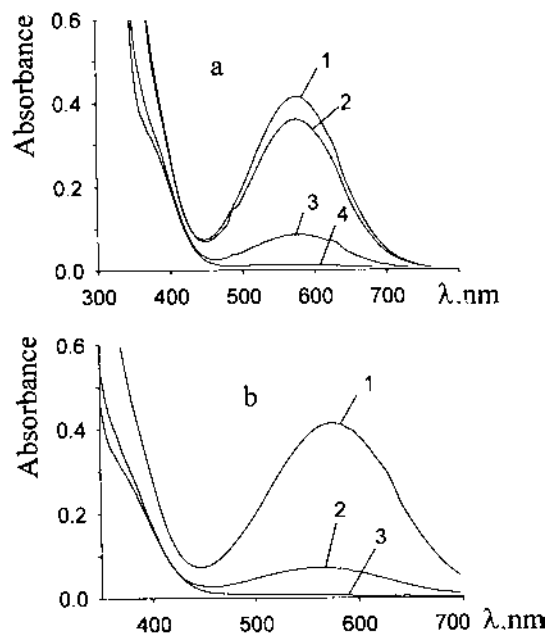


Fig. 3. Vis-absorption spectra of betaine II, dissolved in 1-butanol and measured at 298 K, with initial dye concentration of $c = 1.00 \cdot 10^{-4}$ mol/L: *a* — without any additives (1); with $1.00 \cdot 10^{-4}$ mol/L $NaClO_4$ (2); $0.5 \cdot 10^{-4}$ mol/L $Mg(ClO_4)_2$ (3); $0.333 \cdot 10^{-4}$ mol/L $La(ClO_4)_3$ added (4); *b* — without any additives (1); with 0.01 mol/L $NaClO_4$ (2); $5.0 \cdot 10^{-3}$ mol/L $Mg(ClO_4)_2$ added (3).

value), see above, then the $\log K_H$ values given in table 1 must be reduced by 0.4–0.5 logarithmic units. On the other hand, the phenolate oxygen of the $D^\pm$ species is known to associate with metal cations in anhydrous, mainly aprotic solvents. This phenomenon leads to rather distinct spectral changes.

Indeed, while the $\lambda_{\max}$ value of dye IX in methanol equals to 490–491 nm (in diluted benzoate buffers), progressive addition of NaCl results in band shifts to $\lambda_{\max} = 486$ –488 nm (0.01 mol/L NaCl) and 470–474 nm (0.3 mol/L NaCl). For dye X in diluted CH_3ONa solutions in methanol, addition of 0.3 mol/L NaClO_4 leads to a band shift from $\lambda_{\max} = 442$ to 428–429 nm. However, the aforesaid effects manifest themselves more distinct in 1-butanol, a solvent with much lower dielectric constant ($\epsilon_r = 17.5$; compared with 32.7 for methanol).

In 1-butanol, the association of the betaine dyes with metal ions (Na^+ , Mg^{2+} , La^{3+}) manifests itself in a disappearance of the long-wavelength CT bands as a result of complex formation with these cationic Lewis acids. Typical vis spectra are shown in fig. 3. A detailed study of such interactions in different organic solvents will be published elsewhere.

РЕЗЮМЕ. Константи протонізації серії сольватохромних піридиній-*N*-фенолятних бетаїнових барвників ($D^\pm$) визначено у метанолі, воді та у тернарному розчиннику бензол—етанол—вода (з масовим співвідношенням 47:47:6) за допомогою спектрофотометричного методу. Як ефекти середовища, що спостерігаються при переході від води до метанолу, так і сольові ефекти у водних розчинах узгоджуються з цвіттерійною будовою бетаїнів, молекули яких мають великий дипольний момент в основному стані. Характер сольватації барвників $D^\pm$ у тернарній суміші розглянуто з урахуванням положення смуги переносу заряду. Асоціація бетаїнів з йонами Na^+ , Mg^{2+} та La^{3+} в 1-бутанолі приводить до зникнення цієї смуги внаслідок створення комплексів з цими кислотами Льюїса.

V.N. Karazin Kharkov National University
Philipps University, Marburg, Germany

РЕЗЮМЕ. Константы протонизации серии сольватохромных пиридиний-*N*-фенолятных бетаиновых красителей ($D^\pm$) определены в метаноле, воде и в тернарном растворителе бензол—этанол—вода (с массовым соотношением 47:47:6) спектрофотометрическим методом. Как эффекты среды, которые наблюдаются при переходе от воды к метанолу, так и солевые эффекты в водных растворах согласуются с цвиттерийным строением бетаинов, молекулы которых имеют большой дипольный момент в основном состоянии. Характер сольватации красителей $D^\pm$ в тернарной смеси рассмотрен с учетом положения полосы переноса заряда. Ассоциация бетаинов с ионами Na^+ , Mg^{2+} и La^{3+} в 1-бутаноле приводит к исчезновению этой полосы вследствие образования комплексов с этими кислотами Льюиса.

1. Reichardt C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. 3rd, updated and enlarged ed. -Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2003; and references cited therein.
2. Kessler M.A., Wolfbeis O.S. // Chem. Phys. Lipids. -1989. -50. -P. 51–56.
3. Vodolazkaya N.A., Mchedlov-Petrosyan N.O., Heckenkemper G., Reichardt C. // J. Mol. Liquids. -2003. -107, № 1–3. -P. 221–234.
4. Mchedlov-Petrosyan N.O., Isaenko Yu.V., Goga S.T. // Russ. J. Gen. Chem. -2004. -74, № 11. -P. 1741–1747, and references cited therein.
5. Mchedlov-Petrosyan N.O. Differentiation of the Strength of Organic Acids in True and Organized Solutions (in Russian). -Kharkov: Kharkov University Press., 2004.
6. Reichardt C., Eschner M., Schafer G. // J. Phys. Org. Chem. -2001. -14. -P. 737–751.
7. Stadnicka K., Milart P., Olech A., Olszewski P.K. // J. Mol. Struct. -2002. -604. -P. 9–18.
8. Bates R.G. Determination of pH (Russian translation). -Leningrad: Khimiya, 1972.
9. Exner O. // Correlation Analysis in Chemistry-Recent Advances / Eds.: N.B. Chapman, J. Shorter. -New York; London: Plenum Press, 1978. -Ch. 10. -P. 439–540.
10. Ershov V.V., Nikiforov G.A., Volodkin A.A. Sterically hindered phenols (in Russian). -Moscow: Khimiya, 1972.

Received 01.11.2006

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 7,8-ДИГИДРОБЕНЗО[*cd*]ФУРО[2,3-*f*]ИНДОЛ-4(5*H*)-ОНА

На основе 1-алкилбензо[*cd*]индол-2(1*H*)-онов описан синтез производных новой полиядерной гетероциклической системы, содержащей ядро дигидрофурана — 7,8-дигидробензо[*cd*]фуоро[2,3-*f*]индола. При их получении использована термическая или каталитическая перегруппировки Кляйзена аллиловых эфиров 6-гидрокси-1-метил(бутил)бензо[*cd*]индол-2(1*H*)-онов. Изучены строение и некоторые химические превращения полученной системы. Показано, что на ее основе могут быть синтезированы глубоко окрашенные красители.

Одними из наиболее глубоко окрашенных полиметиновых красителей (ПК) являются производные бензо[*cd*]индола. Первые катионные ПК на основе этого гетероцикла получены давно [1, 2]. Исследована цветность симметричных красителей такого типа с заместителями различной электронной природы в 6-м положении гетероостатка [3]. Показано, что электронодонорные заместители (OCH_3 , NR_2) способствуют наибольшему bathochromному сдвигу максимума поглощения таких красителей [3]. В красителях производных бензо[*cd*]индола указанные заместители выведены из плоскости гетероостатка вследствие пространственных помех. При плоскостном расположении алкоксильной или замещенной аминогруппы и концевой ядра за счет увеличения эффекта сопряжения должны наблюдаться большие bathochromные сдвиги максимума поглощения подобно тому, как это наблюдается для красителей, производных юлолидина [4, 5]. Поэтому представляло интерес на основе производных бензо[*cd*]индола разработать синтез системы с приконденсированным кислородсодержащим гетероостатком. В настоящей работе нами на основе бензо[*cd*]индольного ядра синтезирована поликонденсированная система, содержащая дигидрофурановый фрагмент. Метод заключается в использовании термической или каталитической перегруппировки Кляйзена [6—8] аллиловых эфиров строения 2 а,б (схема 1).

При кипячении 2 а в *o*-ксилоле в присутствии эфира трехфтористого бора в течение 4 ч (метод А) была получена смесь продуктов, судя по данным ЯМР ^1H спектров, 3 а и 4 а с выходами соответственно ≈ 16 и ≈ 48 %. Первый 3 а является продуктом перегруппировки Кляйзена, а второй 4 а — продуктом его циклизации. Строение обоих типов соединений подтверждено исследованием их ЯМР ^1H спектров в CDCl_3 . Наличие характерных мультиплетов при 2.93—3.00 м.д. (1*H*, C^7H) и 3.41—3.50 м.д. (1*H*, C^8H) за счет расщепления протонов CH_2 -группы, в том числе и на протоне при C^8 -атоме, а также мультиплета 5.08—5.20 м.д. (1*H*, C^8H) за счет расщепления протона при C^8 на протонах CH_3 и CH_2 -групп свидетельствуют о наличии в молекуле 4 а дигидрофуранового цикла. Присутствие в ЯМР ^1H спектре ароматических протонов синглета при 6.73 м.д. (1*H*, C^6H), дублета дублетов 7.65 м.д. (1*H*, C^2H , $^3J_{\text{HH}}=7.2$ Гц, $^3J_{\text{HH}}=8.4$ Гц) и дублетов при 8.01 м.д. (C^1H , $^3J_{\text{HH}}=7.2$ Гц) и 8.02 (C^3H , $^3J_{\text{HH}}=8.4$ Гц) говорит о том, что циклизация прошла не по 5-му положению ядра бензо[*cd*]индола, а по 7-му и при этом образовался не шестичленный, а пятичленный дигидрофурановый цикл. Осуществлена оптимизация условий реакции, которая привела к преимущественному образованию 5-метил(бутил)-8-метил-7,8-дигидробензо[*cd*]фуоро[2,3-*f*]индол-4(5*H*)-онам (4 а,б). Так, при кипячении продуктов 2 а,б в *o*-ксилоле в течение 6 ч с постепенным добавлением эфира трехфтористого

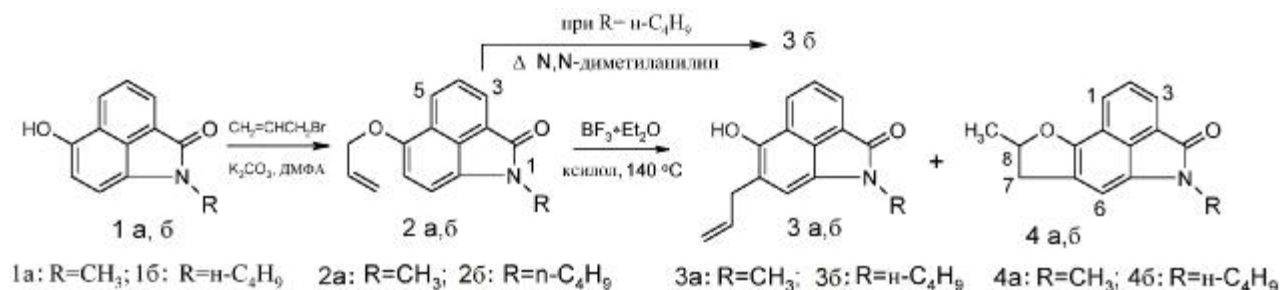


Схема 1.

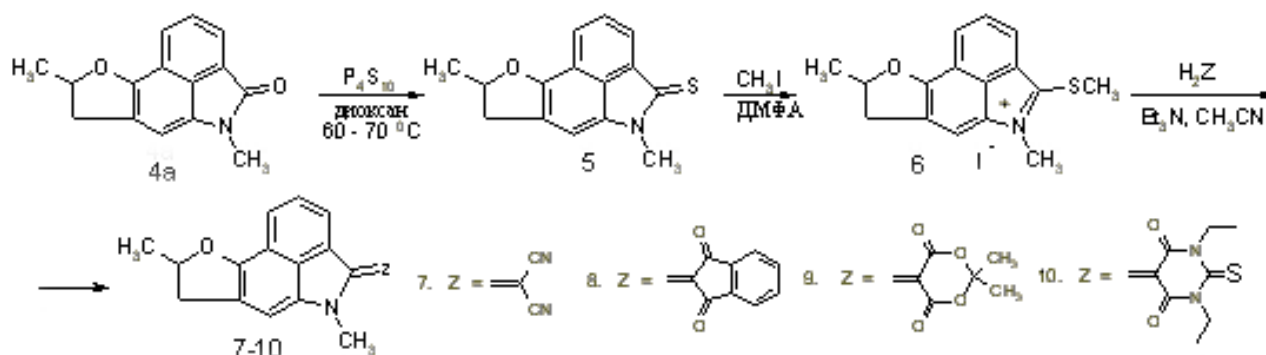


Схема 2.

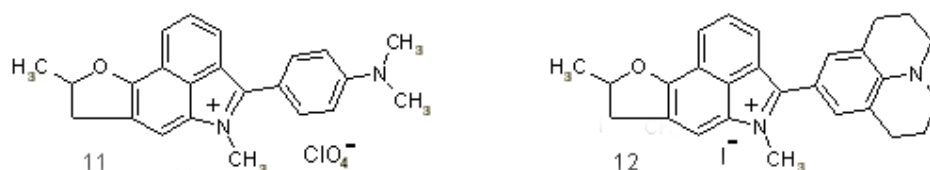


Схема 3.

бора (метод Б) были получены только соединения 4 а,б с выходами 73 и 91 % соответственно. Продукт 3 б был также получен термической перегруппировкой Кляйзена — кипячением 2 б в N,N-диметиланилине в течение 45 мин. При этом 3 б был выделен с 50 %-м выходом. В реакционной смеси отсутствовали как исходное соединение 2 б, так и продукт циклизации 4 б.

Проведен ряд химических превращений синтезированных 5-алкил-8-метил-7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]индол-4(5H)-онов. При действии пентасульфида фосфора на продукт 4 а получен 5,8-диметил-7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]индол-4(5H)-тион (5) с выходом 62 %. Последний легко реагирует с иодметаном в среде ДМФА с образованием четвертичной соли 6, которая обладает активной метилиогруппой. Соль 6 реагирует с СН-кислотами (малононитрилом, 1,3-индандионом, кислотой Мельдрума, 1,3-диэтилтиобарбитуровой кислотой) с образованием нульметинмероцианинов строения 7—10 (схема 2).

Производные 7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]индол-4-онов (4) легко реагируют с N,N-замещенными ароматическими аминами. Так, взаимодействие соединения 4 а с диметиланилином в среде хлороксида фосфора в присутствии безводного хлористого цинка приводит к катионному красителю 11. Кипячение соли 6 с избытком юлолидина в ацетонитриле — к 12. Максиму-

мы поглощения их лежат при 598 и 635 нм соответственно (схема 3).

Спектральные свойства синтезированных соединений 1 б–6 представлены в табл. 1, 7–10 — в табл. 2. Как видно из данных табл. 1, 5-метил(бутил)-8-метил-7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]индол-4(5H)-он (4 а,б) поглощает глубже 6-гидрокси- или 6-алкокси-производных бензо[cd]индола 1 а,б, 3 а,б и 2 а,б. Из табл. 2 видно, что все нульметинмероцианиновые красители глубоко окрашены и проявляют слабую положительную сольватохромную. Для красителей 7–10 при переходе от малополярного толуола к полярному апротонному растворителю ДМФА наблюдается небольшой батохромный сдвиг. Катионные красители 11 и 12 также глубоко окрашены, что объясняется большой эффективной длиной [9] ядра 5-метил(бутил)-8-метил-7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]индолия.

Т а б л и ц а 1

Спектральные свойства соединений 1 б–6 в дихлорметане

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$ л/моль·см)	Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$ л/моль·см)
1 б	266 (17.3) 283 (8.0) 400 (3.1)	4 а	272 (21.05) 427 (3.25)
2 а	266 (15.4) 283 (9.0) 399 (3.2)	4 б	274 (19.0) 429 (2.30)
2 б	266 (17.2) 401 (4.3)	5	285 (28.1) 304 (15.9) 489 (10.2)
3 а	268 (24.7) 404 (3.3)	6	247 (14.1) 288 (25.6) 384 (6.5) 542 (8.5)
3 б	267 (19.1) 407 (2.3)		

Т а б л и ц а 2

Спектральные свойства мероцианинов 7—10

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}, \text{ нм } (\epsilon \cdot 10^{-4} \text{ л/моль} \cdot \text{см})$				
	ДМФА	Ацетонитрил	Метанол	Дихлорметан	Толуол
7	513 (1.30)	508 (1.36)	508 (1.38)	510 (1.41)	507 (1.36)
8	561 (2.31)	556 (2.20)	559 (2.29)	559 (2.31)	553 (2.35)
9	541 (1.31)	541 (1.41)	540 (1.50)	540 (1.43)	538 (1.37)
10	570 (2.08)	566 (2.01)	562 (1.97)	571 (2.08)	569 (2.08)

Таким образом, нами разработан синтез производных неизвестной ранее гетероциклической системы 7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]индола. Показано, что 5,8-диалкил-7,8-дигидробензо[cd]фуоро-4(5H)-оны и их производные могут быть использованы для получения глубоко окрашенных донорно-акцепторных систем и катионных красителей.

Спектры ЯМР ^1H растворов веществ записаны на приборе Varian VXR-300 (300 МГц) с внутренним стандартом ТМС, электронные спектры поглощения — на спектрофотометре Shimadzu

UV-3100 в концентрации $c = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Выход, температуры плавления, данные элементного анализа и спектров ЯМР ^1H соединений 1 б–12 приведены соответственно в табл. 3 и 4. 6-Гидрокси-1-метилбензо[cd]индол-2-(1H)-он (1 а) синтезирован по методике [10], соединение 1 б получено аналогично.

1-Бутил-6-гидроксибензо[cd]индол-2-(1H)-он (1 б). В автоклав вносили 152 г (630 ммоль) 6-амино-1-бутилбензо[cd]индол-2(1H)-она [11], 500 мл уксусной кислоты, 500

мл 12 %-й соляной кислоты и при 185—190 °С и $p=44 \text{ кг/см}^2$ нагревали 6 ч при непрерывном перемешивании. Содержимое автоклава разбавляли вдвое водой, осадок отфильтровывали, растворяли в 4 л 5 %-го КОН, отфильтровывали от нерастворимых примесей. Затем еще раз фильтровали с углем ($\approx 10 \text{ г}$), нейтрализовали концентрированной соляной кислотой до pH 2–3. Осадок отфильтровывали, промывали водой. Кристаллизовали из ацетонитрила.

6-(Аллилокси)-1-метилбензо[cd]индол-2(1H)-он (2 а). К нагретому до 60 °С раствору 73.7 (370 ммоль)

Т а б л и ц а 3

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа соединений 1 б—10

Соединение	Выход, %	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			C	H(I)	N		C	H(I)	N
1 б	82	163–164	75.34	6.48	5.85	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2$	75.53	6.50	5.81
2 а	61	133–134	75.56	5.13	6.04	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2$	75.30	5.48	5.85
2 б	87	Масло	77.00	7.00	5.11	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2$	76.84	6.81	4.98
3 а	16*	155–156	75.36	5.46	5.79	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2$	75.30	5.48	5.85
3 б	50	111–112	76.78	6.98	5.06	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2$	76.84	6.81	4.98
4 а	48*, 73**	170–171	75.27	5.36	6.05	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2$	75.30	5.48	5.85
4 б	91**	Масло	76.88	6.55	4.85	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2$	76.84	6.81	4.98
5	62	183–185	70.83	5.23	5.46	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NOS}$	70.56	5.13	5.49
6	61	165–170	48.14	4.18	3.5	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{INOS}$	48.37	4.06	3.53
7	60	>260	75.14	4.56	14.43	$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$	75.25	4.56	14.62
8	49	>260	78.49	4.67	3.92	$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{NO}_3$	78.46	4.66	3.81
9	55	244–245	68.94	5.38	3.69	$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_5$	69.03	5.24	3.83
10	50	>260	65.66	5.66	9.81	$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$	65.54	5.50	9.97
11	48	>260	62.23	5.05	6.32	$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_5$	62.37	5.23	6.33
12	29	172–173	(21.55)		5.40	$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{IN}_2\text{O}$	(21.29)		5.36

* Соединение получено по методу А, ** по методу Б.

соединения 1 а в 500 мл безводного ДМФА при перемешивании присыпали 255 г прокаленного поташа и прикапывали 40.5 мл (56.61 г, 468 ммоль) 3-бромпропена за 30 мин. Реакционную смесь перемешивали 3 ч, осадок отфильтровывали, на фильтре промывали горячим ацетоном (2×100 мл) и упаривали на 2/3 объема. Осадок 2 а отфильтровывали, фильтрат упаривали. Остаток

кристаллизовали из бензола.

Продукт 2 б был получен аналогично.

7-Аллил-6-гидрокси-1-метилбензо[сd]индол-2-(1H)-он (3 а) и 5,8-диметил-7,8-дигидробензо[сd]-фуоро[2,3-f]индол-4(5H)-он (4 а) (метод А). К раствору 24.8 г (104 ммоль) 6-(аллилокси)-1-метилбензо[сd]индол-2(1H)-она (2 а) в 200 мл о-ксилола при 80 °С добавляли 3 мл (3.46 г, 24 ммоль) эфирата

Т а б л и ц а 4

Данные ЯМР ¹H спектроскопии соединений 1 б—12 для растворов в CDCl₃

Соединение	ЯМР ¹ H, δ м.д., J, Гц
1 б	0.95 (т, 3H, N(CH ₂) ₃ CH ₃ , ³ J _{HH} =7.3), 1.36–1.48 (м, 2H, CH ₂), 1.72–1.82 (м, 2H, CH ₂), 3.93 (т, 2H, NCH ₂ , ³ J _{HH} =7.5), 6.76 (д, 1H, C ⁷ H, ³ J _{HH} =7.5), 6.85 (д, 1H, C ⁸ H, ³ J _{HH} =7.3), 7.26 (уш.с, 1H, OH), 7.70 (дд, 1H, C ⁴ H, ³ J _{HH} =7.1, ³ J _{HH} =8.1), 8.12 (д, 1H, C ⁵ H, ³ J _{HH} =7.1), 8.31 (д, 1H, C ³ H, ³ J _{HH} =8.1)
2 а	3.41 (с, 3H, NCH ₃), 4.67 (дд, 2H, OCH ₂ , ³ J _{HH} =5.4), 5.35 (д, 1H, CH=CH ₂ , ³ J _{HH} =10.5), 5.51 (д, 1H, CH=CH ₂ , ³ J _{HH} =17.0), 6.10–6.22 (м, 1H, CH=CH ₂), 6.66 (д, 1H, C ⁷ H, ³ J _{HH} =7.5), 6.74 (д, 1H, C ⁸ H, ³ J _{HH} =7.5), 7.68 (дд, C ⁴ H, ³ J _{HH} =7.2, ³ J _{HH} =8.4), 8.06 (д, 1H, C ⁵ H, ³ J _{HH} =7.2), 8.26 (д, 1H, C ³ H, ³ J _{HH} =8.4)
2 б	0.95 (т, 3H, N(CH ₂) ₃ CH ₃ , ³ J _{HH} =7.5), 1.36–1.48 (м, 2H, CH ₂), 1.70–1.80 (м, 2H, CH ₂), 3.88 (т, 2H, NCH ₂ , ³ J _{HH} =7.2), 4.66 (д, 2H, OCH ₂ , ³ J _{HH} =5.1), 5.34 (д, 1H, CH=CH ₂ , ³ J _{HH} =11.0), 5.50 (д, 1H, CH=CH ₂ , ³ J _{HH} =17.0), 6.65 (д, 1H, C ⁷ H, ³ J _{HH} =7.5), 6.73 (д, 1H, C ⁸ H, ³ J _{HH} =8.1), 7.66 (дд, 1H, C ⁴ H, ³ J _{HH} =7.1, ³ J _{HH} =8.4), 8.05 (д, 1H, C ⁵ H, ³ J _{HH} =7.1), 8.25 (д, 1H, C ³ H, ³ J _{HH} =8.4)
3 а	3.42 (с, 3H, NCH ₃), 3.60 (д, 2H, CH ₂ , ³ J _{HH} =6.0), 5.21–5.28 (м, 2H, CH=CH ₂), 6.00 (уш.с, 1H, OH), 6.06–6.14 (м, 1H, CH=CH ₂), 6.67 (с, 1H, C ⁸ H), 7.67 (дд, 1H, C ⁴ H, ³ J _{HH} =6.9, ³ J _{HH} =8.1), 8.03 (д, 1H, C ⁵ H, ³ J _{HH} =6.9), 8.24 (д, 1H, C ³ H, ³ J _{HH} =8.4)
3 б	0.96 (т, 3H, N(CH ₂) ₃ CH ₃ , ³ J _{HH} =7.3), 1.37–1.48 (м, 2H, CH ₂), 1.71–1.80 (м, 2H, CH ₂), 3.60 (д, 2H, CH ₂ , ³ J _{HH} =6.0), 3.90 (т, 2H, NCH ₂ , ³ J _{HH} =7.3), 5.22–5.30 (м, 2H, CH=CH ₂), 5.92 (уш.с, 1H, OH), 6.07–6.15 (м, 1H, CH=CH ₂), 6.67 (с, 1H, C ⁸ H), 7.69 (дд, 1H, C ⁴ H, ³ J _{HH} =7.1, ³ J _{HH} =8.2), 8.04 (д, 1H, C ⁵ H, ³ J _{HH} =7.1), 8.24 (д, 1H, C ³ H, ³ J _{HH} =8.2)
4 а	1.56 (д, 3H, CH ₃ , ³ J _{HH} =6.3), 2.93–3.00 (м, 1H, C ⁷ H), 3.40 (с, 3H, NCH ₃), 3.41–3.50 (м, 1H, C ⁷ H), 5.08–5.20 (м, 1H, C ⁸ H), 6.73 (с, 1H, C ⁶ H), 7.65 (дд, 1H, C ² H, ³ J _{HH} =7.2, ³ J _{HH} =8.4), 8.01 (д, 1H, C ¹ H, ³ J _{HH} =7.2), 8.02 (д, 1H, C ³ H, ³ J _{HH} =8.4)
4 б	0.96 (т, 3H, N(CH ₂) ₃ CH ₃ , ³ J _{HH} =7.2), 1.37–1.49 (м, 2H, CH ₂), 1.57 (д, 3H, CH ₃ , ³ J _{HH} =6.30), 1.71–1.81 (м, 2H, CH ₂), 2.94–3.02 (м, 1H, C ⁷ H), 3.44–3.52 (м, 1H, C ⁷ H), 3.88 (т, 2H, NCH ₂ , ³ J _{HH} =7.3), 5.08–5.20 (м, 1H, C ⁸ H), 6.76 (с, 1H, C ⁶ H), 7.66 (дд, 1H, C ² H, ³ J _{HH} =7.2, ³ J _{HH} =8.1), 8.02 (д, 1H, C ¹ H, ³ J _{HH} =7.2), 8.04 (д, 1H, C ³ H, ³ J _{HH} =8.1)
5	1.58 (д, 3H, CH ₃ , ³ J _{HH} =6.3), 2.96–3.03 (м, 1H, C ⁷ H), 3.45–3.54 (м, 1H, C ⁷ H), 3.77 (с, 3H, NCH ₃), 5.14–5.25 (м, 1H, C ⁸ H), 6.91 (с, 1H, C ⁶ H), 7.65 (дд, 1H, C ² H, ³ J _{HH} =7.1, ³ J _{HH} =8.4), 8.06 (д, 1H, C ¹ H, ³ J _{HH} =8.4), 8.20 (д, 1H, C ³ H, ³ J _{HH} =7.1)
6*	1.58 (д, 3H, CH ₃ , ³ J _{HH} =6.3), 3.10–3.20 (м, 1H, C ⁷ H), 3.42 (с, 3H, NCH ₃), 3.61–3.71 (м, 1H, C ⁷ H), 4.07 (с, 3H, SCH ₃), 5.40–5.50 (м, 1H, C ⁸ H), 8.07 (дд, 1H, C ² H, ³ J _{HH} =7.5, ³ J _{HH} =8.1), 8.30 (с, 1H, C ⁶ H), 8.66 (д, 1H, C ¹ H, ³ J _{HH} =8.1), 8.96 (д, 1H, C ³ H, ³ J _{HH} =7.8)
7	1.60 (д, 3H, CH ₃ , ³ J _{HH} =6.0), 2.99–3.07 (м, 1H, C ⁷ H), 3.50–3.58 (м, 1H, C ⁷ H), 3.88 (с, 3H, NCH ₃), 5.20–5.31 (м, 1H, C ⁸ H), 6.96 (с, 1H, C ⁶ H), 7.68 (дд, 1H, C ² H, ³ J _{HH} =7.2, ³ J _{HH} =8.4), 8.11 (д, 1H, C ¹ H, ³ J _{HH} =8.4), 8.55 (д, 1H, C ³ H, ³ J _{HH} =7.2)
9	1.61 (д, 3H, CH ₃ , ³ J _{HH} =6.3), 1.83 (с, 6H, 2CH ₃), 2.98–3.06 (м, 1H, C ⁷ H), 3.49–3.57 (м, 1H, C ⁷ H), 3.78 (с, 3H, NCH ₃), 5.21–5.31 (м, 1H, C ⁸ H), 7.33 (с, 1H, C ⁶ H), 7.76 (дд, 1H, C ² H, ³ J _{HH} =7.2, ³ J _{HH} =8.1), 8.20 (д, 1H, C ¹ H, ³ J _{HH} =8.1), 9.02 (д, 1H, C ³ H, ³ J _{HH} =7.2)

Соединение	ЯМР ^1H , δ м.д., J , Гц
10	1.37 (т, 6H, $2\text{NCH}_2\text{CH}_3$), 1.63 (д, 3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}=6.0$), 2.99–3.07 (м, 1H, C^7H), 3.51–3.60 (м, 1H, C^7H), 3.82 (с, 3H, NCH_3), 4.69 (кв, 4H, $2\text{NCH}_2\text{CH}_3$), 5.26–5.29 (м, 1H, C^8H), 7.41 (с, 1H, C^6H), 7.74 (дд, 1H, C^2H , $^3J_{\text{HH}}=7.8$, $^3J_{\text{HH}}=8.1$), 8.24 (д, 1H, C^1H , $^3J_{\text{HH}}=8.1$), 8.83 (д, 1H, C^3H , $^3J_{\text{HH}}=7.5$)
11*	1.58 (д, 3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}=6.0$), 3.10–3.20 (м, 1H, C^7H), 3.18 (с, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.63–3.74 (м, 1H, C^7H), 4.22 (с, 3H, NCH_3), 5.41–5.48 (м, 1H, C^8H), 7.05 (д, $2\text{H}_{\text{аром}}$, $^3J_{\text{HH}}=9.0$), 8.00–8.07 (м, $3\text{H}_{\text{аром}}$), 8.28 (с, 1H, C^6H), 8.56 (д, 1H, C^1H , $^3J_{\text{HH}}=7.8$), 8.65 (д, 1H, C^3H , $^3J_{\text{HH}}=7.2$)
12*	1.58 (д, 3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}=6.3$), 1.93–2.00 (м, 4H, 2CH_2), 2.84–2.88 (м, 4H, 2CH_2), 3.06–3.14 (м, 1H, C^7H), 3.43–3.47 (м, 4H, 2CH_2), 3.61–3.69 (м, 1H, C^7H), 4.18 (с, 3H, NCH_3), 5.36–5.45 (м, 1H, C^8H), 7.62 (с, $2\text{H}_{\text{аром}}$), 8.02 (дд, 1H, C^2H , $^3J_{\text{HH}}=7.5$, $^3J_{\text{HH}}=8.1$), 8.16 (с, 1H, C^6H), 8.27 (д, 1H, C^1H , $^3J_{\text{HH}}=8.1$), 8.66 (д, 1H, C^3H , $^3J_{\text{HH}}=7.2$)

* Для растворов в DMSO- d_6 ; ЯМР ^1H спектр соединения 8 записать не удалось из-за его крайне низкой растворимости.

трехфтористого бора и кипятили 4 ч. Реакционной массе дали остыть, растворитель декантировали со смолистого осадка. Осадок промывали ксилолом (2×50 мл) и 5 %-м раствором NaOH. Ксилольные растворы также промывали 5 %-м NaOH (2×300 мл). Щелочные растворы подкисляли концентрированной соляной кислотой до pH 3–4. Осадок 3 а отфильтровывали, промывали водой. Выход 4 г (16 %). Ксилольные растворы промывали водой, высушивали над поташом, упаривали. Остаток вещества 4 а кристаллизовали из толуола. Выход 12 г (48 %).

7-Аллил-1-бутил-6-гидроксibenzo[cd]индол-2-(1H)-он (3 б). Раствор 1 г (3.5 ммоль) соединения 2 б в N,N-диметиланилине в атмосфере аргона кипятили в течение 45 мин. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и выливали в 100 мл разбавленной HCl (1:7). Осадок отфильтровывали, промывали 3 %-м HCl, водой. Кристаллизовали из смеси толуол—гексан (1:1) с активированным углем.

5,8-Диметил-7,8-дигидробензо[cd]фууро[2,3-f]-индол-4(5H)-он (4 а) (метод Б). К раствору 24.8 г (104 ммоль) 6-(аллилокси)-1-метилбензо[cd]индол-2(1H)-она (2 а) в 250 мл о-ксилола при 80 °C добавляли 3 мл (3.46 г, 24 ммоль) эфира трехфтористого бора. Кипятили на масляной бане ($t_6=160$ °C) 2 ч. Затем вливали еще 1.5 мл (1.73 г, 12 ммоль) эфира трехфтористого бора и кипятили 4 ч. Охлаждали до 22 °C, ксилол сливали, смолистый осадок заливали 100 мл воды, экстрагировали ксилолом. Ксилольные растворы промывали 5 %-м NaOH (3×100 мл), водой до pH 7, сушили над поташом, упаривали. Кри-

сталлизовали из толуола.

Продукт 4 б получен аналогично. Масло, аналитически чистый образец получали, очищая его хроматографированием на колонке через слой силикагеля, элюент — бензол.

5,8-Диметил-7,8-дигидробензо[cd]фууро[2,3-f]-индол-4(5H)-тион (5). К раствору 10.1 г (42 ммоль) продукта 4 а в 160 мл диоксана, нагретому до 80 °C, при перемешивании порциями присыпали 8.9 г (40 ммоль) пентасульфида фосфора на протяжении 45 мин, затем нагревали еще 2 ч. Ход реакции контролировали методом ТСХ в системе бензол—этилацетат (4:3). Реакционную смесь выливали в 1.5 л воды, осадок отфильтровывали, промывали водой. Кристаллизовали из толуола.

Иодид 5,8-диметил-4-(метилтио)-7,8-дигидробензо[cd]фууро[2,3-f]индолия (6). К 2.08 г (8.2 ммоль) тиона 5 в 15 мл безводного ДМФА добавляли 4.1 мл (9.23 г, 65 ммоль) иодметана и нагревали 5.5 ч при 65–70 °C (в бане). Охлаждали до 22 °C, добавляли 20 мл сухого эфира, осадок отфильтровывали. На фильтре соль промывали сухим эфиром (4×5 мл), сушили в вакуум-экзикаторе над P_2O_5 . Переосаждали диэтиловым эфиром из ацетонитрила.

(5,8-Диметил-7,8-дигидробензо[cd]фууро[2,3-f]-индол-4(5H)-илиден)малонитрил (7). К смеси 0.44 г (1 ммоль) соли 6, 0.07 г (1.1 ммоль) малонитрила в 5 мл безводного этанола добавляли 0.14 мл (0.1 г, 1 ммоль) триэтиламина. Кипятили 1 мин. Через час осадок отфильтровывали, промывали этанолом (3×1.5 мл). Кристаллизовали из диоксана.

Мероцианины 2-(5,8-диметил-7,8-дигидробен-

зо[cd]фуоро[2,3-f]индол-4(5H)-илиден)-1H-инден-1,3(2H)-дион (8), 5-(5,8-диметил-7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]индол-4(5H)-илиден)-2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дион (9), 5-(5,8-диметил-7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]индол-4(5H)-илиден)-1,3-диэтил-2-тиоксодигидропиримидин-4,6(1H,5H)-дион (10) получали аналогично. Продукт 10 кристаллизовали из смеси толуол—гексан (1:1).

Перхлорат 4-[4-(диметиламино)фенил]-5,8-диметил-7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]индолия (11). Смесь 1.2 г (5 ммоль) 4 а, 0.7 г (5.75 ммоль) диметиланилина, 0.7 г (5 ммоль) безводного хлористого цинка, 2 мл хлороксида фосфора нагревали 5 ч при 110—115 °С (в бане). Массу охлаждали, затирали абсолютным эфиром (4×20 мл). Кристаллизовали из смеси 15 мл этанола и 10 мл воды. Осадок отфильтровывали, промывали смесью этанол—вода (1.5:1), эфиром. Продукт растворяли при нагревании в 15 мл этанола и фильтровали в раствор 1.9 г перхлората натрия в 7 мл этанола. Через 2 ч осадок отфильтровывали, промывали этанолом (2×20 мл), горячей водой (3×5 мл), эфиром (3×5 мл), $\lambda_{\max}$ 598 нм, $\epsilon = 2.71 \cdot 10^4$ л/моль·см (метанол).

Иодид 5,8-диметил-4-(2,3,6,7-тетрагидро-1H,5H-пиридо[3,2,1-ий]хинолин-9-ил)-7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]индолия (12). Смесь 0.4 г (1 ммоль) соли 6 и 0.52 г (3 ммоль) юлолидина в 10 мл ацетонитрила кипятили 1 ч. Охлаждали до 22 °С, добавили 50 мл диэтилового эфира. Осадок отфильтровывали, промывали эфиром и хроматографировали на силикагеле, элюент — дихлорметан : метанол = 24:1; $\lambda_{\max}$ 635 нм, $\epsilon = 2.85 \cdot 10^4$ л/моль·см (метанол).

РЕЗЮМЕ. На основі 1-алкілбензо[cd]індол-2(1H)-ону описано синтез похідних нової поліядерної гетероциклічної системи, що містять ядро дигідрофурану — 7,8-дигідробензо[cd]фуоро[2,3-f]індолів. Для їх побудови було використано термічне та каталітичне перегрупування Кляйзена алілових етерів 6-гідрокси-1-метил(бутил)бензо[cd]індол-2(1H)-онів. Досліджено будову та деякі хімічні перетворення отриманої системи. Показано, що на її основі можуть бути синтезовані глибоко забарвлені барвники.

SUMMARY. A method of preparation of benzo[cd]furo[2,3-f]indole derivatives is described, which includes a thermal or a catalytic Claisen rearrangement of allylic ether of 6-hydroxy-1-methyl(butyl)benzo[cd]indol-2(1H)-one. Reactivity and structures of obtained compounds were also investigated. It was shown that, on the bases some of them, deeply colored dyes can be synthesized.

1. Ficken G.E., Kendall J.D. // J. Chem. Soc. -1960. -4. -P. 1537—1541.
2. Докунихин Н.С., Штейнберг Я.Б. // Журн. орган. химии. -1960. -30, № 3. -С. 1989—1992.
3. Михайленко Ф.А., Василенко Н.П., Качковский А.Д. и др. // Там же. -1982. -18, № 2. -С. 435—441.
4. Barker C.C., Hallas G. // J. Chem. Soc. -1969. -9. -P. 1068—1071.
5. Михайленко Ф.А., Балина Л.В. // Химия гетероцикл. соединений. -1982. -№ 4. -P. 450—452.
6. Castro Anna M. Martin // Chem. Rev. -2004. -104, № 6. -P. 2939—3002.
7. Lutz R.P. // Ibid. -1984. -84, № 3. -P. 205—247.
8. Rhoads S.J., Raulins N.R. // Organic Reactions. -1975. -22. -P. 1—252.
9. Качковский А.Д. // Успехи химии. -1997. -66, № 8. -С. 715—734.
10. Kunze W., Brunner W., Zerweck B. // Pat. U.S. 2, 108, 879; Chem. Abstr. -1938. -32. -P. 3169.
11. Brack A., Harnisch H. // Pat. UK 1 397 174, 1975; Изобрет. зарубеж. -1975. -20, № 12. -С. 3.

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТА ФІЗИКО-НЕОРГАНІЧНІ ЗАДАЧІ ЕНЕРГЕТИКИ, ЕКОЛОГІЇ,
ЕКОНОМІКИ УКРАЇНИ І ПЕРСПЕКТИВИ ЇХ ВИРІШЕННЯ
(війзна сесія наукової ради НАН України з проблеми “Електрохімія”)**

10—14 вересня 2007 року в Алушті відбулася війзна сесія, організаторами якої були наукова рада НАН України з проблеми “Електрохімія” (спільно з науковою радою НАН України з проблеми “Неорганічна хімія”), Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України (ІОНХ) та Національний технічний університет “ХПІ” (НТУ “ХПІ”).

Відкриваючи сесію, голова наукової ради з проблеми “Електрохімія” А.О. Омельчук і професор НТУ “ХПІ” Б.І. Байрачний підкреслили актуальність електрохімічних і фізико-неорганічних задач енергетики, екології, економіки України і побажали плідної роботи її учасникам.

На першому засіданні були представлені доповіді, в яких розглядалися електрохімічні та фізико-неорганічні аспекти вирішення задач енергозабезпечення: енергогенеруючих систем та матеріалів нового покоління.

У доповіді А.О. Омельчука, поданій від колективу авторів — С.В. Волкова, Л.Х. Козіна, Г.Я. Колбасова (ІЗНХ), було відмічено, що одним з провідних і пріоритетних напрямків наукових досліджень є роботи, що виконуються в галузі водневої енергетики. Насамперед, по отриманню водню із відпрацьованої водяної пари атомних електростанцій у гідратованих розплавах, фотоелектричному розкладу води на модифікованих фотоелектродах типу $A^{III}B^V$, створенню накопичувачів водню нового покоління та енергоакуюлюючих сплавів.

Виступ М.Д. Сахненка, Б.І. Байрачного, М.В. Вєдь (НТУ “ХПІ”) був присвячений аналізу наукових розробок у галузі технічної електрохімії екологічного та енергетичного спрямування. Визначено сучасні тенденції в галузі новітніх матеріалів, залучення засобів штучного інтелекту та високих технологій для розв’язання завдань по створенню екологічно безпечних енергогенеруючих систем.

Є.П. Ковальчук (Львівський національний університет (ЛНУ)) у доповіді “Електропровідні полімери в енергетиці та екології” зупинився на фундаментальних та прикладних проблемах, що стосуються електропровідних полімерів, проана-

лізував основні напрямки їх застосування: молекулярна оптоелектроніка, комп’ютерні технології, дизайн наноструктурованих матеріалів, охорона здоров’я і екологія; висвітлював можливості використання електропровідних полімерів як конструктивних елементів хімічних джерел струму, паливних елементів, суперконденсаторів, акумуляторів водню, у сенсорних системах.

Про можливості та обмеження і галузі застосування теплових хімічних джерел струму (ТХДС) на основі твердофазних реакцій йшлося у виступі В.В. Шаповалова (Донецький національний технічний університет (ДонНТУ)). Вивчені реакції окиснення металічного цирконію хроматами і оксидами ряду металів, встановлені продукти реакцій, одержані кінетичні та електричні характеристики діючих ТХДС. Як результат дослідження твердофазних реакцій окиснення цирконію в системах пероксид натрію—сіль запропоновано моделі генераторів струму.

Огляд електролітів, що використовуються в сучасних літій-іонних акумуляторах, та детальний аналіз переваг і недоліків розчинників, солей і адитивів було зроблено у доповіді О.М. Калугіна (Харківський національний університет). Визначено основні проблеми прогнозування властивостей електролітів для літій-іонних джерел струму.

З середини XX століття у зв’язку з підсиленням впливу людини на природу екологія набула особливого значення як наукова основа раціонального природовикористання і охорони живих організмів. Отже, друге засідання сесії було присвячене задачам екологічної хімії — хімічним та електрохімічним процесам і технологіям нового тисячоліття.

У виступі О.Б. Величенка і Ф.Й. Данилова (Український державний хіміко-технологічний університет) проаналізовано тенденції розробки і застосування електрохімічних та фотоелектрохімічних методів в екології. Особливу увагу було приділено процесам прямого електрохімічного руйнування органічних забруднювачів, отриманню сильних окисників та їх використанню в системах реагентної очистки і дезинфекції, електрохімічним технологіям одержання екологічно

чистих медпрепаратів. Розглянуті основні принципи роботи фотоелектрохімічних і фотокаталітичних пристроїв для очищення води і повітря.

Про теоретичні основи та практичні засади безеталонного методу моніторингу екологічної безпеки повітряного середовища за допомогою системи електрохімічних сенсорів йшла мова у виступі науковців Національного технічного університету України "КПІ" В.П. Чвірука, О.В. Лінухової, О.І. Букега, В.О. Недашківського.

З можливостями застосування дешевого природного матеріалу на основі гідроксиапатиту $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ для вирішення широкого кола питань хімічної екології учасників сесії ознайомив Є.І. Гетьман (Донецький національний університет). Цей малотоксичний матеріал завдяки абсолютній біологічній сумісності з живими організмами широко використовується у фармакології, здатний поглинати шкідливі компоненти з рідкої (вилучення іонів Cl, F, Pb, Cu, Cd, U, Pu, As, Se) та газової (аліфатичні і ароматичні вуглеводні, аміак, оксиди вуглецю, мікроби, віруси тощо) фаз. Він може бути основою для створення сенсорів парів води, алкоголю, CO/CO_2 , використовуватися в якості фільтрів для уловлювання вихлопних газів в автомобілях, кондиціонерах, для очищення води.

Про створення екологічно безпечних процесів хіміко-технологічної обробки поверхні металів, сплавів і діелектриків розповів Я.Ю. Тевтуль (Чернівецький національний університет). Проаналізував наявні методи знешкодження відпрацьованих технологічних розчинів, зокрема, розглянув деякі закономірності електрохімічного та регенеративно-каталітичного методів вилучення іонів міді з хлоридних електролітів, висловив міркування щодо використання хлоридних розчинів травлення сталі.

Моніторингу водних та водовміщуючих середовищ на основі протонних та електронних переходів присвятили своє повідомлення К.Д. Першина з Таврійського національного університету (ТНУ) і К.О. Каздобін (ІЗНХ).

В.Ф. Шульгін (ТНУ) розповів про можливість застосування спейсерованих біадерних комплексів $\text{Cu}(\text{II})$ на основі ацилгідрозонів дикарбонових кислот в екологічному каталізі, охарактеризував особливості їх структури і спектрів ЕПР, розглянув можливість використання комплексів даного типу, зокрема, при конструюванні каталізаторів процесу окиснення CO .

Проблематику наступного, третього, засідання сесії були енергоємність та матеріалоємність

хімічних технологій.

Про розробку науково обґрунтованих засад створення малозношуваних анодів на основі композицій оксидів неблагородних металів, що мають каталітичну активність й селективність в електрохімічному синтезі, йшла мова у доповіді Г.Г. Тульського і Б.І. Байрачного (НТУ "ХПІ"). Показано, що за рахунок індивідуальних функціональних особливостей компонентів композиційного покриття (PbO_2 , Co_3O_4 , TiO_2) є можливість керування фізичними та каталітичними властивостями аноду, селективністю і зносостійкістю в електрохімічному синтезі неорганічних речовин.

Низькотемпературне відновлення Cu_2O , V_2O_5 , VO_2 , Mo_4O_{11} та інших оксидів *d*-елементів у неводному середовищі, а саме у метанольному розчині хлориду титану в присутності алюмінію протікає дуже інтенсивно і кількісно при низьких (кімнатних) температурах. Про цей метод, який дозволяє значно знизити енергоємність синтезу нижчих оксидів *d*-елементів, розповів В.В. Приседський (ДОННТУ).

З метою одержання напівпровідникових матеріалів і сплавів, придатних для практичного застосування, проведено синтез твердих розчинів заміщення на основі тернарних станідів та антимонідів із структурою типу MgAgAs ; встановлено електрокінетичні та магнітні характеристики на прикладі сполук $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{Sn}$ і взаємозв'язок між кристалічною структурою, елементним складом та фізичними властивостями цих фаз. Одержані тверді розчини, про які розповів у своєму виступі Ю.В. Стадник (ЛНУ), є перспективними завдяки виявленим напівпровідниковим властивостям інтерметалідів.

У виступі В.Ф. Зінченка (Фізико-хімічний інститут НАН України) розглянуто можливості застосування сольових розплавів як середовищ для синтезу та очищення неорганічних матеріалів різного функціонального призначення, як робочих тіл у високотемпературних перетворювачах енергії, при проведенні різноманітних технологічних процесів тощо. З'ясовано характер процесів розчинення речовин у сольових розплавах на базі уявлень про кислотно-основну взаємодію, комплексоутворення та дисоціацію компонентів. Показано перспективність застосування сольових розплавів для синтезу нанодисперсних сорбентів та біосумісних матеріалів типу поруватої кераміки на базі апатитів.

Дослідники з Ужгородського національного університету (УжНУ) В.М. Бузаш, С.Ю. Чундак і Д.О. Гісем розробили екологічно безпечний

процес переробки відпрацьованих сірчано-кислотних свинцевих акумуляторів. Кінцевими продуктами процесу є матеріали, придатні для виробництва нових акумуляторів, свинцевих пігментів та інших сполук свинцю.

Термоелектричними властивостями та перспективами практичного використання складних халькогенідів за участю талію(I) — металів IV групи було присвячено виступ М.Ю.Сабова, І.Є. Барчія і Є.Ю.Переша (УжНУ). Дослідниками вирошені монокристали сполук типу $Tl_4B^{IV}C^{VI}_4$, $Tl_4B^{IV}C^{VI}_3$, $Tl_2B^{IV}C^{VI}_3$ (де B^{IV} — елемент IV групи, C^{VI} — халькоген), встановлено вплив природи B^{IV} та C^{VI} , особливостей кристалічної структури, наявності легуючих домішок, градієнту температури і часу на їх термоелектричні властивості. Одержано ряд перспективних з практичної точки зору матеріалів.

Синтезу нанорозмірних часток і нитковидних кристалів безкисневих сполук β -SiC і α -Si₃N₄ у керамічних матрицях та конструюванню структури керамічних матеріалів з підвищеною тріщиностійкістю приділено основну увагу у виступі Г.Д. Семченко (НТУ „ХПІ”). Сполуки були одержані з алкоксиду кремнію і гелів на його основі за допомогою золь-гель процесу, механохімічних впливів і термообробки.

На сесії пройшли апробацію та визнані актуальними дві роботи за матеріалами докторсь-

ких дисертацій. Доповідь М.В. Вєдь (НТУ „ХПІ”) присвячена вирішенню проблеми формування каталітично-активних матеріалів синергетичної дії для потреб енергетики та розв’язання широкого кола екологічних задач. Про рівноважні транспортні властивості гідрогенгалогенів у неводних середовищах йшлося у виступі В.І. Булавина (НТУ „ХПІ”).

При обговоренні доповідей було підкреслено високий рівень досліджень, що ведуться у наукових хімічних колективах. Рекомендовано продовжити роботи, направлені на вирішення проблем електрохімічної водневої енергетики — зменшення енергозатрат при отриманні водню; накопичення водню, транспортування та використання його в електрохімічних виробництвах; продовжити дослідження з екологічного захисту і моніторингу довкілля; розвивати теоретичні дослідження багатокомпонентних електролітичних систем для синтезу нових сполук та їх використання.

У загальній дискусії було відзначено актуальність тематики сесії, доцільність і необхідність регулярного проведення зборів провідних науковців для формування наукових програм та визначення пріоритетних напрямків наукових досліджень.

Учасники висловили щире подяку співробітникам кафедри електрохімічних виробництв Національного технічного університету „ХПІ” за допомогу в організації і проведенні роботи сесії.

Т.С. Глушак, Л.Б. Коваль