

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 12

Том 73
декабрь
2007

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- КОЗАЧКОВА О.М., ЦАРИК Н.В., ПЕХНЬО В.І. Взаємодія тетрахлопопаладату калію з нітрлотри-
метилфосфоною кислотою 69
- АЛЕКСЄЄВА О.О., КОСТЬ С.С., РУСАКОВА Н.В., ПАВЛОВСЬКА Т.В., МАЗЕПА О.В., ГРЕНЬ А.І., КОРО-
ВІН Ю.В. Спектрально-люмінесцентні властивості тербія в комплексах з калікс[4]арен-краун-
естерами 73
- КАСУМОВ М.М., ОСАУЛЕНКО В.Л., ПОКРОПИВНИЙ В.В. Дуговий синтез та модифікація фулеренів 73
- САХНО Т.В., КОРОТКОВА І.В., САХНО Ю.Е. Теоретичне дослідження нелінійно-оптичних власти-
востей донорно-акцепторних композицій на основі *n*-нітроаніліну 82
- ТАТАРЧУК Т.Р., ЛІСНЯК С.С. Антиструктурний електронно-дірковий механізм каталізу на шпі-
нельних структурах 87
- БОГИЛЛО В.Й. Співвідношення структура—активність для розподілення фенолів між поверх-
нями розділу фаз у навколишньому середовищі та водними розчинами 91

Аналітична хімія

- СКРИННИК М.М., МІЛЮКІН М.В. Препаративне виділення копланарних поліхлорованих біфенілів
для визначення методом газової хроматографії/мас-спектрометрії 97
- ЗУЙ О.В. Коефіцієнти розподілу хлору, бромов і йоду в системі вода—повітря 104

Органічна хімія

- МАЙБОРОДА О.І., БРИЦУН В.М. Новий метод циклізації *n*-(3-арил-2-пропеноїл)-*N*-*R*¹-*N'*-*R*²-тіо-
сечовин у 2-(*R*²-іміно)-3-*R*¹-6-арил-2,3,5,6-тетрагідро-4*H*-1,3-тіазин-4-они 110
- ШВЕД О.М., УСАЧОВ В.В., КОЗОРЕЗОВА О.І. Каталітичне розкриття оксиранового циклу при аци-
долізі епіхлоргідрину оцтовою кислотою в присутності амінів і тетраалкіламоній галогенідів 113

Інформація. Хроніка

- Микола Аркадійович Ізмайлов (до 100-річчя з дня народження) 118
- Міжнародна конференція "Modern Physical Chemistry for Advanced Materials" 119
- XXIII Міжнародна Чугаєвська конференція з координаційної хімії 120
- XXI Українська конференція з органічної хімії 121
- Показчик до тому 73 Українського хімічного журналу 123

Содержание

Неорганическая и физическая химия

КОЗАЧКОВА А.Н., ЦАРИК Н.В., ПЕХНЬО В.И. Взаимодействие тетрахлооропалладата калия с нитрилотриметилфосфоновой кислотой	69
АЛЕКСЕЕВА Е.А., КОСТЬ С.С., РУСАКОВА Н.В., ПАВЛОВСКАЯ Т.В., МАЗЕПА А.В., ГРЕНЬ А.И., КОРОВИН Ю.В. Спектрально-люминесцентные свойства тербия в комплексах с каликс[4]арен-краун-эфирами	73
КАСУМОВ М.М., ОСАУЛЕНКО В.Л., ПОКРОПИВНЫЙ В.В. Дуговой синтез и модифицирование фуллеренов	77
САХНО Т.В., КОРОТКОВА И.В., САХНО Ю.Э. Теоретическое исследование нелинейно-оптических свойств донорно-акцепторных композиций на основе <i>n</i> -нитроанилина	82
ТАТАРЧУК Т.Р., ЛИСНЯК С.С. Антиструктурный электронно-дырочный механизм катализа на шпинельных структурах	87
БОГИЛЛО В.И. Соотношения структура—активность для распределения фенолов между поверхностями раздела фаз в окружающей среде и водными растворами	91

Аналитическая химия

СКРИННИК М.М., МИЛЮКИН М.В. Препаративное выделение копланарных полихлорированных бифенилов для определения методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии	97
ЗУЙ О.В. Коэффициенты распределения хлора, брома и иода в системе вода—воздух	104

Органическая химия

МАЙБОРОДА О.И., БРИЦУН В.Н. Новый метод циклизации <i>n</i> -(3-арил-2-пропеноил)-N-R ¹ -N'-R ² -тиомочевин в 2-(R ² -имино)-3-R ¹ -6-арил-2,3,5,6-тетрагидро-4 <i>H</i> -1,3-тиазин-4-оны	110
ШВЕД Е.Н., УСАЧЕВ В.В., КОЗОРЕЗОВА Е.И. Каталитическое раскрытие оксиранового цикла при ацидололизе эпихлоргидрина уксусной кислотой в присутствии аминов и тетраалкиламмоний галогенидов	113

Информация. Хроника

Николай Аркадьевич Измайлов (к 100-летию со дня рождения)	118
Международная конференция "Modern Physical Chemistry for Advanced Materials"	119
XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии	120
XXI Украинская конференция по органической химии	121
Указатель к тому 73 Украинского химического журнала	123

Contents № 12

Inorganic and Physical Chemistry

KOZACHKOVA O.M., TSARYK N.V., PEKHNYO V.I. Potassium tetrachloropalladate (II) and nitrilotri-methylphosphonic acid interaction	69
ALYEKSYEYEVA E.A., KOST' S.S., RUSAKOVA N.V., PAVLOVSKAYA T.V., MAZEPA A.V., GREN A.I., KORO-VIN Yu.V. Spectral-luminescent properties of terbium in complexes with calix[4]arene-crown-ethers	73
KASUMOV M.M., OSAULENKO V.L., POKROPIVNYI V.V. Arc synthesis and modification of fullerenes	77
SAKHNO T.V., KOROTKOVA I.V., SAKHNO Yu.E. A theoretical study of nonlinear optical properties of <i>n</i> -nitroaniline based donor-acceptor compositions	82
TATARCHUK T.R., LISNYAK S.S. Antistructural electron-hole mechanism of catalysis on spinel structures	87
BOGILLO V.I. Structure-activity relationships for phenols partitioning between environmental inter-faces and aqueous solutions	91

Analytical Chemistry

SKRYNNYK M.M., MILYUKIN M.V. Preparative isolation of coplanar polychlorinated biphenyls for determination by gas chromatography/mass-spectrometry	97
ZUI O.V. Coefficient of distribution of chlorine, bromine and iodine in the water—air system	104

Organic Chemistry

MAIBORODA O.I., BRITSUN V.N. A new method for the cyclization of <i>n</i> -(3-aryl-2-propenoyl)-N-R'-N'-R ² -thioureas to 2-(R ² -imino)-3-R'-6-aryl-2,3,5,6-tetrahydro-4 <i>H</i> -1,3-thiazine-4-ones	110
SHVED Ye.N., USACHOV V.V., KOZOREZOVA Ye.I. Catalytic opening of oxirane cycle at acidolysis of epychlorohydrin by acetic acid in the presence of amines and tetraalkylammonium salts	113

Information. News Items

Nicolai Arkadyevich Izmailov (in commemoration of the 100th anniversary of his birth)	118
International Conference "Modern Physical Chemistry for Advanced Materials"	119
XXIIIrd International Chugaev Conference on Coordination Chemistry	120
XXIst Ukrainian Conference on Organic Chemistry	121
Index of Volume 73 of Ukrainian Journal of Chemistry	123

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

УДК 541.4.9:546742

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

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕТРАХЛОРОПАЛЛАДАТА КАЛИЯ С НИТРИЛОТРИМЕТИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Методами рН-потенциометрии и электронной спектроскопии изучено комплексообразование хлороаквакомплексов палладия (II) с нитрилотриметилфосфоновой кислотой (НТМФ) в водных растворах без введения постороннего электролита и в 0.15 моль/л KCl. Рассчитаны константы образования комплексов и диаграммы распределения равновесных концентраций комплексов палладия с НТМФ. Установлено, что при соотношениях Pd(II) : НТМФ 1:1 и 1:2 образуются комплексы эквимолярного состава с бидентатной координацией лиганда.

Интенсивное исследование комплексов металлов с нитрилотриметилфосфоновой кислотой (НТМФ, H_6L) обусловлено их широким применением в сельском хозяйстве, промышленности и в медицине [1]. Наличие в молекуле НТМФ высокоосновного атома азота и трех фосфоновых групп предполагает возможность образования прочных комплексов при координации к иону металла лиганда различными донорными атомами. Особый интерес представляют сведения о взаимодействии НТМФ с металлами платиновой группы. В литературе сообщается об образовании комплексов платины (II) с НТМФ как с бидентатной координацией лиганда через аминный атом азота и атом кислорода фосфоновой группы, так и с тридентатной координацией через аминный атом азота и два атома кислорода фосфоновых групп [2]. Данные о взаимодействии палладия (II) с НТМФ в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы — изучение методами спектрофотометрии и рН-потенциометрии взаимодействия палладия (II) с НТМФ в зависимости от рН в растворах без введения постороннего электролита и в растворах с физиологической концентрацией хлорид-ионов (0.15 моль/л KCl).

В качестве исходных веществ использовали НТМФ (ч.), перекристаллизованную из водного раствора, и K_2PdCl_4 , полученный по схеме, приведенной в работе [3].

Исследования проводили для систем K_2PdCl_4 — НТМФ без введения постороннего электролита и в 0.15 моль/л KCl при соотношении Pd(II) : H_6L равном 1:1 и 1:2 ($C_{Pd(II)} = 2 \cdot 10^{-3}$, $C_{H_6L} = 2 \cdot 10^{-3}$, $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Изучали также системы с постоянной концентрацией K_2PdCl_4 ($C_{Pd(II)} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в зави-

симости от концентрации НТМФ и НТМФ, нейтрализованной одним, двумя и тремя эквивалентами KOH ($C_{H_6L} = 4 \cdot 10^{-4} — 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Измерения рН и запись электронных спектров поглощения растворов проводили через 24 и 48 ч после приготовления. Совпадение данных, полученных через 24 и 48 ч после приготовления растворов, указывает на установление равновесия.

рН растворов измеряли на Seven Easy рН-метре Mettler Toledo при 20 °С. Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Specord-M40 в кварцевой кювете с $l = 1$ см. Константы образования комплексов и их равновесные концентрации рассчитывали по программе PSEQUAD [4] по данным электронных спектров поглощения и рН равновесных растворов. Расчет констант образования комплексов палладия (II) с НТМФ проводили, предполагая наличие в системе хлороаквакомплексов состава $[PdCl_4]^{2-}$, $[PdCl_3(H_2O)]^-$, $[PdCl_2(H_2O)_2]$, $[PdCl(H_2O)_3]^+$ и всех промежуточных депротонированных форм лиганда по формуле:

$$\beta = [M_x L_y H_z Cl_q] / [M]^x [L]^y [H]^z [Cl]^q.$$

Разложение спектров на гауссовы компоненты осуществляли по стандартной программе Origin 7.

Известно, что при растворении K_2PdCl_4 образуются хлороаквакомплексы Pd (II), равновесные концентрации которых зависят от концентрации хлорид-ионов [5]. В растворе с концентрацией K_2PdCl_4 $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л в равновесии находятся следующие хлороаквакомплексы Pd(II): $[PdCl_4]^{2-}$ — $1.96 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[PdCl_3H_2O]^-$ — $1.23 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[PdCl_2(H_2O)_2]$ — $5.34 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $[PdCl(H_2O)_3]^+$ — $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, максимум суммарной

полосы поглощения которых находится при 23200 см^{-1} . В электронных спектрах поглощения систем без введения постороннего электролита с постоянной концентрацией K_2PdCl_4 в зависимости от концентрации НТМФ в области рН 2.33—2.69 наблюдается рост интенсивности со смещением максимума полосы поглощения при 23200 см^{-1} , соответствующей хлороаквакомплексам Pd(II) , к 25300 см^{-1} , что, скорее всего, обусловлено образованием комплекса с НТМФ (рис. 1). Аналогичные изменения наблюдаются в электронных спектрах поглощения системы с постоянной концентрацией K_2PdCl_4 в зависимости от концентрации НТМФ, нейтрализованной одним эквивалентом КОН, в области рН 2.42—2.93.

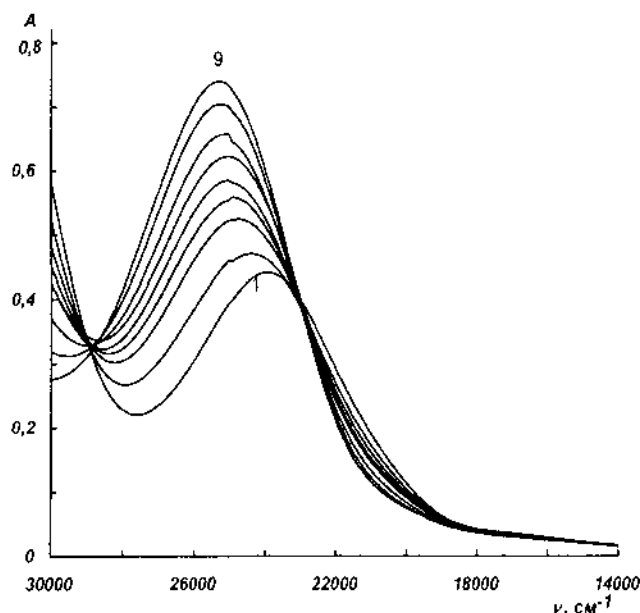
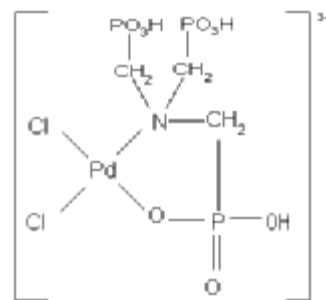


Рис. 1. Электронные спектры поглощения системы K_2PdCl_4 :НТМФ. $C_{\text{Pd(II)}}=2 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{HTMF}}=4 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, рН: 1 — 2.69; 2 — 2.59; 3 — 2.48; 4 — 2.44; 5 — 2.40; 6 — 2.36; 7 — 2.32; 8 — 2.27; 9 — 2.23.

Константы образования комплексов Pd(II) с НТМФ

Состав комплексов	$\lg \beta$	
	без введения постороннего электролита	в 0.15 моль/л KCl
$[\text{PdH}_3\text{LCl}_2]^{3-}$	40.37 ($3 \cdot 10^{-2}$)	39.68 ($4 \cdot 10^{-2}$)
$[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{4-}$	36.89 ($1 \cdot 10^{-2}$)	36.91 ($5 \cdot 10^{-2}$)
$[\text{PdH}\text{LCl}_2]^{5-}$	33.08 ($6 \cdot 10^{-2}$)	33.44 ($6 \cdot 10^{-2}$)
$[\text{Pd}\text{LCl}_2]^{6-}$	—	26.19 ($8 \cdot 10^{-2}$)

На основании данных рН-потенциометрии и спектрофотометрии этих систем рассчитана константа образования комплекса состава $[\text{PdH}_3\text{LCl}_2]^{3-}$ (таблица). Можно предположить, что в данном комплексе НТМФ координирована к Pd(II) атомом азота и атомом кислорода фосфоновой группы. Два оставшиеся места в координационной сфере Pd(II) занимают анионы хлора.



Это предположение подтверждается соответствием экспериментально наблюдаемого максимума полосы поглощения данного комплекса ($\nu = 25300\text{ см}^{-1}$) с максимумом, рассчитанным исходя из суммы инкрементов донорных атомов [6], входящих во внутреннюю координационную сферу комплекса ($\nu = 25500\text{ см}^{-1}$).

Для проверки полученных на основании расчета по программе PSEQUAD результатов проведено разложение полос поглощения на гауссовы компоненты при условии наличия в системе двух окрашенных частиц — хлороаквакомплексов Pd(II) с суммарной полосой поглощения при 23200 см^{-1} и комплекса состава $[\text{PdH}_3\text{LCl}_2]^{3-}$ с максимумом при 25300 см^{-1} . Характер изменения интенсивности обеих полос (рис. 2) при увеличении концентрации НТМФ, полученных при разложении полос на гауссовы компоненты, повторяет характер изменения интенсивности этих же полос, рассчитанных исходя из равновесных концентраций комплексов и молярных коэффициентов поглощения (ϵ), полученных по программе PSEQUAD.

Кривые титрования системы K_2PdCl_4 :НТМФ=1:1 во всей области рН проходят ниже кривой титрования НТМФ, что свидетельствует о выделении протонов при комплексообразовании.

В электронных спектрах поглощения систем K_2PdCl_4 :НТМФ=1:1 и 1:2 при повышении рН от 2.3 до 4 наблюдается незначительный рост интенсивности полосы поглощения с максимумом при 25300 см^{-1} , что свидетельствует о связывании большей части палладия (II) в комплекс с НТМФ уже в кислой среде с рН около 2. Повышение рН в исследуемых растворах выше 4 приводит к рез-

кому росту интенсивности полосы поглощения и сдвигу максимума к 26000 см^{-1} , что может быть вызвано гидролизом комплексов палладия (II).

По данным рН-потенциометрии систем K_2PdCl_4 : НТМФ=1:1 и 1:2 с учетом полученной константы образования комплекса $[\text{PdH}_3\text{LCI}_2]^{3-}$ рассчитаны константы образования комплексов состава $[\text{PdH}_2\text{LCI}_2]^{4-}$ и $[\text{PdHLCI}_2]^{5-}$ (таблица).

Отсутствие в электронных спектрах поглощения систем K_2PdCl_4 : НТМФ=1:1 и 1:2 полос с максимумом, отличающимся от максимума комплекса $[\text{PdH}_3\text{LCI}_2]^{3-}$, свидетельствует об одинаковом составе внутренней координационной сферы комплексов $[\text{PdH}_2\text{LCI}_2]^{4-}$ и $[\text{PdHLCI}_2]^{5-}$, которые образуются при депротонировании некоординированных атомов кислорода фосфоновых групп НТМФ.

Полученные значения констант образования комплексов эквимольного состава использованы для построения диаграмм распределения равновесных концентраций комплексов различного состава в зависимости от рН (рис. 3, а).

Из рисунка видно, что уже при рН 2.5 около 80% Pd(II) находится в комплексе $[\text{PdH}_3\text{LCI}_2]^{3-}$, что свидетельствует о сильной хелатообразующей способности лиганда.

В растворе 0.15 моль/л KCl с концентрацией K_2PdCl_4 $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л в равновесии находятся следующие хлороаквакомплексы Pd(II): $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ — $1.51 \cdot 10^{-3}$, $[\text{PdCl}_3\text{H}_2\text{O}]^-$ — $4.78 \cdot 10^{-4}$ и $[\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ — $1.05 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

При физиологической концентрации хлорид-ионов в электронных спектрах поглощения растворов с постоянной концентрацией K_2PdCl_4 при увеличении концентрации НТМФ, нейтрализован-

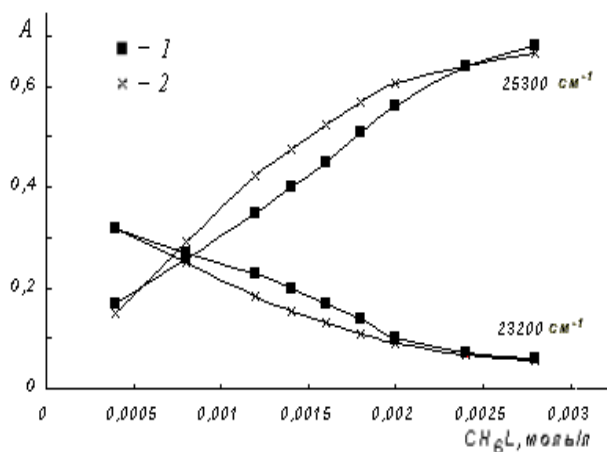


Рис. 2. Разложение полос на гауссовы компоненты: оптические плотности, полученные при разложении на гауссовы компоненты (1) и при использовании данных расчета по программе PSEQUAD (2).

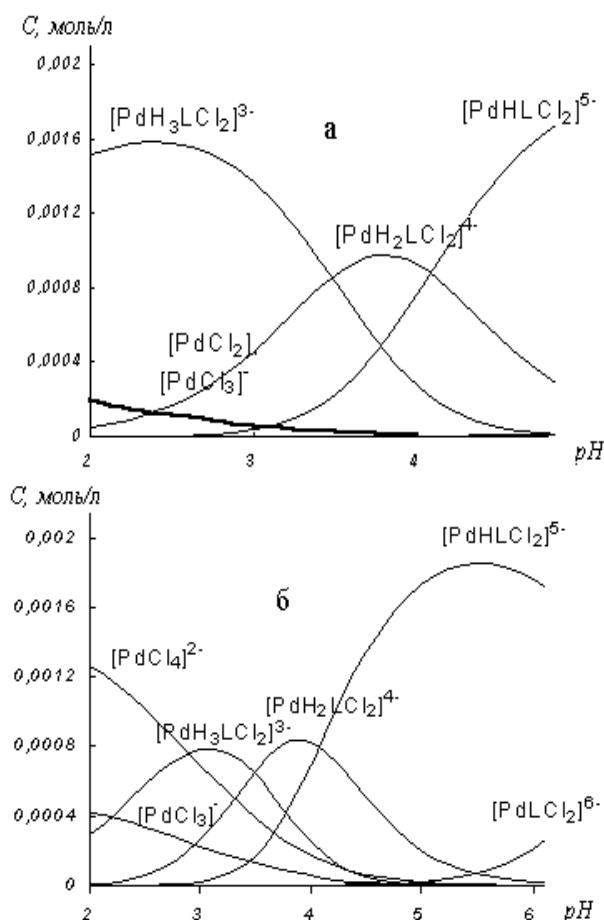


Рис. 3. Диаграмма распределения равновесных концентраций комплексов различного состава в зависимости от рН в системе K_2PdCl_4 : НТМФ=1:1 (а — без введения постороннего электролита, б — в 0.15 моль/л KCl).

ной как двумя, так и тремя эквивалентами щелочи, и растворов, содержащих K_2PdCl_4 : НТМФ=1:1 и 1:2, при увеличении рН происходит сдвиг максимума суммарной полосы хлороаквакомплексов Pd(II) к $\sim 25300\text{ см}^{-1}$ (рис. 4), что соответствует образованию комплексов Pd(II) с НТМФ с составом хромофора, аналогичным описанному для комплексов, образующимся в системах без добавления посторонних электролитов.

По данным рН-потенциометрии и спектрофотометрии систем, содержащих K_2PdCl_4 и НТМФ в 0.15 моль/л KCl, были рассчитаны константы образования комплексов $[\text{PdH}_3\text{LCI}_2]^{3-}$, $[\text{PdH}_2\text{LCI}_2]^{4-}$, $[\text{PdHLCI}_2]^{5-}$ и $[\text{PdLCI}_2]^{6-}$ (таблица), значения которых близки к величинам констант для комплексов аналогичного состава, рассчитанных для систем без добавления посторонних электролитов.

Следует отметить, что в 0.15 моль/л KCl до

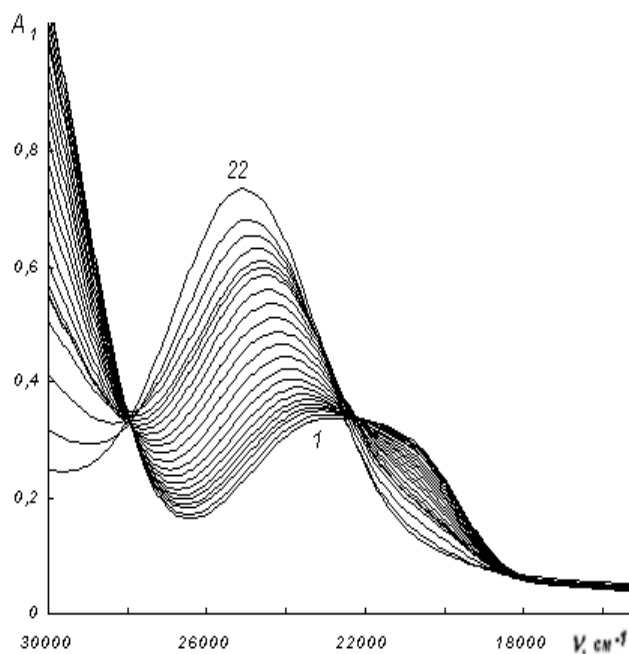


Рис. 4. Электронные спектры поглощения системы K_2PdCl_4 : НТМФ = 1:1 в 0.15 моль/л KCl. pH: 1 – 2.31; 2 – 2.41; 3 – 2.5; 4 – 2.55; 5 – 2.6; 6 – 2.66; 7 – 2.72; 8 – 2.78; 9 – 2.85; 10 – 2.92; 11 – 2.99; 12 – 3.06; 13 – 3.14; 14 – 3.33; 15 – 3.43; 16 – 3.54; 17 – 3.69; 18 – 3.96; 19 – 4.24; 20 – 4.98; 21 – 5.13; 22 – 5.65.

pH 6.0 образование гидроксокомплексов в изучаемых системах не наблюдалось.

Из построенной диаграммы распределения равновесных концентраций комплексов палладия (II) с НТМФ в 0.15 моль/л KCl (рис. 3, б) видно, что в кислой среде при pH 2—3.5 концентрация образующихся комплексов меньше, чем в системах без добавления посторонних электролитов. Это может быть обусловлено как разной устойчивостью исходных хлороаquaкомплексов палладия (II), так и смещением равновесия реакции взаимодействия палладия (II) с НТМФ в сторону исходных реагентов при избытке хлорид-ионов.

В результате проведенных исследований установлено, что в растворах при соотношении K_2PdCl_4 : НТМФ = 1:1 и 1:2 образуются комплексы только эквимольного состава с бидентатно

координированным лигандом. Во всех комплексах, образующихся в растворах без введения посторонних электролитов и в 0.15 моль/л KCl, ближайшее окружение Pd(II) составляют атом азота и атом кислорода фосфоновой группы НТМФ и два аниона хлора. При повышении pH происходит депротонирование некоординированных атомов кислорода фосфоновых групп НТМФ без изменения внутренней координационной сферы комплексов Pd(II).

РЕЗЮМЕ. Методами pH-потенціометрії та електронної спектроскопії вивчено комплексоутворення хлороавакомплексів паладію (II) з нітрilotриметилфосфоновою кислотою (НТМФ) у водних розчинах без введення стороннього електроліту і в 0.15 моль/л KCl. Розраховано константи утворення комплексів і діаграми розподілу рівноважних концентрацій комплексів паладію з НТМФ. Встановлено, що при співвідношеннях Pd(II) : НТМФ 1:1 та 1:2 утворюються комплекси еквімолярного складу з бідентатною координацією ліганду.

SUMMARY. By means of spectrophotometric and pH-potentiometric methods the complex formation of chloroaqua complexes of palladium (II) with nitrilotrimethylphosphonic acid (NTMP) in aqueous solutions without introduction of foreign electrolyte and in 0.15 mol/l KCl has been studied. Formation stability constants of the complexes and concentration distribution have been computed. It was found that equimolar complexes, in which the ligand is bidentate, are formed at the ratios Pd(II) : NTMP = 1:1 and 1:2.

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. -М.: Химия, 1988.
2. Appleton T.G., Hall J.R., McMahon I.J. // Inorg. Chem. -1986. -25. -P. 726—734.
3. Царик Н.В., Козачкова А.Н., Костромина Н.А., Пехньо В.И. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 1—2. -С. 19—22.
4. Zekany L., Nagypal I. // Computational methods for the determination of formation constants / Ed. by P.J. Leggett. -New York: Plenum Press, 1985. -P. 291—353.
5. Smith R.M., Martell A.E. Critical stability constants. -New-York: Plenum Press, 1976. -Vol. 4. -P. 107.
6. Козачкова А.Н., Царик Н.В., Костромина Н.А., Пехньо В.И. // Укр. хим. журн. -2007. -73, № 3—4. -С. 15—18.

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

Поступила 14.02.2007

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕРБИЯ В КОМПЛЕКСАХ С КАЛИКС[4]АРЕН-КРАУН-ЭФИРАМИ

Изучены спектрально-люминесцентные характеристики ионов тербия (Tb^{3+}) в комплексах с каликс[4]аренами, модифицированными по нижнему ободу каликсареновой матрицы краун-эфирными фрагментами (12-краун-4, 15-краун-5 и 18-краун-6). Установлено, что наибольшая интенсивность 4f-люминесценции реализуется в комплексе с каликс[4]арен-15-краун-5. Проанализировано влияние природы растворителей на люминесцентные свойства комплексов тербия.

Комплексообразованию лантанидов с макроциклическими лигандами уделяется все большее внимание в значительной степени вследствие расширения областей практического применения соответствующих соединений [1—3]. Одним из быстро развивающихся направлений при этом является изучение таких объектов, как комплексные соединения лантанидов с каликсаренами. Успешное использование данных лигандов в качестве переносчиков ряда ионов металлов через гидрофобные мембраны, а также выявленная биологическая активность по отношению к различным патогенным микроорганизмам делает изучение комплексов с ними весьма перспективным [4, 5]. Однако систематические исследования комплексообразования каликсаренов с лантанидами отсутствуют, в то время как изучение спектрально-люминесцентных характеристик комплексов может помочь в решении таких вопросов, как выяснение состава, строения и устойчивости данных соединений.

Цель данной работы — установление влияния как химической природы краун-эфирных заместителей каликс[4]ареновой матрицы, так и органических растворителей на величину 4f-люминесценции комплексов тербия (Tb^{3+}).

Изученные в работе каликс[4]арен-краун-эфиры (L) и соответствующие их комплексы с тербием синтезированы по оригинальным методикам. Чистоту и индивидуальность соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254. Строение и преимущественные конформации каликсаренов-лигандов устанавливали методом ЯМР на ядрах 1H и ^{13}C с помощью спектрометра Varian VXR 300 MHz (TMC — внутренний стандарт). Масс-спектры получены на спектрометре VG 70-70 EQ с использованием пучка атомов Xe с энергией 8 кВ (m-нитробензиловый спирт в качестве матрицы при FAB⁺-ионизации). Масс-спектры электронного удара измерены при энергии ионизирующего напряжения 70 эВ на спектрометре MX-1321.

Электронные спектры поглощения растворов комплексов и лигандов записывали на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda-9 UV/VIS/NIR. Спектры люминесценции растворов комплексов в ацетонитриле ($C = 1 \cdot 10^{-3}$ М) регистрировали на спектрометре СДЛ-1, возбуждая люминесценцию ртутной лампой сверхвысокого давления ДРШ-250 с выделением наиболее интенсивных линий в УФ-области (313 и 365 нм) светофильтром УФС-2. Молекулярную люминесценцию лигандов регистрировали в области спектра 400–600 нм, 4f-люминесценцию иона Tb^{3+} — при 460–570 нм.

Тетра-п-трет-бутил-25,26,27,28-тетра-гидрокси-каликс[4]арен (L^4) получен согласно [6]. Его физико-химические характеристики соответствуют данным, представленным в этой работе.

Общий метод получения *п-трет-бутил-каликс[4]арен-краун-эфиров* заключается в следующем. Суспензию L^1 (2.96 г, 4 ммоль) и K_2CO_3 (1.32 г, 9.2 ммоль) в 80 мл CH_3CN перемешивали в течение 30 мин, затем в реакционную среду добавляли тозилат (или иодид) соответствующего оксиэтиленгликоля в качестве алкилирующего агента (8.8 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при кипячении в течение 6—8 ч в зависимости от природы уходящей группы в молекуле алкилирующего агента. После охлаждения растворитель отгоняли при пониженном давлении, к остатку прибавляли 100 мл $CHCl_3$ и раствор промывали последовательно 1 N HNO_3 (2×50 мл), водой, органическую фазу сушили над безводным $MgSO_4$, растворитель отгоняли при пониженном давлении, сырой продукт очищали перекристаллизацией.

25,27-Дигидрокси-п-трет-бутил-каликс[4]арен-12-краун-4 (L^1), m/z 762[M]⁺. 1H ЯМР ($CDCl_3$, TMC), δ , м.д.: 0.95 с (18H, *t*-Bu), 1.29 с (18H, *t*-Bu), 3.27 д (4H, $ArCH_2Ar$), 4.0–4.15 с, м (12H, OCH_2CH_2O), 4.37 д (4H, $ArCH_2Ar$, $J = 13.53$ Гц), 6.79 с (4H, ArH), 7.05 с (4H, ArH), 7.39 с (2H, OH). Выход — 75 %.

25,27-Дигидрокси-*n*-трет-бутилкаликс[4]-арен-15-краун-5 (L^2), m/z 806[M]⁺. ¹H ЯМР (CDCl₃, TMC), δ , м.д.: 0.95 с (18H, *t*-Bu), 1.34 с (18H, *t*-Bu), 3.35 д (4H, ArCH₂Ar), 3.8–4.15 м (16H, OCH₂CH₂O), 4.43 д (4H, ArCH₂Ar, $J=13.0$ Гц), 6.8 с (4H, ArH), 7.15 с (4H, ArH), 7.20 с (2H, OH). Выход — 86 %.

25,27-Дигидрокси-*n*-трет-бутилкаликс[4]-арен-18-краун-6 (L^3), m/z 850[M]⁺. ¹H ЯМР (CDCl₃, TMC), δ , м.д.: 0.85 с (18H, *t*-Bu), 1.25 с (18H, *t*-Bu), 3.2 д (4H, ArCH₂Ar), 3.65–4.1 м (20H, OCH₂CH₂O), 4.31 д (4H, ArCH₂Ar, $J=13.2$ Гц), 6.75 с (4H, ArH), 6.98 с (4H, ArH), 7.0 с (2H, OH). Выход — 89 %.

Общий метод получения комплексов состоит в том, что суспензию 1 ммоль соответствующего краун-производного каликсарена, 1 ммоль TbCl₃, 1 мл триэтил-ортоформиата в 80 мл CH₃CN перемешивали при 60 °С в течение 8–10 ч. После окончания реакции растворитель отгоняли при пониженном давлении, сырой продукт очищали перекристаллизацией из системы ацетонитрил—метанол. Растворы реагентов определенной концентрации готовили растворением их точных навесок в соответствующем растворителе.

n-Трет-бутилкаликс[4]арен-12-краун-4-Tb⁺ (Cl⁻) (Tb = L¹) (здесь и далее для обозначения комплексов вводится знак "="). Масс-спектр (FAB): M⁺ 920. ¹H ЯМР (CDCl₃, TMC), δ , м.д.: 0.90 с (18H, *t*-Bu), 1.25 с (18H, *t*-Bu), 3.21 д (4H, ArCH₂Ar), 3.85–4.0 м (12H, OCH₂CH₂O), 4.29 д (4H, ArCH₂Ar, $J=14.0$ Гц), 6.68 с (4H, ArH), 7.0 с (4H, ArH).

25,27-Дигидрокси-*n*-трет-бутилкаликс[4]-арен-15-краун-5-Tb⁺ (Cl⁻) (Tb = L²): Масс-спектр (FAB): M⁺ 964. ¹H ЯМР (CDCl₃, TMC), δ , м.д.: 0.91 с (18H, *t*-Bu), 1.31 с (18H, *t*-Bu), 3.3 д (4H, ArCH₂Ar), 3.65–4.08 м (16H, OCH₂CH₂O), 4.38 д (4H, ArCH₂Ar, $J=13.7$ Гц), 6.76 с (4H, ArH), 7.07 с (4H, ArH).

25,27-Дигидрокси-*n*-трет-бутилкаликс[4]арен-18-краун-6-Tb⁺ (Cl⁻) (Tb = L³). Масс-спектр (FAB): M⁺ 1008. ¹H ЯМР (CDCl₃, TMC), δ , м.д.: 0.8 с (18H, *t*-Bu), 1.21 с (18H, *t*-Bu), 3.15 д (4H, ArCH₂Ar), 3.5–3.98 м (20H, OCH₂CH₂O), 4.28 д (4H, ArCH₂Ar, $J=13.8$ Гц), 6.69 с (4H, ArH), 6.82 с (4H, ArH).

Строение и состав комплексов были доказаны с помощью методов ¹H ЯМР- и FAB-спектроскопии. Наличие в масс-спектрах образцов сигналов с M⁺ 920 (для Tb = L¹), 964 (Tb = L²) и 1008 (Tb = L³) соответствует образованию комплексов ка-

ликсаренов с ионом тербия состава 1:1 и доказывают участие в связывании иона тербия не только донорных атомов кислорода полиэфирных цепочек краун-фрагмента, но и гидроксильных групп макроцикла с заменой протонов на ион металла. Спектры ПМР полученных комплексов содержат уширенные сигналы протонов основных характеристичных групп "хозяина" (за счет значительных параманнитных эффектов), химсдвиги которых смещены в область более сильных полей по сравнению с химсдвигами этих протонов в спектрах исходных соединений, а КССВ протонов метиленовых фрагментов каликсаренового каркаса в спектрах комплексов возрастают примерно на 2 Гц по сравнению с КССВ для тех же протонов в спектрах исходных соединений. Во всех трех случаях спектры ПМР комплексов не содержат сигналов протонов фенольных гидроксильных групп.

Как известно, при формировании комплексов "гость-хозяин" большое значение имеет геометрическое соответствие размеров катион—макроцикл. В изученных нами комплексах диаметр иона Tb³⁺, равный 1.85 Å, наилучшим образом соответствует размерам полости 15-краун-5 и 18-краун-6 макроциклических заместителей. На рис. 1 приведено схематичное изображение рассматриваемых каликсаренов и комплекса тербия с каликс[4]арен-15-краун-5, из которого следует, что ион Tb³⁺ координирован атомами кислорода фенольных заместителей и краун-эфирного фрагмента.

Спектры поглощения L¹—L³ характеризуются наличием двух полос в УФ-области от 280 до 360 нм (табл. 1). Введение различных краун-эфирных фрагментов способствует появлению третьих, длинноволновых полос ($\lambda_{\text{макс}} \sim 360$ нм), интенсивность поглощения которых невелика, а также bathochromным сдвигам первых полос по сравнению

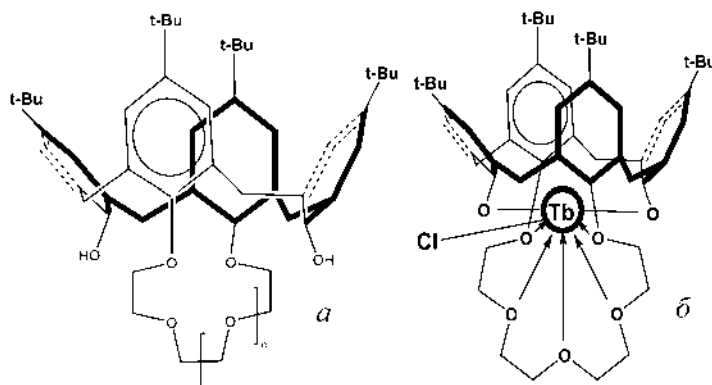


Рис. 1. Схематичные формулы каликс[4]арен-12-краун-4 ($n=1$); каликс[4]арен-15-краун-5 ($n=2$); каликс[4]арен-18-краун-6 ($n=3$) (а) и комплекса тербия с каликс[4]арен-15-краун-5 (б).

Т а б л и ц а 1

Характеристики спектров поглощения каликс[4]арен-краун-эфиров и комплексов тербия с ними

Соединение	$\lambda_{\max}$, нм	ϵ
<i>n</i> -трет-Бутил-каликс[4]арен-краун-4 (L^1)	286.2 288.0 357.2	3300 — 45
<i>n</i> -трет-Бутил-каликс[4]арен-краун-5 (L^2)	289.0 291.2 360.0	3600 3610 120
<i>n</i> -трет-Бутил-каликс[4]арен-краун-6 (L^3)	291.5 293.0 360.5	3500 3450 60
<i>n</i> -трет-Бутил-тетрагидрокси-каликс[4]арен (L^4)	280.0 288.0	5000 4400
Тербий <i>n</i> -трет-бутил-каликс[4]арен-12-краун-4 Tb = (L^1)	292.5 294.0	3800 3750
Тербий <i>n</i> -трет-бутил-каликс[4]арен-15-краун-5 Tb = (L^2)	286.5 289.0	3650 3700
Тербий <i>n</i> -трет-бутил-каликс[4]арен-18-краун-6 Tb = (L^3)	273.5 275.5	3500 3520
Тербий <i>n</i> -трет-бутил-Тетрагидроксикаликс[4]арен Tb = (L^4)	294.0 308.0	5150 4100

нию с L^4 . В спектрах поглощения комплексов тербия третья полоса отсутствует. При этом с увеличением полости макроцикла в комплексах тербия с каликс[4]арен-краун-эфирами наблюдается увеличение гипсохромного сдвига и уменьшение интенсивности полос поглощения по сравнению с комплексом нефункционализированного лиганда. Это, вероятно, свидетельствует об изменении симметрии молекул комплексов.

Во всех изученных комплексах с каликс[4]арен-краун-эфирами наблюдается 4f-люминесценция иона Tb^{3+} (рис. 2). Спектры состоят из трех полос, которые соответствуют переходам (I—III) с возбужденного уровня 5D_4 на подуровни мультиплета 7F_n . Наибольший сигнал наблюдается для комплекса тербия с L^2 , содержащего 15-краун-5-заместитель. Наиболее интенсивной является полоса с $\lambda_{\max} \approx 545$ нм, а полоса сверхчувствительного перехода (СЧП) $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ расщеплена на три компоненты.

В табл. 2 представлены характеристики спектров люминесценции ионов Tb^{3+} с изученными лигандами. По сравнению со спектрами Tb = L^4 наблюдается различное расщепление СЧП в спектрах тербия с L^1 — L^3 в зависимости от полости краун-эфира. Так, в комплексах с L^1 и L^4 наблюдается

только один максимум СЧП ($\lambda_{\max} = 490$ и 491 нм соответственно), тогда как в комплексах с L^2 и L^3 расщепление полосы происходит, соответственно, на 3 ($\lambda_{\max} = 489, 492$ и 493 нм) и 2 ($\lambda_{\max} = 488$ и 491 нм) компоненты. Данное расщепление свидетельствует об изменении симметрии комплексов в ряду краун-эфирных заместителей, а также об изменениях координационных центров в отсутствие и при наличии этих заместителей.

Подобие между спектрами поглощения каликсаренов-лигандов и спектрами возбуждения люминесценции их комплексов с тербием указывает на то, что перенос энергии возбуждения от органической части молекулы комплекса к иону Tb^{3+} осуществляется по внутримолекулярному механизму. Об эффективности переноса энергии возбуждения от лиганда к иону лантанида в комплексах свидетельствует существенное снижение интенсивности молекулярной люминесценции лиганда.

Величина соотношений интенсивности (η) полос может быть использована для характеристики изменений, происходящих в спектре люминесценции под влиянием поля лигандов. Поэтому были найдены значения отношения интенсивности двух полос: одной, соответствующей СЧП, и другой, соответствующей магнитно-дипольному переходу (табл. 2). Наибольшее соотношение интенсивностей полос люминесценции наблюдается для каликс[4]арена, содержащего 15-краун-5-фрагмент.

Известно, что на величину интенсивности люминесценции (I_L) ионов лантанидов влияет природа растворителя [7]. Поэтому нами было изучено влияние различных растворителей на интенсивность люминесценции ионов Tb^{3+} в рассматриваемых системах. Как видно из табл. 3, наиболь-

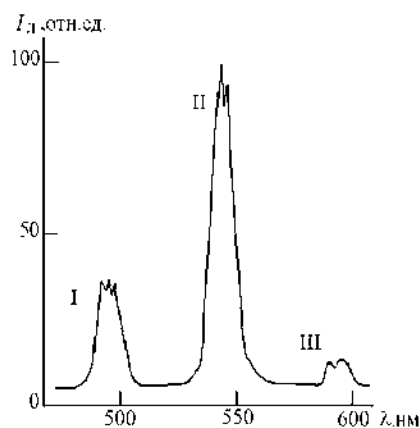


Рис. 2. Спектр 4f-люминесценции ионов Tb^{3+} в комплексе с L^2 ($\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм, $C_K = 1 \cdot 10^{-3}$ моль, ДМФА, 298 К).

Т а б л и ц а 2

Характеристики спектров люминесценции комплексов $Tb = L^n$ и соотношение интенсивности полос их спектров

Комплекс	I_{λ} , отн.ед. при λ , нм						$\eta =$	$\frac{I_{D_4 \rightarrow F_5}}{I_{D_4 \rightarrow F_4}}$
	I		II		III			
	λ (переход)	I_{λ}	λ (переход)	I_{λ}	λ (переход)	I_{λ}		
Tb = L ¹	490	50	544	70	585	13	2.0	4.2
			549	100				
Tb = L ²	(⁵ D ₄ → ⁷ F ₆)		(⁵ D ₄ → ⁷ F ₅)		(⁵ D ₄ → ⁷ F ₄)			
	489	25	543	88	585	7	5.4	19.0
	492	28	548	100				
	493	14						
Tb = L ³	(⁵ D ₄ → ⁷ F ₆)		(⁵ D ₄ → ⁷ F ₅)		(⁵ D ₄ → ⁷ F ₄)			
	488	25	542	83	584	8	3.0	12.0
	491	17	547	100				
Tb = L ⁴	(⁵ D ₄ → ⁷ F ₆)		(⁵ D ₄ → ⁷ F ₅)		(⁵ D ₄ → ⁷ F ₄)			
	491	19	544	75	586	5	5.2	16.0
			549	100				

Т а б л и ц а 3

Влияние природы растворителя на интенсивность люминесценции комплекса тербия с каликс[4]арен-15-краун-5

Растворитель	I_L , %	Растворитель	I_L , %
Вода	35	Диметилформамид	390
Метанол	142	Ацетон	55
Этанол	230	Диоксан	15
Диметилсульфоксид	350	Ацетонитрил	100

шие значения I_L реализуются в растворах ДМФА и ДМСО, существенно ниже сигнал в таких растворителях, как ацетонитрил и диоксан. Вероятно, это можно объяснить тем, что связь $S=O$ в молекуле ДМСО и связи $C=O$ и $C-N$ в молекуле ДМФА имеют сравнительно низкие значения колебательных уровней энергии ($E = 1050, 1700$ и 1100 см^{-1} соответственно) и практически мало влияют на люминесценцию ионов Tb^{3+} (резонансный 5D_4 -уровень расположен при 20500 см^{-1}), в то время как, например, в молекуле ацетонитрила связь $C \equiv N$ имеет достаточно высокий уровень колебательной энергии ($E=2250 \text{ см}^{-1}$), что и приводит к тушению $4f$ -люминесценции. Увеличение I_L в присутствии спиртов может быть объяснено тем, что спирты в отличие от амидов образуют в растворе несколько сольватных форм. Это подтверждает выдвинутое в работе [7] предположение о различной проникающей способности растворителей, обусловлен-

ной не только их поляризуемостью, но и размером молекул. Что касается такого растворителя, как вода, то тушение люминесценции связано с безызлучательной потерей энергии возбуждения, обусловленной колебанием связи $O-H$ ($E=3600 \text{ см}^{-1}$) [8, 9].

Таким образом, люминесценция тербия реализуется во всех изученных комплексах и происходит по механизму внутримолекулярного переноса энергии возбуждения. Наибольший сигнал наблюдается для комплекса тербия с каликс[4]арен-15-краун-5, что связано с наибольшей в данном случае комплиментарностью между размером полости макроцикла и радиусом лантанида. Определено, что уменьшить безызлучательные потери энергии возбуждения, связанные с колебаниями связей $C-N$ и $O-H$, можно, применяя такие органические растворители, как диметилформамид и диметилсульфоксид.

РЕЗЮМЕ. Вивчено спектрально-люмінесцентні характеристики йонів тербію Tb^{3+} у комплексах з калікс[4]аренами, що модифіковані по нижньому ободу каліксаренової матриці краун-естерними фрагментами (12-краун-4, 15-краун-5 та 18-краун-6). Встановлено, що найбільша інтенсивність $4f$ -люмінесценції реалізується у комплексі з калікс[4]арен-15-краун-5. Проаналізовано вплив природи розчинників на люмінесцентні властивості комплексів тербію.

SUMMARY. The spectral-luminescent characteristics of Tb^{3+} ions in the complexes with calix[4]arenes, which are modified by crown-ethers fragments (12-crown-4, 15-

crown-5 and 18-crown-6) by the lower rim of calixarene matrix, were studied. It was shown that the highest 4f-luminescence realizes in the complex with calix[4]arene-15-crown-5. The influence of solvent nature on the luminescent properties of terbium complexes was analyzed.

1. Alexander V. // Chem. Rev. -1995. -**95**. -P. 273—342.
2. Parker D., Dickins R.S., Puschmann H. et al. // Chem. Rev. -2002. -**102**. -P. 1977—2010.
3. Bunzli J.-C.G., Piguet C. // Chem. Soc. Rev. -2005. -**34**. -P. 1134, 1135.

4. Arduini A., Brindani E., Giorgi G. et al. // J. Org. Chem. -2002. -**67**. -P. 6188—6194.
5. Lipscomb W.N., Strater S. // Chem. Rev. -1996. -**96**. -P. 2375—2389.
6. Gutsche C.D., Muthukrishnan R. // J. Org. Chem. -1978. -**43**. -P. 4905, 4906.
7. Антипенко Б.М., Ермолаев В.Л. // Оптика и спектроскопия. -1971. -**30**. -С. 75—80.
8. Chryschoos J. // Spectr. Lett. -1972. -**5**. -P. 429—440.
9. Юсов А.Б., Федосеев А.М. // Журн. прикл. спектроскопии. -1988. -**49**. -С. 920—935.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса

Поступила 15.11.2006

УДК 537.523.5;544.556.1;546.11'21'26

М.М. Касумов, В.Л. Осауленко, В.В. Покропивный

ДУГОВОЙ СИНТЕЗ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ

Исследован масс-спектр фуллеренов дугового разряда после обычной экстракции из сажи. Установлено, что в масс-спектре существует участок, отделяющий малые и средние кластеры от кластеров-фуллеренов с производными. Участок преодолевается в плазме разряда путем коалесценции кластеров; на последующих стадиях синтеза становится возможным также присоединение малых радикалов.

С момента открытия [1] фуллерены привлекают внимание исследователей взаимосвязью структуры и свойств, возможностью управления свойствами за счет структуры молекулы. За два десятилетия благодаря многим тысячам исследований фуллерены и их производные постепенно превратились в перспективные материалы для решения проблемных задач медицины [2] и техники. С 2004 года начат синтез фуллеренов в промышленных масштабах путем сжигания углеводородов [3], но поиски более экономичного метода синтеза продолжают.

Ранее [4] расчетами было показано, что фуллерены дугового разряда имеют выход $\alpha \approx 0.8$ г/кВт·ч. Это пока лучший параметр по сравнению с другими методами и означает перспективность дугового метода, повысить эффективность которого предполагается усовершенствованием газодинамики разрядной камеры [5]. Однако сохраняется некоторая неопределенность с механизмом образования фуллеренов в условиях дугового разряда [6].

Основные представления о механизме образования фуллеренов исходят из модельных лазерохимических опытов [7—9]. В работе [7] пока-

зано последовательное преобразование углеродных кластеров в результате газокINETических процессов подсоединением атомов и малых кластеров (C_2, C_3, C_4) до C_{10} в виде линейной цепочки. Дальнейший рост ($C_{10} \rightarrow C_{20} \rightarrow C_{30}$) структуры преобразует кластер в мультикольца, которые при дополнительном подогреве преобразуются в замкнутый углеродный каркас — фуллерен. В работе [8] показано преобразование под действием энергии лазерного импульса циклических углеродных оксидов прекурсоров для *цикло- C_{18}* или *- C_{24}* в фуллерен C_{70} , а *цикло- C_{30}* — в фуллерен C_{60} . При этом, как и в работе [7], возможен отрыв малых фрагментов (C, C_2, C_3). В работе [9] рассмотрена модель Heath-“fullerene-road”, согласно которой фуллерены формируются из кластеров с замкнутым каркасом, состоящим из 30—40 атомов углерода, добавлением малых углеродных радикалов.

Цель настоящей работы — исследование масс-спектров фуллеренов дугового разряда для сопоставления с принятыми механизмами синтеза.

Работа проводилась на установке дугового разряда. Реактор был собран в разрядной камере с охлаждаемой водой цилиндрической полостью диаметром 37 мм. Рабочий газ — гелий — вво-

© М.М. Касумов, В.Л. Осауленко, В.В. Покропивный, 2007

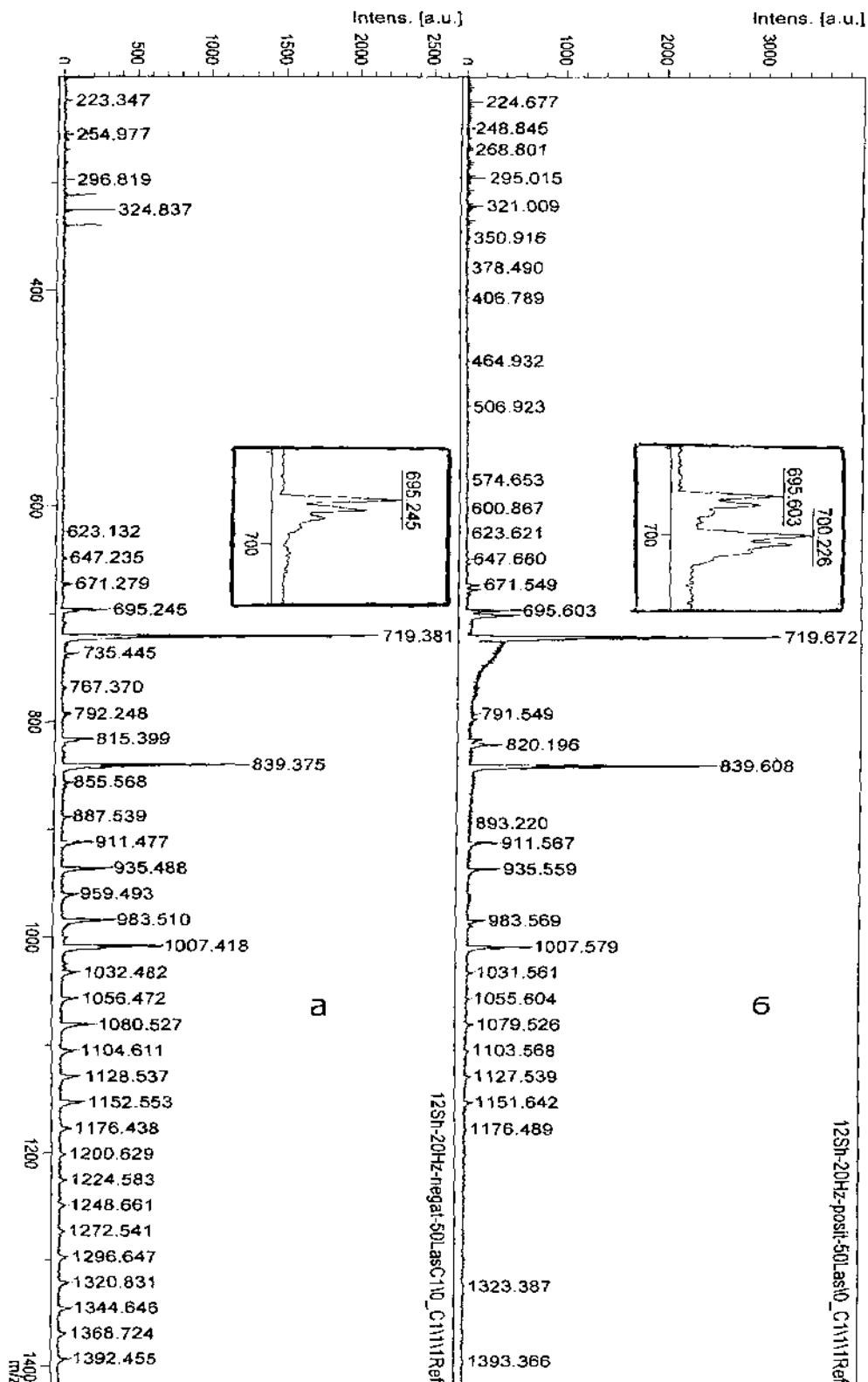


Рис. 1. Масс-спектры (МС) отрицательных (а) и положительных (б) наноструктур.

дился в разрядную камеру при давлении $p \approx 0.11$ МПа с расходом $q = 2 \text{ см}^3/\text{с}$. Электроды дугового разряда из углерода высокой чистоты имели диаметр 20 и 6 мм. В электрической схеме питания дуги использовали трансформатор промышленной частоты со стабилизатором дуги марки УСГД-4М. Синтез проводили при оптимальном токе дуги 100 А. Разряд зажигали на 1—2 мин.

Подготовку образцов структур углерода проводили в обычных условиях — при атмосферном давлении с дневным освещением. Продукт синтеза — фуллереносодержащую сажу — снимали со стенки разрядной камеры и погружали в бензол. Через несколько часов экстрагированные фуллерены и другие углеродные структуры отфильтровывались от сажи.

Состав углеродных структур определяли на времяпролетном масс-спектрометре высокого разрешения AUTOFLEX. В аппарате запуск развертки синхронизован с импульсом N_2 -лазера ($\lambda = 337$ нм), который испаряет и ионизует исследуемый материал (упрощенный MALDI). Образцы готовили на металлической пластине толщиной $\delta = 3 \pm 0.03$ мм. Для этого на заданных координатах пластины наносили концентрированный раствор углеродных структур. После испарения растворителя и дополнительного высушивания пластину вводили в аппарат.

В соответствии с методикой приготовления образцы для масс-спектра (МС) имели контакт с бензолом (C_6H_6), кислородом воздуха и молекулами воды. Для сопоставления линии с данными m/z определенной молекулы, в приведенном ниже МС использовалось подгоночное соотношение для молекул из этих химических элементов:

$$m/z(\text{C}_n\text{O}_y\text{H}_x) = 12n + 16y + x, \quad (1)$$

где n, y, x — целые числа и

$$n > 1, y \geq 0, 0 \leq x < 12. \quad (2)$$

На рис. 1 приведены положительный и отрицательный масс-спектры углеродных структур, синтезированных в дуговом разряде. МС имеют определенное сходство и содержат информацию о механизме синтеза фуллеренов. Как видно, оба МС в зависимости от величины m/z можно условно поделить на три участка. Первый участок — от начала $m/z = 200$ до $m/z \approx 360$ — участок с одиночными линиями углеродных кластеров. Второй участок — область $360 < m/z < 600$ — характеризуется кинетической неустойчивостью формируемых структур в дуговом разряде (подобное отсутствует в условиях [7—9]); в отрицательном МС

наблюдается только фоновый сигнал, и несколько линий с малой амплитудой регистрируются в положительном МС. Третий участок — при $m/z > 600$ — начинается с появления линий целевого продукта с величиной амплитуды, соизмеримой с фоновым сигналом. Из этого участка с методической целью на рис. 1 вставлены фрагменты спектра, сделанные при большом увеличении; линии этих участков выделены в приведенной далее таблице (строка 3).

Из общего вида МС можно заключить, что синтез фуллеренов в дуговом разряде не являет-

Соответствие линий масс-спектров рис. 1 химическим формулам молекул, определенным из соотношений (1), (2)

m/z линий рис. 1, а	Химическая формула	m/z линий рис. 1, б	Химическая формула
647.235	C_{54}^-	647.660	$\text{C}_{54}^+, \text{C}_{54}\text{H}_4^+$
671.230	C_{56}^-	671.549	$\text{C}_{56}^+, \text{C}_{56}\text{H}_4^+, \text{C}_{56}\text{H}_8^+$
695.245	C_{58}^-	695.603	$\text{C}_{58}^+, \text{C}_{58}\text{H}_4^+$
719.381	C_{60}^-	719.672	C_{60}^+
735.445	$\text{C}_{60}\text{O}^-, \text{C}_{60}\text{OH}_4^-$		
767.370	C_{64}^-		
792.248	C_{66}^-	791.549	$\text{C}_{66}^+, \text{C}_{66}\text{H}_4^+$
815.399	C_{68}^-	815.593	$\text{C}_{68}^+, \text{C}_{68}\text{H}_4^+$
839.375	C_{70}^-	839.608	C_{70}^+
855.568	$\text{C}_{70}\text{O}^-, \text{C}_{70}\text{OH}_4^-$		
888.455	C_{74}^-		
912.231	C_{76}^-	911.567	C_{76}^+
936.399	C_{78}^-	935.559	C_{78}^+
959.493	C_{80}^-		
983.510	C_{82}^-	983.569	$\text{C}_{82}^+, \text{C}_{82}\text{H}_4^+$
1007.418	C_{84}^-	1007.579	C_{84}^+
1023.340	$\text{C}_{84}\text{O}^-, \text{C}_{84}\text{OH}_4^-$		
1032.482*	C_{86}^-	1031.561	C_{86}^-

* Положение фуллерена C_{86} совпадает с положением изомера $\text{C}_{84}\text{OH}_8^-$.

ся двух-трехактным процессом и следствием длинной цепочки реакций присоединения атомов или малых молекул (C , C_2 , C_3), а может быть результатом последовательностей трех разнохарактерных процессов.

Рассмотрим подробнее третий участок рис. 1. Как видно, при появлении линий структур по оси m/z первыми являются линии, соответствующие соотношению (1) и условию (2) при $y=x=0$, относящиеся к собственно фуллеренам с учетом изотоп-

ного состава углерода (^{12}C , ^{13}C), затем следуют линии модифицированных фуллеренов и фуллереноподобных структур. Выделяются пики фуллеренов C_{60} (округленно $m/z=720$), C_{70} (840), C_{78} (936) и C_{84} (1008), C_{90} (1080) и C_{96} (1152). Амплитуда этих линий с ростом массы уменьшается. Между отмеченными пиками имеются 2—5 равноотстоящие линии фуллеренов-предшественников. Так, для C_{60} это линии C_{58} (696), C_{56} (672), C_{54} (648), C_{52} (624), отстоящие по оси Ox на расстоянии $\Delta_1(m/z)=24$. На уровне фона заметен также предшественник C_{50} (C_{50}H — соответствует $m/z=600.867$). В зависимости от условий амплитуда ближайшего предшественника может составлять от 10 до 80 % от основного, и амплитуда линий предшественников при удалении от главной линии спадает. Каждый из предшественников в некоторых случаях проявляется в виде нескольких изомеров. Приводим расшифровку части третьего участка МС для C_{60} , C_{70} , C_{74} — C_{86} с промежуточными фуллеренами и их модификациями в виде таблицы.

Несходимость линий положительного и отрицательного спектров в пределах $\Delta_2 m/z = \pm 0.4$ (ошибка прибора).

При анализе данных таблицы отметим следующие особенности. Как видно, число присоединенных к фуллеренам протонов не превышает 10. Это подтверждает правильность выбранных границ в условии (2) для переменной x . Другая особенность — зависимость МС от знака кластера. В отрицательном спектре имеются, но в положительном спектре отсутствуют линии C_{60}O , C_{64} , C_{70}O , C_{74} , C_{80} , C_{84}O и их модификации, то есть фуллерены окисляются атомарным кислородом и заряд образуемой структуры отрицательный. Это означает, что в результате процессов, происходящих в атмосфере, подробно исследованных в работе [10], атом кислорода образует прочную связь с фуллереном, и эта поверхность приобретает значительную энергию сродства к свободному электрону. Из рис. 1 видно, что амплитуда линий структур с кислородом составляет 1—10 % от амплитуды главной линии (в других условиях эти линии достигали 30—40 %). Линии структур с кислородом наблюдались на уровне фона ($\approx 1\%$) у всех других предшественников C_{60} , C_{70} , неприведенных в таблице. Эти особенности необходимо учитывать при работе с фуллереновым материалом.

Полученные МС рис. 1 и их расшифровка в таблице показывают, что заключительная стадия формирования фуллеренов C_{60} из предшественников преимущественно происходит в разрядном пространстве последовательным присоединением 4—5,

а для предшественников фуллеренов C_{70} , C_{78} , C_{84} , C_{90} и C_{96} — двух-трех молекул C_2 . Это не противоречит моделям [9, 12], но отличие состоит в том, что “стабильный остров” в условиях дугового разряда начинается с числом атомов не менее 50.

Обратимся к начальному участку МС рис. 1. Это участок средних углеродных кластеров, которые являются исходными компонентами для образования рассмотренных фуллеренов и производных. В этом случае используется соотношение (1) и условие (2), где принято $y=0$, так как в обычных условиях в атмосфере углерод сохраняется достаточно долго. Если для простоты расчетов принять, что в модифицированных кластерах повторяется элемент CH (заведомо завышенное содержание H), то соотношение (1) может быть представлено в виде уравнения для величины числа атомов углерода (n) в модифицированном кластере $m/z (\text{C}_n\text{H}_n)$ в виде:

$$n = 0.077(m/z). \quad (3)$$

Использование соотношения (3) для первого участка положительного и отрицательного МС дает следующий набор средних кластерных ионов $\{\text{C}_i\}^\pm$ разряда:

$$\{\text{C}_i\}^\pm = \text{C}_{15\pm 1}^\pm - \text{C}_{27\pm 1}^\pm. \quad (4)$$

Учитывая сделанное при выводе соотношения (3) предположение, в наборе (4) следует ориентироваться на верхние пределы рассчитанных величин.

В полученных нами результатах очевидна аналогия с результатами работы [7, 8]. Поэтому можем заключить, что углеродные кластеры дугового разряда (4) являются одно-, двух- или трехкольцевыми структурами, взаимодействие которых при столкновениях в условиях низкотемпературной плазмы дугового разряда приводит к образованию предшественников и самих фуллеренов C_{60} , C_{70} . Образование больших фуллеренов C_k ($k > 70$) происходит, как предположено в работе [8], на основе фуллерена C_{70} присоединением димеров ($p\text{-C}_2$, p — целое число) и/или кластеров (4). Но в МС (см. также таблицу) отсутствует линия C_{72} , которая может проявиться, если к C_{70} присоединяются C_2 . Отсутствие в МС линий C_{72} , полагаем, означает, что этот фуллерен может быть промежуточным, “переплавляемым” в дуговом разряде в более стабильные структуры, как и регистрируемый в опытах C_{74} [13]. Но поскольку C_{70} — структура с высоким энергетическим барьером [1], то структуры C_{74} также не являются производными от C_{70} , а происходят при коалесценции средних (4) и малых кластеров. Таким образом, “пере-

ходными“ структурами для тяжелых фуллеренов в дуговом разряде являются фуллерены C_{72} , C_{74} .

Рассмотренные особенности МС вызваны процессами на рабочих участках электродов в межэлектродном пространстве. При обычном процессе дугового синтеза, характерного для начального периода, как видно из рис. 2, осциллограммы тока (а) и напряжения (б) содержат полуволны, отличающиеся по относительной величине и длительности. Здесь верхняя полуволна напряже-

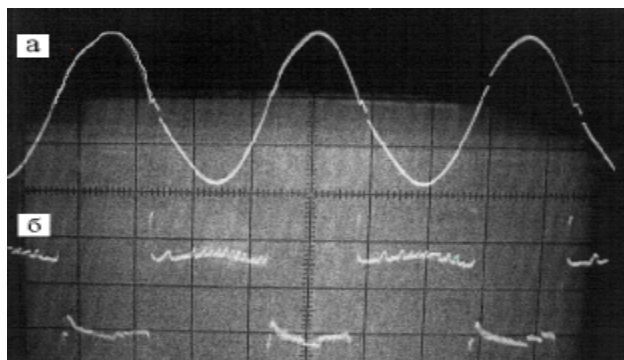


Рис. 2. Осциллограммы дугового разряда: а — ток; б — напряжение.

ния соответствует периоду эмиссии электронов с малого электрода. Длительность этой полуволны больше на 30 % и ее амплитуда приблизительно на 20 % меньше нижней полуволны, соответствующей периоду эмиссии большого электрода. На полуволнах различимы импульсы включения полупериода, а также моменты зарождения и миграции катодного пятна.

В разряде без рассмотренных особенностей уменьшается энергия турбулентной струи, соответственно на периферии разрядного пространства понижается температура, ускоряется конденсация углеродного пара, увеличивается концентрация тяжелых молекул и микрочастиц. В этом случае переносимые струей кластеры не встречаются в достаточном количестве молекул C_2 , необходимых для завершения формирования главных фуллеренов.

При осмотре большого электрода после 1—2 мин разряда можно было заметить, что электрод имеет центральный кратер диаметром до 10 мм, глубиной до 0.3 мм и расходящиеся от него в радиальном направлении хаотические неровности шириной до 0.1—0.5 мм, сформированные под действием газоплазменных струй испарения и конвекционных потоков.

Таким образом, в результате исследований установлено, что при синтезе фуллеренов при определенных условиях дугового разряда формируют-

ся незавершенные фуллереноподобные структуры, имеющие высокую эффективность процесса гидрирования (при экстракции получены $C_{56}H_4$, $C_{56}H_8$, $C_{68}H_4$). Показана возможность превращения путем ион-молекулярных реакций между кластерами и фуллереном C_{72} и/или C_{74} , но не C_{70} ; при образовании больших фуллеренов, а также преимущественно последовательным присоединением C_2 к исходным фуллеренам групп: C_{50} , C_{62} , C_{72} (C_{74}), C_{80} — для образования главных фуллеренов: C_{60} , C_{70} , C_{78} , C_{84} .

Подготовка и обработка фуллереносодержащей сажи, в том числе в процессе снятия сажи со стен камеры, погружение в растворитель, экстракция и сушка раствора фуллеренов в обычных условиях (дневное освещение, открытая атмосфера) приводят к модифицированию фуллеренов: фуллерены, по-видимому, гидрируются в присутствии молекул воды в растворителе и в атмосфере, и фуллериты окисляются на атмосфере атомарным кислородом и проявляют акцепторные свойства в большей степени.

РЕЗЮМЕ. Досліджено мас-спектр фулеренів дугового розряду після звичайної екстракції із сажі. Встановлено, що у мас-спектрі існує ділянка, яка відокремлює малі та середні кластери від кластерів-фулеренів з похідними. В плазмі розряду ділянка долається шляхом коалесценції декількох середніх та малих кластерів; на подальших стадіях синтезу стає можливе приєднання також малих радикалів.

SUMMARY. A mass spectrum of arc-discharge fullerenes after ordinary extraction from carbon black is examined. In the mass spectrum there is a region that separates clusters from fullerenes with derivatives. The region is overcome in discharge plasma on coalescence of middle clusters and short clusters. In the subsequent phase of fullerene synthesis, attachment only of small radicals also becomes possible.

1. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al. // Nature. -1985. -**318**. -P. 162, 163.
2. Takada H., Mimura H., Xiao L. et al. // 7th Biennial Int. Workshop Fullerenes and Atomic Clusters. IWFAC"2005. -Book of Abstr. -July 1, 2005. -St. Petersburg, Russia. -P. 59.
3. Murayama H., Arikawa M., Takakura T. et al. // IWFAC"2005. -Book of Abstr. -St. Petersburg, Russia. -P. 58.
4. Chujko A.A., Dymenko V., Kasumov M. et al. // МЕЕЕ-2002. Proceed. conf. -P. 226, 227.
5. Алексеев Н., Дюжнев Г. // Журн. теорет. физики. -2005. -**75**. -Вып. 11. -С. 32—39.
6. Дюжнев Г., Коротаев В. // Физика тв. тела. -1994. -**36**, № 9. -С. 2795—2798.
7. von Helden G., Nigel G., Bowers M. // Nature. -1993. -**363**. -P. 60—63.

8. McElvany S., Ross M., Goroff N. et al. // Science. -1993. -**259**. -Р. 1594—1596.
9. Curl R. // Nature. -1993. -**363**. -Р. 14, 15.
10. Скокан Е., Шульга Ю., Мартыненко В. и др. // ICHMS'2003. Тез. докл. -С. 571—573.
11. Сидоров Л.Н., Юровская М.А. и др. Фуллерены: учебное пособие. -М.: Изд-во "Экзамен", 2005.
12. Алексеев Н., Дюжнев Г. // Журн. теорет. физики. -2002. -**72**. -Вып. 5. -С. 121—134.
13. Diener M., Alford J. // Nature. -1998. -**393**. -Р. 668—671.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, Киев
Институт химии поверхности НАН Украины, Киев
Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича
НАН Украины, Киев

Поступила 10.08.2007

УДК 539.192

Т.В. Сахно, И.В.Короткова, Ю.Э. Сахно

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ *n*-НИТРОАНИЛИНА

Представлены результаты квантово-химического исследования нелинейно-оптических характеристик ряда органических НЛО-хромофоров с донорно-акцепторными группами, расположенными в пара-положении в бензольном кольце, аналогичные классическому 4-нитроанилину (*p*-NA) НЛО-прототипу. В рамках двух-уровневой модели рассчитаны значения нелинейных восприимчивостей второго порядка исследуемых соединений, результаты расчетов удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Предложенный подход позволяет теоретически определять квадратичные восприимчивости органических молекул и коррелировать их с помощью растворителя.

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям органических материалов, как полимерных, так и низкомолекулярных, обладающих нелинейно-оптическими свойствами, поскольку по большинству технологических показателей органические нелинейные оптические материалы превосходят материалы на основе неорганических кристаллов [1]. В кругу изученных в этом направлении соединений — растворы поливинилпирролидона, фуллерены, полициклические арены [2], фталоцианиновые комплексы металлов [3], а также соединения на основе нитроанилина [4]. Для создания материалов с большой нелинейностью второго порядка используют различные сопряженные структуры с присоединенными донорами и акцепторами. Изменяя доноры и акцепторы электронов типа π -сопряженного мостика или его длину, можно получить новые органические нелинейные оптические (НЛО) хромофоры. Так, эффективными НЛО-хромофорами являются донорно-акцепторные полиены различной длины, которые сочетают ароматические электронно-донорные фрагменты с гетероциклическими электронно-акцепторными группами. Увеличение числа конъюгиро-

ванных двойных связей в полиеновой цепи сопровождается экспоненциальным увеличением величины поляризуемости второго порядка (β) [5]. Результаты расчетов нелинейных поляризуемостей второго порядка ряда производных бензотиазола показали, что в случае нитропроизводных (нитрогруппа — акцептор), значения β выше, чем в случае соединения бензотиазольного кольца с донором, типа NMe_2 [6]. Установлено, что на нелинейно-оптические свойства материалов влияют следующие факторы: эффект различных хромофоров, последовательность чередования одинарных и двойных связей, вклад колебаний атомов и донорно-акцепторных заместителей, важное значение также имеет влияние среды [7]. В связи с этим нам представляется актуальной разработка методов априорно-структурного моделирования влияния свойств среды на нелинейно-оптические характеристики исследуемых объектов, что позволит целенаправленно осуществлять поиск новых эффективных НЛО-гетероароматических систем. Исследуемый ряд соединений составили органические НЛО-хромофоры с донорно-акцепторными группами (I—VI) [8].

© Т.В. Сахно, И.В.Короткова, Ю.Э. Сахно, 2007

Расчеты энергетических параметров исследуемых соединений выполнены методом TD/CER-31G (Gaussian 98) и полуэмпирическим методом PM3 (HyperChem 7.0), ранее успешно применявшимся при расчете квадратичных поляризуемостей ряда органических молекул [9, 10]. Результаты сопоставления рассчитанных и экспериментальных величин максимумов полос спектров поглощения ($\lambda_{\max}$), дипольных моментов (μ) позволяют утверждать, что применяемые методы в целом адекватно передают энергетические параметры исследуемых соединений.

Поляризуемость второго порядка исследуемых систем рассчитывали на основе двухуровневой модели по формуле, которая связывает β с изменением дипольного момента молекулы ($\Delta\mu = \mu_e - \mu_g$) при электронном возбуждении из основного состояния (μ_g) в возбужденное (μ_e), дипольным моментом перехода (μ_{eg}) и энергией перехода (E_{eg})

$$[5, 11]: \beta = \frac{3\mu_{eg}^2 \cdot \Delta\mu}{2E_{eg}^2}.$$

Влияние эффектов замещения, полярности растворителя на величину проанализировано на основе рассмотрения следующих характеристик: $\Delta\mu$, μ_{eg} , E_{eg} . Результаты расчетов методом TD/CER величин для μ_{eg} и E_{eg} изолированных молекул и в растворителях различной полярности представлены в табл. 1. Как следует из этой таблицы, при переходе от изолированной молекулы к сольватированной наблюдается смещение уровней энергии различной орбитальной природы: $\pi\pi$ -уровни смещаются bathochromно, а $\pi\pi$ — hypsochromно. В молекуле I данные изменения наиболее выражены: ΔE синглетных уровней $\pi\pi$ -типа составляет ~ 0.3 эВ, $\pi\pi$ -типа — ~ 0.5 эВ. В молекулах II, IV ΔE для синглетных уровней $\pi\pi$ - и $\pi\pi$ -типа примерно одинаково: ~ 0.2 эВ. В молекулах I и IV отмеченные изменения приводят к изменению относительного положения энергетических уровней, инверсия наблюдается при переходе от циклогексана к дихлорэтану. В молекулах, усиленных новыми акцепторами (V, VI), увеличение полярности растворителя приводит к незначительному повышению энергии $\pi\pi$ -уровней.

Таким образом, если дипольный момент электронного перехода при помещении изолированной молекулы в растворитель меняется незначительно, растворитель может оказать существенное влияние на величину

β только в молекулах с сильными донорами, поскольку он значительно понижает энергию $\pi\pi$ -переходов.

Для установления степени влияния растворителя на положение спектров исследуемых соединений использовали растворители, величины констант Кирквуда–Онзагера ($K = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$) которых изменяются в диапазоне 0.19 (гептан) — 0.49 (вода). Как пример, на рис. 1 представлена графическая зависимость энергии синглетных уровней $\pi\pi$ - и $\pi\pi$ -типа молекул II и IV как функция константы Кирквуда–Онзагера. Анализ полученных данных позволяет оценить влияние растворителя на энергетические характеристики молекул. При переходе от гептана ($K=0.19$) к полярному ДМСО ($K=0.48$) полосы поглощения $\pi\pi$ -типа обоих хромофоров претерпевают небольшой гипсохромный сдвиг: $\Delta E_{S1} = 1151 \text{ см}^{-1}$, $\Delta E_{S2} = 860 \text{ см}^{-1}$, а $\pi\pi$ -уровни смещаются bathochromно: $\Delta E_{S3} = 960 \text{ см}^{-1}$. В молекуле IV указанные изменения приводят к инверсии уровней при переходе от толуола ($K=0.24$) к хлороформу ($K=0.36$), поскольку $S\pi\pi$ - и $S\pi\pi$ -уровни близко расположены и небольшое увеличение полярности (толуол—хлороформ) приводит к изменению их относительного положения. В молекуле II инверсии не наблюдали. Увеличе-

Т а б л и ц а 1

Величины дипольных моментов (μ_{eg}) и энергий переходов (E_{eg}) исследуемых молекул, рассчитанные методом TD/CER

Молекула	Вакуум		Растворитель					
			Циклогексан		Дихлорэтан		Вода	
	μ_{eg} , D	E_{eg} , эВ	μ_{eg} , D	E_{eg} , эВ	μ_{eg} , D	E_{eg} , эВ	μ_{eg} , D	E_{eg} , эВ
I		3.84		3.93		4.03		4.18
		4.59		4.66	0.09	4.64	0.09	4.47
	0.09	4.96	0.09	4.81		4.75		4.86
II		3.76		3.82		3.89		3.99
		4.23		4.29		4.34		4.41
	0.11	4.90	0.11	4.79	0.11	4.68	0.11	4.59
IV		3.75		3.81		3.88		3.98
		4.23		4.27		4.33		4.41
	0.11	5.01	0.11	4.90		4.79	0.11	4.70
V		4.31		4.37	0.14	4.36	0.14	4.31
	0.13	4.47	0.13	4.42		4.44		4.53
		4.99		5.04		5.09		5.15
VI	0.15	2.52	0.15	2.52	0.15	2.57	0.16	2.64
		4.38		4.30		4.25		4.10
		4.50		4.37		4.31		4.30

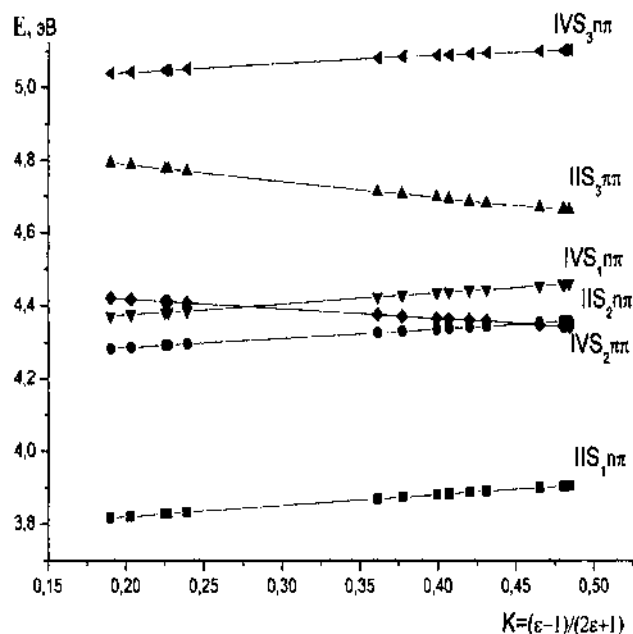


Рис. 1. Зависимость энергии низших синглетных уровней $\pi\pi$ - и $\pi\pi$ -типа молекул II и IV как функция константы Кирквуда–Онзагера по данным метода TD/CER.

Т а б л и ц а 2

Энергии переходов (E), сила осциллятора (f) и дипольные моменты (μ) исследуемых хромофоров по данным метода PM3

Молекула	Структурная формула	Уровень	E , см ⁻¹	f	μ_g , D	μ_e , D	μ_{ag} , D	β	$E_{\text{эксп}}$, см ⁻¹
I		S_1	27520	0.000	8.63	5.46	0.00	10.0	28249
		S_2	28345	0.319		12.06	4.89		
		S_3	28778	0.002		10.88	0.00		
II		S_1	26666	0.000	9.02	6.64	0.00	3.1	26315
		S_2	28039	0.000		7.57	0.00		
		S_3	29593	0.259		10.49	4.34		
III		S_1	26641	0.000	8.04	5.50	0.00	5.7	26595
		S_2	29763	0.019		4.35	1.14		
		S_3	31101	0.272		11.08	4.33		
IV		S_1	26191	0.251	7.69	12.63	4.52	14.3	26178
		S_2	28891	0.289		10.82	4.61	7.8	
		S_3	30341	0.024		8.42	1.29	0.1	
V		S_1	20510	0.900	10.66	12.29	9.66	35.5	19607
		S_2	27809	0.005		13.31	0.59		
		S_3	29784	0.008		20.63	0.75		
VI		S_1	17515	1.73	13.12	13.82	14.49	46.8	15923
		S_2	27143	0.04		26.03	1.81		
		S_3	27610	0.02		18.10	1.46		

ние диэлектрической проницаемости и величины константы Кирквуда–Онзагера сопровождалось увеличением дипольного момента основного состояния: $\Delta\mu_g$ (II) = 1.63 D, $\Delta\mu_g$ (IV) = 1.0 D.

Результаты расчетов электронных спектров, дипольных моментов основных, возбужденных состояний и дипольных моментов переходов исследуемых хромофоров по данным метода PM3 представлены в табл. 2. Из данных табл. 1 и 2 следует, что оба метода адекватно отражают последовательность расположения энергетических уровней.

Сравнение величин дипольных моментов и энергии электронных переходов позволило установить, что в молекулах II и III, в которых NH_2 -группа заменена более сильными донорами, основные изменения связаны с изменением дипольного момента при электронном возбуждении: для хромофора II $\Delta\mu_{03}$ = 1.47 D, для хромофора III $\Delta\mu_{03}$ = 3.03 D.

В молекуле IV наибольшее влияние на величину β оказывают первое и второе возбужденные состояния, для молекул V и VI, главным образом, — первое. Таким образом, в молекулах, дипольный момент переходов в которых меняется незначитель-

льно, но $\Delta\epsilon$ меняется сильно, корректировать β можно с помощью растворителя.

Проблема влияния характеристик среды на энергетические параметры молекул ранее обсуждалась нами для гетероароматических молекул, имеющих планарную структуру [12]. Однако до настоящего времени не существует единого мнения по этому вопросу и сильное влияние растворителя на спектрально-люминесцентные характеристики объясняется различными факторами. Ввиду того, что пространственное строение нежестких молекул в значительной степени зависит от внешних факторов, преимущественное содержание той или иной формы в растворах может определяться природой растворителя.

Расчет энергии уровней различных конформаций *n*-нитроанилина, отвечающих последовательному повороту нитро- и аминогрупп, выполнен методом РМЗ. Рассмотрены все структуры, отвечающие пошаговому (5°) изменению угла поворота $0 \leq \varphi \leq 90^\circ$. Угловые зависимости энергетических параметров модельных конформаций *n*-нитроанилина представлены на рис. 2.

Согласно полученным данным, выведение NO_2 -группы из плоскости бензольного кольца с последующим ее вращением относительно связи C–N в указанном диапазоне приводит к незначительным изменениям энергии синглетных уровней $\pi\pi$ - и $\pi\pi'$ -типа (рис. 2, а). Рассмотрим характер поведения низших синглетных уровней $\pi\pi$ - и $\pi\pi'$ -типа, который, как представлено на рис. 2, а, принципиально изменяется при повороте NH_2 -группы относительно плоскости бензольного кольца. Согласно данным расчетов, при достижении угла поворота $\varphi = 19^\circ$, происходит инверсия $\pi\pi$ - и $\pi\pi'$ -уровней, $E_{\pi\pi}$ -уровня в интервале от 0 до 19° уменьшается на 385 см^{-1} , $E_{\pi\pi'}$ — на 381 см^{-1} . В дальнейшем при увеличении угла поворота до 25° энергия $\pi\pi$ -уровня последовательно снижается, энергия $S'_{\pi\pi'2}$ -уровня с малой силой осциллятора практически не меняется, в то время как существенно уменьшается энергия $S'_{\pi\pi'1}$ -уровня с большой силой осциллятора, на 6920 см^{-1} , что приводит к значительному увеличению β ($\sim$ на 68 %).

Результаты модельных расчетов показывают, что поворот NO_2 -группы относительно плоскости бензольного кольца практически не влияет на НЛО-свойства исследуемых молекул, в то время как поворот NH_2 -группы оказывает значительное влияние.

Ранее нами на примере ряда производных кумарина и хинолина была установлена корреляция между энергией $\pi\pi$ -уровня и длиной $>\text{C}=\text{O}$ и

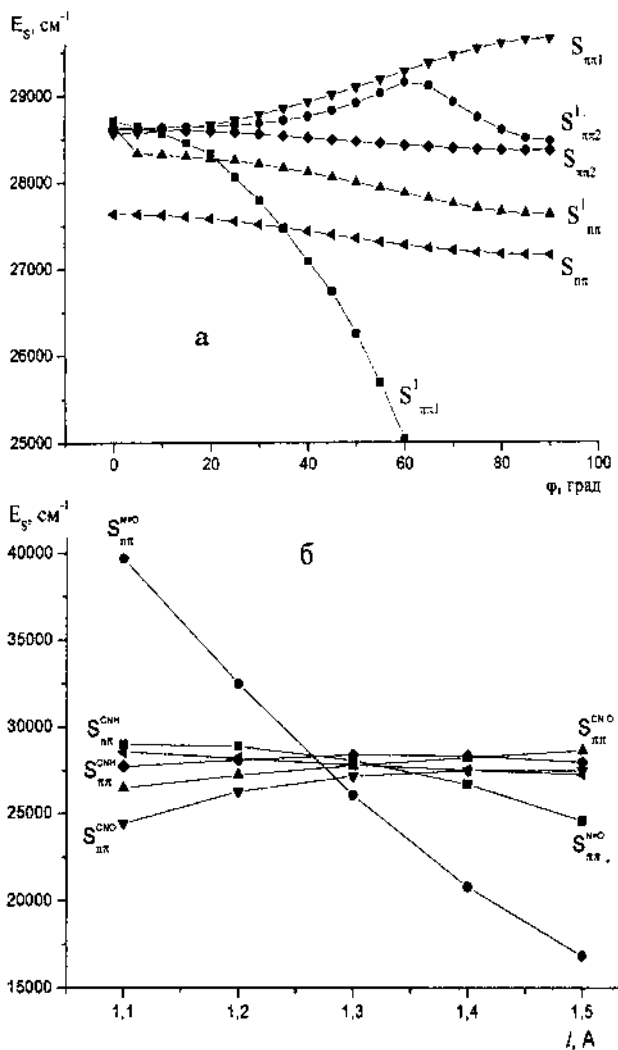


Рис. 2. Зависимости энергии уровней НЭВС *n*-нитроанилина: а — от величины угла поворота нитро- и амино- (со штрихом) групп относительно плоскости бензольного кольца при плоском строении обеих групп; б — от длины связи в исследуемом фрагменте.

$>\text{C}=\text{N}$ -фрагментов молекул, которая может варьироваться вследствие проявления природы растворителя, изменения температуры или агрегатного состояния системы [13]. Подобную взаимосвязь исследовали и для данного ряда молекул, поскольку изменение относительного положения уровней энергии низших электронно-возбужденных состояний (НЭВС) приводит к изменению фотохимических и нелинейно-оптических характеристик. Длину связи в изучаемом фрагменте $-\text{N}=\text{O}$, $\text{C}-\text{NO}$, $\text{C}-\text{NH}$ изменяли от 1.1 до 1.5 Å. При выполнении расчетов для каждого значения деформации исследуемой связи геометрия всех остальных фрагментов не изменялась и оставалась следующей: $l_{\text{N}=\text{O}} =$

$=1.276$, $I_{\text{C-NO}}=1.45$, $I_{\text{C-NH}}=1.367$ Å. Полученные данные представлены на рис. 2, б. Анализ показывает, что изменение длин связей приводит к изменению энергии уровней и, в некоторых случаях, их относительного положения, что скажется на нелинейных свойствах молекул.

В рамках методов ТД/СЕР и РМЗ исследован ряд НЛО-соединений, построенных в результате замещения amino- и нитрогрупп в молекуле *n*-нитроанилина на более сильные доноры и акцепторы. Рассчитаны электронные спектры полученных модельных соединений в растворителях различной полярности. Показано, что в результате введения донорных групп значения β относительно ниже, чем в *n*-нитроанилине, однако введение акцепторных групп (трициановинильных и трицианохинодиметидных заместителей) значительно увеличивает величину поляризуемости второго порядка. К увеличению величины β и, следовательно, нелинейности, может привести и увеличение полярности растворителя, что, главным образом, отображается на дипольном моменте и силе осцилляторов электронных переходов, особенно хромофоров с сильным акцептором электронов.

Полученные результаты значений энергии НЭВС, дипольных моментов основного, возбужденного состояний и электронных переходов позволяют прогнозировать НЛО-свойства тех форм хромофоров, для которых в настоящее время еще отсутствуют экспериментальные данные, а также связать их изменения не только с характером заместителя, но и с реализацией процессов сольватации в растворителях различной полярности.

РЕЗЮМЕ. Представлены результаты квантово-химического исследования нелинейно-оптических характеристик ряда органических НЛО-хромофоров с донорно-акцепторными группами, расположенными в пара-положении в бензольном кольце, аналогичные классическому 4-нитроанилину (*p*-NA) НЛО-прототипу. В рамках двухуровневой модели рассчитаны значения нелинейных восприимчивостей второго порядка исследуемых соединений, результаты расчетов удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Предложенный подход позволяет теоретически определять квадратичные восприимчивости органических молекул и коррелировать их с помощью растворителя.

SUMMARY. The paper presents the results of quantum-chemical investigation of non-linear optical characteristics series of organic NLO-phores with donor-acceptor groups attached in para-position to a benzene moiety, similar to the classical 4-nitroaniline (*p*-NA) NLO-prototype. Within the two-level model (TLM) the quadratic hyperpolarizabilities of investigation compounds have been achieved, the calculations well correlated with experiment. The present method can be used for theoretical prediction of nonlinear responses of molecular systems and modify its by solvent.

1. Супоницкий К.Ю., Тимофеева Т.В., Антипин М.Ю. // Успехи химии. -2006. -75, № 6. -С. 515—556.
2. Ганеев Р.А., Ряснянский А.И., Кодиров М.К., Установ Т. // Оптика и спектроскопия. -2001. -91, № 6. -С. 936—941.
3. Третьякова И.Н., Черный В.Я., Томачинская Л.А., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -2005. -71, № 11—12. -С. 85—92.
4. Korotkova I.V., Sakhno T.V., Pustovit S.V., Yaremko R.V. // SPIE. -2003. -5257. -P. 275—279.
5. Blanchard-Desce M., Alain V., Bedworth P.V. et al. // Chem. Eur. J. -1997.-3, № 7. - P. 1091—1104.
6. Лю Йонцзюн, Лю Йин, Кон Хайнхе и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2000. -36, № 6. -С. 333—341.
7. Фурер В.Л. // Соросовский образоват. журн. -2004. -8, № 1. -С. 38—43.
8. Boldt P., Eisentrager T., Glania C. // Adv. Materials. -1996. -8, № 8. -P. 672—675.
9. Kurtz H.A. // Intern. J. Quant. Chem. -1990. -24. -P. 791—795.
10. Kurtz H.A., Stewart J.J., Deiter K.M. // J. Comput. Chem. -1990. -11. -P. 82—88.
11. Wurthner F., Yao S., Schilling J., Wortmann R. // J. Amer. Chem. Soc. -2001. -123. -P. 2810—2824.
12. Сахно Т.В., Короткова И.В., Щербань Т.П. // Укр. хим. журн. -1998. -64, № 8. -С. 110—113.
13. Короткова И.В., Сахно Т.В., Бараишков Н.Н. // Журн. физ. химии. -1999. -73, № 1. -С. 83—86.

АНТИСТРУКТУРНИЙ ЕЛЕКТРОННО-ДІРКОВИЙ МЕХАНІЗМ КАТАЛІЗУ НА ШПІНЕЛЬНИХ СТРУКТУРАХ

Досліджено вплив природи та концентрації активних центрів адсорбційно-хімічних процесів при каталітичному окисненні карбон (II) оксиду на літій-цинкових феритах. Показано, що збільшення концентрації йонів Zn^{2+} знижує швидкість каталітичного окиснення CO, а зменшення концентрації йонів літію в тетраедричних позиціях шпінельної кристалічної структури приводить до стрімкого підвищення каталітичної активності фериту (при одночасній наявності Zn^{2+}). Встановлено, що адсорбція газоподібних O_2 та CO супроводжується виникненням нестехіометричних дефектів катіонних та аніонних вакансій. Каталіз здійснюється через дефектний стан металоксидів, які потім переходять у початковий стан, що повністю узгоджується із теорією каталізаторів.

Актуальними у хімії твердого тіла залишаються проблеми, пов'язані з аналізом дефектів у кристалічних тілах та виявленням впливу їх природи і концентрації на властивості неорганічних речовин [1—3]. В якості модельних каталітичних систем для дослідження ролі дефектів у каталітичних процесах та встановлення природи і зарядності активних центрів часто використовуються ферити зі структурою шпінелі [4—7]. Що стосується досліджень каталітичних властивостей літій-цинкових феритів, то робіт в цьому напрямку немає.

Літій-цинкові ферити отримували твердофазним напівсолевим синтезом із вихідних речовин Fe_2O_3 (ч.д.а.), Li_2CO_3 (х.ч.), ZnO (ч.д.а.) при температурі 1173 К в атмосфері повітря двоетапним прожарюванням з проміжним охолодженням та перетиранням. Ферум (III) оксид являв собою α -модифікацію. Були приготовлені суміші складу $Zn_yLi_{0.5-0.5y}Fe_{2.5-0.5y}O_4$, де $y=0—1$ (з кроком 0.1) (табл. 1).

Рентгенівський фазовий аналіз зразків (ДРОН-2.0, FeK_{α} -випромінювання, $20^\circ < 2\theta < 100^\circ$ з кроком 0.02°) підтвердив шпінельну структуру їх елементарної комірки. Хімічний фазовий аналіз [8] (вибіркове розчинення незв'язаного ZnO в розчині NH_4Cl з наступним трилонометричним титруванням у присутності індикаторної суміші еріохрому чорного Т) підтвердив відсутність непрореагованого цинк оксиду в зразках літій-цинкових феритів. Площа питомої поверхні визна-

чалася за низькотемпературною адсорбцією азоту. Вимірювання намагніченості насичення проводили методом Сексмита, який базується на визначенні сили взаємодії феромагнітного зразка з неоднорідним магнітним полем.

Активність літійвмісних феритів у реакції окиснення карбон (II) оксиду досліджували на установці проточного типу. Аналіз складу реакційної суміші здійснювали газометричним методом. Дослідження проводили при тиску 99992 Па в інтервалі температур 673—873 К у реакційних су-

Т а б л и ц я 1

Склад та властивості каталітичної системи $Zn_yLi_{0.5-0.5y}Fe_{2.5-0.5y}O_4$

y	Кристалохімічна формула фериту	Параметр комірки, нм	Питома поверхня, m^2/g	Експериментальна намагніченість, μ_B
0	$Fe^{3+}[Li_{0.5}^{2+}Fe_{1.5}^{3+}](O_4^{2-})_O$	0.8330(2)	2.0	2.70
0.1	$(Zn_{0.01}^{2+}Fe_{0.99}^{3+})_A[Zn_{0.09}^{2+}Li_{0.45}^{2+}Fe_{1.46}^{3+}](O_4^{2-})_O$	0.8335(2)	1.5	3.25
0.2	$(Zn_{0.04}^{2+}Fe_{0.96}^{3+})_A[Zn_{0.16}^{2+}Li_{0.40}^{2+}Fe_{1.44}^{3+}](O_4^{2-})_O$	0.8342(3)	2.0	3.85
0.3	$(Zn_{0.21}^{2+}Fe_{0.79}^{3+})_A[Zn_{0.09}^{2+}Li_{0.35}^{2+}Fe_{1.56}^{3+}](O_4^{2-})_O$	0.8357(2)	3.3	4.30
0.4	$(Zn_{0.40}^{2+}Li_{0.03}^{2+}Fe_{0.57}^{3+})_A[Li_{0.27}^{2+}Fe_{1.73}^{3+}](O_4^{2-})_O$	0.8377(6)	1.9	4.24
0.5	$(Zn_{0.50}^{2+}Li_{0.09}^{2+}Fe_{0.41}^{3+})_A[Li_{0.16}^{2+}Fe_{1.84}^{3+}](O_4^{2-})_O$	0.8397(5)	2.1	3.85
0.6	$(Zn_{0.60}^{2+}Li_{0.10}^{2+}Fe_{0.30}^{3+})_A[Li_{0.10}^{2+}Fe_{1.90}^{3+}](O_4^{2-})_O$	0.8409(3)	2.1	3.00
0.7	$(Zn_{0.70}^{2+}Li_{0.07}^{2+}Fe_{0.23}^{3+})_A[Li_{0.08}^{2+}Fe_{1.92}^{3+}](O_4^{2-})_O$	0.8416(4)	1.6	1.80
0.8	$(Zn_{0.80}^{2+}Li_{0.05}^{2+}Fe_{0.15}^{3+})_A[Li_{0.05}^{2+}Fe_{1.95}^{3+}](O_4^{2-})_O$	0.8424(2)	1.2	0
0.9	$(Zn_{0.90}^{2+}Li_{0.02}^{2+}Fe_{0.08}^{3+})_A[Li_{0.03}^{2+}Fe_{1.97}^{3+}](O_4^{2-})_O$	0.8431(2)	1.0	0
1.0	$Zn_A^{2+}[Fe_2^{3+}](O_4^{2-})_O$	0.8440(3)	2.7	0

мішах із стехіометричним співвідношенням компонентів CO та O₂ (2:1), а також в реакційних сумішах, збагачених CO (3:1) та O₂ (1:1). Швидкість газового потоку становила $2.8 \cdot 10^{-7}$ м³/с. Наважка зразка — 0.2 г. Важливою характеристикою зразків стала питома активність (*A*), яка визначалася як кількість молей CO₂, що синтезується за одиницю часу на одиниці поверхні (рисунок).

Вивчення впливу вмісту йонів металу (Zn²⁺) в літій-цинкових феритах на їх питому каталітичну активність показало, що помітна каталітична активність спостерігається при 873 К (стехіометричне співвідношення CO і O₂) на зразку Li_{0,05}Zn_{0,9}Fe_{2,05}O₄ (рисунок, б). При інших співвідношеннях CO та O₂ (3:1, 1:1) (рисунок, а, в) каталітична активність зменшується, що можна пояснити нерівноцінною адсорбцією CO чи O₂, а отже, блокуванням активних центрів поверхні. Встановлено, що зразок із вмістом Zn²⁺ 0.9 моль виявляє найвищу каталітичну активність. Підвищенню останньої сприяє також одночасна присутність йонів літію та цинку в тетраедричній координації.

Подібна форма кривих, отриманих для стехіометричних сумішей і сумішей, збагачених окси-

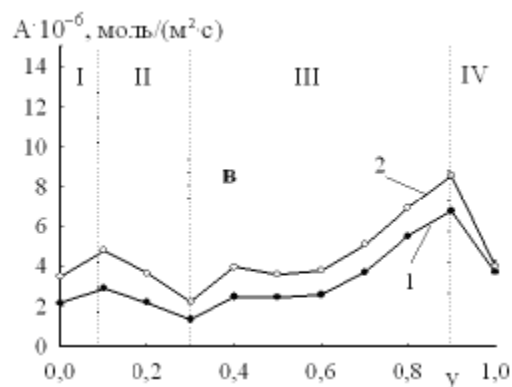
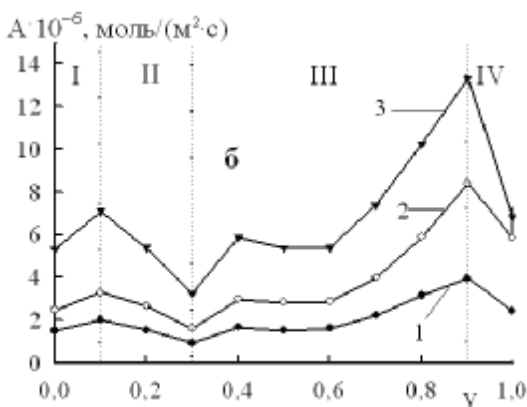
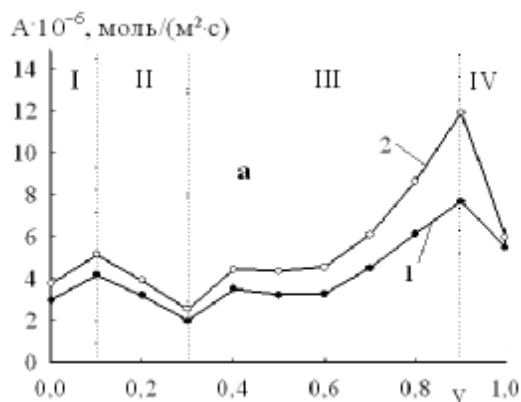
геном, з одного боку, і для сумішей з надлишком CO — з іншого, означає, що в самому каталізаторі ніяких змін не відбувається.

При співвідношенні CO:O₂=1:1 активність зразків є найменшою (рисунок, в). Це пояснюється тим, що CO адсорбується як донор електронів, а молекули O₂ виступають в ролі акцепторів. Зниження концентрації донорних активних центрів зменшує адсорбційну здатність феритів по відношенню до газоподібного O₂.

Характер впливу Zn²⁺ на розвиток адсорбційних взаємодій пояснюється нами кристалоквазіхімічною моделлю [9]. Вона враховує такі фактори, як нестехіометрія, природа дефектів, їх концентрація та роль у різноманітних процесах. Кристалоквазіхімічні формули літій-цинкових феритів наведено в табл. 2.

В результаті суперпозиції антиструктури [9] шпінелі $V_A''[V_2''']_B(V_4'')_O$ (де А — тетра-, В — октаедричні позиції, О — позиції оксигену) з кристалохімічною формулою [9] літій-цинкових феритів отримано квазіструктурний склад зразків (табл. 2).

Зміна концентрації донорних (з позначкою [']) та акцепторних центрів (з позначкою [•]) у шпінельній решітці впливатиме на поведінку каталізаторів у реакціях окиснення. Зрозуміло, що поступове введення йонів Zn²⁺ у шпінельну решітку фериту теж сприятиме зміні його каталітичних властивостей. Так, при вмісті Zn²⁺ 0.1 моль (ділянка I на рисунку) спостерігається збільшення швидкості реакції. На ділянці II (при $0.1 \leq y \leq 0.3$) швидкість реакції окиснення падає, що, імовірно, всього, спричинене посиленням намагніченості фериту: збільшується ступінь його взаємодії з парамагнітними молекулами кисню, які при цьому втрачають свою поверхневу рухомість, і, в результаті, знижується активність зразків каталізаторів. Тому



Питома активність (*A*) твердих розчинів Zn_yLi_{0.5-0.5y}Fe_{2.5-0.5y}O₄ при співвідношенні CO:O₂=3:1 (а): 1 — 773, 2 — 873 К; CO:O₂=2:1 (б): 1 — 673, 2 — 773, 3 — 873 К; CO:O₂=1:1 (в): 1 — 773, 2 — 873 К.

Т а б л и ц я 2

Кристалоквазіхімічний склад літій-цинкових феритів

у	Експериментально отриманий розподіл катіонів
0.00	$\text{Fe}^{\bullet}[\text{Li}_{0.5}^{\prime\prime}\text{Fe}_{1.5}^{\times}]_{\text{B}}(\text{O}_4^{\times})_{\text{O}}$
0.10	$(\text{Zn}_{0.01}^{\times}\text{Fe}_{0.99}^{\bullet})[\text{Zn}_{0.09}^{\prime}\text{Li}_{0.45}^{\prime\prime}\text{Fe}_{1.46}^{\times}]_{\text{B}}(\text{O}_4^{\times})_{\text{O}}$
0.20	$(\text{Zn}_{0.04}^{\times}\text{Fe}_{0.96}^{\bullet})[\text{Zn}_{0.16}^{\prime}\text{Li}_{0.40}^{\prime\prime}\text{Fe}_{1.44}^{\times}]_{\text{B}}(\text{O}_4^{\times})_{\text{O}}$
0.30	$(\text{Zn}_{0.21}^{\times}\text{Fe}_{0.79}^{\bullet})[\text{Zn}_{0.09}^{\prime}\text{Li}_{0.35}^{\prime\prime}\text{Fe}_{1.56}^{\times}]_{\text{B}}(\text{O}_4^{\times})_{\text{O}}$
0.40	$(\text{Zn}_{0.40}^{\times}\text{Li}_{0.03}^{\prime}\text{Fe}_{0.57}^{\bullet})[\text{Li}_{0.27}^{\prime\prime}\text{Fe}_{1.73}^{\times}]_{\text{B}}(\text{O}_4^{\times})_{\text{O}}$
0.50	$(\text{Zn}_{0.50}^{\times}\text{Li}_{0.09}^{\prime}\text{Fe}_{0.41}^{\bullet})[\text{Li}_{0.16}^{\prime\prime}\text{Fe}_{1.84}^{\times}]_{\text{B}}(\text{O}_4^{\times})_{\text{O}}$
0.60	$(\text{Zn}_{0.60}^{\times}\text{Li}_{0.10}^{\prime}\text{Fe}_{0.30}^{\bullet})[\text{Li}_{0.10}^{\prime\prime}\text{Fe}_{1.90}^{\times}]_{\text{B}}(\text{O}_4^{\times})_{\text{O}}$
0.70	$(\text{Zn}_{0.70}^{\times}\text{Li}_{0.07}^{\prime}\text{Fe}_{0.23}^{\bullet})[\text{Li}_{0.08}^{\prime\prime}\text{Fe}_{1.92}^{\times}]_{\text{B}}(\text{O}_4^{\times})_{\text{O}}$
0.80	$(\text{Zn}_{0.80}^{\times}\text{Li}_{0.05}^{\prime}\text{Fe}_{0.15}^{\bullet})[\text{Li}_{0.05}^{\prime\prime}\text{Fe}_{1.95}^{\times}]_{\text{B}}(\text{O}_4^{\times})_{\text{O}}$
0.90	$(\text{Zn}_{0.90}^{\times}\text{Li}_{0.02}^{\prime}\text{Fe}_{0.08}^{\bullet})[\text{Li}_{0.03}^{\prime\prime}\text{Fe}_{1.97}^{\times}]_{\text{B}}(\text{O}_4^{\times})_{\text{O}}$
1.00	$\text{Zn}_{\text{A}}^{\times}[\text{Fe}_{\text{B}}^{\times}]_{\text{B}}(\text{O}_4^{\times})_{\text{O}}$

П р и м і т к а. ' — Один надлишковий негативний заряд, '' — подвійний надлишковий негативний заряд, • — надлишковий позитивний заряд, ^x — ефективний нульовий заряд.

ферит з максимальним значенням намагніченості характеризується низькою каталітичною активністю. Наступне підвищення каталітичної активності (рисунок, ділянка III) відбувається за рахунок зміни магнітного стану каталізатора (зменшення намагніченості) та впливу точкових дефектів кристалічної решітки шпінелі — тетраедричного літію Li_{A} . Тут простежується подібність: введення малих домішок як йонів Zn^{2+} у літєвий ферит, так і йонів Li^{+} у цинковий ферит сприяє підвищенню каталітичної активності феритів, в той час як подальше збільшення їх концентрації призводить до послаблення взаємодії CO з O_2 .

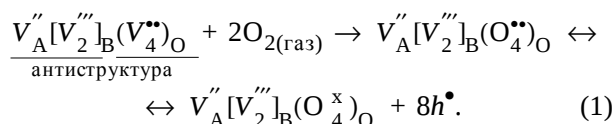
З кристалоквазіхімічних формул літій-цинкових феритів випливає, що на поверхні шпінелей присутні різного роду активні центри каталізу. З другого по четвертий зразок реалізується можливість локалізації йонів цинку не тільки в тетраедричних, а й в октаедричних позиціях кристалічної решітки (табл. 2). Для зразків з п'ятого по десятий спостерігається локалізація йонів літію як у В-, так і в А-позиціях. Найбільша каталітична активність десятого зразка обумовлена при-

сутністю малих концентрацій йонів Li^{+} в тетраедричній координації, а підвищена активність другого зразка — наявністю малих домішок Zn^{2+} в октаедричній координації.

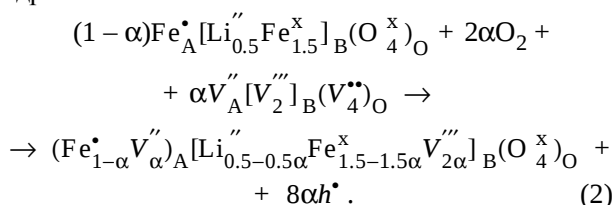
Підґрунтям для запропонованої в даній роботі кристалоквазіхімічної моделі каталізу є електронна теорія каталізу Волькенштейна [1]. Проте в останній не визначено природу активних центрів, а тільки розглядається анігіляція "дірка-електрон". Кристалоквазіхімічний підхід [9] враховує анігіляцію електронно-діркових пар, проте принципово новим є положення про утворення та анігіляцію антиструктури кристалічної речовини (каталізатора) в ході реакції.

Застосовуючи кристалоквазіхімічний підхід до пояснення механізму каталізу на досліджуваних зразках, ми запропонували наступний варіант зображення адсорбційних процесів CO та O_2 на поверхні каталізатора.

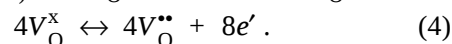
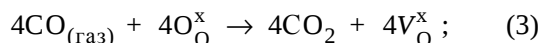
Першим етапом процесу буде адсорбція газоподібних O_2 та CO на активних центрах поверхні. Оксиген як акцептор електронів, адсорбуючись на поверхні фериту, зумовлює виникнення діркової провідності:



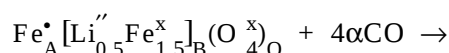
При цьому в структурі шпінелі виникають катіонні вакансії в тетраедричній та октаедричній підрешітках:

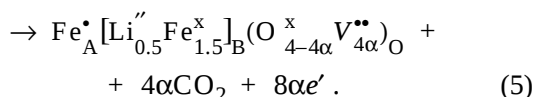


Молекули CO , виступаючи донорами негативного заряду, адсорбуються на акцепторних дефектах; їх взаємодія з оксигеном шпінельної решітки $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ запишеться наступними рівняннями:

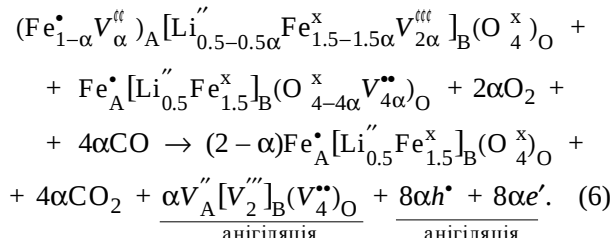


Видно, що в результаті такої взаємодії виникає електронна провідність та з'являються вакансії в аніонній підрешітці (оксиген решітки бере участь в реакції окиснення); каталізатор переходить у дефектний стан:



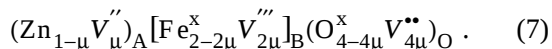


Наступною стадією механізму каталізу є взаємодія дефектних структур (2) і (5), яка повертає каталізатор у вихідний стан, анігіляція антиструктури шпінелі та дірково-електронних пар:

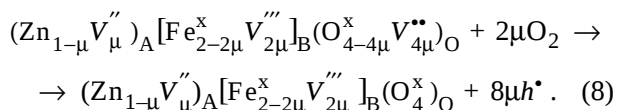


Можна припустити, що при взаємодії CO та O_O^x утворюються не газоподібні молекули CO_2 , а адсорбовані, які потім десорбуються з різною для кожного зразка швидкістю.

Відомо [10], що активними центрами на оксидних поверхнях можуть виступати як точкові дефекти (чи то дефекти за Френкелем, чи за Шоткі), так і власні дефекти кристалічної решітки. Це спостерігається нами у випадку цинкового фериту, кристалоквазіхімічна формула якого $\text{Zn}_A^x [\text{Fe}_2^x]_B (\text{O}_4^x)_O$ свідчить про відсутність надлишкового позитивного чи негативного заряду на атомах цинку та феруму. Проте в реакції окиснення CO він проявляє достатньо високу активність, отже, адсорбція газоподібних реагентів на поверхні фериту (тобто на активних центрах) повинна відбуватись. Базуючись на літературних даних [9, 10], ми припустили, що в кристалічній решітці можлива наявність антиструктури $\text{V}_A^{\prime\prime} [\text{V}_2^{\prime\prime\prime}]_B (\text{V}_4^{\bullet\bullet})_O$ (тобто розглядається варіант власних стехіометричних дефектів за Шоткі), тоді структура кристалічної шпінельної решітки фериту запишеться так:

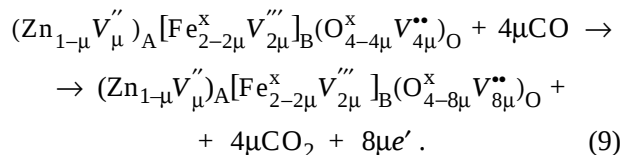


Враховуючи це, донорними активними центрами виступатимуть тетра- та октаедричні вакансії, а акцепторними центрами — вакансії в підрешітці кисню шпінельної решітки цинкового фериту. Адсорбція газоподібних молекул O_2 зумовлює виникнення діркової провідності:

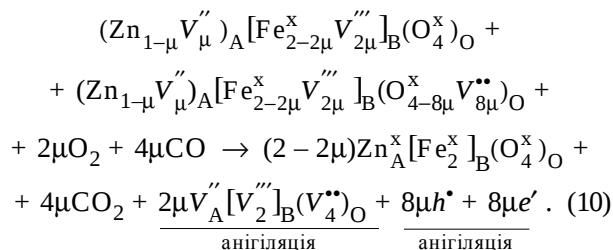


Адсорбція газоподібних молекул CO проходить на октаедричних вакансіях. Десорбція проду-

кту — молекул CO_2 , утвореного внаслідок взаємодії молекул CO з киснем шпінельної решітки O_O^x , спричиняє виникнення електронної провідності:



Наступною стадією механізму каталізу є взаємодія дефектних структур (8) і (9), яка повертає каталізатор у вихідний стан, анігіляція антиструктури шпінелі та дірково-електронних пар:



Таким чином, встановлено вплив природи та концентрації активних центрів адсорбційно-хімічних процесів на каталітичну активність твердих розчинів літій-цинкових феритів зі шпінельною структурою. На основі квазіструктурного методу обґрунтований анігіляційний механізм каталізу, зміст якого полягає в тому, що в процесі утворення дефектів виникають антиструктура та електронно-діркові пари, які анігілюють. Дані про каталітичні властивості системи Li—Zn—Fe—O можуть бути використані при розробці та експлуатації модифікованих залізовмісних каталізаторів.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние природы и концентрации активных центров адсорбционно-химических процессов при каталитическом окислении карбон (II) оксида на литий-цинковых ферритах. Показано, что увеличение концентрации ионов Zn^{2+} снижает скорость каталитического окисления CO, а уменьшение концентрации ионов лития в тетраэдрических позициях шпинельной кристаллической структуры приводит к стремительному повышению каталитической активности феррита (при одновременном наличии Zn_A^x). Установлено, что адсорбция газообразных O_2 и CO приводит к возникновению нестехиометрических дефектов катионных и анионных вакансий. Катализ осуществляется посредством дефектного состояния металлооксидов, которые потом переходят в начальное состояние, что полностью согласовывается с теорией катализаторов.

SUMMARY. It is shown the influence of nature and concentrations of active centers of adsorption-chemical pro-

cesses at catalytic oxidation of carbon (II) oxide on lithium-zinc ferrites. It is shown that the increase of Zn^{2+} concentration diminishes speed of CO catalytic oxidation, and diminishing of lithium ions concentration in the tetrahedral positions of spinel structure results in the swift increase of catalytic activity of ferrite (at a simultaneous presence Zn_A^x). It is set that adsorption of gaseous O_2 and CO draws the origin of defects of cation and anion vacancies. The mechanism of catalysis is carried out through the imperfect state of metaloxides, which then pass to the initial state which fully conforms to the theory of catalysts.

1. Волькенштейн Ф.Ф. Физикохимия адсорбционных и каталитических процессов на поверхности твердых тел. -М.: Наука, 1991.
2. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. -Киев: Наук. думка, 2002.
3. Рао Ч.Н.Р., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела: структура, синтез,

свойства, реакционная способность и дизайн материалов. - Новосибирск: Наука, 1990.

4. Адаменко О.М., Лисняк С.С., Нємий С.М. // Эко-технологии и ресурсосбережение. -1999. -№ 5. -С. 77—79.
5. Гавриленко К.С., Миронюк Т.В., Ильин В.Г. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2002. -38, № 2. -С. 110—115.
6. Крылова И.В. // Изв. Академии наук. Сер. Хим. -2002. -31, № 1. -С. 44—51.
7. Захарченко Н.И., Середенко В.В. // Укр. хим. журн. -2001. -67, № 3. -С. 38—40.
8. Горечий И.С., Сидоренко А.М., Кучкина Е.Д. // Ферриты и сегнетоэлектрики (методы получения и анализа). -Харьков. -1978. -С. 104—107.
9. Лисняк С.С. // Изв. РАН. Неорган. материалы. -1992. -28, № 9. -С. 1913—1917.
10. Варшавский М.Т., Пащенко В.П., Мень А.Н. Дефектность структуры и физико-химические свойства феррошпинелей. -М.: Наука, 1988.

Інститут природничих наук Прикарпатського національного університету ім. Василя Стефаника, Івано-Франківськ

Надійшла 15.11.2006

УДК: 504.054:504.4:(547.56:536.658:544,35)

В.И. Богилло

СООТНОШЕНИЯ СТРУКТУРА—АКТИВНОСТЬ ДЛЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТЯМИ РАЗДЕЛА ФАЗ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ И ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ

Получены количественные соотношения структура—активность (КССА), позволяющие оценивать коэффициенты распределения замещенных фенолов между почвами и водными растворами на основании со-держаний органического углерода и глины в почвах, pH растворов, значений pK_a и коэффициентов распре-деления фенолов между *n*-октанолом и водой. Найдены также КССА между молярными свободными энер-гиями этих процессов и дескрипторами фенолов в шкале Абрахама, отражающими их способность к разли-чным типам межмолекулярного взаимодействия.

Многофазные масс-балансовые модели пове-дения органических загрязнителей в окружающей среде широко используются для оценки содержа-ния загрязнителей и времени их существования в компонентах среды, а также потенциала к их переносу в воздухе и в воде на большие расстоя-ния [1]. Ключевыми параметрами этих моделей служат коэффициенты распределения вещества между компонентами среды, такими, как вода—воздух (K_{WA}), атмосферные аэрозоли—воздух (K_{PA}), почва—воздух (K_{SA}), растительность—воздух (K_{VA}), почва—вода (K_{SW}) и донные отло-жения—вода (K_{SSW}). Поскольку эксперименталь-

ное определение этих коэффициентов в большин-стве случаев представляет собой трудоемкое и дорогостоящее исследование, для их расчета ши-роко используются количественные соотноше-ния структура—активность (КССА), связываю-щие экспериментальные коэффициенты распре-деления веществ с дескрипторами структуры их молекул. В качестве таких дескрипторов исполь-зуют экспериментально определенные либо рас-считанные по аддитивным схемам коэффициенты распределения *n*-октанол—воздух (K_{OA}) и *n*-окта-нол—вода (K_{OW}), [2], сольватохромные дескрип-торы шкалы Абрахама [3, 4], топологические и

© В.И. Богилло , 2007

квантово-химические дескрипторы [5,6]. Если для многих процессов распределения загрязнителей между поверхностями компонентов окружающей среды и воздухом получены однотипные КССА, позволяющие оценивать значения K_{PA} , K_{SA} и K_{VA} с точностью, достаточной для их применения в многофазных моделях [3], то для процессов распределения загрязнителей между почвами или донными осадками и водой такие КССА малочисленны. В особенности это касается таких полярных молекул, как фенолы, которые помимо дисперсионного взаимодействия, доминирующего для слабополярных загрязнителей (ароматические углеводороды, полихлордифенилы—нафталины, полихлордиоксины—фураны [5]), способны к диссоциации при определенных соотношениях между их значениями pK_a и pH растворов, а также к образованию комплексов с водородной связью с полярными группами поверхности почв и донных осадков.

В настоящей работе приведены полученные КССА для распределения замещенных фенолов между почвами и водными растворами при различном содержании органического углерода и глины в почвах и pH растворов, а также КССА для распределения фенолов между почвами, суррогатами поверхностей раздела фаз в окружающей среде и водными растворами, учитывающие способность фенолов к различным типам межмолекулярного взаимодействия с полярными группами поверхности раздела этих фаз.

Известно, что фенолы полностью диссоциируют в растворе, если pH раствора выше значения pK_a соединения на 2 единицы. Как правило, адсорбция фенолов возрастает при увеличении pH водного раствора, максимальная адсорбция наблюдается при $pH \approx pK_a$ и затем в диапазоне $pH > pK_a$ она сильно снижается. Это связано со слабой адсорбцией фенолят-анионов на поверхности твердого тела вследствие сильной сольватации этих анионов в растворе.

Можно полагать, что основными факторами, влияющими на коэффициент распределения фенолов между почвой и водой, являются процентное содержание глины ([Cl]), органического углерода ([OC]) в почвах и pH водного рас-

твора (pH). Десятичные логарифмы коэффициентов распределения для 10 фенолов (в $cm^3 \cdot g^{-1}$), полученные на почвах различного состава из растворов при разных значениях pH [5] (126 систем), были сопоставлены с этими параметрами в соответствии со следующим линейным уравнением:

$$\log K_{SW} = a_1 + a_2[Cl] + a_3[OC] + a_4pH, \quad (1)$$

где a_2 , a_3 и a_4 — коэффициенты, характеризующие чувствительность $\log K_{SW}$ фенола к изменению содержания глины, органического углерода в почвах и pH водного раствора соответственно; a_1 — постоянная для данного фенола.

Результаты регрессионного анализа по уравнению (1) для распределений фенолов между почвами и водными растворами представлены в табл. 1. Видно, что уравнение (1) удовлетворительно описывает экспериментальные данные, полученные разными методами и в различных лабораториях [5].

Можно полагать, что знаки и величины коэффициентов в уравнении (1) определяются физико-химическими параметрами фенолов. Такими параметрами их молекул, определяющими способность к диссоциации и к взаимодействию с малополярной органической составляющей почв, являются значение pK_a и десятичный логарифм коэффициента распределения *n*-октанол—вода, $\log K_{OW}$. Кроме этих параметров, в поиске КССА использованы также такие экспериментальные дескрип-

Т а б л и ц а 1

Результаты регрессионного анализа по уравнению (1) для распределений фенолов между почвами и водными растворами (N — число почв/растворов, R — множественный коэффициент корреляции, a_1 , a_2 , a_3 и a_4 — коэффициенты уравнения)

X в X-ArOH	pK_a	$\log K_{OW}$	N	R	a_1	a_2	a_3	a_4
H	9.80	1.46	15	0.830	-0.80	-0.005	0.11	0.08
3-Cl	9.37	2.40	10	0.996	-0.45	-0.018	0.42	0.019
4-Cl	9.37	2.50	8	0.965	-1.70	0.014	0.27	0.19
2-NO ₂	9.62	3.37	6	0.9998	0.73	0.0068	0.116	-0.17
4-NO ₂	7.85	3.20	11	0.883	0.10	0.02	0.24	-0.16
2,4-Cl ₂	7.21	1.44	12	0.885	-0.02	0.008	0.23	0.01
3,4-Cl ₂	7.15	1.91	9	0.953	-0.90	-0.026	0.25	-0.043
2,4,5-Cl ₃	6.94	3.72	11	0.959	1.30	0.005	0.44	-0.18
2,3,4,6-Cl ₄	5.40	4.45	12	0.990	2.00	-0.021	0.56	-0.32
Cl ₅	4.74	5.05	32	0.885	1.80	-0.018	0.53	-0.20

ры, как молярная рефракция соединения (R_m), логарифм его константы Генри в воде ($\log K_H$) и такие квантово-химические дескрипторы, как максимальные отрицательный заряд на атоме кислорода ОН-группы (q_{max}^-) и положительный заряд на атоме Н этой группы (q_{max}^+), энергии высшей заполненной (E_{HOMO}) и низшей вакантной орбиталей (E_{LUMO}) (метод AM1). Наилучшие корреляции были получены для коэффициентов уравнения (1) со следующими параметрами:

$$a_1 = 5.2 - 0.64 \cdot pK_a, \quad N = 10, \quad R = 0.930;$$

$$a_1 = -34 + 130 \cdot q_{max}^+, \quad N = 10, \quad R = 0.863;$$

$$a_2 = 0.018 - 0.007 \cdot \log K_{OW}, \quad N = 10, \quad R = 0.541;$$

$$a_2 = 0.02 - 0.005 \cdot \log K_H, \quad N = 10, \quad R = 0.577;$$

$$a_3 = -0.015 + 0.11 \cdot \log K_{OW}, \quad N = 10, \quad R = 0.858;$$

$$a_4 = -0.69 + 0.08 \cdot pK_a, \quad N = 10, \quad R = 0.878;$$

$$a_4 = 4.1 - 15.8 \cdot q_{max}^+, \quad N = 10, \quad R = 0.837.$$

Из этих соотношений следует, что коэффициент a_4 , характеризующий чувствительность $\log K_{SW}$ к изменению pH раствора, снижается при уменьшении pK_a фенолов и при $pK_a < 8.6$ становится отрицательным. Так как величины pK_a фенолов линейно снижаются при возрастании положительного заряда на протоне их гидроксильной группы ($pK_a = 63.5 - 209.5 \cdot q_{max}^+$, $N=10$, $R=0.955$), то наблюдается также снижение a_4 с ростом q_{max}^+ . Коэффициент a_3 , определяющий чувствительность $\log K_{SW}$ к изменению содержания органического углерода в почвах, растет с увеличением $\log K_{OW}$, то есть степени гидрофобности молекулы фенола. Увеличение этого параметра приводит также к снижению коэффициента a_2 , характеризующего чувствительность $\log K_{SW}$ к изменению содержания глины в почве, которые являются ее гидрофильными компонентами. Достаточно высокий коэффициент корреляции наблюдается для соотношения между свободным членом уравнения (1) (a_1) и значением pK_a фенолов, или теоретическим дескриптором, q_{max}^+ : a_1 возрастает при увеличении q_{max}^+ . Возможным объяснением этой зависимости является вклад образования комплексов с водородной связью между ОН-группами фенолов и протоноакцепторными центрами поверхности органической и минеральной компонент почв в величину $\log K_{SW}$. Если протоноакцепторная способность полярных групп различных почв близка, то этот вклад будет возрастать при увеличении протонодонорной способности фенолов, что и приводит к наблюдаемой зависимости.

Приведенные КССА позволяют на основании параметров конкретной почвы (содержание органического углерода и глины), pH водного раствора и физико-химических параметров фенолов оценивать их коэффициенты распределения между почвой и раствором, необходимые для масс-балансовых моделей их поведения в окружающей среде. Например, расчет $\log K_{SW}$ для распределений 2,4,6- $Cl_3C_6H_2OH$, не включенного в приведенные соотношения, между почвами следующего состава: $[Cl] = 0.5, 9.2$ и 10.1% , $[OC] = 0.2, 2.2$ и 3.7% и растворами с pH 5.6, 7.4 и 4.2 дает значения 0.26, 0.61 и $1.81 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, тогда как экспериментальные величины $\log K_{SW}$ для этих распределений согласно [5] равны 0.05, 0.30 и $1.86 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно.

В отличие от рассмотренных выше распределений почва—вода, коэффициенты распределения фенолов в системе донные осадения—вода ($\log K_{SSW}$) определены лишь в немногих работах [5], причем минеральный состав осадений в них не приводится. Расчет $\log K_{SSW}$ по приведенным выше соотношениям для распределений фенола, 2-хлор- и 2,4-дихлорфенолов между озерными осадениями с $[OC] = 10.2\%$ и растворами с pH 6.3 дает заниженные значения — 1.1, 2.0 и $1.4 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, тогда как экспериментальные величины для этих фенолов равны 2.5, 2.7 и $2.6 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ [5]. Эта разница между экспериментальными и рассчитанными величинами $\log K_{SSW}$ возрастает по мере снижения содержания органического углерода в осадениях и достигает 1.8—2.3 при $[OC] = 0.7\%$. Возможной причиной наблюдаемых отрицательных отклонений расчетных значений $\log K_{SSW}$ от экспериментальных является высокое содержание в донных отложениях частиц керогена и сажевого углерода [7], эффективно сорбирующих фенолы из растворов. Между экспериментальными ($\log K_{SSW}$) и рассчитанными ($\log K_{SW(\text{расч})}$) величинами найдена следующая тенденция:

$$\log K_{SSW} = 1.7 + 0.5 \cdot \log K_{SW(\text{расч})},$$

$$N=10, \quad R=0.516.$$

Альтернативой используемым в приведенных выше КССА дескрипторам $\log K_{OW}$ и pK_a для молекул фенолов являются их параметры в шкале Абрахама, отражающие способность вещества к различным типам межмолекулярного взаимодействия в растворе и на поверхности [3, 4]. КССА для изменения молярной свободной энергии неонизированного вещества в процессе распределения между фазами i и j (ΔG_{ij}), включающее эти дескрипторы, может быть записано как

$$-\Delta G_{ij} = r \cdot R_2 + s \cdot \pi_2^H + a \cdot \Sigma \alpha_2^H + b \cdot \Sigma \beta_2^H + v \cdot V_X + c, \quad (2)$$

где R_2 — избыточная молярная рефракция соединения; π_2^H — его биполярность/поляризуемость; $\Sigma \alpha_2^H$ и $\Sigma \beta_2^H$ — его эффективные кислотность и основность в водородной связи; V_X — его характеристический объем Мак-Гована; r, s, a, b и v — коэффициенты, отражающие чувствительность данного распределения к вариации соответствующих дескрипторов структуры соединения; c — постоянная для данного типа распределения. Уравнение (2) включает вклады соответствующих дисперсионного (r, v), индукционного и диполь-дипольного взаимодействий (s), образования водородной связи соединения с компонентами фаз (a, b) и образования полости в фазе, соответствующей объему растворяемого вещества (v), в свободную энергию процесса, тогда как постоянная c зависит от выбора стандартного состояния процесса и от единиц измерения коэффициента распределения.

С другой стороны, при использовании решеточной модели равновесной адсорбции вещества (a) из его раствора в растворителе (b) на поверхности адсорбента (c), предложенной в [8] и модифицированной в [4], уравнение для ΔG_{ij} можно записать в терминах свободных энергий равновесных стадий, входящих в термодинамический цикл адсорбции как

$$-\Delta G_A^{b/a/c} = (1 - \alpha_b) \frac{V_X^a}{V_X^b} (\Delta G_A^{b/c} + \gamma') + \Delta G_S^{a/b} - \alpha_b \Delta G_A^{a/b} - (1 - \alpha_b) \Delta G_A^{a/c} + \gamma'', \quad (3)$$

где α_b — доля поверхности адсорбента, заполненная пленкой молекул растворителя; V_X^a/V_X^b — отношение молярных характеристических объемов Мак-Гована вещества и растворителя; $\Delta G_A^{b/a/c}$ — молярная свободная энергия адсорбции вещества из раствора; $\Delta G_A^{b/c}$ — молярная свободная энергия адсорбции растворителя из газовой фазы на поверхности адсорбента; $\Delta G_S^{a/b}$ —

молярная свободная энергия растворения вещества в растворителе; $\Delta G_A^{a/b}$ — молярная свободная энергия адсорбции вещества из газовой фазы на поверхности пленки растворителя; $\Delta G_A^{a/c}$ — молярная свободная энергия адсорбции вещества из газовой фазы на поверхности адсорбента; γ' и γ'' — постоянные, учитывающие разницу в стандартных состояниях процессов адсорбции, растворения и в единицах измерения констант равновесия этих процессов.

В табл. 2 приведены коэффициенты уравнения (2), рассчитанные для распределений фено-

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты уравнения (2) для процессов распределения фенолов и других органических соединений между различными фазами

Процесс	r	s	a	b	v	c	N	R
Почва—W [9]	2.6	0.8	−2.4	−5.2	6.5	−7.4	28 (6 ^a)	0.954
ODSi—W [9]	2.7	−7.1	−2.2	−20.1	23.7	−1.4	35 (6 ^a)	0.995
CNPrSi—W [9]	2.0	−1.0	−0.6	−10.7	16.7	−10.4	35 (6 ^a)	0.990
PhSi—W [9]	0.9	−2.7	−1.7	−12.2	16.7	−4.1	35 (6 ^a)	0.994
Почва—W [10]	−3.5	−0.2	−3.5	−12.8	20.9	2.9	18 ^a	0.899
Почва—W [11]	15.1	−2.9	−1.2	−4.6	−1.7	3.0	13 ^a	0.956
Почва—W [10]	4.3	0	−1.8	−13.2	12.1	1.2	131	0.977
Почва—W [11]	6.5	0	−4.0	−9.3	3.7	1.2	28	0.964
SiO ₂ ^b —W [4]	0.8	0.4	−0.5	0.1	2.0	−2.6	13a	0.864
SiO ₂ ^r —W [12]	5.2	2.8	−3.4	−4.4	3.5	−4.8	12 (6a)	0.785
AlkSiO ₂ ^h —W [12]	3.3	−2.7	−3.7	−5.1	0.4	−0.6	18 (2a)	0.930
W—A [13]	3.2	15.4	20.5	18.2	−2.6	−5.1	31 ^a	0.989
W—A [13]	3.4	14.8	22.1	28.1	−5.0	−5.8	408	0.997
O—W [14]	3.3	−6.1	0.2	−20.1	22.1	0.5	613	0.997
P—W [15]	3.5	−2.4	−3.0	−23.8	22.7	−2.4	62	0.981
O—A [16]	−1.2	3.3	20.7	4.1	5.56	−0.7	156	0.997
Почва—A [10]	3.8	13.9	19.7	14.9	2.16	−2.7	69	0.991
AW—A [17]	—	—	19.8	28.1	3.5 ^b	−46.6	60	0.965
SiO ₂ ^e —A [18]	—	—	17.6	29.8	5.0 ^b	−46.6	45	0.927

П р и м е ч а н и е. N — число соединений, R — множественный коэффициент корреляции; W — вода, O — n -октanol, P — растительность, A — воздух, AW — поверхность раздела вода—воздух; ODSi, CNPrSi и PhSi — силикагель Hypersil с привитыми октадецильными, цианпропильными и фенильными группами, соответственно; ^a фенолы, в остальных случаях — все полярные и неполярные органические соединения; ^b вместо молярных объемов Мак-Гована (V_X) в уравнении (2) использованы логарифмы коэффициента распределения вещества между n -гексадеканом и воздухом ($\log L^{16}$); ^c силикагель Silasorb 600, ^d силикагель KCC-4, ^e силанизированный силикагель, ^f кварц при относительной влажности воздуха 45 %.

лов и других органических соединений между почвами, растительностью, суррогатами их составляющих и водой. В ней также для сравнения представлены параметры этого уравнения для распределений органических соединений между водой, *n*-октанолом, поверхностями воды, почвы, влажного кварца и воздухом. Видно, что уравнение (2) удовлетворительно описывает все указанные процессы распределения. Как правило, коэффициенты корреляции для этих КССА значительно выше (на 0.1—0.2), чем найденные для КССА между ΔG_{ij} и дескрипторами $\log K_{OW}$ или $\log K_{OA}$. Причиной этого, как следует из данных табл. 2, может быть значительное отличие коэффициентов в КССА для процессов распределения органических веществ между поверхностями раздела фаз в окружающей среде и водой или воздухом по сравнению с распределениями *n*-октанол—вода и *n*-октанол—воздух.

Уравнение (3) позволяет объяснить полученные для процессов распределения почва—*W* отрицательные коэффициенты *a*, *b* и положительные коэффициенты *v* в КССА. Из сравнения этих коэффициентов в КССА для процессов распределения в системах *W*—*A*, *AW*—*A*, *SiO₂*—*A* и почва—*A* в соответствии с уравнением (3) следует, что коэффициент *a* (относительная основность групп фазы) может изменяться для распределений почва—*W* в пределах $-2 \div -4$, тогда как коэффициент *a* (относительная кислотность групп фазы) может варьироваться в пределах $+1 \div +13$. Приведенные значения этих коэффициентов в КССА распределений почва—*W* лежат в указанных пределах. Минимальную протонодонорную способность проявляют полярные группы растительности, тогда как протоноакцепторная способность этих групп и групп почв близка. Высокие положительные значения коэффициентов *v* в КССА этих распределений объясняются суммированием соответствующих положительных коэффициентов для распределений *W*—*A*, *AW*—*A*, *SiO₂*—*A* или почва—*A*. Судя по положительным значениям коэффициентов *r*, группы почв имеют более высокую поляризуемость по сравнению с водой, тогда как вклад диполь-дипольного взаимодействия, характеризуемого коэффициентом *s*, в величину $\Delta G_A^{b/a/c}$ этих процессов незначителен.

Из данных табл. 2 также следует, что наиболее приемлемыми суррогатами поверхности почв могут служить кремнеземы, в том числе модифицированные фенильными группами, тогда

как в случае *n*-октанола коэффициенты уравнения (2) сильно отличаются от полученных для почв различного состава. Найденные КССА позволяют на основании параметров уравнения (2) оценивать коэффициенты распределения фенолов и других органических загрязнителей между поверхностью почв, других фаз в окружающей среде и водой и затем использовать их в масс-балансовых моделях поведения загрязнителей в окружающей среде.

РЕЗЮМЕ. Отримано кількісні співвідношення структура—активність (КССА), які дозволяють оцінювати коефіцієнти розподілу заміщених фенолів між ґрунтами та водними розчинами на підставі кількостей органічного вуглецю та глини у ґрунтах, рН розчинів, значень pK_a та коефіцієнтів розподілу фенолів між *n*-октанолом та водою. Знайдено також КССА між мольними вільними енергіями цих процесів та дескрипторами фенолів у шкалі Абрахама, що відображають їх здатність до різних типів міжмолекулярної взаємодії.

SUMMARY. Quantitative structure—activity relationships (QSARs) have been obtained to estimate partition coefficients for substituted phenols between soils and the aqueous solutions on basis of organic carbon and clays contents, pH of the solutions, values of pK_a for phenols and their partition coefficients between *n*-octanol and water. The QSARs have been determined as well between molar free energies for these processes and phenols descriptors in Abraham's scale, which characterize their ability to different types of intermolecular interaction.

1. Богилло В.И., Базилевская М.С. // Экологія довкілля та безпека життєдіяльності. -2003. -№ 4. -С. 76—88.
2. Sabljic A., Gusten, H., Verhaar, H., Hermens J. // Chemosphere. -1995. -31, № 11–12. -P. 4489—4514.
3. Bazylevska M.S., Bogillo V.I. // Role of interfaces in environmental protection / Ed. S. Barany. -NATO Sci. Ser. IV/24. -Amsterdam: Kluwer Acad. Publ., 2003. -P. 153—160.
4. Богилло В.И., Громовой Т.Ю. // Укр. хим. журн. -2007. -73, № 3. -С. 42—47.
5. Site A.D. // J. Phys. Chem. Ref. Data. -2001. -30, № 1. -P. 187—439.
6. Богилло В.И., Ткаченко Е.Ю., Базилевская М.С. // Сб. "Планета без стійких органічних забруднювачів". -Киев: Обрії, 2005. -С. 152—160.
7. Huang W., Peng P., Yu Z., Fu J. // Appl. Geochem. -2003. -18. -P. 955—972.
8. Snyder L.R., Kirkland J.J. Introduction to modern liquid chromatography. -New York: John Wiley and Sons, Inc., 1979.
9. Guo R., Liang X., Chen J. et al. // Anal. Chem.

- 2002. -74. -P. 655—660.
10. *Poole K., Poole C.F.* // J. Chromatogr. A. -1999. -**845**. -P. 381—400.
11. *Muller M., Kordel W.* // Chemosphere. -1996. -**28**. -P. 2493—2499.
12. *Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И.* Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. - М.: Химия, 1986.
13. *Abraham M.H., Andonian-Haftvan J., Whiting G.S., Leo A.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. -1994. -P. 1777—1791.
14. *Abraham M.H., Weathersby P.K.* // J. Pharm. Sci. -1994. -**83**, №. 10. -P. 1450—1456.
15. *Platts J.A., Abraham M.H.* // Environ. Sci. Technol. -2000. -**34**, № 2. -P. 318—323.
16. *Abraham M.H., Le J., Acree W.E. Jr. et al.* // Chemosphere. -2001. -**44**. -P. 855—863.
17. *Roth C.M., Goss K.-U., Schwarzenbach R.P.* // J. Colloid. Interface Sci. -2002. -**252**. -P. 21—30.
18. *Goss K.-U., Schwarzenbach R.P.* // J. Colloid. Interface Sci. -2002. -**252**. -P. 31—41.

Институт геологических наук НАН Украины, Киев

Поступила 17.10.2005

УДК 543.064:543.544:543.51

М.М. Скринник, М.В. Милюкин

**ПРЕПАРАТИВНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ КОПЛАНАРНЫХ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ/МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

Разработана экспрессная методика препаративного выделения копланарных полихлорированных бифенилов из смесей Aroclor методом микропрепаративной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в обращенно-фазном варианте для последующего определения методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии.

Копланарные полихлорированные бифенилы (ПХБ) содержатся в объектах окружающей среды (вода, воздух, почва, биота) в малых количествах по сравнению с остальными изомерами ПХБ, поэтому они не могут быть надежно идентифицированы и определены методом ГХ/МС без препаративного выделения.

Принимая во внимание сложность поставленной задачи выделения копланарных ПХБ ввиду близких физико-химических свойств копланарных и некопланарных ПХБ и присутствия в пробах других балластных соединений, которые остаются в них после очистки концентрированной серной кислотой или олеумом [1], выделение копланарных ПХБ на примере модельных смесей Aroclor и проб биоты проводили в две стадии: 1) грубое отделение фракции, содержащей все ПХБ, от балластных веществ жировой ткани методом микропрепаративной ВЭЖХ на колонке C_{18} ; 2) тонкое выделение фракции (или фракций), не содержащей ПХБ, которые мешают определению копланарных ПХБ, методом микропрепаративной обращенно-фазной ВЭЖХ. Принципы и методы микропрепаративного выделения органических соединений различных классов представлены в монографии [2].

Цель работы — выбор хроматографической системы и условий выделения копланарных ПХБ из смеси ПХБ, при которых достигается: адекватная степень очистки целевых соединений; высокая скорость выделения; малый расход растворителей; простота исполнения.

Для подбора оптимальных условий выделения копланарных ПХБ использовали два жидкостных хроматографа — Waters 515 с УФ-детектором WatersTM 486 или Hewlett-Packard 1050 с градиентным насосом, диодно-матричным детекто-

ром и автоматическим дозатором проб. Объем вводимой пробы — 50 мкл. Детектирование осуществляли при $\lambda = 250$ нм. В качестве маркеров использовали метанольные растворы смеси ПХБ, составленной из Aroclor 1221, 1242, 1254 (Supelco N 48862, 2001 г) (смесь I), с концентрацией каждого компонента 20 мг/дм^3 (мешающие анализу соединения), и метанольные растворы 12 индивидуальных копланарных ПХБ: 3,4,4',5-тетрахлорбифенил (RPC-096S), 3,3',4,4'-тетрахлорбифенил (RPC-036S), 2',3,4,4',5-пентахлорбифенил (RPC-156S), 2,3',4,4',5,5'-гексахлорбифенил (RPC-100S), 2,3',4,4',5-пентахлорбифенил (RPC-106S), 2,3,3',4,4'-пентахлорбифенил (RPC-098S), 2,3,4,4',5-пентахлорбифенил (RPC-108S), 3,3',4,4',5-пентахлорбифенил (RPC-102S), 2,3,3',4,4',5'-гексахлорбифенил (RPC-164S), 3,3',4,4',5,5'-гексахлорбифенил (RPC-090S), 2,3,3',4,4',5-гексахлорбифенил (RPC-055S), 2,3,3',4,4',5,5'-гептахлорбифенил (RPC-137S) (номера по каталогу Ultra Scientific, 2001 г.) как индивидуальные соединения, так и смесь целевых соединений (смесь II) соответственно в концентрации около 10 и 1 мг/дм^3 каждого индивидуального соединения в смеси.

Хроматографирование смесей проводили методом обращенно-фазной ВЭЖХ в изократическом режиме при использовании пяти колонок с привитыми функциональными группами — CN, Phenyl, C_8 , C_{18} и PАН в следующих условиях: подвижная фаза — метанол ($0.5\text{--}1 \text{ см}^3/\text{мин}$), температура колонки — 30°C , детектирование при $\lambda = 250$ нм. Полученные хроматограммы смеси Aroclor 1221, 1242, 1254 накладывали на хроматограммы смеси копланарных ПХБ при помощи программы для сбора и обработки хроматографических данных Millennium³² Chromatography Manager, производства фирмы Waters [3]. Ординаты хроматограмм привели к единому для всех

хроматограмм значению.

Модельные растворы 3,3',4,4'-тетрахлор-, 2,3,3',4,4'-пентахлор- и 2,3',4,4',5-пентахлорбифенилов хроматографировали на колонках с привитыми фазами РАН и C_{18} в тех же условиях, но в качестве подвижной фазы использовали метанол и смесь метанол:вода в соотношении 9:1. Хроматограммы накладывали друг на друга при помощи программы для сбора и обработки хроматографических данных Millennium³² Chromatography Manager производства фирмы Waters [3]. Ординаты хроматограмм также приводили к единому для всех хроматограмм значению.

Хроматографирование смеси, состоящей из 2,3-, 3',4,4'-пентахлор-, 2,3',4,4',5-пентахлор- и 3,3',4,4'-тетрахлорбифенила, проводили в градиентном режиме на колонке РАН в следующих условиях:

подвижная фаза А — вода : метанол (95:5); фаза Б — вода : метанол (5:95); скорость подвижной фазы — $0.5 \text{ см}^3/\text{мин}$; А — 1 мин, 2–16 мин — линейный градиент, 16–30 — 100 % фаза Б.

Хроматографирование смесей Agoclor 1221, 1242, 1254 и 12 копланарных ПХБ проводили на колонке с привитой фазой РАН в градиентном режиме подвижной фазы при следующих условиях: подвижная фаза А — вода, фаза Б — метанол; скорость подвижной фазы — $0.5 \text{ см}^3/\text{мин}$, детектирование при $\lambda = 250 \text{ нм}$; А — 0 мин; 0–25 мин — линейный градиент, 25–30 — 100 % фаза Б.

Хроматограммы, на которых показаны копланарные ПХБ, наложенные на смесь Agoclor 1221, 1242, 1254, представлены на рис. 1.

На хроматограммах смеси Agoclor 1221, 1242, 1254 (элюирование ПХБ происходит в виде груп-

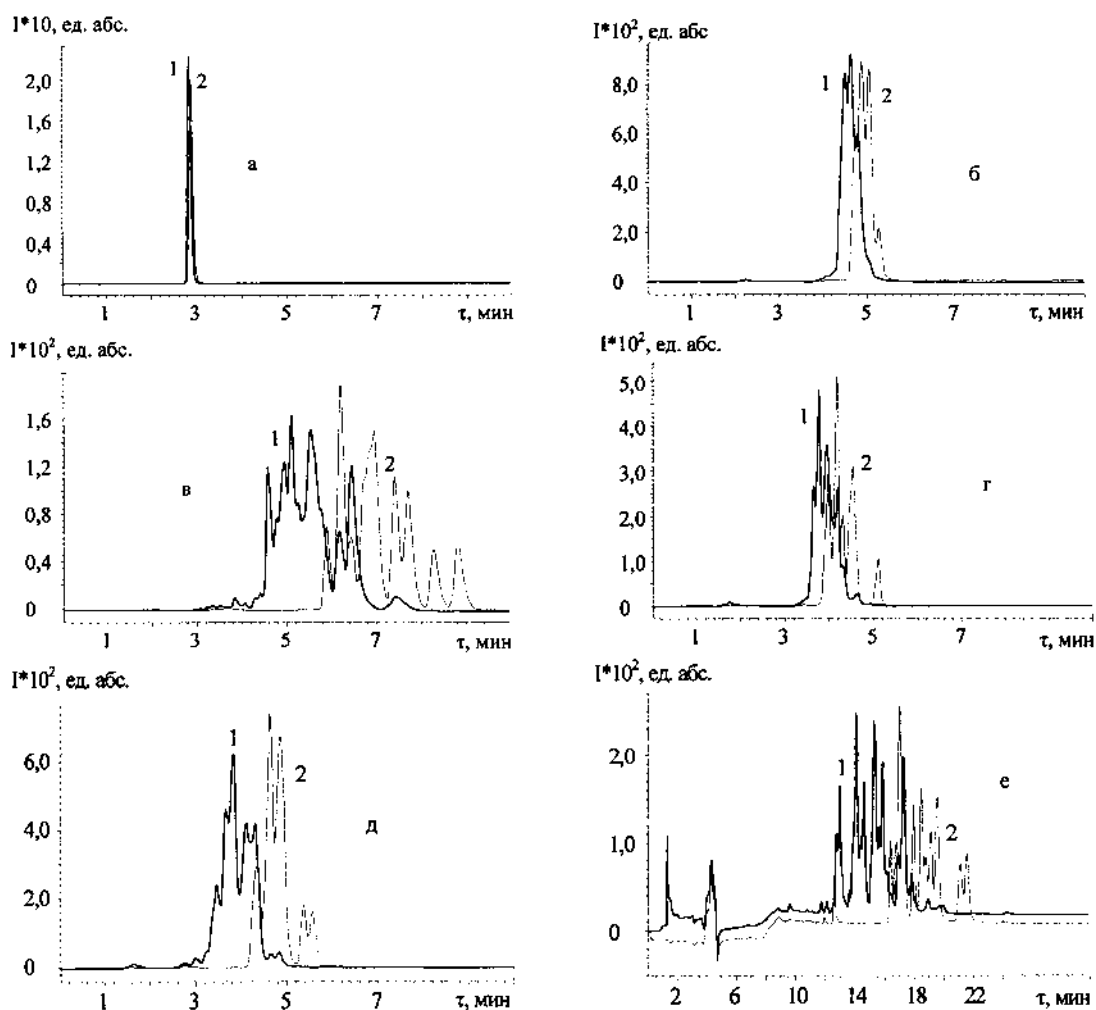


Рис. 1. Хроматограммы смеси Agoclor 1221, 1242, 1254 (1), наложенные на хроматограммы смеси 12 копланарных ПХБ (2) на разных хроматографических колонках в изократических условиях (а–д) и в режиме линейного градиента (е). Колонки: а – CN; б – C_8 ; в – C_{18} ; г – Phenyl; д, е – РАН.

пы неразделенных пиков или одного пика) проводили общую базовую линию для всех пиков. В точке начала выхода первого пика на хроматограмме смеси 12 копланарных ПХБ хроматограмму разделяли на две части. Рассчитывали соотношение суммарной площади пиков левой части хроматограммы к правой. Таким образом получали коэффициент α , при помощи которого оценивали степень перекрывания выхода целевых и нецелевых соединений на разных колонках. Чем больше этот коэффициент, тем лучше отделение копланарных ПХБ от некопланарных. Получены следующие значения α : для колонки с привитой функциональной группой CN — 0 (разделение отсутствует); C_8 — 0.757; C_{18} — 2.195; Phenyl — 0.421; PАН — 2.395. На колонке с привитыми группами CN (рис. 1, а) и C_8 (рис. 1, б) в данных условиях разделение неудовлетворительное из-за плохого удерживания соединений (неполярная подвижная фаза). На колонке с привитой фазой CN при использовании метанола в качестве подвижной фазы разделение соединений проходит по нормально-фазному механизму (подвижная фаза менее полярна, чем неподвижная) [2]. На колонке с привитой функциональной группой Phenyl (рис. 1, в) α = 0.421, хотя даже визуально заметно, что пики разделены лучше, чем на C_8 . Данная неподвижная фаза лучше взаимодействует с ПХБ благодаря наличию бензольных колец (π - π -взаимодействие), но механизм этого взаимодействия не позволяет полностью отделить копланарные ПХБ от некопланарных. Для колонки с привитой группой C_{18} (рис. 1, г) механизм удерживания соединений тот же, что и для C_8 , но за счет более длинной углеводородной цепи достигается хорошее удерживание ПХБ при использовании метанола в качестве подвижной фазы. Чтобы усилить взаимодействие молекул ПХБ с привитой фазой по обращено-фазному механизму, можно добавлять воду в подвижную фазу. Эта процедура в некоторых случаях улучшит отделение копланарных ПХБ от некопланарных, но усложнит дальнейшую подготовку проб. Копланарные ПХБ удерживаются привитым слоем сильнее, чем некопланарные с тем же количеством атомов хлора в молекуле. Вероятно, это связано с более сильными донорно-акцепторными взаимодействиями между сорбентом и копланарными ПХБ. Этим обуславливается и более сильное удерживание ПХБ с высокими степенями хлорирования [4]. Механизм удерживания ПХБ привитым слоем также может включать электростатические, диполь-дипольные взаимодействия и образование водородных связей. На ко-

лонке с привитой группой PАН (рис. 1, д) получено самое высокое значение α = 2.395. Молекулы ПХБ в данных условиях хорошо взаимодействуют с привитым слоем, что можно наблюдать визуально по профилю хроматограмм. Кроме π - π -взаимодействий (в отличие от колонки с привитой фенильной группой), в этом случае возникают стерические затруднения для ПХБ с неплоской геометрией молекулы вследствие меньшей площади контакта сорбата с плоскими молекулами привитой функциональной группы. Разделение молекул ПХБ с близкой полярностью происходит аналогично разделению хиральных соединений, описанному в работе [5]. Для разработки методики препаративного выделения копланарных ПХБ выбраны колонки PАН (α = 2.395) и C_{18} (α = 2.195), на которых в наименьшей степени перекрывались области элюирования копланарных ПХБ со смесью Aroclor 1221, 1242, 1254.

Для того чтобы получить характеристику удерживания соединений, не зависящую от размеров колонки и скорости расхода элюента, для колонок C_{18} и PАН определили коэффициенты емкости для каждого из 12 копланарных ПХБ в данных условиях (табл. 1). Для этого хроматографировали модельные растворы каждого из 12 копланарных ПХБ с целью определения времен удерживания каждого соединения и мертвого объема системы. Коэффициенты емкости рассчитывали по формуле [6]:

$$k' = t_R - t_0 / t_0,$$

Т а б л и ц а 1

Коэффициенты емкости копланарных ПХБ на колонках PАН и C_{18} в приведенных ранее условиях хроматографирования

ПХБ	Коэффициент емкости, k'	
	PАН	C_{18}
3,4,4',5-тетрахлор	2.32 (6)	2.29 (3)
3,3',4,4'-тетрахлор	2.13 (3)	2.09 (1)
2',3,4,4',5-пентахлор	2.16 (4)	2.57 (6)
2,3,4,4',5-пентахлор	2.26 (5)	2.49 (5)
2,3',4,4',5-пентахлор	2.00 (2)	2.35 (4)
2,3,3',4,4'-пентахлор	1.97 (1)	2.19 (2)
3,3',4,4',5-пентахлор	2.52 (10)	2.62 (7)
2,3',4,4',5,5'-гексахлор	2.36 (8,9)	2.98 (10)
2,3,3',4,4',5'-гексахлор	2.35 (7)	2.80 (8)
3,3',4,4',5,5'-гексахлор	3.01 (12)	3.31 (11)
2,3,3',4,4',5-гексахлор	2.36 (8,9)	2.82 (9)
2,3,3',4,4',5,5'-гептахлор	2.72 (11)	3.51 (12)

где t_R — время удерживания соединения, t_0 — время удерживания неудерживаемого соединения.

Из полученного экспериментального материала определения k' следует, что данные соединения по-разному удерживаются на РАН и C_{18} (очередность элюирования соответствует порядковому номеру, приведенному в скобках и существенно отличается); общая закономерность примерно одинакова — сначала элюируются ПХБ с меньшей степенью хлорирования, затем — с большей.

Полученные хроматограммы для трех выбранных соединений — 2,3,3',4,4'-пентахлорбифенила (1), 2,3,4,4',5-пентахлорбифенила (2) и 3,3',4,4'-тетрахлорбифенила (3) — представлены на рис. 2. Из хроматографических данных по удерживанию этих соединений определили коэффициенты разделения (R_s) пиков 1 и 2, 2 и 3 (табл. 2) по формуле [6]:

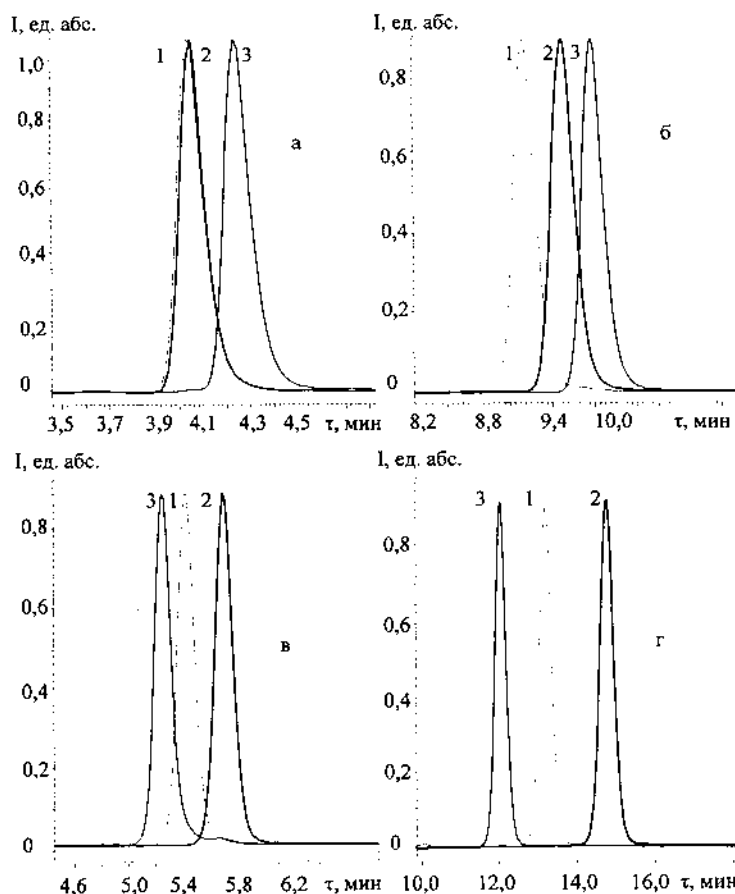


Рис. 2. Хроматограммы модельных растворов индивидуальных ПХБ, полученные на колонках с привитыми фазами РАН (а, б) и C_{18} (в, г). В качестве подвижной фазы использовали метанол (а, в) и смесь метанол:вода (9:1) (б, г). 1 — 2,3,3',4,4'-пентахлорбифенил; 2 — 2,3',4,4',5-пентахлорбифенил; 3 — 3,3',4,4'-тетрахлорбифенил.

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты разделения (R_s) пиков 1 и 2, 2 и 3 на колонках РАН и C_{18} при использовании разных подвижных фаз: метанол (а, в), метанол:вода (9:1) (б, г)

Пик	R_s для РАН		R_s для C_{18}	
	а	б	в	г
1 и 2	0.15	0.84	1.18	2.54
2 и 3	0.74	0.67	1.97	4.54

$$R_s = 2(t_{RY} - t_{RX}) / (w_{sY} + w_{sX}),$$

где t_{RY} и t_{RX} — времена удерживания соединений X и Y , w_{sY} и w_{sX} — ширина оснований пиков соединений X и Y .

Для обоснования выбора неподвижной (привитой) фазы хроматографической колонки для выделения копланарных ПХБ считаем необходимым показать нетипичное для обращенно-фазных колонок разделение трех изомеров ПХБ на колонке с привитой фазой РАН. Для сравнения приведено разделение этих же соединений на классической обращенно-фазной колонке C_{18} в тех же условиях. Наблюдается разный порядок выхода ПХБ: на РАН 3,3',4,4'-тетрахлорбифенил выходит последним, а на C_{18} — первым. Добавление еще одного атома хлора к этому соединению в положение 2 приводит к тому, что 2,3,3',4,4'-пентахлорбифенил на C_{18} удерживается сильнее, чем тетраизомер с меньшим количеством атомов хлора. На колонке РАН — наоборот. Увеличение полярности подвижной фазы (добавление 10 % воды) на колонке (привитой фазе) C_{18} приводит к более полному разделению пиков (оба коэффициента разделения увеличились примерно в 2 раза для обеих пар соединений). На колонке (привитой фазе) РАН коэффициент разделения между пиками 1 и 2 увеличился, а между пиками 2 и 3 — уменьшился, то есть разделение ухудшилось.

Для успешного выделения фракции копланарных ПХБ важны полярность подвижной фазы и условия хроматографирования соединений. На предыдущих хроматограммах (рис. 2) 3,3',4,4'-тетрахлорбифенил элюируется последним ($t_R=4.3$ мин), а на хроматограмме, полученной в

градиентном режиме (рис. 3), наибольшее время удерживания у 2,3,3',4,4'-пентахлорбифенила. Таким образом, в зависимости от условий, на колонке с привитой фазой РАН может изменяться порядок элюирования ПХБ. При этом изменяется и характер отделения копланарных ПХБ от общей массы ПХБ.

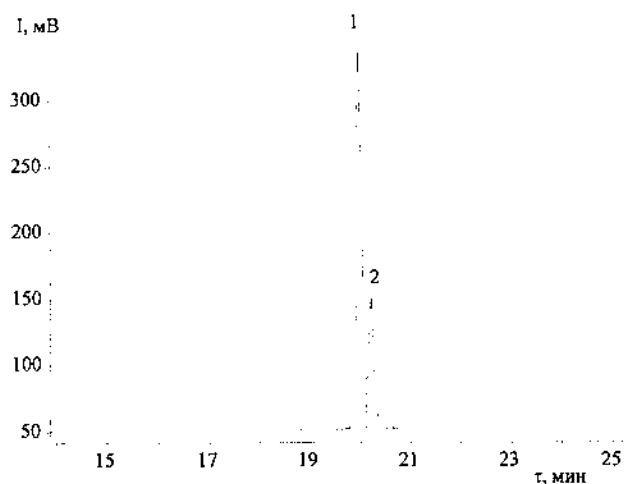


Рис. 3. Хроматограмма смеси 2,3,3',4,4'-пентахлор-, 2,3',4,4',5-пентахлор- и 3,3',4,4'-тетрахлорбифенила, полученная на колонке с привитой фазой РАН в градиентных условиях: 1 – 3,3',4,4'-тетрахлорбифенил + 2,3',4,4',5-пентахлорбифенил; 2 – 2,3,3',4,4'-пентахлорбифенил.

“Аномальное” поведение ПХБ на данной привитой фазе можно показать сравнением разделения ПХБ на колонках C_{18} и РАН. Допустим, что на привитой фазе C_{18} ПХБ удерживаются только в зависимости от полярности: чем полярнее подвижная фаза, тем сильнее контакт молекул с привитым слоем, тем больше коэффициент емкости k' и тем лучше разделение пиков. Неподвижная фаза РАН — это фаза с привитыми полиядерными ароматическими углеводородами (ПАУ), состоящая, в основном, из молекул, содержащих четыре бензольных кольца, ориентированных в одной плоскости. В этом случае определенный вклад в удерживание соединений вносит стерическое распознавание (π - π -взаимодействие) [6]. При умеренной полярности подвижной фазы между молекулами ПХБ и привитой неподвижной фазой устанавливается миграционное равновесие. При этом, независимо от полярности молекулы, копланарные ПХБ более глубоко проникают в привитый слой и сильнее с ним взаимодействуют, чем те молекулы ПХБ, у которых бензольные кольца ориентированы в разных плоскостях. Этим можно объяснить большие времена

удерживания копланарных ПХБ на колонке РАН по сравнению с изомерами с тем же количеством атомов хлора, входящими в состав смесей Aroclor.

Если подвижная фаза полярная, то молекулы, независимо от геометрической ориентации бензольных колец, более интенсивно взаимодействуют с привитым слоем и основным фактором, влияющим на их удерживание, становится полярность, а влияние стерического взаимодействия будет менее ощутимым по сравнению с другими механизмами удерживания. Поэтому на рис. 2, б степень разделения между пиками 2 и 3 ухудшается при повышении полярности подвижной фазы, то есть пик 3 выходит первым при хроматографировании на C_{18} и он перемещается по оси абсцисс, чтобы занять свое место перед пиком 2 (рис. 2, з), хотя в действительности этого не происходит в данных условиях хроматографирования. Изменяя хроматографические условия и полярность подвижной фазы, можно изменить порядок элюирования ПХБ на колонке РАН (рис. 3). Поэтому для успешного выделения копланарных ПХБ полярность подвижной фазы должна быть достаточно умеренной для проявления эффекта избирательного удерживания плоских молекул, но не слишком слабой, так как разделение может быть недостаточным из-за чрезмерной элюирующей силы подвижной фазы.

На рис. 1, е представлены хроматограммы смеси Aroclor 1221, 1242, 1254 и смеси 12 индивидуальных ПХБ в градиентном режиме на колонке с привитой фазой РАН. Видно, что хроматографирование в градиентном режиме существенно улучшает разделение между пиками ПХБ — увеличивает эффективность хроматографической колонки, но не увеличивает коэффициент отделения копланарных ПХБ ($\alpha = 2.35$ — 2.45).

На обращенно-фазных колонках мало удерживаются (хорошо отделяются) моно-, ди- и трихлоризомеры ПХБ, которые не мешают определению копланарных ПХБ методом ГХ/МС. Поэтому для оценки степени выделения копланарных ПХБ выбрали смесь Aroclor 1254, состоящую преимущественно из тетрахлор-, пентахлор-, гексахлор- и гептахлоризомеров ПХБ, которые мешают определению копланарных изомеров и хуже от них отделяются.

На хроматограммах смеси Aroclor 1254, полученных на колонках с привитыми фазами C_{18} (рис. 4, а) и РАН (рис. 4, б), обозначили 12 точек, соответствующих началу выхода каждого из 12 копланарных ПХБ (на колонке с привитой фазой РАН некоторые точки накладываются друг на друга). Таким образом, при переключении потока

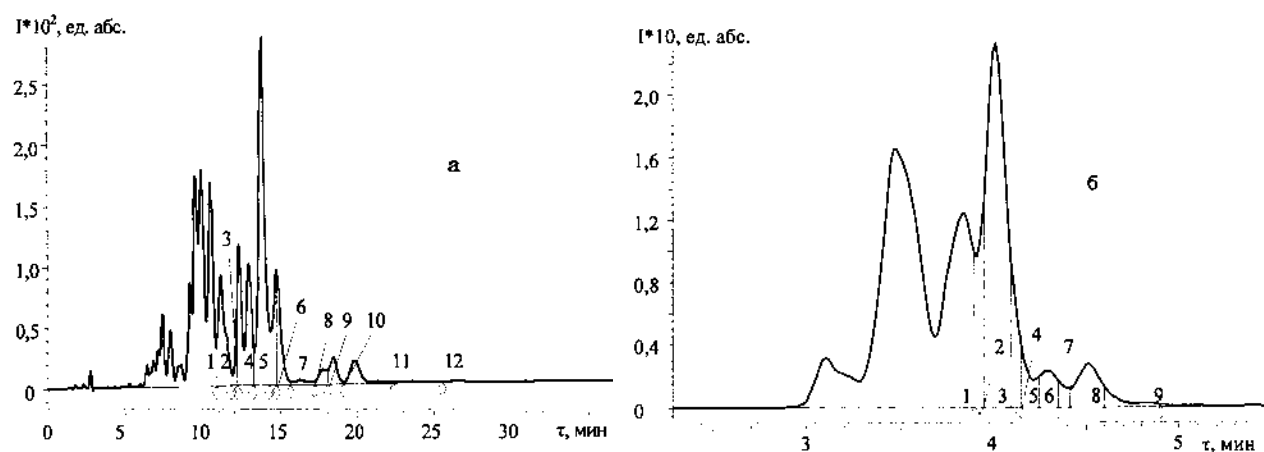


Рис. 4. На хроматограммах смеси Aroclor 1254 отмечены места начала выхода каждого из 12 копланарных ПХБ на колонках с привитыми фазами C_{18} (а) (обозначено цифрами 1–12) и РАН (б) (обозначено цифрами 1–9).

элюента в пробоотборник в обозначенный на хроматограммах момент времени достигается полное попадание данного соединения в собираемую фракцию (рис. 4).

Чтобы оценить степень очистки копланарных ПХБ от смеси Aroclor 1254, для всех пиков на хроматограмме проводили общую базовую линию и интегрировали как один пик, площадь которого принимали за 100 %. В точке, в которой следует начать собирать фракцию определенного копланарного ПХБ (или группы ПХБ), хроматограмму расщепляли на две части. Площадь половины хроматограммы, находящаяся слева, служит количественной мерой части смеси Aroclor 1254, от которой удалось очистить пробу, та, что находится справа — эквивалентна тому количеству ПХБ, которое попадет в пробу вместе с копланарными ПХБ. Допустив, что все изомеры ПХБ одинаково поглощают свет при $\lambda=250$ нм, получаем степень очистки целевых соединений нормализацией площадей двух частей хроматограммы. При препаративном выделении фракции копланарных ПХБ можно отделить группу соединений, состоящую из разного числа изомеров. Чем меньшее число изомеров выделяют, тем меньше в нее попадает мешающих определению копланарных ПХБ неkopланарных изомеров. Степени очистки копланарных ПХБ при выделении на колонках C_{18} и РАН представлены в табл. 3.

Выделение одного изомера из смеси

ПХБ методом ВЭЖХ можно легко выполнить, собрав узкую фракцию элюата, в которую он попадает на колонке C_{18} . Дополнительная очистка на колонке с другой привитой функциональной групп-

Т а б л и ц а 3

Степень очистки копланарных ПХБ от смеси Aroclor 1254 при препаративном выделении на колонках РАН и C_{18}

Изомер ПХБ	РАН		C_{18}	
	Степень очистки, %	Количество изомеров*	Степень очистки, %	Количество изомеров*
3,4,4',5-Тетрахлор	94.8	7	50.4	10
3,3',4,4'-Тетрахлор	88.0	10	41.4	12
2',3,4,4',5-Пентахлор	90.9	9	87.5	7
2,3,4,4',5-Пентахлор	92.9	9	83.2	8
2,3',4,4',5-Пентахлор	63.6	11	62.0	9
2,3,3',4,4'-Пентахлор	58.9	12	48.8	11
3,3',4,4',5-Пентахлор	98.9	3	92.8	6
2,3',4,4',5,5'-Гексахлор	95.4	6	96.6	3
2,3,3',4,4',5'-Гексахлор	95.4	6	93.4	5
3,3',4,4',5,5'-Гексахлор	100.0	1	99.2	2
2,3,3',4,4',5-Гексахлор	95.4	6	94.5	4
2,3,3',4,4',5,5'-Гептахлор	99.9	2	99.6	1

* Во фракцию копланарных ПХБ, вместе с выбранным изомером, можно собрать все остальные копланарные изомеры, степень очистки которых равна или больше степени очистки выбранного изомера. Например, если на колонке РАН выделять 3, 3', 4,4',5-пентахлорбифенил, во фракцию можно собрать еще 2,3,3', 4,4',5,5'-гептахлор- и 3,3',4,4',5,5'-гексахлорбифенилы, причем степень очистки фракции будет равна 98.9 %. Открываемость изомеров во фракциях — 100 %.

пой (например, РАН) в большинстве случаев позволит существенно повысить чистоту нужного изомера, так как в механизм удерживания ПХБ включены другие факторы (например, π - π -взаимодействия и стерические затруднения), в результате чего профили хроматограмм сильно отличаются друг от друга. В случае выделения копланарных ПХБ для определения методом ГХ/МС задача усложняется тем, что нужно выделить сразу несколько ПХБ, желательно в одну фракцию. Среди целевых соединений есть гомологи с количеством атомов хлора в молекуле 4—7. Как показано ранее, степень хлорирования ПХБ сильно влияет на их удерживание на колонках с привитыми группами C_{18} и РАН. Разница между целевыми и балластными соединениями состоит в геометрическом строении молекулы и именно это положено в основу их разделения: неподвижная фаза распознает плоские молекулы и взаимодействует с ними сильнее, чем с остальными. Вследствие этого копланарные тетрахлоризомеры удерживаются дольше, чем некопланарные тетрахлор-, пентахлор- и некоторые гексахлор- и гептахлорбифенилы. Такого разделения достаточно для их надежного определения методом ГХ/МС. Но для определения копланарных пентахлорбифенилов присутствие гексахлорбифенилов нежелательно, так как они могут помешать определению первых методом ГХ/МС. Во избежание этого, фракцию копланарных ПХБ можно разбить на две части и анализировать каждую из них отдельно, чтобы устранить подобные помехи. Исходя из задачи, имеющегося оборудования и с учетом изомерно-специфического состава реальных проб, можно выбрать, сколько и какие копланарные изомеры определять. Самыми токсичными для человека и млекопитающих являются 3,3',4,4',5-пентахлор- и 3,3',4,4',5,5'-гексахлорбифенилы (индексы эквивалентной токсичности — 0.1 и 0.01 соответственно), для птиц — 3,4,4',5-тетрахлор-, 3,3',4,4'-тетрахлор- и 3,3',4,4',5-пентахлорбифенилы (индексы эквивалентной токсичности — 0.1, 0.05 и 0.1 соответственно) [7]. На колонке РАН можно выделить 10 из 12 копланарных ПХБ (включая все не орто-замещенные изомеры) со степенью очистки от смеси Aroclor 1254 — 88 %. Такая степень очистки позволяет надежно идентифицировать методом ГХ/МС все 10 соединений в образцах мышечной ткани рыб из Днепра. Если изомерно-специфический состав реальных проб такой, что в смеси присутствуют мешающие определению изомеры, фракцию копланарных ПХБ можно разбить на две части и каждую анализировать методом ГХ/МС отдель-

но. Например, в первую половину можно собрать 3,4,4',5-тетрахлор-, 3,3',4,4'-тетрахлор-, 2',3,4,4',5-пентахлор- и 2,3,4,4',5-пентахлорбифенил (эта фракция не содержит некопланарных тетрахлор- и пентахлорбифенилов, которые мешают определению), а во вторую — все изомеры, которые выходят после них. В этом случае степень очистки от Aroclor 1254 первой фракции (4 копланарных ПХБ) составит $100 - (95.4 - 88.0) = 92.6$, второй (6 копланарных ПХБ) — 95.4 % (см. табл. 3). Если нет возможности выделить копланарные ПХБ на колонке РАН, то это можно сделать на C_{18} (для лучшего разделения соединений в этом случае целесообразно использовать в качестве подвижной фазы смесь метанол:вода (9:1) либо градиентный режим), ограничившись при этом выделением самых токсичных изомеров, например, 3,3',4,4',5-пентахлор- и 3,3',4,4',5,5'-гексахлорбифенила. Один цикл выделения длится около 30 мин. Степень очистки целевых соединений от смеси Aroclor 1254 составит около 99 %.

Концентраты ПХБ, препаративно выделенные из биоты на колонке C_{18} очищены от основной массы балластных соединений, таких, как жирные кислоты, углеводороды, стероиды и продукты их деградации, но могут содержать другие нежелательные вещества, например, хлорированные углеводороды в небольших концентрациях. При выделении фракции копланарных ПХБ пробы одновременно освобождаются от большей части оставшихся балластных соединений.

Учитывая характер проб (маленькие количества ПХБ в пробе, высокая устойчивость целевых соединений к физико-химическим воздействиям, поглощение света в УФ-диапазоне, близость физико-химических свойств целевых и балластных соединений), в качестве инструмента для пробоподготовки мы выбрали ВЭЖХ в аналитическом масштабе. Это дало возможность разработать методику выделения микроколичеств копланарных ПХБ с целым рядом преимуществ, которыми обладают современные высокоэффективные методы разделения перед выделением на колонках низкого давления. Разработана методика быстрого (1 хроматограмма занимает 6 мин) выделения копланарных ПХБ из смеси ПХБ на обращенно-фазной колонке с привитыми ПАУ. Одновременно с выделением фракции копланарных ПХБ происходит очистка пробы от оставшихся после минерализации и предварительной хроматографической очистки на C_{18} балластных веществ. Подобрана оптимальная подвижная фаза для выделения — метанол (либо метанол с добавлением небольшого

количества воды или неполярного органического модификатора, например, метилхлорида) пропускает УФ-свет, подходит по полярности, объем фракции копланарных ПХБ составляет 1 см³/цикл и легко упаривается). Метод не требует больших затрат органических растворителей (на 1 цикл используется 5 см³ метанола), простой в исполнении — можно детектировать элюирование соединений в режиме online и легко оптимизировать условия выделения, установить процент попадания каждого целевого соединения по хроматограммам УФ-детектора (не надо анализировать каждую фракцию методом ГХ/МС). Использование современного оборудования позволяет полностью автоматизировать этот этап подготовки проб. Данный метод имеет высокую производительность — возможность подготовить к анализу методом ГХ/МС пробу копланарных ПХБ за 20–25 мин.

РЕЗЮМЕ. Розроблено експресну методику препаративного виділення копланарних поліхлорованих біфенілів із сумішей Aroclor методом мікропрепаратив-

ної ВЕРХ в обернено-фазовому варіанті для подальшого визначення методом газової хроматографії/мас-спектрометрії.

SUMMARY. A rapid micropreparative HPLC method for isolation of coplanar polychlorinated biphenyls from Aroclor mixtures in reverse-phase mode was developed for further determination by means of gas chromatography/mass-spectrometry.

1. Скринник М.М., Милукин М.В. // Укр. хим. журн. -2007. -73, № 10. -С. 105—109.
2. Бидлингмейер Б. Препаративная жидкостная хроматография. -М.: Мир, 1990.
3. Millennium Software User's Guide: Vol. 2. -USA: Waters Corporation, 1994.
4. Haglund P., Asplund L., Jarnberg U., Jansson B. // J. Chromatogr. -1990. -507. -С. 389—398.
5. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. -М.: Физматлит, 2003.
6. Шатц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. -Рига: Знание, 1988.
7. Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A.T.C. // Environmental Health Perspectives. -1998. -106, № 12. -P. 775—792.

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

Поступила 22.06.2006

УДК 546.1:535.379

О.В. Зуй

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРА, БРОМА И ИОДА В СИСТЕМЕ ВОДА—ВОЗДУХ

Изучены коэффициенты распределения галогенов (хлор, бром, йод) между фазами вода—воздух. Использован метод динамической газовой экстракции воздухом растворенных в воде галогенов. Метод детектирования газообразных веществ в потоке — хемилюминесцентный, коэффициенты распределения $K_{LG}=C_L/C_G$ соответственно равны 377.3, 70.4, 37.0 при температуре $(21 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ при описанной в статье геометрии установки для газовой экстракции.

Важной характеристикой летучих и ограниченно-летучих веществ являются коэффициенты распределения их в системе вода—газовая фаза, в частности, воздух. Эти величины необходимо учитывать в газохроматографических исследованиях [1], в процессах реакционной газовой экстракции [2—7], при изучении обеззараживания и очистки воды (водоподготовка), в ряде производственных процессов. В газовой хроматографии часто опреде-

ляют коэффициенты распределения ряда органических веществ в системе вода—воздух [1]. При этом применяют различные детекторы — электрохимические, детекторы электронного захвата и др. Однако коэффициенты распределения многих веществ трудно найти в справочной литературе. В частности, коэффициенты распределения галогенов (Cl_2 , Br_2 , I_2) между фазами вода—воздух не табулированы.

© О.В. Зуй, 2007

Для того чтобы восполнить этот пробел мы определяли коэффициенты распределения названных галогенов в системе вода—воздух. При получении кривой газовой экстракции использован хемилюминесцентный метод.

Известно, что галогены мгновенно реагируют с водным щелочным раствором люминола с выделением света [5, 6]. По максимальной интенсивности хемилюминесценции или по сумме выделенного света судят о количестве реагирующего вещества. Нами определены коэффициенты распределения Cl_2 , Br_2 , I_2 между фазами вода—воздух хемилюминесцентным методом, при использовании реакции свечения люминола.

В работе применена простая установка, представленная на рис. 1 и использованная ранее для изучения реакционной динамической газовой экстракции [2]. В стеклянный сосуд с барботером и га-

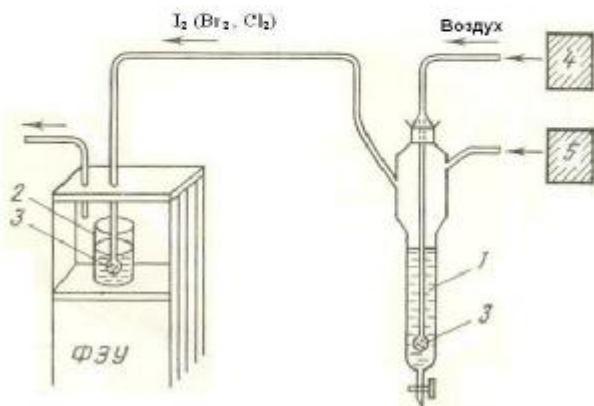


Рис. 1. Схема установки для газовой экстракции с хемилюминесцентным детектированием: 1 — реакционный сосуд с газоотводной трубкой; 2 — кювета с раствором люминола; 3 — барботеры; 4 — микрокомпрессор для подачи газа-носителя; 5 — автоматический дозатор для подачи жидкой пробы; ФЭУ — фотоумножитель.

зоотводной трубкой (1) помещали свежеприготовленный водный раствор иода (брома, хлора) и пропускали очищенный воздух, который поступал далее в кювету ХЛ-фотометра, содержащую $2 \cdot 10^{-3}$ М раствор люминола в 0.1 М КОН. Кювета находилась в кюветном отделении ХЛ-фотометра. Объем детектирующего раствора 2.5 мл. Через раствор, находящийся в реакционном сосуде (1), пропускали очищенный воздух, который, увлекаемая галоген, далее поступал в кювету ХЛ-фотометра (2), в раствор люминола, где происходила реакция детектирования. Скорость потока воздуха поддерживалась постоянной игольчатым клапаном и измерялась ротаметром. Объем пробиркообразного реакционного сосуда, содержащего

пробу и барботер, составлял 50 мл, объем пробы, подлежащей газовой экстракции, — 7 мл, диаметр пор в барботере — 0.15 мм. Концентрацию галогена в потоке воздуха устанавливали по максимальной интенсивности хемилюминесценции.

В основу метода определения коэффициентов распределения галогенов положена методика, предложенная для коэффициентов распределения растворенных органических веществ [1, 8].

Коэффициент распределения летучего вещества между жидкой и газовой фазами — это отношение концентрации этого вещества в жидкой фазе к его концентрации в газовой фазе:

$$K_{LG} = \frac{C_i(L)}{C_i(G)}, \quad (1)$$

где $C_i(L)$ — концентрация летучего вещества в жидкой фазе в условиях равновесия; $C_i(G)$ — концентрация летучего вещества в газовой фазе в условиях равновесия.

В условиях динамической газовой экстракции согласно номенклатуре IUPAC коэффициент распределения — это отношение аналитической концентрации компонента в неподвижной фазе к его аналитической концентрации в подвижной фазе [9]. Под аналитической концентрацией подразумевают общую концентрацию независимо от возможности существования компонента в ассоциированной или диссоциированной форме.

Используя процесс динамической газовой экстракции и ХЛ детектирования в потоке, мы изучили кинетику процесса динамической газовой экстракции растворенных галогенов — Cl_2 , Br_2 , I_2 из воды, получили инструментальную запись кинетической кривой газовой экстракции и ее разделение на “полуизвлечения”. Время полуизвлечения можно применять для расчета коэффициента распределения [8].

В работе использовали водные растворы галогенов: хлорную воду, исходный раствор $5.6 \cdot 10^{-3}$ М, бромную воду, исходный раствор $8 \cdot 10^{-4}$ М и раствор иода в дистиллированной воде, исходный раствор $3.4 \cdot 10^{-4}$ М. Концентрацию исходных растворов определяли иодометрически в день использования. Исходные растворы перед применением разбавляли дистиллированной водой. Аэрируемый воздух очищали активированным углем, далее — 0.13 М раствором бихромата калия в 9 М серной кислоте и затем 4 %-м раствором NaOH. Указанные реагенты находились в трех последовательно расположенных промывных склянках.

Интенсивность хемилюминесценции измеряли на ХЛ-фотометре [11]. Опыты проводили при

температуре $21 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

Метод динамической газовой экстракции позволяет распространить методы жидкостной экстракции на экстракцию газом. Процесс экстракции газом, или аэрация, может происходить двумя способами — в статических условиях, в замкнутой системе или в динамических условиях, в открытой системе. Нами использован динамический процесс. Он реализуется пропусканием газ-носителя через пробу воды в реакционной пробирке через стеклянный барботер (рис. 1). По сравнению со статическими условиями наблюдается улучшенная эффективность благодаря увеличению размеров и постоянному обновлению границы раздела фаз, через которую происходит массоперенос растворенного компонента из жидкой фазы в газовую.

Скорость газовой экстракции — это скорость уменьшения концентрации компонента i во времени при барботировании газа, что выражается уравнением:

$$\frac{d\omega_i}{d\tau} = -\omega_i \frac{v_{GS}}{V_G + K_{LG} \cdot V_L}, \quad (2)$$

где ω_i — масса компонента i в миллиграммах в данный момент; τ — время газовой экстракции в мин; v_{GS} — скорость вводимого газа в мл/мин; V_G — объем пропущенной газовой фазы в мл; V_L — объем жидкой фазы в мл; K_{LG} — коэффициент распределения, то есть отношение концентрации летучего компонента в жидкой фазе к концентрации этого компонента в газовой фазе в равновесной системе (C_{iL}/C_{iG}).

Решение для граничных условий равно нулю: $\frac{d\omega_i}{d\tau} = 0$. Если учесть, что в граничных условиях $\omega_i = \omega_0$, то выражение (2) можно представить в виде:

$$\frac{\omega_i}{\omega_0} = \exp\left(\frac{-v_{GS}\tau}{V_G + K_{LG} \cdot V_L}\right). \quad (3)$$

Время полуизвлечения для газовой экстракции — ht . Это время, в течение которого $1/2$ растворенного вещества экстрагируется в условиях постоянного процесса. Преобразуя уравнение (3), получаем выражение, полезное для расчета времени полуизвлечения для газовой экстракции [10]:

$$ht = \ln 2 \frac{V_G + K_{LG} \cdot V_L}{v_{GS}}. \quad (4)$$

Это уравнение является важным для практического использования, поскольку оно включает параметры, значения которых легко эксперимен-

тально определить. Исключение составляет коэффициент распределения K_{LG} , значения которого лишь изредка можно встретить в литературе. Значения времени полуизвлечения газовой экстракции в литературе не приводятся.

Кинетическая кривая газовой экстракции — это кривая, описывающая процесс газовой экстракции во времени с постоянным изменением концентрации растворенного вещества в растворе [1].

На рис. 2 представлена теоретическая кривая газовой экстракции в соответствии с определением времени полуизвлечения для газовой экстракции. Она отражает зависимость процентного содержания растворенного вещества от количества промежутков времени, которые представляют собой периоды полуизвлечения этого вещества. Эта кривая отражает уменьшение концентрации растворенного вещества в открытой системе, через которую пропускается газ.

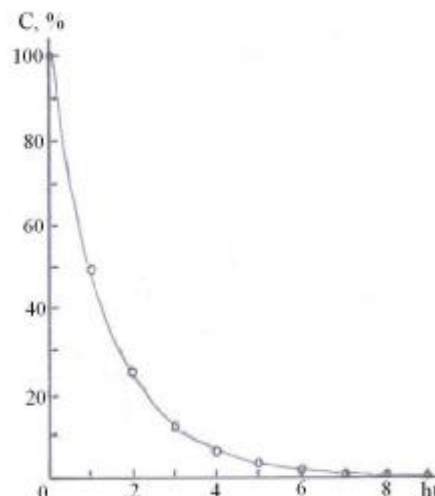


Рис. 2. Ход кривой газовой экстракции, иллюстрирующий физический смысл времени полуизвлечения ht : зависимость остаточной концентрации летучего вещества в процентах от количества полуизвлечений.

Реальная, экспериментально полученная кривая газовой экстракции постоянно записывается самописцем. Пробирка, содержащая пробу, соединена отводной трубкой с кюветой, заполненной ХЛ-индикатором (раствором люминола). Кювета находится над фотокатодом ХЛ-фотометра. Поток газа-носителя, который содержит экстрагированное летучее вещество, транспортирует его из пробы в ХЛ-детектор, который постоянно регистрирует уменьшение содержания летучего компонента. Свечение галогенов с люминолом является вспышкообразным, вспышка завершается за нес-

колько секунд [4], и ХЛ-детектор мгновенно реагирует на изменение концентрации свободного галогена в потоке газа-носителя. В связи с этим кривая, записанная самописцем, отображает газовую экстракцию галогена из раствора во времени.

Общий вид реальных кинетических кривых газовой экстракции галогенов представлен на рис. 3. Отложенная на оси ординат величина R — это сигнал детектора, который пропорционален остаточному количеству растворенного летучего вещества в процентах в каждый момент времени. Эту реальную кинетическую кривую можно разделить на отдельные промежутки полуизвлечения для газовой экстракции. Когда наклон реальной экстракционной кривой (рис. 3, *а*, кривая 1) в начальном масштабе постепенно уменьшается и точное определение значений следующих времен полуизвлечения становится проблематичным, масштаб можно расширить в конце каждого времени полуизвлечения, повысив сигнал детектора до начального значения интенсивности хемилюминесценции. Для этого необходимо лишь удвоить чувствительность детектора в тот момент, когда начальный сигнал уменьшился наполовину. Экстракционная кривая, разделенная на участки, каждый из которых представляет собой следующее полуизвлечение, приведена на рис. 3 *а–в*, кривые 2. Промежутки времени полуизвлечений, которые получают из разделенной экстракционной кривой, позволяют рассчитать коэффициент

распределения K_{LG} после соответствующего преобразования уравнения (4) в уравнение (5):

$$K_{LG} = ht \frac{v_{GS}}{\ln 2 \cdot V_L} - \frac{V_G}{V_L}. \quad (5)$$

При постоянных температуре, составе раствора, скорости потока газа-носителя, постоянной геометрии микрореактора для газовой экстракции найдено, что скорость экстрагирования летучего растворенного вещества является постоянной в течение первых пяти промежутков времени полуизвлечения в приведенных выше условиях. Размеры пор барботера влияют на физико-механические явления процесса газовой экстракции, в основном, это следствие влияния размера пузырьков и эффектов, которые этим обусловлены. В случае мелких пор образуются пузырьки меньшего размера с большей площадью поверхности, что соответствует увеличению поверхности раздела фаз для массопереноса из жидкой фазы в газообразную. Меньшие пузырьки поднимаются медленнее и увеличивают время экстракции. При сравнении пористого стекла разных типов установлено, что более эффективными являются барботеры, в которых используется стекло с большей пористостью (большим количеством пор на единицу площади повер-

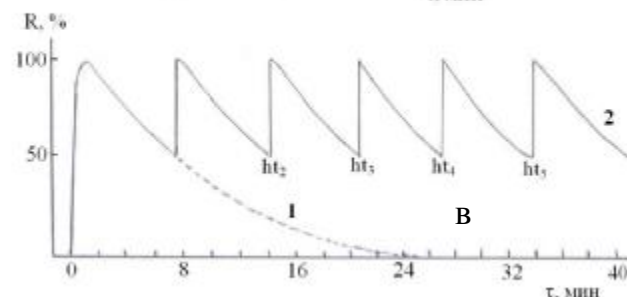
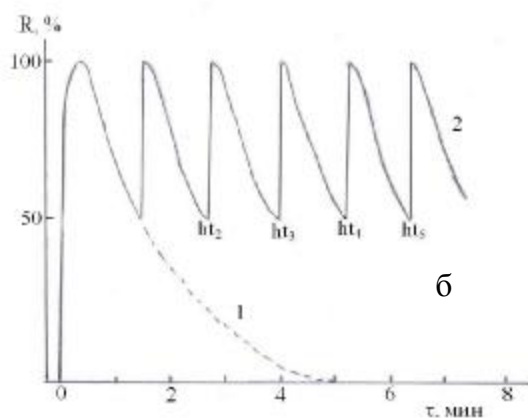
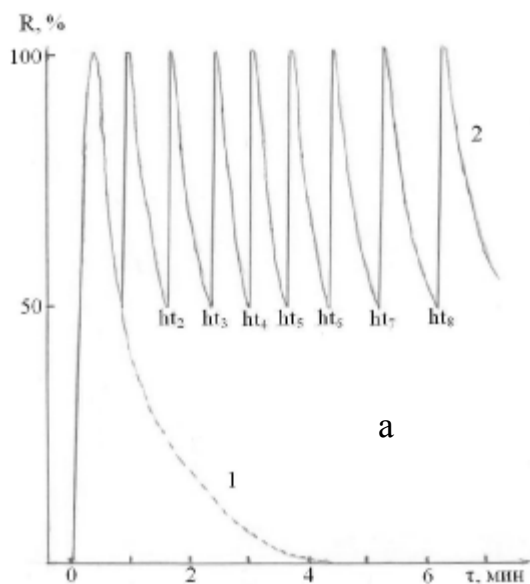


Рис. 3. Экспериментально полученные кривые газовой экстракции иода (*а*), брома (*б*), хлора (*в*): 1 — общий вид; 2 — те же кривые, разделенные на участки полуизвлечений от ht_1 до ht_8 (*а*), от ht_1 до ht_5 (*б, в*). Концентрация в реакционном сосуде до начала барботирования иода — $6.7 \cdot 10^{-7}$, брома — $1.0 \cdot 10^{-7}$, хлора — $5.6 \cdot 10^{-7}$ М.

хности). В связи с этим рекомендуется минимальный диаметр пор.

В качестве газов-носителей опробованы газы: азот ос.ч., аргон высокой чистоты, гелий ос.ч., очищенный воздух. Результаты показали, что среди испытанных газов тип газа-носителя не имеет значения.

Использование системы газовой экстракции с хемилюминесцентным детектированием для расчета коэффициентов распределения включает: инструментальное нанесение кинетических кривых газовой экстракции и расчет времени полуизвлечения растворенных летучих веществ; постоянную запись кинетики экстракции с высокой чувствительностью; возможность количественной оценки любой части экстракционной кривой в ходе газовой экстракции; расчет относительной скорости газовой экстракции до определенной стадии экстракции, выраженной как процент извлечения (например, 97 % за 5 времен полуизвлечения) без предварительной подготовки калибровочной кривой; расчет коэффициента распределения из усредненного времени полуизвлечения.

Для максимальной эффективности процесса газовой экстракции целесообразно использовать пористое стекло с более высокой гомогенной плотностью пор, которое дает более мелкие пузырьки приблизительно одинакового размера, и проводить барботирование через пробирки с пробками с большим отношением высоты пробирки к ее ширине. Это обеспечивает более длительный путь прохождения пузырьков.

Проведена газовая экстракция галогенов (Cl_2 , Br_2 , I_2) из их свежеприготовленных водных растворов. Из экспериментально полученных кривых газовой экстракции, разделенных на полуизвлечения, найдены времена полуизвлечения для названных галогенов. Они приведены в таблице.

Времена полуизвлечения галогенов, найденные из кривых газовой экстракции хлора, брома и иода согласно данным рис. 3

№ п/п	Время полуизвлечения, мин		
	Иод	Бром	Хлор
ht_1	0.42	1.08	6.45
ht_2	0.75	1.21	6.77
ht_3	0.71	1.25	6.13
ht_4	0.58	1.21	5.81
ht_5	0.63	1.17	6.44
ht_{cp}	0.62	1.18	6.32

Из усредненных значений времен полуизвлечения рассчитаны коэффициенты распределения галогенов в системе вода—воздух.

I. Для иода:

$$V_G = v_{GS} \cdot \tau = 930 \text{ мл/мин} \cdot 0.62 = 576.6 \text{ мл.}$$

По уравнению (5) находим:

$$K_{LG(I_2)} = 0.62 \frac{930}{\ln 2 \cdot 7} - \frac{576.6}{7} = 37.0.$$

II. Для брома:

$$V_G = v_{GS} \cdot \tau = 930 \text{ мл/мин} \cdot 1.18 = 1097.4 \text{ мл.}$$

По уравнению (5) находим:

$$K_{LG(Br_2)} = 1.18 \frac{930}{0.69 \cdot 7} - \frac{1097.4}{7} = 227.2 - 156.8 = 70.4.$$

III. Для хлора:

$$V_G = v_{GS} \cdot \tau = 930 \text{ мл/мин} \cdot 6.32 = 5877.6 \text{ мл.}$$

По уравнению (5) находим:

$$K_{LG(Cl_2)} = 6.32 \frac{930}{0.69 \cdot 7} - \frac{5877.6}{7} = 1216.9 - 839.6 = 377.3.$$

Сравнение значений вычисленных коэффициентов распределения галогенов между водой и воздухом свидетельствует о том, что хлор наименее подвержен аэрации, бром легче поддается аэрации, чем хлор, лучше других галогенов поддается газовой экстракции иод. Последний характеризуется наиболее низким коэффициентом распределения между фазами вода—воздух. Этот вывод коррелирует с закономерностью изменения растворимости галогенов в воде (растворимость в воде в ряду хлор—бром—иод уменьшается слева направо). Такая же закономерность изменения констант гидролиза галогенов в воде с образованием гипогалогенитов и галогенидов (константа гидролиза иода меньше, чем других изученных галогенов). Таким образом, газовая экстракция иода наиболее эффективна.

РЕЗЮМЕ. Досліджено коефіцієнти розподілу галогенів (хлор, бром, йод) між фазами вода—повітря. Використано метод динамічної газової екстракції повітрям розчинених у воді галогенів. Метод детектування газоподібних речовин у потоці — хемилюмінесцентний, коефіцієнти розподілу $K_{LG} = C_L/C_G$ відповідно дорівнюють 377.3, 70.4, 37.0 при $(21 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ при зазначеній у статті геометрії пристрою для газової екстракції.

SUMMARY. Distribution coefficients for halogens (chlorine, bromine, iodine) between phases water—air have been examined. Process of dynamic gas extraction by air of halogens dissolved in water was used. Method of detection of gaseous substances in the stream — chemiluminescence, distribution coefficients $K_{LG} = C_L/C_G$ are 377.3, 70.4, 37.0 respectively at $(21 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ using geometry of installation for gas extraction described in the paper.

1. Витенберг А.Г., Иоффе Б.В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе. -Л.: Химия, 1982.
2. Pilipenko A.T., Zui O.V., Terletskaia A.V. // Fresenius' Z. Anal. Chem. -1989. -335, № 1. -Р. 45—48.
3. Zui O.V., Terletskaia A.V. // Ibid. -1995. -351, № 2-3. -Р. 212—215.
4. Zui O.V. // Ibid. -1995. -351, № 2-3. -Р. 209—211.
5. Seitz W.R., Hercules D.M. // J. Amer. Chem. Soc. -1974. -96, № 13. -Р. 4094—4098.
6. Marino D.F., Ingle J.D. // Anal. Chem. -1981. -53, № 3. -Р. 455—458.
7. Зуй О.В., Гончарук В.В. // Укр. хим. журн. -2005. -71, № 1. -С. 61—67.
8. Zelinka L. // Fresenius' Z. Anal. Chem. -1987. -327. -Р. 769—773.
9. Пецев Н., Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии / Пер. с болг. -М.: Мир, 1987.
10. McAuliffe C. // Chem. Technol. -1971. -1. -Р. 46—51.
11. Калиниченко И.Е., Игольников В.Е. // Укр. хим. журн. -1973. -39, № 6. -С. 614—616.

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

Поступила 13.10.2006

УДК 547.869

О.І. Майборода, В.М. Брицун

НОВИЙ МЕТОД ЦИКЛІЗАЦІЇ N-(3-АРИЛ-2-ПРОПЕНОЇЛ)-N-R¹-N'-R²-ТІОСЕЧОВИН В 2-(R²-ІМІНО)-3-R¹-6-АРИЛ-2,3,5,6-ТЕТРАГІДРО-4H-1,3-ТІАЗИН-4-ОНИ

Встановлено, що N-(3-арил-2-пропеноїл)-N-R¹-N'-R²-тіосечовини при нагріванні в ацетоні, насиченому хлороводнем, циклізуються в гідрохлориди 2-(R²-іміно)-3-R¹-2,3,5,6-тетрагідро-4H-1,3-тіазин-4-онів. Запропоновано ймовірну схему механізму цієї реакції.

Відомо, що похідним 2,3,5,6-тетрагідро-4H-1,3-тіазин-4-ону притаманна висока пестицидна активність [1—5]. Одним із найдоступніших і найзручніших способів синтезу сполук цього класу є внутрішньомолекулярна циклізація N-(3-R¹-2-пропеноїл)-N'-R²-тіосечовин (R¹=R²= H, Alk, Ar) [1, 6—13]. Але легкість циклізації цих N-ацилтіосечовин суттєво залежить від їх будови: якщо ацилтіосечовина — похідна слабоосновного вторинного аміну (дифеніламіну), то реакція відбувається при короткочасному нагріванні (1 год в киплячому бензолі) [6]. У випадку похідних високоосновних амінів (аміаку, N-метиланіліну, диметиламіну) для її перебігання потрібне тривале нагрівання в киплячому толуолі [7] або витримування в присутності каталізаторів — ефірату трьохфтористого бору [8] чи гідриду літію (етилату натрію) в диметилформаміді (безводному етанолі) [9—11].

Слід зазначити, що циклізація N-(3-арил-2-пропеноїл)-N-R¹-N'-R²-тіосечовин ніким не досліджувалась, незважаючи на те, що використання таких субстратів, на відміну від N-(3-R¹-2-пропеноїл)-N'-R²-тіосечовин, дає можливість синтезувати 1,3-тіазин-4-они з арильними (алкільними) замісниками в положенні 3 тіазинового кільця.

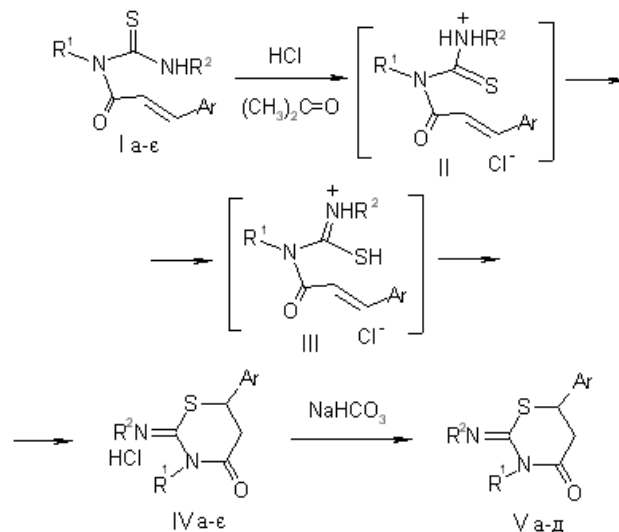
Встановлено, що, на відміну від N-(3-R¹-2-пропеноїл)-N'-R²-тіосечовин [6—9], N-(3-арил-2-пропеноїл)-N-R¹-N'-R²-тіосечовини (I а–є) не циклізуються ні при кип'ятінні їх толуольного розчину, ні при витримуванні 0.5 год при 160 °С.

Нами розроблено метод циклізації N-(3-арил-2-пропеноїл)-N-R¹-N'-R²-тіосечовин (I а–є) в гідрохлориди 2-(R²-іміно)-3-R¹-2,3,5,6-тетрагідро-4H-1,3-тіазин-4-онів (IV а–є), який полягає у нагріванні їх ацето- нового розчину в присутності хлороводню. Продукти реакції при цьому утворюються у вигляді нерозчинних в ацетоні гідрохло-

ридів (IV а–є) з виходом 64—87 %. Вільні основи (V а–д) з гідрохлоридів (IV а–є) можна отримати дією на останні 10 %-м водним розчином гідрокarbonату натрію з виходом 80–90 %.

Використання хлороводню, який є доступною сполукою, в якості циклізуючого реагента має незаперечні переваги перед вживанням з цією метою таких каталізаторів, як ефірат трьохфтористого бору [8] чи етилат натрію в безводному етанолі [12].

Схема проведених нами перетворень:



I а, IV а, V а: R¹=CH₃; I б, в, г, д, IV б, в, г, д, V б, в, г, д: R¹=C₆H₅; I е, є, IV е, є, V е, є: R¹=H; I а, б, д, є, IV а, б, д, є, V а, б, д, є: R²=CH₃; I в, г, є, IV в, г, є, V в, г: R²=H; I а, б, є, є, IV а, б, є, є, V а, б, є, є: Ar=C₆H₅; I в, IV в, V в: Ar=4-FC₆H₄; I г, IV г, V г: Ar=4-CH₃OC₆H₄; I д, IV д, V д: Ar=2-тієніл.

Будова 2-(R²-іміно)-3-R¹-2,3,5,6-тетрагідро-4H-1,3-тіазин-4-онів (V а–д) та гідрохлоридів (IV

а-є) доведена за допомогою ІЧ-, ЯМР ^1H -, ЯМР ^{13}C -спектроскопії, а склад підтверджено елементним аналізом.

В спектрах ЯМР ^1H 1,3-тіазин-4-онів IV а-є і V а-д проявляються мультиплетні сигнали системи АВХ групи $\text{CH}_2\text{-CH}$ (відповідно 3.12—3.46, 3.42—3.82 і 4.51—5.74 м.д.). В ІЧ-спектрах усіх синтезованих сполук характеристичними є смуги поглинання груп C=N і C=O (відповідно 1600—1640 і 1685—1720 cm^{-1}). В спектрі ЯМР ^{13}C сполуки V б хімічний зсув сигналу вуглецю C^6 (41.2 м.д) свідчить про зв'язок $\text{C}^6\text{-S}$, підтверджуючи тим самим структуру 1,3-тіазин-4-онів V а-д.

Імовірно, ця реакція перебігає як протонування N-атома тіоамідного фрагменту тіосечовин (I а-є) з утворенням інтермедіату (II). Останній, очевидно, ізомеризується в проміжний продукт (III), в якому відбувається атака меркаптогрупи по активованому подвійному зв'язку, продуктом якої є гідрохлориди (IV а-є).

Запропонований нами метод дозволяє отримувати 2-(R^2 -іміно)-3- R^1 -6-арил-2,3,5,6-тетрагідро-4Н-1,3-тіазин-4-они з різними замісниками в положеннях 2,3,6 тіазинового кільця.

Розроблений нами спосіб синтезу 2-(R^2 -іміно)-3- R^1 -6-Ар-2,3,5,6-тетрагідро-4Н-1,3-тіазин-4-онів є економічно доцільнішим і технологічно простішим, ніж методи [8—13], і може знайти використання як препаративний метод в галузі тонкого органічного синтезу.

Сpektри ЯМР ^1H і ^{13}C записані на приладі Varian-300 (робоча частота, відповідно, 300 і 75 МГц). ІЧ-спектри зареєстровані на приладі UR-20 в таблетках KBr.

N-(3-Арил-2-пропеноїл)-N- R^1 -N'- R^2 -тіосечовини (I а-є) синтезували реакцією N- R^1 -N'- R^2 -тіосечовини з 3-арил-2-пропеноїлхлоридами в сухому піридині по методикам [14, 15].

Циклізація N-(3-арил-2-пропеноїл)тіосечовин (I а-є) в гідрохлориди 2-(R^2 -іміно)-3- R^1 -6-арил-2,3,5,6-тетрагідро-4Н-1,3-тіазин-4-онів (IV а-є). Через розчин 0.005 моль N-ацилтіосечовини (I а-є) в 10 мл сухого ацетону при 50 °С впродовж 10—20 хв пропускали сухий хлороводень. Реакційну масу охолоджували і відфільтровували гідрохлорид IV а-є.

Гідрохлорид 3-метил-2-метиліміно-6-феніл-2,3,5,6-тетрагідро-4Н-1,3-тіазин-4-ону (IV а). Вихід 0.976 г (72 %), т.пл. 163—165 °С. ІЧ-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 1330, 1365, 1420, 1465, 1580, 1640, 1750, 2950—3070, 3400. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J, Гц): 3.12 с (3H, 2- NCH_3), 3.28 м (1H, H^5), 3.42 с (3H, 3- NCH_3), 3.56 м (1H, H^5), 5.21 м (1H,

H^6), 7.44 м (5H, C_6H_5), 11.13 уш.с (1H, N-HCl).

Знайдено, %: C 53.02; H 5.82; N 10.07. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{OS}$. Обчислено, %: C 53.23; H 5.58; N 10.35.

Гідрохлорид 2-метиліміно-3,6-дифеніл-2,3,5,6-тетрагідро-4Н-1,3-тіазин-4-ону (IV б). Вихід 1.249 г (75 %), т.пл. 160—162 °С. ІЧ-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 1360, 1380, 1460, 1490, 1590, 1640, 1740, 2900—3300. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J, Гц): 3.01 с (3H, 2- NCH_3), 3.37 м (1H, H^5), 3.76 м (1H, H^5), 5.52 м (1H, H^6), 7.35 м (3H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.55 м (7H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 11.17 уш.с (1H, N-HCl).

Знайдено, %: C 61.08; H 5.42; N 8.13. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{OS}$. Обчислено, %: C 61.35; H 5.15; N 8.42.

Гідрохлорид 2-іміно-6-(4-фторфеніл)-3-феніл-2,3,5,6-тетрагідро-4Н-1,3-тіазин-4-ону (IV в). Вихід 1.112 г (66 %), т.пл. 175—177 °С. ІЧ-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 1390, 1520, 1600, 1720, 2900—3200, 3400. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J, Гц): 3.39 м (1H, H^5), 3.82 м (1H, H^5), 5.55 м (1H, H^6), 7.31—7.42 м (4H, Ar), 7.58 м (5H, Ar), 11.00 уш.с (2H, N-HCl).

Знайдено, %: C 56.91; H 4.42; N 8.07. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ClFN}_2\text{OS}$. Обчислено, %: C 57.06; H 4.19; N 8.32.

Гідрохлорид 2-іміно-6-(4-метоксифеніл)-3-феніл-2,3,5,6-тетрагідро-4Н-1,3-тіазин-4-ону (IV з). Вихід 1.117 г (64 %), т.пл. 186—188 °С. ІЧ-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 1320, 1390, 1520, 1600, 1720, 2900—3100, 3400. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J, Гц): 3.38 м (1H, H^5), 3.79 с (3H, CH_3O), 3.81 м (1H, H^5), 5.43 м (1H, H^6), 7.02 д (2H, 4- C_6H_4 , J=10.1), 7.43 м (4H, Ar), 7.57 м (3H, Ar), 10.65 уш.с (2H, N-HCl).

Знайдено, %: C 58.74; H 4.76; N 8.08. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$. Обчислено, %: C 58.53; H 4.91; N 8.03.

Гідрохлорид 2-метиліміно-6-(2-тієніл)-3-феніл-2,3,5,6-тетрагідро-4Н-1,3-тіазин-4-ону (IV д). Вихід 1.119 г (66 %), т.пл. 195—197 °С. ІЧ-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 1370, 1420, 1460, 1490, 1580, 1600, 1740, 2900—3100. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 2.99 с (3H, 2- NCH_3), 3.58 м (2H, H^5), 5.74 м (1H, H^6), 7.08 м (1H, $\text{H}_{\text{тет-4}}$), 7.27 м (3H, Ar), 7.49 м (3H, Ar), 7.61 м (1H, Ar), 11.10 уш.с (1H, N-HCl).

Знайдено, %: C 52.93; H 4.40; N 8.01. $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{OS}_2$. Обчислено, %: C 53.17; H 4.46; N 8.27.

Гідрохлорид 2-метиліміно-6-феніл-2,3,5,6-тетрагідро-4Н-1,3-тіазин-4-ону (IV е). Вихід 0.848 г (66 %), т.пл. 182—184 °С. ІЧ-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 1350, 1385, 1460, 1500, 1550, 1640, 1740, 2900—3100. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J, Гц): 3.08 с (3H, NCH_3), 3.35 м (1H, H^5), 3.55 м (1H, H^5), 5.37 м (1H, H^6), 7.46 м (5H, Ph), 11.10 уш.с (2H, $\text{NH}\cdot\text{HCl}$).

Знайдено, %: C 51.68; H 4.83; N 11.20. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{OS}$. Обчислено, %: C 51.46; H 5.10; N 10.91.

Гідрохлорид 2-аміно-6-феніл-5,6-дигідро-4Н-1,

3-тіазин-4-ону (IV є). Вихід 1.053 г (87 %), т.пл. 232—234 °С. ІЧ-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 1310, 1380, 1400, 1430, 1490, 1580, 1640, 1720, 2900—3200. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J , Гц): 3.12 м (1H, H^5), 3.51 м (1H, H^5), 5.32 м (1H, H^6), 7.45 м (5H, C_6H_5), 11.17 уш.с (3H, $\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$).

Знайдено, %: С 49.23; Н 4.82; N 11.39. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{OS}$. Обчислено, %: С 49.48; Н 4.57; N 11.54.

Перетворення гідрохлоридів (IV а-д) в 4H-1,3-тіазин-4-они (V а-д). Суспензію 0.005 моль гідрохлориду IV а-д в 30 мл 10 %-го водного розчину NaHCO_3 перемішували 0.5 год, осад V а-д відфільтровували і сушили.

3-Метил-2-метиліміно-6-феніл-2,3,5,6-тетрагідро-4H-1,3-тіазин-4-он (V а). Вихід 1.03 г (88 %), т.пл. 90—92 °С. ІЧ-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 1345, 1400, 1460, 1490, 1600, 1670, 2900—3000, 3250. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 3.16 с (3H, $=\text{NCH}_3$), 3.21 м (2H, H^5), 3.56 с (3H, 3-NCH_3), 4.51 м (1H, H^6), 7.38 м (5H, C_6H_5).

Знайдено, %: С 61.69; Н 5.83; N 12.19. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}$. Обчислено, %: С 61.51; Н 6.02; N 11.96.

2-Метиліміно-3,6-дифеніл-2,3,5,6-тетрагідро-4H-1,3-тіазин-4-он (V б). Вихід 1.332 г (90 %), т.пл. 190—192 °С. ІЧ-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 1340, 1390, 1400, 1450, 1490, 1605, 1670, 3000, 3100. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 3.07 с (3H, $=\text{NCH}_3$), 3.36 м (2H, H^5), 4.72 м (1H, H^6), 7.17 м (3H, C_6H_5), 7.44 м (7H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 38.2 (NCH_3), 41.2 (C^6), 43.4 (C^5), 127.7, 128.3, 129.1, 129.2, 129.5, 129.6, 137.6, 139.0, 152.0 (C^2), 169.6 (C^4).

Знайдено, %: С 69.16; Н 5.63; N 9.21. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OS}$. Обчислено, %: С 68.89; Н 5.44; N 9.45.

2-Іміно-6-(4-фторфеніл)-3-феніл-2,3,5,6-тетрагідро-4H-1,3-тіазин-4-он (V в). Вихід 1.29 г (86 %), т.пл. 192—194 °С. ІЧ-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 1370, 1425, 1470, 1520, 1580, 1600, 1690, 3080, 3300. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3.17 м (1H, H^5), 3.51 м (1H, H^5), 5.03 м (1H, H^6), 7.14 м (2H, Ar), 7.23 м (2H, Ar), 7.42 м (3H, Ar), 7.54 м (2H, Ar), 9.10 с ($=\text{NH}$).

Знайдено, %: С 64.22; Н 4.43; N 9.18. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{FN}_2\text{OS}$. Обчислено, %: С 63.98; Н 4.36; N 9.33.

2-Іміно-6-(4-метоксифеніл)-3-феніл-2,3,5,6-тетрагідро-4H-1,3-тіазин-4-он (V г). Вихід 1.373 г (88 %), т.пл. 205—207 °С. ІЧ-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 1310, 1370, 1420, 1460, 1490, 1520, 1580, 1600, 1690, 3000, 3300. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J , Гц): 3.12 м (1H, H^5), 3.42 м (1H, H^5), 3.77 с (3H, CH_3O), 4.94 м (1H, H^6), 6.95 д (2H, $4\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=8.4$), 7.15 м (2H, Ar), 7.41 м (5H, Ar), 9.17 с ($=\text{NH}$).

Знайдено, %: С 65.43; Н 4.97; N 9.09. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Обчислено, %: С 65.36; Н 5.16; N 8.97.

2-Метиліміно-6-(2-тіснл)-3-феніл-2,3,5,6-тетрагідро-4H-1,3-тіазин-4-он (V д). Вихід 1.208 г (80 %), т.пл. 153—155 °С. ІЧ-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 1350, 1410, 1460, 1490, 1610, 1685, 2900—3000, 3080. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 3.07 с (3H, $=\text{NCH}_3$), 3.46 м (2H, H^5), 4.96 м (1H, H^6), 7.01 м (1H, Ar), 7.11 м (3H, Ar), 7.33—7.44 м (4H, Ar).

Знайдено, %: С 59.74; Н 4.40; N 9.49. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Обчислено, %: С 59.58; Н 4.67; N 9.26.

РЕЗЮМЕ. Установлено, что N-(3-арил-2-пропеноил)-N-R¹-N'-R²-тиомочевини при нагревании в ацетоне, насыщенном хлороводородом, циклизуются в гидрохлориды 2-(R²-имино)-3-R¹-2,3,5,6-тетрагидро-4H-1,3-тиазин-4-онов. Предложена вероятная схема механизма этой реакции.

SUMMARY. It was established that N-(3-aryl-2-propenoyl)-N-R¹-N'-R²-thioureas are transformed in the hydrochlorides of 2-(R²-imino)-3-R¹-2,3,5,6-tetrahydro-4H-1,3-thiazin-4-ones under heating in the acetone in presence of hydrochlorine. The probable scheme of the reaction mechanism is proposed.

1. Dzurilla M., Kutschy P., Tewati J.P., Ruzinsky M. // Collect. Czech. Chem. Commun. -1998. -**63**, № 1. -P. 94—102; Chem. Abstr. -1998. -**128**. -244002e.
2. Coombs M.E. U.S. 4,839,356 (1989); Chem. Abstr. -1989. -**111**. -214497b.
3. Gilkerson T., Jennens D., Coombs M.E. Eur. Pat. EP 245,901 (1987); Chem. Abstr. -1988. -**108**. -131835x.
4. Kawasaki T., Immaru D., Osaka Y et al. Eur. Pat. 50,003 (1982); Chem. Abstr. -1982. -**97**. -92300b.
5. Dzurilla M., Kutschy P., Koscik D. et al. // Chem. Pap. -1990. -**44**, № 1. -P. 45—50; Chem. Abstr. -1990. -**113**. -115217v.
6. Dzurilla M., Kristian P., Kutschy P. // Collect. Czech. Chem. Commun. -1980. -**45**, № 11. -P. 2958—2964; Chem. Abstr. -1981. -**94**. -175017d.
7. Imrich J., Kristian P. // Collect. Czech. Chem. Commun. -1982. -**47**. -P. 3268—3282; Chem. Abstr. -1983. -**98**. -160657w.
8. Dzurilla M., Kutschy P., Kristian P. // Synthesis. -1985. -**10**. -P. 933, 934.
9. Dzurilla M., Kutschy P., Tewati J.P., Ruzinsky M. // Collect. Czech. Chem. Commun. -1998. -**63**, № 1. -P. 94—98; Chem. Abstr. -1998. -**128**. -244002.
10. Koscik D., Dzurilla M., Kutschy P. // Collect. Czech. Chem. Commun. -1993. -**58**. -P. 893—901; Chem. Abstr. -1993. -**119**. -249897z.
11. Elghandour A.H., Ramiz A.A., Ghozlan S.A., Elmoghayar M.R. // Liebigs Ann. Chem. -1988. -**10**. -P. 983—988.

12. Синееков А.П., Сергеева М.Е. // Журн. орган. химии. -1967. -3. -С. 1468—1471.
13. Dzurilla M., Kutschy P., Imrich J., Koscik D. // Collect. Czech. Chem. Commun. -1991. -56, № 6. -P. 1287—1294; Chem. Abstr. -1991. -115. -92211р.

14. Kristian P., Kutschy P., Dzurilla M. // Collect. Czech. Chem. Commun. -1979. -44, № 4. -P. 1324—1333.
15. Dixon A.E. // J. Chem. Soc. -1895. -67. -P. 1040—1044.

Київський національний університет технологій та дизайну
Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 25.12.2006

УДК 541.128:547.422:547.292:547.233

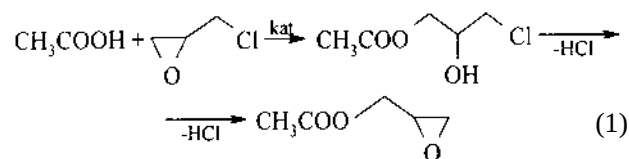
Е.Н. Швед, В.В. Усачев, Е.И. Козорезова

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАСКРЫТИЕ ОКСИРАНОВОГО ЦИКЛА ПРИ АЦИДОЛИЗЕ ЭПИХЛОРИДРИНА УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ АМИНОВ И ТЕТРААЛКИЛАММОНИЙ ГАЛОГЕНИДОВ

Исследовано влияние температуры, природы и концентрации катализатора на скорость раскрытия оксиранового цикла в реакции эпихлоргидрина с уксусной кислотой в присутствии органических оснований. Предложен механизм каталитического раскрытия оксиранового цикла.

Карбоновые кислоты, их гидроксиалкиловые и глицидиловые эфиры используются для получения лекарственных препаратов, лакокрасочных покрытий нового поколения для металлов, кожи и дерева, эпоксидных смол, устойчивых к колебаниям температуры, действию химических реагентов, ультрафиолета [1—3].

Мономеры эпоксидных смол на основе карбоновых кислот получают ацидолизом 1-хлор-2,3-эпоксипропана (эпихлоргидрина — ЭХГ) с последующим дегидрохлорированием хлоргидринового эфира [1, 2, 4]:



В качестве катализаторов основной природы для данной реакции используются ацетаты металлов и аммония [4—6], в ряде случаев аммониевые соли или амины [4, 7]. В случае ацетатов реакцию проводят при достаточно высокой температуре (80—120 °С) [4, 6]. Использование четвертичных аммониевых солей [8] или аминов позволяет снизить температуру изучаемой реакции (1) на 20—30 °С. Известные закономерности по влиянию структуры тетраалкиламмониевых солей и аминов на скорость раскрытия оксиранового цикла нуклео-

фильными реагентами достаточно разрознены. Так, для ряда серий [6] наблюдается заметное влияние структуры катиона тетраалкиламмониевой соли на скорость реакции, для других аналогичных серий [9, 10] каталитическая активность тетраалкиламмоний галогенидов не зависит от природы катиона, но зависит от природы аниона.

Цель настоящей работы — изучение кинетики и механизма каталитического ацидолиза эпихлоргидрина в присутствии тетраалкиламмоний галогенидов, третичных алифатических и жирноароматических аминов, пиридинов. В качестве объекта исследования выбрано взаимодействие уксусной кислоты с ЭХГ, который является и реагентом, и растворителем.

Исследования проводились в интервале температур 30—60 °С в условиях избытка 1-хлор-2,3-эпоксипропана. Контроль за ходом реакции осуществляли по убыли концентрации уксусной кислоты.

Эпихлоргидрин (т.кип. 116—116.5 °С), уксусную кислоту (т.кип. 118—118.5 °С), четвертичные аммониевые соли очищали по ранее описанным методикам [8]. Амины перегоняли при пониженном давлении [11].

Растворы катализатора и уксусной кислоты в эпихлоргидрине, приготовленные по точным навескам, термостатировали в течение 10 мин, затем смешивали их и начинали отсчет времени реакции. Через необходимый промежуток времени реакцию

останавливали разбавлением 10 мл охлажденного водного раствора 2-пропанола (1:1). Содержимое колбы количественно переносили в ячейку для титрования и разбавляли водой. Количество непрореагировавшей уксусной кислоты определяли рН-потенциометрическим кислотно-основным титрованием 0.2 М раствором NaOH. Полученные экспериментальные данные обрабатывали по уравнению для расчета констант скорости первого порядка с учетом значительного избытка ЭХГ [8, 9]:

$$k_n = \frac{x}{s \cdot t}, \quad (2)$$

где k_n — наблюдаемая константа скорости, с^{-1} ; x — количество прореагировавшей уксусной кислоты, моль/л; s — концентрация ЭХГ, моль/л; t — время, с.

Во всех случаях значения наблюдаемых констант скорости первого порядка, рассчитанных по формуле (2), сохраняли постоянство до глубоких степеней конверсии уксусной кислоты (60–80 %), что подтверждает установленный ранее [8] нулевой порядок по кислотному реагенту. Обработка экспериментальных данных по уравнению $k_n = k_0 + k_k b$ дает прямолинейные зависимости ($r \geq 0.997$) наблюдаемых констант скорости от концентрации катализатора (рис. 1), что указывает на первый порядок реакции по катализатору. Сравнение констант скорости каталитического и некаталитического потоков реакции (табл. 1) показывает, что $k_0 \ll k_k$, то есть основной вклад в скорость реакции вносит каталитический поток.

Т а б л и ц а 1

Наблюдаемые (k_n) и каталитические (k_k) константы скорости реакции уксусной кислоты (а) с эпихлоргидрином ($s=12.55\text{--}12.62$ моль/л) при 333 К для различных катализаторов ($b=0.005$ моль/л)

Катализатор	$pK_a^{\text{H}_2\text{O}}$	$pK_{\text{НВ}}$ [12]	a , моль/л	$k_n \cdot 10^7$, с^{-1}	$k_k \cdot 10^4$, л/моль·с
Et_4NCl	–6.30	—	0.197	8.30 ± 0.60	1.66 ± 0.12
Et_4NBr	–9.0	—	0.198	12.1 ± 0.4	2.42 ± 0.08
Et_4NI	–11.0	—	0.201	11.4 ± 0.2	2.28 ± 0.04
Bu_4NI	–11.0	—	0.196	11.8 ± 0.1	2.36 ± 0.02
Et_3N	10.62	1.91	0.203	10.1 ± 0.3	2.02 ± 0.06
$(n\text{-Bu})_3\text{N}$	9.99	1.57	0.185	6.16 ± 0.08	1.23 ± 0.02
$4\text{-CH}_3\text{-Py}$	5.94	2.03	0.197	6.69 ± 0.18	1.34 ± 0.04
$4\text{-CH}_3\text{O-Ph-N(CH}_3)_2$	5.86 [11]	—	0.197	5.58 ± 0.06	1.12 ± 0.01
Py	5.32	1.88	0.192	5.77 ± 0.11	1.15 ± 0.02
$\text{Ph-N(CH}_3)_2$	5.07	0.45	0.200	4.20 ± 0.11	0.840 ± 0.022
$4\text{-Br-Ph-N(CH}_3)_2$	4.23 [11]	—	0.210	2.42 ± 0.10	0.484 ± 0.020
$3\text{-NO}_2\text{-Ph-N(CH}_3)_2$	2.67 [11]	—	0.210	0.661 ± 0.041	0.132 ± 0.008
—	—	—	0.295	0.0253 ± 0.0006	—

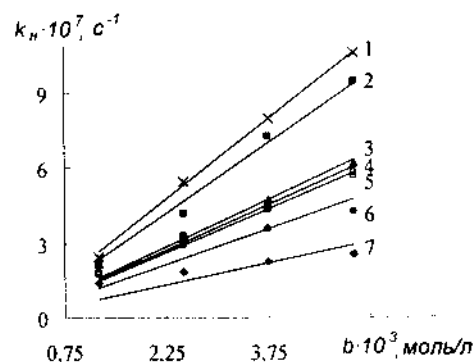


Рис. 1. Зависимость наблюдаемых констант скорости реакции уксусной кислоты с ЭХГ при 333 К от концентрации катализаторов: 1 — Et_4NBr ; 2 — Et_3N ; 3 — $4\text{-CH}_3\text{-Py}$; 4 — Py ; 5 — $4\text{-CH}_3\text{O-Ph-N(CH}_3)_2$; 6 — $\text{Ph-N(CH}_3)_2$; 7 — $4\text{-Br-Ph-N(CH}_3)_2$.

Изучение влияния структуры катализатора на скорость реакции проведено для катализаторов с широким диапазоном изменения pK_a (см. табл. 1). Наиболее высокие константы скорости характерны для реакций, катализируемых такими слабыми основаниями, как тетраалкиламмоний галогениды и такими сильными основаниями, как триэтиламин, трибутиламин. При этом природа катиона и галогенид-аниона в солях не оказывает заметного влияния на скорость реакции.

Для третичных аминов увеличение стерических препятствий у атома азота несколько снижает их эффективность в ацидолизе ЭХГ (ср. $(n\text{-Bu})_3\text{N}$ и Et_3N в табл. 1). Сопоставление $\lg k_k$ с $\Sigma \sigma^*$ (сум-

марное индукционное влияние алкильных заместителей у атома азота) для всех исследованных аминов ($n=8$) дает прямолинейную зависимость ($r=0.91$): $\lg k = -(3.91 \pm 0.09) - (0.576 \pm 0.134) \cdot \Sigma\sigma^*$. Невысокое значение параметра чувствительности (0.576) реакционной серии к $\Sigma\sigma^*$ у атома азота аминов указывает на несущественное влияние данного фактора в реакции (1).

Сопоставление $\lg k_k$ и pK_a аминов по уравнению Бренстеда:

$$\lg k_k = \lg G + \beta \cdot pK_a \quad (3)$$

дает удовлетворительную корреляцию, включающую соответствующие точки для жирноароматических аминов и пиридинов (рис. 2, точки 3—8): $\lg k_k = -(5.65 \pm 0.13) + (0.304 \pm 0.026) \cdot pK_a^{H_2O}$, $r = 0.985$. Коэффициент β , характеризующий чувствительность реакции к изменению основности катализатора, имеет невысокое значение, совпадающее с таковым для реакции 3-хлорфенола с ЭХГ, катализируемой пиридинами ($\beta=0.32$ [9]). Если из корреляционной зависимости $\lg k_k$ от $pK_a^{H_2O}$ исключить диметиланилины с электрооакцепторными заместителями и включить алифатические амины (рис. 2, точки 1—6), то значение β изменится: $\lg k_k = -(4.17 \pm 0.06) + (0.037 \pm 0.017) \cdot pK_a^{H_2O}$ и станет близким к таковому для реакции 3-хлорфенола с ЭХГ, катализируемой аналогичными третичными аминами ($\beta=0.069$ [12]). Таким образом, как фенолиз ЭХГ 3-хлорфенолом, так и ацидолиз ЭХГ уксусной кислотой в присутствии схожих оснований имеют одинаковую чувствительность к структуре аминов, что вполне возможно при идентичности механизмов катализа в этих сериях. Сравнение $\lg k_k$ с величинами pK_{H_2O} , характеризующими способность основания к образованию водородных связей в апротонных растворителях, также дает удовлетворительную корреляцию для триэтиламина, трибутиламина, 4-метилпиридина, пиридина и N,N-диметиланилина: $\lg k_k = -(4.18 \pm 0.06) + (0.143 \pm 0.034) \cdot pK_{H_2O}$ ($r = 0.974$), что указывает на важную роль водородных связей при образовании промежуточных комплексов. Наличие удовлетворительной корреляции $\lg k_k$ от величин как pK_a , так и pK_{H_2O} позволяет предположить, что процессы переноса протона (полного или частичного) следует учитывать при рассмотрении механизма реакции (1).

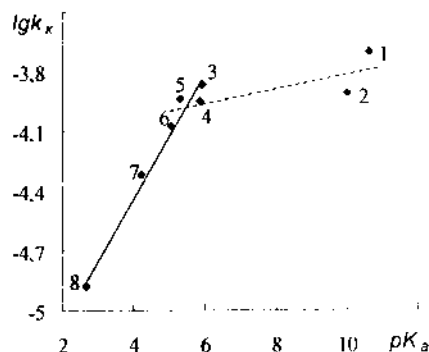


Рис. 2. Зависимость каталитических констант скорости ($\lg k_k$) реакции уксусной кислоты с эпихлоргидрином от основности катализатора при 333 K: 1 — Et_3N ; 2 — Bu_3N ; 3 — 4- CH_3Py ; 4 — 4- $CH_3O-Ph-N(CH_3)_2$; 5 — Py ; 6 — $Ph-N(CH_3)_2$; 7 — 4- $Br-Ph-N(CH_3)_2$; 8 — 3- $NO_2-Ph-N(CH_3)_2$.

Оценка влияния температуры на скорость реакции проведена в интервале 30—60 °C. Обработка экспериментальных данных в соответствии с уравнениями Аррениуса и Эйринга дают линейные зависимости в координатах $\ln k$ от $1/T$, что указывает на неизменность механизма реакции в исследуемом интервале температур и позволяет рассчитать E_a (табл. 2). Энтальпия и энтропия активации, рассчитанные по уравнениям $\Delta H^\ddagger = E_a - nRT$ и $\Delta S^\ddagger = R[\ln A - \ln(k_B T/h) + n]$ (k_B — константа Больцмана, h — постоянная Планка, n — молекулярность реакции), соответствуют таковым для бимолекулярных процессов. Зависимость в коор-

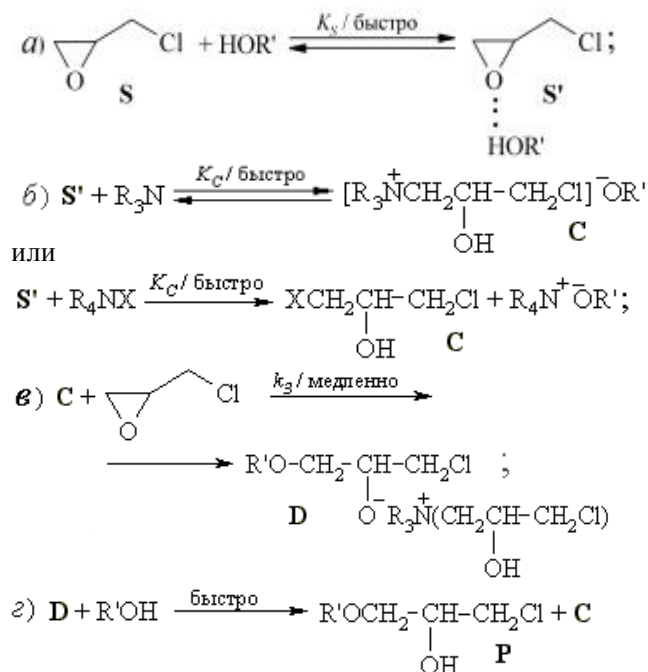
Т а б л и ц а 2

Активационные параметры реакции уксусной кислоты с эпихлоргидрином ($s = 12.55$ — 12.62 моль/л) для различных катализаторов ($b = 0.005$ моль/л), $T = 303$ — 333 K

Катализатор	E_a , кДж/моль	A , c^{-1}	$\Delta H^\ddagger_{333}$, кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger_{333}$, Дж/моль·K
Et_4NCl	$78,2 \pm 3,2$	$3,01 \cdot 10^8$	72,6	100,2
Et_4NBr	$78,7 \pm 1,7$	$5,46 \cdot 10^8$	73,2	95,1
Et_4NI	$76,6 \pm 1,8$	$2,43 \cdot 10^8$	71,1	101,9
Bu_4NI	$79,6 \pm 4,2$	$7,3 \cdot 10^8$	74,1	92,8
Et_3N	$84,5 \pm 2,5$	$3,69 \cdot 10^9$	78,8	79,3
$(n-Bu)_3N$	$92,5 \pm 6,0$	$4,32 \cdot 10^{10}$	87,0	58,9
4- CH_3-Py	$77,2 \pm 2,2$	$1,69 \cdot 10^8$	71,7	104,9
4- $CH_3O-Ph-N(CH_3)_2$	$73,0 \pm 1,8$	$3,1 \cdot 10^7$	67,5	119,0
Py	$74,7 \pm 2,5$	$6,24 \cdot 10^7$	69,2	113,2
$Ph-N(CH_3)_2$	$69,9 \pm 0,3$	$8,03 \cdot 10^6$	64,4	130,3
4- $Br-Ph-N(CH_3)_2$	$68,3 \pm 3,0$	$2,5 \cdot 10^6$	62,7	139,8
3- $NO_2-Ph-N(CH_3)_2$	$55,4 \pm 1,2$	$6,8 \cdot 10^3$	49,8	189,1

динах $\Delta H^\ddagger$ от $\Delta S^\ddagger$ (изокINETическая зависимость) для всех исследованных реакций, катализируемых аминами, носит линейный характер ($r=0.983$) и описывается уравнением $\Delta H^\ddagger = (101 \pm 2) \cdot 10^3 + (281 \pm 16) \cdot \Delta S^\ddagger$, что позволяет считать постоянным механизм реакции (1), то есть изменения в структуре оснований существенно не затрагивают реакционный центр.

Объяснение приведенным фактам может быть дано с позиции нуклеофильного механизма катализа раскрытия оксиранового цикла, приведенного в работе [9] для фенолиза ЭХГ:



При составлении данной схемы была учтена способность кислотных реагентов $R'OH$ (фенолов, карбоновых кислот) образовывать комплексы как с катализаторами, так и с ЭХГ. Константа равновесия (K_S) образования комплекса $R'OH$ с ЭХГ достаточно низкая (в системе фенол + ЭХГ $K_S = 0.66$ в CCl_4 [9]). Но при концентрации ЭХГ ~ 12.6 моль/л и $R'OH$ 0.200 моль/л больше, чем 90 % $R'OH$ связано с субстратом. При концентрации $R'OH$ (например, 4- NO_2 -фенол) 0.200 моль/л и амина ((C_2H_5) $_3N$ или Py) 0.005 моль/л более чем 94 % катализатора связано в комплекс с $R'OH$ в апротонном растворителе.

В соответствии с данной схемой кислотный реагент HOR' ($R' = Ac$ или Ph) образует водородную связь с субстратом S (первая стадия). Субстрат-реагентный комплекс во второй стадии быстро реагирует с основанием с образованием интермедиата

та C . Затем C медленно реагирует с субстратом (третья стадия), переходя в алколят D , высокое значение pK_a которого (примерно 13 [10]) обеспечивает быстрый перенос протона на четвертой стадии. В третьей стадии вполне возможно взаимодействие C с S' , что фактически объединяет третью и четвертую стадии и приводит к образованию продукта P . Кинетическое уравнение образования продукта P , учитывающее стадии $a-c$ в предложенной схеме и установленный порядок реакции:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_3 K_C [B]_0 [S]_0^2}{K_C [S]_0 + K_B / K_S}, \quad (4)$$

где K_B — константа равновесия $R'OH + R_3N$ (или $R'OH + R_4NX$).

Уравнение (4) соответствует экспериментальным и литературным данным. Так, образованием интермедиата C можно объяснить низкую чувствительность реакции к структуре триалкиламина, пиридинов, тетраалкиламмониевых солей. Увеличение чувствительности реакции к основности аминов с $pK_a < 5$ может быть вызвано изменением лимитирующей стадии, то есть более медленной стадией становится взаимодействие основания с субстратом (стадия (2)).

Сопоставление активационных параметров реакции (1) (см. табл. 2) для оснований с $pK_a > 5$ и $pK_a < 5$ дает возможность оценить энтальпию равновесия образования интермедиата C . Если предположить, что для оснований с $pK_a > 5$ $k_k = k_3 K_C$, а для оснований с $pK_a < 5$ $k_k = k_3$, то сопоставление соответствующих значений E_a (например, $Ph-N(CH_3)_2$ и 3- NO_2 - $Ph-N(CH_3)_2$) дает $\Delta H = 10-15$ кДж/моль, что указывает на его относительную стабильность. Образование интермедиата C обеспечивает высокую каталитическую активность аминов с широким диапазоном pK_a и тетраалкиламмониевых солей.

Таким образом, полученные результаты кинетических исследований каталитической реакции ЭХГ с уксусной кислотой вполне соответствуют представленной схеме катализа [9], которая объясняет нулевой порядок реакции по кислотному реагенту, низкую чувствительность реакции к структуре катализатора, изменение активационных параметров реакции.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив температури, природи та концентрації катализатора на швидкість розкриття оксиранового циклу в реакції епіхлоргідрину з оцтовою кислотою в присутності органічних основ. Запропоновано механізм каталітичного розкриття оксиранового циклу.

SUMMARY. The effects of temperature, structure and concentration of catalyst on the rate of oxirane ring opening in the reaction of epichlorohydrin with acetic acid in the presence of organic bases have been studied. The mechanism of catalytic opening of oxirane cycle.

1. *Bukowska A., Bukowski W.* // J. Chem. Technol. Biotechnol. -1996. -**67**, № 2. -P. 176—182.
2. *Bukowski W.* // Org. Process Res. Dev. -2002. -**6**, № 1. -P. 10—14.
3. *Pat. 2003/0004281A1 USA* -Publ. 2003.
4. *Козловский Р.А., Макаров М.Г., Швеи В.Ф., Максимова М.А.* // Кинетика и катализ. -2000. -**41**, № 1. -С. 814—819.
5. *Bukowski W.* // Int. J. Chem. Kinet. -2000. -**32**, № 6. -P. 378—387.
6. *Гуськов А.К., Сушен Юй, Макаров М.Г. и др.* // Кинетика и катализ. -1994. -**35**, № 6. -С. 873—877.
7. *Шологон И.М., Клебанов М.С., Алдошин В.А.* // Там же. -1982. -**23**, № 4. -С. 841—846.
8. *Usachov V.V., Shved E.N.* // Mendeleev Commun. -2002. -**12**, № 3. -P. 113, 114.
9. *Литвиненко Л.М., Олейник Н.М.* Органические катализаторы и гомогенный катализ. -Киев: Наук. думка, 1981. -С. 41, 42.
10. *Перепичка И.В.* Дис. ... канд. хим. наук. -Донецк, 2001.
11. *Fickling M.M., Fischer A., Mann B.R. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. -1959. -**81**, № 12. -P. 4226—4230.
12. *O'Ferrall R.* // Proton-transfer Reactions/ Ed. E. Caldin, V.Gold. -London: Champan and Hall. -1975. -№ 8. -P. 201—273.

Донецкий национальный университет

Поступила 24.07.2006

НИКОЛАЙ АРКАДЬЕВИЧ ИЗМАЙЛОВ

(к 100-летию со дня рождения)



22 июня 2007 года исполнилось 100 лет со дня рождения выдающегося украинского физикохимика, члена-корреспондента АН УССР, заслуженного деятеля науки УССР, лауреата Государственной премии СССР в области науки, лауреата премии им. Д.И. Менделеева АН СССР, доктора химических наук, профессора

Николая Аркадьевича Измайлова.

Н.А. Измайлову принадлежит ряд научных результатов мирового класса. Так, с открытием в 1938 г. совместно с М.С. Шрайбер метода тонкослойной хроматографии был совершен коренной переворот в аналитической практике и смежных областях. Исключительную ценность имеют работы ученого в области статики и динамики адсорбционных процессов, применения различных индикаторных электродов, в первую очередь стеклянного, в неводных растворах. Существенный вклад внесен также в теорию физико-химического анализа и практику применения радиоактивных индикаторов.

Н.А. Измайлов рано начал трудовую деятельность. Лишившись отца в двухлетнем возрасте и оказавшись в 1917 г. волею судьбы в Харькове, он был вынужден самостоятельно зарабатывать себе на жизнь и материально поддерживать семью. После поступления в 1928 г. в аспирантуру вся жизнь Николая Аркадьевича была связана с Харьковским университетом. В годы войны, находясь в эвакуации в Сухуми, Н.А. Измайлов выполнил ряд работ оборонного значения. С 1945 года и вплоть до своей преждевременной смерти в 1961 г. он возглавлял кафедру физической химии Харьковского государственного университета. Здесь им совместно с сотрудниками были проведены принципиально важные работы в области термодинамики сольватации: предложена единая схема диссоциации электролитов в растворах, ныне счита-

ющаяся наиболее полной, показано, что влияние растворителя на термодинамические свойства электролитов (растворимость, электродвижущие силы электрохимических элементов в различных растворителях и др.) аналогично влиянию на их силу.

Представления Н.А. Измайлова о диссоциации электролитов в растворах, об условности деления электролитов на сильные и слабые вне зависимости от растворителя, о сольватации ионов и молекул, о дифференцирующем действии растворителей, о единой шкале кислотности давно уже стали общепринятыми.

Работая многие годы по совместительству в Научно-исследовательском химико-фармацевтическом институте, Н.А. Измайлов успешно применял свои представления о кислотно-основном взаимодействии для совершенствования методов титрования в неводных растворах. Наряду с этим работами, имевшими большое практическое значение для создания и анализа лекарственных препаратов, очень важными были и исследования в области сорбции и ионного обмена, проводившиеся в том же институте; в частности, была разработана технология сорбционного извлечения морфина из коробочек масличного мака.

Отличительной чертой исследований Н.А. Измайлова было использование широкого арсенала физико-химических методов — электродвижущих сил, кондуктометрии, полярографии, электронной и колебательной спектроскопии, криоскопии и т. д.

Перу профессора Измайлова принадлежат более 270 публикаций, а его обширная монография “Электрохимия растворов”, увидевшая свет в 1959 г., по праву считается классической.

Под руководством Н.А. Измайлова защищена тридцать одна кандидатская диссертация. Одиннадцать его учеников и сотрудников — А.М. Шкодин, В.Н. Еременко, В.Д. Безуглый, В.В. Александров, Е.Ф. Иванова, Е.В. Титов, Ю.А. Кругляк, О.М. Коновалов, В.П. Георгиевский, В.Д. Чмил и В.И. Лебедь стали докторами наук.

Плодотворный труд Николая Аркадьевича Измайлова, замечательного ученого, был отмечен правительственными наградами.

*

*

*

Международная конференция "Modern Physical Chemistry for Advanced Materials"

С 26 по 30 июня в Харьковском национальном университете имени В.Н. Каразина прошла Международная конференция "Modern Physical Chemistry for Advanced Materials" (MPC'07), посвященная 100-летию со дня рождения Н.А. Измайлова. Конференция была организована Харьковским национальным университетом в сотрудничестве с Институтом физико-органической химии и углехимии НАН Украины им. Л.М. Литвиненко, НТК Институт монокристаллов НАН Украины и Отделением физической химии Украинского химического общества, при поддержке Международного союза чистой и прикладной химии (IUPAC), Национальной академии наук Украины и Европейской ассоциации химических и молекулярных наук. Председателем Международного оргкомитета был академик НАН Украины А.Ф. Попов, председателем Международного научного комитета — академик Французской академии наук Хр. Амато (Christian Amatore).

Кроме ученых из Украины, России и других стран СНГ, в работе конференции приняли участие 170 представителей 23 различных стран. Рабочим языком конференции был английский.

С пленарными докладами выступили Э. Осава (Япония), А.Ф. Попов (Украина), Хр. Райхардт (ФРГ), Хр. Амато (Франция), О. Преждо (США), Д. Клейн (США), В.И. Кальченко (Украина), А. Латт (Франция), Н.О. Мchedлов-Петросян (Украина), Н. Фунасаки (Япония), Ю.В. Холин (Украина), М. Ходжо (Япония), Г.Л. Камалов (Украина), В.П. Георгиевский (Украина), В.Г. Березкин (Россия), Э. Тияк (Венгрия), Йо. Гушикем (Бразилия), Я. Клиновский (Великобритания) и В. Шрер (ФРГ). Сообщения были посвящены главным образом проблемам нанохимии, микрогетерогенным системам, межфазным явлениям и хроматографии, а также супрамолекулярной химии и организованным растворам.

В рамках конференции состоялись также симпозиумы: Chromatography, Material Science, Solution Chemistry, Theoretical Chemistry, Electrochemistry, Kinetics and Catalysis, Photochemistry, на ко-

торых было заслушано в общей сложности 46 устных сообщений. В стендовой сессии было представлено 120 докладов.

Участники конференции ознакомились с достопримечательностями Харькова, совершили экскурсию в Полтаву, а также посетили дом-музей Репина в Чугуеве.

По материалам конференции готовятся спецвыпуски журналов Pure and Applied Chemistry, Journal of Molecular Liquids и Журнала физической химии; часть статей готовится к публикации в Journal of Planar Chromatography, Functional Materials и в Вестнике Харьковского национального университета.

Перед началом конференции в музее истории университета состоялась презентация книги "Научное наследие Н.А. Измайлова и актуальные проблемы физической химии" (675 стр.), изданной Харьковским национальным университетом при поддержке ассоциации выпускников, преподавателей и друзей. Книга открывается статьей, в которой подробно анализируется творческий путь Н.А. Измайлова и его вклад в физическую химию, за ней следует библиография трудов ученого. Несколько страниц посвящены воспоминаниям современников о Н.А. Измайлове. Наряду с обзорными статьями ряда авторов книга включает статью В.Г. Березкина и И.И. Ашраповой "Воспроизведение первой работы по тонкослойной хроматографии Н.А. Измайлова и М.С. Шрайбер", а также второе (дополненное) издание монографии ученика Н.А. Измайлова, профессора В.В. Александрова "Кислотность неводных растворов" (первое издание увидело свет в 1981 г.). Кроме того, в связи со 180-летием со дня рождения одного из основоположников современной физической химии профессора Императорского Харьковского университета, академика Санкт-Петербургской академии наук Н.Н. Бекетова, в книгу включена также перепечатка статьи Н.А. Измайлова "Работы академика Н.Н. Бекетова в области физической химии и его курс "физикохимии"" (1955).

В.И. Ларин, В.И. Лебедь, Н.О. Мchedлов-Петросян

XXIII Міжнародна Чугаєвська конференція з координаційної хімії

XXIII Міжнародна конференція з координаційної хімії, яка носить ім'я видатного вченого — хіміка Л.О. Чугаєва, відбулась 4–7 вересня цього року в Одесі. Конференція приурочена до двох знаменних подій: 70-річчя Першої всесоюзної наради з хімії комплексних сполук (1937), скликаної за ініціативою академіка І.І.Черняєва, та 100-річчя встановлення Л.О.Чугаєвим правила особливої стійкості комплексних сполук з 5- та 6-членними циклами. Організаторами конференції були Інститут загальної та неорганічної хімії ім. М.С. Курнакова РАН, Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського та Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, Одеський національний університет ім. І.І.Мечнікова.

Давно стало традицією проводити конференції в різних наукових центрах країн СНД. В шостий раз Чугаєвська конференція проходила в Україні, і вперше — в Одесі, що свідчить про визнання вагомого вкладу вчених-комплексників України К.Б. Яцимирського, М.С. Полуктова, О.В. Богатського, В.А. Назаренка, В.В. Скопенка, С.В. Волкова і багатьох інших у розвиток сучасної координаційної хімії.

Цьогорічна конференція зібрала багато широко відомих провідних вчених у галузі координаційної хімії і наукової молоді, а саме — 460 делегатів — хіміків з Росії, України, Білорусі, Молдови, з різних наукових центрів Франції, Чилі та Польщі, серед яких 21 член національних академій наук, 43 доктора наук. Було представлено 33 пленарних, 97 секційних (три секції, у тому числі молодіжна — 36 доповідей) та 556 стендових доповідей, присвячених таким актуальним проблемам, як методи синтезу, будова, властивості і самоорганізація координаційних сполук, молекулярний дизайн нових матеріалів із заданими властивостями, активація молекул (каталіз) координаційними сполуками, а також прикладним аспектам координаційної хімії — матеріалознавству, екології, медицині, сільському господарству тощо.

Доповіддю “Чугаевским совещаниям по химии комплексных соединений — 70 лет” конференцію відкрив її голова, академік РАН М.Т. Кузнецов. Він проаналізував історію розвитку даного науко-

вого форуму, який став значною подією для хіміків країн СНД. Найбільш актуальні проблеми сучасної координаційної хімії, які визначили, по суті, концептуальну направленість всієї конференції, були відображені у доповідях академіка НАН України С.В. Волкова “Координационная химия — структурно-кардинальный путь конденсации материи и функционирования жизни”, академіків РАН С.М. Алдошина “От фотохромных молекул к фотохромным магнитным материалам”, А.І. Коновалова “Полифункциональность каликсаренов как основа для разнообразных металлокомплексных на их основе”, О.Г. Синяшина “Молекулярный дизайн принципиально новых фосфиновых лигандов и их комплексов с переходными металлами” і члена-кореспондента РАН В.М. Новоторцева “Современная магнетохимия полиядерных комплексов переходных металлов”.

Слід відмітити принципово нові результати досліджень природи хімічного зв'язування у координаційних сполуках, їх будови і властивостей, які представлені членами-кореспондентами РАН М.Ю. Антипіним і В.І. Овчаренком та професором М.П. Бубновим. Теоретичні та прикладні аспекти активації органічних і неорганічних субстратів моно- і поліядерними (у тому числі “гігантськими” кластерами і фулеренами) комплексами та біокомплексами металів обговорені у доповідях члена-кореспондента РАН В.Ю. Кукушкіна, членів-кореспондентів НАН України Г.О. Ковтуна і В.І. Пехньо, професорів Т.Л. Ракитської, К.Н. Гаврилова та ін.

Суттєва частина пленарних і секційних доповідей (В.П. Федін, Я. Липковський, В.О. Коган, С.П. Громов, Я.З. Волошин, В.М. Кокотей, О.А. Сидоров, О.Й. Койфман, Ю.В. Кокунов, В.О. Гельмбольдт, Ю.Г. Горбунова, І.О. Фрицький, К.Ю. Жижин, І.Й. Сейфулліна, Ю.В. Коровін, О.Р. Мілаєва, О.В. Штеменко, О.А. Варзацький, І.О. Луценко, А.М. Макаревич, О.А. Малініна, С.Є. Соловйова, Г.К. Фукін, Ю.Б. Іванова, Н.Ж. Мамардашвілі, Н.Ш. Лебедева, О.Ю. Фурсова, С.П. Петросянц, Ю.О. Губарев, Р.Р. Заїров, С.В. Колотілов та ін.) були присвячені розгляду синтетичних підходів одержання на основі металокомплексів нових супер- і супрамолекулярних систем, особливостей їх будови, структури, реакційної здатності і властивостей (у тому числі біологічної активності), які

обумовлюють перспективу використання таких сполук у хімічній технології, аналітичній хімії, медицині, матеріалознавстві і т.п.

На думку всіх виступаючих на церемонії закриття конференції, аналіз представлених робіт свідчить, що найбільш вагомими результатами досягнуті при виконанні фундаментальних і прикладних досліджень у рамках міжнародних комплексних програм, передбачаючих тісну кооперацію та співробітництво фахівців суміжних галузей науки і техніки. Високий науковий рівень доповідей, широта їх тематики і активна участь молоді в XXIII Міжнародній Чугаєвській конференції об'єктивно відображають поступову динаміку розвитку координаційної хімії в країнах СНД, які успішно долають кризу 90-х років минулого століття.

За значний вклад у розвиток координаційної хімії й успіхи у науковій творчості пам'ятні медалі академіка І.І. Черняєва були вручені членам-кореспондентам РАН В.І. Овчаренку і В.Ю. Кукушкіну, кандидату хімічних наук О.В. Ладю, аспірантам Є.В. Говору і О.В. Котовій, а пам'ятні медалі академіка Л.О. Чугаєва — академікам РАН С.М. Алдошину і О.І. Коновалову, члену-кореспонденту НАН України Г.Л. Камалову, профе-

сору І.Й. Сейфулліній та кандидату хімічних наук Б.М. Куліковському. Грамотами та пам'ятними подарунками оргкомітет конференції нагородив 11 авторів кращих стендових доповідей.

Звертаючись до учасників конференції, академік РАН М.Т. Кузнецов побажав їм подальшої плідної праці, висловив надію на укріплення творчих контактів між колегами з різних наукових шкіл, працюючих у галузі координаційної хімії, і від імені оргкомітету висловив особливу вдячність керівництву і співробітникам Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України та Одеського національного університету ім. І.І. Мечнікова, усім членам локального оргкомітету за прекрасно організовану роботу конференції.

Учасники конференції з вдячністю оцінили допомогу КБ "ПОРТО-ФРАНКО", концерну "ВЕСТА", ВАТ "СЕВЕРТРАНС", ВАТ "ІНТЕРХІМ", АТ "ОДЕСАГАЗ", концерну "ВЕСЕЛКА", МГК "ТРАНСФОРВАРД" та інших спонсорів, без матеріальної і фінансової підтримки яких успішна підготовка і проведення на високому рівні XXIII Міжнародної Чугаєвської конференції з координаційної хімії були б утруднені.

Ю.В.Коровін, Л.Б.Коваль

XXI Українська конференція з органічної хімії

1–5 жовтня в Чернігові на базі Чернігівського державного технологічного університету (ЧДТУ) та Чернігівського державного педагогічного університету ім. Т.Г. Шевченка (ЧДТУ) відбулась XXI Українська конференція з органічної хімії.

В конференції взяли участь біля 300 вчених з усіх регіонів України та зарубіжні гості з Росії, Білорусі, Франції, Латвії. Були заслухані 8 пленарних доповідей провідних вчених України з актуальних проблем сучасної органічної хімії, 57 усних доповідей з результатами новітніх досліджень, серед них 32 доповіді представників Національної академії наук України, 20 — представників вузівської науки, 3 — співробітників галузевої науки, 2 доповіді вчених з Росії і Франції і більш ніж 300 стендових доповідей.

Аналіз представлених робіт дозволяє зробити обґрунтовані висновки стосовно сучасної ситуації з розвитком органічної хімії в Україні.

Найбільш поширеною і такою, що детально вивчається в Україні, в останні роки є хімія ге-

тероциклічних сполук. У першу чергу це пов'язано з високою і різноманітною біологічною активністю гетероциклів, проте інші сфери використання цих сполук також досліджуються в Україні. Ілюстрацією до сказаного можуть бути пленарні лекції академіка НАН України С.А. Андронаті (ФХІ НАНУ, Одеса) і д.х.н. О.О. Іщенка (ІОХ НАНУ, Київ), в яких були розглянуті властивості гетероциклічних сполук як снодійних речовин і як поліметинових барвників відповідно. Хімії природних та модифікованих флавоноїдів була присвячена пленарна лекція члена-кореспондента НАН України В.П. Хілі (КНУ).

Цікаві узагальнюючі доповіді з успіхів у хімії конденсованих хіназолінів були представлені професором В.О. Ковтуненком (КНУ). Про дослідження у хімії халконів йшлося у виступі професора В.Д. Орлова (ХНУ).

Більшу частину доповідей і стендових повідомлень, присвячених хімії гетероциклічних сполук, становили роботи з отримання гетероциклів

з використанням відомих методів синтезу і вихідних речовин. Цей блок робіт, який умовно можна назвати "комерційним", пов'язаний із замовленням великої кількості гетероциклічних сполук міжнародними фармацевтичними фірмами з метою їх скринінгу. В Україні подібні синтези з успіхом реалізують декілька приватних структур. Співробітники однієї з таких структур (ТОВ „Єнамін” під керівництвом д.х.н. А.О. Толмачова) повідомили про надзвичайно цікаві результати стосовно використання триметилхлоросилану як конденсуючого агента в реакціях конденсації органічних сполук. Робота викликала жваву дискусію і, безумовно, матиме серйозні перспективи для впровадження в синтетичну практику.

Заслуговує на увагу повідомлення щодо розробки методів синтезу гетероциклічних сполук нових типів, зокрема, фторовмісних (д.х.н. В.М. Тимошенко, ІОХ), а також дослідження стабільних гетероциклічних карбенів (д.х.н. М.І. Короткіх, ІнФОРУ НАНУ, Донецьк).

Ще одним напрямком наукових досліджень, які розвиваються в Україні, є хімія елементоорганічних сполук. В першу чергу це стосується фтор- і фосфороорганічних сполук. Змістовна пленарна лекція про розвиток органічної хімії фтору в Україні була прочитана патріархом хімії фтору професором Л.М. Ягупольським (ІОХ). Привернув до себе увагу виступ к.х.н. І.І. Геруса (ІБОНХ НАНУ, Київ), в якому були наведені дані про нові підходи до синтезу оптично активних фторовмісних сполук. Напрямок з синтезу оптично активних фосфороорганічних сполук був представлений також у серії з усної і стендових доповідей д.х.н. О.І. Колодяжним (ІБОНХ).

Нові напрямки розвитку сучасної органічної хімії, пов'язані з дослідженнями макромолекул і їх міжмолекулярних взаємодій, були розглянуті в пленарній лекції члена-кореспондента НАН України В.І. Кальченка (ІОХ) і д.х.н. А.А. Фокіна (НТУУ "КПІ", Київ), а також у повідомленні члена-кореспондента НАН України Г.Л. Камалова (ФХІ). Цей перспективний напрямок органічної

хімії заслуговує на більш інтенсивний розвиток в Україні.

Значний практичний інтерес мають доповіді І.М. Курмакової (ЧДПУ) і О.М. Савченко (ЧДТУ) із застосування азотовмісних гетероциклічних сполук як потенційних антикорозійних і поверхнево-активних сполук відповідно.

Певна річ, конференція була б не такою плідною, якби на ній були представлені тільки ті напрямки досліджень, які вже успішно розвиваються в нашій країні. В цьому сенсі інтерес викликала пленарна лекція академіка НАН України В.П. Кухара (ІБОНХ), яка була присвячена новій для України темі використання біомаси для отримання практично корисних речовин, зокрема, для заміни нафтохімічної сировини на біопаливо. Роботи в цьому напрямку, безумовно, будуть розвиватись в Україні. Екологічні проблеми сьогодення були розглянуті в пленарній доповіді академіка НАН України А.Ф. Попова (ІНФОРУ).

Велике задоволення викликає широке географічне представництво конференції. Цікаві усні і стендові повідомлення були представлені вченими не тільки з відомих наукових центрів, а і практично з кожної області України (Чернівці, Ужгород, Львів, Тернопіль, Чернігів, Суми, Луганськ, Запоріжжя, Сімферополь). Деяке здивування викликав факт малої участі на конференції працівників такого потужного наукового центру, як Харківський національний фармацевтичний університет. Слід відзначити, що цілий ряд робіт, приведених у стендових доповідях, виконувався спільними міжнародними науковими колективами вчених з України і Росії, Білорусі, США, Франції, Польщі, Молдови, Німеччини. Особливо слід відмітити, що у роботі конференції брала участь велика кількість (~50 %) молодих вчених, які були активними при обговоренні усних і стендових доповідей, демонструючи при цьому як інтерес до різноманітних напрямків хімії, так і добре знання предмету дискусій. Саме цей факт свідчить про перспективне майбутнє органічної хімії в Україні.

М.О. Лозинський, М.О. Шермолівич, В.Ю. Пащинник

УКАЗАТЕЛЬ К ТОМУ 73

УКРАИНСКОГО ХИМИЧЕСКОГО ЖУРНАЛА за 2007 год *

Содержание тома

<i>Алексеева Е.А., Кость С.С., Русакова Н.В., Павловская Т.В., Мазепа А.В., Грень А.И., Коровин Ю.В.</i> Спектрально-люминесцентные свойства тербия в комплексах с каликс[4]арен-краун-эфирами	12,	73
<i>Андрійко А.А., Крюкова Е.А., [Рейтер Л.Г.] Потаскалов В.А.</i> О природе эффекта модифицирования графита продуктами пиролиза полиядерных комплексов Co–Ni с диэтиламином	5,	33
<i>Антрапцева Н.М., Ткачева Н.В.</i> Твердофазные термические превращения $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$	10,	71
<i>Антрапцева Н.М., Ткачева Н.В., Недилько С.Г., Бойко В.В., Гоменюк О.В.</i> Взаимодействие в системе $MnSO_4-ZnSO_4-K_4P_2O_7-H_2O$	8,	88
<i>Арьев И.А., Лебовка Н.И.</i> Модель растворимости и изменения размеров гидрофобных ароматических соединений в воде	3,	37
<i>Афонькин А.А., Шумейко А.Е., Кострикин М.Л., Разумова Н.Г.</i> Межфазнокаталитическое присоединение тиофенолят-ионов к активированным эфирам арилпропиоловой кислоты	2,	122
<i>Балог И.С., Руцак М.М.</i> Экстракционно-фотометрическое определение меди (I) астрафлюксином	2,	110
<i>Баран В.А., Березюк О.Я., Голоножка В.М.</i> Физические и химические свойства электроактивированной воды	10,	101
<i>Барашенков Г.Г., Федоряк Д.М.</i> Новые подходы к синтезу хиноксалино[2,3- <i>a</i>]феназинов	4,	108
<i>Белякова Л.А., Варварин А.М., Ляшенко Д.Ю., Хора О.В., Оранская Е.И.</i> Синтез, строение и свойства супрамолекулярных структур типа "хозяин-гость"	11,	36
<i>Богилло В.И.</i> Соотношения структура—активность для распределения фенолов между поверхностями раздела фаз в окружающей среде и водными растворами	12,	91
<i>Богилло В.И., Громовой Т.Ю.</i> Адсорбция фенолов из водных растворов на поверхности силикагеля	3,	42
<i>Бойко В.В., Рябов С.В., Кобрин Л.В., Дмитриева Т.В., Штомпель В.И., Гайдук Р.Л., Керча Ю.Ю.</i> Процессы биodeградации сегментированных полиуретанов	7,	51
<i>Бондарев Н.В., Цурко Е.Н., Ларина О.В.</i> Термодинамика образования комплексов серебра (I) с ацетатными и бензоатными лигандами в водно-спиртовых растворителях	6,	75
<i>Босак В.З., Вакулюк П.В., Бурбан А.Ф.</i> Поверхностная модификация полисульфоновых мембран путем УФ-инициированной привитой полимеризации N-винил-2-пирролидона	8,	116
<i>Братычак М.Н., Червинский Т.И.</i> Изучение термического разложения пероксидных производных эпоксидных смол в растворе	1,	64
<i>Братычак М.Н., Шишак О.В., Носова Н.Г., Братычак Мих.Мих., Червинский Т.И.</i> Структурирование эпокси-олигомерных смесей в присутствии (3-аминопропил)-триэтоксисилана	4,	121
<i>Брицун В.Н., Борисевич А.Н., Лозинский М.О.</i> Внутримолекулярная и межмолекулярная автоконденсации 3-оксо-3-R ¹ -N-R ² -пропантдиоамидов	6,	119
<i>Брицун В.Н., Дорошук В.А., Богдан Н.В., Зайцев В.Н., Лозинский М.О.</i> Исследование кислотности тиаомидов, содержащих активную метиленовую группу	5,	40
<i>Брицун В.Н., Есипенко А.М., Лозинский М.О.</i> Синтез 3-R-8-(N-метиламинотиокарбонил)-7-арил-1,4-дигидропиразоло-[5,1- <i>c</i>][1,2,4]триазин-4-онов	4,	114
<i>Бугаенко В.В., Зудина Л.В., Жук О.В.</i> Диаграммы плавления систем $KBF_4-K_2ZrF_6-KCl$, $KBF_4-K_2ZrF_6-NaCl$	6,	82
<i>Бурлаченко Н.А., Погорелая Л.М., Манорик П.А., Гребенников В.Н., Шульженко А.В.</i> Цитратные комплексы меди (II), никеля (II) как сорбционно-активные покрытия пьезоэлектрических сенсоров на аммиак	7,	26
<i>Бухтияров В.К., Гребенников В.М., Крюченко О.Ю., Манорик П.А., Ермохина Н.И.</i> Синтез и физико-химические характеристики чувствительных слоев сенсоров на основе полиакриловой кислоты	10,	90
<i>Варварин А.М., Белякова Л.А.</i> Иммобилизация моно-6-О-метакрилатсодержащего β-циклодекстрина на поверхности органокремнеземов	7,	15
<i>Варгалюк В.Ф., Борщевич Л.В., Могиленко В.Ф.</i> Электроокисление катионов Cr^{3+} на платиновом электроде в растворах хлорной кислоты	6,	110

* Полужирным шрифтом обозначен номер журнала.

<i>Васькевич А.И., Станинец В.И.</i> Взаимодействие 3-аллилтио-6-метил-4 <i>H</i> -[1,2,4]триазин-5-она, 6-метил-3-цинналилтио-4 <i>H</i> -[1,2,4]триазин-5-она и 2-циннамилтиобензимидазола с арилсульфенилхлоридами	1,	51
<i>Васькевич А.И., Туров А.В., Станинец В.И.</i> Взаимодействие 3-аллил- и 3-циннамилтио-1,2,4-триазино[5,6- <i>b</i>]индолов с арилсульфенилхлоридами	3,	60
<i>Воловненко Т.А., Тарасов А.В., Туров А.В., Воловченко Ю.М.</i> Реакция 1-арил-3-хлоризохинолин-4-карбальдегидов с 2-(4-оксо-3,4-дигидрохиназолинил)ацетонитрилами	5,	44
<i>Вьюнов О.И., Дурилин Д.А., Коваленко Л.Л., Белоус А.Г.</i> Влияние добавки нитрида бора на образование и свойства сегнетоэлектрической полупроводниковой керамики на основе метатитаната бария-стронция	8,	76
<i>Вьюнов О.И., Коваленко Л.Л., Беляков В.Н., Белоус А.Г.</i> Физико-химические свойства материалов систем $(Ba_{1-x}Ln_x)TiO_3$ (Ln — Y, La, Nd, Sm)	9,	29
<i>Галстян А.Г., Седых А.А., Галстян Г.А.</i> Кинетика окисления <i>p</i> -крезола озоновоздушной смесью в жидкой фазе	6,	104
<i>Гетьман Е.И., Марченко В.И., Лобода С.Н., Яблочкова Н.В.</i> Изоморфное замещение стронция на празеодим в структуре $Sr_5(VO_4)_3OH$	7,	06
<i>Горбачук Н.П., Кириенко С.Н., Сидорко В.Р., Обушенко И.М.</i> Теплоемкость Ho_5Ge_3 при низких температурах	7,	31
<i>Горбик П.П., Петрановская А.Л., Сторожук Л.П., Лукьянова Н.Ю., Кордубан О.М., Махно С.М., Чуйко А.А., Чехун В.Ф., Шпак А.П.</i> Наноккомпозиты на основе магнетита	5,	24
<i>Горкуненко О.А., Вдовиченко А.Н., Капкан Л.М.</i> Химические сдвиги ЯМР 1H в решении задач пространственного строения полициклических углеводородов, содержащих циклопропановый фрагмент	5,	49
<i>Гусев А.Н., Шульгин В.Ф., Чернега А.Н.</i> Молекулярная структура димерного аддукта ацетата меди (II) с пиридином	4,	83
<i>Давиденко И.Г., Сломинский Ю.Л., Толмачев А.И.</i> Синтез и свойства 7,8-дигидробензо[<i>cd</i>]фуоро[2,3- <i>f</i>]индол-4(5 <i>H</i>)-она	10,	120
<i>Джелали В.В., Нестеренко С.В.</i> Механизм аномального растворения сталей	6,	114
<i>Дзязько Ю.С., Беляков В.Н.</i> Импеданс и адмиттанс смешанных диоксидов титана и марганца, апплицированных ионами Li^+	11,	48
<i>Дорошук Р.А., Хоменко Д.Н., Овчинников В.А., Лампека Р.Д.</i> Синтез и строение координационных соединений <i>d</i> -металлов и уранил-иона с <i>C</i> -2-пиррол- <i>N</i> -метилнитроном	1,	14
<i>Ермохина Н.И., Литвин В.И., Ильин В.Г., Манорик П.А.</i> Темплатный синтез мезопористого диоксида титана с использованием комплексов металлов с краун-эфирами	1,	21
<i>Забуга В.Я., Цапюк Г.Г., Яцимирский В.К., Романовская А.В., Вербецкая Т.Г.</i> Каталитическая активность оксидов меди в реакции окисления сажи	11,	41
<i>Заславский А.М.</i> Синтез и исследование фаз высокого давления в оксидных вакуумных конденсатах	2,	95
<i>Захаров И.И., Кравченко И.В., Дышловой В.И., Захарова О.И.</i> О возможности каталитического связывания молекулярного азота его окислами	6,	91
<i>Зуй О.В.</i> Коэффициенты распределения хлора, брома и иода в системе вода—воздух	12,	104
<i>Иванов Д.Г., Чуйкова Л.Е., Пактер М.К.</i> Кинетический анализ ДСК-кривых при формировании полимерного покрытия	5,	59
<i>Измайлов Николай Аркадьевич</i> (к 100-летию со дня рождения)	12,	118
<i>Ильченко Н.Н., Брицун В.Н.</i> Квантово-химическое исследование механизма переноса протона при кето-енольной таутомерии <i>N</i> -арил-3-оксобутантиоамидов	7,	35
<i>Исаева Л.Е., Лев И.Е.</i> Взаимодействие нитридов молибдена сталей с азотной кислотой	4,	88
<i>Ищенко Е.В., Яцимирский А.В.</i> Палладиевые и палладий-серебряные катализаторы, нанесенные на углеродные носители, в реакции окисления CO	5,	29
<i>Капинус Е.И., Халявка Т.А., Шимановская В.В., Викторова Т.И.</i> Влияние pH среды и добавок спирта на сорбцию и фотокаталитическую деструкцию органических соединений на диоксиде титана в водных растворах	6,	87
<i>Касумов М.М., Осауленко В.Л., Покропивный В.В.</i> Дуговой синтез и модифицирование фуллеренов	12,	77
<i>Кисленко В.Н., Олейник Л.П.</i> Взаимодействие ионов меди (II) при низкой концентрации с полиакриловой кислотой в водном растворе	2,	77

Кисленко В.Н., Олийник Л.П. Влияние комплексообразования ионов кобальта (II) с полиакриловой кислотой на концентрацию мономерных звеньев в глобуле	8,	67
Коваль Л.И., Ильницкая Е.Л., Дзюба В.И., Кордубан А.М., Пехньо В.И. Электронные, рентгенофотозлектронные спектры и строение дикарбонильных комплексов меди (II) с массивными линейными и разветвленными алкильными заместителями	1,	3
Коваль С.М., Пушкарёв Ю.Н., Анисимов Ю.Н., Савин С.Н. Термоокислительное структурирование олигобутадиенов в присутствии ацетилацетонатов металлов	7,	61
Ковальчук Е.П., Волков С.В. Электрохимическая сенсорика	9,	3
Козачкова А.Н., Царик Н.В., Костромина Н.А., Пехньо В.И. Взаимодействие цис-диаминдихлоропалладия (II) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой	3,	15
Козачкова А.Н., Царик Н.В., Пехньо В.И. Взаимодействие тетрахлооропалладата калия с нитрилотриметилфосфоновой кислотой	12,	69
Козин Л.Ф., Гайдин А.В., Зарубицкий О.Г. Зависимость скорости фильтрации галлия в щелочных растворах от его физико-химических свойств	8,	104
Козина С.А., Куцевская Н.Ф. Процесс электроокисления кадмия в галогенидных растворах	1,	36
Кокшарова Т.В. Взаимодействие 5,5-диэтилбарбитуратов 3d-металлов с тиосемикарбазидом	8,	71
Кокшарова Т.В., Гриценко И.С. Каталитическая активность семикарбазидных комплексов валератов и бензоатов 3d-металлов в разложении пероксида водорода	10,	97
Конференция — XXI Украинская конференция по органической химии	12,	121
Конференция — XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии	12,	120
Конференция международная "Modern Physical Chemistry for Advanced Materials" (MPC'07)	12,	119
Костенко Е.Е. Определение Cd (II) с помощью метилтимолового синего методом твердофазной спектрофотометрии	10,	109
Кочкодан В.М., Хилал Н., Гончарук В.В., Низматуллин Р. Синтез бутилолеата в биокаталитических мембранных реакторах с иммобилизованной липазой	5,	3
Кравчик К.В., Белоус А.Г., Пашкова Е.В. Влияние оксида меди на степень стабилизации и температуру спекания ZrO_2 и $Se-ZrO_2$	11,	26
Крамаренко В.Ю. Кинетическая модель неизотермической тримеризации гексаметилендиизоцианата в присутствии каталитической системы эпоксид—третичный амин	11,	58
Криштоп Ю.Г., Трофименко В.В. Емкость пироуглеродного электрода в процессе образования зародышей из цинкатного раствора	5,	36
Криштоп Ю.Г., Трофименко В.В. Особенности стадии разряда при образовании адатомов цинка на пироуглеродном электроде из цинкатного раствора	8,	107
Крупская Т.В., Барвинченко В.Н., Касперский В.А., Туров В.В. Молекулярные взаимодействия в системе левомецитин—вода—кремнезем	7,	20
Кутаров В.В., Барышев В.П., Кац Б.М. Новое приближение для описания изотерм Ленгмюровской адсорбции с помощью функции Грэхема	6,	100
Липатову Юрию Сергеевичу — 80 лет	8,	126
Липатов Ю.С., Дударенко Г.В., Чорная В.Н., Тодосийчук Т.Т. Изменение молекулярно-массового распределения полимеров при адсорбции из бинарных и тройных растворов	7,	43
Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф., Игнатова Т.Д., Антоненко О.И. Взаимосвязь химической кинетики и фазового разделения в наполненных смесях линейных полимеров, формирующихся in situ	5,	53
Луговой К.С., Алемасова А.С. Влияние химических модификаторов на метрологические характеристики атомно-абсорбционного определения свинца и кадмия в почвах . .	3,	55
Майбарода О.И., Брицун В.Н. Новый метод циклизации n -(3-арил-2-пропеноил-N'-R'-R''-тиомочевин в 2(R'-имино)-3-R''-6-арил-2,3,5,6-тетрагидро-4H-1,3-тиазин-4-оны . .	12,	110
Манилевич Ф.Д., Маикова Н.В., Данильцев Б.И., Козин Л.Ф. Получение высокочистого марганца электрохимическим рафинированием в галогенидно-аммонийных растворах . .	9,	54
Матушко И.П., Максимович Н.П., Яцимирский А.В., Никитина Н.В., Рипко О.П., Деркаченко Н.М. Адсорбционно-полупроводниковый сенсор на основе SnO_2 с добавками Pd для селективного определения H_2	9,	49
Матюшов В.Ф., Лебедев Е.В., Матюшова В.Г., Головань С.В. Органо-неорганические полимерные материалы на основе полиарилатоксикетонов и диоксида титана	8,	113
Махний В.П., Ткаченко И.В. Расчет концентраций равновесных дефектов в беспримесных кристаллах селенида цинка методом квазихимических реакций	4,	95
Миллюкин М.В., Вакуленко В.Ф., Гончарук В.В. Состав карбонильных соединений при озонировании и $O_3/УФ$ -обработке воды	3,	48

<i>Мирная Т.А., Судовцова Л.С., Яремчук Г.Г., Волков С.В.</i> Жидкие кристаллы в бинарных системах свинца с деканоатами переходных металлов	7,	3
<i>Мчедлов-Петросян Н.О., Исаенко Ю.В., Гога С.Т., Вилкова Л.Н., Бороденко В.И., Шеховцов С.В., Райхсardt X.</i> Кислотно-основные свойства сольватохромных пиридиний-N-фенолятных бетаиновых красителей в чистых и смешанных растворителях	10,	114
<i>Наджафова О.Ю., Дроздова М.В., Чурилова И.В.</i> Сорбционные свойства композитных пленок на основе оксида кремния, синтезированных в присутствии поверхностно-активных веществ	4,	100
<i>Недилько С.А., Войтенко Т.А.</i> Содержание кислорода и свойства системы $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$ (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu)	8,	80
<i>Нечипор О.В., Гулько В.М., Барвинченко В.М., Туров В.В.</i> Адсорбционное модифицирование кремнезема диоксидафталином	8,	99
<i>Орысык В.В., Зборовский Ю.Л., Станинец В.И.</i> Галогенциклизация N-гетарил-N'-2-пропенилтиомочевин	2,	114
<i>Памяти Юрия Сергеевича Липатова</i>	9,	68
<i>Паховичкин С.В., Корякина Е.В., Матковский А.К., Никителова Е.М., Панько А.В., Грищенко В.Ф.</i> Влияние кислотной активации на структурно-сорбционные характеристики глауконита и гидрослюды	4,	92
<i>Пащинник В.Е., Козел В.Н., Шермолович Ю.Г.</i> S-арил- и S-(диалкиламино)дифторсульфураны	3,	64
<i>Пащинник В.Е., Ягупольский Л.М., Шермолович Ю.Г., Шиа Дж., Алексеева Л.А., Куниченко Б.В., Маджумдер У., Дронкина М.И., Кремлев М.М., Петко К.И.</i> Аминотрифторсульфураны с электроноакцепторными фторалкильными и гетероциклическими группировками у атома азота	1,	45
<i>Першина Е.Д., Вяткина О.В., Каздобин К.А.</i> Моделирование кинетики превращения фенолов и продуктов их окисления в слабоминерализованных природных водах	2,	87
<i>Пехньо В.И., Бонь В.В., Орысык С.И.</i> Комплексообразование родия (III) с гидроксизометинами	2,	71
<i>Пехньо В.И., Харьков Л.Б., Дзанаишвили Д.И., Марсагивили Т.А., Тушурашвили Р.Г., Басиладзе Ц.М., Путкарадзе Н.В., Янко О.Г.</i> Синтез тиоиндатов цинка, кадмия и ртути (II) методом соосаждения	5,	13
<i>Писаненко Д.А., Крючкова В.Г.</i> Синтез и превращение 1-(3-хлор- и 3-фтор-4-метоксифенил)-3-метил-2-бутенов	7,	40
<i>Писаненко Д.А., Смирнов-Замков Ю.И., Сребродольский Ю.И.</i> Реакция 3-(2-алкоксифенил)-циклопентенов с фенолом и его эфирами в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$	2,	118
<i>Погорель В.К., Казакова О.А., Гулько В.М., Барвинченко В.Н., Пахлов Е.М., Смирнова О.В.</i> Влияние сольватации и природы поверхности на адсорбцию коричной и кофейной кислот	2,	82
<i>Попов А.Ф., академик НАН Украины, 70-летие</i>	6,	128
<i>Протасеня Л.А., Алексеева Т.Т., Липатов Ю.С., Гришук С.И., Яровая Н.В.</i> Влияние молекулярной массы олигомерной компоненты на структуру полу-ВПС	4,	117
<i>Пукас С.Я., Черни Р., Маняко М.Б., Гладышевский Р.Е.</i> Новые соединения в системе Er-Ga-Si	11,	18
Рейтер Л.Г., Шульженко Е.А. Полиядерные аминоксилатные комплексы никель (II)—кобальт (III) и никель (II)—хром (III)	3,	19
<i>Рожнова Р.А., Галатенко Н.А., Замулина Л.И., Гладырь И.И.</i> Изучение биодеструкции лактозосодержащих полимеров в модельной среде методом жидкостной хроматографии	11,	64
<i>Роик Н.В., Белякова Л.А.</i> Термическая и химическая устойчивость кремнезёмов, модифицированных четвертичными аммониевыми группами	9,	40
<i>Савельев Ю.В., Перехрест А.И., Травинская Т.В., Робота Л.П., Савельева О.А., Канеллополоус Н., Пападополоус К., Агиамарниоти К., Пападокостаки К.</i> Межфазные взаимодействия в системе полиуретан—активированный уголь	1,	57
<i>Самсонников А.В., Казмиров В.П., Роик А.С., Сокольский В.Э.</i> Сравнительный анализ структурных моделей жидких металлов (Na, K, Al), полученных методами молекулярной динамики и обратного Монте-Карло	11,	30
<i>Сахно Т.В., Короткова И.В., Сахно Ю.Э.</i> Теоретическое исследование нелинейно-оптических свойств донорно-акцепторных композиций на основе <i>p</i> -нитроанилина	12,	82
<i>Северюков Д.В., Сабов М.Ю., Барчий И.Е., Переши Е.Ю.</i> Особенности физико-химического взаимодействия в системе Ti-Ti-S	4,	79

Северюков Д.В., Сабов М.Ю., Переш Е.Ю., Галаговец И.В., Барчий И.Е., Беца В.В. Влияние условий синтеза на термоэлектрические свойства Tl_4TiS_4	8,	84
Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Песарогло О.Г., Вербейская Т.Г. Разнометалльные оксид-тилидендифосфонаты некоторых d- и s-металлов	5,	19
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	10,	84
Сессия. Тенденции развития физико-неорганической химии в Украине (выездная сессия научного совета НАН Украины по проблеме "Неорганическая химия")	8,	121
Сессия. Электрохимические и физико-неорганические проблемы энергетики, экологии, экономики Украины и перспективы их решения (выездная сессия научного совета НАН Украины по проблеме "Электрохимия")	10,	126
Сидоренко И.Г., Загоровский Г.М., Лобанов В.В. Нанокompозитные катализаторы системы терморасширенный графит—кобальт для синтеза углеродных нанотрубок	1,	32
Сиренко Е.Г., Гуня Г.М., Прокопенко С.Л., Мищенко В.Н., Осипов В.В., Геращенко И.И. Сохранение озона в суспензиях кремнезема, модифицированного кремнийорганическими соединениями	8,	94
Скип Б.В., Чобан А.Ф., Лявинец О.С. Математический анализ протекания алкилирования натрия карбоната	10,	93
Скринник М.М., Милюкин М.В. Определение хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов в биоте бассейна Днепра методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии	10,	105
Скринник М.М., Милюкин М.В. Препаративное выделение копланарных полихлорированных бифенилов для определения методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии	12,	97
Скриптунов И.Н., Зарубицкий О.Г. Растворимость оксидов CrO_3 , MoO_3 и WO_3 в расплавах щелочей	9,	37
Слободяник Н.С., Затовский И.В. Калий титанил-фосфат и его структурные аналоги	11,	3
Соловей-Вандерстен О.И., Бонишко О.С., Врублевская Т.Я. Спектрофотометрия ионов платиновых металлов с некоторыми трифенилметановыми красителями	4,	73
Солопан С.А., Вьюнов О.И., Белоус А.Г. Особенности получения наноразмерного порошка $BaSnO_3$ золь-гель методом	5,	9
Солопан С.А., Вьюнов О.И., Дзязько А.Г., Дрозд В.А., Недилько С.А. Особенности золь-гель синтеза $SrPbO_3$	3,	29
Стерчо И.П., Цигика В.В., Сидей В.И., Переш Е.Ю. Физико-химическое взаимодействие компонентов в системах с двухионным замещением на основе тройных галогенидов $Rb_3(Cs_3)Bi_2Br_9(I_9)$	6,	71
Тарасевич Ю.И., член-корреспондент НАН Украины, 70-летие	4,	127
Татарчук Т.Р., Лисяк С.С. Антиструктурный электронно-дырочный механизм катализа на шпинельных структурах	12,	87
Тевтуль Я.Ю., Сенютович Р.В., Водянка В.Р., Борук И.И., Кривчанский В.И. Перенесение ионов натриевой соли фторурацила в системе желатин—вода	11,	53
Титов Ю.А., Слободяник Н.С., Чулак В.В. Получение и особенности синтеза пятислойных фаз и соединений $A_{1-x}^{II}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr, 0 < x < 1$) из систем совместноосажденных гидроксокарбонатов	1,	9
Ткаленко Д.А., Бык М.В., Гарбуз В.М., Вишневская Ю.П. Влияние концентрации анионов на скорость анодной ионизации железа в кислых электролитах	1,	41
Топилова З.М., Чеботарская И.И., Мешикова С.Б., Городнюк В.П., Кирияк А.В., Ефрешина Н.П. Новый метод определения меди в присутствии других d-металлов по сенсibilизированной ею люминесценции тербия	2,	102
Трипольский А.И., Стрижак П.Е. Влияние фрактальной размерности нанесенных металлических катализаторов на кинетику реакции гидрирования CO	9,	44
Трофимчук А.К., Андрианова Е.Б., Гришкив А.Я., Ярмолюк А.И. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение Au (III), Pt (IV) и Pd (II) с использованием хелатообразующих сорбентов	2,	107
Трофимчук А.К., Бойченко И.Н., Леценко В.Н. Комплексообразование Pd (II) на поверхности силикагеля, активированного N-(5-меркапто-1,3,4-тиодиазол-2-ил)-N'-пропилмочевинными группами	7,	9
Ускова Н.Н., Ближнюк А.В., Рудковская Л.М., Омелчук А.А. Электрохимическое окисление бинарного сплава $InSb$ в кислых и щелочных электролитах	9,	60
Файдюк Н.В., Савчук Р.Н., Омелчук А.А. Поведение трифторида лантана в эвтектическом расплаве фторидов лития и натрия	5,	16

<i>Филиппов А.П., Стрижак П.Е., Серебряный Т.Г., Трипольский А.И., Снопко Б.А. Хаверус В.А., Иващенко Т.С. Мультисенсорная система в комплексе с газовым хроматографом для идентификации паров летучих органических соединений</i>	2,	97
Хрипак С.М., <i>Русин И.Ф., Сливка М.В., Лендел В.Г. Взаимодействие теллуроксодержащих тиено[3,2-с][1,3]гиазоло[3,2-а]-пиримидин-11-ий галогенидов с О-нуклеофилами</i>	4,	85
<i>Чеботарев А.Н., Шестакова М.В. Комплексные тетрафторобораты кобальта (II) с азотсодержащими органическими основаниями</i>	3,	25
<i>Чепышев С.В., Черный И.В., Янова К.В., Просяник А.В. Синтез 1-алкил-3-алкиламино-1H-пиррол-2,5-дионов</i>	6,	122
<i>Чивирева Н.А., Антонович В.П., Тимухин Е.В., Зинченко В.Ф., Мешикова С.Б., Стоянова И.В. Приведенная электронная поляризуемость анионов как фактор, характеризующий смещение полюс в 4f-спектрах диффузного отражения неорганических соединений лантанидов . . .</i>	6,	67
<i>Шамишурин А.В., Шульгин В.Ф., Ефрешина Н.П., Клименко З.Д. Фотолюминесцентные свойства и спектры ЭПР ионов Mn^{4+} в матрице Mg_2GeO_4 и $Mg_3F_2GeO_4$</i>	3,	33
<i>Шаповал А.Н., Бобухова Д.В., Русакова Н.В., Штеменко А.В., Снурникова О.В., Коровин Ю.В. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства моно- (Re^+) и гетероядерных ($Re^+—Ln^{3+}$) трикарбонил-галогенидных комплексов</i>	9,	34
<i>Швед Е.Н., Усачев В.В., Козорезова Е.И. Каталитическое раскрытие оксиранового цикла при ацидололизе эпихлоргидрина уксусной кислотой в присутствии аминов и тетраалкил-аммоний галогенидов</i>	12,	113
<i>Шокол Т.В., Семенюченко В.В., Хиля В.П. Синтез 8-диалкиламинометил-7-гидрокси-3-(4-фенил-1,2,4-триазол-3-ил)хромонов</i>	4,	105
<i>Шульгин В.Ф., Мельникова Е.Д., Зуб В.Я., Ларин Г.М. Исследование методом ЭПР координационных соединений меди (II) с ацилдигидразонами алкилзамещенных β-дикетонов</i>	2,	74
<i>Эннан А.А., Байденко В.И. Механизм сорбции тетрафторида кремния анионитами</i>	10,	76
<i>Юзькова В.Д., Нечипорук В.В., Ткачук М.М. К вопросу о гистерезисе, вертикальном изломе вольт-амперной кривой вблизи активационно-пассивационного перехода и осцилляционное поведение в электрохимических системах</i>	9,	63
<i>Ягупольскому Л.М., заслуженному деятелю науки Украины — 85 лет</i>	2,	127
<i>Яцимирский В.К., Гомонюк Л.Н., Безуглая Т.Н., Диук В.Е. Физико-химические свойства и каталитическая активность активированного угля, модифицированного кислотными группами</i>	1,	25
<i>Яцимирский В.К., Максимович Н.П. Физикохимия адсорбционно-полупроводниковых сенсоров и их применение</i>	3,	3