

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 8

Том 72
август
2006

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- РОМАНІВ О.І., АКСЕЛЬРУД Л.Г., ДАВИДОВ В.М., ГЛАДИШЕВСЬКИЙ Р.Є. Вплив часткового заміщення Sr(Ca) на Y, Pb або Bi на стійкість та кристалічну структуру сполуки $(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 67
- НОЩЕНКО Г.В., МИХАЛЧКО Б.М., ДАВИДОВ В.М. Синтез та кристалічна структура різногалогенідного π -комплекс [HC $\equiv$ CSH $_2$ NH $_3$] $\text{CuC}_{11.13}\text{Br}_{0.87}$ 74
- БОГІЛЮ В.Й., БАЗИЛЕВСЬКА М.С. Компенсаційний ефект при адсорбції на неоднорідній поверхні твердих матеріалів 78
- ЗИНОВИК О.В., ЗИНОВИК М.А. Відновлення мідьвмісних твердих розчинів зі структурою шпінелі 83
- ПОНОМАРЕНКО С.П., БОРОВИКОВ Ю.Я., СИВАЧЕК Т.Є., ВОВК Д.М. Електричні властивості комплексів піридину та його метилзаміщених з йодом 89
- ДІБРІВНИЙ В.І., БУТИЛІНА Н.О., КОЧУБЕЙ В.В., ВАН-ЧИН-СЯН Ю.Я. Ентальпії пароутворення і адитивність похідних карборанів-12 94

Аналітична хімія

- ТРОХИМЕНКО О.М., ЗАЙЦЕВ В.М., ПАЩЕНКО Є.О. Спектрофотометричне визначення церію (IV) за допомогою дифеніламін-*n*-сульфо кислоти 100
- КУРОЧКІН В.Д. Ізотопний аналіз селену, збагаченого ізотопом ^{74}Se , на мас-спектрометрі із жевріючим розрядом 103

Органічна хімія

- ВОЛОВНЕНКО Т.А., ТАРАСОВ А.В., ВОЛОВЕНКО Ю.М. Внутрішньомолекулярне нуклеофільне заміщення в ряду 3-хлороізохінолінів 108
- НІКОЛАЄВСЬКИЙ А.М. Антиоксидантна активність амінофенолів в процесі окиснення етилбензолу 112

Хімія високомолекулярних сполук

- ШАНДРУК М.І., ЗІНЧЕНКО О.В., МАМУНЯ Є.П., ДАВИДЕНКО В.В., ГЛАДКИЙ Е.П., ЛЕБЕДЕВ Є.В. Реокінетика та електропровідність процесу формування епоксидних композицій з Al-, P-вмісними блоками 117
- ДЕМЧЕНКО О.В., ЖЕЛТОНОЖСЬКА Т.Б., ФІЛІПЧЕНКО С.О., СИРОМЯТНИКОВ В.Г. Структурні особливості прищеплених кополімерів поліакриламід до полівінілового спирту з різною довжиною щеплень у блочному стані 120

Інформація. Хроніка

- Пам'яті Ніни Анатоліївни Костроміної 127

Содержание

Неорганическая и физическая химия

РОМАНОВ О.И., АКСЕЛЬРУД Л.Г., ДАВЫДОВ В.М., ГЛАДЫШЕВСКИЙ Р.Е. Влияние частичного замещения Sr(Ca) на Y, Pb или Bi на стойкость и кристаллическую структуру соединения $(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	67
НОЩЕНКО Г.В., МИХАЛИЧКО Б.М., ДАВЫДОВ В.М. Синтез и кристаллическая структура разногогалогенидного π -комплекса $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuC}_{11.13}\text{Br}_{0.87}$	74
БОГИЛЮ В.И., БАЗИЛЕВСКАЯ М.С. Компенсационный эффект при адсорбции на неоднородной поверхности твердых материалов	78
ЗИНОВИК Е.В., ЗИНОВИК М.А. Восстановление медьсодержащих твердых растворов со структурой шпинели	83
ПОНОМАРЕНКО С.П., БОРОВИКОВ Ю.Я., СИВАЧЕК Т.Е., ВОВК Д.Н. Электрические свойства комплексов пиридина и его метилзамещенных с иодом	89
ДИБРВЫЙ В.Н., БУТЫЛИНА Н.А., КОЧУБЕЙ В.В., ВАН-ЧИН-СЯН Ю.Я. Энтальпии парообразования и аддитивность производных карборанов-12	94

Аналитическая химия

ТРОХИМЕНКО О.М., ЗАЙЦЕВ В.Н., ПАЩЕНКО Е.А. Спектрофотометрическое определение церия (IV) при помощи дифениламин- <i>n</i> -сульфокислоты	100
КУРОЧКИН В.Д. Изотопный анализ селена, обогащенного изотопом ^{74}Se , на масс-спектрометре с тлеющим разрядом	103

Органическая химия

ВОЛОВНЕНКО Т.А., ТАРАСОВ А.В., ВОЛОВЕНКО Ю.М. Внутримолекулярное нуклеофильное замещение в ряду 3-хлороизохинолинов	108
БЕЛАЯ Н.И., ФИЛИППЕНКО Т.А., ОВЧАРОВА О.Ю., НИКОЛАЕВСКИЙ А.Н. Антиоксидантная активность аминифенолов в процессе окисления этилбензола	112

Химия высокомолекулярных соединений

ШАНДРУК М.И., ЗИНЧЕНКО О.В., МАМУНЯ Е.П., ДАВИДЕНКО В.В., ГЛАДКИЙ Э.П., ЛЕБЕДЕВ Е.В. Реокинетика и электропроводность процесса формирования эпоксидных композиций с Al-, P-содержащими блоками	117
ДЕМЧЕНКО О.В., ЖЕЛТОНОЖСКАЯ Т.Б., ФИЛИППЧЕНКО С.А., СЫРОМЯТНИКОВ В.Г. Структурные особенности привитых сополимеров полиакриламида к поливинилового спирту с разной длиной прививок в блочном состоянии	120

Информация. Хроника

Памяти Нины Анатольевны Костроминой	127
---	-----

Contents № 8

Inorganic and Physical Chemistry

ROMANIV O.I., AKSELUD L.G., DAVYDOV V.M., GLADYSHEVSKII R.Ye. Effect of partial substitution of Y, Pb or Bi for Sr(Ca) on the stability and crystal structure of the compound $(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	67
NOSHCHENKO G.V., MIKHALICHKO B.M., DAVYDOV V.M. Synthesis and crystal structure of the mixed halide π -complex $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuC}_{11.13}\text{Br}_{0.87}$	74
BOGILLO V.I., BAZYLEVSKAYA M.S. The compensation effect in adsorption on heterogeneous solid surface	78
ZINOVIK Ye.V., ZINOVIK M.A. Reduction of copper-bearing solid solutions with spinel structure	83
PONOMARENKO S.P., BOROVNIKOV Yu.Ya., SIVACHEK T.Ye., VOVK D.N. Electrical properties of complex of pyridine and its methyl-substituted compounds with iodine	89
DIBRIVNYI V.N., BUTYLINA N.A., KOCHUBEJ V.V., VAN-CHIN-SJAN Yu.Ya. The vaporization and additivity of the karborane-12 derivatives	94

Analytical Chemistry

TROKHIMENKO O.M., ZAITSEV V.N., PASCHENKO E.A. Spectrophotometric method for the determination of cerium (IV) using diphenylamino- <i>n</i> -sulfonic acid	100
KUROCHKIN V.D. Isotopic analysis of selenium, enriched by ^{74}Se , using glow discharge mass spectrometry	103

Organic Chemistry

VOLOVNENKO T.A., TARASOV A.V., VOLOVENKO Yu.M. Intramolecular nucleophilic substitution in a series of 3-chloroisoquinolines	108
BILA N.I., PHILIPENKO T.A., OVCHAROVA O.U., NIKOLAEVSKIY A.M. Antioxidant activity of aminophenols in reaction of oxidizing of ethylbenzene	112

Chemistry of High-Molecular Compounds

SHANDRUK M.I., ZINCHENKO O.V., MAMUNYA Ye.P., DAVYDENKO V.V., GLADKIY E.P., LEBEDEV Ye.V. Rheokinetic and conductivity of the formation process of epoxy compositions with Al-, P-containing units	117
DEMCHENKO O.V., ZHELTONOZHSKAYA T.B., FILIPCHENKO S.A., SYROMYATNIKOV V.G. Structural peculiarities of polyacrylamide-poly(vinyl alcohol) graft copolymers with different number of grafts in the bulk state	120

Information. News Items

In memory of Nina Anatoljevna Kostromina	127
--	-----

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

УДК 546:548.736

О.І. Романів, Л.Г. Аксельруд, В.М. Давидов, Р.Є. Гладішевський

ВПЛИВ ЧАСТКОВОГО ЗАМІЩЕННЯ Sr(Ca) НА Y, Pb АБО Bi
НА СТІЙКІСТЬ ТА КРИСТАЛІЧНУ СТРУКТУРУ СПОЛУКИ $(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

Сполуку $(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ синтезовано твердотільною реакцією при 920 °С впродовж 24 год в атмосфері повітря. Вона кристалізується з композитною неспіввимірною структурою (надгрупа $P:F222:-1-11$, $a=11.3745(7)$, $b=12.9798(9)$, $c_1=2.7493(4)$, $c_2=3.9132(3)$ Å, $q=0.7026$), яку можна для зручності описати співвимірною надструктурою (просторова група C_{3cm} , $a=11.377(1)$, $b=12.983(1)$, $c=27.395(2)$ Å). Часткове заміщення (Sr, Ca) на Y, Pb або Bi (5 % мас.) по-різному модифікує зигзагоподібні (Cu_2O_3) та прямі (CuO_2) ланцюжки квадратів CuO_4 . У випадку заміщення на Y період трансляції вздовж напрямку укладки шарів (параметр b) зменшується. Синтез із невеликими кількостями PbO або Bi_2O_3 значно знижує температуру розкладу фази $(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$.

Серед купратів значний інтерес викликають сполуки з шаруватими структурами. До цієї групи належать високотемпературні надпровідники, структури яких побудовані укладкою чотирьох видів атомних шарів [1]. В усіх шарах катіони утворюють квадратні сітки. Один з чотирьох видів шарів побудований виключно з атомів металу, тоді як решта містять також атоми оксигену, що розміщаються в центрах квадратів із атомів металу або в центрах сторін квадратів. Вважається, що надпровідність має місце в шарах із малих квадратів CuO_4 , з'єднаних між собою вершинами (склад шару CuO_2 ; рис. 1, а). Наприклад, у псевдо-тетрагональній структурі одного з найперспективніших для застосування надпровідників з високою критичною температурою

Bi-2212 (ідеальний склад $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, $T_c=90$ К) послідовність укладки шарів така: $-\text{BiO}-\text{SrO}-\text{CuO}_2-\text{Ca}-\text{CuO}_2-\text{SrO}-\text{BiO}-$. Присутність в структурі додаткових атомів оксигену ($\delta \leq 0.22$), які знаходяться в шарах BiO , є необхідною для існування цієї надпровідної фази [2]. Зміна парціального тиску кисню при синтезі приводить до модифікації вмісту оксигену в фазі і тим самим до зміни її надпровідних властивостей. Такого ж результату можна досягти частковим заміщенням Bi^{3+} на Pb^{2+} [3] або Ca^{2+} на Y^{3+} [4]. Крім того, відомо [1], що для фази $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, як і для спорідненої $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$, в положеннях Ca завжди присутня невелика кількість Bi (до 10 % ат.). До родини високотемпературних надпровідників належить також сполука CaCuO_2 [5], в тетрагональній структурі якої шари CuO_2 чергуються із шарами Ca.

Існують також шаруваті купрати, в яких квадрати CuO_4 з'єднані між собою як вершинами, так і сторонами. Це так звані ladder compounds (сполуки багатоланкової схеми), які описуються формулою $\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n}$ ($n = 3, 5, 7, \dots$) [6]. В шарах $\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n}$ зигзагоподібні ланцюжки квадратів CuO_4 із спільними сторонами (склад шару Cu_2O_3) зв'язані з m шарами прямих ланцюжків квадратів CuO_4 із спільними вершинами (рис. 1, б), що приводить до альтернативної загальної формули: $(m+1)\text{Sr} + \text{Cu}_2\text{O}_3 + m\text{CuO}_2 \rightarrow \text{Sr}_{m+1}\text{Cu}_{m+2}\text{O}_{2m+3}$ ($m = 0, 1, 2, \dots$). Структури цих сполук описуються ромбічною симетрією. Слід зауважити, що даний тип сполук можна синтезувати тільки при високому тиску.

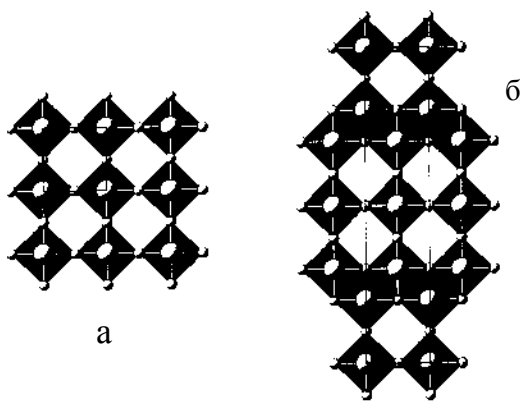


Рис. 1. Укладка квадратів CuO_4 в структурах високотемпературних надпровідників (а), в структурі сполуки $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ (б) (атоми Cu — великі кулі, атоми O — малі кулі).

© О.І. Романів, Л.Г. Аксельруд, В.М. Давидов, Р.Є. Гладішевський, 2006

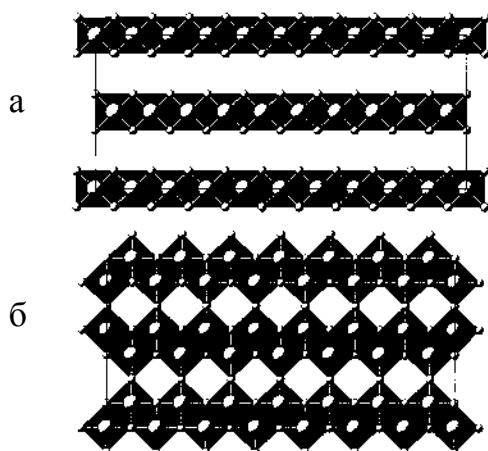


Рис. 2. Нескінченні прямі ланцюжки (а) і нескінченні зигзагоподібні ланцюжки (б) з квадратів CuO_4 у структурі сполуки $(\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (атоми Cu — великі кулі, атоми O — малі кулі).

Останнім часом особливий інтерес привертають композитні купрати (spin-ladder compounds), які можна описати формулою $[\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3]_m[\text{CuO}_2]_n$, де M — в основному Sr та/або Ca [7]. Їхні структури містять шари Cu_2O_3 , подібні до описаних вище для сполук $\text{Sr}_{m+1}\text{Cu}_{m+2}\text{O}_{2m+3}$ з $m=0$, що чергуються з шарами CuO_2 , які побудовані з одинарних прямих ланцюжків із квадратів CuO_4 . Квадрати у цих ланцюжках мають спільні сторони. Таким чином, різниця між двома видами шарів атомів Cu та O у купратах $[\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3]_m[\text{CuO}_2]_n$ полягає в способі з'єднання квадратів CuO_4 . В одному випадку квадрати утворюють, за рахунок спільних сторін, ізольовані нескінченні прямі ланцюжки (рис. 2, а), тоді як у другому — вони формують, також за рахунок спільних сторін, нескінченні зигзагоподібні ланцюжки, які в свою чергу з'єднуються між собою вершинами квадратів (рис. 2, б). Склад першого виду шарів описується формулою CuO_2 , а другого — Cu_2O_3 ; вони мають прямокутну плоску групу симетрії $c2mm$. Два види шарів чергуються вздовж напрямку укладки та розділені третім видом шару, що складається з рядів атомів Sr та/або Ca (рис. 3). Обидва види ланцюжків квадратів CuO_4 , а також ряди атомів

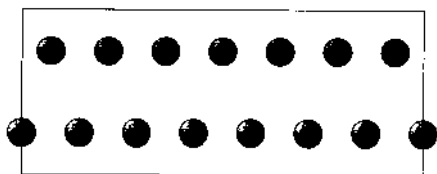


Рис. 3. Ряди атомів (Sr, Ca) в структурі сполуки $(\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$.

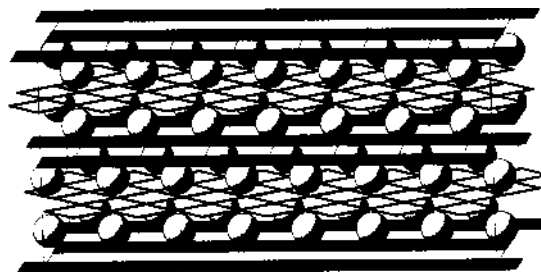


Рис. 4. Укладка шарів у структурі сполуки $(\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (шари з атомів Cu та O представлено квадратами, атоми (Sr, Ca) — кулями).

Sr та/або Ca простягаються вздовж одного напрямку. Один із представників серії $[\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3]_m[\text{CuO}_2]_n$ — сполука $(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($m=7$, $n=10$) [8]. Її структура, що описується ромбічною просторовою групою $Cccm$ з $a \approx 11.4$, $b \approx 12.9$ і $c \approx 27.4$ Å, представлена на рис. 4. Ланцюжки простягаються вздовж кристалографічного напрямку $[001]$, тоді як нашарування здійснюється вздовж $[010]$. Шари CuO_2 мають $y \approx 0$ та $1/2$, (Sr, Ca) — $y \approx 1/8$, $3/8$, $5/8$ та $7/8$, а Cu_2O_3 — $y \approx 1/4$ та $3/4$.

Структуру сполуки $(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ можна також розглядати і як композитну неспіввимірну [9], що складається з двох підґраток. Їхні структури можна описати ромбічною центросиметричною просторовою групою $Fmmm$ або її нецентросиметричними варіантами $Fmm2$ і $F222$ [10]. Обидві підкомірки мають однакові значення параметрів a та b ($a \approx 11.4$, $b \approx 12.9$ Å), тоді як параметри c є різними ($c_1 \approx 2.8$ і $c_2 \approx 3.9$ Å відповідно).

У даній роботі представлено результати дослідження впливу часткового заміщення (Sr, Ca) на Y , Pb або Bi на стійкість і кристалічну структуру сполуки $(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Ця сполука є побічним продуктом при синтезі високотемпературних надпровідників $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($T_c = 90$ K) та $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ ($T_c = 110$ K) і характеризується значною областю гомогенності щодо співвідношення Sr та Ca . При складі $(\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6})\text{Cu}_{24}\text{O}_{41.84}$ вона також проявляє надпровідні властивості з критичною температурою $T_c = 12$ K, однак лише при високому тиску (3 ГПа) [11]. Як відомо з літератури, структурні дослідження цієї сполуки проводились, як правило, методом монокристалу; монокристали вирощували з стехіометричних розплавів або розплавів, збагачених CuO . Автори роботи [12] повідомляли про синтез сполуки $(\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($0 \leq x \leq 9$) твердотільною реакцією при 960°C в атмосфері кисню впродовж 24 год з одним проміжним перетиранням зразка. Для отримання по-

лікрystalічних зразків цієї сполуки з $x=13.6$ застосовували синтез при тиску 0.2 ГПа ($p(\text{O}_2)=0.04 \text{ ГПа}$) [11]. У роботі [13] зазначалося, що заміщення $(\text{Sr}, \text{Ca})^{2+}$ навіть невеликою кількістю La^{3+} приводить до суттєвої зміни електронних властивостей.

У цій роботі зразки складу $(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)_{1-x}\text{M}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_z$, де $\text{M} = \text{Y}, \text{Pb}$ або Bi , $x=0.53$ (5 % мас. Y); $x = 0.24$ та 0.49 (5 та 10 % мас. Pb); $x=0.23$ та 0.48 (5 та 10 % мас. Bi) виготовляли з відповідних кількостей SrCO_3 (чистота — 99.5 % мас.), CaCO_3 (99 % мас.), CuO (99.7 % мас.), Y_2O_3 (99.5 % мас.), PbO (99.9 % мас.) та Bi_2O_3 (99.9 % мас.). Був також виготовлений зразок складу $(\text{Sr}_{6.75}\text{Ca}_{5.06}\text{Cu}_{2.19})\text{Cu}_{24}\text{O}_z$. Суміші перетирали в агатовій ступці впродовж 10 хв після додавання кожного наступного компоненту. З метою розкладу карбонатів отриману суміш нагрівали у корундових тиглях при температурі 920°C на повітрі впродовж 24 год у муфельній печі Vulcan A-550 з автоматичним регулюванням температури $\pm 1.5^\circ\text{C}$. Середня швидкість нагрівання становила $25^\circ/\text{хв}$. Ступінь термолізу карбонатів, який контролювали шляхом зважування шихти до та після нагрівання, становив більше 99 % мас. Після охолодження до кімнатної температури суміш оксидів перетирали та пресували у таблетки діаметром $0.7\text{—}1.0 \text{ см}$ і товщиною 0.7 см під тиском 0.025 ГПа (маса таблетки становила $\sim 1.5 \text{ г}$). Завершальною стадією синтезу було спікання на повітрі при температурі $920, 940, 960$ або 980°C впродовж доби.

Рентгенівський фазовий аналіз проводили на основі дифрактограм, одержаних на дифрактометрі ДРОН-2,0 (FeK_α -проміння). Зйомка здійснювалась за схемою Бреґга-Брентано. Еталонами для порівняння були порошкограми вихідних окси-

дів, а також теоретично розраховані рентгенограми (програма PowderCell-2,3 [14]) відомих бінарних і багатокомпонентних сполук. Для уточнення параметрів елементарної комірки було використано програму LATCON [15].

З метою повного визначення кристалічної структури методом порошку використано масиви дифракційних даних, одержаних на автоматичних дифрактометрах HZG-4a (проміння CuK_α , крок $0.05^\circ 2\theta$ в інтервалі $5\text{—}140^\circ 2\theta$, час вимірювання в кожній точці 18 с) та Bruker-D8 (проміння $\text{CuK}_{\alpha 1}$, графітовий монохроматор, крок $0.01443^\circ 2\theta$ в інтервалі $4\text{—}130^\circ 2\theta$, час вимірювання в кожній точці 8 с) з наступним уточненням структурних параметрів методом Рітвельда за допомогою програм DBWS-9807 [16] та WinCSD [17]. Вихідні моделі для структурних уточнень у три- та чотиривимірному просторі були взяті з робіт [9, 18, 19]. Кількість уточнюваних координатних і теплових параметрів атомів у структурі $\text{M}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ з просторовою групою $C_{\text{сст}}$ була 39, тоді як у випадку чотиривимірного простору — лише 11. Для опису профілю піків в обидвох випадках використано функцію псевдо-Войта.

Диференціальний термічний та термогравіметричний аналізи проводили з використанням приладу TAG 24 SETARAM. Зразки нагрівали зі швидкістю $2^\circ/\text{хв}$ у потоці суміші газів 80 % Ar —20 % O_2 . В якості еталона використовували порошок Al_2O_3 . Точність визначення втрати маси при термогравіметрії становила 10^{-7} г .

У табл. 1 наведено результати структурного уточнення в тривимірному просторі на основі дифракційних даних для полікрystalічного зразка $(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)\text{Cu}_{24}\text{O}_z$, виготовленого при температурі 920°C в атмосфері повітря. Зразок виявився практично однофазним; вміст додаткової фа-

Т а б л и ц я 1

Результати уточнення структури $\text{M}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (просторова група $C_{\text{сст}}$, послідовність зайнятих правильних систем точок $m^{13}l^4k^3j^2i^2gfc b$) у зразках, синтезованих при 920°C (метод порошку, дифрактометр HZG-4a)

Параметри	Sr_8Ca_6 (99.0)	$\text{Sr}_{7.70}\text{Ca}_{5.77}\text{Y}_{0.53}$ (99.1)	$\text{Sr}_{7.86}\text{Ca}_{5.90}\text{Pb}_{0.24}$ (97.8)	$\text{Sr}_{7.87}\text{Ca}_{5.90}\text{Bi}_{0.23}$ (97.1)
	% мас.			
$a, \text{Å}$	11.377(1)	11.363(1)	11.382(1)	11.377(1)
$b, \text{Å}$	12.983(1)	12.947(2)	12.979(1)	12.976(1)
$c, \text{Å}$	27.395(2)	27.419(3)	27.369(1)	27.373(2)
$R_B, \%$	6.88	6.71	11.16	9.38
$R_p, \%$	2.13	2.69	2.85	2.49
$R_{wp}, \%$	2.92	3.74	4.56	3.62
S	1.62	1.84	2.85	2.08

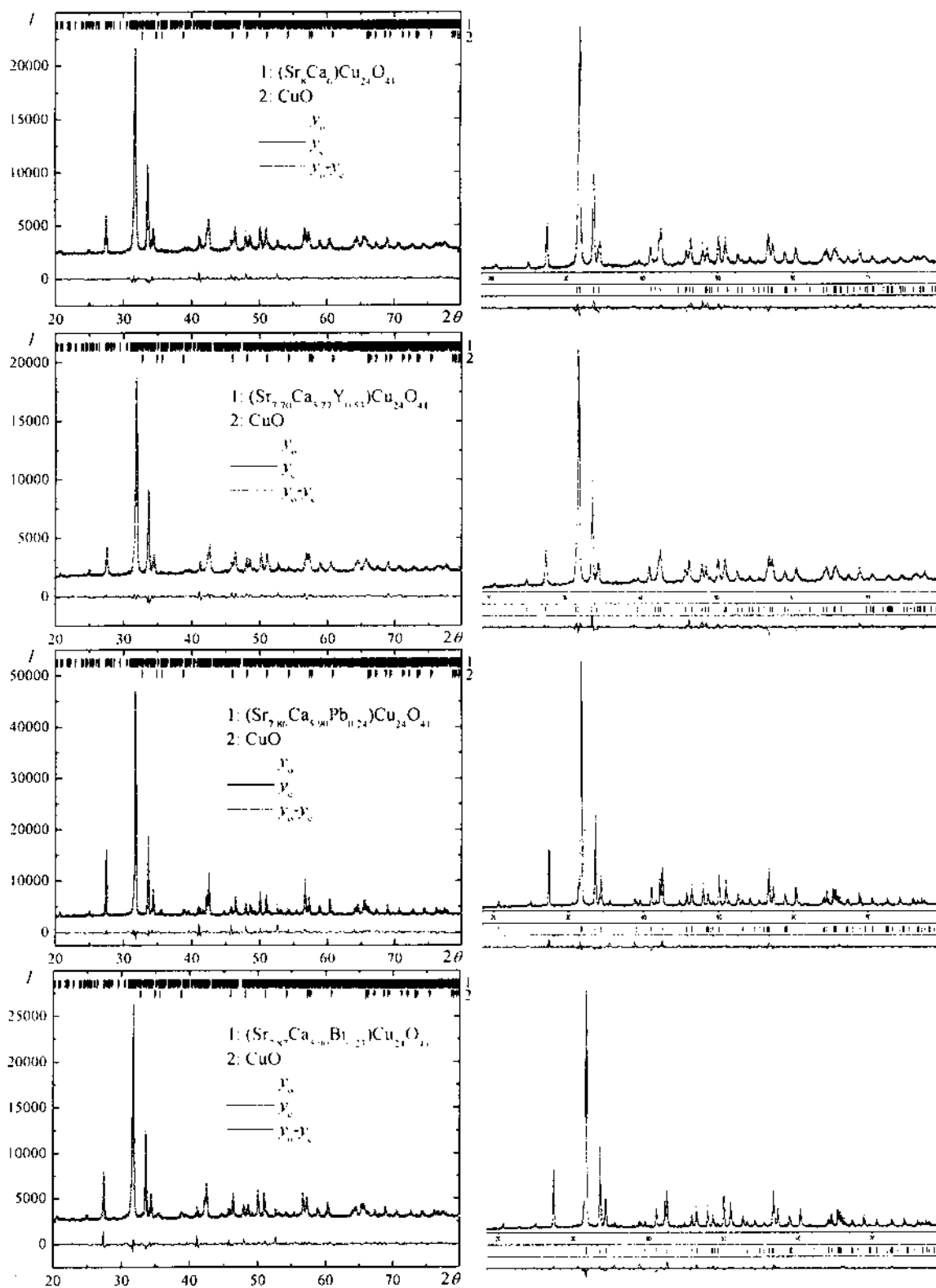


Рис. 5. Дифрактограми зразків $(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $(\text{Sr}_{7.70}\text{Ca}_{5.77}\text{Y}_{0.53})\text{Cu}_{24}\text{O}_z$, $(\text{Sr}_{7.86}\text{Ca}_{5.90}\text{Pb}_{0.24})\text{Cu}_{24}\text{O}_z$ і $(\text{Sr}_{7.87}\text{Ca}_{5.90}\text{Bi}_{0.23})\text{Cu}_{24}\text{O}_z$ (зліва — за результатами уточнення у тривимірному, справа — у чотири-вимірному просторі); дифрактометр HZG-4a, CuK_α -проміння.

Т а б л и ц я 2

Результати уточнення структури індивідуальних фаз у зразку $(\text{Sr}_{6.75}\text{Ca}_{5.06}\text{Cu}_{2.19})\text{Cu}_{24}\text{O}_z$, синтезованому при 920 °С (метод порошку, дифрактометр Bruker-D8)

Параметри	$(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (82.8(3)), <i>Cscm</i>	CuO (17.2(3)), <i>C2/c</i>
	% мас.	
<i>a</i> , Å	11.3778(4)	4.6981(4)
<i>b</i> , Å	12.9830(5)	3.4136(3)
<i>c</i> , Å	27.3932(10)	5.1304(4)
β , °	—	99.693(5)
<i>R</i> _в , %	7.88	3.32
<i>R</i> _р , %		3.27
<i>R</i> _{wp} , %		5.45
<i>S</i>		3.18

зи — CuO з моноклінною структурою (просторова група *C2/c*) не перевищив 1 % мас. Визначені параметри елементарної комірки для основної, ромбічної фази добре узгоджуються з даними монокристалного дослідження [8]. Як показано у табл. 1, зразок складу $(\text{Sr}_{7.70}\text{Ca}_{5.77}\text{Y}_{0.53})\text{Cu}_{24}\text{O}_z$ також практично однофазний; аналогічно до попереднього випадку виявлено ~1 % мас. CuO . Порівняння параметрів елементарної комірки ромбічної фази у цьому зразку з параметрами для незаміщеної фази вказує на помітне зменшення параметру *b*. Тому можна стверджувати, що атоми Y включаються у структуру, частково заміщаючи атоми Sr та/або Ca в їхніх положеннях, і таке заміщення приводить до ущільнення шарів вздовж напрямку укладки. Це добре узгоджується з геометричними міркуваннями, оскільки йон Y^{3+} має менший радіус (1.04 Å), ніж йони Sr^{2+} чи Ca^{2+} (1.32 та 1.14 Å відповідно) [20]. При синтезі з невеликими кількостями Bi_2O_3 такий ефект проявляється меншою мірою (див. табл. 1), оскільки у статистичній суміші $(\text{Sr}_{0.57}\text{Ca}_{0.43})^{2+}$ (1.24 Å) та Bi^{3+} (1.17 Å) значення йонних радіусів близькі. Зразок складу $(\text{Sr}_{7.87}\text{Ca}_{5.90}\text{Bi}_{0.23})\text{Cu}_{24}\text{O}_z$ містить лише одну додаткову фазу — ~3 % мас. CuO , що свідчить про входження атомів Bi у структуру основної фази. Аналіз дифрактограми зразка складу $(\text{Sr}_{7.86}\text{Ca}_{5.90}\text{Pb}_{0.24})\text{Cu}_{24}\text{O}_z$ виявив присутність, крім основної фази $\text{M}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, також CuO та слідів $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{PbO}_4$ із ромбічною структурою (просторова група *Pbam*). Значення параметру *b* для фази $\text{M}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ вказує, що Pb знаходиться переважно в ступені окиснення 2+ ($r(\text{Pb}^{2+})=1.33$, $r(\text{Pb}^{4+})=0.92$ Å). Що стосується параметрів *a* та

c елементарних комірок, то при частковому заміщенні (Sr, Ca) на Y параметр *a* дещо зменшується, тоді як параметр *c* збільшується. У випадку Bi та Pb спостерігається зворотна закономірність. Дифрактограми досліджуваних зразків представлено на рис. 5. Слід зауважити, що збільшення температури синтезу від 920 до 980 °С привело до результатів, аналогічних описаним вище. При температурі 1000 °С спостерігалось топлення зразків.

В результаті структурного уточнення зразка складу $(\text{Sr}_{6.75}\text{Ca}_{5.06}\text{Cu}_{2.19})\text{Cu}_{24}\text{O}_z$ встановлено, що атоми Cu не утворюють статистичної суміші з атомами Sr та Ca в інтервалі температур синтезу 920—980 °С. Як видно з табл. 2, зразок, отриманий при 920 °С, виявився двофазним і містить $(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ та CuO у співвідношенні, яке відповідає вихідному складу.

Збільшення вмісту Bi чи Pb до 10 % мас. у зразках, синтезованих при 920 °С, не привело до зміни параметрів елементарної комірки для купрату $\text{M}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Однак рентгенофазовий аналіз вказав на збільшення вмісту додаткових фаз. У випадку Pb значно підвищився вміст плумбату $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{PbO}_4$ та оксиду CuO , тоді як у випадку Bi на дифрактограмах появилися відбиття, які, на жаль, не вдалося приписати відомим сполукам із бісмутом.

Нижче та на рис. 6, 7 наведено результати диференціального термічного та термогравіметричного аналізів:

M:	Sr_8Ca_6	$\text{Sr}_{7.87}\text{Ca}_{5.90}\text{Bi}_{0.23}$	$\text{Sr}_{7.86}\text{Ca}_{5.90}\text{Pb}_{0.24}$
T^{onset} , °C:	973	965	954

Температура розкладу сполуки $(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при нагріванні становить 973 °С (рис. 6). Як видно з даних, наведених вище, для зразка

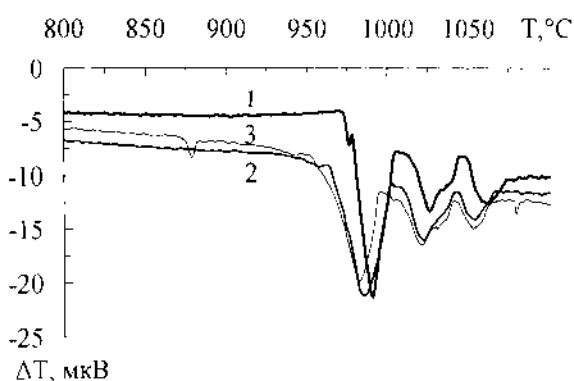


Рис. 6. Криві диференціального термічного аналізу: 1 — $(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$; 2 — $(\text{Sr}_{7.87}\text{Ca}_{5.90}\text{Bi}_{0.23})\text{Cu}_{24}\text{O}_z$; 3 — $(\text{Sr}_{7.86}\text{Ca}_{5.90}\text{Pb}_{0.24})\text{Cu}_{24}\text{O}_z$.

Т а б л и ц я 3

Параметри підкомірок для композитної структури $M_{14}Cu_{24}O_{41}$, надгрупа $P:F222:-1-11$ (зразки синтезовані при 920 °С, метод порошку, дифрактометр HZG-4a)

M	a	b	c ₁	c ₂	V ₁	V ₂	q
	Å				Å ³		
(Sr ₈ Ca ₆)	11.3745(7)	12.9798(9)	2.7493(4)	3.9132(3)	405.90(9)	577.74(9)	0.7026
(Sr _{7.70} Ca _{5.77} Y _{0.53})	11.359 (1)	12.943 (1)	2.7509(5)	3.9153(4)	404.4 (1)	575.6 (1)	0.7026
(Sr _{7.86} Ca _{5.90} Pb _{0.24})	11.3815(3)	12.9788(3)	2.7537(2)	3.9101(1)	406.77(4)	577.59(4)	0.7043
(Sr _{7.87} Ca _{5.90} Bi _{0.23})	11.3818(3)	12.9787(3)	2.7538(2)	3.9101(1)	407.02(4)	577.61(4)	0.7043

(Sr_{7.87}Ca_{5.90}Bi_{0.23})Cu₂₄O_z температура розкладу складного купрату понизилась на 8 °С. Таким чином, можна стверджувати, що додавання навіть незначних кількостей Bi₂O₃ (атоми Bi, як зазначено вище, включаються в структуру у положення атомів Sr чи Ca) приводить до помітного пониження температури розкладу фази. Більш суттєве пониження температури розкладу зафіксовано для зразка (Sr_{7.86}Ca_{5.90}Pb_{0.24})Cu₂₄O_z. Як видно з рис. 6, крива ДТА для цього зразка, крім ендотермічного ефекту при температурі 954 °С, що відповідає розкладу фази $M_{14}Cu_{24}O_{41}$, містить додатковий пік при 874 °С. Як зазначалося, рентгенофазовий аналіз зразка (Sr_{7.86}Ca_{5.90}Pb_{0.24})Cu₂₄O_z виявив, крім основної фази, невеликі кількості CuO та (Sr, Ca)₂PbO₄. Згідно з роботою [21], температура топлення плюмбату кальцію становить 980 °С, однак присутність PbO понижує цю температуру до 847 °С. Таким чином, можна припустити, що пік при 874 °С зумовлений розкладом фази (Sr, Ca)₂PbO₄. Як видно з рис. 7, ендотермічний ефект при температурі ~874 °С супроводжується втратою маси, що, ймовірно, обумовлено розкладом плюмбату з відновленням Pb⁴⁺

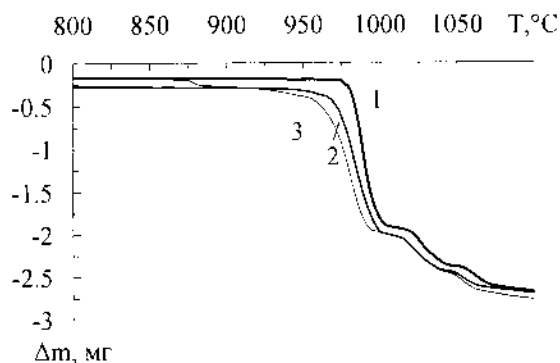


Рис. 7. Криві термогравіметричного аналізу: 1 — (Sr₈Ca₆)Cu₂₄O₄₁; 2 — (Sr_{7.87}Ca_{5.90}Bi_{0.23})Cu₂₄O_z; 3 — (Sr_{7.86}Ca_{5.90}Pb_{0.24})Cu₂₄O_z.

Т а б л и ц я 4

Координати атомів для композитної структури $M_{14}Cu_{24}O_{41}$ (параметри приведені для чотирьох зразків, синтезованих при 920 °С з різними М у такій послідовності: M₁ = (Sr₈Ca₆), M₂ = (Sr_{7.70}Ca_{5.77}Y_{0.53}), M₃ = (Sr_{7.86}Ca_{5.90}Pb_{0.24}), M₄ = (Sr_{7.87}Ca_{5.90}Bi_{0.23}))

Атом	ПСТ*	x	y	z	B _{ізо} , Å ²
Cu1	4(b)	0	0	1/2	1.00(4)
		0	0	1/2	0.78(3)
		0	0	1/2	1.00(8)
		0	0	1/2	1.55(4)
O1	8(e)	0.1212(6)	0	0	1.10(2)
		0.1163(7)	0	0	1.25(12)
		0.1119(2)	0	0	0.90(3)
		0.1135(5)	0	0	1.16(12)
M ₁	8(i)	1/4	0.6219(1)	1/4	0.67(3)
M ₂		1/4	0.6222(2)	1/4	0.59(2)
M ₃		1/4	0.6209(5)	1/4	0.68(2)
M ₄		1/4	0.6212(1)	1/4	1.26(3)
Cu2	8(j)	0.0844(2)	1/4	1/4	0.59(3)
		0.0830(2)	1/4	1/4	0.64(2)
		0.0853(7)	1/4	1/4	0.60(7)
		0.0844(2)	1/4	1/4	1.33(3)
O2	4(c)	1/4	1/4	1/4	0.72(2)
		1/4	1/4	1/4	0.60(2)
		1/4	1/4	1/4	0.80(5)
		1/4	1/4	1/4	0.50(2)
O3	8(j)	0.5897(7)	1/4	1/4	0.44(13)
		0.5851(9)	1/4	1/4	0.50(2)
		0.5830(3)	1/4	1/4	1.10(3)
		0.5864(7)	1/4	1/4	1.60(2)

* ПСТ — правильна система точок.

до Pb²⁺ (отже, втратою кисню).

Результати уточнення структурних парамет-

Т а б л и ц я 5

Міжатомні відстані (Å) для композитної структури $M_{14}Cu_{24}O_{41}$ (зразки синтезовані при 920 °С, похибки не перевищують 0.010)

Міжатомна відстань	(Sr_8Ca_6)	($Sr_{7.70}Ca_{5.77}Y_{0.53}$)	($Sr_{7.86}Ca_{5.90}Pb_{0.24}$)	($Sr_{7.87}Ca_{5.90}Bi_{0.23}$)
Cu1–O1	1.947	1.907	1.875	1.888
Cu2–O2	1.884	1.897	1.874	1.885
Cu2–O3	1.958	1.958	1.955	1.955
Cu2–O3	1.980	1.910	1.916	1.944
M–O1	2.165	2.201	2.229	2.218
M–O1	2.193	2.228	2.257	2.246
M–O3	2.467	2.499	2.533	2.502
M–O2	2.567	2.563	2.574	2.573

рів сполук $M_{14}Cu_{24}O_{41}$ в чотиривимірному просторі наведено в табл. 3–5. Параметри комірки a та b належать обом підграткам, тоді як параметр c_1 описує шари CuO_2 , а c_2 — шари Cu_2O_3 та (Sr, Ca). Менший параметр c відповідає стороні квадрату CuO_4 (найкоротша відстань між атомами кисню), а більший — його діагоналі (дві контактні відстані Cu—O). Для складних шаруватих купратів значення відстаней d_{Cu-O} знаходяться, як правило, в межах 1.92—1.94 Å [1]. Відношення параметрів c_1/c_2 є значенням вектора модуляції (q) цих композитних неспіввимірних структур, які були уточнені в надгрупі $P:F222:1-11$ [17]. Часткове заміщення (Sr, Ca) на Y не змінює значення вектора модуляції ($q=0.7026$), хоча параметри c_1 і c_2 дещо збільшилися (на ~0.056 %). Таке збільшення параметра вздовж напрямку ланцюжків квадратів CuO_4 є незначним у порівнянні із зменшенням параметрів b (0.29 %) та a (0.14 %). Часткове заміщення (Sr, Ca) на Pb та Bi приводить до незначного зростання значення вектора модуляції ($q=0.7043$), що є результатом збільшення параметра c_1 (0.16 %) та зменшення c_2 (0.079 %). Такі зміни є помітнішими у порівнянні із збільшенням періоду повторюваності вздовж напрямку [100] (~0.063 %) та зменшенням вздовж [010] (~0.009 %). Детальний аналіз міжатомних відстаней (табл. 5) показав, що заміщення (Sr, Ca) на Y, Bi або Pb приводить до деформації правильних квадратів CuO_4 в шарах CuO_2 (значне звуження сторони квадрату вздовж [100]). Навпаки, в шарах Cu_2O_3 спостерігається тенденція до вирівнювання сторін деформованих квадратів CuO_4 при частковому заміщенні в $(Sr_8Ca_6)Cu_{24}O_{41}$. Дифрактограми по-

лікрystalічних зразків зображені на рис. 5. Слід зауважити, що ідеальне значення вектора модуляції $q=c_1/c_2=1/\sqrt{2}$. У випадку апроксимації $q=0.7$, тобто співвимірності обох підкомірок при $c=10c_1=7c_2$, одержуємо надструктуру з просторовою групою $Cccm$ (див. рис. 4).

Таким чином, проведене нами дослідження вказує на можливість синтезу однофазних зразків складних купратів

$M_{14}Cu_{24}O_{41}$ в атмосфері повітря при звичайному тиску. Виявлено, що сполука $(Sr_8Ca_6)Cu_{24}O_{41}$ може містити до 5 % мас. Y, Pb або Bi. Синтез з PbO

або Bi_2O_3 значно знижує температуру розкладу цієї фази. Часткове заміщення (Sr, Ca) на Y, Pb або Bi по-різному модифікує зигзагоподібні (Cu_2O_3) та прямі (CuO_2) ланцюжки квадратів CuO_4 . Встановлення взаємозв'язків між особливостями структури сполук $[M_2Cu_2O_3]_m[CuO_2]_n$, які є нетиповими високотемпературними надпровідниками, та їхніми фізичними властивостями сприятиме розумінню природи високотемпературної надпровідності.

РЕЗЮМЕ. Соединение $(Sr_8Ca_6)Cu_{24}O_{41}$ синтезировано твердотельной реакцией при 920 °С на протяжении 24 ч в атмосфере воздуха. Оно кристаллизуется с композитной несоразмерной структурой (сверхгруппа $P:F222:1-11$, $a=11.3745(7)$, $b=12.9798(9)$, $c_1=2.7493(4)$, $c_2=3.9132(3)$ Å, $q=0.7026$), которую можно для удобства описать соразмерной сверхструктурой (пространственная группа $Cccm$, $a=11.377(1)$, $b=12.983(1)$, $c=27.395(2)$ Å). Частичное замещение (Sr, Ca) на Y, Pb или Bi (5 % мас.) по-разному модифицирует зигзагообразные (Cu_2O_3) и прямые (CuO_2) цепочки квадратов CuO_4 . В случае замещения на Y период трансляции вдоль направления укладки шаров (параметр b) уменьшается. Синтез с небольшими количествами PbO или Bi_2O_3 значительно понижает температуру разложения фазы $(Sr_8Ca_6)Cu_{24}O_{41}$.

SUMMARY. The compound $(Sr_8Ca_6)Cu_{24}O_{41}$ was synthesized by solid state reaction at 920 °C for 24 h in air. It crystallizes with a composite incommensurate structure, which can be conveniently described in a commensurate superstructure. Structure refinements were carried out in the space group $Cccm$ ($a=11.377(1)$, $b=12.983(1)$, $c=27.395(2)$ Å) and the supergroup $P:F222:1-11$ ($a=11.3745(7)$, $b=12.9798(9)$, $c_1=2.7493(4)$, $c_2=3.9132(3)$ Å, $q=0.7026$). Partial substitution of (Sr, Ca) by Y, Pb or Bi modifies in a different way the Cu_2O_3 zigzag and

CuO₂ straight chains of CuO₄ squares. In the case of substitution by Y, the translation period along the stacking direction of the layers (*b*-parameter) decreases. Syntheses with small amounts of PbO or Bi₂O₃ are further characterized by a lower decomposition temperature of the phase.

1. Gladyshevskii R., Galez Ph. // Handbook of Superconductivity / Ed. Ch. Poole, Jr.-San Diego. -USA: Acad. Press., 2000. -Ch. 8. -P. 267—431.
2. Gladyshevskii R.E., Flukiger R. // Acta Cryst. B. -1996. -52. -P. 38—53.
3. Gladyshevskii R., Musolino N., Flukiger R. // Phys. Rev. B. -2004. -70. -P. 184522—184529.
4. Calestani G., Rizzoli C., Francesconi M.G., Andreotti G.D. // Physica C. -1989. -161. -P. 598—606.
5. Karpinski J., Schwer H., Mangelschols I. et al. // Ibid. -1994. -234. -P. 10—18.
6. Hiroi Z., Azuma M., Takano M., Bando Y.A. // J. Solid State Chem. -1991. -95. -P. 230—238.
7. Shvanskaya L., Leonyuk L., Babonas G.J. et al. // Advances in Structure Analysis / Ed. R. Kuzel & J. Hasek. -Prague, Czech Republic: Czech and Slovak Crystallographic Association, 2001. -P. 277—284.
8. McCarron E.M., Subramanian M.A., Calabrese J.C., Harlow R.L. // Mat. Res. Bull. -1988. -23. -P. 1355—1365.
9. Siegrist T., Schneemeyer L.F., Sunshine S.A. et al. // Ibid. -1988. -23. -P. 1429—1438.
10. International Tables for Crystallography / Ed. Th. Hahn. -Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Acad. Publ., 2002.
11. Uehara M., Nagata T., Akimitsu J. et al. // J. Phys. Soc. Jap. -1996. -65. -P. 2764—2767.
12. Kato M., Shiota K., Koike Y. // Physica C. -1996. -258. -P. 284—292.
13. Carter S.A., Batlogg B., Krajewski R.J. et al. // Phys. Rev. Lett. -1996. -77. -P. 1378—1381.
14. Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows. -Berlin, Germany: Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.
15. Schwarzenbach D. LATCON: Refine Lattice Parameters. -Lausanne, Switzerland: University of Lausanne, 1966.
16. Wiles D.B., Sakthivel A., Young R.A. Program DBWS3.2 for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. -Atlanta (GA), USA: School of Physics, Georgia Institute of Technology, 1998.
17. Akselrud L., Grin Yu., Pecharsky V. et al. // Proc. Second Europ. Powder Diffraction Conf. -Enschede, The Netherlands, 1992. (Trans. Tech. Pub. -1993. -1. -P. 335—340).
18. Jensen A., Larsen F., Iversen B. et al. // Acta Cryst. B. -1997. -53. -P. 113—124.
19. Jensen A., Petuniek V., Larsen F., McMarron E. // Ibid. -1997. -53. -P. 125—134.
20. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. -1976. -32. -P. 751—767.
21. Kitaguchi H., Takada J., Oda K., Miura Y. // J. Mater. Res. -1990. -5. -P. 929—931.

Львівський національний університет ім. Івана Франка

Надійшла 16.02.2005

УДК 548.736:546.561

Г.В. Нощенко, Б.М. Михалічко, В.М. Давидов

СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА РІЗНОГАЛОГЕНІДНОГО π -КОМПЛЕКСУ [HC≡CCH₂NH₃]CuCl_{1.13}Br_{0.87}*

З допомогою змінно-струмного електрохімічного синтезу одержано якісні монокристали різногоалогенідного цвіттер-йонного π -комплексу купруму (I) з пропаргіламонієм складу [HC≡CCH₂NH₃]CuCl_{1.13}Br_{0.87} і вивчено його кристалічну структуру.

Концентровані водні розчини CuCl та MCl (M⁺ — катіони лужних металів, амонію або органічних амінів) є ефективними каталізаторами численних перетворень ацетиленових вуглеводнів [1, 2]. Серед реакцій, які відбуваються в каталітичних розчинах системи Ньюленда, велике

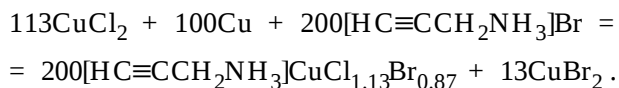
практичне значення мають олігомеризація ацетилену, гідрогалогенування, гідроціанування, окисна дегідроконденсація ацетиленів тощо. Каталітична ж дія розчинів CuBr—MBr є менш ефективною [3]. Більше того, в проведених авторами [3] дослідженнях зазначається, що додавання до

* Робота виконана за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень, грант Ф7/5572001.

купрохлоридних каталітичних розчинів навіть невеликої кількості йонів бромиду знижує ефективність каталізатора Ньюленда. Для виявлення структурних передумов різної поведінки хлор- та бромвмісних купрокаталітичних розчинів нами було розпочато систематичне вивчення будови кристалічних інтермедіатів окисної дегідро- конденсації пропаргіламіну. Зокрема, в системах $\text{MX}-\text{CuX}-[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) були одержані і рентгеноструктурно вивчені орторомбічні й моноклінні кристали купрогалогенідних π -комплексів як з самим пропаргіламонієм — $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuCl}_2$ (пр.гр. $Pbca$, $a=8.690(3)$, $b=7.404(5)$, $c=19.010(6)$ Å, $Z=8$) і $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuBr}_2$ (пр.гр. $P2_1/b$, $a=10.047(1)$, $b=7.404(5)$, $c=8.971(1)$ Å, $\gamma=106.83(3)^\circ$, $Z=4$) [4], так і з продуктом окисної дегідро конденсації — димером пропаргіламонію $[\text{H}_3\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{Cu}_2\text{Cl}_4$ (пр.гр. $B/2b$, $a=19.591(6)$, $b=7.299(3)$, $c=8.636(3)$ Å, $\gamma=103.04(2)^\circ$, $Z=4$) [5]. При цьому виявилось, що цілковите заміщення атомів хлору атомами бромиду зумовлює неізоструктурність пропаргіламонієвих купрохлоридного і купробромідного π -комплексів.

З огляду на це цікаво було б знати, яких змін зазнає структура комплексу $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuCl}_2$ у разі заміщення половини атомів хлору атомами бромиду. В цій роботі ми наводимо результати синтезу і рентгеноструктурного дослідження різногалогенідного цвіттер-йонного комплексу складу $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuCl}_{1.13}\text{Br}_{0.87}$ (I).

Якісні монокристали $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuCl}_{1.13}\text{Br}_{0.87}$ (I) одержували методом змінно-струмного електрохімічного синтезу [6] у водно-етанольному розчині (об'єм 5 мл), який містив $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (~1.0 ммоль) та пропаргіламін (2.0 ммоль), титрований бромідною кислотою до $\text{pH} \approx 2$, з використанням мідних електродів. Кількісне співвідношення між атомами бромиду і хлору у розчині становило приблизно 1:1. Електрохімічний синтез (змінний струм з частотою 50 Гц, напруга 0.4 В) відбувався за схемою:



Через 5 год на електродах утворились безбарвні голчасті кристали комплексу I. Вимірювання їхньої густини ($\rho_{\text{експ}} = 2.3 \text{ г/см}^3$) здійснювали флотацийним методом у суміші хлороформ—бромформ.

Кристали I попередньо досліджували фотометодом. Для розшифровування структури вико-

ристовували дифракційний масив, одержаний на монокристальному дифрактометрі ДАРЧ-1 ($\text{MoK}\alpha$ - випромінювання, $\theta/2\theta$ -сканування, $2\theta_{\text{макс}} = 50^\circ$). Масив інтегральних інтенсивностей (641 незалежне відбиття) був перерахований у структурні амплітуди ($F \geq 4\sigma(F)$) з урахуванням факторів Лоренца та поляризації. Параметри ромбічної комірки уточнювали МНК стосовно установочних кутів 24 рефлексів в інтервалі $20 \leq 2\theta \leq 30$: $a = 8.862(5)$, $b = 7.526(3)$, $c = 19.29(1)$ Å, $V = 1286(2)$ Å³, просторова група симетрії $Pbca$. Структуру визначали прямими методами з допомогою пакету програм CSD [7]. В елементарній комірці комплексу міститься 8 формульних одиниць складу $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuCl}_{1.13}\text{Br}_{0.87}$ $\rho_{\text{обч}} = 2.325(4) \text{ г/см}^3$. Після локалізації всіх негідрогенових атомів і уточнення структури в ізотропному наближенні ввели поправку на поглинання за допомогою програми DIFABS. Положення атомів водню визначали на різницевих синтезах Фур'є. Завершальне уточнення структури проводили в анізотропному ($\text{H} -$ в ізотропному) варіанті до $R = 0.0444$ ($R_w = 0.0504$) з використанням вагової схеми $\omega = [\sigma(F)^2 + 0.003(F_{\text{екс}})^2]^{-1}$ ($\text{GOOF} = 1.030$). Координати атомів і їхні теплові параметри наведені в табл. 1, а міжатомні відстані і валентні кути — в табл. 2.

Т а б л и ц я 1

Координати атомів і їхні теплові параметри в структурі I

Атом	x	y	z	$B, \text{Å}^2$
Cu	0.1794(2)	0.1582(2)	0.6263(9)	3.46(5)*
X(1)**	0.9192(2)	0.1526(3)	0.6137(1)	3.63(6)*
X(2)***	0.7504(3)	0.1618(3)	0.2816(1)	3.20(6)*
N	0.548(2)	0.094(2)	0.6747(10)	4.4(5) *
C(1)	0.522(2)	0.155(3)	0.6036(11)	4.7(5) *
C(2)	0.377(2)	0.104(2)	0.5767(9)	3.5(4) *
C(3)	0.272(2)	0.056(2)	0.5402(9)	3.7(4) *
H(1)	0.200(25)	0.047(30)	0.509(11)	13(8)
H(2)	0.513(16)	0.304(23)	0.591(9)	6(4)
H(3)	0.594(20)	0.144(23)	0.577(9)	5(5)
H(4)	0.523(26)	0.119(28)	0.737(14)	11(7)
H(5)	0.648(16)	0.161(15)	0.701(8)	4(3)
H(6)	0.546(14)	0.017(16)	0.673(7)	2(3)

$$* B_{\text{ізо}}^{\text{екв}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j B_{ij} a_i^* a_j^* (\vec{a}_i^* \vec{a}_j^*); \quad ** G = 0.46(4)\text{Cl} + 0.54(4)\text{Br}; \quad *** G = 0.76(3)\text{Cl} + 0.24(3)\text{Br}.$$

Т а б л и ц я 2

Міжатомні відстані (d) і валентні кути (ω) в структурі I

Зв'язок	d , Å	Кут	ω , град
Cu–X(1)	2.321(6)	X(1)CuX(2)	111.0(3)
Cu–X(2)	2.314(10)	X(1)CuX(2')	111.0(3)
Cu–X(2')	3.058(8)	X(2)CuX(2')	87.8(3)
Cu–C(1)	2.03(2)	m CuX(1)	126.3(5)
Cu–C(2)	2.04(2)	m CuX(2)	120.9(5)
Cu– m^*	1.95(2)	m CuX(2')	90.9(4)
C(1)≡C(2)	1.22(2)	C(1)CuC(2)	34.9(6)
C(2)–C(3)	1.42(2)	C(2)C(1)H(1)	149(9)
C(3)–N	1.48(2)	C(1)C(2)C(3)	163(2)
C(1)–H(1)	1.0(2)	C(2)C(3)N	111(1)
C(3)–H(2)	1.0(2)	C(3)NH(4)	105(9)
C(3)–H(3)	1.0(2)	C(3)NH(5)	111(9)
N–H(4)	0.9(2)	C(3)NH(6)	112(9)
N–H(5)	1.0(2)		
N–H(6)	1.0(2)		

* m — середина зв'язку C≡C.

Для термінальних алкінів у водних розчинах справджується кислотна дисоціація [1]:



рівновага реакції в залежності від pH середовища може зміщуватися вправо або вліво.

В близькому до нейтрального середовищі в присутності галогенідів купруму (I) ця рівновага сильно зміщена вправо, головним чином завдяки виникненню (поряд з двома π -зв'язками Cu–(C≡C)–Cu) міцних зв'язків Cu–C ацетиленідного типу. Це зумовлює утворення π, σ -комплексів, в яких частинка $RC\equiv C^-$ спроможна зв'язуватись відразу з 4 (π, π, σ, σ) — комплекс $(NH_4)_2[Cu_4Cl_5(C\equiv CCH_2OH)] \cdot H_2O$ [8], або й з 5 ($\pi, \pi, \sigma, \sigma, \sigma$) — комплекс $Rb_3[Cu_7Cl_9(C\equiv CCH_2OH)] \cdot H_2O$ [9], атомами купруму (I).

На відміну від цього в дуже кислому середовищі кислотна дисоціація суттєво пригнічується, через що термінальні алкіни спроможні координуватись з атомами купруму (I) лише за π -типом. Причому ацетиленова група молекули $HC\equiv CR$ діє як містковий π -ліганд, одночасно зв'язуючись з двома атомами металу. Такий тип координації виявлений, наприклад, у структурі $[Cu_2Cl_2(HC\equiv CCH_2OH)]$ [10].

Очікувалось, що в кислому середовищі у взаємодії з галогенідом купруму (I) зв'язок C≡C

катіона пропаргіламонію $HC\equiv CCH_2NH_3^+$ теж виявлятиме містковий характер і координуватиметься з двома атомами Cu (I). Однак в структурі I, як і в структурах подібних комплексів $[HC\equiv CCH_2NH_3]CuCl_2$ (II) і $[HC\equiv CCH_2NH_3][CuBr_2]$ (III) [4], термінальна ацетиленова група π -координується тільки з одним атомом металу.

Проекція кристалічної структури I показана на рис. 1. Видно, що в структурі I формується координаційний π -вузол Cu–(C≡C), у якого атом купруму знаходиться від середини C≡C зв'язку (m) на відстані 1.95(2) Å. Внаслідок π -координації молекула органічного ліганду вигинається (валентний кут C–C≡C становить $164(2)^\circ$), а сам зв'язок C≡C видовжується до 1.22(2) Å. Крім ацетиленової групи катіону пропаргіламонію, атом купруму додатково зв'язується з двома атомами галогену X (де X — статистична суміш Cl і Br (табл. 1)), довершуючи своє координаційне оточення до плоско-тригонального (відстані Cu–X(2) і Cu–X(1) становлять 2.314(10) і 2.321(6) Å відповідно). В результаті у структурі I, як і в II, формуються дискретні цвіттер-йонні фрагменти складу $[HC\equiv CCH_2NH_3]CuX_2$. Крім того, в структурі I, як і в II, між атомом X(2) одного дискретного фрагменту і атомом купруму сусіднього виникає слабкий контакт $Cu \cdots X(2)_{акс}$ довжиною 3.058(8) Å (на рисунках цей зв'язок позначено штриховою лінією). Цікаво, що в структурі купробромідного комплексу III зв'язок $Cu \cdots Br(2)_{акс}$ є дещо коротшим і становить 2.910(1) Å. Завдяки контакту $Cu \cdots X(2)_{акс}$ в структурах I–III острівні фрагменти асоціюються в ланцюги складу $\{[HC\equiv CCH_2NH_3]CuX_2\}_n$, орієнтовані вздовж напрямку [010].

Разом з цим у структурі I між полярними ділянками сусідніх ланцюгів $\{[HC\equiv CCH_2NH_3]CuX_2\}_n$ виникає йонна взаємодія, яка має напря-

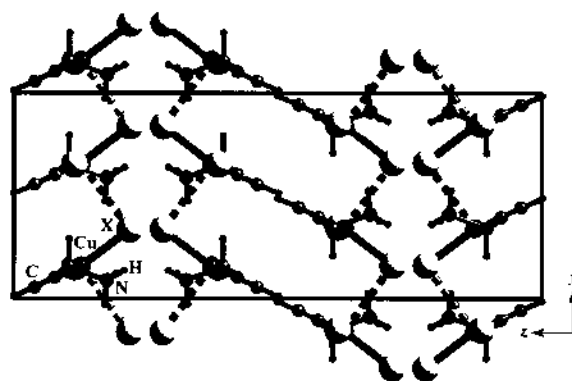


Рис. 1. Проекція кристалічної структури I на площину yz.

Т а б л и ц я 3

Геометрія водневих зв'язків у структурі I

Зв'язок	<i>d</i> , Å	Кут	ω, град
N–H(4)···X(1)	2.7(2)	N–H(4)···X(1)	155
N–H(5)···X(1)	2.8(2)	N–H(5)···X(1)	127
N–H(5)···X(2)	2.5(2)	N–H(5)···X(2)	135
N–H(6)···X(2)	2.5(2)	N–H(6)···X(2)	143
≡C–H···X(1)	2.7(2)	≡C–H···X(1)	163
C(3)–H(2)···X(1)	2.8(2)	C(3)–H(2)···X(1)	172

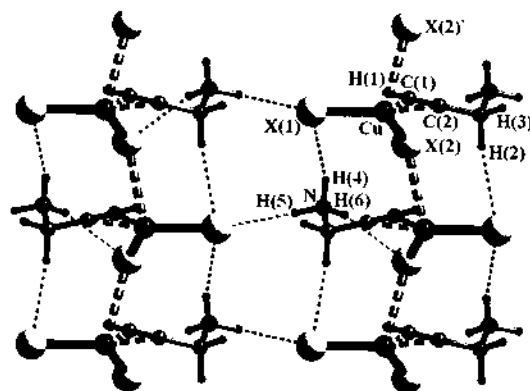
млений характер завдяки водневим зв'язкам N–H···X (відстані H···X знаходяться в межах 2.5(2)–2.8(2) Å (табл. 3)). Це зумовлює об'єднання ланцюгів у двовимірні шари, які в структурі I орієнтовані перпендикулярно напрямку [001] (рис. 2); ці ж шари зшиваються водневими зв'язками іншого типу ≡C–H···X (2.7(2) Å) у тривимірний каркас.

З огляду на різну каталітичну активність купрохлоридних і купробромідних розчинів цікаво було б розглянути вплив заміщення атомів хлору атомами бромів на ефективність π -взаємодії Cu(I)–(C≡C) в комплексах I–III. Для зіставлення кристалохімічних характеристик комплексів I–III (табл. 4), розташуємо їх в ряд II → I → III в міру зростання вмісту атомів бромів. Неважко побачити, що при переході від купрохлоридного до купробромідного комплексів простежується зменшення ефективності π -зв'язування Cu(I)–(C≡C), на що вказує зменшення видовжування π -координованого зв'язку C≡C та збільшення відстані Cu(I)–*m*.

Т а б л и ц я 4

Порівняльна характеристика геометрії координаційних р-вузлів у структурах I–III

Комплекс	II	I	III
Міжатомні відстані (Å)			
Cu– <i>m</i>	1.923(9)	1.95 (2)	1.960(6)
Cu–C(1)	2.012(9)	2.03 (2)	2.035(7)
Cu–C(2)	2.024(9)	2.04 (2)	2.062(5)
C(1)≡C(2)	1.23 (1)	1.22 (2)	1.192(8)
Cu–X(1)	2.227(2)	2.321(6)	2.379(1)
Cu–X(2)	2.268(2)	2.314(10)	2.420(1)
Cu–X(2')	3.060(2)	3.058(8)	2.910(1)

Рис. 2. Об'єднання ланцюгів {HC≡CCH₂NH₃]CuX₂]_n у шари в структурі I.

Ще однією важливою характеристикою ефективності π -зв'язування є ступінь аксіального деформування вихідного тетраедричного оточення атомів Cu (I), притаманного σ -комплексам купруму (I), до тригональної піраміди чи навіть плоского тригона [11]. Таку деформацію кількісно характеризують відстанню Cu(I)–X_{акс}. Аналіз координаційних многогранників купруму (I) засвідчує, що в купрохлоридному комплексі атомам купруму властива плоско-тригональна координація, що вказує на доволі ефективну π -взаємодію, тоді як у купробромідному комплексі координаційний многогранник атома купруму — тригональна піраміда і, отже, π -зв'язування Cu(I)–(C≡C) виявляється менш ефективним.

РЕЗЮМЕ. Методом переменного-токового электрохимического синтеза получены качественные монокристаллы разногалогенидного цвиттер-ионного π -комплекса меди (I) с пропаргиламмонием состава [HC≡CCH₂NH₃]₂CuCl_{1.13}Br_{0.87} и изучена его кристаллическая структура.

SUMMARY. By means of alternating-current electrochemical technique crystalline mixed-chloride/bromide amphiionic complex [HC≡CCH₂NH₃]₂CuCl_{1.13}Br_{0.87} has been obtained and X-ray structurally characterized.

1. Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегер Ю.А. Ацетилен: Химия. Механизмы реакций. Технология. -М.: Химия, 1991.
2. Мыхаличко Б.М., Темкин О.Н., Мыськив М.Г. // Успехи химии. -2000. -**69**, № 11. -С. 1042—1070.
3. Темкин О.Н., Флид Р.М. Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов. -М.: Наука, 1968.
4. Филинчук Я.Е., Мыхаличко Б.М., Давыдов В.Н. // Журн. неорганической химии. -2001. -**46**, № 7. -С. 1102—1108.
5. Нощенко Г.В., Мыхаличко Б.М., Давыдов В.Н. // Координационная химия. -2003. -**29**, № 4. -С. 280—283.

6. Патент № 25459 А Україна, МКІ С30В 7/12, С30В 7/14 -Опубл. 25.12.98.
7. Аксельруд Л.Г., Гринь Ю.Н., Завалий П.Ю. и др. Пакет программ для структурного анализа кристаллов – CSD. Общее описание. -Львов: Изд-во Львов. ГУ, 1990.
8. Мыхаличко Б.М. // Журн. неорганич. химии. -1998.

-43, № 10. -С. 1639—1643.

9. Мыхаличко Б.М., Мыськив М.Г. // Координац. химия. -1998. -24, № 8. -С. 596—601.
10. Мыхаличко Б.М., Мыськив М.Г., Горешник Е.А. // Там же. -1999. -25, № 1. -С. 65—69.
11. Мыськив М.Г., Олійник В.В. // Там же. -1995. -21, № 4. С. 290—310.

Львівський національний університет ім. Івана Франка

Надійшла 04.03.2005

УДК 504.3.054:544.723.23:544.772:547-302

В.И. Богилло, М.С. Базилевская

КОМПЕНСАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ АДСОРБЦИИ НА НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

Показано, что логарифм константы Лэнгмюра при нулевой энергии адсорбции снижается при уменьшении энергии адсорбции по мере заполнения неоднородной поверхности, то есть наблюдается компенсационная зависимость между указанными параметрами. Предложены подходы, основанные на теории моментов распределений и конденсационном приближении для расчета параметров этой зависимости (изоравновесной температуры и константы Лэнгмюра при этой температуре) по адсорбционным данным и выполнен их расчет для адсорбции ряда хлорметанов и иодметана на поверхности силикагеля.

Распределение высоко- и умеренно летучих органических загрязнителей атмосферы между воздухом и поверхностью твердых аэрозолей является важным процессом, определяющим расстояние переноса этих соединений, скорость их химических реакций и стока из атмосферы. От этого распределения зависит степень влияния токсичных атмосферных органических загрязнителей на экосистему и здоровье человека [1, 2].

Ранее [3] нами показано, что адсорбция ряда галогеналканов из газовой фазы на поверхности суррогатов твердых атмосферных аэрозолей хорошо описывается моделью адсорбции на неоднородной поверхности с прямоугольным ее распределением по энергиям адсорбции, определены количественные соотношения структура—активность между кумулянтами первого и второго порядков этих распределений и дескрипторами структуры галогеналканов. Хотя предложенный подход позволяет оценивать кумулянты распределений по энергиям адсорбции, являющихся более подходящими характеристиками активности центров поверхности твердых аэрозолей в пределах заполнения монослоя, чем термодинамические функции адсорбции в области Генри, однако, как этот подход, так и известные из литературы численные методы расчета распределений поверх-

ности различных материалов по энергиям адсорбции из изотерм адсорбции либо координат хроматографических пиков [4, 5] основаны на предположении независимости стандартной мольной дифференциальной энтропии адсорбции, либо константы уравнения адсорбции Лэнгмюра при нулевой энергии адсорбции (K_0), от степени заполнения поверхности. Как правило, для оценки величины K_0 используется уравнение Яронца [6]:

$$K_0 = P_S \exp(\Delta H_V / RT), \quad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К; P_S — давление насыщенных паров сорбата при T ; ΔH_V — его теплота конденсации.

Пренебрежение зависимостью $\ln K_0$ от заполнения поверхности при использовании соотношения (1) может приводить к переоценке рассчитываемых энергий адсорбции и к искажению формы кривой распределения, в частности, к возрастанию его дисперсии. Поэтому цель настоящей работы — это проверка предположения о независимости константы Лэнгмюра при нулевой энергии адсорбции от степени заполнения поверхности на основании имеющихся в литературе и полученных нами экспериментальных данных и разработка подхода расчета распределения неоднородной поверхности материалов по энергиям

адсорбции, учитывающего зависимость этой константы от заполнения.

Если константа K_0 зависит от общей степени заполнения поверхности, то интегральное уравнение адсорбции на неоднородной поверхности, помимо функции распределения поверхности по энергиям адсорбции ($\rho(E_A)$), должно включать также и ее распределение по значению $\ln K_0$ ($\rho(\ln K_0)$):

$$\Theta(P, T) = \iint \theta(P, T, E_A, \ln K_0) \rho(E_A) \rho(\ln K_0) dE_A d\ln K_0, \quad (2)$$

где $\Theta(P, T) = a/a_m$ — общая относительная степень заполнения поверхности при давлении сорбата P и температуре T ; a — заполнение поверхности при P и T ; a_m — емкость монослоя; $\theta(P, T, E_A, \ln K_0)$ — относительная степень заполнения локального участка поверхности с энергией адсорбции E_A и константой Лэнгмюра K_0 ; δE_A и $\Delta \ln K_0$ — диапазоны изменения E_A и $\ln K_0$ при интегрировании уравнения (2).

Можно предположить два крайних варианта поведения $\ln K_0$ и E_A при адсорбции вещества на химически неоднородной поверхности твердого тела: корреляция между этими параметрами и отсутствие такой корреляции. Поскольку значение $K_0 = \exp(-\Delta S_A/R)$, где ΔS_A — мольная изостерическая энтропия адсорбции, то возрастание энергии адсорбции (или снижение мольной изостерической энтальпии адсорбции) должно приводить к соответствующему снижению поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы вещества при его переходе в адсорбированное состояние и к снижению энтропии адсорбции. Такая корреляция между изменением энтальпии и энтропии вещества в различных фазовых переходах и в процессах комплексообразования известна в литературе как "компенсационный эффект" или "компенсационная" зависимость [7]. Поскольку на химически неоднородной поверхности при малых давлениях паров вещества сначала происходит его взаимодействие с наиболее активными центрами поверхности, имеющими высокие значения E_A , а затем, при заполнении этих центров и дальнейшем возрастании P заполняются все менее активные центры, то это должно приводить к снижению $-\Delta S_A$ и к соответствующему уменьшению K_0 . Такая зависимость описывается следующим линейным соотношением:

$$\ln K_0 = \ln K_{0(\text{изо})} + E_A/RT_{\text{изо}}, \quad (3)$$

где $K_{0(\text{изо})}$ — значение K_0 при изоравновесной тем-

пературе $T_{\text{изо}}$, при которой константы Лэнгмюра одинаковы для всех центров поверхности, то есть она является однородной по этим константам.

Уравнение Лэнгмюра для адсорбции на локальном участке поверхности с учетом уравнения (3) можно записать так:

$$\theta(P, T, E_A) = \left[1 + \frac{K_{0(\text{изо})}}{P} \exp \left\{ \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{изо}}} - \frac{1}{T} \right) \right\} \right]^{-1}. \quad (4)$$

Из уравнения (2) следует, что при отсутствии корреляции между E_A и $\ln K_0$ для описания адсорбции на неоднородной поверхности необходимо знание обеих функций распределения $\rho(E_A)$ и $\rho(\ln K_0)$. Это описание значительно упрощается, если между E_A и $\ln K_0$ предполагается корреляция (уравнение (3)). В соответствии с выводами теории моментов распределений [8] уравнения для кумулянт первого и второго порядка распределения поверхности по логарифму коэффициента распределения, K_L , связаны следующими уравнениями с суммами кумулянт первого и второго порядка распределений поверхности по E_A и $\ln K_0$:

$$(\ln K_L)_{av} = r_1 \frac{(E_A)_{av}}{RT} - (\ln K_0)_{av}, \quad (5)$$

$$\sigma^2(\ln K_L) = \frac{\sigma^2(E_A)}{(RT)^2} + \sigma^2(\ln K_0) - 2r_2 \frac{\sigma(E_A) \cdot \sigma(\ln K_0)}{RT}, \quad (6)$$

где r_1 и r_2 — коэффициенты корреляции в уравнениях (5) и (6), $(\ln K_L)_{av}$, $(E_A)_{av}$ и $(\ln K_0)_{av}$ — средние арифметические параметров $\ln K_L$, E_A и $\ln K_0$, а $\sigma^2(\ln K_L)$, $\sigma^2(E_A)$ и $\sigma^2(\ln K_0)$ — дисперсии распределений поверхности по $\ln K_L$, E_A и $\ln K_0$ соответственно.

Таким образом, из температурной зависимости средних распределений и дисперсии распределений поверхности по коэффициентам распределения, используя уравнения (5) и (6), можно рассчитать соответствующие кумулянты распределений поверхности по E_A и $\ln K_0$. Коэффициенты зависимости (3) определяются из этих параметров по следующим формулам:

$$\sigma(\ln K_0) = \frac{\sigma(E_A)}{RT_{\text{изо}}}; \quad (7)$$

$$(\ln K_0)_{av} = \ln K_{0(\text{изо})} + \frac{(E_A)_{\text{изо}}}{RT_{\text{изо}}}. \quad (8)$$

Поскольку некоторые уравнения изотерм адсорбции на неоднородной поверхности (напри-

мер, дискретной, Тоза, UNILAN, β - [9]) включают константу Лэнгмюра и соответствующие параметры неоднородности поверхности, входящие в аналитическую функцию распределения по этой константе, то на основании температурной зависимости кумулянт этих распределений поверхности по $\ln K_L$ можно рассчитать коэффициенты уравнения (3). Так, для процесса адсорбции на поверхности, имеющей прямоугольное распределение по энергиям адсорбции [3], значения $T_{\text{изо}}$ и $\ln K_{0(\text{изо})}$ можно определить из температурной зависимости арифметического среднего (x_{av}) и вариации параметра $x(\sigma_x)$ от температуры с последующим вычислением $\ln K_{0(\text{изо})}$ по формуле (8):

$$\sigma_x = \frac{\sigma(\ln K_0) \cdot T_{\text{изо}}}{T} - \sigma(\ln K_0); \quad (9)$$

$$x_{\text{av}} = \frac{E_{A(\text{изо})}}{RT} - (\ln K_0)_{\text{av}}, \quad (10)$$

где $x = E_A/RT - \ln(K_0)$.

Эти кумулянты и параметры уравнения (3) можно рассчитать также численным методом регуляризации Тихонова. При этом функция распределения определяется минимизацией функционала, включающего разности координат точек на экспериментальной и рассчитанной изотермах, и не требуется ее знание в аналитическом виде. Применение такого подхода для вычисления коэффициентов аналогичной уравнению (3) "компенсационной" зависимости в кинетике мономолекулярной хемосорбции на основании температурной зависимости кинетических изотерм хемосорбции продемонстрировано в работе [10]. Следует однако отметить, что для точного вычисления параметров параболы по уравнению (6) необходимо измерить изотермы адсорбции вещества при значительном числе различающихся температур. Обычно адсорбционные эксперименты выполняют при ограниченном числе температур (от 1 до 4), что не позволяет вычислить параметры уравнения (3) с достаточной точностью. Поэтому для вычисления этих параметров при адсорбции на неоднородной поверхности можно предложить метод, основанный на конденсационном приближении для адсорбции на неоднородной поверхности [9].

В этом приближении изотерма Лэнгмюра на локальном участке неоднородной поверхности заменяется ступенчатой изотермой, соответствующей следующему условию:

$$\theta(P, T, K_L) = \begin{cases} 0, & P_C < 1/K_L(T) \\ 1, & P_C \geq 1/K_L(T) \end{cases}. \quad (11)$$

Применение этого приближения к интегральному уравнению адсорбции, включающему функцию распределения поверхности по E_A , приводит к его значительному упрощению:

$$\Theta(P, T) \approx \int_{E_{C \min}}^{E_{C \max}} \rho(E_C) dE_C, \quad (12)$$

где E_C — энергия конденсации.

Значение этой энергии выбирается таким, чтобы ядро интегрального уравнения наилучшим образом соответствовало ступенчатой изотерме $\theta_C(P, T, E_A)$. Очевидно, что эта ступень должна находиться в точке E_A , в которой происходит перегиб функции $\theta(P, T, E_A)$. Поэтому значение $E_C(P, T)$ определяется из следующего соотношения:

$$\left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial E_A^2} \right)_{E_A = E_C} = 0. \quad (13)$$

Применение уравнения (13) к локальной изотерме Лэнгмюра (4) приводит к следующему выражению для E_C :

$$E_C = -RT \ln(P_C/K_{0(C)}), \quad (14)$$

где $K_{0(C)}$ — значение K_0 , полученное в конденсационном приближении.

Подстановка (3) в (14) приводит к следующему выражению для $\ln P_C$ при фиксированных значениях заполнения поверхности, a :

$$\ln P_{C(a=\text{const})} = -\frac{E_C}{RT} + \frac{E_C}{RT_{\text{изо}}} + \ln K_{0(\text{изо})}. \quad (15)$$

Известно, что решение интегрального уравнения адсорбции, полученное при использовании конденсационного приближения, совпадает с точным решением этого уравнения только при $T=0$. Это приближение приводит к распределению, близкому к заданному при условии, что $E_{A\max} - E_{A\min} \gg RT$ и $\rho(E_A)$ является монотонной функцией от E_A [9]. Если на кривой распределения поверхности по энергиям адсорбции имеется несколько пиков (полимодальное распределение), то применение этого приближения приводит к ее значительному сглаживанию и к результирующему унимодальному распределению [11].

Таким образом, при использовании конденсационного приближения к неоднородной поверхности, имеющей широкое унимодальное распределение по энергиям адсорбции, по уравнениям (14) и (15) из зависимостей P от T при $a=\text{const}$ возможно определить зависимости E_C и $\ln K_{0(C)}$

от адсорбированного количества вещества на поверхности (а), параметры уравнения (3) и искомую функцию распределения поверхности по E_A .

Мы проверили справедливость приведенных выше выводов, используя экспериментальные данные, полученные на всем диапазоне заполнения монослоя гравиметрическим методом для адсорбции ряда хлорзамещенных метанов $\text{CH}_n\text{Cl}_{4-n}$ ($n=0-3$) на поверхности силикагеля при 288, 293 и 298 К [12]. Большинство изотерм адсорбции в этих системах в области монослоя не подчиняется уравнению Лэнгмюра, что указывает на возможную неоднородность поверхности силикагеля по энергиям адсорбции хлорметанов. Необходимые для расчета значения P при различных температурах и заполнениях поверхности рассчитывались на основании коэффициентов полиномов, аппроксимирующих экспериментальные изотермы адсорбции [12]:

$$\ln P = \sum_{i=0}^n k_i a^i + \ln a, \quad (16)$$

где $n=0-6$.

На рис. 1 приведены зависимости величин E_A и $\ln K_0$ для CH_3Cl от заполнения поверхности силикагеля (а), рассчитанных по уравнению (15) из температурной зависимости $\ln P$.

Видно, что возрастание заполнения поверхности вызывает параллельное снижение как E_A , так и $\ln K_0$. Аналогичные зависимости E_A и $\ln K_0$ от заполнения поверхности получены и для адсорбции других хлорзамещенных метанов и иод-

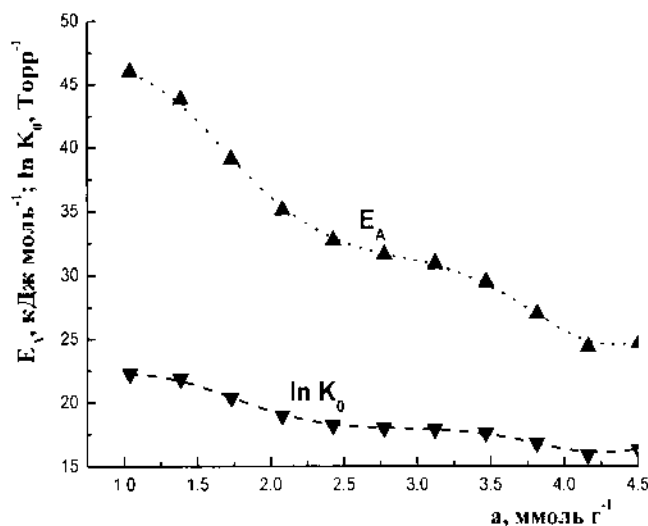


Рис. 1. Зависимости энергии адсорбции и логарифма константы Лэнгмюра при нулевой энергии адсорбции CH_3Cl на поверхности силикагеля от ее заполнения.

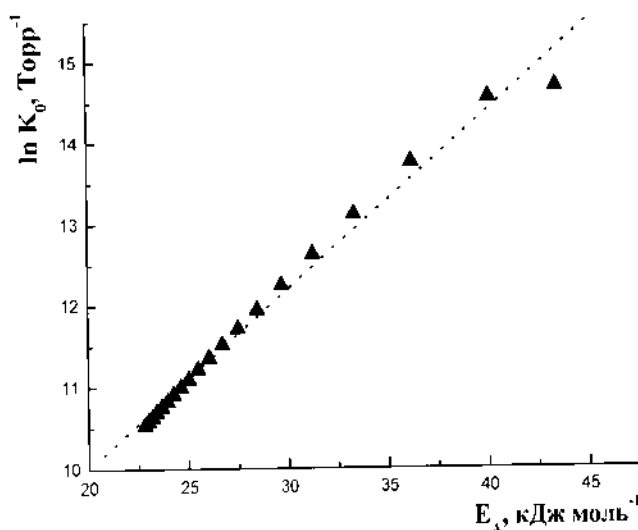


Рис. 2. Зависимость логарифма константы Лэнгмюра при нулевой энергии адсорбции CH_3I на поверхности силикагеля от энергии адсорбции, рассчитанная по хроматографическим данным в конденсационном приближении.

метана на силикагеле. На рис. 2 представлена зависимость между E_A и $\ln K_0$, при различной степени заполнения поверхности, полученная на основании наших хроматографических данных для адсорбции иодметана на поверхности силикагеля [3]. Установленные для адсорбции иодметана и хлорзамещенных метанов на поверхности силикагеля линейные зависимости между E_A и $\ln K_0$ соответствуют соотношению (3) и использованы нами для расчета параметров $T_{\text{изо}}$ и $\ln K_{0(\text{изо})}$ приведенных в таблице. Применение уравнений (9) и (10) для прямоугольного распределения поверхности силикагеля по логарифму коэффициента распределения иодметана между поверхностью и газовой фазой к адсорбционным данным для этой системы дает более завышенные значения ($T_{\text{изо}} = 583$ К и $\ln K_{0(\text{изо})} = 36$ Торр⁻¹) по сравнению с полученными в конденсационном приближении ($T_{\text{изо}} = 549$ К и $\ln K_{0(\text{изо})} = 5.6$ Торр⁻¹), что связано с математически некорректным характером решения уравнения (2) и, в частности, с различием форм этих распределений.

В таблице представлены молекулярные деформационные поляризуемости хлорметанов (α_e), их эффективные основности в водородной связи в шкале Абрахама ($\Sigma\beta_2^H$), диапазоны вычисленных из эксперимента в конденсационном приближении ($\Delta \ln K_{0(\text{exp})}$) и рассчитанных по уравнению (1) ($\Delta \ln K_{0(\text{calc})}$) констант Лэнгмюра при нулевой энергии адсорбции, изотермические температуры

Дескрипторы соединений, адсорбированных на поверхности силикагеля, параметры "компенсационной" зависимости, экспериментальный и теоретический диапазоны изменения константы Ленгмюра с заполнением поверхности

Соединение	α_e	$\Sigma\beta_2^H$	$\Delta\ln K_{0(\text{exp})}$	$\Delta\ln K_{0(\text{calc})}$	$T_{\text{изо}}, \text{ K}$	$\ln K_{0(\text{изо})}, \text{ Torr}^{-1}$
			Topp^{-1}			
CH_3Cl	4.72	0.08	15.9—22.3	17.02—17.02	408 ± 9	8.8 ± 0.2
CH_2Cl_2	6.48	0.05	16.3—20.8	17.36—17.37	537 ± 139	10.3 ± 2.3
CHCl_3	8.23	0.02	10.3—19.2	17.23—17.26	338 ± 57	3.9 ± 2.1
CCl_4	10.5	0.00	15.6—25.4	16.81—16.85	353 ± 33	4.4 ± 1.3

($T_{\text{изо}}$) и константы Ленгмюра при нулевой энергии адсорбции при этих температурах ($\ln K_{0(\text{изо})}$) для их адсорбции на поверхности силикагеля.

Вариации значений $\ln K_{0(\text{calc})}$ обусловлены их зависимостью от температуры адсорбции и величин P_S при этой температуре. Как следует из данных таблицы, значения $\ln K_{0(\text{calc})}$ рассчитанные по уравнению (1), лежат в диапазоне величин $\ln K_{0(\text{exp})}$ вычисленных на основе экспериментальных данных в конденсационном приближении. Однако этот диапазон является достаточно широким и расчет по этому уравнению может приводить к завышенным значениям E_A при низкой степени заполнения поверхности. Между найденными для ряда хлорзамещенных метанов значениями $\ln K_{0(\text{изо})}$ и $1/RT_{\text{изо}}$ наблюдается следующая линейная зависимость:

$$\ln K_{0(\text{изо})} = 22.5 - \frac{50.5}{RT_{\text{изо}}}; \quad r = 0.949.$$

Найдено также, что основное влияние на величину $\ln K_{0(\text{изо})}$ оказывают молекулярная деформационная поляризуемость соединений (α_e) и их эффективная основность в водородной связи ($\Sigma\beta_2^H$):

$$\ln K_{0(\text{изо})} = -3.7 + 0.78\alpha_e + 126.9\Sigma\beta_2^H; \quad r = 0.812.$$

Наблюдаемое увеличение $\ln K_{0(\text{изо})}$ при возрастании дескрипторов структуры хлорметанов α_e и $\Sigma\beta_2^H$ можно объяснить преобладающим вкладом дисперсионного взаимодействия и образования водородных связей между ними и гидроксильными группами поверхности кремнезема в снижение поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы этих соединений при образовании адсорбционных комплексов на поверхности силикагеля.

Таким образом, предложенные на основании теории моментов распределений и конденсационного приближения для адсорбции соединений из

газовой фазы на неоднородной поверхности твердых материалов подходы позволили установить зависимости как энергии адсорбции, так и логарифма константы Ленгмюра от заполнения поверхности и рассчитать из них параметры "компенсационной" зависимости. Диапазон изменения константы Ленгмюра от заполнения поверхности превышает оцененный с помощью уравнения Яронца на 2–4 порядка, такие вариации необходимо учитывать при расчете распределений неоднородной поверхности по энергиям адсорбции на основании изотерм адсорбции либо параметров хроматографических пиков.

РЕЗЮМЕ. Показано, що логарифм константи Ленгмюра знижується при зменшенні енергії адсорбції по мірі заповнення неоднорідної поверхні, тобто спостерігається компенсаційний ефект між вказаними параметрами. Запропоновані підходи, що базуються на теорії моментів розподілу та конденсаційному наближенні для розрахунку параметрів цієї залежності з адсорбційних даних, і виконано їх розрахунок для адсорбції серії хлорметанів та йодметану на поверхні силікагелю.

SUMMARY. It has been shown that logarithm of the Langmuir constant decreases with reducing the adsorption energy as the surface coverage increases, that is, compensation effect has been observed. The approaches based on the distribution moments theory and condensation approximation have been proposed to evaluate parameters of this dependence from the adsorption data and the calculation has been performed for the adsorption of chloromethanes series and iodomethane on the silica gel surface.

1. Pokrovskiy V.A., Bogillo V.I., Dabrowski A. // Adsorption and its application in industry and environmental protection / Ed. A. Dabrowski. -Amsterdam: Elsevier, 1999. -P. 571—634.
2. 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.
3. Базилевская М.С., Богилло В.И. // Укр. хим. журн. -2005. -71, № 2. -С. 93—98.
4. Pyda M., Guiochon G. // Langmuir. -1997. -13. -P. 1020—1025.
5. Balard H. // Ibid. -1997. -13. -P. 1260—1269.
6. Jaroniec M., Madey R. Physical adsorption on heterogeneous solids. -Amsterdam: Elsevier, 1988.
7. Liu L., Guo O.-X. // Chem. Rev. -2001. -101. -P. 673—695.
8. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для на-

- учных работников и инженеров. -М.: Наука, 1968.
9. Rudzinski W., Everett D.H. Adsorption of gases on heterogeneous surfaces. -London: Acad. Press., 1992.
10. Bogillo V.I. // Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents / Eds. A. Dabrowski, V.A. Tertykh. -Amsterdam: Elsevier, 1996. -P. 135—184. -Ch. 1.7.

11. Puziy A.M., Volcov V.V., Poznayeva O.I. et al. // Langmuir. -1997. -13. -P. 1303—1306.
12. Kuo S.L., Hines A.L., Dural N.H. // Separation. Sci. Technol. -1991. -26. -P. 1077—1091.
13. Богилло В.И., Чуйко А.А. // Докл. НАН Украины. Сер. Б. -1993. -№ 4. -С. 121—125.

Институт геологических наук НАН Украины, Киев

Поступила 31.08.2004

УДК 54-165:538.22

Е.В. Зиновик, М.А. Зиновик

ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

Исследованы кристаллохимические превращения до полного восстановления водородом твердых растворов $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ составов с $x = 0.2, 0.5, 0.8$ и выведены общие уравнения, позволяющие описывать эти процессы во всем интервале концентраций ($0 \leq x \leq 1$). Внесены принципиальные уточнения в характер процессов, представленных в литературе. Получены концентрационные зависимости равновесного давления кислорода P_{O_2} на низкокислородной границе гомогенности твердых растворов со структурой шпинели в пределах всей области их существования. Для растворов $(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{x1}(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{x2}(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_{1-x1-x2}$, имеющих более важное прикладное значение, кроме того, изучены зависимости $\lg P_{\text{O}_2}(1/T)$ и получено уравнение связи P_{O_2} с составом и температурой $\lg[P_{\text{O}_2} \cdot \text{Па}^{-1}] \pm 0.4 = 12.8 - 3.7x_1 - 2.8x_2 - 10280/T$, позволяющее проводить синтез однофазных растворов по программе.

Исследование процессов восстановления многокомпонентных оксидных твердых растворов представляет большой интерес для черной и цветной металлургии. Это связано с проблемой комплексной переработки полиминерального сырья путем селективного извлечения из него металлов. Кроме того, такие исследования позволяют получить информацию об условиях образования и разложения растворов, необходимую для синтеза новых материалов. В настоящей работе объектом изучения выбраны твердые растворы $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, которые используются при изготовлении элементов для радиоэлектронной техники и являются удобной моделью исследования процессов восстановления [1—4]. Последнее вызвано присутствием металлов с переменной валентностью, обуславливающих сложные окислительно-восстановительные и структурные превращения. Имеющиеся в литературе сведения по их изучению [5] недостаточны и ненадежны.

Так, процессы восстановления изучались только на начальных стадиях. Некоторые полученные данные противоречат законам термодинамики. Отсутствуют уравнения, описывающие процессы восстановления растворов всех составов до конечной стадии, а также данные по условиям синтеза

и охлаждения однофазных растворов. Восполнение этого пробела — цель настоящей работы.

Образцы готовили способом порошковой металлургии. Технология их и методы исследования описаны нами в работах [6, 7].

На рис. 1 представлены зависимости равновесного давления кислорода P_{O_2} и параметров кристаллических решеток α шпинельной и закисной фаз от степени восстановления η шпинельных твердых растворов $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.8, 0.5$ и 0.2) при 1273 K . За 100 % восстановления принято полное удаление кислорода из раствора.

Фазовые переходы и катионные превращения в фазах вызывают изменения характера зависимостей $P_{\text{O}_2}(\eta)$ и $\alpha(\eta)$. Поэтому процесс восстановления растворов можно разбить на шесть этапов.

Первый этап характеризуется снижением P_{O_2} и ростом α шпинельной фазы (рис. 1). При этом, по данным рентгенофазового анализа, появляется ромбоэдрическая фаза CuFeO_2 , которая сосуществует со шпинельной фазой. Данные работ [8, 9] позволяют заключить, что указанные изменения являются следствием восстановления CuFe_2O_4 и обогащения твердого раствора ферритом $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, имеющим большее значение α и меньшее — P_{O_2} .

© Е.В. Зиновик, М.А. Зиновик, 2006

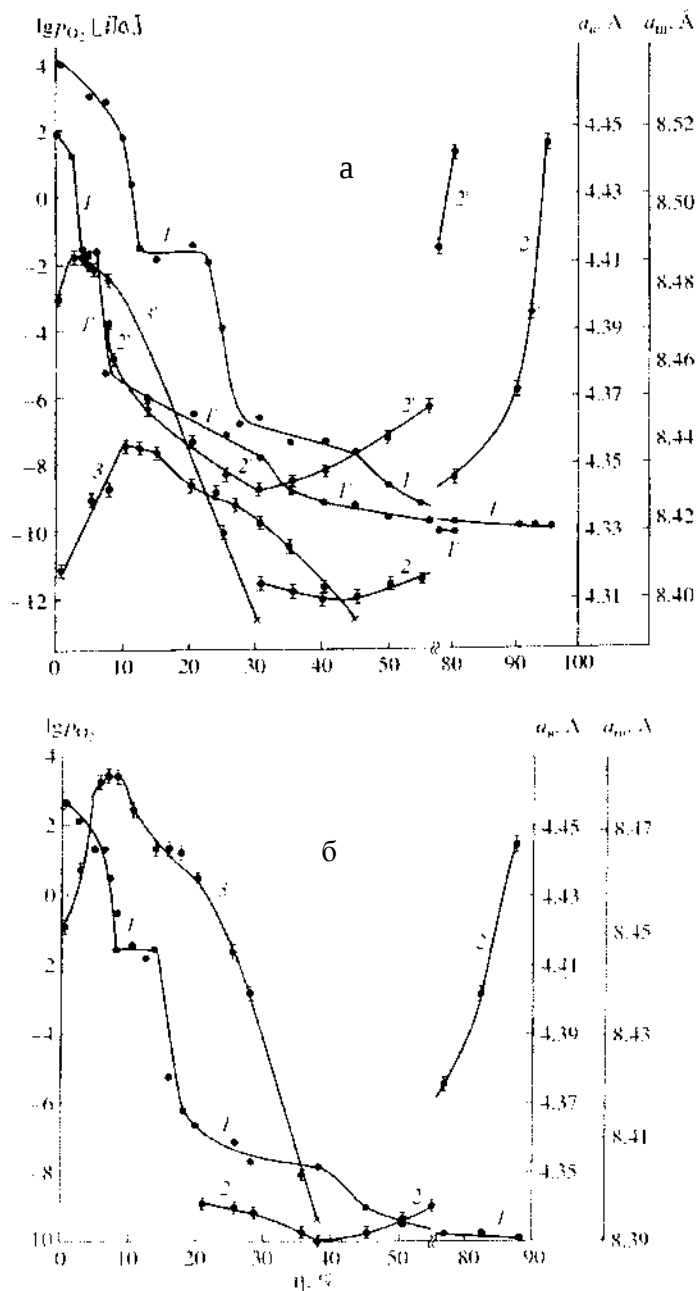
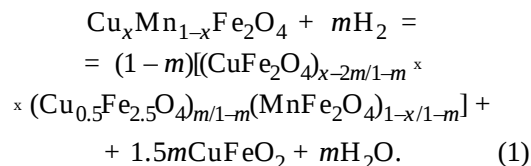


Рис. 1. Изменение равновесного давления кислорода (1, 1'), параметров кристаллических решеток закисной (2, 2') и шпинельной (3, 3') фаз при восстановлении (1273 К) твердых растворов $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с $x=0.8$; 0.2 (а) и $x=0.5$ (б) (x — данные [8]).

С учетом изложенного кристаллохимические превращения на этом этапе восстановления рас-

творов $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 1$) можно выразить уравнением:



Конец этапа наступает при полном восстановлении CuFe_2O_4 , то есть завершении перехода Cu^{2+} в Cu^+ . Из уравнения (1) следует, что для составов с $x=1, 0.8, 0.5$ и 0.2 это произойдет соответственно при $m=0.5, 0.4, 0.25$ и 0.1 , которым отвечают $\eta=12.5, 10, 6.25$ и 2.5% ($m=\eta/25$) и составы шпинельной фазы, обозначенные на рис. 2 точками Б — $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, Б₁ — $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{2/3}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{1/3}$, Б₂ — $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{1/3}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{2/3}$ и Б₃ — $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{0.11}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.89}$. Изменения состава шпинельной фазы, а также зависимости $\lg P_{\text{O}_2}$ от состава при восстановлении растворов показаны на рис. 2 соответственно линиями А–Б, А₁–Б₁, А₂–Б₂, А₃–Б₃ и А'–Б', А'₁–Б'₁, А'₂–Б'₂, А'₃–Б'₃, проходящими внутри треугольника твердых растворов $(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_{C_1}(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{C_2}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{1-C_1-C_2}$. Для $x=0$ линии нанесены по данным работы [8]. Согласно [10] концентрационная зависимость параметра решетки этих растворов подчиняется правилу аддитивности и описывается уравнением:

$$\begin{aligned} a(\text{\AA}) = 8.389 \cdot C_1 + 8.414 \cdot C_2 + \\ + 8.511 \cdot (1 - C_1 - C_2), \end{aligned} \quad (2)$$

где $C_1, C_2, (1-C_1-C_2)$ — концентрации $\text{CuFe}_2\text{O}_4, \text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4, \text{MnFe}_2\text{O}_4$ соответственно.

Рассчитанные по уравнению (2) концентрационные зависимости параметра решетки в сечениях А₁–Б₁, А₂–Б₂ и А₃–Б₃ в пределах точности измерений согласуются с экспериментальными *, что подтверждает предложенный механизм кристаллохимических превращений по уравнению (1).

На втором этапе фазовый состав остается прежним. Однако зависимости $\alpha(\eta), P_{\text{O}_2}(\eta)$ и P_{O_2} от состава резко изменяются по причине качественного изменения шпинельной фазы при переходе от первого этапа ко второму: магне-

* Поскольку $m=\eta/25$ и состав согласно (1) для заданного значения x зависит от m , то легко перейти от концентрационной зависимости α к зависимости $\alpha(\eta)$, представленной на рис. 1, и обратно.

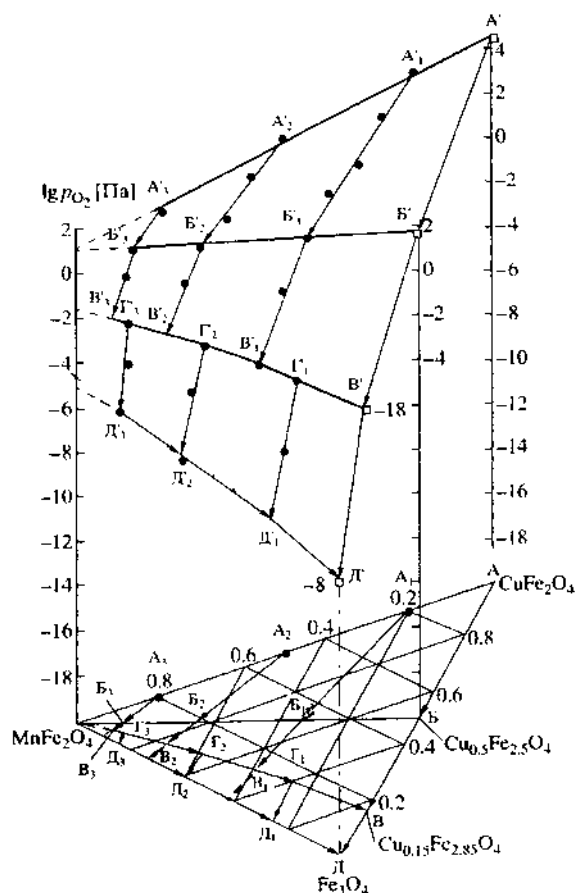
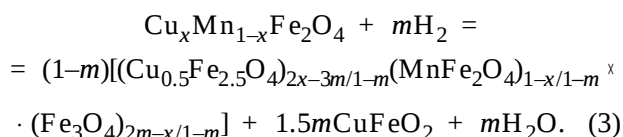


Рис. 2. Зависимость равновесного давления кислорода от состава шпинельной фазы при восстановлении твердых растворов $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при 1273 К (П — данные [8]).

тит Fe_3O_4 сменил CuFe_2O_4 (вместо Cu^{2+} появились Fe^{2+}). Состав шпинельной фазы изменяется на этом этапе в пределах концентрационного треугольника растворов $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{C_2}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{C_3}$ (MnFe_2O_4) $_{1-C_2-C_3}$; содержание $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ уменьшается, а Fe_3O_4 и фазы CuFeO_2 увеличивается в соответствии с уравнением:



Конец этапа характеризуется остановкой снижения P_{O_2} (рис. 1). Для растворов с $x = 1, 0.8, 0.5, 0.2$ этап заканчивается при $\eta = 15.7, 12.2, 7.6, 3\%$ соответственно. Согласно уравнению (3) это

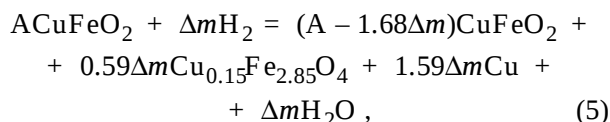
отвечает составам: $\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$ (В); $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{0.276}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.389}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.335}$ (B_1); $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{0.126}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.719}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.155}$ (B_2); $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{0.045}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.91}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.045}$ (B_3) (рис. 2).

Такой механизм кристаллохимических превращений на втором этапе подтверждается согласием в пределах погрешности эксперимента зависимостей $a(\eta)$, представленных на рис. 1, и рассчитанных с учетом (3) и уравнения [10]:

$$a(\text{\AA}) = 8.414C_2 + 8.395C_3 + 8.511(1-C_2-C_3), \quad (4)$$

здесь C_2, C_3 — концентрации $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4, \text{Fe}_3\text{O}_4$.

На третьем этапе восстанавливается фаза постоянного состава CuFeO_2 до меди и шпинельной фазы состава $\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$ [11] по уравнению:



где А — количество фазы CuFeO_2 в конце второго этапа, определяемое по уравнению (3).

Конец третьего этапа наступает при полном восстановлении CuFeO_2 , то есть $\text{A} - 1.68\Delta m = 0$. Откуда $\Delta m = \text{A}/1.68$. Учитывая, что $\Delta\eta = 25\Delta m$, этап заканчивается при $\eta = \eta_2 + 25\Delta m$. Здесь η_2 соответствует концу второго этапа. Поскольку P_{O_2} постоянно, изменение шпинельной фазы при восстановлении может происходить только по линии составов с одинаковым P_{O_2} (изобаре), равным P_{O_2} для CuFeO_2 и $\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$, то есть $\lg[P_{\text{O}_2} \cdot \text{Па}^{-1}] = -1.7$ (среднее из данных [12] и рис. 1). На рис. 2 эта линия обозначена буквами В–В₃. На ней располагаются твердые растворы В, В₁, В₂, В₃, отвечающие началу этапа. В них при восстановлении CuFeO_2 растворяется $\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$ и их составы изменяются по изобаре в интервалах В₁–Г₁ ($x=0.8$), В₂–Г₂ ($x=0.5$), В₃–Г₃ ($x=0.2$)*.

Так, для состава с $x=0.5$ из уравнения (3) в конце второго этапа количество CuFeO_2 составляет 0.456 моль. Полное восстановление этой фазы по уравнению (5) дает $0.16\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$. Растворение последней в шпинели состава В₂ формирует в конце третьего этапа ($\Delta m = 0.271$; $\eta_2 = 7.6\%$; $\eta = 14.3\%$) шпинельную фазу состава Г₂ — $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{0.159}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.584}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.257}$. Для растворов с $x = 0.8$ и 0.2 конец этапа наступает при $\eta = 23$ и 5.75% соответственно. Им отвечают составы в точке Г₁ — $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{0.284}$

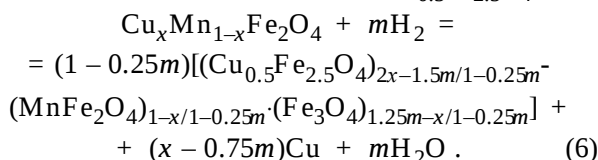
* Для $x=1$ состав шпинельной фазы сохраняется постоянным (В — $\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$), но увеличивается ее количество.

$(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.260}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.456}$ и Γ_3 — $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{0.062} - (\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.849}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.089}$ (рис. 2).

Параметр кристаллической решетки на этом этапе уменьшается (рис. 1) вследствие снижения содержания в шпинельной фазе компонента с наибольшим значением α - MnFe_2O_4 . Рассчитанные значения α на этапе хорошо согласуются с экспериментальными.

Следует отметить, что восстановление CuFeO_2 до Cu и Fe_3O_4 , предполагаемое в работе [5], термодинамически невозможно, так как фазе CuFeO_2 при 273 К соответствует $\lg[P_{\text{O}_2} \cdot \text{Па}^{-1}] = -(1.6-1.8)$ (рис. 1 и [12]), а $\text{Fe}_3\text{O}_4 = -7.8$ (рис. 2 и [7, 13]). Кроме того, согласно [5] на начало восстановления CuFeO_2 при одном и том же P_{O_2} в равновесии находятся твердые растворы $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_z(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{1-z}$, для которых z изменяется от 0.11 до 0.67. В действительности же им соответствуют разные P_{O_2} , отличающиеся от P_{O_2} CuFeO_2 на 2—3 порядка (см. рис. 2, линии $\text{B}'\text{--B}'_3$ и $\text{B}'\text{--B}'_3$). В процессе восстановления CuFeO_2 эти растворы, если следовать [5], обогащаются Fe_3O_4 для которых P_{O_2} еще ниже. А это ведет к дальнейшему сильному изменению равновесного P_{O_2} (рис. 2), что противоречит термодинамике восстановления фазы постоянного состава ($P_{\text{O}_2} = \text{const}$).

Четвертый этап характеризуется сосуществованием меди и шпинельной фазы, а также снижением P_{O_2} и α (рис. 1) вследствие восстановления оставшегося в растворе $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$:

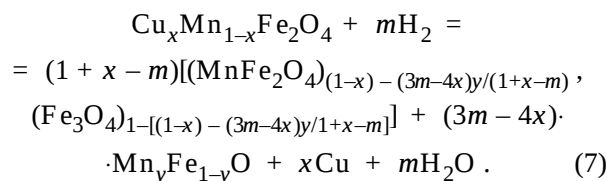


Составы шпинельных фаз изменяются по линиям B--D , $\Gamma_1\text{--D}_1$, $\Gamma_2\text{--D}_2$, $\Gamma_3\text{--D}_3$, а $\lg P_{\text{O}_2}$ — по линиям $\text{B}'\text{--D}'$, $\Gamma'_1\text{--D}'_1$, $\Gamma'_2\text{--D}'_2$, $\Gamma'_3\text{--D}'_3$ соответственно для растворов с $x = 1.0, 0.8, 0.5, 0.2$ (рис. 2). Этап заканчивается полным восстановлением $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. Из уравнения (6) следует, что это происходит при $\eta = 33.3\%$ для $x = 1.0$; 26.7 % ($x = 0.8$); 16.7 % ($x = 0.5$); 6.7 % ($x = 0.2$), которым отвечают составы: $\text{D} - \text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{D}_1 - (\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.273}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.727}$; $\text{D}_2 - (\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.6}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.4}$; $\text{D}_3 - (\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.857}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.143}$.

Рассчитанные с учетом уравнений (4) и (5) значения α в пределах точности измерений согласуются с экспериментальными.

На пятом этапе в равновесии находятся: медь, шпинельная и вюститная фазы переменного состава. По мере восстановления закономерно сни-

жаются P_{O_2} и параметры кристаллических решеток шпинельной α и вюститной α_v фаз, что свидетельствует об уменьшении концентрации соответственно MnFe_2O_4 и MnO , имеющих более высокие значения этих параметров, чем Fe_3O_4 и FeO . Причем по мере приближения к концу этапа количество шпинельной фазы уменьшается, а значения P_{O_2} и α приближаются к таковым для Fe_3O_4 . В конце этапа шпинельная фаза исчезает, а вюститная находится в максимальном количестве. Кристаллохимические превращения при восстановлении растворов $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ всех составов описываются уравнением:



Конец этапа наступает при $1+x-m=0$, то есть когда $m=1+x$. Для растворов с $x=1$ это происходит при $m=2$ ($\eta=50\%$), с $x=0.8$ при $m=1.8$ ($\eta=45\%$), с $x=0.5$ при $m=1.5$ ($\eta=37.5\%$), с $x=0.2$ при $m=1.2$ ($\eta=30\%$) и с $x=0$ при $m=1$ ($\eta=25\%$).

Из уравнения (7) видно, что состав шпинельной фазы зависит от состава вюститной фазы $\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}$. Последний можно найти по параметру решетки α_v (рис. 1) и зависимости $\alpha_v(y)$, представленной на рис. 3, которая описывается уравнением:

$$\alpha_v = 4.3 + 0.143y. \quad (8)$$

Получая из рис. 1 значение α_v при некотором η (в пределах этапа), из уравнения (8) находят y , то есть состав вюститной фазы. Затем подста-

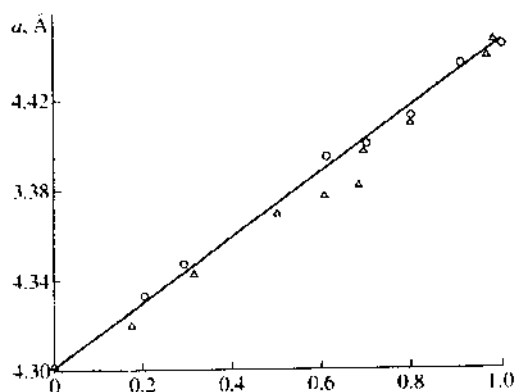


Рис. 3. Изменение параметра кристаллической решетки от состава твердых растворов $\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}$, находящихся в равновесии со шпинельной фазой при 1273 К. Δ — данные работы [13].

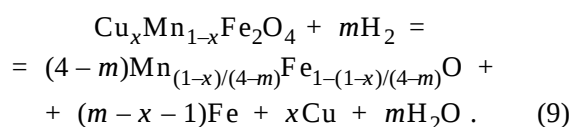
Т а б л и ц а 1

Состав и параметр решетки шпинельной фазы и состав вюститной фазы при восстановлении твердого раствора $\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ на пятом этапе ($\eta=16.7\text{—}37.5\%$)

Значение η , %	Состав вюститной фазы	Состав шпинельной фазы	Экспериментальный α_s и рассчитанный по уравнению (4) α_s/α_p , Å
16.7	—	$(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.6}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.4}$	$\alpha_s=8.463/\alpha_p=8.465$
20.0	$\text{Mn}_{0.289}\text{Fe}_{0.711}\text{O}$	$(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.549}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.451}$	8.460/ 8.459
27.5	$\text{Mn}_{0.266}\text{Fe}_{0.734}\text{O}$	$(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.388}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.612}$	8.438/ 8.436
35.0	$\text{Mn}_{0.224}\text{Fe}_{0.776}\text{O}$	$(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.08}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.92}$	8.403/ 8.405
37.5	$\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}$	—	—

новой значения y в (7) определяют состав шпинельной фазы, соответствующий заданному η . Сравнение экспериментального значения параметра решетки (рис. 1) с рассчитанным по уравнению (4) позволяет заключить о правильности такого подхода. Полученные таким путем данные для раствора с $x=0.5$ представлены в табл. 1. Они подтверждают справедливость подхода и реальность процессов, описываемых уравнением (7)*.

Шестой этап характеризуется равновесием вюститной фазы переменного состава с медью и железом, снижением P_{O_2} и ростом α_b . Изменение P_{O_2} и α вызвано уменьшением в растворе вюстита FeO , имеющего более высокое, чем MnO , равновесное давление кислорода и меньший параметр решетки. На этом этапе из раствора $\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}$ восстанавливаются FeO до железа по уравнению **:



Это уравнение подтверждается, в частности, согласием экспериментальных значений α_b (рис. 1) с рассчитанными по уравнению (8) для вюститного твердого раствора составов, получаемых из (9) для выбранных значений η .

Конец этапа характеризуется полным восстановлением FeO до Fe , то есть при $(m-x-1)=2$. Для раствора с $x=1$ это произойдет при $m=4$ ($\eta=$

$=100\%$); с $x=0.8$ при $m=3.8$ ($\eta=95\%$); с $x=0.5$ при $m=3.5$ ($\eta=87.5\%$); с $x=0.2$ при $m=3.2$ ($\eta=80\%$); с $x=0$ при $m=3$ ($\eta=75\%$). Оксид марганца MnO водородом не восстанавливается, поэтому за пределами шестого этапа в равновесии сосуществует $\text{MnO} + \text{Fe} + \text{Cu}$. Для растворов с $x=1$ отсутствует MnO , а с $x=0$ — Cu , что также вытекает из уравнения (9).

Таким образом, предложенные уравнения позволяют количественно описать кристаллохимические превращения, происходящие при восстановлении как медного и марганцевого ферритов, так и их твердых растворов.

Из рис. 2 следует, что для получения однофазных твердых растворов в системе $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{—MnFe}_2\text{O}_4\text{—Fe}_3\text{O}_4$ (необходимых, в частности, при изготовлении элементов радиоэлектронной техники) требуется знание зависимости P_{O_2} от тем-

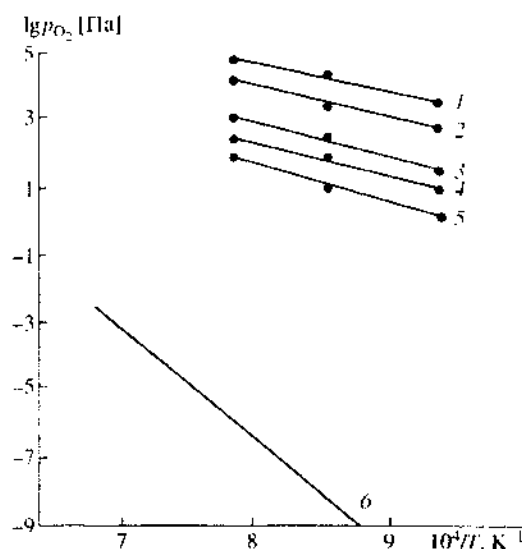


Рис. 4. Температурная зависимость $\lg P_{\text{O}_2}$ над твердыми растворами, находящимися в равновесии с CuFeO_2 (1—5) (данные авторов) и с $\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}$ (6) [13], составов: 1 — CuFe_2O_4 ; 2 — $\text{Cu}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$; 3 — $\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; 4 — $(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_{0.3}(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{0.3}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.4}$; 5 — $\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$; 6 — MnFe_2O_4 .

* Такое же согласие α наблюдается и для растворов остальных составов. ** Как и в остальных уравнениях, здесь не учитывается кислородная нестехиометрия оксидов, ибо она относительно невелика и не может повлиять на характер кристаллохимических превращений, описываемых нами.

Т а б л и ц а 2

Зависимость ΔH_0 от состава ($-\Delta \bar{H}_{0\text{cp}} = 98.4 \pm 8.4$)

Состав	$-\Delta \bar{H}_0$, кДж/г·ат
CuFe_2O_4	90.0
$\text{Cu}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	97.1
$\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	104.7
$(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_{0.3}(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{0.3}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.4}$	104.3
$\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	106.3
MnFe_2O_4	308.2

пературы для растворов каждого состава. Для растворов некоторых составов в системе $(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{x1}(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{x2}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x1-x2}$ (А), имеющей важное практическое значение [3, 14], такие зависимости для низкокислородной границы гомогенности представлены на рис. 4. Получим общее выражение зависимости $P_{\text{O}_2}(T)$, пригодное для раствора любого состава этой системы.

Из данных рис. 4 по известной формуле

$$\Delta H_0 (\text{кДж/г·ат}) = 19.154 \cdot 10^{-3} \partial \lg^{1/2} P_{\text{O}_2} / \partial (1/T) \quad (10)$$

были вычислены значения парциальной энтальпии растворения кислорода (табл. 2). Видно, что для медьсодержащих растворов системы А ($x_1 \leq 0.2$) $\Delta \bar{H}_0$ изменяется мало. Поэтому зависимость $\lg P_{\text{O}_2}(1/T)$ можно выразить через среднее значение $\Delta \bar{H}_0$, равное 98.4 кДж/г·ат:

$$\lg P_{\text{O}_2} = A - 10280/T, \quad (11)$$

А — значение $\lg P_{\text{O}_2}$ при некоторой температуре. Оно зависит от состава.

Из рис. 4 следует, что при содержании в растворах системы А $\text{MnFe}_2\text{O}_4 \leq 0.2$ зависимость $\lg P_{\text{O}_2}$ от состава близка к линейной и при 1273 К выражается уравнением:

$$\lg[P_{\text{O}_2} \cdot \text{Па}^{-1}] \pm 0.3 = x_1 + 1.9x_2 + 4.7(1 - x_1 - x_2). \quad (12)$$

Подстановкой этого выражения $\lg P_{\text{O}_2}$ в (11) находится А:

$$A = 12.8 - 3.7x_1 - 2.8x_2. \quad (13)$$

Из уравнений (11) и (13) получается зависимость $\lg P_{\text{O}_2}$ от состава и температуры растворов А при $x_1 \leq 0.2$:

$$\lg[P_{\text{O}_2} \cdot \text{Па}^{-1}] \pm 0.4 = 12.8 - 3.7x_1 - 2.8x_2 - 10280/T. \quad (14)$$

Установленная закономерность (14) имеет важное теоретическое и прикладное значение, так как позволяет простым расчетом находить в широком концентрационном и температурном интервалах равновесное давление кислорода для твердых растворов $(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{x1}(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{x2}(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_{1-x1-x2}$ на низкокислородной границе области гомогенности, а следовательно, проводить синтез однофазных растворов по заданной программе.

РЕЗЮМЕ. Досліджені кристалохімічні перетворення до повного відновлення воднем твердих розчинів $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ складів з $x = 0.2, 0.5, 0.8$ і виведені загальні рівняння, що дозволяють описати ці процеси в усьому інтервалі концентрацій ($0 \leq x \leq 1$). Внесені принципові уточнення в характер процесів, приведених в літературі. Одержані залежності рівноважного тиску кисню та P_{O_2} на низькокисневій межі гомогенності твердих розчинів із структурою шпінелі в межах всієї області їх існування. Для розчинів $(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{x1}(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{x2}(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_{1-x1-x2}$, що мають більш важливе прикладне значення, крім того, вивчені залежності $\lg P_{\text{O}_2}(1/T)$ і одержаного рівняння зв'язку P_{O_2} із складом і температурою $\lg[P_{\text{O}_2} \cdot \text{Па}^{-1}] \pm 0.4 = 12.8 - 3.7x_1 - 2.8x_2 - 10280/T$, що дозволяє проводити синтез однофазних розчинів по програмі.

SUMMARY. Crystalchemical conversion of solid solutions $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ of compositions with $x = 0.2, 0.5, 0.8$ to complete hydrogen reduction are studied and general equations allowing to describe these processes in all concentration interval ($0 \leq x \leq 1$) are deduced. The fundamental refinements are introduced in the character of the processes given in literature. Dependence of oxygen equilibrium pressure P_{O_2} on low oxygen dividing line of solid solutions homogeneity with spinel structure within the limits of all their existence area. Furthermore, the dependences $\lg P_{\text{O}_2}(1/T)$ for solution $(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{x1}(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{x2}(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_{1-x1-x2}$, being of more practical significance are studied and the equation of connection P_{O_2} with composition and temperature $\lg[P_{\text{O}_2} \cdot \text{Па}^{-1}] \pm 0.4 = 12.8 - 3.7x_1 - 2.8x_2 - 10280/T$ is obtained, allowing to conduct single phase solution synthesis under the program.

1. Jahn H.A., Teller E. // Proc. Roy. Soc., London. -1937. -A161. -С. 220.
2. Зиновик М.А. // Электронная техника. Сер. материалы. -1974. -Вып. 3. -С. 16—22.
3. А.с. 427401, СССР // Бюл. изобрет. -1974. -№ 17.
4. Чуфаров Г.И., Мень А.М., Балакирев В.Ф. и др. Термодинамика процессов восстановления окислов металлов. -М.: Металлургия, 1970.
5. Щепеткин А.А., Зиновик М.А., Чуфаров Г.И. // Журн. неорганич. химии. -1970. -15, № 10. -С. 2633—2636.
6. Зиновик М.А., Щепеткин А.А., Чуфаров Г.И. // Докл. АН СССР. -1969. -187, № 6. -С. 1304—1307.
7. Зиновик М.А., Залазинский А.Г., Дубровина И.Н.

- и др. // Журн. физ. химии. -1984. -58, № 8. -С. 1930—1933.
8. Залазинский А.Г., Балакирев В.Ф., Чеботаев Н.М., Чуфаров Г.И. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. -1970. -№ 5. -С. 22—24.
 9. Сапожников Э.Я., Довидович А.Г., Зиновик М.А. и др. // Журн. неорганической химии. -1981. -26, № 7. -С. 1751—1754.
 10. Щепеткин А.А., Зиновик М.А., Чуфаров Г.И. // Докл. АН. СССР. -1970. -195, № 5. -С. 1155—1157.
 11. Залазинский А.Г., Балакирев В.Ф., Чеботаев Н.М., Чуфаров Г.И. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. -1970. -6, № 1. -С. 162, 163.
 12. Залазинский А.Г., Балакирев В.Ф., Чуфаров Г.И. // Журн. физ. химии. -1969. -43, № 6. -С. 1636, 1637.
 13. Третьяков Ю.Д. Термодинамика ферритов. -Л.: Химия, 1967.
 14. Зиновик М.А. // Порошковая металлургия. -1976. -№ 3. -С. 69—72.

Кировоградский национальный технический университет

Поступила 28.01.2005

УДК 547.821

С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек, Д.Н. Вовк

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ПИРИДИНА И ЕГО МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ С ИОДОМ

В интервале температур 20—96 °С в разных агрегатных состояниях изучены удельная электропроводность и диэлектрическая проницаемость эквимольных безводных и гидратированных комплексов пиридина, 2-пиколина и 2,6-лутидина с иодом. Показано, что твердые комплексы обладают смешанной ионной и электронной электропроводностью. Установлены два механизма термической генерации электроннодырочных пар. Данные по электропроводности отражали фазовые переходы при нагревании веществ и десорбцию из них газов при наложении на образцы переменного электрического поля.

Электрические свойства соединений связаны со многими особенностями их поведения в биологических системах [1]. В предыдущей работе [2] нами исследованы в кристаллическом состоянии удельная электропроводность (κ) и диэлектрическая проницаемость (ϵ) активных росторегуляторов — комплексов N-окисленных пиридина и метилпиридинов с иодом. Для более полной характеристики свойств комплексов и последующего раскрытия механизма их действия на растения желательным было получить аналогичную информацию для комплексов иода с теми же неокисленными соединениями, что и было осуществлено в настоящей работе.

Методики измерений и способы получения различных кристаллических модификаций комплексов (I—III) (таблица) были те же, что и ранее [3]. Образцы для измерений брались в виде таблеток диаметром 10—20 мм, толщиной 1—4 мм, запрессованных под давлением 4000 атм. Энергии термической генерации ионов проводимости ($W_{\text{и}}$) и электроннодырочных пар ($W_{\text{э}}$) в твердых веществах рассчитывались по стандартным уравнениям [4, 5], преобразованным нами к виду:

$$W_{\text{и}}, \text{эВ} = 1.98 \cdot 10^{-4} \text{tg} \alpha; \quad (1)$$

$$W_{\text{э}}, \text{эВ} = 3.97 \cdot 10^{-4} \text{tg} \alpha, \quad (1a)$$

где α — угол наклона зависимости $\lg \kappa - 1/T$ к оси обратных температур.

Уравнение типа (1) использовалось также для жидкой фазы [6]. Нами в соответствующих расчетах величины κ "исправлялись" с учетом температурного изменения вязкости. Ее температурный коэффициент подобно большинству неассоциированных жидкостей [7] принимался равным 1 %/град.

По интенсивностям полос поглощения иода в электронных спектрах в области длин волн 360—520 нм мы установили, что доля свободного иода в свежеприготовленных твердых пленках безводных веществ обычно была близка к 17 %. В большинстве веществ в разной пропорции присутствовали внешние и более прочные внутренние (см. [3]) изомеры. В случае гидратированных комплексов реализовались только внутренние изомеры. В соответствии со значительной термической диссоциацией комплексов их температуры плавления часто были сильно растянуты, вещества выглядели "набрякшими", с помощью микроскопа между кристаллами можно было видеть жидкость, количество которой в свежеприготовленных образцах со временем медленно умень-

© С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек, Д.Н. Вовк, 2006

Свойства изученных твердых комплексов при температуре 20 °С

Комплекс, кристаллическая модификация	ϵ	$\lg(\kappa, \text{См/м})$	$f_0, \text{мГц}$	$W_3, \text{эВ}$	$W_u, \text{эВ}$	Знак заряда ¹
I, пластинки	198, 220, 294, 330	-2.2, -2.3, -2.6	0.8	1.6, 1.7, 2.0	0.3, 0.4, 0.4, 0.4	+
I, иглы, призмы	20, 22, 22, 45, 48, 57, 61, 67, 78, 98	-3.4, -3.4, -3.5, -3.6, -3.9, -4.3, -4.4, -4.6, -4.6	0.6	1.7, 1.8, 2.0, 2.2, 2.4	0.4, 0.4, 0.4, 0.4, 0.4	-, +
I·2H ₂ O, призмы	123, 155, 170, 226	-3.6, -3.7, -3.8, -4.1	0.6	1.9, 2.0, 3.4, 3.7	0.4	+
II, призмы		-3.0		1.6	0.4	
III, пластины	26, 35	-4.4, -4.6	0.6	1.7, 1.8, 3.2	0.4	+
III, граненные кристаллы	26	-4.5		2.0		-
III, "капли"	22, 23	-4.8, -4.9	0.6	2.0, 2.1, 2.2	0.4, 0.4	+
III, трехростковые лепестки	55	-4.9, -5.0	0.15	1.3, 3.2		-
III, кристаллы неопре- деленной формы	184, 188	-3.8			0.4	+
III·2H ₂ O, пластинки	25, 40	-3.8, -4.0	0.5	1.4	0.4, 0.4	-

П р и м е ч а н и я. I — Py-I₂, II — 2-Pic-I₂, III — 2,6-Lut-I₂; каждому значению свойства в строке соответствуют данные отдельного опыта; f_0 — средняя частота релаксации полярных частиц.¹ Более подвижной частицы в электронной составляющей электропроводности.

шалось. При прессовании она выделялась на поверхности таблеток. Медленность установления фазовых равновесий позволяла исследовать ее спектрально, а также констатировать, что малые сдвиги фазовых равновесий в процессах оперативных определений W_u и W_3 существенно не искажали результаты измерений. Использование при прессовании пористых прокладок позволяло получать образцы с очень малым содержанием жидкой фазы. В сравнении с образцами, получаемыми без этих прокладок, они имели значительно меньшие κ и ϵ . В таблице для характеристики веществ приведены значения констант в установившемся состоянии. Часто наблюдавшееся их существенное расхождение для сложных термодинамических систем типично и обычно является следствием множественности реализующихся в них равновесных состояний [8]. К разным значениям констант часто приводили также последовательные опыты с одним образцом, несмотря на то, что никаких признаков деструкции соединения не наблюдалось. Неудовлетворительная воспроизводимость некоторых свойств явилась одной из основных причин того, что данные по электрическим свойствам столь популярных и важных объектов, какими являются избранные комплексы, не были опубликованы ранее.

Для комплексов I и I·2H₂O были также определены значения κ в расплаве при температуре

96 °С — 2.2 и 5.4 См/м, для комплекса II изучена температурная зависимость κ в расплаве при нагревании и охлаждении:

$T, ^\circ\text{C}$: 48 50 54 58 60 64 70 76 80
 $\kappa, \text{См/м}$: 0.14 0.15 0.155 0.20 0.24 0.25 0.41 0.46 0.47

$T, ^\circ\text{C}$: 78 74 70 64 60 55 50 46 44 40
 $\kappa, \text{См/м}$: 0.43 0.375 0.32 0.28 0.23 0.19 0.15 0.13 0.11 0.10

Данные укладываются на одну прямую. Резкое изменение величин κ при плавлении, в том числе электроннодырочных (электронных) полупроводников, — явление обычное [1]. Для сравнения отметим, что κ^{20} приведенных в [1, 9] твердых органических комплексов иода изменяются в пределах 10^{-11} —71 См/м, κ^{20} поликристаллического иода, в соответствии с данными работы [10], должна быть порядка 10^{-5} См/м, экстраполированная по данным [11] на 96 °С электропроводность жидкого иода равняется $1.0 \cdot 10^{-3}$ См/м.

Как и в случае изученных ранее веществ (см., например, [12]), наложенное на образцы переменное электрическое поле приводило к десорбции из них активных газов, и, соответственно, к существенным изменениям их κ и ϵ . Полученные временные зависимости этих свойств имеют свою специфику. На рис. 1 приведены некоторые из этих зависимостей. Кривые *a*, *б* отражают удаление газов, повышающих в веществах концен-

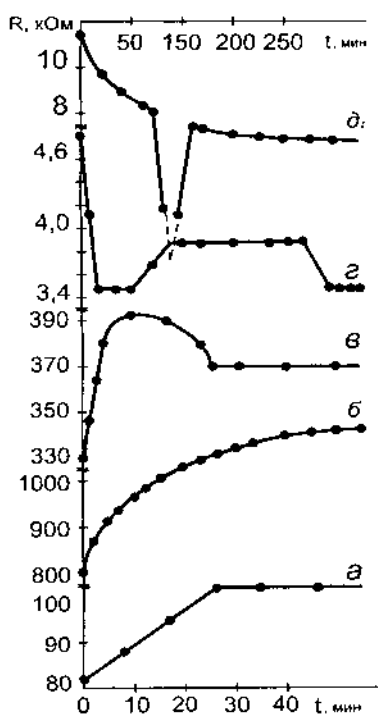


Рис. 1. Зависимости омического сопротивления образцов комплексов от времени после наложения на них переменного электрического поля (частота f 1 кГц, пиковые напряженности E 6–9 В/см, температура 20 °С): *а* — комплекс III, пластинки после предшествовавшего фазового перехода; *б* — комплекс III, каплевидная модификация; *в* — комплекс III, пластинки после высаживания вещества из раствора в хлороформе в гексан; *г* — комплекс I через 5 дней после синтеза, пластинки; *д* — то же через 3 ч после синтеза. Время регистрации процессов *а*, *д* — 250 мин, процессов *б–г* — 55 мин.

трации заряженных частиц. Кривые *г*, *д* отражают десорбцию газов, являвшихся в веществе ловушками зарядов и одновременно сопутствовавшие десорбции перестройки кристаллических решеток. В случае *д*, возможно, имело место кратковременное образование металлической либо сверхпроводящей структуры. Подобные резкие уменьшения электрического сопротивления твердых органических веществ при температурах 20–40 °С мы ранее наблюдали при изучении производных хромана [11] и дигидрата щавелевой кислоты [15]. Возможность высокотемпературной сверхпроводимости органических веществ ранее обсуждалась неоднократно [9, 16]. Необычным образом часто устанавливались также зарядовые равновесия в состаренных образцах после изменения их температуры. На рис. 2 приведен один из примеров. После быстрого охлаждения образ-

ца от 70 до 40 °С его омическое сопротивление вначале не увеличивалось, как этого следовало ожидать, а уменьшалось. Время установления равновесия превышало 350 мин. С точки зрения химизма процессов кривая представляет собой графическое отображение двух последовательных реакций второго порядка. В свежеприготовленных образцах после такого же изменения температуры равновесия обычно устанавливались за ~20 мин, следуя уравнениям реакций первого порядка.

Данные по электропроводности отражали множество наблюдавшихся у веществ фазовых переходов, которым обычно сопутствовали резкие изменения κ в узком интервале температур. На рис. 3 приведены данные для двух переходов, в результате которых трехчлениковые лепестки комплекса (III) превратились в пластинки прямоугольной формы, а игловидные кристаллы комплекса I превратились в структурированные пластины. Обратного перехода при охлаждении второго образца не наблюдалось. Во многих случаях фазовые переходы довольно быстро протекали при 20 °С. Например, в одном из случаев пластины комплекса I при этой температуре через 20 ч превратились в мелкие зерна.

Для выяснения механизма электропроводности соединений мы, как и ранее [1], исследовали их вольт-амперные характеристики, температурные зависимости электрической емкости (C), эффект Зеебека. Были получены похожие результаты. Начальные участки вольт-амперных характеристик свежеприготовленных образцов часто были выпуклыми от оси напряженностей (E), то есть отражали тенденцию к насыщению ионного тока (I). По мере "старения" образцов электрический ток на этих участках уменьшался. Они спрям-

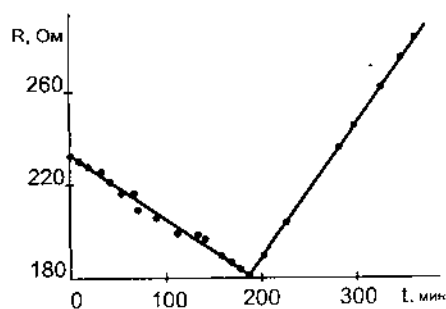


Рис. 2. Зависимость омического сопротивления образца комплекса I от времени после удаления сорбированных газов и быстрого снижения температуры от 70 до 40 °С (f 1 кГц, модификация призм, через 24 дня после синтеза).

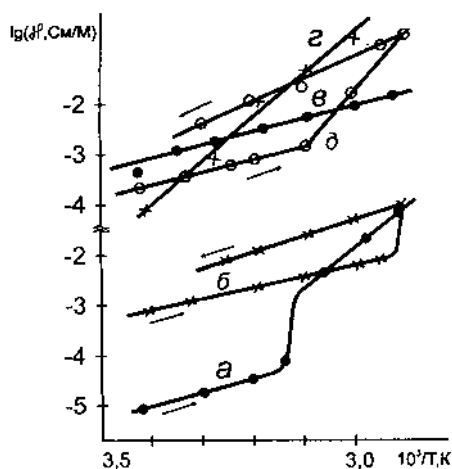


Рис. 3. Зависимости логарифма удельной электропроводности от обратной температуры: *а* — образца комплекса III (см. текст); *б* — образца комплекса I (см. текст); *в* — образца комплекса I·2H₂O через сутки после прессования; *г* — то же через 7 сут после прессования; *д* — образца комплекса I (модификация структурированных пластин) через 2 сут после прессования.

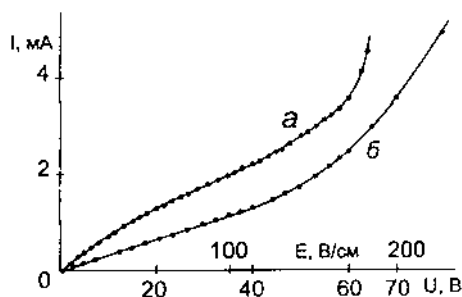


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики образца комплекса I·2H₂O: *а* — через сутки после прессования; *б* — через 7 сут после прессования.

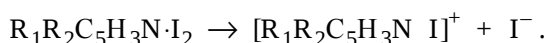
лялись и приобретали очертания, свойственные [1] электронным полупроводникам. На рис. 4 приведены два примера. Прогрессирующее нарастание тока в области высоких значений E связано с инжекцией в вещество зарядов с электродов и с участием инжектированных зарядов в электропроводности, предельные значения напряженностей близки к напряженностям электрического пробоя. Более подробный анализ вольт-амперных характеристик указывал на то, что ионный ток в состаренных образцах не был пренебрежимо малым, а в свежеприготовленных образцах был ощутимым электронный ток. Первое следовало [5] из того, что экстраполяция на начало координат линейных участков диаграмм обычно приводила не к нулевому значению напряжения (U), а к его значе-

нию, близкому к 1 В, ориентировочно равному потенциалу выделения одного из ионов. На смешанную электропроводность состаренных образцов указывал и анализ кривых $S(T)$. Начиная с каких-то температур, они подобно [1] отражали проявление связанного с динамикой ионов диффузионного импеданса Варбурга. На присутствие в свежеприготовленных образцах небольшого электронного тока указывало возникновение в системе существенной термо-ЭДС при нагревании одного из электродов. В случае чисто ионной электропроводности данный эффект (эффект Зеебека) обычно не заметен либо едва заметен. По полярности термо-ЭДС был определен знак заряда более подвижных частиц в электронной составляющей κ (таблица). Подобно большинству электронодонорноакцепторных комплексов [1] ими обычно были дырки. С течением времени эффект Зеебека часто усиливался или ослаблялся, в некоторых случаях переставал проявляться вовсе, т.е. подвижности носителей зарядов уравнивались. Для модификации призм соединения I знак заряда был положительным, для той же модификации, содержащей более мелкие кристаллы, приближающиеся к иглам, — отрицательным.

Наряду с вольт-амперными характеристиками изменение механизма электропроводности соединений отражали температурные зависимости $\lg \kappa$. На рис. 3 это проиллюстрировано несовпадением зависимостей *в*, *г*. Приведенная там же зависимость *д* отражает случай преобладания ионной электропроводности при низких температурах и электронной электропроводности при высоких температурах. Прямая *в* параллельна начальному участку ломаной прямой *д*. Примерно такой же коэффициент наклона имеет в полулогарифмических координатах построенная по приведенным выше данным зависимость для жидкого комплекса II. Это дает основания считать, что за ионную электропроводность прессованных образцов в основном ответственно присутствие в них жидкой фазы. Наблюдавшийся в случае зависимости *д* температурный гистерезис $\lg \kappa$ был характерен для многих других опытов. Несовпадение углов наклона высокотемпературных участков зависимостей для нагреваемого и охлаждаемого образца свидетельствует [1] о том, что причиной гистерезиса в данном случае была комбинация носителей зарядов через промежуточный центр. Рассчитанная по разности $\tan \alpha$ глубина ловушек зарядов составила 2 эВ.

Полученные значения W_u соответствуют статистическим данным в работе [13], согласно ко-

торым середине переходного участка от молекулярных комплексов иода к ионным комплексам в неполярных средах соответствует энергия межмолекулярной связи 11 ккал/моль (0.5 эВ). Таким образом, вероятным механизмом ионообразования у рассматриваемых комплексов является их электролитическая диссоциация по схеме ($R_1=H, CH_3$):



Такой схемы их диссоциации придерживались многие авторы [14, 15], хотя высказывались и другие мнения о характере ионизации комплексов [16]. На обусловленную указанными ионами электропроводность может накладываться ионная электропроводность свободного иода при величине W_u , тоже близкой к 0.5 эВ. На возможность ее реализации указывает наличие "излома" на одной из температурных зависимостей $\lg \kappa$ кристаллического иода [10] и обнаруженное [11] ионообразование в жидком иоде.

Анализ величин W_3 показал, что они мало зависят от соотношения внешних и внутренних изомеров комплексов. Для выяснения механизма генерации электроннодырочных пар мы сопоставляли величины W_3 с электронными спектрами твердых пленок комплексов и спектром комплекса I в гептане [15]. Длинноволновые краевые поглощения во всех случаях были ощутимыми при значениях длин волн, превышающих 600 нм, соответственно при энергиях кванта света, меньших 2.1 эВ. Эти поглощения обусловлены электронными переходами в молекулах свободного иода.

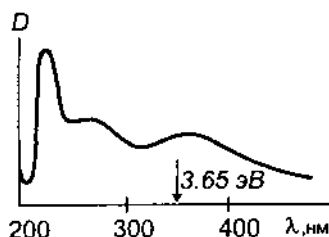


Рис. 5. Абсорбционный электронный спектр твердой пленки (толщина ~0.1 мм) комплекса $Ru \cdot I_2 \cdot 2H_2O$.

Сопоставление этих данных с полученными значениями W_3 позволяет предположить, что одним из механизмов генерации в веществах электроннодырочных пар был отрыв электронов от свободных молекул I_2 . Наряду со значениями W_3 , близкими к 2 эВ, в некоторых опытах были получены их значения, близкие к 3.4 эВ. На рис. 5 среднее из соответствующих значений энергий соединения $I \cdot 2H_2O$ сопоставлено с его электронным

спектром. Из сопоставления следует, что с генерацией зарядов в данном случае связан длинноволновый край полосы 265 нм, по всей вероятности, полосы переноса заряда.

Полученные значения f_0 типичны для твердых соединений с близкой молекулярной массой. Из значений этих частот следует, что измерившиеся на частоте f 1 кГц величины ϵ практически не отличаются от статистических диэлектрических проницаемостей. Если бы в твердом веществе I реализовалось хаотическое распределение ориентаций молекул внешних комплексов, то оно имело бы диэлектрическую проницаемость, достаточно близкую к 46, — к величине ϵ модельного жидкого вещества, определенной в растворах [13]. То, что в наших опытах часто наблюдались значительно меньшие величины ϵ (таблица), указывало на тенденцию к антипараллельной ориентации соседних молекул комплексов в твердой фазе. Для образцов, ϵ которых значительно превышала 46, можно предполагать повышенную концентрацию неассоциированных внутренних комплексов.

РЕЗЮМЕ. В інтервалі температур 20—96 °С в різних агрегатних станах вивчено питому електропровідність та діелектричну проникність еквімолярних безводних і гідратованих комплексів піридину, 2-піколіну та 2,6-лутидину з йодом. Вказано, що при наявності твердої фази комплекси мають змішану йонну та електронну електропровідність. Встановлено два механізми термічної генерації електроннодірчатих пар. Дані про електропровідність відображали фазові переходи при нагріванні сполук і десорбцію із них газів при накладанні на зразки змінного електричного поля.

SUMMARY. In the temperature range 20–96 °C in different aggregative states are studied electrical conductivity (or electroconductivity) and dielectric constant of equimolecular non-aqueous and hydrated complexes of pyridine, 2-picoline and 2,6-lutidine with iodine. Is shown, that if one has of hard phase the complexes have mixed ionic and electronic conductivity. It was established two mechanism of thermal generation of electronic holes pair. Date of electroconductivity reflected (image) of phases transitions by warming of substances and desorption of them gases by impose in a patterns of variable electric field.

1. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. -М.: Мир, 1970.
2. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Вовк Д.Н. // Журн. общ. химии. -2005. -75, № 2. -С. 205—210.
3. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Маковецкий В.П. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 6. -ВС. 75—80.

4. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. -М.,Л.: Изд-во АН СССР, 1945.
5. Иоффе А.Ф. Физика полупроводников. -М.,Л.: Изд-во АН СССР, 1957.
6. Адамчевский И. Электрическая проводимость жидких диэлектриков. -Л.: Энергия, 1972.
7. Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С. Физико-химические свойства бинарных растворов. -Л.: Химия, 1988.
8. Николис Г., Пригожин И.Р. Самоорганизация в неравновесных системах. -М.: Мир, 1979.
9. Парини В.П. // Усп. химии. -1962. -31, № 7. -С. 822—837.
10. Ham J.S. // J. Polymer Sci. Pt C. -1967. -№ 17. -Р. 225—232.
11. Bearcroft D., Nachtrieb N. // J. Phys. Chem. -1967. -71, № 2. -Р. 316—323.
12. Пономаренко С.П., Дульнев П.Г., Боровиков Ю.Я. и др. // Журн. общ. химии. -2001. -71, вып. 11. -С. 1788—1794.
13. Боровиков Ю.Я. // Укр. хим. журн. -1987. -53, № 11. -С. 1152—1155.
14. Audrieth L., Birr E. // J. Amer. Chem. Soc. -1933. -55, № 2. -Р. 668—673.
15. Reid C., Mulliken R.S. // Ibid. -1954. -76, № 15. -Р. 3869—3874.
16. Ludwig J., Kommandeur J. // J. Phys. Chem. -1967. -71, № 2. -Р. 316—320.

Институт биоорганической химии и нефтехимии
НАН Украины, Киев

Поступила 25.11.2004

УДК 541.11

В.Н. Дибриный, Н.А. Бутылина, В.В. Кочубей, Ю.Я. Ван-Чин-Сян

ЭНТАЛЬПИИ ПАРООБРАЗОВАНИЯ И АДДИТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБОРАНОВ-12

Определены энтальпии парообразования и плавления трех пар пероксифиров орто-, мета-карборанов-12. Показана аддитивность энтальпий испарения и сублимации исследованных производных карборанов-12. Рассчитаны энтальпии испарения и сублимации фрагментов пероксифиров, бензольного и карборановых ядер.

Карбораны — класс борорганических клетчатых структур, стабилизированных благодаря делокализации валентных электронов. В широком спектре использования карборановых ядер одним из важнейших направлений является их применение в качестве инициаторов радикальной полимеризации, так как они позволяют увеличить устойчивость полимеров к термической и термоокислительной деструкции [1], а пероксидсодержащие производные карборанов повышают устойчивость полимеров не только к воздействию повышенных температур, но и к УФ- и γ -облучению [2—4]. Энтальпии парообразования и плавления пероксидсодержащих производных карборанов служат базовыми энергетическими характеристиками процессов перегонки и перекристаллизации самих соединений, а в совокупности с другими термодинамическими свойствами позволят установить их реакционную способность.

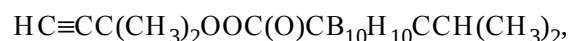
Ранее [5] отмечено, что специфика строения карборанов и их производных обуславливает высокие энтальпии изомеризации и значительные отличия в величинах инкрементов одинаковых групп в энтальпию образования орто-, мета- и

параизомеров, а также значительные отличия величин инкрементов одинаковых групп в карборанах от аналогичных величин, например, в углеводородах. В то же время величины энтальпий испарения и сублимации не анализировались. В этой связи мы определили энтальпии парообразования и плавления трех нижеследующих пар пероксифиров орто-, метакарборанов-12:

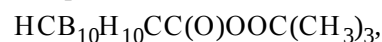
I—II (кр.) 3-метил-3-(*о*-,*м*-карбораноилперокси)-1-бутина



III (кр.)—IV (ж.) 3-метил-3-(2,7-изопропил *о*-,*м*-карбораноилперокси)-1-бутина



V—VI (кр.) трет-бутилового пероксифира *о*-,*м*-карборан-1-карбоновой кислоты



VII (ж.) 3-метил, бутин-1-пербензоата



для сопоставления вкладов пероксидсодержащих фрагментов в энтальпии парообразования кар-

© В.Н. Дибриный, Н.А. Бутылина, В.В. Кочубей, Ю.Я. Ван-Чин-Сян, 2006

боран- и бензолсодержащих соединений. Проверили их аддитивность, а также аддитивность энтальпий парообразования других производных карборанов-12, полученных ранее [5—7].

Пероксикарбораны (I—IV) получены реакцией взаимодействия 3-метил,3-гидроперокси,бутина-1 с хлорангидридами *о*-,*м*-карборан-1-карбоновых кислот в среде хлористого метилена в присутствии пиридина (молярное соотношение гидропероксид : хлорангидрид : пиридин = 1.1:1.0:1.1) [8]. Пероксикарбораны (V—VI) были синтезированы по реакции *трет*-бутилгидропероксида с хлорангидридами *о*-,*м*-карборан-1-карбоновых кислот в присутствии пиридина в среде безводного этилового эфира [9]. Пероксиэфир (VII) получали в реакции взаимодействия 3-метил,3-гидроперокси,бутина-1 с хлорангидридом бензойной кислоты в среде хлористого метилена в присутствии пиридина.

Кристаллические пероксиды очищались низкотемпературной перекристаллизацией, жидкие — хроматографированием на силикагеле.

Строение веществ подтверждалось: данными элементного анализа на содержание углерода, бора и водорода; определением активного кислорода иодометрическим методом; определением молекулярной массы криоскопическим методом и ИК-спектроскопией. Индивидуальность образцов подтверждена косвенным методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol UV- 254.

Учитывая низкие значения величин давления насыщенного пара изученных производных карборанов, мы определяли их температурные зависимости эффузионным методом Кнудсена. Конструкция экспериментальной установки выбрана согласно [10], особенности изготовления и методика проведения опытов — согласно [11]. Надежность работы установки подтверждена исследованием давления пара эталонной бензойной кислоты марки К-1 (содержание основного компонента — 99.995 % мол.) в интервале температур 318—348 К. Давление насыщенного пара бензойной кислоты определяли, экстраполируя значения давлений пара в камерах с различной площадью отверстий на "нулевую" площадь. Поправочный множитель для мембраны с диаметром 0.5903 мм составлял 1.14, а для мембраны с диаметром 0.3247 мм — 1.04. Результаты эффузионных измерений бензойной кислоты, включая давление насыщенного пара P и давление пара в камере P_k , представлены в табл. 1. Результаты измерений обработаны по методу наименьших квадратов при 95 %-м доверительном интервале с учетом кри-

Т а б л и ц а 1

Результаты экспериментального определения энтальпии сублимации бензойной кислоты

T , К	τ , с	$\Delta m \cdot 10^3$, г	P_k , Па
Мембрана № 1 ($d = 0.5903$ мм)			
313.3	3643.0	1.305	0.519
313.3	3642.0	1.275	0.508
318.2	3641.0	2.150	0.863
322.2	3641.5	3.460	1.398
326.5	2441.0	3.625	2.200
330.9	2441.0	5.670	3.464
335.0	2441.0	8.460	5.200
335.1	2441.5	8.555	5.258
339.6	2441.5	13.055	8.077
343.7	2441.0	19.410	12.09
348.2	2441.5	27.685	17.34
Мембрана № 2 ($d = 0.3247$ мм)			
318.3	4241.0	0.810	0.982
318.3	4241.0	0.805	0.977
321.3	4242.0	1.095	1.333
329.4	3641.0	2.245	3.227
330.7	10841.0	7.750	3.737
330.7	7362.0	5.250	3.747
334.0	3641.0	3.470	5.020
333.9	3041.5	2.905	5.109
333.9	3041.5	2.950	5.030
338.1	3041.5	4.475	7.796
338.1	3042.0	4.460	7.769
341.9	3041.0	5.990	10.50
344.2	3041.0	8.560	15.07
348.4	2743.0	10.335	20.27

терия Стьюдента и представлены в виде линейных уравнений:

$$\ln P_k = (34.8 \pm 0.4) - (111.1 \pm 1.3) \cdot 10^2 T^{-1}$$

(для мембраны с отверстием 0.5903 мм);

$$\ln P_k = (35.0 \pm 0.5) - (111.5 \pm 1.5) \cdot 10^2 T^{-1}$$

(для мембраны с отверстием 0.3247 мм).

Значения энтальпий сублимации, рассчитанные по этим уравнениям, совпадают в пределах погрешности эксперимента (92.4 ± 1.1 и 92.7 ± 1.3 кДж/моль) и согласуются с рекомендованными литературными данными [12]. Поправочные множители для мембран и методика обработки результатов использовались в дальнейшем для расчета давления насыщенного пара карборановых пероксиэфиров.

Для каждого из соединений проводили серию из шести–тринадцати опытов. Легколетучие

Т а б л и ц а 2

Результаты эффузионных измерений

Соединение	τ , с	$\Delta m \cdot 10^3$, г	T , К	P_k , Па	P , Па	Соединение	τ , с	$\Delta m \cdot 10^3$, г	T , К	P_k , Па	P , Па
I	7201.1	0.970	318.3	0.1324	0.1509	IV	2702.3	1.600	333.3	0.5539	0.6315
	7203.1	1.875	323.1	0.2564	0.2922		2701.1	1.650	333.3	0.5714	0.6514
	7200.2	1.875	323.1	0.2578	0.2939		2702.0	2.650	338.3	0.9243	1.0537
	10801.4	5.450	328.5	0.5037	0.5743		2700.8	2.650	338.3	0.9246	1.0541
	7261.6	3.665	328.5	0.5039	0.5744		2701.0	2.650	338.4	0.9247	1.0542
	7202.5	3.640	328.5	0.5045	0.5752		1801.5	2.860	343.4	1.5074	1.7184
II	7200.8	3.650	328.5	0.5060	0.5769	V	1801.8	2.870	343.4	1.5124	1.7241
	21601.2	0.600	308.1	0.0269	0.0306		5405.8	2.610	310.2	0.4773	0.5441
	14401.0	1.545	318.3	0.1054	0.1202		5400.1	2.625	310.2	0.4805	0.5478
	7201.2	1.350	323.2	0.1856	0.2116		3661.2	3.850	317.0	1.0507	1.1980
	7201.2	1.400	323.2	0.1925	0.2195		3648.1	8.100	322.6	2.2384	2.5517
	7203.2	2.750	328.5	0.3811	0.4345		2288.3	10.950	328.8	4.8702	5.5520
III	25294.0	9.675	328.5	0.3819	0.4353	VI	2280.6	11.000	328.8	4.9090	5.5962
	7200.0	2.800	328.5	0.3882	0.4426		21602.8	1.160	294.7	0.0513	0.0585
	7201.1	1.215	333.3	0.1578	0.1799		21601.4	1.150	294.7	0.0517	0.0590
	7202.0	2.380	338.4	0.3115	0.3551		21601.4	1.455	296.4	0.0649	0.0740
	7202.2	2.400	338.4	0.3141	0.3581		21601.5	1.455	296.4	0.0649	0.0740
	7201.4	2.400	338.4	0.3141	0.3581		21602.0	1.880	298.3	0.0844	0.0950
	3671.0	2.410	344.5	0.6243	0.7117	VII	21602.2	1.900	298.3	0.0853	0.0962
	3601.5	3.500	347.3	0.9279	1.0579		3601.4	1.450	309.0	1.5771	1.6402
	3602.1	4.040	348.6	1.0729	1.2231		3601.1	1.450	309.0	1.5772	1.6043
	3602.0	4.050	348.6	1.0756	1.2262		3602.4	1.800	311.6	1.9654	2.0440
	2701.8	4.380	351.8	1.5579	1.7761		3601.4	2.300	314.2	2.5225	2.6334
	2702.0	4.500	351.8	1.6005	1.8246		3601.6	2.250	314.2	2.4676	2.5663
	2701.9	6.250	354.4	2.2313	2.5437		3601.5	3.150	318.3	3.4770	3.6161
	2708.0	6.250	354.4	2.2440	2.5582		3601.9	3.150	318.3	3.4767	3.6158
	1127.0	3.485	357.0	2.9936	3.4127						

примеси, которые могли бы существенно исказить результаты эксперимента, удалялись на стадии "формовки" образца. Образец считали "сформованным" при воспроизведении скорости испарения в пределах 1 % при фиксированной температуре. Вакуумная система установки обеспечивала достижение разрежения 0.1 Па за 35 ± 5 с. Массу эффундировавшего вещества Δm определяли взвешиванием эффузионной камеры с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ г. Точность термостатирования, определения темпе-

Т а б л и ц а 3

Коэффициенты линейного уравнения температурной зависимости давления насыщенного пара, энтальпии парообразования и плавления исследованных соединений

Соединение	ΔT , К	A	$B \cdot 10^{-2}$, К	ρ , %	$\Delta_{S(V)}H$	$\Delta_m H$
					кДж/моль	
I	318–329	40.87 ± 0.90	136.1 ± 2.9	100.00	113.1 ± 2.4	23.3
II	308–329	39.29 ± 1.18	131.8 ± 3.8	99.98	109.6 ± 3.2	29.4
III	333–357	42.38 ± 0.65	147.0 ± 2.3	99.97	122.1 ± 1.9	23.8
IV (ж.)	333–343	33.12 ± 0.84	111.9 ± 2.8	99.95	93.0 ± 2.4	—
V	310–329	40.74 ± 1.96	128.3 ± 6.2	99.92	106.7 ± 5.2	11.9
VI	295–298	37.33 ± 1.10	118.4 ± 3.3	99.76	98.4 ± 2.7	10.9
VII (ж.)	309–318	27.65 ± 0.87	83.9 ± 2.7	99.95	69.8 ± 2.3	—

Т а б л и ц а 4

Величины энтальпий испарения карборансодержащих соединений D_vH , фрагментов D_vH_{fr} и карборановых ядер D_vH_N (кДж/моль)

№* п/п	Карборан	Δ_vH		Δ_vH_N		Δ_vH_{fr}
		орто-	мета-	орто-	мета-	
1–2	<i>i</i> -C ₃ H ₇ C ₂ B ₁₀ H ₁₁	69.3 ± 1.9	63.5 ± 1.7	55.4	49.6	13.9
3–4	<i>i</i> -C ₃ H ₅ C ₂ B ₁₀ H ₁₁	—	62.09 ± 0.33	—	47.19	14.9
5–6	<i>n</i> -C ₄ H ₉ C ₂ B ₁₀ H ₁₁	77.3 ± 3.7	67.7 ± 0.8	56.6	47.0	20.7
7–8	<i>i</i> -C ₄ H ₉ C ₂ B ₁₀ H ₁₁	72.8 ± 2.1	64.1 ± 2.8	54.1	45.4	18.7
9–10	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ C ₂ B ₁₀ H ₁₁	84.3 ± 6.0	74.6 ± 2.4	58.9	49.2	25.4
11–12	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ C ₂ B ₁₀ H ₁₁	83.9 ± 2.5	79.8 ± 2.9	53.7	49.6	30.2
13–14	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ C ₂ B ₁₀ H ₁₁	92.5 ± 3.0	—	52.7	—	—

* Нечетные номера — орто-, четные — мета-карбораны.

Т а б л и ц а 5

Величины энтальпий испарения бензолпроизводных соединений D_vH , фрагментов D_vH_{fr} и бензольного ядра D_vH_N

Соединение	Δ_vH	Δ_vH_{fr}	Δ_vH_N
	кДж/моль		
CH ₃ -C ₆ H ₅	38.9	3.63	32.5
C ₃ H ₇ -C ₆ H ₅	46.3	15.9	30.4
<i>n</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₅	50.2	20.7	29.5
<i>i</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₅	48.5	18.7	29.8
C ₆ H ₅ -CH ₂ OH	60.3	29.5	30.8
(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₅	48.1	16.7	31.4
CH ₃ (CO)C ₆ H ₅	55.9	24.9	31.0
C ₃ H ₇ (CO)C ₆ H ₅	60.7	32.2	28.5
<i>i</i> -C ₃ H ₇ (CO)C ₆ H ₅	45.1	13.9	31.2
<i>o</i> -(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄	43.5	12.7	30.8
<i>m</i> -(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄	42.7	12.7	30.0
<i>o</i> -(CH ₃)(C ₂ H ₅)-C ₆ H ₄	46.32	17.5	28.82
<i>m</i> -(CH ₃)(C ₂ H ₅)-C ₆ H ₄	46.9	17.5	29.4

ратуры и времени эффузии составляла ± 0.1 К, ± 0.05 К и ± 1 с соответственно. Эффективное время (расчетное время эффузии в стационарном режиме, при котором масса эффундировавшего вещества равна таковой в нестационарном режиме) определялось для соединений III, VII в отдельных сериях опытов и составляло 37 и 45 с соответственно. Для остальных соединений с малой скоростью эффузии эффективное время принималось равным нулю.

Результаты эффузионных измерений исследо-

ванных веществ, включая давление насыщенного пара P , давление пара в камере P_k , общее время эффузии и температуру опыта T , представлены в табл. 2.

Коэффициенты линейного уравнения температурной зависимости давления насыщенного пара $\ln P = A - B/T$, коэффициенты корреляции — r и энтальпии парообразования $\Delta_{S(V)}H$, средние в исследованном интервале температур ΔT , приведены в табл. 3.

Энтальпии плавления Δ_mH исследованных веществ (табл. 3) определяли при помощи дифференциального сканирующего калориметра Perkin-Elmer DSC.

Диапазон рабочих температур калориметра составлял 180–320 К, скорость сканирования температуры — 4 К/мин, средний подъем температуры, создаваемый одним сигналом схемы, — 10 К, время продолжительности сигнала 2–3 мин.

Для проверки аддитивности групповых вкладов в энтальпию испарения определили гипотетическую энтальпию испарения орто- и метакарборанов-12 (орто- и метакарбораны-12 сублимируют при атмосферном давлении). Из наиболее надежных величин энтальпий испарения производных карборанов, имеющих в литературе [5–7], вычитали энтальпии испарения соответствующих фрагментов из аддитивной схемы Лебедева–Мирошниченко [13]. Величины энтальпий испарения соединений, фрагментов и карборановых ядер представлены в табл. 4. Как видно, полученные величины энтальпии испарения как орто-, так и метакарборановых ядер не различимы

Т а б л и ц а 6

Величины энтальпий сублимации карборансодержащих соединений D_SH и карборановых ядер D_SH_N

Карборан	D_SH	D_SH_N
	кДж/моль	
CH ₃ - <i>o</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₁	63.8 ± 0.6	53.5
CH ₃ - <i>m</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₁	60.7 ± 0.6	50.4
HOOC- <i>o</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₁	97.1 ± 0.7	52.3
HOOC- <i>m</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₁	97.7 ± 0.7	52.9
(CH ₃) ₂ - <i>o</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₀	65.3 ± 0.7	44.7
(CH ₃) ₂ - <i>m</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₀	58.1 ± 0.7	37.5

Т а б л и ц а 7

Энтальпии сублимации и испарения фрагментов в карборансодержащих пероксиэфирах и в других соединениях

Вклад	Сублимация			Испарение			
	Орто-карборан	Мета-карборан	Другие соединения	Орто-карборан	Мета-карборан	Другие соединения	Аддитивная схема
Карборановое ядро	52.9	51.7	—	55.5	48.0	—	—
HC≡C(CH ₃) ₂ COO(CO)	60.2 ^{I***}	57.9 ^{II}	—	34.3 ^I	32.2 ^{II}	39.2 ^{VII}	40.4*, 35.8**
(CH ₃) ₃ COO(CO)	53.8 ^V	46.7 ^{VI}	51.0 ¹⁶ , 47.1 ¹⁷	39.3 ^V	39.5 ^{VI}	42.1 ¹⁵ , 43.8 ¹⁶	43.7*, 35.8**
<i>i</i> -C ₃ H ₇	9.1 ^{III}	—	—	8.6 ^{III}	12.8 ^{I^V}	13.8 ^I , 15.5 ²	13.9
Бензольное ядро	38.0 ¹⁸ , 36.7 ¹⁹	35.3 ²⁰	39.5 ²¹ , 40.9 ²²	—	—	30.6	30.2

* В расчете принято, что карбонильный углерод в группе связан с углеродом бензольного ядра, ** с углеродом алифатической цепи; *** надстрочные индексы над энтальпиями сублимации и испарения фрагментов обозначают соединения, по которым этот фрагмент определяли (по данным этой работы обозначены римскими цифрами (табл. 3), по данным других авторов — арабскими (табл. 4, 8)).

во всех рассмотренных соединениях в пределах точности их определения. Это свидетельствует об аддитивности энтальпий испарения рассмотренных производных карборанов и дает возможность рассчитать энтальпии испарения фрагментов пероксиэфиров в наших соединениях. Кроме того, по данным работы [13] аналогичным образом определяли энтальпию испарения бензольного ядра (табл. 5) для сопоставления одинаковых фрагментов в карборан- и бензолсодержащих соединениях. Анализ данных табл. 5 показывает, что вклад бензольного ядра в энтальпию испарения не зависит от группы, связанной с ядром. Более того, вклад ядра в диалкилбензолах практически совпадает с вкладом ядра в однозамещенных производных в пределах точности эксперимента.

Проверка аддитивности энтальпий сублимации осложнена отсутствием надежной схемы расчета и величин групповых вкладов. Поэтому по данным энтальпий сублимации алканов, алкоholes и алифатических кислот [13] мы предварительно определили энтальпии сублимации (кДж/моль) групп CH₃ – 10.3, CH₂ – 8.5, COOH – 44.8. Это, в свою очередь, позволило нам рассчитать энтальпии сублимации орто- и

мета-карборановых ядер по данным работы [7] (табл. 6).

Как видно из табл. 3, мета-карборановые пероксиэфиры более летучи, чем их орто-аналоги. Эта же закономерность сохраняется и для непероксидных алкилкарборанов различного строения (табл. 4). Величины вкладов групп HC≡CC(CH₃)₂OOC(O), (CH₃)₃COO(CO) и *i*-C₃H₇ как в энтальпии испарения, так и в энтальпии сублимации изученных орто- и мета-карборансодержащих соединений неразличимы между собой и совпадают с таковыми в других соединениях (табл. 7). Энтальпии сублимации и испарения дру-

Т а б л и ц а 8

Величины энтальпий испарения $\Delta_v H$ и сублимации $\Delta_s H$ соединений, взятых для сравнительного расчета фрагментов

Номер соединения	Вещество	$\Delta_v H^*$	$\Delta_s H$
		кДж/моль	
15	(CH ₃) ₃ COO(CO)C ₆ H ₅ (ж)	72.73 ± 0.41	—
16	<i>m</i> -(CH ₃) ₃ COO(CO) ₂ C ₆ H ₄ (тв)	117.2 ± 4.0	139.5 ± 4.0
17	(CH ₃) ₃ COO(CO)-(CH ₂) ₄ -(CO)OOC(CH ₃) ₃	—	128.2
18	C ₆ H ₅ - <i>o</i> -CB ₁₀ H ₁₀ CH (тв)	—	90.9 ± 1.0
19	(C ₆ H ₅) ₂ - <i>o</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₀ (тв)	92.1	114.40 ± 0.27
20	C ₆ H ₅ - <i>m</i> -CB ₁₀ H ₁₀ CH (тв)	—	87.0 ± 1.7
21	<i>p</i> -(C ₆ H ₅) ₂ C ₆ H ₄ (тв)	—	118.4
22	C ₆ H ₅ -C ₆ H ₅ (тв)	62.5	81.8

* Выбирались наиболее надежные величины, полученные калориметрическим либо эффузионным методом.

гих соединений, взятых из работ [13—15] для расчета фрагментов, представлены в табл. 8. Таким образом, энтальпии испарения и сублимации изученных соединений аддитивны, а определенные вклады можно использовать в расчетах энтальпий парообразования соединений этого класса. Сопоставление энтальпий испарения полученных из эксперимента с рассчитанными по аддитивной схеме показывает, что более близкие к эксперименту результаты получаются в случае, если углерод карборанового ядра, связанный с функциональной группой, считать алифатическим, а не бензольным (табл. 7).

РЕЗЮМЕ. Определены энтальпии парообразования и плавления трех пар пероксиэфиров орто-, мета-карборанов-12. Показана аддитивность энтальпий испарения и сублимации исследованных производных карборанов. Рассчитаны энтальпии испарения и сублимации фрагментов пероксиэфиров, бензольного и карборановых ядер.

SUMMARY. The vaporization and melting enthalpies of the three following pairs peroxyesters orto-, and meta-carboranes-12 were measured by the study. The additivity of the evaporation and sublimation enthalpies of the studied carborane derivatives has been indicated. The evaporation and sublimation enthalpies of peroxyesters fragments, benzoate and carborane nuclei were indicated.

Национальный университет "Львовская политехника"

1. Виноградова С.В., Валецкий П.М., Кабачий Ю.А. // Успехи химии. -1995. -**64**, № 4. -С. 390—413.
2. Ольдекоп Ю.А., Наумова С.Ф., Чуркина Л.А. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. -1979. -№ 1. -С. 45—50.
3. Чуркина Л.А., Наумова С.Ф., Зверева Т.Д. и др. // Весці АН БССР. Сер. хім. -1981. -№ 3. -С. 125—128.
4. Чуркина Л.А., Наумова С.Ф., Зверева Т.Д. и др. // Там же. -1982. -№ 3. -С. 108—110.
5. Гальченко Г.Л. Химическая термодинамика / Под ред. Я.И. Герасимова, П.А. Акишина. -М.: Изд-во МГУ, 1984.
6. Тамм Н.Б. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -М., 1994.
7. Гальченко Г.Л., Павлович В.К., Шмидт Н.Е. и др. // Тр. по химии и хим. технологии. -Горький, 1996. -Вып. 5. -С. 9—13.
8. Зверева Т.Д., Ювченко А.П., Жуковская И.А. // Журн. общ. химии. -1992. -**62**, № 4. -С. 855—860.
9. Ольдекоп Ю.А., Чуркина Л.А., Зверева Т.Д., Шингель И.А. // Там же. -1978. -**48**, № 3. -С. 574—578.
10. Ribeiro da Silva A.V.M., Monte J.S.M. // Thermochim. Acta. -1990. -**171**. -Р. 169—183.
11. Красулин А.П., Козыро А.А., Кабо Г.Я. // Журн. прикл. химии. -1987. -**6**, № 1. -С. 104—108.
12. Sabbah R., An Xu-wu J.S., Planas Leitao M.V. // Thermochim. Acta. -1999. -**331**. -Р. 93—204.
13. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. -М.: Наука, 1981.
14. Ван-Чин-Сян Ю.Я. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -М., 1986.
15. Chickoks J.S., Acree W.E., Jr. // J. Phys. Chem. Ref. Data. -2003. -**32**, № 2. -Р. 519—878.

Поступила 22.10.2004

УДК 54.412.2:543.4

О.М. Трохименко, В.М. Зайцев, Є.О. Пашенко

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЦЕРІЮ (IV)
ЗА ДОПОМОГОЮ ДИФЕНІЛАМІН-*n*-СУЛЬФОКИСЛОТИ**

Розроблено просту спектрофотометричну методику визначення церію (IV). Вона ґрунтується на окисненні церієм (IV) у сірчанокиислому середовищі ($0.8\text{—}2.5\text{ моль/дм}^3\text{ H}_2\text{SO}_4$) дифеніламін-*n*-сульфокислоти в продукт зеленого кольору з λ_{max} 410 та 750 нм. Для оптимізації умов реакції вивчено вплив різних чинників середовища. Розчини підкоряються закону Бера в інтервалі концентрацій церію (IV) $2\text{—}22\text{ мкг/см}^3$, чутливість за Сенделом становить 0.03 мкг/см^3 . Методику застосовано для визначення церію в об'єктах.

Широке використання церію (IV) в промисловості (лазери, мазери, телевізори), сільському господарстві (оптимальні концентрації деяких легких рідкоземельних елементів прискорюють ріст рослин), медицині (депресанти центральної нервової системи, антисептики) і дані літератури про його токсичність сприяють інтересу дослідників до розробки нових методик для моніторингу церію в природних і техногенних об'єктах.

Серед запропонованих методів для визначення церію (IV) переважають спектрофотометричні [1] та методи атомної абсорбції з полуменевою та електротермічною атомізацією [2, 3]. Найчутливішим є метод з використанням ізотопного розбавлення та індуктивно зв'язаної плазми з мас-спектрометрією [4]. Проте цей метод є досить дорогим порівняно з методиками, в яких використовуються прилади для рутинного аналізу.

Метою даної роботи є розробка простої і доступної спектрофотометричної методики визначення церію (IV) з використанням дифеніламін-*n*-сульфокислоти (ДФАСК). Раніше [5] нами використано ДФАСК для зупинення реакції Сендела–Кольтгофа та визначення залишкової концентрації церію (IV) при каталітичному фотометричному визначенні йодиду.

Електронні спектри та оптичну густину розчинів вимірювали на спектрофотометрі СФ-16 та фотоелектроколориметрі КФК-2МП.

Реагенти мали кваліфікацію ч.д.а. Стандартний розчин церію (IV) (1000 мг/дм^3) готували розчиненням $2.3711\text{ г Ce(SO}_4)_2$ в 1.0 дм^3 води, що містила 5 см^3 концентрованої H_2SO_4 . Для одержання робочого розчину аліквотну частину стандартного розчину розбавляли перед

використанням. Розчин реагенту ДФАСК ($2\cdot 10^{-2}\text{ моль/дм}^3$) готували розчиненням наважки препарату у воді. За кімнатної температури розчин стійкий впродовж 2 міс. Використовували також $8\text{ моль/дм}^3\text{ H}_2\text{SO}_4$.

При дослідженні впливу кислотності середовища на перебіг реакції використовували різні кислоти (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , H_3PO_4), як оптимальну, за стійкістю оптичних характеристик, обрано H_2SO_4 .

Електронні спектри поглинання забарвлених водних розчинів продуктів окиснення ДФАСК церієм (IV) реєстрували у видимій частині спектру відносно води. Видно (рис. 1), що залежно від кислотності середовища утворюються два продукти окиснення різної природи: у кислому середовищі стійкий у часі продукт зеленого кольору з λ_{max}

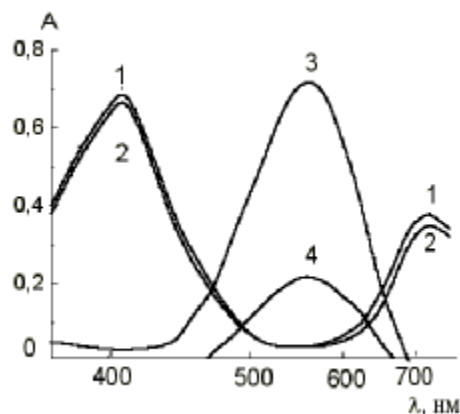


Рис. 1. Електронні спектри поглинання продукту окиснення ДФАСК церієм (IV) через 5 (1, 3) та 20 хв (2, 4) після зливання розчинів.

410 та 750 нм (криві 1,2) та у сильноокислому середовищі фіалковий продукт з нестійкими оптичними характеристиками з $\lambda_{\max}$ 560 нм (криві 3,4), причому інтенсивність забарвлення останнього з часом швидко зменшується при збереженні максимуму світлопоглинання. Зі збільшенням кислотності середовища (≥ 8 моль/дм³ H₂SO₄) стійкість продукту окиснення з $\lambda_{\max}$ 560 нм зростає.

У досліджених межах кислотності за сірчаною кислотою водний розчин ДФАСК практично безбарвний. Так, за 750 нм значення оптичної густини його розчинів не перевищує 0.01 (рис. 2, крива 1), а за 560 нм — 0.04 (рис. 2, крива 2). Таким чином, у кислому середовищі киснем повітря ДФАСК не окиснюється в широкому інтервалі кислотності. У присутності церію (IV) вихід зеленого продукту окиснення ДФАСК з $\lambda_{\max}$ 410 і 750 нм досягає максимального значення у середовищі 0.8—2.5 моль/дм³ сірчаної кислоти (рис. 2, крива 3). Подальше збільшення кислотності розчинів призводить до зменшення інтенсивності цього максимуму поглинання і появи нового продукту окиснення з інтенсивнішим максимумом світлопоглинання при 560 нм з максимальним виходом цього продукту у середовищі 7.0 моль/дм³ сірчаної кислоти (рис. 2, крива 4). Проте значення оптичної густини розчинів інтенсивнішого продукту окиснення з $\lambda_{\max}$ 560 нм різко зменшується, особливо впродовж перших 10 хв. Оптична густина продукту з $\lambda_{\max}$ 750 нм та 410 нм за перші 10 хв зменшується приблизно на 5 %, далі кілька годин залишається сталою.

При дослідженні впливу кількості ДФАСК на світлопоглинання продукту окиснення її концентрацію змінювали в діапазоні $(1.25\text{—}25) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Як видно з рис. 3 (криві 1,2), у середовищі 0.8 моль/дм³ сірчаної кислоти оптична густина розчинів збільшується до мольного співвідношення компонентів $c_{\text{ДФАСК}} : c_{\text{Ce(IV)}} = 1:1$, а далі залишається сталою. Оскільки церій (IV) є одноелектронним окисником, то можна припустити, що зелений продукт з $\lambda_{\max}$ 410 і 750 нм є одноелектронним продуктом окиснення ДФАСК. За мольних співвідношень ≤ 0.5 (тобто в умовах надлишку церію (IV)) утворюється фіалковий продукт. Проте його стабільність у досліджених умовах не висока. Вже через кілька секунд він переходить в зелений продукт, імовірно, за рахунок диспропорціонування. Зі зменшенням співвідношення компонентів і збільшенням кислотності стабільність фіалкового продукту зростає. Так, за мольних співвідношень $c_{\text{ДФАСК}}/c_{\text{Ce(IV)}} \leq 0.25$ швид-

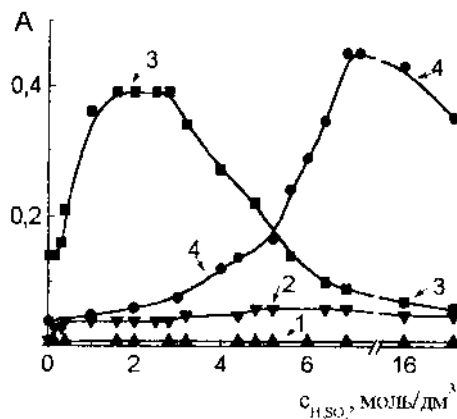


Рис. 2. Залежність оптичної густини ДФАСК (1, 2) та продукту її окиснення церієм (IV) (3, 4) від концентрації сірчаної кислоти.

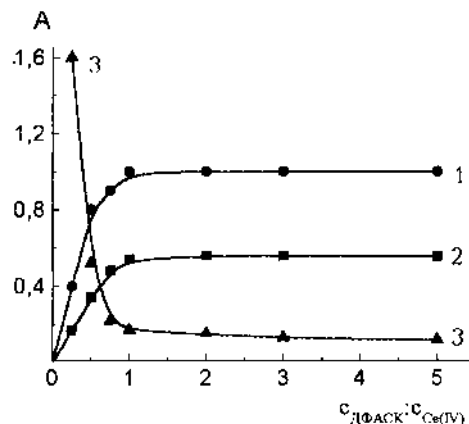


Рис. 3. Залежність оптичної густини продукту окиснення ДФАСК від співвідношення мольних концентрацій ДФАСК і церій (IV): $c_{\text{Ce(IV)}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; $\text{CH}_2\text{SO}_4 = 0.8$ моль/дм³; КФК-2МП, $l = 0.5$ см, $\lambda_{\text{еф}}$, нм: 1 — 400; 2 — 750; 3 — 540.

кого перетворення фіалкового продукту окиснення в зелений не спостерігали (рис. 3, крива 3). За цих умов проявлявся інший ефект. Значення оптичної густини розчину фіалкового продукту з часом швидко зменшувалось. Можна припустити, що фіалковий продукт є результатом двохелектронного чи більш глибокого окиснення ДФАСК церієм (IV), стійкість якого у водних розчинах зростає зі збільшенням кислотності середовища.

Продукти окиснення дифеніламіну та його похідних досліджували як експериментально [6], так і за допомогою квантово-хімічних підходів, що ґрунтуються на екстраполяції від фрагментів до молекули в рамках методу Паризера–Парра–Попла [7, 8]. Показано [6], що механізм окиснення дифеніламіну у неводних середовищах не вклю-

чає утворення дифенілбензидинового зеленого як проміжного продукту, але його отримання спостерігали при відновленні дифенілбензидинового фіалкового, наприклад, цинковим пилом чи йонами Fe (II). Висловлено припущення, що дифенілбензидиновий фіалковий диспропорціонує в дифенілбензил та іншу, поки що не ідентифіковану, сполуку, яка є незворотно окисненим продуктом. Дифенілбензидиновий фіалковий розглядали [6, 7] як дикатіон N,N'-дифеніл-*n*-дифенохінондіміну. Дифенілбензидиновий зелений одержано [6] у вигляді твердої нерозчинної у воді речовини. Очевидно, сульфогрупа в складі ДФАСК сприяє утворенню розчинного і стабільного у слабокислих водних розчинах продукту окиснення зеленого кольору.

При вивченні аналітичних характеристик реакції встановлено, що при $\lambda_{\max}$ 410 нм градувальний графік є лінійним при вмісті 2—22 мкг/см³ церію (IV). Молярний коефіцієнт поглинання і чутливість за Сенделом становлять $4 \cdot 10^3$ і 0.03 мкг/см³ відповідно. Відносне стандартне відхилення при визначенні 32, 64 і 96 мкг церію (IV) становить 0.03, 0.02 і 0.01 відповідно ($n=5$).

Вплив сторонніх йонів на визначення церію (IV) вивчали при оптимальних умовах реакції. Максимально допустимою приймали ту кількість йонів, при якій похибка визначення не перевищувала 4 %. Визначенню церію (IV) заважають окисники Cr (VI), Fe (III), IO_3^- , V (V) (табл. 1). Вплив деяких з них можна знешкодити введенням маскуючих речовин [9].

Для визначення церію (IV) аліквотну частину розчину проби, що містить від 20 до 220 мкг церію, переносили в мірні пробірки на 10 см³. Далі вводили по 1 см³ розчинів 8 моль/дм³ сірчаної кислоти і реагенту, розбавляли до мітки водою, перемішували. Оптичну густину утвореного розчину зеленого кольору вимірювали при 410 нм відносно розчину контрольного дослід, приго-

Т а б л и ц я 1

Заважаючий вплив елементів на визначення церію (IV)

Заважаючий йон	Молярний фактор селективності, $c_{\text{йон}} : c_{\text{Ce(IV)}}$
Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cl^- , Br^- , I^-	≥ 3000
Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , Lu^{3+} , Yb^{3+} , La^{3+} , Tl^+ , Cr^{3+}	≥ 1500
PO_4^{3-} , SCN^- , NO_2^- , NO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, VO_3^- , Fe^{3+} , Pr^{3+} , IO_3^-	≤ 1
Оксалат, тартрат, цитрат, Cu^{2+} , Co^{2+} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , AsO_4^{3-}	≤ 500

товленого аналогічно. Концентрацію церію визначали за градувальним графіком, побудованим для вмісту церію від 20 до 220 мкг.

Для визначення церію у природній воді відбирали 100 см³ профільтрованої води, додавали відому кількість церію і визначали його за описаною методикою (табл. 2).

Т а б л и ц я 2

Відтворюваність і правильність визначення церію (IV) ($n=5$, $P=0.95$)

Об'єкт аналізу	Введено Се, мкг	Знайдено	
		Се, мкг	$s_r \cdot 10^2$
Артезіанська вода	—	≤ 0.3	—
Артезіанська вода	12	12.00 ± 0.12	3.0
Eu_2O_3	—	≤ 0.3	—
Eu_2O_3	16	15.92 ± 0.16	5.2
Dy_2O_3	—	≤ 0.3	—
Dy_2O_3	24	23.96 ± 0.08	1.2

В оксидах РЗЕ високої чистоти церій визначали наступним чином. Зважували 0.1000 г оксиду РЗЕ і розчиняли в 10 см³ соляної кислоти (1:1) при нагріванні на електроплитці. Після розчинення проби розчин розбавляли водою до мітки в мірній колбі на 25 см³. Відбирали аліквотну частину розчину і далі діяли за описаною вище методикою. Результати наведено в табл. 2.

Таким чином, запропонована методика є простою і має задовільні метрологічні характеристики.

РЕЗЮМЕ. Разработана простая спектрофотометрическая методика определения церия (IV). Она основывается на окислении церием (IV) в сернокислой среде (0.8—2.5 моль/дм³ H_2SO_4) дифениламин-*n*-сульфокислоты в продукт зеленого цвета с $\lambda_{\max}$ 410 и 750 нм. Для оптимизации условий реакции изучено влияние различных факторов среды. Растворы подчиняются закону Бэра в интервале концентраций церия (IV) 2—22 мкг/см³, чувствительность по Сенделу составляет 0.03 мкг/см³. Методику применили для определения церия в ряде объектов.

SUMMARY. A new simple method for determination of cerium (IV) is described. The method is based on the oxidation by cerium (IV) in a sulfuric acid medium (0.8—2.5 mol/dm³ H_2SO_4) of diphenylamino-*n*-sulfonic acid specie green color

with $\lambda_{\max}$ 410 and 750 nm. All variables were studied in order to optimize the reaction conditions. The color system obeys Beer's law in the concentration range from 2 to 22 g/cm³ cerium and a Sandell's sensitivity 0.03 g/cm³. The developed method has been successfully applied to the determination of cerium in objects.

1. Реванасиддана Г.Д., Киран Кумар Т.Н. // Журн. аналит. химии. -2003. -58, № 10. -С. 1033—1036.
2. Rcheulishvili A.N., Korabelov M.A., Zedgimidze J.G. et al. // GEN: Georg. Eng. News. -1999. -№ 4. -Р. 32—38.
3. Butcher D.J. // Appl. Spectrosc. Rev. -2002. -37, № 3. -Р. 305—309.

4. Rauch S., Morrisson G.M., Moldovan M. // ICP Inf. Newlett. -2002. -27, № 10. -Р. 726.
5. Трохименко О.М., Зайцев В.М. // Журн. аналит. химии. -2004. -59, № 5. -С. 491—494.
6. Фрумина Н.С. Теория и практика применения реагентов дифениламинового класса в анализе. -Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1976.
7. Панкратов А.Н. // Журн. аналит. химии. -2001. -56, № 2. -С. 161—163.
8. Панкратов А.Н., Щавлев А.Е. // Там же. -2001. -56, № 2. -С. 143—150.
9. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Маскирование и демаскирование в аналитической химии. -М.: Наука, 1990.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 18.02.2005

УДК 543.51

В.Д. Курочкін

ІЗОТОПНИЙ АНАЛІЗ СЕЛЕНУ, ЗБАГАЧЕНОГО ІЗОТОПОМ ⁷⁴Se, НА МАС-СПЕКТРОМЕТРІ ІЗ ЖЕВРІЮЧИМ РОЗРЯДОМ

Розглянуто особливості мас-спектрометричного аналізу ізотопних співвідношень селену із використанням жевріючого розряду в атмосфері аргону як джерела йонів матеріалу зразка. За допомогою математичної моделі розраховано склад плазми жевріючого розряду з метою оцінки впливу молекулярних йонів на інтенсивності йонних струмів ізотопів селену та визначення необхідної роздільної здатності приладу. Обговорюються методи пробопідготовки при аналізі порошків непровідних матеріалів.

Вимірювання ізотопних співвідношень представляє інтерес у багатьох галузях науки і техніки — геології, археології, медицині, ядерній фізиці. Співвідношення ізотопів свинцю можуть вказувати на походження копалин, де бралась сировина для виготовлення певних археологічних знахідок [1]. Відносні концентрації ізотопів міді (⁶³Cu/⁶⁵Cu) або свинцю (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb) використовують для дослідження засвоєння елементів біологічними об'єктами, якщо в організм були введені добавки ізотопно-збагачених міді або свинцю [2]. Продовжуються також спроби проведення холодного ядерного синтезу і пов'язані з цим аналізи ізотопного складу продуктів реакцій [3].

Мас-спектрометрія із використанням жевріючого розряду як джерела йонів матеріалу зразка (МСЖР) є зручним методом для проведення таких аналізів. Сильною стороною методу є мала кількість препарату, необхідного для аналізу, що є важливим як при аналізі археологічних об'єктів, так і штучно збагачених матеріалів, враховуючи їх високу вартість. Зразок, що аналізується, під-

дається катодному розпиленню, що дає змогу проводити пошаровий аналіз, або за допомогою попереднього розпилення — тонке очищення зразка від поверхневих забруднень.

При точному вимірюванні ізотопних співвідношень, як і при елементному аналізі, необхідно враховувати вплив молекулярних йонів, які можуть недостатньо розділятися і створювати так звані молекулярні інтерференції. Ізотопний аналіз в цьому плані висуває більш жорсткі вимоги, ніж елементний аналіз, оскільки при елементному аналізі, як правило, існує можливість обрати вільний від впливу інтерференцій ізотоп (для елементів з непарним зарядом ядра, які моноізотопні, або мають два ізотопи, такі можливості обмежені). У стандартному виконанні мас-спектрометр VG9000, на якому проводилися вимірювання, використовує жевріючий розряд в атмосфері аргону. Для більшості аналітичних задач по визначенню ізотопних співвідношень це не створює особливих проблем, оскільки роздільної здатності приладу, як правило, вистачає (7000—9000 на

© В.Д. Курочкін, 2006

половині висоти піку). Однак для ізотопів селену в діапазоні мас 74—82 виникають певні труднощі, пов'язані з інтенсивними молекулярними йонами, які утворюють ізономи аргону, їх комбінації з воднем та ізономами селену ($^{36}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$, $^{40}\text{Ar}_2^+$, $^{76}\text{SeH}^+$ та інші), номінальні маси яких співпадають з масами ізотопів селену. Можна йти шляхом віднімання інтенсивностей холостого експерименту, але точність такої процедури при малій концентрації ізотопу ^{80}Se залишається невисокою з огляду на нестабільність йонного струму молекулярних йонів, яка пов'язана із сильною залежністю їх концентрацій від параметрів розряду [4—6].

Для врахування впливу молекулярних йонів був розроблений метод розрахунку їх концентрацій у плазмі жевріючого розряду та комп'ютерна програма для моделювання мас-спектрів [4—9]. Проблема визначення необхідної роздільної здатності достатньо складна тому, що ефективність розділення піків залежить не тільки від величини мас, але і від співвідношення їх інтенсивностей. У даній роботі за допомогою математичної моделі ця проблема проаналізована для ізотопів селену. Створений алгоритм дає також можливість проведення елементного аналізу ізотопнозбагачених матеріалів, оскільки стандартне програмне забезпечення приладу VG 9000 не має такої функції (база даних приладу містить природну поширеність ізотопів і внесення змін в неї не передбачено).

Робота виконувалася за допомогою мас-спектрометра VG9000 (Thermo Elemental, UK). Цей прилад має подвійну фокусировку — магніт та електростатичний аналізатор, що дозволяє одержувати роздільну здатність порядку 9000 на половині висоти піку. Реєстрація йонних струмів здійснюється за допомогою двох детекторів — фарадеевського для струмів в діапазоні $1\text{E}-08$ — $3\text{E}-13$ А та так званої дейлі-системи з фотоелектронним помножувачем для реєстрації йонних струмів від $3\text{E}-13$ до $3\text{E}-18$ А. Пік вважається зареєстрованим, якщо в детектор попадає більше 5 йонів за секунду. Такий надзвичайно широкий динамічний діапазон струмів дозволяє визначати в одному вимірюванні як основні складові проби, так і домішки з чутливістю на суб-ppb рівні ($< 1\text{E}-7$ %). Стабільність розряду та висока роздільна здатність дозволяють проводити вимірювання з високою точністю. При відсутності систематичних помилок, пов'язаних з молекулярними йонами, або неточністю калібрувальних коефіцієнтів, відносна похибка, або збіжність

аналізу, може бути кращою, ніж 0.1 % [10]. Можливим джерелом помилок ізотопного аналізу на VG 9000 може бути неузгодженість чутливостей детекторів, якщо ізономи з малою та великою концентраціями міряти на різних детекторах. Але існує спеціальна процедура узгодження детекторів і при правильній підготовці приладу точність відповідає практичним вимогам.

Для аналізу використовували комірку для плоских зразків. Жевріючий розряд здійснюється в атмосфері аргону в діапазоні струмів 0.8—1.5 мА. Зразки ізотопно збагаченого селену поставляються у вигляді дрібнозернистого порошку. Зазвичай для аналізу непровідних порошків їх пресують у вигляді таблеток із провідною зв'язкою. Однак для ізотопно збагачених матеріалів така техніка підготовки не підходить, оскільки потребує великої кількості препарату. Окрім того, пресовані зразки містять багато адсорбованих на поверхні часток газів, які в розряді, з'єднуючись з ізономами селену, йонами аргону та металом підкладки, утворюють додаткові молекулярні йони. Тому в даній роботі використовували техніку припресовки тонкого шару препарату на провідну підкладку. Йонні струми ізотопів на даному приладі вимірюються послідовно, шляхом зміни струму магніту. Внаслідок цього товща шару повинна бути достатньою для того, щоб йонні струми ізотопів не залежали від кількості препарату, яка зменшується при катодному розпиленні. Це перевіряється повторним скануванням по ізономах. До матеріалу підкладки або зв'язки висуваються достатньо жорсткі вимоги. Він має бути достатньо чистим, не міс-

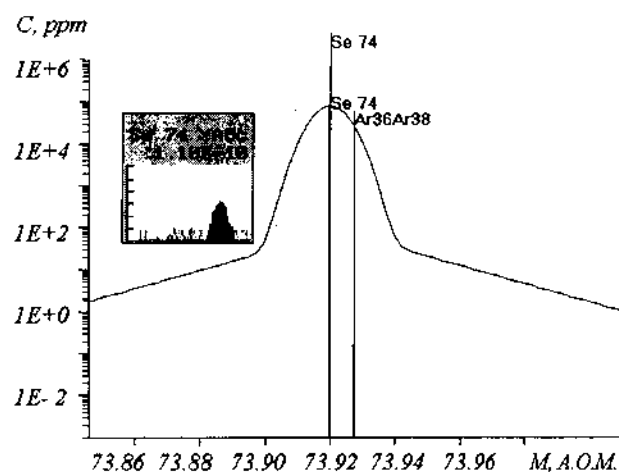


Рис. 1. Експериментальні та розраховані мас-спектри у ділянці мас ізотопу ^{74}Se ($R_{0.5} = 7000$).

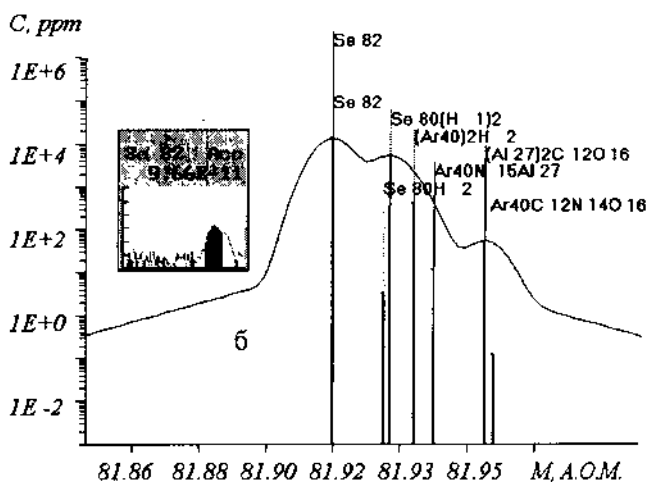
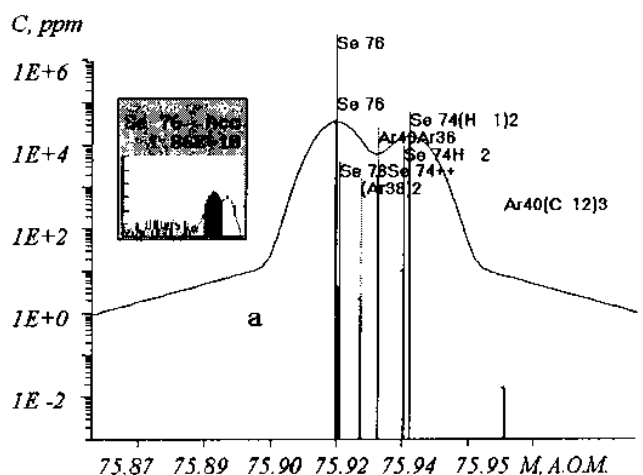


Рис. 2. Експериментальні та розраховані мас-спектри у ділянках мас ^{76}Se (а) та ^{82}Se (б) ($R_{0.5} = 9000$).

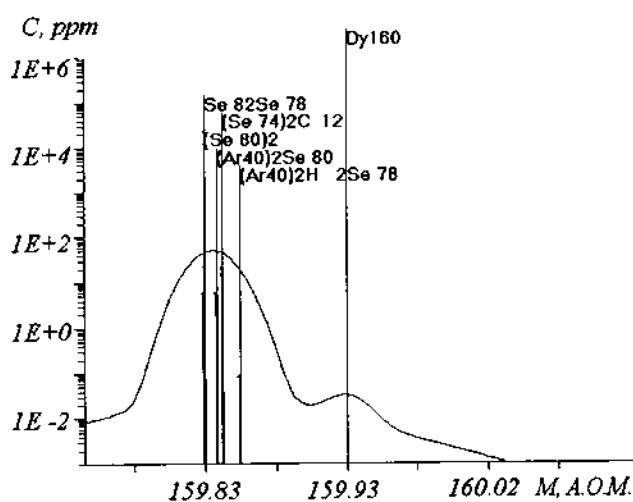


Рис. 3. Мас-спектр у ділянці мас молекулярного йону $^{80}\text{Se}_2^+$ ($R_{0.5} = 7000$).

тити ізоотопів елементів, що досліджуються, не утворювати з компонентами зразка, розрядним газом-аргоном та іншими газами молекулярних йонів в області мас досліджуваного ізоотопу і взагалі бажано, щоб цей метал був моноізотопним. Для вирішення даної задачі цим вимогам відповідає алюміній чистоти ос.ч., який і було обрано як підкладку.

Ізотопні співвідношення можна вимірювати по максимальних або по інтегральних інтенсивностях йонних струмів. З метою точного вимірювання максимумів рекомендується застосовувати широку вихідну щілину для одержання піків з плоскою верхівкою. Такий метод можна використовувати при відсутності молекулярних інтерференцій, оскільки це знижує роздільну здатність приладу. Тому в даній роботі ми застосовували інтегральні інтенсивності з вузькою вихідною щілиною. При цьому точність залишається високою і забезпечується максимально досяжна роздільна здатність, що має вирішальне значення при визначенні ізоотопів селену.

Концентрація певного ізоотопу пропорційна його йонному струму і розраховується як відсоток у сумарному струмі ізоотопів даного елементу. Тому для вирішення цієї задачі необхідно, щоб сумарний внесок молекулярних йонів в йонний струм кожного ізоотопу не перевищував припустимого похибку визначення. Математична модель, яка застосовувалась для розрахунку концентрацій молекулярних йонів і моделювання мас-спектрів, враховує основні типи молекулярних йонів, що можуть впливати на результати. Це стосується йонів на основі ізоотопів розрядного газу аргону (Ar^+ , Ar_2^+ , Ar_3^+), його сполук з ізоотопами матеріалу зразка (ArMe^+ , Ar_2Me^+ , ArMe_2^+), газами та газотворюючими елементами (ArG^+ , Ar_2G^+) та іншими, більш складними молекулами [4]. Для розрахунку концентрацій використовували експериментальні значення так званих ефективних констант рівноваги і їх залежність від параметрів розряду [4—8]. Профіль ліній описується гаусовою кривою із врахуванням роздільної здатності приладу. На рис. 1—3 наведені експериментальні спектри і результати розрахунків при визначенні деяких ізоотопів селену, збагаченого ізоотопом ^{74}Se .

Розгорнуті результати математичного моделювання мас-спектрів при ізоотопному аналізі препарату, збагаченого ізоотопом ^{74}Se , ізоотопний склад якого наведено у табл. 1, представлені у табл. 2. Розрахунки виконані при кількості адсорбованого водню 1 % мас., за виключенням, вказаним окремо.

Аналіз проведених розрахунків показує, що концентрація молекулярного йона $^{36}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$ на декілька порядків менша, ніж концентрація ^{74}Se . Це дає можливість впевнено вимірювати його навіть при малій роздільній здатності. Найбільші проблеми виникають при вимірюванні інтенсивності йонного струму ^{80}Se . Надійне відділення його від молекулярного йона $^{40}\text{Ar}_2^+$ може бути одержано лише при $R_{0.5} > 15000$. Присутність цього ізотопу можна оцінити по співвідношенню концентрацій молекулярних йонів селеноводню $^{74}\text{Se}^1\text{H}_2^+$, $^{80}\text{Se}^1\text{H}_2^+$, які достатньо відділяються при $R_{0.5} = 9000$ відповідно від йонів $^{76}\text{Se}^+$ та $^{40}\text{Ar}_2^1\text{H}_2^+$ (рис. 2).

Йонний струм ^{80}Se знаходиться з простої пропорції по відомому струму $^{74}\text{Se}^+$ та струмах вказаних йонів селеноводню. Розрахована таким чином концентрація представлена у табл. 1. Молекулярний йон $^{80}\text{Se}_2^+$ не підходить для вирішення цієї задачі тому, що на нього накладається ціла низка молекулярних йонів (рис. 3).

Точність вимірювання по молекулярних йонах значно менша, ніж при використанні йонів ізотопів, тому, що концентрація молекулярних йонів залежить, окрім концентрації компонентів, від параметрів розряду (струму, напруги, тиску) [5].

Додатковим методом оцінки концентрації ізотопу ^{80}Se може бути екстраполяція даних по розділенню ізотопів. Якщо збагачення здійснюється за допомогою розділення йонів ізотопів у магнітному полі, розподіл по масах близький до нормального. Ізотопи ^{80}Se та ^{82}Se будуть знаходитися на асимптоті кривої розподілу. З достатньою точністю можна прийняти, що коефіцієнти розділення їх близькі і тому по йонному струму

Т а б л и ц я 1

Ізотопний склад досліджуваного зразка (% ат.)

Ізотоп	Концентрація ізотопів у збагаченому препараті	Природні співвідношення
^{74}Se	62.5	0.9
^{76}Se	6.67	9.0
^{77}Se	2.74	7.6
^{78}Se	6.05	23.6
^{80}Se	18.75*, (17.6**)	49.7
^{82}Se	3.26	9.2

* Вимірювання по молекулярним йонам селеноводню;
** екстраполяція.

Т а б л и ц я 2

Оцінка точності визначення ізотопних співвідношень при аналізі ^{74}Se

Ізотоп, молекула	Маса	Концентрація у максимумі, ppm	Відносний внесок суми інтенсивностей молекулярних йонів в інтенсивність ізотопу, % ($R_{0.5}^*$)
^{74}Se	73.92248	3.96E+05	
$^{36}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$	73.93027	1.49E-01	< 1E-4 (7000)
^{76}Se	75.9192	3.44E+04	
$^{74}\text{Se}^1\text{H}_2^+$	75.93813	1.59E+04	
$^{40}\text{Ar}^{36}\text{Ar}^+$	75.92993	2.92E+03	
$^{78}\text{Se}^{74}\text{Se}^{++}$	75.91989	3.81E+00	1.2 (7000)
$^{74}\text{Se}^2\text{H}^+$	75.93658	1.02E+00	
$^{38}\text{Ar}_2^+$	75.92546	3.44E-01	
^{77}Se	76.91991	7.00E+03	
$^{76}\text{Se}^1\text{H}^+$	76.93776	2.91E+04	150.0 (7000), <5.0** (7000)
$^{40}\text{Ar}^{36}\text{Ar}^1\text{H}^+$	76.92703	2.87E+03	80.0 (9000)
$^{80}\text{Se}^{74}\text{Se}^{++}$	76.91949	1.91E+01	40.0 (10000)
^{78}Se	77.9173	4.90E+04	
$^{76}\text{Se}^1\text{H}_2^+$	77.93485	9.72E+02	<0.1 (7000)
$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$	77.92511	3.86E+02	
$^{77}\text{Se}^1\text{H}^+$	77.92773	8.45E+01	
^{80}Se	79.91652	5.00E+04	
$^{40}\text{Ar}_2^+$	79.92477	5.92E+05	240 (7000), 9.0 (15000)
$^{78}\text{Se}^1\text{H}_2^+$	79.93295	1.36E+03	3.0 (20 000)
^{82}Se	81.91671	1.34E+04	
$^{80}\text{Se}^1\text{H}_2^+$	81.93217	5.18E+03	<1.5 (7000)
$^{40}\text{Ar}_2^1\text{H}_2^+$	81.93887	6.65E+02	
$^{27}\text{Al}_2^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$	81.95799	5.25E+01	

* При роздільній здатності на половині висоти піку $R_{0.5} = M/\Delta M$; ** концентрація водню <0.1 %.

$^{82}\text{Se}^+$ можна оцінити також інтенсивності інших ізотопів, виходячи з простих співвідношень:

$$I(^{80}\text{Se}) = I(^{82}\text{Se})ab(^{80}\text{Se})/ab(^{82}\text{Se}),$$

де $ab(^{80}\text{Se})$ — природна розповсюдженість відповідного ізотопу. Прийнятність такої апроксимації можна перевірити по ізотопу ^{77}Se . Так, вимірювана і розрахована інтенсивності становлять відповідно 8.19E-15 та 9.7E-15 А. Відносна похибка складає приблизно 16 %. Результати такої

екстраполяції надані у табл. 1, з якої видно, що відносне розходження результатів, одержаних різними методами, складає приблизно 6 %.

При наявності адсорбованої вологи на поверхні порошку помилка визначення інтенсивності ізотопу ^{77}Se може бути 100 % за рахунок внеску молекулярного йона $^{76}\text{Se}^1\text{H}^+$, тому для зменшення впливу цих молекул необхідно просувати порошок безпосередньо перед аналізом.

Підсумовуючи одержані результати, можна зробити висновок, що при використанні жевріючого розряду в атмосфері аргону ізотопний аналіз селену можна впевнено проводити при роздільній здатності приладу більше ніж 15000 на половині висоти піку. При $R_{0.5} < 15000$ задачу вдається вирішити з прийнятною для практичних цілей точністю, використовуючи молекулярні йони селеноводню $^{74}\text{Se}^1\text{H}_2^+$, $^{80}\text{Se}^1\text{H}_2^+$. При роботі на приладах із жевріючим розрядом, які мають $R_{0.5} < 15000$, для підвищення точності аналізу можна використовувати інші розрядні гази (Ne, Xe), ізотопи яких не утворюють молекулярних йонів у діапазоні мас, що розглядається, або застосовувати мас-спектрометри з іншими методами атомізації та йонізації (іскрові, лазерні).

РЕЗЮМЕ. Рассмотрены особенности определения изотопных соотношений селена с использованием тлеющего разряда в атмосфере аргона в качестве источника ионов материала образца. С помощью математической модели рассчитаны состав плазмы тлеющего разряда с целью оценки влияния молекулярных ионов на интенсивность ионных токов изотопов селена и определения

необходимой разрешающей способности прибора. Обсуждаются методы пробоподготовки при анализе порошков непроводящих материалов.

SUMMARY. Paper discusses the peculiarities of determination of isotopic composition of Se, using glow discharge in argon atmosphere as a source of ions of a sample. A mathematical model was used to calculate glow discharge plasma composition. Calculations were used for estimation of influence of molecular interferences on Se isotopes and determination of adequate for this task resolving power of the instrument. Methods of sample preparation of insulating powders also are the subject of the paper.

1. Angeliny E., Rosalbino F., Atzeni C., Viridis P.F. Applications of plasma source mass spectrometry / Ed. by Holland G., Eaton A.N. -Cambridge: The Royal Soc. of Chem., 1993. -P. 165—174.
2. Vanhaecke F., Moens L., Dams R. et al. // Anal. Chem. -1997. -**69**. -P. 268—273.
3. Donohue D.L., Petec M. // Anal. Chem. -1991. -**63**. -P. 740—744.
4. Kurochkin V.D. // Anal. Commun. -1996. -**33**. -P. 381—384.
5. Курочкин В.Д. // Укр. хим. журн. -1999. -**65**, № 3. -С. 57—63.
6. Курочкин В.Д. // Там же. -2002. -**68**, № 10. -С. 108—112.
7. Курочкин В.Д. // Там же. -2003. -**69**, № 9. -С. 26—34.
8. Курочкин В.Д. // Там же. -2004. -**70**, № 8. -С. 118—124.
9. Курочкин В.Д. // Порошк. мет. -2004. -№ 7—8. -С. 97—103.
10. Курочкин В.Д. // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 3. -С. 65—70.

Інститут проблем матеріалознавства НАН України
ім. І.М. Францевича, Київ

Надійшла 04.03.2005

УДК 547.833.4 785.5

Т.А. Воловненко, А.В. Тарасов, Ю.М. Воловенко

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ
В РЯДУ 3-ХЛОРИЗОХИНОЛИНОВ

При взаимодействии бензимидазол-2-илацетонитрилов с 1-арил-3-хлоризохинолин-4-карбальдегидами происходит конденсация по метиленовой группе, приводящая к 2-(1Н-бензо[*d*]имидазол-2-ил)-3-[1-арил-3-хлоро-4-изохинолил]-2-пропенонитрилам. Дальнейшее внутримолекулярное нуклеофильное замещение хлора приводит к образованию продуктов циклизации — бензо[*f*]бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*][1,8]нафтиридин-6-карбонитрилам.

Ранее [1, 2] нами была изучена реакция бензимидазолил-2-ацетонитрилов с *o*-галоген- и 2,6-дигалогенбензальдегидами и было показано, что они легко реагируют с ароматическими альдегидами по метиленовой группе, а дальнейшая внутримолекулярная циклизация приводит к бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]хинолин-6-карбонитрилам.

В настоящей работе исследована реакция внутримолекулярного нуклеофильного замещения хлора в продуктах конденсации 1-арил-3-хлоризохинолин-4-карбальдегидов с бензимидазол-2-илацетонитрилами.

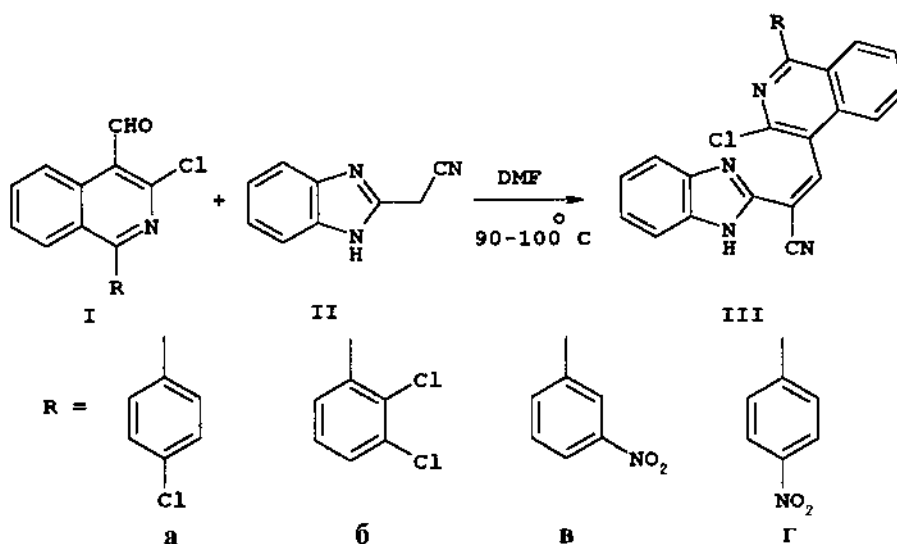
С одной стороны, наш интерес к производным изохинолина обусловлен широким спектром их биологической активности: их используют как антидепрессивные средства [3], вещества, понижающие содержание холестерина в крови [4], проявляющие антиспазматическое действие [5], антималярийную активность [6], как гербициды [7], а с другой стороны, известна работа [8], в которой изучена реакция бензимидазолил-2-ацетонитрила с 7-метил-2-хлоро-3-формилхинолином и полученный продукт используют как флуоресцентный краситель. Следует отметить, что в молекуле изохинолина наиболее предпочтительна атака нуклефила по положению 1 [9], а нуклеофильное замещение атома хлора в положении 3 проходит значительно сложнее. Приведенные факты объясняют наш интерес к изучению

реакции внутримолекулярного нуклеофильного замещения в ряду 3-хлоризохинолинов.

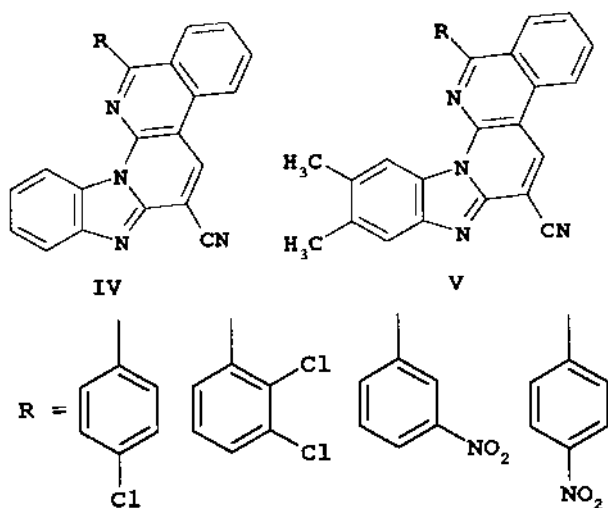
Взаимодействие 1-арил-3-хлоризохинолин-4-карбальдегидов I а–г с бензимидазолил-2-ацетонитрилами (1,3 (C,N) амбидентными нуклеофилами) II проходит в N,N-диметилформамиде и протекает в две стадии.

На первой стадии, при нагревании смеси исходных веществ в диметилформамиде при температуре 90–100 °С в течение 1–2 ч, образуются продукты конденсации по метиленовой группе — 2-(1Н-бензо[*d*]имидазол-2-ил)-3-[1-арил-3-хлоро-4-изохинолил]-2-пропенонитрилы III. Соединения III начинают кристаллизоваться из горячего диметилформамида уже через 20–30 мин и представляют собой кристаллические высокоплавкие соединения желто-оранжевого цвета.

Полученные 2-(1Н-бензо[*d*]имидазол-2-ил)-3-



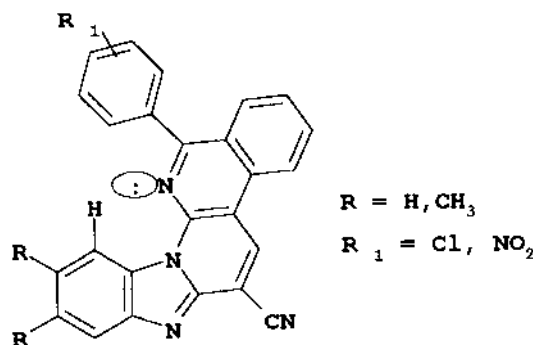
[1-арил-3-хлоро-4-изохинолил]-2-пропенонитрилы III а–г характеризуются наличием в спектрах ЯМР ^1H сигналов NH-протона бензимидазольного цикла при 13.53 м.д. и СН-протона (фрагмент $\text{CH}=\text{CCN}$) в области 8.73–8.75 м.д. ($\text{DMSO}-d_6$) и при 9.29 м.д. (CF_3COOD). В ИК-спектрах соединений присутствует полоса поглощения группы CN в области 2235–2230 cm^{-1} и полоса группы NH при 3320 cm^{-1} . Иногда в реакционной смеси вместе с продуктами конденсации III обнаруживается, с помощью ТСХ, незначительное количество продуктов циклизации — 14-арилбензо[*f*]бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*][1,8]нафтиридин-6-карбонитрилов IV,V, что можно объяснить высокой основностью бензимидазола ($pK_a = 5.5$). Дальнейшее нагревание реакционной смеси (в течение 5–10 ч, контроль по ТСХ) приводит полностью к образованию продуктов циклизации IV,V в результате внутримолекулярного нуклеофильного замещения хлора в 3-м положении изохинолинового ядра:



Проведение реакции в более жестких условиях — кипячение 1-арил-3-хлоризохинолин-4-карбальдегидов I а–г и бензимидазолил-2-ацетонитрилов II а,б в диметилформамиде в течение 2–3 ч сразу же приводит к образованию циклических продуктов IV,V.

Состав и строение продуктов IV,V подтверждаются результатами элементного анализа, данными ИК-, ЯМР- и масс-спектров. В спектрах ЯМР ^1H бензо[*f*]бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*][1,8]нафтиридин-6-карбонитрилов IV,V сигнал NH-протона отсутствует, а сигнал СН-протона (фрагмент $\text{CH}=\text{CCN}$, входящий в нафтиридиновый цикл) сдвинут в слабое поле по сравнению с сигналом этого протона соединений III и наблю-

дается в области 9.90–10.11 м.д. (CF_3COOD). Для ИК-спектров продуктов IV,V характерно значительное усиление интенсивности полосы валентных колебаний CN в области 2231–2227 cm^{-1} . Дополнительным доказательством образования циклических продуктов является отсутствие галогенов в полученных соединениях IV в,г, V в,г. Примечательным для соединений IV,V является сигнал бензимидазольного протона в 11-м положении молекулы, который попадает в область влияния электронной пары атома азота нафтиридинового цикла и поэтому наблюдается в слабом поле при 9.47–9.77 м.д.



Таким образом, при взаимодействии 1-арил-3-хлоризохинолин-4-карбальдегидов с бензимидазолил-2-ацетонитрилами в мягких условиях происходит только конденсация по метиленовой группе и образуются 2-(1Н-бензо[*d*]имидазол-2-ил)-3-[1-арил-3-хлоро-4-изохинолил]-2-пропенонитрилы III, которые выделены и охарактеризованы (табл. 1).

Длительное нагревание (5–6 ч) смеси исходных соединений при 90–100 °С приводит к образованию циклических продуктов — 14-арилбензо[*f*]бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*][1,8]нафтиридин-6-карбонитрилов IV,V, в результате внутримолекулярного нуклеофильного замещения хлора. При проведении реакции в жестких условиях (кипячение в ДМФА) сразу же получаются 14-арилбензо[*f*]бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*][1,8]нафтиридин-6-карбонитрилы (то же — при кипячении в ДМФА пропенонитрилов III). Характеристики этих продуктов представлены в табл. 2.

Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений проводился методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе хлороформ : метанол = 9:1. Спектры ЯМР ^1H измерены на спектрометре Varian Mercury 400 с рабочей частотой 400 МГц в $\text{DMSO}-d_6$, внутренний стандарт ТМС. ИК-спектры записаны на приборе SP 3-300 Pye Unicam. Температуры пла-

Т а б л и ц а 1

Характеристики 2-(1Н-бензо[d]имидазол-2-ил)-3-[1-арил-3-хлоро-4-изохинолил]-2-пропенонитрилов III
(т.пл. из ДМФА — выше 300 °С)

Соединение	Брутто-формула	M, г/моль	Найдено Вычислено, %		Выход, %
			N	Cl	
2-(1Н-бензо[d]имидазол-2-ил)-3-[3-хлор-1-(4-хлорфенил)-4-изохинолил]-2-пропенонитрил (III а)	C ₂₅ H ₁₄ Cl ₂ N ₄	441.318	<u>12.66</u> 12.70	<u>16.11</u> 16.07	64
2-(1Н-бензо[d]имидазол-2-ил)-3-[3-хлор-1-(2,3-дихлорфенил)-4-изохинолил]-2-пропенонитрил (III б)	C ₂₅ H ₁₃ Cl ₃ N ₄	475.763	<u>11.81</u> 11.78	<u>22.39</u> 22.36	68
2-(1Н-бензо[d]имидазол-2-ил)-3-[3-хлор-1-(3-нитрофенил)-4-изохинолил]-2-пропенонитрил (III в)	C ₂₅ H ₁₄ ClN ₅ O ₂	451.870	<u>15.51</u> 15.50	<u>7.87</u> 7.85	73
2-(1Н-бензо[d]имидазол-2-ил)-3-[3-хлор-1-(4-нитрофенил)-4-изохинолил]-2-пропенонитрил (III г)	C ₂₅ H ₁₄ ClN ₅ O ₂	451.870	<u>15.47</u> 15.50	<u>7.88</u> 7.85	66

Т а б л и ц а 2

Характеристики 14-арилбензо[f]бензо[4,5]имидазо[1,2-а][1,8]нафтиридин-6-карбонитрилов IV,V (т.пл. — выше 300 °С, растворитель для перекристаллизации — N,N-диметилформамид)

Соединение	Брутто-формула	Найдено Вычислено, %		Выход, %	m/z	Спектр ¹ H ЯМР (CF ₃ CO ₂ D), δ, м.д., (КССВ, J, Гц), наиболее характерные сигналы
		N	Cl			
14-(4-Хлорфенил)-бензо[f]-бензо [4,5]-имидазо[1,2-а][1,8]-нафтиридин-6-карбонитрил (IV а)	C ₂₅ H ₁₃ ClN ₄	<u>13.93</u> 13.84	<u>8.80</u> 8.76	77	404	7.87 (2H, д, J=8.4 Гц, фенил), 8.09 (1H, д, J=8.4 Гц, 8-Н), 8.41 (1H, т, J=6.8 Гц, 2-Н), 8.74 (1H, д, J=8.8 Гц, 1-Н), 9.03 (1H, д, J=8 Гц, 4-Н), 9.79 (1H, д, J=8.8 Гц, 11-Н), 10.05 (1H, с, 5-Н), 8.15–8.20 (5H, 3-Н, 9,10-Н, фенил)
14-(2,3-Дихлорфенил)-бензо[f]-бензо[4,5]имидазо[1,2-а]-[1,8]нафтиридин-6-карбонитрил (IV б)	C ₂₅ H ₁₂ Cl ₂ N ₄	<u>12.78</u> 12.75	<u>16.16</u> 16.14	82	439	8.09 (1H, д, J=8.0 Гц, 8-Н), 8.25 (1H, д, J=8 Гц, 1-Н), 8.39 (1H, т, J=7.8 Гц, 2-Н), 9.04 (1H, д, J=8.4 Гц, 4-Н), 9.66 (1H, д, J=8.8 Гц, 11-Н), 10.09 (1H, с, 5-Н). 7.69–8.17 (6H, 3-Н, 9,10-Н, фенил)
14-(3-Нитрофенил)-бензо[f]-бензо[4,5]имидазо[1,2-а]-[1,8]нафтиридин-6-карбонитрил (IV в)	C ₂₅ H ₁₃ N ₅ O ₂	<u>16.87</u> 16.86	—	65	415	8.02 (1H, д, J=8.4 Гц, 8-Н), область 8.00–8.20 (4H, 2,3-Н, 9,10-Н), 8.45 (1H, т, J=7.6 Гц, фенил), 8.53 (1H, д, J=7.6 Гц, фенил), 8.62 (1H, д, J=8.4 Гц, 1-Н), 8.78 (1H, д, J=8.8 Гц, фенил), 9.07 (1H, д, 4-Н), 9.07 (1H, с, фенил), 9.68 (1H, д, J=8.8 Гц, 11-Н), 10.09 (1H, с, 5-Н)
14-(4-Нитрофенил)-бензо[f]-бензо[4,5]имидазо[1,2-а]-[1,8]нафтиридин-6-карбонитрил (IV г)	C ₂₅ H ₁₃ N ₅ O ₂	<u>16.83</u> 16.86	—	74	415	8.0 (2H, т, J=7.2 Гц, 9,10-Н), 8.14 (1H, т, J=8.8 Гц, 2-Н), 8.20 (1H, д, J=7.6 Гц, 8-Н), 8.36 (2H, д, J=8.4 Гц, фенил), 8.44 (1H, т, J=7.4 Гц, 3-Н), 8.62 (1H, д, J=8.0 Гц, 1-Н), 8.80 (2H, д, J=8.4 Гц, фенил), 9.09 (1H, д, J=8.0 Гц, 4-Н), 9.69 (1H, д, J=8.8 Гц, 11-Н), 10.11 (1H, с, 5-Н)
9,10-Диметил-14-(4-хлорфенил)бензо[f]-бензо[4,5]имидазо[1,2-а][1,8]нафтиридин-6-карбонитрил (V а)	C ₂₇ H ₁₇ ClN ₄	<u>13.00</u> 12.94	<u>8.16</u> 8.19	59	433	2.68 (6H, с, 9,10-CH ₃), 7.83 (2H, д, J=7.6 Гц, фенил), 7.90 (1H, с, 8-Н), 8.09 (2H, д, J=8 Гц, фенил), 8.33 (1H, т, 2-Н), 8.10 (1H, т, 3-Н), 8.70 (1H, д, J=9.2 Гц, 1-Н), 8.95 (1H, д, J=7.6 Гц, 4-Н), 9.53 (1H, с, 11-Н), 9.90 (1H, с, 5-Н)

Соединение	Брутто-формула	Найдено Вычислено, %		Выход, %	m/z	Спектр ^1H ЯМР ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$), δ , м.д., (КССВ, J, Гц), наиболее характерные сигналы
		N	Cl			
9,10-Диметил-14-(2,3-дихлорфенил)-бензо[f]-бензо-[4,5]имидазо-[1,2-a]-[1,8]-нафтиридин-6-карбонитрил (V б)	$\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_4$	12.01 11.99	15.15 15.17	65	467	2,59 (3H, с, CH_3), 2,64 (3H, с, CH_3), 7,89 (1H, с, 8-H), 8,20 (1H, д, $J=8,8$ Гц, 1-H), 8,33 (1H, т, $J=7,8$ Гц, фенил), 8,94 (1H, д, $J=8,8$ Гц, 4-H), 9,37 (1H, с, 11-H) , 9,94 (1H, с, 5-H), 7,64 (1H, т), 7,67 (1H, д), 7,9 (1H, д), 8,03 (1H, т)
9,10-Диметил-14-(3-нитрофенил)бензо[f]-бензо[4,5]-имидазо-[1,2-a]-[1,8]нафтиридин-6-карбонитрил (V в)	$\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_2$	15.80 15.79	—	65	443	2,69 (3H, с, CH_3), 2,71 (3H, с, CH_3), 7,94 (1H, с, 8-H), 8,11 (1H, т), 8,18 (1H, т), 8,42 (1H, т, $J=7,6$ Гц, фенил), 8,57 (1H, д, $J=7,6$ Гц, фенил) , 8,67 (1H, д, $J=8,0$ Гц, 1-H), 8,78 (1H, д, $J=7,6$ Гц, фенил), 9,05 (1H, д, $J=8,4$ Гц, 4-H) , 9,19 (1H, с, фенил) , 9,50 (1H, с, 11-H) , 9,98 (1H, с, 5-H)
9,10-Диметил-14-(4-нитрофенил)бензо[f]-бензо[4,5]-имидазо-[1,2-a]-[1,8]нафтиридин-6-карбонитрил (V г)	$\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_2$	15.77 15.79	—	63	443	2,71 (3H, с, CH_3), 2,73 (3H, с, CH_3), 7,97 (1H, с, 8-H), 8,19 (1H, т), 8,39 (2H, д, $J=8,4$ Гц, фенил), 8,44 (1H, т), 8,62 (1H, д, $J=9,2$ Гц, 1-H), 8,81 (2H, д, $J=8,0$ Гц, фенил), 9,07 (1H, д, $J=8,0$ Гц, 4-H), 9,47 (1H, с, 11-H), 10,01 (1H, с, 5-H)

вления измерены на малогабаритном нагревательном столе Боэциуса с наблюдательным устройством РНМК 05 фирмы VEB Analytik.

2-(1H-бензо[d]имидазол-2-ил)-3-[1-арил-3-хлоро-4-изохинолил]-2-пропенонитрилы III. К раствору 5 ммоль бензимидазолил-2-ацетонитрила II в диметилформамиде добавляли 5 ммоль соответствующего альдегида I и нагревали на водяной бане (1–2 ч), контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ТСХ. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали ацетоном, сушили.

14-арилбензо[f]бензо[4,5]имидазо[1,2-a][1,8]-нафтиридин-6-карбонитрилы IV, V. Смесь 3 ммоль бензимидазолил-2-ацетонитрила II а, б и 3 ммоль альдегида I в 5 мл диметилформамида кипятили 2–3 ч, хроматографически контролируя полноту прохождения реакции. Реакционную смесь охлаждали, отфильтровывали осадок, промывали ацетоном, сушили. Кристаллизовали из ДМФА.

РЕЗЮМЕ. При взаємодії бензімідазол-2-іацетонітрилів з 1-арил-3-хлороізохінолін-4-карбальдегідами відбувається конденсація за метиленовою групою, яка приводить до 2-(1H-бензо[d]імідазол-2-іл)-3-(1-арил-3-хлоро-4-ізохіноلیل)-2-пропенонітрилів. Внаслідок внутрішньомолекулярного нуклеофільного заміщення хлору

утворюються продукти циклізації — бензо[f]бензо[4,5]імідазо[1,2-a][1,8]нафтиридин-6-карбонітрили.

SUMMARY. Interaction of benzimidazole-2-acetonitriles with 1-aryl-3-chloroisoquinoline-4-carbaldehydes lead to the condensation reaction at the methylene group, forming 2-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-3-(3-chloro-1-aryl-4-isoquinolyl)-2-propenenitriles. Further intramolecular nucleophilic substitution of chlorine substituent gives cyclization products — benzo[f]benzo[4,5]imidazo[1,2-a][1,8]-naphthyridine-6-carbonitriles.

1. Хіля О.В., Воловченко Т.А., Туров А.В., Воловченко Ю.М. // Укр. хим. журн. -2003. - № 7. -С. 55—60.
2. Хіля О.В., Воловченко Т.А., Туров А.В., Воловченко Ю.М. // Химия гетероцикл. соединений. -2004. -№ 8. -С. 1226—1232.
3. Pat. 67,094, Eur. -Publ. 15.12.82.
4. Pat. 54-95580, Japan. -Publ. 28.07.79.
5. Bijan P.D., Basu U.P. // Indian J.Chem. -1965. -3. -P. 268—272.
6. Neumeyer J.L., Weinhard K.K. // J. Med. Chem. -1970. -13. -P. 613—618.
7. Pat. 465,390, Australian. -Publ. 25.09.75.
8. Gokhale U.V., Seshadri S. // Dyes and Pigments. -1987. -8. -P. 157—163.
9. Джилкрист Т. Химия гетероциклических соединений. -М.: Мир, 1996.

Н.І. Біла, Т.А. Філіпенко, О.Ю. Овчарова, А.М. Ніколаєвський

**АНТИОКСИДАНТНА АКТИВНІСТЬ АМІНОФЕНОЛІВ У ПРОЦЕСІ
ОКИСНЕННЯ ЕТИЛБЕНЗОЛУ**

Досліджено реакційну здатність амінофенолів у реакції з пероксирадикалами етилбензолу в залежності від будови їх молекул та в порівнянні з амінами аналогічної структури. Встановлено, що амінофеноли мало відрізняються від відповідних амінів за активністю по відношенню до пероксирадикалів, але володіють більш вираженою антиоксидантною активністю. Ефективність амінофенолів як антиоксидантів обумовлена наявністю двох реакційних центрів, один з яких (N–H-група) забезпечує високу активність речовини у реакції з пероксирадикалами, а інший (O–H-група) подовжує тривалість дії антиоксиданту в системі.

Одним з найбільш важливих та актуальних напрямків дослідження радикально-ланцюгових процесів окиснення органічних речовин є пошук нових ефективних інгібіторів таких процесів — антиоксидантів (АО). Використання АО дозволяє удосконалити технологічні процеси отримання полімерів, палив, технічних олій, нафтопродуктів, а також збільшити термін експлуатації матеріалів на їх основі [1]. Сучасна хімія проводить пошук нових АО як серед традиційних класів речовин з антиоксидантними властивостями (феноли, ароматичні аміни), так і поза ними. Залишається актуальною задача створення інгібіторів окиснення, що містять у своєму складі декілька реакційних центрів, здатних забезпечити гальмування процесів окиснення. Такими антиоксидантами можуть бути амінофеноли, інтерес до яких обумовлений і тим, що деякі ефективні промислові АО належать саме до цього класу речовин [2]. До теперішнього часу дослідження реакційної здатності деяких амінофенолів у реакції, що обумовлює їх антиоксидантну активність (АОА), зводились до емпіричного визначення кінетичних параметрів реакції амінофенолів з пероксирадикалами субстратів без встановлення факторів, відповідальних за рівень антиоксидантної дії сполуки, виходячи з хімічної та електронної будови молекул. Докладне з'ясування таких структурних параметрів повинно сприяти визначенню перспективних напрямків пошуку нових сполук з антиоксидантними властивостями.

Метою даної роботи було дослідження реакційної здатності амінофенолів у реакції з пероксирадикалами етилбензолу в залежності від будови їх молекул та в порівнянні з амінами аналогічної структури.

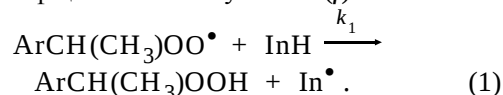
Очищення етилбензолу марки ч. проводили за методикою [3]. В якості джерела вільних радикалів використовували азодіізобутиронітрил (АІБН) марки ч. після дворазової перекристалізації з

абсолютного етилового спирту [4]. Швидкість ініціювання (V_i) окиснення етилбензолу задавали наважкою ініціатора і розраховували за формулою

$$V_i = 2ek_p[AIBN],$$

де $[AIBN]$ — концентрація ініціатора; e — вихід радикалів ініціатора з клітини: $e = 0.60$ ($T = 333$ K); k_p — константа швидкості термічного розпаду ініціатора на радикали: $k_p = 1.58 \cdot 10^{15} \exp(-30800 \pm 250/RT) \text{ c}^{-1}$ [5]. Інгібоване амінофенолами окиснення етилбензолу вивчали методом хемілюмінесценції (ХЛ). За кінетикою ХЛ світіння в процесі окиснення етилбензолу киснем повітря спостерігали за допомогою приладу, принципова схема якого описана у роботі [6]. Активатор ХЛ — 9,10-дибромантрацен (ДБА) — синтезували і очищували за методикою [7]. Амінофеноли і аміни синтезували згідно з методиками [8]. Ідентифікацію та перевірку ступеня чистоти синтезованих сполук проводили методами тонкошарової хроматографії, ІЧ-спектроскопії та елементним аналізом. Структура досліджуваних амінофенолів, а також амінів аналогічної будови представлена у табл. 1.

Досліджували ініційоване окиснення етилбензолу при температурі 333 К. Кількісно активність інгібіторів ($\ln H$) в реакції (1) з пероксирадикалами етилбензолу ($\text{ArCH}(\text{CH}_3)\text{OO}\cdot$) характеризували константою швидкості (k_1) та стехіометричним коефіцієнтом інгібування (f):



Для визначення констант швидкостей реакції (k_1) кінетичні криві хемілюмінесценції (рис. 1, а) спрямалися (рис. 1, б). Будували анаморфози кінетичних кривих ХЛ (рис. 1, в) у координатах рівняння [6]:

$$\sqrt{\frac{I_0}{I}} = 1 + \frac{1.1 \cdot k}{\sqrt{V_i \cdot k_6}} [\ln H] \quad (2)$$

Т а б л и ц я 1

Параметри (k_1) реакційної здатності амінофенолів й амінів різної структури при ініційованому (АІБН, $T=333\text{ K}$) окисненні етилбензолу та характеристики будови їх молекул ($D_{\text{O-H}}$, $D_{\text{N-H}}$, $E_{\text{ВЗМО}}$)

Формула	Сполука	k_1 , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	f	$D_{\text{N-H}}$	$D_{\text{O-H}}$	$E_{\text{ВЗМО}}$, еВ
				ккал·моль ⁻¹		
(1)	N,N'-bis(4-гідрокси-3-метоксисбензил)- <i>o</i> -фенілендіамін	$(2.8 \pm 0.1) \cdot 10^6$	2.7	68.8	74.1	8.73
(2)	N,N'-bis(2-гідрокси-бензил)- <i>o</i> -фенілендіамін	$(1.00 \pm 0.04) \cdot 10^6$	2.3	69.0	83.6	7.63
(3)	N,N'-дибензил- <i>o</i> -фенілендіамін	$(1.00 \pm 0.04) \cdot 10^6$	0.3	70.2	—	7.65
(4)	N,N'-bis(2-гідроксибензил)- <i>p</i> -фенілендіамін	$(1.13 \pm 0.01) \cdot 10^5$	3.2	74.1	76.5	7.93
(5)	N,N'-дибензил- <i>p</i> -фенілендіамін	$(3.0 \pm 0.1) \cdot 10^6$	1.0	75.7	—	7.96

і за тангенсом кута їх нахилу (φ) визначали k_1 :

$$k_1 = \frac{\text{tg} \varphi \cdot \sqrt{V_i \cdot k_6}}{1.1}, \quad (3)$$

де k_6 — константа швидкості реакції рекомбінації пероксирадикалів етилбензолу (при $T=333\text{ K}$, $k_6=1.55 \cdot 10^7$ л/(моль·с)) [10]. Кількість радикалів (f), що гине на одній молекулі антиоксиданту, розраховували з експериментального значення періоду індукції окиснення (τ) з використанням співвідношення [6]:

$$\tau = \frac{f \cdot [\text{InH}]}{V_i}. \quad (4)$$

Аналіз отриманих даних (рис. 1, а, табл. 1) показав, що амінофеноли активно реагують з $\text{ArCH}(\text{CH}_3)\text{OO}^\bullet$ і це обумовлює їх виражену антиоксидантну активність при окисненні етилбензолу. Добавки досліджених речовин у систему, внаслідок зменшення концентрації пероксирадикалів, викликають зниження інтенсивності хемілюмінесцентного світіння (I) у порівнянні зі світінням без антиоксиданту (I_0) (рис. 1, а).

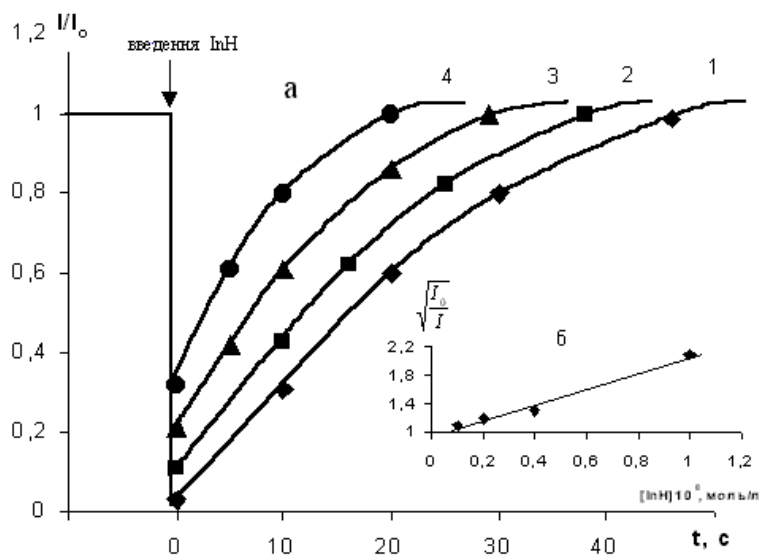


Рис. 1. *a* — Кінетичні криві зміни інтенсивності хемілюмінесценції при ініційованому окисненні етилбензолу в присутності *N,N'*-*bis*(4-гідрокси-3-метоксибензил)-*o*-фенілендіаміну (моль/л): 1 — $8.0 \cdot 10^{-7}$; 2 — $6.0 \cdot 10^{-7}$; 3 — $4.0 \cdot 10^{-7}$; 4 — $2.0 \cdot 10^{-7}$; *б* — анаморфози кінетичних кривих (*a*) в координатах від концентрації *N,N'*-*bis*(4-гідрокси-3-метоксибензил)-*o*-фенілендіаміну. $T=333\text{ K}$; $V_l=4.9 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с; $[ДБА]=3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Константи швидкості реакції (k_1) для досліджених сполук мають високі значення і змінюються у межах одного порядку в залежності від будови молекул амінофенолів (табл. 1). Основною структурною особливістю амінофенолів у порівнянні з амінами є наявність двох реакційних центрів із відносно невеликими міцностями зв'язків. Оскільки у літературі відсутні експериментальні дані щодо енергії розриву N–H (D_{N-H}) і O–H (D_{O-H}) зв'язків молекул амінофенолів та амінів, ці величини D_{N-H} і D_{O-H} були розраховані квантово-хімічним напівемпіричним методом AM1 у програмному пакеті МОРАС-97 [9].

Оскільки реакційні центри в молекулах амінофенолів знаходяться у різних бензольних кільцях і значно віддалені один від одного, то взаємний вплив їх незначний. Ці групи мають, крім того, різні міцності зв'язків і виявляють, імовірно, різну активність по відношенню до учасників окиснювального процесу. Міцності N–H зв'язків практично однакові у ряді сполук 1—3 та 4, 5. Аміногрупи, розташовані в орто-положеннях одна до одної, мають слабкіші зв'язки за рахунок їх прямого супряження. Порівнюючи міцності N–H і O–H зв'язків, можна бачити, що O–H зв'язки більш міцні, оскільки атом кисню володіє більшою електровід'ємністю, ніж атом азоту.

Введення електродонорної метоксигрупи до складу *N,N'*-*bis*(4-гідрокси-3-метоксибензил)-*o*-фенілендіаміну зменшує міцність O–H зв'язку. Серед речовин 1, 2, 3 найбільш реакційноздатні по відношенню до пероксирадикалів сполуки 1, 2. Оскільки відрив водню радикалом відбувається в першу чергу від N–H-групи, то присутність гідроксигрупи в молекулах не впливає на значення k_1 сполук 1, 2, 4 (табл. 1). Це означає, що O–H-група або взагалі прямо не приймає участі в обриві ланцюгів окиснення по реакції з пероксирадикалами, або визначена методом ХЛ константа швидкості (k_1) характеризує найбільш реакційноздатну аміногрупу.

Порівнюючи значення стехіометричних коефіцієнтів інгібування f , видно, що у амінофенолів (сполуки 1, 2) вони значно вищі, ніж у відповідного аміна (сполука 3). Це може бути пов'язано тільки з наявністю в молекулах амінофенолів гідроксигрупи.

Внаслідок значної різниці між міцностями N–H і O–H зв'язків сполук 1, 2, гідроксигрупа, імовірно, реагує з $ArCH(CH_3)OO^\bullet$ послідовно, після витрачання N–H-групи, або сприяє відновленню аміногрупи, тим самим подовжуючи її дію (ефект внутрішньомолекулярного синергізму).

Попередні припущення підтверджуються виглядом хемілюмінесцентної кривої окиснення етилбензолу, проведеного у присутності значної концентрації одного з амінофенолів (рис. 2). Видно, що крива має два виходи з періоду індукції. Перший, імовірно, відповідає дії більш активної аміногрупи, другий обумовлений участю в інгібуванні гідроксигрупи. На користь цього твердження свідчить відмінність у вигляді ХЛ кривої, отриманої при окисненні етилбензолу у присутності аміну аналогічної будови (сполука 3). На відміну від сполук 1, 2 *N,N'*-*bis*(2-гідроксибензил)-*n*-фенілендіамін (4) менш активний в реакції з $ArCH(CH_3)OO^\bullet$ у порівнянні з відповідним аміном, але, як і у попередньому випадку, має значно більший коефіцієнт інгібування. Це, імовірно, пов'язано з тим, що оскільки міцності зв'язків N–H- і O–H-груп сполуки 4 дуже близькі, то взаємодія з пероксирадикалами іде за участю паралельно обох груп. Визначена константа швидкості реакції є ефективною величиною, а коефі-

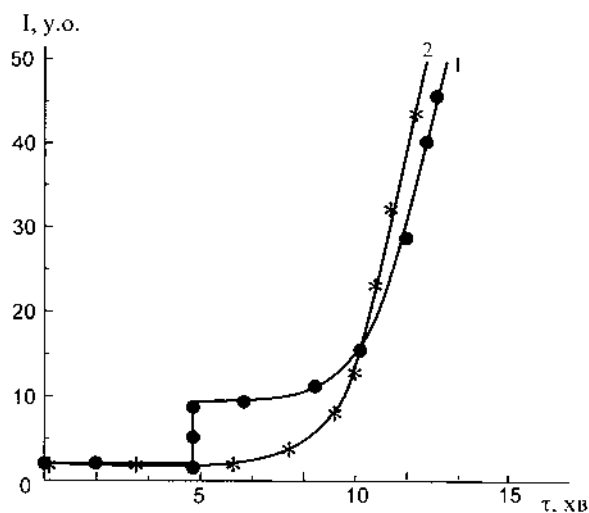


Рис. 2. Кінетичні криві зміни інтенсивності хемілюмінесценції при ініційованому окисненні етилбензолу у присутності: 1 — N,N-біс(4-гідрокси-3-метоксибензил)-*o*-фенілендіаміна ($C=1\cdot 10^{-4}$ моль/л); 2 — N,N-дібензил-*o*-фенілендіаміна ($C=1\cdot 10^{-3}$ моль/л). $T=343$ К; $V_i=4.9\cdot 10^{-7}$ моль/л·с; $[ДБА]=3\cdot 10^{-4}$ моль/л.

цієнт інгібування характеризує загальну кількість пероксирадикалів, що гинуть на молекулі антиоксиданту.

Таким чином, визначені методом хемілюмінесценції значення k_1 характеризують активність реакційного центру з мінімальною міцністю зв'язку (N–H-група), а стехіометричний коефіцієнт інгібування (f) є сумарним параметром антиокси-

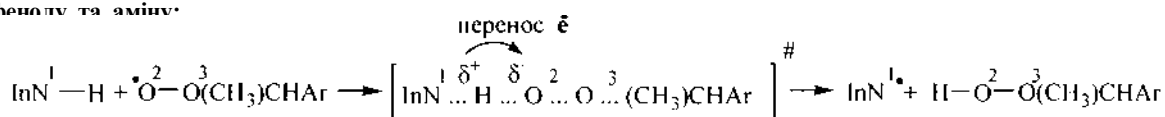
дантної активності речовини в даних умовах. Величина f залежить від кількості й активності усіх центрів, що приймають участь у реакціях інгібування, тому між k_1 та f не обов'язково буде спостерігатися кореляція.

У ряді досліджених амінофенолів (табл. 1) існує певна залежність між параметром їх реакційної здатності в реакції з $ArCH(CH_3)OO\cdot$ (k_1) і міцністю зв'язку більш активного реакційного центру. Реакція вивчених сполук з пероксирадикалами етилбензолу досліджена на рівні перехідного стану (ПС) напівемпіричним методом AM1. Квантово-хімічні параметри ПС реакції наведені в табл. 2. Показано, що у ПС дослідженої реакції спостерігається частковий перенос заряду (Δq) з молекули амінофенолу на пероксирадикал. Його величина менша, ніж у аміна відповідної структури. Крім того, встановлено, що у ПС реакції амінів та амінофенолів з пероксирадикалами виникає виражена асиметрія електронної густини на атомах азоту антиоксиданта та кисню пероксирадикала внаслідок різної спорідненості до електрону. Це сприятиме додатковому притягання між цими атомами і, відповідно, більшій активності аміногрупи по відношенню до пероксирадикалу у порівнянні з гідрогрупою.

Отримані результати досліджень дають змогу стверджувати, що серед вивчених амінофенолів сполуки 1, 2 більш активні в реакції з пероксирадикалами та більш ефективні як антиоксиданти. Це пов'язано з наявністю в молекулах двох N–H-груп в орто-положеннях, які активно взає-

Т а б л и ц я 2

Параметри перехідних станів реакції відриву атома водню пероксирадикалом етилбензолу від молекул (InNH) амінофенолів та амінів:



Молекула	Відстань, Å				Заряди (Q) на атомах								$\Delta q, \bar{e}$
	у ВС		у ПС		у вихідному стані (ВС)				у перехідному стані (ПС)				
	L_{N-H}	L_{H-O^2}	L_{N-H}	L_{H-O^2}	Q_H	Q_N	Q_{O^2}	Q_{O^3}	Q_H	Q_N	Q_{O^2}	Q_{O^3}	
N,N'-добензил- <i>o</i> -фенілендіаміна	1.002	∞	1.038	1.273	0.170	-0.251	-0.193	0.069	0.278	-0.267	-0.216	-0.068	0.534

модіють з пероксирадикалами, та гідроксигрупи, що здатна подовжувати дію антиоксиданту.

РЕЗЮМЕ. Исследована реакционная способность аминифенолов в реакции с пероксирадикалами этилбензола в зависимости от строения их молекул и в сравнении с аминами аналогичной структуры. Установлено, что аминифенолы мало отличаются от соответствующих аминов по активности в отношении к пероксирадикалам, но обладают более выраженной антиоксидантной активностью. Эффективность аминифенолов как антиоксидантов обусловлена наличием двух реакционных центров, один из которых (N–H-группа) обеспечивает высокую активность вещества в реакции с пероксирадикалами, а другой (O–H-группа) увеличивает длительность действия антиоксиданта в системе.

SUMMARY. In the given operation the reactivity of aminophenols in response with peroxyradicals of ethylbenzene is researched depending on a structure of their molecules and in matching with amines of similar structure. It is established that the aminophenols differ from appropriate amines on activity in the ratio to a peroxyradicals, but have more expressed antioxidative activity. The efficiency of aminophenols as antioxidants is stipulated by presence of two reactionary centres, one of which (N–H

the group) provides high activity of substance in response with peroxyradicals, and another (O–H the group) increments duration of operation of antioxidant in the system.

1. Азатян В.В., Денисов Е.Т. Ингибирование цепных реакций. -М.: Черноголовка, 1997.
2. Денисов Е.Т., Ковалев Г.И. Окисление и стабилизация реактивных топлив. -М.: Химия, 1983.
3. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д.Ж., Тунс Э. Органические растворители. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
4. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. -Л.: Химия, 1972.
5. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. -М.: Наука, 1971.
6. Шляпнито В.Я., Карпунин О.Н., Постников Л.М. и др. Хемилюминесцентные исследования медленных химических процессов. -М.: Наука, 1966.
7. Синтезы органических препаратов. -М.: Изд-во иностр. лит., 1949. -Сб. 1. -С. 189.
8. Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. -М.: Московский университет, 1972.
9. Steward J.J.P. МОРАС-93 MANUAL. -1993.

Донецький національний університет

Надійшла 15.02.2005

УДК 678. 686. 01:661.862:546.185

М.І. Шандрук, О.В. Зінченко, Є.П. Мамуня, В.В. Давиденко, Е.П. Гладкий, Є.В. Лебедєв

РЕОКИНЕТИКА ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ПРОЦЕСУ ФОРМУВАННЯ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ З АІ-, Р-ВМІСНИМИ БЛОКАМИ

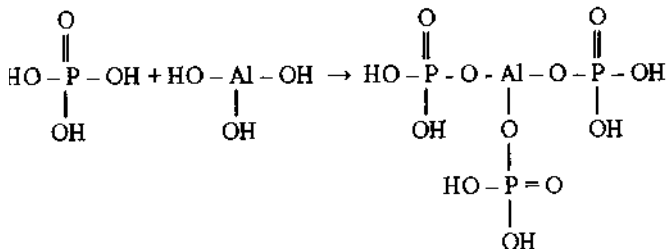
Взаємодією епоксидної смоли ЕД-20 з водним розчином кислого фосфату алюмінію (АФ) одержані епоксиалюмофосфатні композиції (ЕАФК), що містять АІ-, Р-вмісні неорганічні блоки. Показано, що час гелеутворення ЕАФК сітчастої будови визначається вмістом АФ та залежить від швидкості зсуву, реокінетичні константи швидкості реакцій збільшуються із підвищенням вмісту АФ в композиції. Встановлено, що максимуми на кривих залежності електропровідності від часу тверднення ЕАФК з різним вмістом АФ з деяким випередженням співпадають з точками гелеутворення цих композицій.

Здатність епоксидних смол взаємодіяти з твердниками різної хімічної будови створює великі можливості для зміни структури та властивостей епоксидних полімерів. У наш час є велика кількість робіт по використанню як твердника епоксидних смол олігомерів органічної і неорганічної природи [1—3]. Відоме використання як твердника епоксидної смоли алюмофосфатного олігомеру [4], алюмофосфатних наповнювачів [5]. У нашому випадку твердником епоксидної смоли був екологічно чистий водний розчин кислого фосфату алюмінію [6]. В такій системі практично не досліджений процес формування епоксиалюмофосфатного полімеру.

Метою даної роботи було дослідження реокінетики процесу тверднення епоксидних композицій водним розчином кислого фосфату алюмінію та вивчення зміни параметрів електропровідності в ході реакції тверднення.

Об'єктом дослідження була епоксидна смола ЕД-20 (ДСТ України 2093), водний розчин кислого фосфату алюмінію (АФ) з модулем $P_2O_5 : Al_2O_3 = 3.8$, який синтезували згідно з роботою [6].

Утворення АФ можна представити схемою:

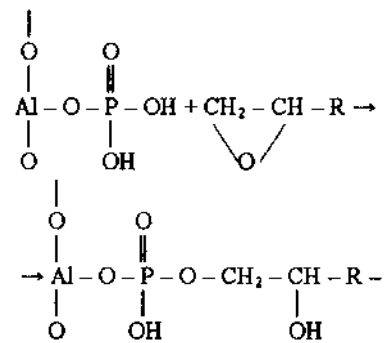


Реологічними дослідженнями встановлено, що АФ належить до олігомерних ньютонівських рі-

дин. Аналіз ІЧ-спектрів дозволив зробити висновок, що реакційноздатними групами по відношенню до епоксидних смол можуть бути Р-ОН-групи.

Епоксиалюмофосфатні композиції (ЕАФК) одержували при змішуванні епоксидної смоли з АФ при різних співвідношеннях реагентів ЕД : АФ = 93:7, 90:10, 85:15, 80:20, 70:30 % мас. Процес тверднення епоксидної композиції проводили в масі при температурі 20 °С. В'язкість η в процесі тверднення вимірювали на ротаційному віскозиметрі Rheotest 2 з використанням пристрою плита—конус при швидкості зсуву 90, 150 с^{-1} .

Методом ІЧ-спектроскопії було встановлено, що при формуванні орґано-неорґанічної системи на основі епоксидної смоли та АФ протікає реакція епоксидних груп з гідроксильними групами кислого фосфату алюмінію відповідно до схеми:



Дослідження наростання в'язкості епоксидних композицій з різним вмістом кислого фосфату алюмінію від часу протікання реакцій при швидкості зсуву 150 с^{-1} показало, що в'язкість епоксиалюмофосфатних композицій при різних концентраціях твердника монотонно зростає, до-

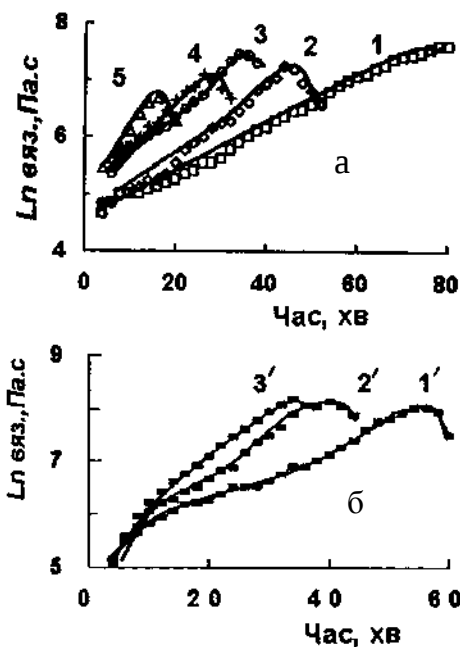


Рис. 1. Наростання в'язкості ЕАФК у процесі тверднення за швидкості зсуву 150 (а) і 90 с⁻¹ (б) при співвідношенні ЕД : АФ: 1 — 93:7; 2 — 90:10; 3 — 85:15; 4 — 80:20; 5 — 70:30 (а); 1' — 90:10; 2' — 85:15; 3' — 80:20 (б).

сягає максимального значення і падає (рис. 1, а). Точку максимального збільшення в'язкості епоксисилуофосфатних композицій та подальшого її зменшення внаслідок відриву полімерів від робочої поверхні приладу можна розглядати як гелеточку t^* , якій відповідає виділення гел-фракції як самостійної фази [7, 8]. Підтвердженням хімічної взаємодії епоксидних груп з гідроксильними групами кислого фосфату алюмінію є зникнення смуги 1010 см⁻¹ коливань групи Р-ОН і поява інтенсивної смуги 1030 см⁻¹, характерної для коливань Р-О-С групи [9] та зникнення смуги 930 см⁻¹ коливань епоксидного кільця в продукті реакції [2].

Аналогічна залежність в'язкості від часу протікання реакції спостерігається при швидкості зсуву 90 с⁻¹ (рис. 1, б). Збільшення нахилу кривих зі зростанням вмісту АФ у композиції від 10 до 30 % мас. свідчить про утворення полімеру більшої молекулярної маси або з більш розгалуженими ланцюгами.

Зміну в'язкості в процесі тверднення системи ЕД-20—АФ можна описати рівнянням, приведеним у роботі [8]:

$$\eta = \eta_0 \exp(kt),$$

де η , η_0 — значення в'язкості в процесі тверднен-

ня та в початковий момент часу; k — константа швидкості реакції, яку можна розрахувати як кут нахилу прямих залежності $\ln \eta$ від часу.

З даних, наведених нижче, видно, що збільшення вмісту АФ веде до зростання швидкості реакції утворення епоксисилуофосфатного полімеру:

Мас. доля АФ, %	7	10	15	20	30
$k \cdot 10^2$, хв ⁻¹	4	6.5	9	10	16

Час гелеутворення t^* епоксидних композицій, затверднених різною кількістю АФ, зменшується із збільшенням його вмісту в епоксисилуофосфатній композиції (таблиця). Зменшення часу гелеутворення свідчить про збільшення швидкості утворення сітчастого полімеру з підвищенням частки багатифункціонального твердника. Як видно із рис. 1, швидкість зсуву не впливає на характер наростання в'язкості, але впливає на час досягнення гелеутворення. Час гелеутворення зменшується при різних концентраціях АФ із збільшенням швидкості зсуву.

Таким чином, вивчення реологічних характеристик епоксидних композицій на основі ЕД-20 та АФ показало, що час гелеутворення гібридних алюмофосфатних епоксидних полімерів сітчастої будови визначається вмістом алюмофосфату та залежить від швидкості зсуву. Реокінетичні константи збільшуються із підвищенням вмісту АФ у композиції.

Дослідження електропровідності ЕАФК свідчить про зміну провідності в процесі тверднення (рис. 2). Електропровідність ЕАФК після змішування епоксидної смоли з кислим фосфатом алюмінію визначається вмістом протоновмісного АФ. Початкова електропровідність композицій з невеликою масовою долею АФ 7, 10, 15 % невисока, через 31—23 хв підвищується, проходить через максимум і знову зменшується після 45—60 хв (рис.

Залежність точки гелеутворення t^* епоксидних композицій від вмісту отверджувача

Номер композиції	Мас. доля АФ, %	t^* , хв при швидкості зсуву, с ⁻¹	
		90	150
1	7	—	78
2	10	57	46
3	15	40	34
4	20	33	26
5	30	—	18

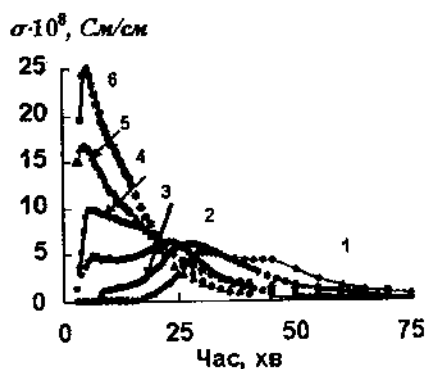


Рис. 2. Зміна електропровідності в процесі тверднення ЕАФК з різним вмістом АФ, мас.ч.: 1 — 7; 2 — 10; 3 — 15; 4 — 20; 5 — 25; 6 — 30.

2). При масовій долі АФ 20, 30 % після змішування електропровідність висока, потім, навпаки, різко зменшується, через 5—15 хв проходить через невеликий максимум і знову падає. Високу початкову електропровідність композицій з масовою долею АФ 15, 20, 30 % можна пояснити високою концентрацією протонів у водному розчині кислого фосфату алюмінію. Різка падіння провідності в процесі тверднення є наслідком здатності протонів спочатку утворювати з епоксидними циклами активні комплекси, які сприяють розкриттю епоксидних циклів і протіканню тверднення епоксидної системи. На користь цього свідчить збільшення швидкості наростання в'язкості із підвищенням вмісту АФ в епоксидній композиції в процесі тверднення (рис. 2). Максимуми на кривих залежності електропровідності від часу тверднення ЕАФК з різним вмістом АФ з деякими випередженнями співпадають з точками гелеутворення цих композицій (таблиця). Таке випередження максимумів електропровідності, очевидно, пов'язане з утворенням фізичної просторової сітки. В роботі [10] обчислені моменти гелеутворення екстраполяцією йонної провідності за "ступеневим" та експоненціальним ("сингулярним") законами для епоксидної модельної системи, які також корелюють з даними, одержаними методом віскозіметрії, але відповідають більш низьким конверсіям, визначеним за результатами золь-гель аналізу. Встановлений методом діелектрометрії перехід рідини в гель у процесі тверднення дигліцидилового ефіру бісфенолу А сумішами 4,4'-діамінодициклогексиламіну та циклогексиламіну автори [11] пояснюють утворенням фізичної сітки водневих зв'язків.

Відомо, що вузлами фізичної сітки можуть

бути, крім топологічних значень [10], як фізичні зв'язки різної енергії (наприклад водневі), так і інші типи структурних утворень — комплементарні, послідовності ланцюгів, асоціати, комплекси мікрофази, що включають кристаліти [12]. Відмінність сітки фізичних зв'язків від хімічних полягає в тому, що всі вузли першої лабальні і час їх життя залежить від температури [13]. Тому можна вважати, що геле-точки епоксиднофосфатних систем, визначені методом віскозіметрії, відповідають утворенню хімічно зв'язаної полімерної сітки.

РЕЗЮМЕ. Взаимодействием эпоксидной смолы ЭД-20 с водным раствором кислого фосфата алюминия (АФ) получены эпоксиднофосфатные композиции (ЭАФК) с Al-, P-содержащими неорганическими блоками. Показано, что время гелеобразования ЭАФК сетчатой структуры определяется содержанием АФ в композиции. Установлено, что максимумы на кривых зависимости электропроводности от времени отверждения ЭАФК с различным содержанием АФ с некоторым опережением совпадают с точками гелеобразования этих композиций.

SUMMARY. The epoxyalumophosphate compositions having Al- and P-containing inorganic units (EAPC) were obtained interacting epoxy resin ED-20 with water solution of aluminum phosphate (AP). It was shown that the cross-linked EAPC gel formation time was determined by AP content and was depend on shear rate. The reaction rate rheoconstant increases with AP content in composition increasing. It was determined that the time of hardening conductivity maximum was correlated with EAPC gel formation time obtained from rheological measurement.

1. Лебедєв Є.В., Іщенко С.С., Будзінська В.Л. // Вопросы химии и хим. технол. -2002. -№ 3. -С. 80—86.
2. Лебедєв Є.В., Шандрук М.І., Зінченко О.В. та ін. // Композиційні матеріали. -2002. -24, № 1. -С. 33—35.
3. Белоус Н.Х., Дубкова В.И. // Сб. докл. междунар. научн.-техн. конф. "Полимерные композиции 2000". -Гомель: ИММС НАНБ. -2000. -С. 187—190.
4. Пат.55892A(UA), С 09 J 163/10. -Опубл. 15.04.2003; Бюл. № 4.
5. Федорченко Є.І., Іщенко С.С. // Сб. тр. 2-й Междунар. научн.-техн. конф. "Композиционные материалы". -Киев: НТУУ. -2001. -С. 128.
6. Сычев М.М. Неорганические клеи. -Л.: Химия, 1986.
7. Куличихин С.Г., Нечитайло Л.Г., Герасимов И.Г. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1989. -31, № 12. -С. 2538—2543.
8. Загордонский В.П., Складанюк Р.В. // Там же. Сер. А. -1998. -40, № 7. -С. 1104—1109.

9. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
10. Новиков Г.Ф., Чукилин А.В., Богданова Л.М. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А., Б. -2000. -42. -№ 7. -С. 1228—1237.
11. Иржак Т.Ф., Варюхин С.Е., Ольхов Ю.А. и др. //

- Там же. Сер. А. -1997. -39, № 4. -С. 671—676.
12. Graessley W.W. // Adv. Polym. Sci. -1982. -47, № 1. -Р. 67.
13. Keller A. // Int. Symp. On Macromolecules "Macroakron 94". -Akron, USA, 1994. -Р. 2.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

Надійшла 05.03.2005

УДК 678.01:539.2-13:744.72:745.842-405

О.В. Демченко, Т.Б. Желтоножська, С.О. Філіпченко, В.Г. Сиромятніков

СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ПРИЩЕПЛЕНИХ КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІАКРИЛАМІДУ ДО ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ З РІЗНОЮ ДОВЖИНОЮ ЩЕПЛЕНЬ У БЛОЧНОМУ СТАНІ

Представлені результати дослідження структурних переходів та термічної поведінки при термоокиснювальній деструкції прищеплених кополімерів поліакриламід до полівінілового спирту з різною довжиною щеплень. Встановлено, що сумісність полімерних компонентів реалізується в певній області довжини щеплень, яка не перевищує деяке критичне значення при заданій їх густині. Показано, що природу топохімічних перетворень у даних сполуках під дією теплового поля визначають їх структурні особливості, пов'язані з перерозподілом водневих зв'язків у структурі кополімерів в залежності від довжини прищепленого ланцюга.

Молекулярна маса (довжина) щеплених ланцюгів — важлива характеристика, при варіюванні якої можна впливати на структуру та властивості прищеплених кополімерів. Але її роль ще недостатньо розкрита. Складність виявлення впливу молекулярної маси щеплень "у чистому вигляді" обумовлена необхідністю одержання зразків з однією і тією ж густиною щеплень та їх вузьким молекулярно-масовим розподілом. Раніше [1, 2] нами було встановлено вплив густини щеплень на структуру прищеплених кополімерів, одержаних методом радикальної щепленої полімеризації і утворених хімічно комплементарними полівініловим спиртом (ПВС) та поліакриламідом (ПАА). Показано [1], що мікрофазове розділення у кополімерах ПВС-*g*-ПАА_{*N*} з високою густиною щеплень обумовлене існуванням разом з областями сумісності полімерних компонентів доменів, утворених сегментами щеплених ланцюгів, які не взаємодіють з основним ланцюгом із-за стеричних перешкод. Встановлено [2], що міжланцюгові зшивки за типом основа—щеплення та щеплення—щеплення, які виникають у макромолекулах кополімерів при нагріванні ще до початку деструкції, по-різному, в залежності від густини щеплень, впливають на подальший процес їх деструкції. Метою даної роботи є дослідження впливу молекулярної маси прищеплених ланцюгів полі-

акриламід при їх постійній густині на структуру прищеплених кополімерів ПВС-*g*-ПАА_{*N*} методами термічного аналізу.

Синтез та визначення молекулярних характеристик прищеплених кополімерів ПВС-*g*-ПАА_{*N*} детально розглянуті в роботах [2, 3], тому в представленій роботі не описані. Довжину молекулярної маси прищепленого ланцюга під час синтезу змінювали, варіюючи співвідношенням концентрації мономеру, ініціатора Се (IV) та ПВС. Досліджували ряд зразків прищеплених кополімерів ПВС-*g*-ПАА_{*N*} з густиною $N=9$ та молекулярною масою щеплень $3.72 \cdot 10^5$, $4.3 \cdot 10^5$ та $5.1 \cdot 10^5$ для зразків 1—3 відповідно. Для порівняння досліджували зразок ПАА1 Оріана (Україна) з $M_V=2.72 \cdot 10^6$ та ступенем гідролізу акриламідних ланок ~11 % і ПАА2, синтезований за тією ж методикою, що й прищеплені кополімери [2] з $M_V=4.4 \cdot 10^6$ та ступенем гідролізу акриламідних ланок ~1 %, а також зразок ПВС (Японія) з $M_V=4 \cdot 10^4$ та вмістом залишкових ацетатних груп ~33 %.

Структурні переходи в зразках ПВС-*g*-ПАА_{*N*}, а також в індивідуальних ПВС та ПАА1 визначали методом диференційної скануючої калориметрії за допомогою мікрокалориметра DSC-210 і термоаналізатора 1090 фірми Du Pont [1]. Швидкість нагрівання зразків складала 16 град/хв, досліджуваний інтервал температур дорівнював

© О.В. Демченко, Т.Б. Желтоножська, С.О. Філіпченко, В.Г. Сиромятніков, 2006

313—533 K, наважки зразків складали 4—11 мг. Так як зразки містили іммобілізовану та адсорбовану воду, що видалається при нагріванні, наважки досліджували у відкритих капсулах. Зміну теплових потоків у деяких полімерних зразках вимірювали відносно еталону — кристалу сапфіру. Далі розраховували криві зміни теплоємності C_p від температури, використовуючи співвідношення:

$$C_p(T) = C_p^0 \cdot \frac{l}{l^0} \cdot \frac{m^0}{m},$$

в якому C_p^0 — теплоємність сапфіру при конкретній температурі, l^0 та l — відстані термограм сапфіру та полімерного зразка при певній температурі від базової лінії, m та m^0 — маси кристалу сапфіру (61.66 г) та зразка полімеру. З отриманих кривих розраховували величини стрибків теплоємності ΔC_p при переході склування.

Дослідження стійкості прищеплених кополімерів до термоокиснювальної деструкції здійснювали методом ДТА в неізотермічному режимі на дериватографі Q-1500 "квазі" системи Паулік-Паулік-Ердей в інтервалі 293—973 K із швидкістю нагрівання 2.5 град/хв на повітрі. Як еталон використовували Al_2O_3 . Наважки зразків полімерів складали 19—20 мг. Для кожного зразка одночасно реєстрували криву втрати маси (ТГ), криву швидкості втрати маси (ДТГ) та зміни теплових потоків (ДТА). За цими кривими визначали основні параметри термоокиснювальної деструкції прищеплених кополімерів та індивідуальних ПВС і ПАА₂. Температури початку T_p та кінця T_k окремих стадій деструкції визначали за кривими ДТГ наступним чином [4]: через ділянку кривої ДТГ, що передуює перегину, та ділянку, що розташована за перегином, проводили прямі лінії, точка перетину яких, спроектована на вісь температур, давала шукану температуру. За температуру початку термічної деструкції прищепленого кополімеру T_d приймали температуру початку першої стадії деструкції. Також визначали кількість стадій деструкції, температурний інтервал ΔT , втрату маси зразком, температуру максимальної швидкості втрати маси $T_{\max}$ і характер теплових ефектів (ендо- чи екзо-) для окремих стадій деструкції. Кінетичні параметри першої та другої стадій деструкції — енергію активації E , порядок реакції n , константу швидкості реакції k та частотний фактор Z розраховували за кривими ТГ і ДТГ за допомогою комп'ютерної програми, що базується на методі найменших квадратів [5] з використанням моди-

фікованого кінетичного рівняння Ареніуса в матричній формі [6].

На рис. 1 приведені ДСК термограми для прищеплених кополімерів та індивідуальних полімерів. Для поліакриламід (рис. 1, крива 1), який відноситься до аморфних полімерів, спостерігається великий ендотермічний пік випаровування води, стрибок теплоємності, характерний для переходу склування (α -релаксаційний перехід [7]), і далі — невеликий ендотермічний пік, який можна віднести до відомого для аморфних полімерів переходу рідина—рідина (liquid—liquid чи l -перехід) [7], при якому відбувається "плавлення сегментів" [8], тобто втрата ланками макромолекули кооперативності руху в межах сегменту. Для ПВС (рис. 1, крива 2), який є напівкристалічним полімером, чітко проявляється перехід склування аморфної фази як стрибок теплоємності в області відносно низьких температур та процес плавлення кристалічної фази полімеру як великий ендотермічний пік в області високих температур (495 K). Знайдені з термограм параметри пере-

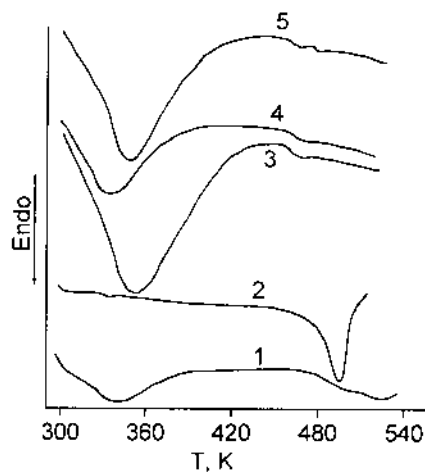


Рис. 1. ДСК термограми для: 1 — ПАА1; 2 — ПВС; 3, 4, 5 — зразків прищеплених кополімерів ПВС-*g*-ПАА_N1, ПВС-*g*-ПАА_N2 та ПВС-*g*-ПАА_N3.

ходу склування, відносна похибка визначення яких складає $\pm 0.1\%$, а саме: температура ΔT_c , температурний інтервал T_c та в деяких випадках величина стрибка теплоємності ΔC_p представлені в табл. 1. У досліджених зразках прищеплених кополімерів (рис. 1, криві 3—5) кристалічна фаза ПВС відсутня. Для зразків 1, 2 (криві 3, 4, табл. 1) спостерігається тільки один стрибок теплоємності, що свідчить про повну сумісність полімерних компонентів у цих кополімерах. Однак для третього зразка з найбільшою довжиною щеп-

Т а б л и ц я 1

Параметри переходу склування

Зразок	T	ΔT	$C_{\text{ДЖ}\cdot\text{Г}}^{\text{Р}_1}\cdot\text{К}^{-1}$	$T_{\text{с}}\text{ К}^*$
	К			
ПАА1	461	21	0.65	—
ПВС	331.5	8	0.41	—
ПВС- g -ПАА $_N$ 1	460	8	—	458.6
ПВС- g -ПАА $_N$ 2	462	7	—	459.0
ПВС- g -ПАА $_N$ 3	459	12.5	0.61	—
	472	4	0.12	—

* Температура склування, розрахована за рівнянням Кочмана–Караца.

лень на термограмі (крива 5) з'являється другий стрибок теплоємності в області більш високих температур, що свідчить про мікрофазове розділення в структурі даного кополімеру (крива 5, табл. 1). Подібний ефект спостерігається в полімерних сумішах ПВС+ПАА, які утворюють інтермолекулярний полімер-полімерний комплекс постійного складу, коли існує надлишок поліакриламід, який не взаємодіє з полівініловим спиртом [9]. Таким чином, в структурі ПВС-*g*-ПАА_{N3} поряд з областями сумісності обох полімерних компонентів з'являються домени (мікрообласті), утворені тільки сегментами ПАА. Причиною цього, очевидно, є відносно велика довжина прищеплених ланцюгів, яка приводить до перекривання і взаємодії сегментів ПАА на далеких відстанях від ланцюга ПВС. Одержаний результат підтверджує ефект відчуження і витягування щеплень у різні боки від основного ланцюга, коли їх молекулярна маса перевищує деяке критичне значення [3]. Для зразків 1, 2, які характеризуються однією T_c , цікаво було порівняти експериментально знайдені температури склування з розрахованими значеннями T_c' для сумісних полімерних сумішей такого ж складу, як і вміст полімерних компонентів в прищеплених кополімерах. Для цього у співвідношенні Кочмана–Караца [10]:

$$\ln \left(\frac{T_c'}{T_{c1}} \right) = \frac{w_2 \cdot \Delta C_{p2} \cdot \ln (T_{c2}/T_{c1})}{w_1 \cdot \Delta C_{p1} + w_2 \cdot \Delta C_{p2}}$$

використовували значення T_c і ΔC_p для індивідуальних ПВС і ПАА1 та їх масову частку в кополімері. Якщо для ПВС-*g*-ПАА_{N1} обидва значення (T_c і T_c') в цілому узгоджуються, то для

ПВС-*g*-ПАА_{N2}, який характеризується найбільшою кількістю Н-зв'язків основа—щеплення та найменшою кількістю Н-зв'язків щеплення—щеплення, встановлених методом ІЧ-спектроскопії [3], вони відрізняються одне від одного (табл. 1). Для третього зразка, в якому спостерігалось мікрофазове розділення, визначали величини ΔC_p обох переходів склування (табл. 1). За допомогою рівняння Кочмана–Караца розраховували масову долю окремих мікрофаз. Було встановлено, що більша частина ПАА ($w_1=0.85$) знаходиться в областях сумісності полімерних компонентів і лише невелика доля сегментів ПАА ($w_2=0.15$) утворює окрему мікрофазу з більш високою T_c , ніж індивідуальний полімер. Маючи значення T_c і ΔC_p для областей сумісності полімерних компонентів в ПВС-*g*-ПАА_{N3}, можна було з'ясувати ще одне важливе питання. Відомо, що в таких складних гетерополімерних системах як блок- та прищеплені кополімери наявність однієї T_c не завжди відповідає повністю гомогенній структурі, в якій сегменти полімерних компонентів рівномірно змішані по всьому об'єму зразка [11]. Можливі ситуації неповного фазового розділення, при яких в структурі полімеру з'являються області, збагачені сегментами одного компоненту і області, збагачені сегментами другого компоненту, однак ці області не утворюють окремих мікрофаз [11, 12]. У такому випадку за підходом Коберштайна–Льонга [12] можна розрахувати склад цих областей і оцінити ступінь гомогенності чи гетерогенності структури. Спочатку розраховували масову долю ПВС в областях, збагачених його сегментами:

$$\omega_{1,S} = T_{c1} \cdot (T_{c,S} - T_{c2}) / [T_{c2} \cdot (T_{c1} - T_{c,S}) + T_{c1} \cdot (T_{c,S} - T_{c2})].$$

У цій формулі T_{c1} і T_{c2} — температури склування індивідуальних ПВС і ПАА1, а $T_{c,S}$ — температури склування "м'якої" мікрофазі ПВС-*g*-ПАА_{N3}, яку ми позначили як область сумісності полімерних компонентів. Таким чином одержали значення $\omega_{1,S}=0.011$. Далі розраховували загальну масову долю областей, що збагачені сегментами ПВС, за рівнянням:

$$W_1 = \Delta C_{p1,S} / [\Delta C_{p1} \cdot \omega_{1,S} + \Delta C_{p2} \cdot (1 - \omega_{1,S})],$$

в якому ΔC_{p1} і ΔC_{p2} — величини стрибків теплоємності при розсклуванні ПВС і ПАА1, а $\Delta C_{p1,S}$ — аналогічна величина для переходу склування в "м'якій" мікрофазі ПВС-*g*-ПАА_{N3}. Згідно з роз-

рахунком, $W_1=0.937$. Масова доля ПВС в цьому зразку за даними елементного аналізу становить 0,018, що в перерахунку на "м'яку" мікрофазу дорівнює 0,021. Враховуючи малий вміст ПВС і можливість різноманітних експериментальних помилок при визначенні відповідних фізико-хімічних величин, можна говорити про те, що величини масової долі ПВС і $\omega_{1,S}$ близькі. З іншого боку видно, що значення W_1 наближається до одиниці. На основі цих розрахунків стає очевидним, що "м'яка" мікрофаза даного кополімеру дійсно має гомогенну морфологію.

Таким чином, враховуючи сумісність ПВС і ПАА [9], можна зробити висновок, що мікрофазове розділення, яке спостерігається в структурі ПВС-*g*-ПАА_N3, коли довжина прищеплених ланцюгів при заданій їх кількості стає більшою за певне критичне значення, не є проявом несумісності полімерних компонентів, а є результатом специфічної розгалуженої будови прищепленого кополімеру та перерозподілу інтрамолекулярних Н-зв'язків при зміні довжини щеплень.

Важливою складовою структурних досліджень даного ряду прищеплених кополімерів було визначення їх стійкості до термоокиснювальної деструкції в залежності від будови і у порівнянні з індивідуальними ПВС і ПАА2 методом ДТА. На рис. 2, а-в представлені криві ТГ, ДТГ та ДТА відповідно. Перша сходинка на кривих ТГ, перший максимум на кривих ДТГ і перший ендотермічний пік на кривих ДТА для гідрофільних полімерів відповідають, як відомо [13], процесу випаровування води. За першою сходинкою випаровування води проходить процес термоокиснювальної деструкції. У всіх випадках він протікає у три стадії. Деструкція індивідуальних полімерів в інертній атмосфері добре вивчена [14—16]. Присутність кисню надає характерні особливості процесу термічної деструкції полімерів, змінюється характер теплових ефектів [17, 18]. Як вважають автори роботи [19], кисень майже не впливає на температуру початку та кінця термоокиснювальної деструкції, яка залежить тільки від хімічної структури полімерів. Помітний вплив кисню починається тоді, коли при високій температурі стає можливим його приєднання до слабких зв'язків С-Н полімеру з утворенням нестійких груп або коли внаслідок розриву слабких зв'язків С-С виникають алкільні радикали. Приєднання кисню до зв'язків С-Н та алкільних радикалів протікає з виділенням тепла (для останньої реакції тепловий ефект складає 120 кДж·моль⁻¹ [20]). Тому цей процес одразу фіксується по появи

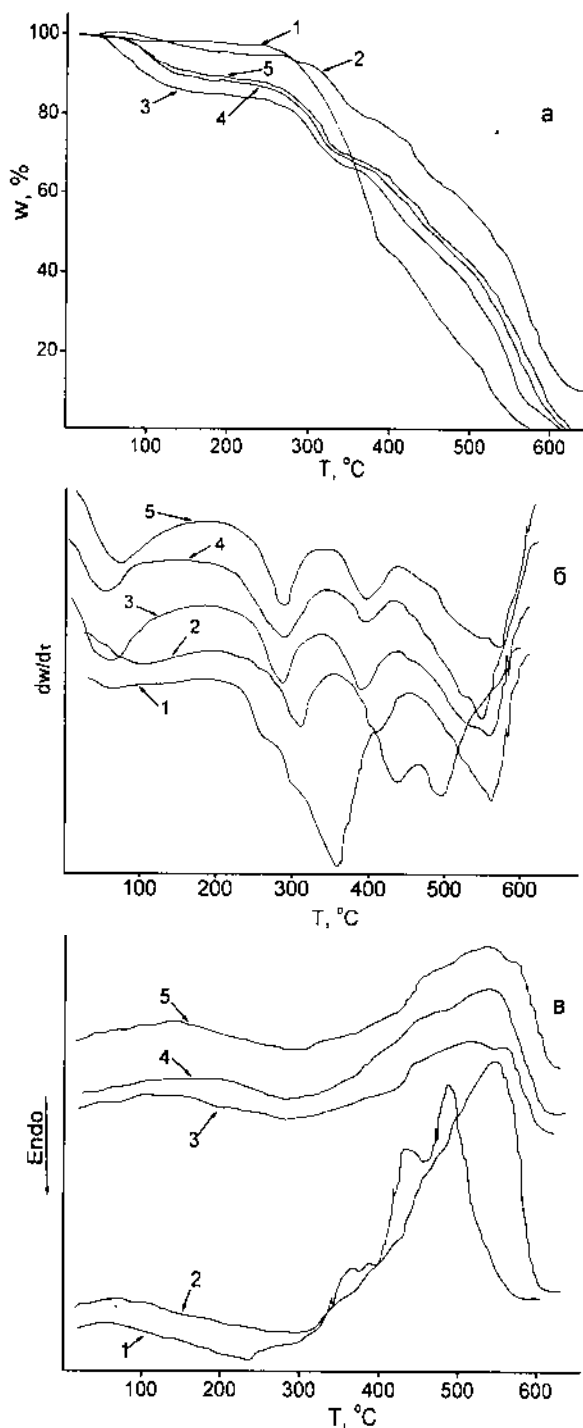


Рис. 2. ТГ (а), ДТГ (б) та ДТА-криві (в) для: 1 — ПВС; 2 — ПАА2; 3, 4, 5 — зразків прищеплених кополімерів ПВС-*g*-ПАА_N1, ПВС-*g*-ПАА_N2, ПВС-*g*-ПАА_N3.

екзотермічних ефектів на ДТА-кривих. Чітко встановлено, що окиснення полімерів розвивається за механізмом ланцюгових реакцій [19, 20].

Аналізуючи літературні дані [17—22] та одержані в попередній роботі [2] експериментальні результати, запропоновано механізм хімічних перетворень, що відбуваються в ПВС і ПАА2. Перша стадія термоокиснювальної деструкції ПВС, що протікає з найбільшою втратою маси зразка (рис. 2, а, крива 1), має складний характер в результаті одночасного протікання декількох хімічних процесів [16] та наявності у цьому зразку великої кількості залишкових ацетатних груп. Разом з процесами дегідратації починається окиснення полімерних ланцюгів, про що свідчить екзотермічний ефект (рис. 2, в, крива 1). Розвиток процесів окиснення відбувається на другій стадії деструкції ПВС, де спостерігається незначна втрата маси полімеру та екзотермічний ефект. Третя стадія деструкції ПВС, що супроводжується найбільшим екзотермічним ефектом, відповідає, очевидно, процесам масового розпаду алкільних, пероксильних, алкоксильних радикалів, а також пероксидних груп [17].

Хімічні перетворення, що відбуваються в ПАА2 з відносно невисокою втратою маси на першій стадії деструкції, які детально розглянуті в роботі [2], включають різноманітні хімічні процеси без участі кисню: утворення циклічних імідів, ангідридів змішаного типу, дегідратація ланцюгів тощо. Особливу увагу привертають процеси формування окремих міжланцюгових зшивок (міжланцюгові іміди), що протікають в ПАА ще до початку деструкції [20] завдяки наявності в полімері кооперативної системи водневих зв'язків двох типів: *транс*-мультимерів і *цис-транс*-мультимерів амідних груп [3]. Відомо [19], що саме утворення водневих зв'язків між певними хімічними групами приводить до значних змін у відстанях між атомами цих груп, тобто посилюється напруженість ковалентних зв'язків у таких групах. В результаті енергія, що необхідна для термічного розриву ковалентних зв'язків, може зменшуватись у порівнянні з енергією розриву аналогічних зв'язків у ненапруженому стані. Саме зшиванням ланцюгів ПАА можна пояснити існування знайденого нами (рис. 2, а, крива 2) та отриманого авторами роботи [14] сухого залишку, що утворюється в результаті його термоокиснювальної деструкції. На другій стадії деструкції ПАА2, що супроводжується невеликим екзотермічним ефектом та більш високою втратою маси, ніж на першій стадії, розвиваються процеси розкладу циклічних ангідридів та імідів з утворенням нітрилів [14, 15]. Крім того, починаються процеси приєднання кисню і накопичення алкіль-

них, алкоксильних та пероксильних радикалів на полімерних ланцюгах. На третій стадії деструкції ПАА2, де спостерігається найбільший екзотермічний ефект та найбільша втрата маси, відбувається масовий розпад вказаних радикалів та повна деградація полімерних ланцюгів [17, 18].

Перша стадія деструкції кополімерів починається при температурі, яка є меншою чи досягає відповідну для ПВС (найменш термостабільного серед індивідуальних полімерів). Однак температура кінця їх деструкції виявляється близькою до аналогічної для ПАА2. У ряду зразків 1–3 при збільшенні молекулярної маси щеплень спостерігаються наступні зміни параметрів деструкції: зростання величини T_d ; підвищення T_k деструкції; зменшення температурного інтервалу першої стадії деструкції, що супроводжується ендотермічним ефектом; зменшення температурного інтервалу третьої стадії деструкції, для якої характерний максимальний екзотермічний ефект; скорочення всього температурного інтервалу деструкції. Отже, при збільшенні молекулярної маси щеплень у кополімерах, з одного боку, дещо збільшується їх T_d , однак з другого — зростає швидкість їх повного розкладу. Останнє вказує на розрихлення структури ПВС-*g*-ПАА_N із збільшенням довжини щеплень. Саме завдяки цьому різноманітні елементи структури стають більш доступними для проникнення кисню та видалення газоподібних продуктів розкладу, відповідно, термоокиснювальна деструкція прискорюється. Ці дані фактично стверджують ефект "відчуження" щеплень від основного ланцюга із збільшенням їх довжини [3]. Цікаву інформацію дав розрахунок формально-кінетичних параметрів [22] окремих стадій деструкції (табл. 2). Нагадаємо, що кінетика хімічних перетворень в макромолекулах визначається "ефектом сусіда", тобто може прискорюватись або уповільнюватись із-за наявності реакційно здатних груп у полімері [22, 23], а кінетика реакцій окиснення полімерів суттєво залежить від розчинності кисню у полімерній масі та від його дифузії до активних центрів полімерних ланцюгів [17, 23].

Видно, що процеси деструкції ПВС і ПАА2 протікають за різними механізмами, оскільки кінетичні параметри окремих стадій деструкції для них значно відрізняються. Найбільш цікавими є дані для першої стадії деструкції кополімерів, на якій відбуваються хімічні перетворення без участі кисню. Відзначимо більш високі значення n для всіх зразків кополімерів у порівнянні з ПАА (табл. 2), що свідчить про більш складний харак-

Т а б л и ц я 2

Формально-кінетичні параметри перших двох стадій термоокиснювальної деструкції

Зразок	Стадія	$E_{\text{акт}},$ кДж·моль ⁻¹	n	Z	k
				с ⁻¹	
ПВС	I	59.2	0.83	$6.11 \cdot 10^3$	0.064
	II	312.0	2.03	$4.90 \cdot 10^{22}$	0.174
ПАА2	I	143.9	1.15	$1.34 \cdot 10^{12}$	0.113
	II	165.2	1.40	$6.13 \cdot 10^{11}$	0.110
ПВС- <i>g</i> -ПАА _N 1	I	112.8	1.57	$5.45 \cdot 10^9$	0.111
	II	193.8	1.87	$4.16 \cdot 10^{14}$	0.146
ПВС- <i>g</i> -ПАА _N 2	I	233.7	2.99	$2.52 \cdot 10^{21}$	0.365
	II	123.5	1.50	$4.05 \cdot 10^8$	0.085
ПВС- <i>g</i> -ПАА _N 3	I	134.2	1.64	$4.48 \cdot 10^{11}$	0.158
	II	149.1	1.63	$4.73 \cdot 10^{10}$	0.118

тер хімічних реакцій в зразках кополімерів, ніж в ПАА, на першій стадії деструкції. В ряду прищеплених кополімерів зі збільшенням молекулярної маси щеплень параметри E , n , Z та k проходять через максимум (для ПВС-*g*-ПАА_N2), а потім зменшуються. Для нього вказані параметри є більшими, ніж для ПАА2. Процеси, що відбуваються при деструкції ланцюга ПВС, який присутній у макромолекулах кополімеру, не можуть бути причиною такого зростання кінетичних параметрів першої стадії деструкції кополімеру у порівнянні з ПАА, оскільки масова частка цього полімеру в досліджуваному зразку ПВС-*g*-ПАА_N складає всього декілька відсотків. Основною причиною такого ефекту є, очевидно, наявність в ПВС-*g*-ПАА_N кооперативної системи Н-зв'язків між основним та прищепленими ланцюгами, а також топохімічні перетворення, що відбуваються в цій системі ще до початку деструкції. Можна передбачити, що утворення у структурі кополімеру хоча б декількох зшивок (через складні етерні групи і далі зв'язки С–С) між ПВС та ПАА при $T < T_d$ [21] приведе до зближення обох полімерних ланцюгів та буде стимулювати на першій стадії деструкції утворення міжланцюгових етерних груп, що супроводжується виділенням аміаку. На нашу думку, тільки такою реакцією і "ефектом сусіда" можна пояснити практично у три рази більшу швидкість втрати маси зразком ПВС-*g*-ПАА_N2 у порівнянні з ПАА2 (табл. 2). Максимальні значення E та n для ПВС-*g*-ПАА_N2, які корелюють з найбільшою кількістю Н-зв'язків ти-

пу основа—щеплення [3] і більшою T_c в даному зразку у порівнянні з T_c ПАА1 (табл. 1), вказують на найбільш сильну взаємодію полімерних компонентів у даному кополімері. При зменшенні для ПВС-*g*-ПАА_N1 та збільшенні для ПВС-*g*-ПАА_N3 молекулярної маси щеплень у порівнянні з другим зразком відносна кількість водневих зв'язків між ПВС та ПАА зменшується [3]. Тому на першій стадії деструкції цих зразків вклад вказаних вище хімічних перетворень зменшується і значення формально-кінетичних параметрів наближаються до аналогічних для ПАА2.

У зміні кінетичних параметрів другої стадії деструкції кополімерів в залежності від молекулярної маси не можна виявити якоїсь закономірності. Однак можна побачити певну систему в зміні E , n і k при переході від першої до другої стадії деструкції практично для всіх полімерних зразків (табл. 2). Цю систему можна сформулювати таким чином: чим

більш інтенсивно (з більшою енергією активації, порядком реакції і швидкістю) розвивається термоокиснювальна деструкція на першій стадії, тим більш повільно вона йде на другій стадії і навпаки. Така цікава взаємозалежність двох перших стадій є певним свідченням того, що кожен полімер перед третьою стадією масового розкладу повинен вийти на певний рівень завершення хімічних перетворень у полімерних ланцюгах і накопичення вільних радикалів. Важливим аргументом на користь точки зору про повне завершення хімічних перетворень (з ендоефектами) за перші дві стадії термоокиснювальної деструкції є те, що значення T_n для третьої стадії деструкції вказаних полімерів близьке чи збігається зі значенням T_k для другої (останньої) стадії термічного розкладу ПАА та відомих прищеплених кополімерів за участю ПАА і полісахаридів в інертній атмосфері [14, 24].

Таким чином, природу топохімічних перетворень в ПВС-*g*-ПАА_N під дією теплового поля визначають структурні особливості прищеплених кополімерів, пов'язані з перерозподілом водневих зв'язків в їх структурі в залежності від довжини прищепленого ланцюга.

РЕЗЮМЕ. Представлены результаты исследования структурных переходов и термического поведения при термоокислительной деструкции привитых сополимеров полиакриламида к поливинилового спирту с разной длиной прививок. Установлено, что совместимость полимерных компонентов реализуется в определенной об-

ласти длины прививок, которая не превышает некоторое критическое значение при заданной их плотности. Показано, что природу топохимических преобразований в данных соединениях под действием теплового поля определяют их структурные особенности, связанные с перераспределением водородных связей в структуре сополимеров в зависимости от длины привитой цепи.

SUMMARY. The results of investigations of structural transitions and thermal behavior during thermooxidative degradation of polyacrylamide-poly(vinyl alcohol) graft copolymers with different number of grafts are presented. It was ascertained that compatibility of polymer components is realized in certain range of the grafts length, which is not exceeding some critical value at their specified density. It was shown that the structural peculiarities, connected with the redistribution of hydrogen bonds in copolymer structure depending on the graft length are determined the nature of topochemical transformations in these compounds under thermal field action.

1. Demchenko O.V., Kutsevol N.V., Zheltonozhskaya T.B., Syromyatnikov V.G. // *Macromol. Symp.* -2001. -**166**. -Р. 117—122.
2. Куцевол Н.В., Желтоножская Т.Б., Демченко О.В. и др. // *Высокомолекуляр. соединения.* -2004. -**A46**, № 5. -С. 839—842.
3. Желтоножская Т.Б., Демченко О.В., Куницька Л.Р., Сиромятников В.Г. // *Укр. хим. журн.* -2006. -№ 6. -С. 118—125.
4. Осипенко И.Ф., Мартинович В.И., Прокопчук Н.Р., Батура Л.Н. // *Докл. АН БССР.* -1982. -**26**. -С. 151—154.
5. Липскис А.Л., Квиклис А.В., Липскене А.М., Мачюлис А.Н. // *Высокомолекуляр. соединения.* -1976. -**A.18**, № 2. -С. 426—431.
6. Суберляк О.В., Ургелій Г.Ю. // *Доп. НАН України.* -1998. -№ 11. -С. 150—153.
7. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная

сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. -Л.: Химия, 1990.

8. Лобанов А.М., Френкель С.Я. // *Высокомолекуляр. соединения.* -1980. -**A22**, № 5. -С. 1045—1055.
9. Permyakova N.M., Zheltonozhskaya T.B., Demchenko O.V. et al. // *Polish. J. Chem.* -2002. -№ 76. -Р. 1347—1361.
10. Нестеров А.Е. Свойства растворов и смесей полимеров. Справочник по физической химии полимеров. В 3-х томах / Под ред. Ю.С. Липатова. Т. 1. -Киев: Наук. думка, 1984.
11. Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. -Л.: Химия, 1986.
12. Shilov V.V., Shevchenko V.V., Pissis P. et al. // *J. Non-Cryst. Solid.* -2000. -**275**. -Р. 116—136.
13. Вода в полимерах / Под ред. С.М. Роуланда. -М.: Мир, 1984.
14. Leung W.M., Axelson D.E., Van Dyke J.D. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* -1987. -**25**. -Р. 1825—1846.
15. Абрамова Л.Н., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П. и др. Полиакриламид. -М.: Химия, 1992.
16. Tsychiya Y., Sumi K. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* -1969. -**7**. -Р. 3151—3158.
17. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. -Л.: Химия, 1990.
18. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. -М.: Высш. шк., 1988.
19. Мирошниченко А.А., Платица М.С., Волков В.И., Довбня В.А. // *Высокомолекуляр. соединения.* -1988. -**A30**, № 12. -С. 2516—2522.
20. Кузнецов Н.А., Моисеенко В.М., Роганова З.А. и др. // Там же. -1977. -**A19**, № 2. -С. 399—408.
21. Demchenko O.V., Zheltonozhskaya T.B., Syromyatnikov V.G. et al. // *Functional mater.* -2000. -**7**, № 4. -Р. 711—716.
22. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. -М.: Высш. шк., 1978.
23. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. -М.: Химия, 1977.
24. Karmakar G.P. // *Proc. SPE International Symp. on Oilfield Chem.* -Houston, Texas, 1997. -Р. 739—745.

ПАМЯТИ НИНЫ АНАТОЛЬЕВНЫ КОСТРОМИНОЙ

27 июня 2006 года, ярко прожив свою жизнь, ушла от нас Нина Анатольевна Костромина, известный ученый-химик, доктор химических наук, профессор.

Более 50 лет трудовой и научной деятельности Н.А. Костроминой связаны с Институтом общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины. Работая лаборантом, инженером, младшим научным сотрудником, она уже тогда проявила себя талантливым и самостоятельным экспериментатором. Ко времени защиты кандидатской диссертации (1960 г.) она уже была соавтором 22 печатных работ.

В 1970 году Нина Анатольевна защитила диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук, стала ведущим специалистом в области химии координационных соединений и с 1979 года возглавила отдел анализа неорганических материалов института. Под ее руководством были изучены закономерности комплексообразования *f*- и *d*-металлов с комплексодами, оксикислотами и β -дикетонами в растворах, разработаны и применены физические методы исследования и анализа сложных многокомпонентных, в том числе и биологических систем. В исследованиях многокомпонентных систем использовался оригинальный подход: исследования по каждому металлу, каждому лиганду и растворителю с применением тогда еще новых методов, таких как ЯМР, ЭПР, ИК-спектроскопия, ЯМ-релаксация, ПМР высокого разрешения. Разработанный спектрографический метод исследования комплексов РЗЭ, позволяющий непосредственно определять число комплексов в растворе и константы их устойчивости, получил дальнейшее развитие в направлении исследования систем, содержащих до 11 редкоземельных элементов без разделения, по неперекрывающимся полосам в различных областях спектра высокого разрешения. Этот метод исследования РЗЭ имеет ряд преимуществ перед спектрофотометрическим, признан и используется в научных центрах страны и за рубежом. Методом ПМР впервые были определены локальные константы при комплексообразовании с фрагментами лиганда. Разработан метод определения числа молекул растворителя в комплексе по ЯМР-релаксации растворителя. На основе этих методов ею разработаны новые методики, дающие прямые сведения о состоянии ионов в растворах.

На основании большого количества выполненных работ Н.А. Костроминой сделаны крупные обобщения в области координационной химии РЗЭ, установлена зависимость между термодинамическими характеристиками, электронной структурой и строением, найдены пути направленного синтеза новых соединений.

В последующие годы основным направлением работ отдела, возглавляемого Н.А. Костроминой, был синтез неорганических материалов для новой техники с использованием комплексных соединений РЗЭ. Выполнялись также работы по заданию Госкомитета по науке и технике и решению Президиума АН УССР, среди которых исследования по синтезу объектов бионеорганической химии и установлению их строения. Были предложены, испытаны и внедрены препараты, повышающие семянообразование и нектаропродуктивность люцерны, урожайность винограда, плодовых культур, хлопка. Работы по созданию биологически активных препаратов были удостоены медалей ВДНХ СССР.

В 1982 году Н.А. Костроминой присвоено звание профессора по специальности "неорганическая химия". Многолетний опыт работы в области химии координационных соединений позволил ей быть научным консультантом докторских и кандидатских диссертационных работ в различных научных центрах СССР, руководить научным семинаром по применению ЯМР в неорганической химии и по исследованию равновесий комплексообразования в растворах, читать лекции в теоретических школах, написать монографию "Комплексоны РЗЭ".

Нина Анатольевна — соавтор пяти крупных монографий, одна из которых издана на английском языке, автор и соавтор более 300 научных статей в отечественных и зарубежных журналах, 15 авторских свидетельств. Более 20 ее учеников успешно защитили кандидатские диссертации.

Активно вела Нина Анатольевна и научно-организационную работу, была членом трех секций научного совета по проблеме "Неорганическая химия", членом Киевского городского правления ВХО им. Д.И. Менделеева, неоднократно была в составе оргкомитетов всесоюзных совещаний, много лет являлась членом ученого совета института.

За заслуги в развитии химической науки и подготовке научных кадров Н.А. Костромина дважды награждалась Почетной грамотой Президиума Академии наук УССР и Республиканского комитета профсоюзов работников образования, высшей школы и научных учреждений, грамотой Верховного Совета Украины. В 2003 году в числе первых женщин Киева награждена Орденом Княгини Ольги III степени.

Нина Анатольевна была патриотом своего института, высоко образованной и необычайно привлекательной женщиной. Такой она останется навсегда в сердцах учеников, коллег и друзей.