

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 9

Том 72
сентябрь
2006

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ЯНЧЕВСЬКИЙ О.З., КРАМАРЕНКО О.В., БІЛОУС А.Г. Отримання нанорозмірних порошків оксидів ніобію і танталу 3
- МАЛЬЦЕВА Т.В., ЯЦЕНКО Т.В., ПАЛЬЧИК О.В., БСЛЯКОВ В.М. Вплив введення гідродіоксиду марганцю на адсорбційні властивості оксигідратів алюмінію, цирконію, титану та олова 8
- ГАННОВА Ю.М., ПАЛАДЕ Д.М. Комплексоутворення в змішанолігандних системах кобальт (II)—фенантролін—дипептиди аланінового ряду 12
- ШИСТКА Д.В., ОРАНСЬКА О.І., ШАПРО І.Г., ГОРНИКОВ Ю.І., БРЕЙ В.В. Фазовий склад і каталітична активність WO_3/ZrO_2 , допованого елементами II–VI груп 15
- ЗАБУГА В.Я., ЦАПЮК Г.Г., ЯЦИМИРСЬКИЙ В.К., РОМАНОВСЬКА А.В., ФЕДОРЧУК М.Ю. Каталітична активність оксидів марганцю в реакції окиснення сажі 20

Аналітична хімія

- ТРОХИМЕНКО О.М., ЗАЙЦЕВ В.М., ПИСАРЕВА Н.С. Вплив аніонів мінеральних кислот на швидкість перебігу реакції Сендела–Кольтгофа 26
- ШЕВЧУК І.О., СИМОНОВА Т.М., ГОНТАР О.С. Вилучення та концентрування різнозарядних комплексів деяких платинових металів з органічними основами та водорозчинними екстрагентами 29

Органічна хімія

- КУДІНОВА М.О., ІЛЬЧЕНКО А.Я., КРОПАЧОВ О.В., ТОЛМАЧОВ О.І. Синтез та спектральні властивості барвників, похідних тіохромену 34
- ШКОВ Ю.В., ЖИЛІНА З.І., МАЗЕПА О.В., ВОДЗІНСЬКИЙ С.В., БАРДАЙ Л.П. Взаємодія б-халконпорфіринів з фенілгідразином 38
- ШПАНЬКО І.В., САДОВА І.В. Кінетика і механізм реакції фенілоксирану з бензойними кислотами у присутності галогенідів та бензоатів тетраетиламонію 42

Хімія високомолекулярних сполук

- ГРИЩУК О.І., ШЕВЧУК О.В., ШЕВЧЕНКО В.В. Морфологія і ударна в'язкість епоксикарилат-уретанових композицій, модифікованих реакційноздатними гіперрозгалуженими поліестерами і поліестерами 47
- МОМОТ Л.М., ЖЕЛТОНОЖСЬКА Т.Б., ПЕРМЯКОВА Н.М., ФЕДОРЧУК С.В., СИРОМЯТНИКОВ В.Г. Інтермолекулярні полікомплекси поліакриламідів та полівінілового спирту з рихлою упаковкою сегментів 51
- ВІЛЕНСЬКИЙ В.О., ГОНЧАРЕНКО Л.А., ГЛІЄВА Г.Є. Вплив умов синтезу на структуру та фізико-хімічні властивості нанокомпозитів ацетобутират целюлози — металовмісний олігоуретан 57

Содержание

Неорганическая и физическая химия

ЯНЧЕВСКИЙ О.З., КРАМАРЕНКО А.В., БЕЛОУС А.Г. Получение наноразмерных порошков оксидов ниобия и тантала	3
МАЛЫЦЕВА Т.В., ЯЦЕНКО Т.В., ПАЛЬЧИК А.В., БЕЛЯКОВ В.Н. Влияние гидродиоксида марганца на адсорбционные свойства оксигидратов алюминия, циркония, титана и олова	8
ГАННОВА Ю.Н., ПАЛАДЕ Д.М. Комплексообразование в смешанолигандных системах кобальт (II)—фенантролин—дипептиды аланилового ряда	12
ШИСТКА Д.В., ОРАНСКАЯ Е.И., ШАПИРО И.Г., ГОРНИКОВ Ю.И., БРЕЙ В.В. Фазовый состав и каталитическая активность WO_3/ZrO_2 , допированного элементами II—VI групп	15
ЗАБУГА В.Я., ЦАПКОК Г.Г., ЯЦИМИРСКИЙ В.К., РОМАНОВСКАЯ А.В., ФЕДОРЧУК М.Ю. Каталитическая активность оксидов марганца в реакции окисления сажи	20

Аналитическая химия

ТРОХИМЕНКО О.М., ЗАЙЦЕВ В.Н., ПИСАРЕВА Н.Е. Влияние анионов сильных минеральных кислот на скорость протекания реакции Сендела—Кольтгофа	26
ШЕВЧУК И.А., СИМОНОВА Т.Н., ГОНТАРЬ Е.С. Извлечение и концентрирование разнозарядных комплексов некоторых платиновых металлов с органическими основаниями и водорастворимыми экстрагентами	29

Органическая химия

КУДИНОВА М.А., ИЛЬЧЕНКО А.Я., КРОПАЧЕВ А.В., ТОЛМАЧЕВ А.И. Синтез и спектральные свойства красителей, производных тиохромена	34
ИШКОВ Ю.В., ЖИЛИНА З.И., МАЗЕПА А.В., ВОДЗИНСКИЙ С.В., БАРДАЙ Л.П. Взаимодействие β -халконпорфиринов с фенилгидразином	38
ШПАНЬКО И.В., САДОВАЯ И.В. Кинетика и механизм реакции фенилоксирана с бензойными кислотами в присутствии галогенидов и бензоатов тетраэтиламмония	42

Химия высокомолекулярных соединений

ГРИЩУК О.И., ШЕВЧУК А.В., ШЕВЧЕНКО В.В. Морфология и ударная вязкость эпоксиакрилат-уретановых композиций, модифицированных реакционноспособными гиперразветвленными полиэфирами	47
МОМОТ Л.Н., ЖЕЛТОНОЖСКАЯ Т.Б., ПЕРМЯКОВА Н.М., ФЕДОРЧУК С.В., СЫРОМЯТНИКОВ В.Г. Интермолекулярные поликомплексы полиакриламида и поливинилового спирта с рыхлой упаковкой сегментов	51
ВИЛЕНСКИЙ В.А., ГОНЧАРЕНКО Л.А., ГЛИЕВАЯ Г.Е. Влияние условий синтеза на структуру и физико-химические свойства нанокомпозитов ацетобутират целлюлозы — металлсодержащий олигоуретан	57

Contents № 9

Inorganic and Physical Chemistry

YANCHEVSKY O.Z., KRAMARENKO O.V., BELOUS A.G. Preparing of nanopowders of niobium and tantalum oxides	3
MALTSEVA T.V., YATSENKO T.V., PALCHIK A.V., BELYAKOV V.N. Effect of addition of hydrated manganese dioxide on the adsorption properties of aluminium, zirconium, titanium and tin oxyhydrates	8
GANOVA Yu.N., PALADE D.M. Complex formation in mixed-ligand systems cobalt (II)—phenanthroline—alanyl series dipeptides	12
SHISTKA D.I., ORANSKAYA O.I., SHAPIRO I.G., GORNIKOV Yu.I., BREI V.V. Phase content and catalytic activity of WO_3/ZrO_2 , doped with elements of II–VI groups	15
ZABUGA V.Ya., TSAPIUK G.G., YATSIMIRSKY V.K., ROMANOVSKAYA A.V., FEDORCHUK M.Yu. Catalytic activity of manganese oxides in the reaction of soot oxidation	20

Analytical Chemistry

TROKHYMENKO O.M., ZAITSEV V.N., PISAREVA N.E. Effect of anions of strong mineral acids on the rate of reaction Cendall–Kolthoff	26
SHEVCHUK I.A., SIMONOVA T.N., GONTAR E.S. Extractation and concentration of different-charged complexes of some platinum metals with organic bases and water soluble extractants	29

Organic Chemistry

KUDINOVA M.A., IL'CHENKO A.Y., KROPACHEV A.V., TOLMACHEV A.I. Syntheses and spectral properties of the dyes — derivatives of the thiochromene	34
ISHKOV Yu.V., ZHILINA Z.I., MAZEPA A.V., VODZINSKII S.V., BARDAY L.P. The interaction of β -chalconporphyrins with phenylhydrazine	38
SHPANKO I.V., SADOVA I.V. Kinetics and mechanism of reaction between phenyloxirane and benzoic acids in the presence of tetraethylammonium halides and benzoates	42

Chemistry of High-Molecular Compounds

GRYSHCHUK O.I., SHEVCHUK A.V., SHEVCHENKO V.V. Morphology and toughness of epoxyacrylate-urethane compositions modified with reactive hyperbranched polyethers and polyesters	47
MOMOT L.N., ZHELTONOZHSKAYA T.B., PERMYAKOVA N.M., FEDORCHUK S.V., SYROMYATNIKOV V.G. Intermolecular polycomplexes of polyacrylamide and poly(vinyl alcohol) with friable packing of segment	51
VILENSKII V.A., GONCHARENKO L.A., GLIEVAYA G.Ye. Effect of synthesis conditions on the structure and physicochemical properties of nanocomposites cellulose acetobutyrate — metal-containing oligourethane	57

УДК 546/3-77/883'21.06 : 539.215.2

О.З. Янчевский, А.В. Крамаренко, А.Г. Белоус

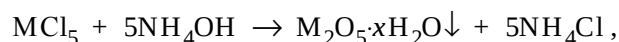
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Проведены исследования по синтезу из растворов оксидов ниобия и тантала. Определены условия, позволяющие получать мягкие, легко фильтруемые осадки гидратированных оксидов; установлены температуры кристаллизации соответствующих оксидов. Полученные Nb_2O_5 и Ta_2O_5 кристаллизуются в низкотемпературных δ -формах гексагональной сингонии и состоят из наноразмерных частиц соответственно 20—30 и 10—20 нм.

Оксиды ниобия и тантала широко используют для создания функциональной керамики с ценными сегнето-, пьезо-, пироэлектрическими, оптическими, СВЧ-резонансными характеристиками [1—5]. Свойства оксидной керамики во многом определяются степенью агрегации, формой и чистотой частиц исходного порошка: снижение размера частиц приводит к заметной интенсификации всех диффузионных процессов и равносильно повышению давления, действующего на спекаемый образец [6]. Поскольку предел механического измельчения составляет около 1 мкм [7], условием создания высокоплотной бездефектной керамики является использование в качестве исходных мелкодисперсных частиц. Одним из наиболее распространенных методов синтеза мелкодисперсных частиц является осаждение из растворов. Природа порошков, полученных из растворов, в значительной степени определяется химической и термической предысторией осадков и гелей [8, 9]. Недостатком получения гидратированных оксидов ниобия и тантала путем осаждения является гелеобразная форма осадков, которые плохо фильтруются и отмываются от примесных ионов [10]. В то же время указанные в литературе низкие значения их pH осаждения — 1.5 для $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ и 2.5 для $Nb_2O_5 \cdot mH_2O$ [11] позволяют избавиться от большинства посторонних ионов, осаждающихся при более высоких значениях pH. На качество конечного продукта, количество сорбированных примесей и эффективность их удаления существенно влияет размер частиц [12]. Поэтому целью данной работы было установление оптимальных условий осаждения и термообработки гидратированных оксидов ниобия и тантала, позволяющих получить чистые вы-

сокодисперсные порошки, и исследование их морфологических и структурных особенностей.

Гидратированные оксиды ниобия и тантала осаждали из сольватированных в изопропанол (х.ч.) пентахлоридов $NbCl_5$, $TaCl_5$ (ос.ч.) водным раствором аммиака (х.ч.). При фиксированном pH образование гидратированных оксидов можно представить уравнением:



где М — Nb, Ta.

В реактор при постоянном перемешивании с заданной скоростью подавали спиртовый раствор пентахлорида ниобия (тантала) и водный раствор аммиака. Контроль за величиной pH среды и расходом осадителя (NH_4OH) осуществлялся ионометром универсальным ЭВ-74 с блоком автоматического титрования БАТ-15. Для предупреждения разогрева и поддержания постоянной температуры реакционной смеси реактор охлаждали на водяной бане.

Осаждение $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ проводили при pH 1.2, 1.5, 1.8, 2.1, 2.4, 2.7, 3.0, 3.5, 4.0. Для осаждения $Nb_2O_5 \cdot mH_2O$ были выбраны значения pH 2.2, 2.5, 2.8, 3.1, 3.5, 4.0, 4.5. Свежеосажденные осадки переносили на стеклянный пористый фильтр и определяли коэффициент фильтрации (K_F) по формуле Дарси [13]:

$$K_F = (Q \cdot L) / (S \cdot H \cdot T),$$

где Q — объем фильтрата ($см^3$), прошедшего через слой осадка L (см) с площадью поверхности S ($см^2$) при разрежении H (см водяного столба) за время T (с).

Для повышения достоверности данных коэффициент фильтрации каждой партии осадка рас-

считывали как среднее арифметическое трех измерений. При отмывке осадка от примесных ионов на начальной стадии использовали дистиллированную воду из расчета 20 мл/г осадка, затем осадок дважды репульпировали с промежуточной отмывкой тем же расходом воды. После второй репульпации окончательно промывали гидратированные оксиды ниобия и тантала бидистиллированной водой из расчета 20 мл/г осадка. Для дальнейших исследований образцы осадков высушивали на воздухе при 340—350 К.

Термический анализ продуктов осаждения проводили на установке Q-1000 ОД-102 при скорости нагрева 5 К/мин. В качестве эталона использовали оксид алюминия. ИК-спектры поглощения в области 400—4000 см⁻¹ образцов, запрессованных в таблетки с бромидом калия, записывали на спектрометре SPECOR-1 М30 I.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М (CoK α -излучение; $\lambda = 0.178897$ нм). При расшифровке фазового состава использовали базу данных Международного комитета порошковых дифракционных стандартов (JCPDS). Размер частиц порошков исследовали на сканирующем электронном микроскопе JCSA Superprobe 733 (JEOL, Япония).

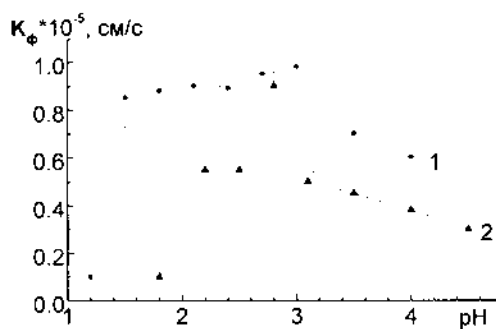


Рис. 1. Зависимости коэффициентов фильтруемости свежесозаженных осадков Nb₂O₅·mH₂O (1) и Ta₂O₅·nH₂O (2) от pH осаждения.

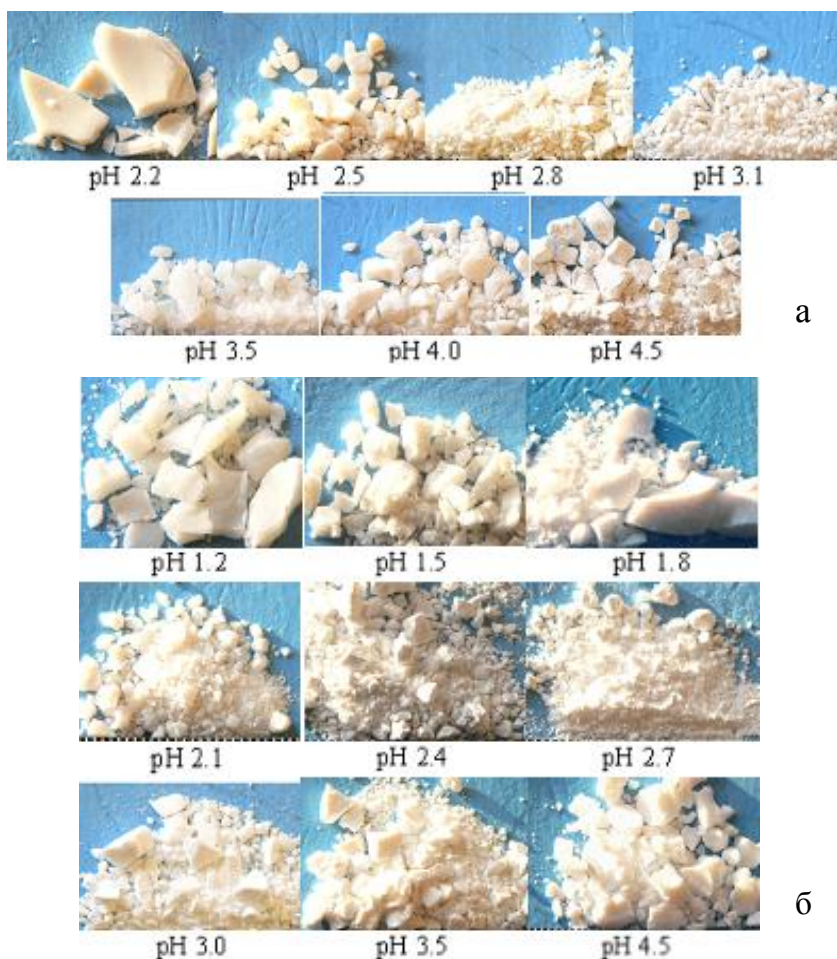


Рис. 2. Фотографии высушенных на воздухе ($T=340\text{—}350$ К) осадков гидратированных оксидов ниобия (а) и тантала (б) (масштаб 2:1).

Как видно из рис. 1, характер зависимостей $K_{\phi}(\text{pH}_{\text{осажд}})$ свежесозаженных осадков гидратированных оксидов ниобия и тантала существенно отличается. Для Nb₂O₅·mH₂O высокие значения фильтрации осадка отмечаются в узком диапазоне pH с максимумом при 2.8 ($K_{\phi}=0.9 \cdot 10^{-5}$ см/с). В то же время для Ta₂O₅·nH₂O высокие коэффициенты фильтрации осадка ($0.9\text{—}1.0 \cdot 10^{-5}$ см/с) сохраняются в широком диапазоне pH (1.5—3.0). На величину фильтрации оказывает влияние ряд факторов — размер агрегатов и составляющих его частиц, прочность агрегатов, степень обводненности осадка [14]. Нами было проведено визуальное сравнение воздушно-сухих осадков гидратированных оксидов ниобия и тантала, полученных при различных pH осаждения (рис. 2). При высоких и при низких значениях pH осаждения высушенные осадки представляют прочные стеклообразные агрегаты с желто-

ватым оттенком. Наиболее рассыпчатые и относительно мало обводненные осадки $Nb_2O_5 \cdot mH_2O$ образуются при pH осаждения 2.8, а осадки $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ — при значениях pH 2.7. Таким образом, несмотря на значительно более низкие значения pH начала осаждения гидратированного оксида тантала по сравнению с гидратированным оксидом ниобия оптимальные значения pH их осаждения практически одинаковы. Поэтому для дальнейшего исследования осадки высокодисперсных оксидов ниобия и тантала были получены при $pH \sim 2.7\text{—}2.8$.

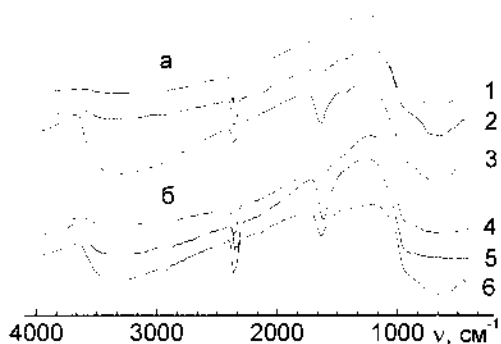


Рис. 3. Спектры ИК-поглощения осадков гидратированных оксидов ниобия (а) и тантала (б) после различных режимов термообработки: 1 – 770; 2 – 640; 3 – 350; 4 – 640; 5 – 420; 6 – 390 К.

Все синтезированные гидратированные оксиды ниобия и тантала в воздушно-сухом состоянии рентгеноаморфны. ИК-спектры рентгеноаморфных порошков оксидов ниобия и тантала при различных температурах приведены на рис. 3. Широкая асимметричная полоса поглощения при $3450\text{—}3150\text{ см}^{-1}$ и узкая полоса при $1620\text{—}1640\text{ см}^{-1}$ указывают на присутствие в осадках кристаллизационной воды [14]. С повышением температуры содержание воды в образцах снижается и практически исчезает при 670 К для $Nb_2O_5 \cdot mH_2O$ и при 770 К для $Ta(OH)_5$. Полоса в области $1140\text{—}1100\text{ см}^{-1}$ относится к связи металл—кислород [15]. Полоса поглощения при $950\text{—}930\text{ см}^{-1}$, которую можно отнести к двойной связи металл—кислород [15], намного сильнее выражена в гидратированном оксиде ниобия. Этот факт можно объяснить более высоким содержанием ОН-групп в гидроксосоединениях тантала и меньшей склонностью гидроксосоединений тантала к процессам оксольции [10]. Полоса поглощения в области $600\text{—}700\text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям цепей $Nb\text{—}O\text{—}Nb$ и $Ta\text{—}O\text{—}Ta$ [17].

Исследованию термического поведения гидратированных оксидов $M_2O_5 \cdot xH_2O$ посвящено

большое число работ [17—23]. Непостоянство количества воды и состава гидратированных оксидов ниобия и тантала обуславливает различие их термических превращений. Гидратированный оксид тантала обезвоживается и кристаллизуется при значительно более высоких температурах, чем гидратированный оксид ниобия. Кроме того, температуры, отвечающие экзоэффектам кристаллизации каждого из оксидов, в зависимости от метода получения несколько отличаются: от 810 [19] до 900 К [20] для Nb_2O_5 и от 980 [21, 22] до 1000 К [23] — для Ta_2O_5 . Синтезированные осадки $M_2O_5 \cdot xH_2O$ характеризуются наличием эндоэффекта при $380\text{—}400\text{ К}$, совпадающим со значительной потерей массы — удалением физически связанной воды (рис. 4). Температуры полного обезвоживания $Nb_2O_5 \cdot mH_2O$ составляют 710, а $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ — 870 К, что согласуется с данными работ [20, 21]. Ряд слабых экзоэффектов в диапазоне $700\text{—}880\text{ К}$ на кривой ДТА гидратированного оксида тантала может быть обусловлен образованием нескольких аморфных фаз Ta_2O_5 [21]. Кристаллизации оксидов ниобия и тантала отвечают экзоэффекты соответственно при 830 и 960 К.

Согласно данным рентгенофазового анализа, полученные осадки гидратированных оксидов

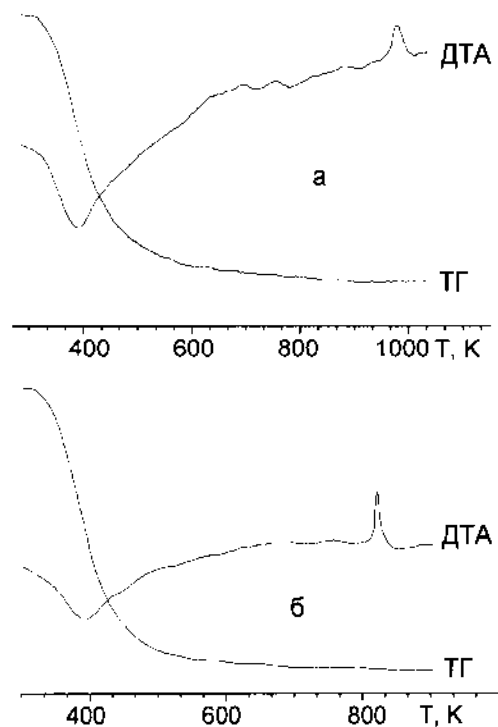


Рис. 4. Кривые ДТА высушенных на воздухе осадков гидратированных оксидов ниобия (а) и тантала (б).

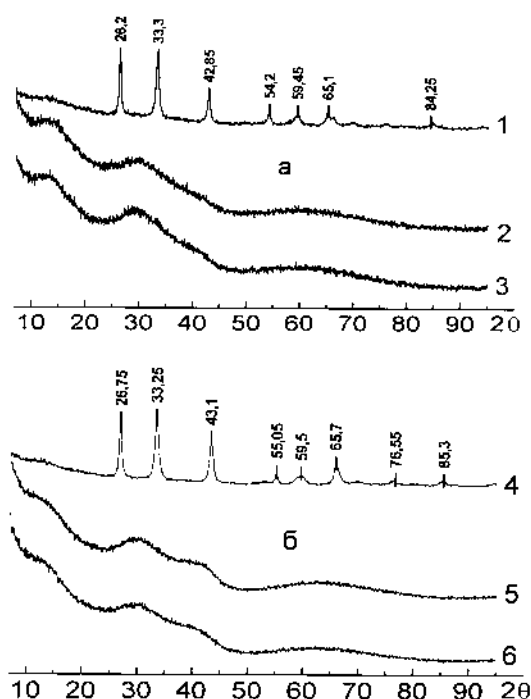


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы гидратированных оксидов ниобия (а) и тантала (б) после термообработки: 1 — 830; 2 — 770; 3 — 530; 4 — 960; 5 — 920; 6 — 670 К.

тантала и ниобия остаются рентгеноаморфными в широком температурном интервале (рис. 5). Кристаллический оксид ниобия образуется при температурах выше 800 К, а оксид тантала кристаллизуется выше 950 К. Эти данные на 30–50 К ниже температур кристаллизации оксидов ниобия и тантала, полученных путем топохимических реакций [22]. Синтезированные из растворов оксиды ниобия и тантала являются δ -формами и кристаллизуются в гексагональной сингонии с параметрами: $a=0.3607$ нм, $c=0.3935$ нм для ниобия и $a=0.3624$ нм, $c=0.3880$ нм для тантала [24].

Для уменьшения концентрации ионов хлора в осадке гидратированных оксидов ниобия и тантала была ограничена скорость осаждения и проводилась тщательная промывка осадка моно- и бидистиллированной водой.

При синтезе M_2O_5 из растворов со значительными отклонениями от оптимальных параметров (большая скорость осаждения, высокие значения pH и температур термообработки) образуются прочные агрегаты, которые требуют значительного механического размола. Размер частиц Nb_2O_5 в этом случае может достигать 5600, а Ta_2O_5 — 510 нм [25]. Полученные нами аморф-

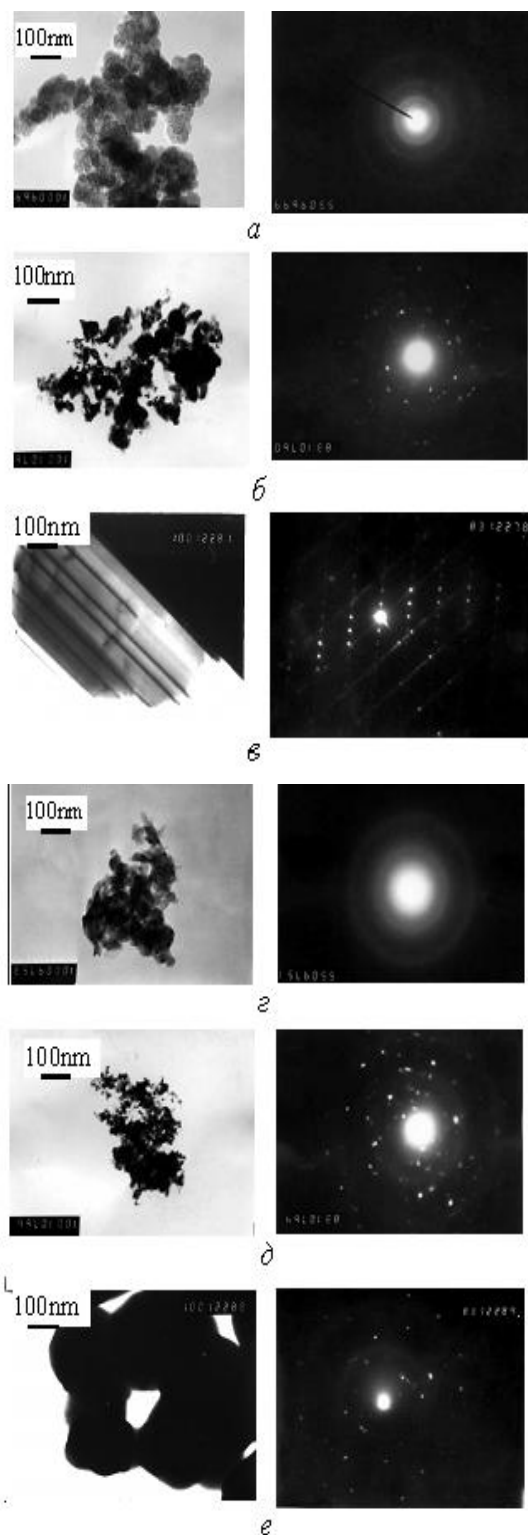


Рис. 6. Электронные микрофотографии и электронограммы полученных из растворов аморфных (а, с), кристаллических (б, d) и выпускаемых промышленными (е, е) оксидов ниобия (а–в) и тантала (б–е).

ные частицы гидратированных оксидов $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представляют собой агломераты, размеры которых составляют около 300—500 и 200—300 нм соответственно, состоящие из мельчайших частиц не более 5—10 нм (рис. 6, а, з). Различие между кристаллическим и рентгеноаморфным состоянием часто обусловлено не структурой, а лишь степенью дисперсности частиц [13]. Это подтверждается данными электронографии высушенных на воздухе образцов осадков $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: дифракционная картина из нескольких размытых колец свидетельствует о наличии дальнего порядка. Таким образом, структура воздушно-сухих гидратированных оксидов $\text{M}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ подобна кристаллической структуре низкотемпературных модификаций оксидов. При переходе "аморфных" гидратированных оксидов в кристаллическое состояние агломераты распадаются на наночастицы с размерами 20—40 (Nb_2O_5) и 10—20 нм (Ta_2O_5), тогда как промышленные реактивы оксидов ниобия и тантала (ос.ч.) имеют размеры 200—400 и 200—300 нм соответственно (рис. 6, б, в, д, е).

РЕЗЮМЕ. Проведено дослідження з синтезу і розчинів оксидів ніобію і танталу. Визначено умови, що дозволяють отримувати м'які осадки гідратованих оксидів, що легко фільтруються; встановлено температури кристалізації відповідних оксидів. Одержані Nb_2O_5 і Ta_2O_5 кристалізуються у низькотемпературних δ-формах гексагональної сингонії й складаються з нанорозмірних часток відповідно 20—30 і 10—20 нм.

SUMMARY. The effect of precipitate conditions on the properties of niobium and tantalum oxides was investigated, also were determined the conditions of preparing soft and easily filtrated precipitates and temperatures of its crystallizing. Prepared oxides of niobium and tantalum crystallized in lowtemperature δ-forms, and consists of particles with sizes 20—30 nm accordingly.

1. Лайнс М., Глас А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. -М.: Мир, 1981.
2. Hann L., Nomyra S. // Jpn. J. Appl. Phys. -1976.

- 15, № 6. -Р. 1059—1063.
3. Wainer E., Wentworth C. // J. Amer. Cer. Soc. -1952. -35, № 2. -Р. 207—214.
4. Galasso F.S., Layden G.K., Flinchbaugh D.E. // J. Chem. Phys. -1966. -44, № 7. -Р. 2703—2707.
5. Lee H.J., Kim I-T., Hong K.S. // Jpn. J. Appl. Phys. -1997. -36. -Р. 1318.
6. Лукин Е.С. // Тр. МХТИ. -1982. -В. 123. -С. 5—16.
7. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков / Пер. с япон. -М.: Энергия, 1976.
8. Беляков А.В., Лукин Е.С. // Тр. МХТИ. -1987. -В. 146. -С. 5—17.
9. Мальков М.А., Андрианов Н.Т., Тихонов А.П. // Там же. -1985. -В.137. -С. 103—111.
10. Файрбротер Ф. Химия ниобия и тантала. -М.: Химия, 1972.
11. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1971.
12. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. -Л.: Химия, 1974.
13. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. -Л.: Химия, 1980.
14. Nakamoto K. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. -New York, 1963.
15. Hughes M.A. // J. Less-Common Metals. -1964. -№ 6. -Р. 232—238.
16. Sathyanarayana D.N., Patel C.C. // J. Anorg. Allg. Chem. -1967. -Р. 103—108.
17. Рожненко С.П., Квашиненко А.П., Сединкин В.А. // Укр. хим. журн. -1975. -46, № 2. -С. 208, 209.
18. Лапицкий А.В., Симанов Ю.П., Ярембаш Е.И. // Журн. физ. химии. -1952. -26, № 1. -С. 56—59.
19. Holtzberg F., Reisman A., Berry M., Berkenblet M. // J. Amer. Chem. Soc. -1957. -79. -Р. 2039—2043.
20. Морозов И.С. // Журн. неорган. химии. -1956. -1, № 4. -С. 791—798.
21. Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Дробот Д.В., Коровин С.С. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. -2000. -№ 3. -С. 28—31.
22. Сахаров В.А., Иванова Н.Е., Коровин С.С., Захаров М.А. // Журн. неорган. химии. -1974. -19, № 3. -С. 579—584.
23. Титова В.А., Козель В.Е., Слатинская И.Г. и др. // Там же. -1976. -21, № 2. -С. 308—313.
24. Powder diffraction file-2 (PDF-2) International Center of Diffraction Data. Cards № 28-0317, 19-1299.
25. Агулянская Л.А., Балабанов Ю.И., Агулянский А.И. // Журн. прикл. химии. -1989. -№ 9. -С. 2043—2046.

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

Поступила 25.03.2005

Т.В. Мальцева, Т.В. Яценко, А.В. Пальчик, В.Н. Беляков

**ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИОКСИДА МАРГАНЦА НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ОКСИГИДРАТОВ АЛЮМИНИЯ, ЦИРКОНИЯ, ТИТАНА И ОЛОВА**

Изучена адсорбция ионов K^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} оксигидратами алюминия, циркония, олова и титана, а также композиционными оксигидратами, содержащими в качестве второго компонента гидродиоксид марганца (ГДМ). Обнаружено, что селективность адсорбции двухзарядных катионов как для индивидуальных, так и для композиционных оксигидратов возрастает в ряду $Al_2O_3 < ZrO_2 < SnO_2 < TiO_2$. Найдено, что введение ГДМ в структуру оксигидратов алюминия и циркония приводит к повышению величины и селективности адсорбции ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} .

Оксигидратные ионообменные материалы, включающие гидратированные оксиды $MO_2 \cdot nH_2O$, гидроксиды $M(OH)_2 \cdot mH_2O$ и оксигидроксиды общей формулы $M(OH)_x O_{y-x} \cdot pH_2O$ (где M — Ti, Mn, Zr, Sn) характеризуются достаточно высокими показателями химической и термической стабильности, способностью к одновременному поглощению катионов и анионов из водных растворов при высокой селективности к гидратообразующим катионам [1]. Интерес к этим материалам связан с возможностью решения важных практических задач, таких, как разделение ионных компонентов водных растворов, в частности, изотопов (например, лития), выделение радиоактивных компонентов из охлаждающей воды реакторов и природной воды, целевое извлечение ионов металлов — меди, кобальта, никеля, цинка, свинца — из разбавленных промышленных стоков, промывных вод и т.п. [2–4]. Композиционные материалы, объединяющие различные по кислотно-основным свойствам оксидные матрицы, представляют еще больший интерес. Так, было показано [5], что объединение в одном материале гидродиоксида марганца (ГДМ), обладающего высокой протонодонорной способностью поверхностных групп, с гидроксидами алюминия и циркония позволяет повысить долю катионного обмена в общей величине емкости при сорбции ионов Cu^{2+} из разбавленных водных растворов. Таким образом, эти материалы представляются перспективными в качестве селективной концентрирующей транспортной среды при проведении электродеионизации разбавленных растворов, содержащих ценные либо токсичные гидратообразующие катионы.

Цель настоящей работы заключалась в разработке методов синтеза и исследовании адсорбционных свойств как отдельных ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$, $ZrO_2 \cdot nH_2O$, $SnO_2 \cdot nH_2O$, $TiO_2 \cdot nH_2O$), так и компо-

зиционных (включающих ГДМ) оксигидратов.

Оксигидратные аморфные материалы получали осаждением гидроксидов из растворов соответствующих солей через стадию гелеобразования с последующей обработкой. Основные сведения об использованных методах синтеза представлены в табл. 1. Сорбцию ионов K^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} изучали методом отдельных навесок. Для этого навеску сорбента (0.2 г) заливали 20 мл раствора соответствующей соли (KNO_3 , $CuCl_2$, $Pb(NO_3)_2$) и для достижения сорбционного равновесия перемешивали в течение 6 ч. Величину статической обменной емкости определяли по разнице концентраций ионов в исходных растворах (0.0025–0.2 М) до и после установления сорбционного равновесия. При обработке полученных данных использовали формулу:

$$COE = (C_{исх} - C_{равн}) \cdot V/G,$$

где COE — статическая емкость оксигидрата, мг-экв·г⁻¹; $C_{исх}$ — исходная концентрация раствора, г-экв·дм⁻³; $C_{равн}$ — равновесная концентрация раствора, г-экв·дм⁻³; V — объем раствора, дм³; G — навеска оксигидрата, г.

Концентрацию ионов Cu^{2+} в растворах определяли спектрофотометрическим методом на длине волны 812 нм, ионов Pb^{2+} — атомно-адсорбционным методом, ионов K^+ — пламенной фотометрией. Значения максимальной катионообменной емкости каждого оксигидрата $COE_{макс}$ и показателя распределения ионов b рассчитывали с использованием уравнения Ленгмюра. Величины удельной поверхности определяли из данных потенциометрического титрования оксигидратов в соответствии с методикой Парсонса–Зобеля [6].

Сорбционные свойства протонодонорного компонента, использованного в данной работе для синтеза композиционных оксигидратов — гидродиоксида марганца — по отношению к не-

Т а б л и ц а 1

Основные сведения о методах синтеза оксигидратных сорбентов

Оксигидрат	Исходный раствор	Осадитель	Гелеобразующие добавки	Условия сушки
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	AlCl_3 (1 М/л)	Уротропин (2 М/л) + + мочевины (6 М/л)	—	Азеотропная сушка (бензол)
$\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	SnCl_4 (1 М/л)	Уротропин (2 М/л)	—	Сушка на воздухе
$\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	TiCl_4 (1 М/л)	Водный аммиак (10 %)	Лимонная кислота	"
$\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (1 М/л)	"	"	"
$\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	KMnO_4 (5 %)	Этиловый спирт	—	"
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	AlCl_3 (1 М/л) + HCl (1 М/л)	KMnO_4	Водный аммиак (25 %)	"
$\text{SnO}_2 \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	SnCl_4 (1 М/л)	"	—	Азеотропная сушка (бензол)
$\text{TiO}_2 \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	TiCl_4 (1 М/л)	"	—	"
$\text{ZnO}_2 \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	ZrOCl_2 (1 М/л) + HCl (2 М/л)	"	Лимонная кислота	"

которым катионам представлены на рис. 1, а. Необходимо отметить, что значения статической обменной емкости достаточно высоки, однако селективность адсорбции двухзарядных катионов ниже, чем у некоторых других индивидуальных оксигидратов, таких как $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, б), что следует из угла наклона изотерм при малых концентрациях, а также из сравнения с изотермой адсорбции ионов K^+ .

Следует отметить, что сорбционные свойства всех изучаемых материалов по отношению к ионам K^+ достаточно близки. Однако характер зависимостей в области разбавленных растворов несколько изменяется для композиционных оксигидратов — они приобретают более вогнутый характер, что, возможно, определяется специфиче-

ским взаимодействием адсорбента и адсорбата. Это не характерно для взаимодействия оксидов с однозарядными катионами, но может наблюдаться в разбавленных растворах в случае присутствия заметного количества микропор [7]. Данные по количеству обменных групп, приходящихся на единицу поверхности индивидуальных и композиционных оксигидратов, представленные в табл. 2, показывают, что введение ГДМ в структуру изучаемых оксигидратов в большинстве случаев приводит к снижению концентрации обменных групп при повышении величин удельной поверхности в 2–3 раза, что может указывать на частичную нейтрализацию протонодонорных и протоноакцепторных групп при образовании композиционных материалов.

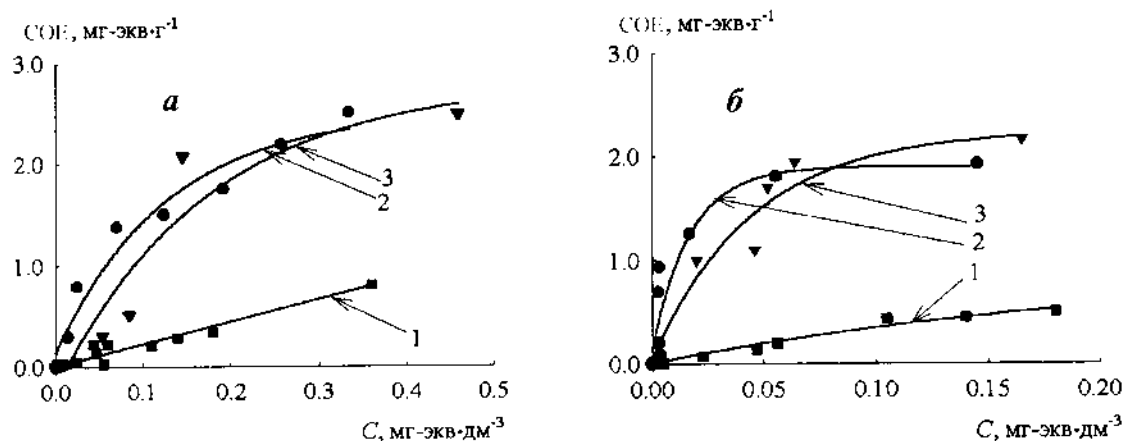


Рис. 1. Изотермы адсорбции ионов K^+ (1), Cu^{2+} (2), Pb^{2+} (3) индивидуальными оксигидратами $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б).

Т а б л и ц а 2

Адсорбция ионов Pb^{2+} и Cu^{2+} индивидуальными и композиционными оксигидратными сорбентами

Оксигидрат	ТНЗ (KNO_3)	COE _{макс} ¹ мг-экв·г ⁻¹ / мг-экв·м ⁻²	$K_{эф}$		$\frac{n(H_2O^+)}{n(Cu^{2+})}$	b (Cu^{2+})	z/R^*
			Pb^{2+}/K^+	Cu^{2+}/K^+			
$ZrO_2 \cdot nH_2O$	5.7	0.75 / 0.016	3.2	1.6	-0.2	5.3	48.8
$AlO_3 \cdot nH_2O$	6.5	1.48 / 0.015	5.6	4.9	-0.2	8.9	52.6
$SnO_2 \cdot nH_2O$	3.7	1.04 / 0.011	21.0	9.0	0.2	19.2	59.7
$TiO_2 \cdot nH_2O$	5.8	2.11 / 0.012	13.2	15.6	0.0	29.6	62.5
$MnO_2 \cdot nH_2O$	2.7	2.25 / 0.014	7.0	7.0	1.3	6.5	76.9
$ZrO_2 \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$	5.4	0.80 / 0.003	14.5	4.9	0.0	12.4	62.9
$AlO_3 \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$	5.9	2.26 / 0.015	6.6	5.3	-0.1	10.9	64.8
$SnO_2 \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$	4.3	1.05 / 0.005	46.0	12.0	0.5	24.0	68.3
$TiO_2 \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$	4.9	1.07 / 0.005	27.7	14.9	0.7	32.8	69.7

* Отношение заряда к радиусу катиона оксигидрата (для композиционных оксигидратов рассчитывали среднее отношение, так как компоненты при синтезе вводили в мольном соотношении 1:1).

В табл. 2 представлены данные по адсорбционным свойствам индивидуальных и двойных оксигидратов, в частности, значения точек нулевого заряда (ТНЗ), максимальной емкости по двухзарядным катионам (COE_{макс}), эффективных коэффициентов селективности $K_{эф}$, а также стехиометрия ионообменной реакции и коэффициенты распределения ионов (b) в соответствии с уравнением Ленгмюра. Как следует из представленных результатов, введение ГДМ в структуру изучаемых оксигидратов приводит к некоторому усреднению свойств компонентов, в частности, значений коэффициентов селективности и стехиометрии обмена. В то же время необходимо отметить очень большие различия в селективности адсорб-

ции катионов Cu^{2+} и Pb^{2+} композиционными оксигидратами (рис. 2 и табл. 2) по сравнению с индивидуальными сорбентами, которые можно объяснить особенностями пористой структуры композиционных оксигидратов.

Сравнение сорбционных свойств индивидуальных и двойных оксигидратов по отношению к катионам Cu^{2+} (рис. 3) показывает, что введение ГДМ в структуру других оксигидратов в некоторых случаях приводит к снижению ($TiO_2 \cdot nH_2O$), в других ($ZrO_2 \cdot nH_2O$, $Al_2O_3 \cdot nH_2O$) — к повышению сорбционной способности. Из полученных данных следует, что введение ГДМ в структуру оксигидратов повышает катионообменную способность у "щелочных" и понижает —

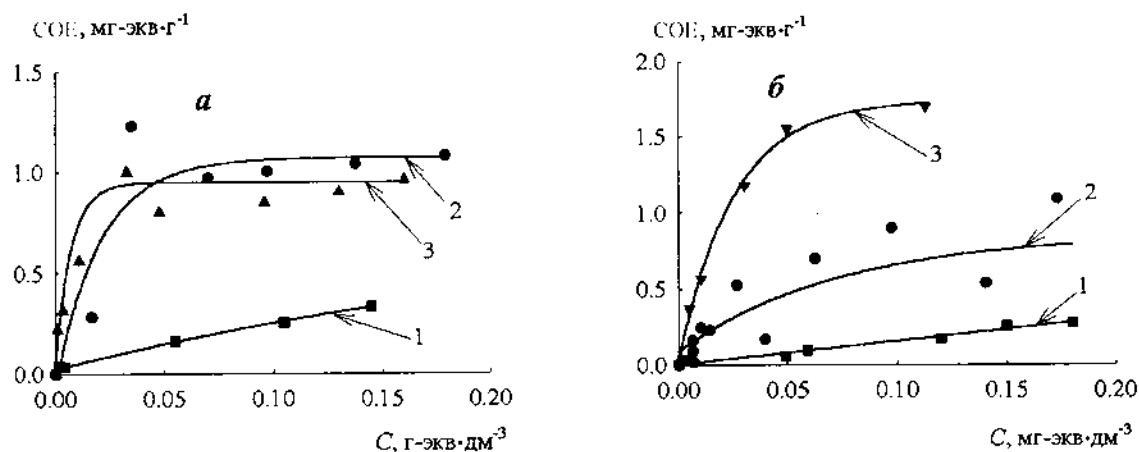


Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов K^+ (1), Cu^{2+} (2), Pb^{2+} (3) композиционными оксигидратами $TiO_2 \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$ (а) и $SnO_2 \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$ (б).

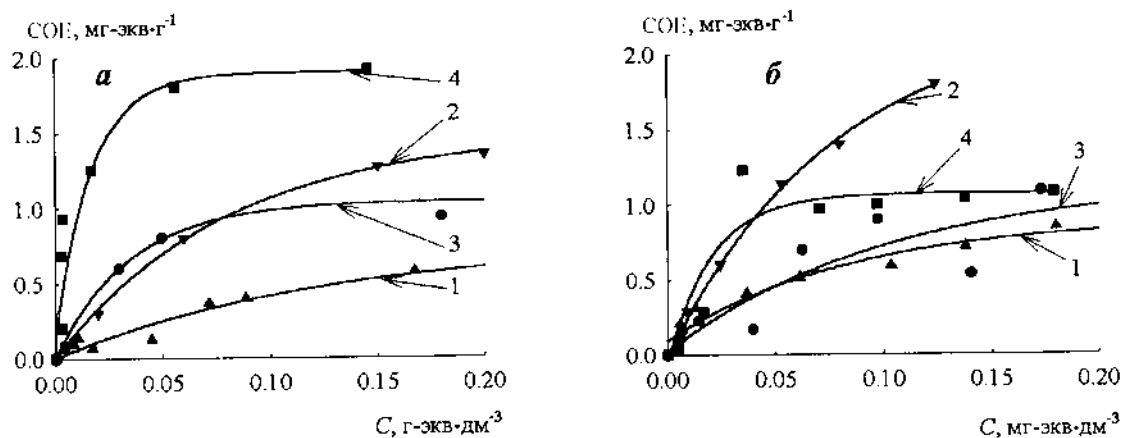


Рис. 3. Изотермы адсорбции ионов Cu^{2+} индивидуальными (а) и композиционными (б) оксигидратными сорбентами на основе: 1 — ZrO_2 ; 2 — Al_2O_3 ; 3 — SnO_2 ; 4 — TiO_2 .

у "кислотных" оксидов. Полученные зависимости показывают повышение селективности в ряду $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{ZrO}_2 < \text{SnO}_2 < \text{TiO}_2$, а также снижение селективности сорбции двухзарядных катионов у композиционных оксигидратов на основе оксидов олова и титана. Следует отметить, что селективность адсорбции двухзарядных катионов возрастает при переходе от "щелочных" оксигидратов к "кислым" в соответствии с возрастанием ионного потенциала. Логично предположить, что это связано с соответствующим изменением значений pK поверхностного комплексобразования для различных оксидов.

Например, как следует из данных работ [8—11], для различных оксидных материалов значения pK депротонизации поверхностных групп находятся в обратной зависимости от ионного потенциала.

В заключение отметим, что значения точек нулевого заряда всех композиционных материалов смещены в область более низких значений pH , что указывает на повышение доли катионного обмена по сравнению с индивидуальными оксидами. Это же следует из данных по стехиометрии ионообменной реакции при адсорбции двухзарядных ионов. При практическом применении таких материалов, например в процессах электродеионизации разбавленных растворов, это означает повышение числа переноса и, соответственно, выхода по току извлекаемого катиона.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что введение гидроксида марганца в структуру оксигидратов циркония, алюминия, олова и титана приводит к повышению адсорбционной емкости и селективности адсорбции гидратообразующих многозарядных катионов "ще-

лочными" оксигидратами. Кроме этого, стехиометрия обмена указывает на смещение сорбционной способности в сторону преобладания катионного обмена для всех изученных композиционных оксигидратов.

РЕЗЮМЕ. Вивчено адсорбцію йонів K^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} оксигідратами алюмінію, титану, цирконію та олова, а також композиційними оксигідратами, що містять в якості другого компоненту гідрооксид марганцю (ГДМ). Виявлено, що селективність сорбції двохзарядних катіонів зростає в ряді Al—Zr—Sn—Ti як для індивідуальних, так і для композиційних оксигідратів. Введення ГДМ в структуру оксигідратів алюмінію та цирконію приводить до підвищення ємності та селективності адсорбції йонів Cu^{2+} та Pb^{2+} .

SUMMARY. The adsorption of K^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} ions on the of aluminum, titanium, zirconium and tin (hydr)oxides was studied as well as on the composite (hydr)oxides, containing manganese (hydr)oxide (MHO) as the second component. It has been shown that selectivity of adsorption increases in row Al—Zr—Sn—Ti both for individual and composite (hydr)oxides. The addition of MHO in the structure of aluminum and zirconium (hydr)oxides results in increasing of the adsorption capacity and selectivity towards Cu^{2+} and Pb^{2+} ions.

1. Dzombak D.A., Morel M.M. // Environmental Progress. -1987. -6, № 2. -P. 133—137.
2. Clearfield A., Borton A.I., Borton L. et al. // Proc. of Int. Conf. on Ion Exch. ICIE'95. -Takamatsu (Japan). -1995. -P. 343—348.
3. House W.A. // J. Colloid Interface Sci. -1994. -№ 163. -P. 379—390.
4. Rodda D.P., Wells J.D., Johnson B.B. // Ibid. -1996. -184, № 2. -P. 564—569.
5. Мальцева Т.В., Яценко Т.В., Беляков В.Н. // Укр.

- хим. журн. -2004. -70, № 9. -С. 26—28.
6. Adrizzone S., Spinolo G., Trasatti S. // *Electrochim. Acta*. -1995. -40, № 16. -P. 2683—2686.
 7. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность и пористость. -М.: Мир, 1984.
 8. Foissy A., M'Pandou A., Lamarche J.M., Jaffrezic-Renault N. // *J. Colloids. Surfaces*. -1982.

-№ 5. -P. 363.

9. Ziang Z.Z., Sparks D.L., Scrivner N. // *J. Colloid Interface Sci*. -1994. № 162. -P. 244.
10. Regazzoni A.E., Blesa M.A., Maroto A.J.G. // *Ibid*. -1983. № 91. -P. 560.
11. Houchin M.R., Warren L.J. // *Ibid*. -1984. -№ 100. -P. 278.

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

Поступила 24.10.2005

УДК 546.732+541.49*122

Ю.Н. Ганнова, Д.М. Паладе

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СМЕШАНОЛИГАНДНЫХ СИСТЕМАХ КОБАЛЬТ (II) — ФЕНАНТРОЛИН — ДИПЕПТИДЫ АЛАНИЛОВОГО РЯДА

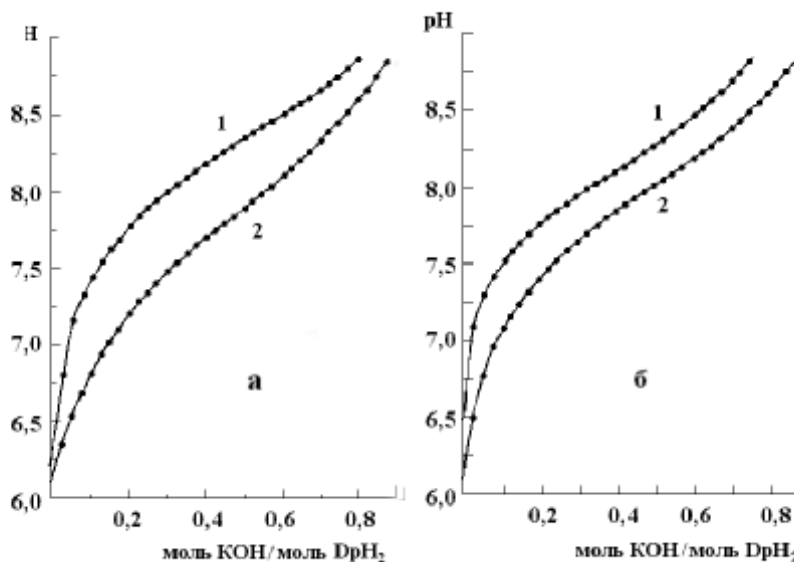
pH-Метрически изучен процесс комплексообразования в смешанолигандных системах кобальт (II)—фенантролин—дипептид в инертной атмосфере при 25 °С и ионной силе 0.1 (KNO₃). Предложена схема равновесий, включающая как образование смешанолигандных, так и однородных комплексов, составлена математическая модель процесса и рассчитаны индивидуальные константы равновесия.

Ранее [1] были изучены процессы комплексообразования в инертной атмосфере в смешанолигандных системах кобальт (II)—фенантролин—дипептиды (глицилаланин, глициллейцин). Данная работа посвящена изучению процессов комплексообразования в смешанолигандных системах кобальт (II)—фенантролин—дипептид аланилового ряда (аланилаланин — Alaala, аланилвалин — Alaval, аланилнорвалин — Ala n-val, аланиллейцин — Alaleu, аланилнорлейцин — Ala n-leu).

В работе были использованы: гексагидрат нитрата кобальта квалификации х.ч., фенантролин фирмы Chemapol квалификации ч.д.а., дипептиды фирмы Reanal, 0.1 н. раствор гидроксида калия, свободный от карбонатов. Комплексообразование изучалось pH-метрически на милливольтметре pH-121 при температуре 25 ± 0.1 °С и ионной силе 0.1 (KNO₃), при различных концентрациях соли кобальта и мольном отношении Co : Phen : DpH₂ = 1:1:1. Расчет значений констант равновесия проводили на ПЭВМ типа IBM PC AT по методу Нелдера и Мида [2] по про-

грамме, описанной в работе [3]. Доверительные интервалы значений констант определяли согласно [4].

На рисунке приведены кривые титрования чистых дипептидов (аланилаланила и аланилнор-

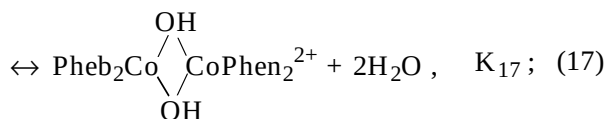
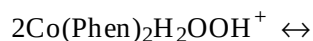
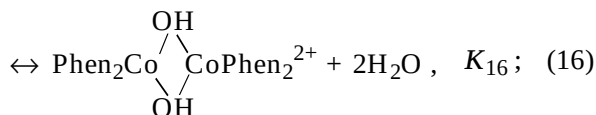
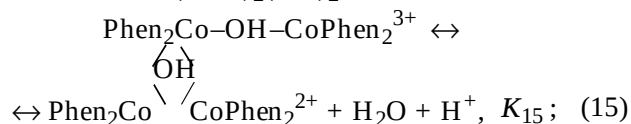
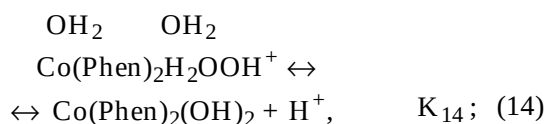
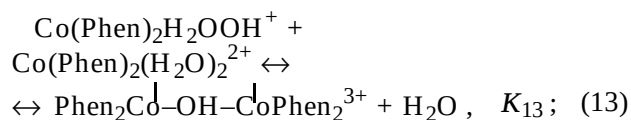
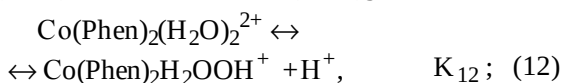
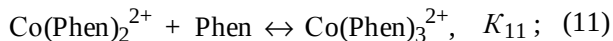
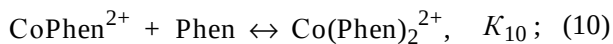
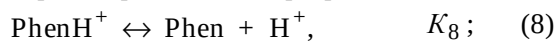
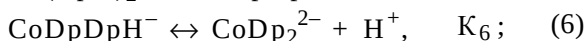
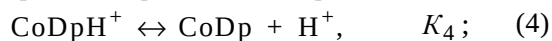
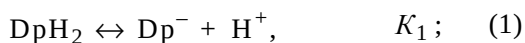


Кривые титрования раствора дипептидов (1) и смеси монофенантролинового комплекса кобальта (II) и дипептида в атмосфере аргона (2). Точки — экспериментальные данные, линии — расчетные кривые: а — Ala n-val, б — Alaala.

© Ю.Н. Ганнова, Д.М. Паладе, 2006

валина) и смеси соли кобальта, фенантролина и дипептида в инертной атмосфере. Кривые титрования смеси соли кобальта, фенантролина и дипептида в инертной атмосфере проходят ниже кривых титрования чистого дипептида, что говорит о координации иона кобальта (II) с анионом дипептида. Ранее [5] было установлено калориметрически, что с ионом кобальта координируется только однозарядный анион дипептида DpH^- . При добавлении более 1.1 моль щелочи на моль кобальта (или, что то же самое, на моль дипептида) к раствору смеси соли кобальта, фенантролина и дипептида (мольное отношение 1:1:1) наблюдается помутнение раствора за счет частичного образования гидроксида кобальта. Аналогичный вид имеют кривые титрования смеси монофенантролинового комплекса кобальта (II) с дипептидами всего аланилового ряда.

Как и в предыдущих исследуемых системах [1], в смешанолигандных системах кобальт (II)—фенантролин—дипептид в инертной атмосфере устанавливается сложное равновесие, состоящее из 21 уравнения реакций:



Первые 7 реакций схемы (уравнения (1)—(7)) — это реакции образования различных однородных дипептидных комплексов кобальта (II), а также реакции депротонирования свободной молекулы дипептида и координированных монозарядных анионов дипептида (DpH^-) [6]. Последующие 10 реакций схемы (уравнения (8)—(17)) — это реакции образования различных однородных фенантролиновых комплексов кобальта (II), а также реакции депротонирования катиона фенантролина (PhenH^+), депротонирования координированных молекул воды и образования гидроксо- и дигидроксокомплексов кобальта (мономеров и димеров) [7, 8]. Последние 4 реакции схемы (уравнения (18)—(21)) — это реакции образования смешанолигандных комплексов кобальта как взаимодействием CoPhen^{2+} с анионами дипептида DpH^- (18), так и, наоборот, взаимодействием CoDpH^+ с фенантролином (19), а также депротонирования координированного DpH^- -аниона (20) с образованием комплекса CoPhenDp . Последняя реакция — образование CoPhenDp взаимодействием CoDp с фенантролином Phen (уравнение (21)). Реакция взаимодействия CoPhen с дважды депротонированным анионом дипептида невозможна из-за отсутствия в растворе свободного аниона Dp^{2-} [6].

Для приведенной выше схемы равновесий (уравнение (1)—(21)) аналогично методике, описанной в работе [1], была составлена математическая модель процесса путем совместного решения уравнений материального баланса по кобальту, фенантролину, дипептиду и уравнения электронеutrальности, используя равновесные концентрации всех компонентов уравнений, выраженные через равновесные концентрации свободных

Т а б л и ц а 1

Данные рН-метрического титрования щелочью раствора смеси соли кобальта (II)—дипептида (аланилового ряда)—фенантролина (мольное отношение 1:1:1) в инертной атмосфере ($t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\mu=0.1\text{ (KNO}_3\text{)}$; α — моль КОН на моль Co^{2+})

α	рН					α	рН				
	Alaala	Ala n-val	Ala n-leu	Alaval	Alaleu		Alaala	Ala n-val	Ala n-leu	Alaval	Alaleu
0.05	6.48	6.39	6.44	6.49	6.42	0.50	8.22	8.12	8.17	8.25	8.14
0.10	7.20	7.01	7.15	7.26	7.10	0.55	8.31	8.23	8.24	8.32	8.25
0.15	7.38	7.37	7.36	7.46	7.30	0.60	8.42	8.37	8.36	8.40	8.35
0.20	7.56	7.45	7.51	7.62	7.46	0.65	8.53	8.44	8.42	8.59	8.47
0.25	7.69	7.69	7.66	7.76	7.60	0.70	8.60	8.52	8.51	8.68	8.60
0.30	7.80	7.78	7.78	7.88	7.72	0.75	8.72	8.61	8.60	8.71	8.70
0.35	7.90	7.85	7.86	7.96	7.82	0.80	8.81	8.75	8.77	8.82	8.84
0.40	8.01	7.96	7.95	8.04	7.93	0.85	8.94	8.80	8.87	8.93	8.95
0.45	8.13	8.04	8.04	8.13	8.02	0.90	9.13	9.20	9.22	9.09	9.16

П р и м е ч а н и е. Приведены средние значения, доверительный интервал не превышает ± 0.07 .

Т а б л и ц а 2

Значения логарифмов индивидуальных констант равновесия процесса комплексообразования в системе кобальт (II)—фенантролин—дипептид (аланилового ряда) в инертной атмосфере ($t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\mu=0.1\text{ (KNO}_3\text{)}$)

$\lg K_i$	Alaala	Ala n-val	Ala n-leu	Alaval	Alaleu
$\lg K_1$	-8.40	-8.45	-8.49	-8.44	-8.31
$\lg K_2$	3.38	3.12	3.04	2.66	2.57
$\lg K_3$	2.14	2.15	2.08	2.02	2.01
$\lg K_4$	-11.14	-11.05	-11.11	-10.98	-10.92
$\lg K_5$	-10.66	-10.52	-10.48	-10.38	-10.13
$\lg K_6$	-10.84	-10.83	-10.65	-10.55	-10.47
$\lg K_7$	2.62	2.68	2.71	2.62	2.80
$\lg K_8$	-5.04	-5.04	-5.04	-5.04	-5.04
$\lg K_9$	7.25	7.25	7.25	7.25	7.25
$\lg K_{10}$	6.70	6.70	6.70	6.70	6.70
$\lg K_{11}$	5.95	5.95	5.95	5.95	5.95
$\lg K_{12}$	-10.16	-10.16	-10.16	-10.16	-10.16
$\lg K_{13}$	2.41	2.41	2.41	2.41	2.41
$\lg K_{14}$	-11.05	-11.05	-11.05	-11.05	-11.05
$\lg K_{15}$	-11.11	-11.11	-11.11	-11.11	-11.11
$\lg K_{16}$	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75
$\lg K_{17}$	1.46	1.46	1.46	1.46	1.46
$\lg K_{18}$	2.75 ± 0.04	2.64 ± 0.04	2.66 ± 0.04	2.33 ± 0.04	2.29 ± 0.04
$\lg K_{19}$	6.62 ± 0.07	6.77 ± 0.08	6.87 ± 0.07	6.92 ± 0.07	6.97 ± 0.06
$\lg K_{20}$	-11.26 ± 0.09	-11.11 ± 0.08	-11.16 ± 0.05	-11.12 ± 0.06	-11.05 ± 0.07
$\lg K_{21}$	6.50 ± 0.07	6.71 ± 0.07	6.82 ± 0.08	6.78 ± 0.08	6.84 ± 0.09

ионов кобальта, свободного дипептида, свободного фенантролина и экспериментально определяемых концентраций водородных ионов.

Равновесные константы образования однородных дипептидных комплексов кобальта (II) (K_1 — K_7) и однородных фенантролиновых комплексов кобальта (II) (K_8 — K_{17}) были рассчитаны ранее [6—8]. Расчет отдельных констант равновесия в смешанолигандной системе в инертной атмосфере (K_{18} — K_{21}) проводили, решая на ЭВМ математическую модель в виде системы нелинейных уравнений по экспериментальным рН-метрическим данным, приведенным в табл. 1. Следует подчеркнуть, что константы K_{19} , K_{21} — производные, они рассчитаны по уравнениям:

$$K_{19} = \frac{K_9 K_{18}}{K_7}; \quad (22)$$

$$K_{21} = \frac{K_9 K_{18} K_{20}}{K_2 K_4}. \quad (23)$$

Адекватность математичес-

кой модели реальному процесу перевірялась порівнянням константи K_3 , отриманої розрахунком за математичною моделлю з значенням, взятим з літератури [9], відхилення їх значень становить не більше 0.22 логарифмічних одиниць; порівнянням кривих титрування, отриманих експериментальним шляхом (на рисунку — точки) з кривими титрування розрахованими за математичною моделлю (на рисунку — лінії), довірительні межі не перевищують 0.1 одиниць pH.

Отримані значення логарифмів індивідуальних констант рівноваги процесу комплексоутворення в системі кобальт (II)—фенантролін—діпептид аланінового ряду (аланіلالанін, аланілнорвалін, аланілнорлейцин, аланілвалін, аланіллейцин) наведені в табл. 2.

РЕЗЮМЕ. рН-Метрично досліджено процес комплексоутворення у змішанолігандній системі кобальт (II)—фенантролін—діпептид в інертній атмосфері при 25 °С та йонній силі 0.1 (KNO₃). Запропоновано схему рівноваг, що містить як утворення змішанолігандних, так і однорідних комплексів, складено математичну модель процесу і розраховано індивідуальні константи рівноваг усіх стадій процесу.

SUMMARY. We have studied process of complex formation in mixed ligand system of cobalt (II)—phenantro-

lin—dipeptide at the inert atmosphere at 25 °C and ion force 0.1 (KNO₃), with the help of pH-measuring. We propose a scheme of equilibriums. That includes both formation of mixed ligand complexes and homogeneous complexes. Also we have made up mathematical model and have calculated individual equilibrium constants of all steps of this process.

1. Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н. // ВХХТ. -2002. -№ 4. -С. 22—25.
2. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. -М.: Мир, 1975.
3. Ожерельев И.Д., Антонова Г.В. // Деп. ОНИИ-ТЭХИМ, № 1150—ХІІ 86, 1987.
4. Щербакова Э.С., Бугаевский А.А., Карпов И.И. и др. Математические вопросы исследования химических равновесий. -Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1978.
5. Ожерельев И.Д. Автореф. дис. ... канд. хим.наук. -Одесса, 1987.
6. Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н. // Вопросы химии и хим. технол. -2002. -№ 1. -С. 11—14.
7. Паладе Д.М., Ишков Б.В., Ганнова Ю.Н. // Координац. химия. -2003. -29, № 2. -С. 117—121.
8. Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н., Ишков Б.В. // Наук. праці ДонНТУ. Сер. хім. і хім. технол. -2001. -Вип. 33. -С. 8—19.
9. Константы устойчивости комплексов металлов с биолгандами / Под ред. К.Б. Яцимирского. -Киев: Наук. думка, 1979.

Донецкий государственный технический университет

Поступила 28.04.2005

УДК 541.182:549.514

Д.В. Шистка, Е.И. Оранская, И.Г. Шапиро, Ю.И. Горников, В.В. Брей

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ WO₃/ZrO₂, ДОПИРОВАННОГО ЭЛЕМЕНТАМИ II—VI ГРУПП

Изучены фазовый состав и каталитическая активность WO₃/ZrO₂, допированного ионами Zn²⁺, Al³⁺, Cr⁶⁺, Si⁴⁺, Ti⁴⁺, Sn⁴⁺, Ce³⁺, VO²⁺ и Bi³⁺, в реакции деалкилирования кумола. Показано, что допирование WO₃/ZrO₂ различными элементами приводит как к повышению, так и к понижению его каталитической активности. Найдена корреляция между каталитическими свойствами и изменением температурных границ существования тетрагональной фазы оксида циркония в допированном WO₃/ZrO₂.

Вольфраматсодержащий диоксид циркония, как и сульфатированный ZrO₂, относится к твердым суперкислотам ($H_0 \leq -14.52$) [1] и рассматривается как перспективный катализатор для процессов изомеризации *n*-C₄—C₇ алканов [2, 3] и ацилирования ароматических соединений, в частности, анизола [4]. Известно, что промоти-

рование SO₄²⁻/ZrO₂ оксидами железа, марганца [5], кремния [3], алюминия [6], галлия [7] повышает активность катализаторов изомеризации. Для WO₃/ZrO₂ каталитический эффект при допировании его ионами различных элементов изучен в меньшей степени. Промотирующее влияние Al₂O₃ для вольфраматсодержащего ZrO₂ отмеча-

© Д.В. Шистка, Е.И. Оранская, И.Г. Шапиро, Ю.И. Горников, В.В. Брей, 2006

Т а б л и ц а 1

Состав, удельная поверхность и активность образцов WO_3/ZrO_2 в реакции деалкилирования кумола

Допиру- ющий элемент	Содержание допирующего элемента, % ат.	Температура кальциниро- вания, °С	Цвет образца	Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /г	Температура макси- мальной скорости образования C_6H_6 , °С	Удельная интенсивность 78 а.е.м., в/м ²
—	—	700	Желтый	50	130	1.0
Zn	3.7	700	Белый	20	170	0.5
		800	Зеленый	15	190	0.3
Al	2.9	700	Желтый	28	120	1.3
		800	"	27	130	1.0
Si	1.8	700	Белый	7	140	1.0
		800	Желтый	4	100	1.3
Ti	3.8	700	Белый	26	140	0.6
		800	Светло-желтый	28	100	2.3
Sn	5.1	700	Белый	16	140	1.7
		800	Желтый	28	110	2.4
Ce	2.5	700	"	43	140	0.8
		800	Коричневый	16	120	0.5
Bi	4.1	800	Желтый	—	200	—
V	3.0	800	Зеленый	7	240	0.1
Cr	6.0	700	Коричневый	53	110	3.5
		800	"	16	90	3.7

лось при изомеризации *n*-гептана [8] и *n*-бутана [9]. В настоящей работе синтезированы образцы вольфраматсодержащего ZrO_2 с добавками ионов ряда элементов (Al, Ti, Si, V, Cr, Zn, Sn, Ce, Bi), изучен их фазовый состав, а также каталитическая активность в термопрограммированной реакции крекинга кумола.

Получение образцов допированного WO_3/ZrO_2 основывалось на методе соосаждения гидроксидов циркония и вольфрама в присутствии карбамида [3]. В качестве компонентов реакционной смеси использовали: $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ч., перекристаллизованный, раствор мета-вольфрамата аммония, приготовленный из $(NH_4)_4W_5O_{17} \cdot 2.5H_2O$ ч., а также $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ч., $TiCl_4$ ч., $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ч., $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ ч., $VOSO_4$ ч., $Bi(OOCCH_3)_3$ ч., $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ч., $(NH_4)_2Cr_2O_7$ х.ч., $Si(OC_2H_5)_4$ ч., перегнанный, $(NH_2)_2CO$ ч.д.а. Атомное соотношение $Zr : W$ во всех образцах составляло 8:1 (11 % ат. W, 19 % вес. WO_3). Содержание допирующих ионов по отношению к Zr составляло 2.5—6 % ат. (табл. 1). В качестве примера приводится методика синтеза $WO_3/ZrO_2-Al_2O_3$. Растворяли 87.3 г $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в 600 мл дистиллированной воды. Затем при перемешивании последовательно прибавляли 7.5 мл раствора метавольфрамата аммония (4.3 г·моль W/л) и раствор хлорида алю-

миния (2.4 г $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ в 20 мл H_2O). Раствор кипятили с обратным холодильником 30 мин. Затем при интенсивном перемешивании добавляли раствор $CO(NH_2)_2$ и кипятили 6 ч. После охлаждения до комнатной температуры раствор подщелачивали аммиаком до pH 9—9.6. Полученный гидроксидный гель промывали водой до отрицательной реакции $AgNO_3$ на Cl^- -ионы и сушили на воздухе при 120 °С. Затем ксерогели прокаливали в течение 1 ч при 500, 600, 700 и 800 °С.

Дифрактограммы исследуемых образцов регистрировали на автоматическом дифрактометре ДРОН-4-07 с фокусировкой рентгеновского пучка по Брэггу–Брентано, в излучении CuK_α и Ni-фильтром в отраженном пучке. Средний размер кристаллитов тетрагонального оксида циркония ($T-ZrO_2$) рассчитывали по уширению линии (101) по формуле Шеррера методом аппроксимаций с использованием автоматизированной методики [10]. Содержание тетрагональной модификации оксида циркония (С) определяли по соотношению интенсивностей основных линий тетрагональной и моноклинной фаз ZrO_2 по формуле [11]:

$$C = 100 \cdot \frac{I_T}{I_T + (I_{M1} + I_{M2})/2} (\% \text{ вес.}),$$

где I_T — интенсивность линии (101) тетрагона-

льной фазы ZrO_2 ; I_{M1} , I_{M2} — интенсивности линий (-111) и (111) моноклинной фазы ZrO_2 .

Удельную поверхность образцов определяли методом тепловой десорбции аргона.

На каталитическую активность синтезированных образцы WO_3/ZrO_2 тестировали в термопрограммированной реакции деалкилирования кумола с использованием масс-спектрометра МИ-1201 [3]. Образцы массой 10 мг предварительно вакуумировали при температуре 300°C . После адсорбции кумола при комнатной температуре образцы вакуумировали и в режиме линейного нагрева ($10^\circ\text{C}/\text{мин}$) регистрировали температурные зависимости токов ионов кумола C_6H_5^+ (77 а.е.м.) и бензола C_6H_6^+ (78 а.е.м.).

Известно, что при прокаливании WO_3/ZrO_2 образуется тетрагональная фаза ZrO_2 , на поверхности кристаллов которой находятся вольфраматные кластеры с сильноокислотными центрами и неактивные микрокристаллы WO_3 [12, 13]. На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов WO_3/ZrO_2 , содержащих оксиды титана, хрома, кремния и ванадия. Данные о фазовом составе этих образцов и содержании T-ZrO_2 в составе

кристаллической фазы оксида циркония в зависимости от температуры прокаливания приведены в табл. 2. Анализ дифрактограмм образцов допированного WO_3/ZrO_2 показывает, что для них сохраняется та же схема фазовых превращений с увеличением температуры прокаливания, что и для обычного WO_3/ZrO_2 . А именно, при 600°C из аморфной фазы, наблюдающейся при 500°C , формируется фаза тетрагонального ZrO_2 . При повышении температуры до 700°C образуется также слабокристаллическая фаза WO_3 . Увеличение температуры прокаливания образцов до 800°C сопровождается дальнейшей кристаллизацией моноклинной модификации WO_3 и частичным превращением тетрагонального оксида циркония в его моноклинную модификацию. Образование кристаллических фаз оксидов допирующих элементов не наблюдалось в исследуемых образцах. Влияние допирующих элементов на фазовые превращения WO_3/ZrO_2 проявилось в следующем. Так, можно выделить группу ионов Ti^{4+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} , Sn^{4+} , Ce^{3+} , Bi^{3+} , при введении которых в WO_3/ZrO_2 и прокаливания образцов при 800°C наблюдается одновременное превращение тетра-

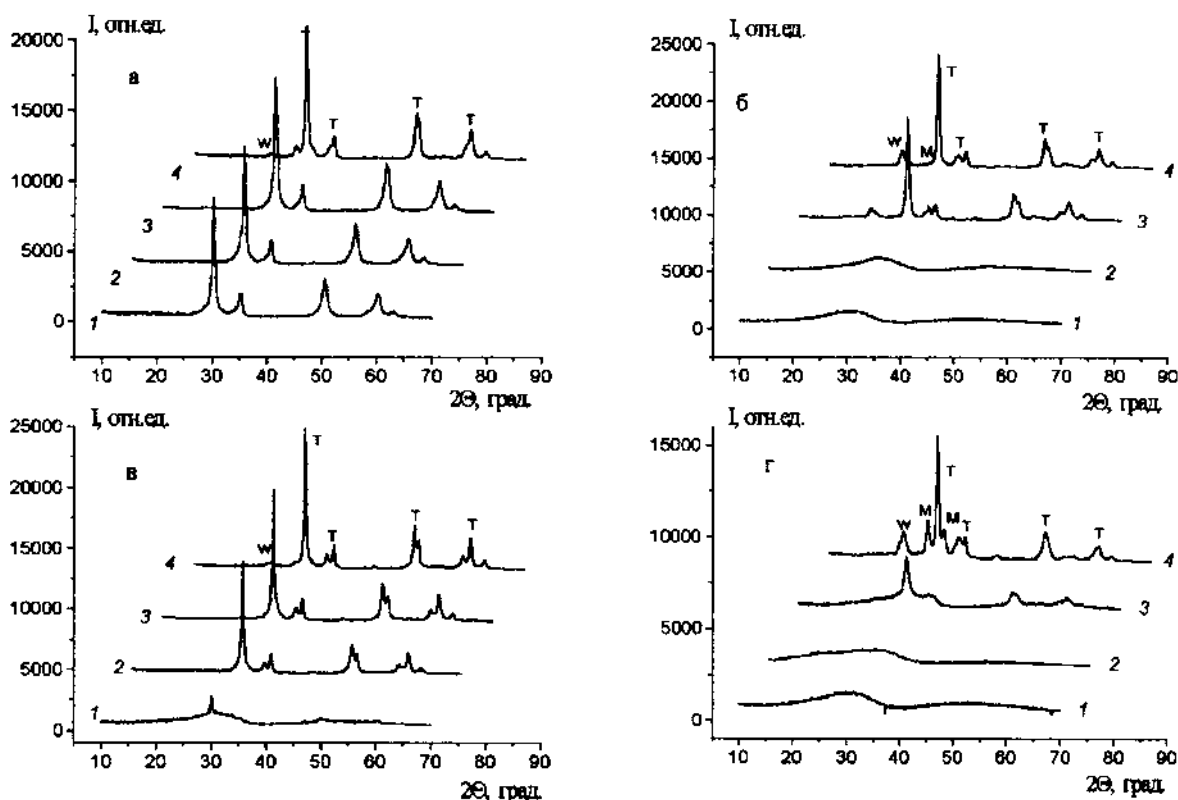


Рис. 1. Дифрактограммы образцов WO_3/ZrO_2 , допированных ионами титана (а), ванадия (б), хрома (в), кремния (г), прокаленных при 500 (1), 600 (2), 700 (3) и 800°C (4). Обозначения на рисунках: W — пики, соответствующие WO_3 , M — M-ZrO_2 , T — T-ZrO_2 .

Т а б л и ц а 2

Температурная зависимость фазового состава и дисперсности тетрагонального оксида циркония в допированном WO_3/ZrO_2

Допи- рующий элемент	500 °C		600 °C		700 °C		800 °C	
	Фазовый состав	<i>D</i> , нм	Фазовый состав	<i>D</i> , нм	Фазовый состав	<i>D</i> , нм	Фазовый состав	<i>D</i> , нм
Al	Аморфная фаза		Аморфная фаза, сл. крист. ZrO_2		T-ZrO ₂ , (100), крист. WO_3	14.1	T-ZrO ₂ , (95), M-ZrO ₂ , крист. WO_3	15.2
Si	Аморфная фаза		Аморфная фаза		T-ZrO ₂ , (100), аморфная фаза	9.8	T-ZrO ₂ , (80), M-ZrO ₂ , крист. WO_3	12.6
Ti	T-ZrO ₂ , (100)	13	T-ZrO ₂ , (100)	15.9	T-ZrO ₂ , (100)	16.1	T-ZrO ₂ , (93), M-ZrO ₂ , крист. WO_3	17.6
V	Аморфная фаза		T-ZrO ₂ , (100), крист. WO_3	9.8	T-ZrO ₂ , (100), крист. WO_3	12.2	T-ZrO ₂ , (78), M-ZrO ₂ , крист. WO_3	25.6
Cr	Аморфная фаза, сл. крист. T-ZrO ₂		T-ZrO ₂ , (100)	16.5	T-ZrO ₂ , (100), крист. WO_3	17.2	T-ZrO ₂ , (96), M-ZrO ₂ , крист. WO_3	18.6
Zn	Аморфная фаза		T-ZrO ₂ , (100)	9.7	T-ZrO ₂ , (100)	10.8	T-ZrO ₂ , (95), M-ZrO ₂ , крист. WO_3	16.0
Sn	Аморфная фаза		Аморфный, сл. крист. ZrO_2		T-ZrO ₂ , (100), аморфный WO_3	13.8	T-ZrO ₂ , (96), крист. WO_3	15.3
Ce	Аморфная фаза		T-ZrO ₂ , (100)		T-ZrO ₂ , (100)	11.1	T-ZrO ₂ , (91), M-ZrO ₂ , крист. WO_3	19.2
Bi	Аморфная фаза, сл. крист. ZrO_2		T-ZrO ₂ , (100)	11.2	T-ZrO ₂ , (100), аморфный WO_3	14.8	T-ZrO ₂ , (39), M-ZrO ₂ , крист. WO_3	24.4

П р и м е ч а н и е. Т — тетрагональный ZrO_2 , М — моноклинный ZrO_2 , сл. крист. — слабо кристаллический; в скобках указано содержание T-ZrO₂ в % вес. от общего содержания кристаллического ZrO_2 .

гональной модификации ZrO_2 в моноклинную и кристаллизация моноклинного WO_3 . Ко второй группе можно отнести ионы Al^{3+} и VO^{2+} , введение которых приводит к уменьшению температуры кристаллизации моноклинного WO_3 до 700 и 600 °C соответственно. Введение ионов Ti^{4+} способствует снижению температуры кристаллизации T-ZrO₂ до 500 °C, что близко к температуре кристаллизации (470 °C) ZrO_2 из его гидроксида, и ингибированию нежелательной кристаллизации фазы WO_3 (табл. 2). Введение ионов Si^{4+} приводит к общему снижению степени кристалличности получаемых образцов $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{—SiO}_2$ и повышению нижней границы образования кристаллического ZrO_2 . Последнее характерно и для образцов $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$.

Таким образом, сравнение температур фазовых превращений в образцах WO_3/ZrO_2 , допированных ионами Al^{3+} , Ti^{4+} , VO^{2+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} , Sn^{4+} , Ce^{3+} , Bi^{3+} и Si^{4+} , показывает, что ионы Ti^{4+} , Cr^{3+} и Bi^{3+} способствуют расширению температурной области существования T-ZrO₂ при сохранении аморфного состояния WO_3 . В других образцах температурные границы существования тетрагонального ZrO_2 сдвигаются в ту или иную сторону при одновременном изменении фазового состояния WO_3 .

В табл. 2 приведены значения среднего размера кристаллитов (*D*), тетрагональной модификации ZrO_2 в исследуемых образцах. Для допированных образцов WO_3/ZrO_2 они находятся в пределах 10—16, 11—17 и 15—25 нм для темпера-

тур прокаливания 600, 700 и 800 °С соответственно. Наименьшие значения размера кристаллитов $T\text{-ZrO}_2$ характерны для $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{—SiO}_2$. Для исходного WO_3/ZrO_2 этот параметр составляет 12—17 нм при температурах прокаливания 600—700 °С. Такие относительно малые значения D можно объяснить присутствием оксида вольфрама на поверхности частиц диоксида циркония, что ограничивает рост кристаллов ZrO_2 . Известно, что наличие обволакивающего слоя одной фазы на поверхности частиц другой фазы приводит к снижению интенсивности и размытию дифракционных линий последней [14], то есть к занижению значений D , в данном случае для $T\text{-ZrO}_2$.

Реакция деалкилирования кумола обычно используется для тестирования кислотных катализаторов. Протонирование бензольного кольца стимулирует распад кумола на бензол и пропилен. Показано, что температура образования бензола снижается с повышением гамметовской кислотности катализаторов [15]. На рис. 2 представлены типичные ТПР-спектры образования бензола на допированных образцах WO_3/ZrO_2 , в табл. 1 указаны температуры максимальной скорости выделения (T_m) и нормированные интенсивности тока ионов бензола (78 а.е.). Следует отметить, что допированные образцы, как и исходный WO_3/ZrO_2 ,

проявляют активность только после их кальцинирования при 700—800 °С. По температуре и интенсивности максимального выделения ионов бензола при крекинге кумола изучаемые образцы можно разделить на три группы. Так, допирование WO_3/ZrO_2 ионами Cr^{6+} , Sn^{4+} и Ti^{4+} приводит к заметному увеличению интенсивности выделения бензола при сохранении значений T_m на уровне, соответствующем не допированному образцу. Известно, что WO_3/TiO_2 относится к сверхкислотам [16]. Повышение концентрации сильных В-центров на поверхности образцов, содержащих ионы Cr^{6+} и Sn^{4+} , очевидно, следует связывать с изменением электроноакцепторных свойств решетки $T\text{-ZrO}_2$. Введение в матрицу ZrO_2 ионов Al^{3+} , Si^{4+} и Ce^{3+} оказывает незначительное влияние на активность соответствующих образцов WO_3/ZrO_2 (табл. 1, рис. 2). К третьей, неактивной группе относятся образцы, допированные ионами Zn^{2+} , VO^{2+} и Bi^{3+} . Для этих образцов наблюдается значительное повышение температуры максимальной скорости выхода бензола, что свидетельствует о снижении силы их В-центров. Также для них характерна низкая удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ (табл. 1).

В процессе кристаллизации диоксида циркония из его гидроксида происходит конденсация

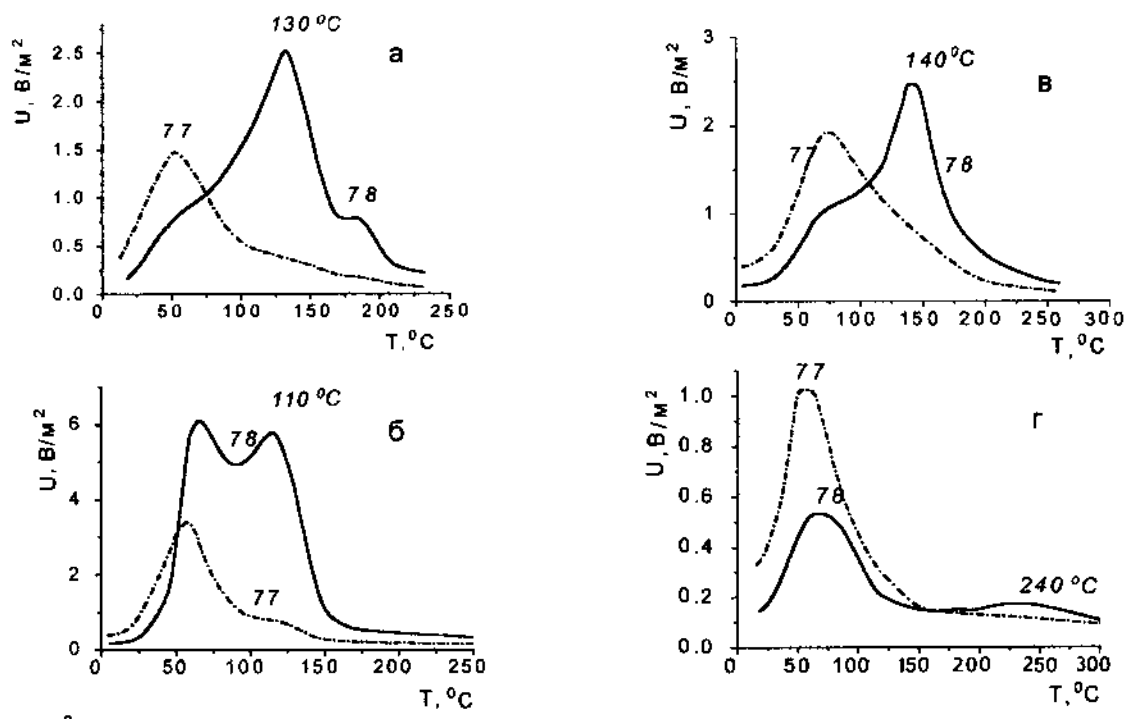


Рис. 2. ТПР-спектры образования бензола ($m/e=78$) из кумола ($m/e=77$) на WO_3/ZrO_2 (а) и образцах WO_3/ZrO_2 , модифицированных ионами Sn^{4+} (б), Si^{4+} (в), VO^{2+} (г).

гидроксильных групп, вследствие чего возникает определенный дефицит ионов кислорода в решетке. Поскольку для циркония не характерно образование ионов Zr^{3+} , свободный электрон локализуется на анионной вакансии. Наличие анионных вакансий характерно для тетрагональной и кубической модификаций ZrO_2 с 8-координированными ионами Zr^{4+} [17]. Введение в решетку $Ti-ZrO_2$ двух- и трехзарядных ионов (Zn^{2+} , Al^{3+} , VO^{2+} , Bi^{3+}) может привести к уменьшению числа анионных вакансий, а введение высокозарядных катионов (Cr^{6+}) — к их увеличению. Этим может объясняться изменение кислотности нанесенных на ZrO_2 вольфраматных кластеров.

Таким образом, промотирование вольфраматсодержащего ZrO_2 ионами Ti^{4+} , Sn^{4+} и Cr^{6+} приводит к повышению активности катализаторов в реакции крекинга кумола. Напротив, введение в решетку WO_3/ZrO_2 ионов Zn^{2+} , VO^{2+} и Bi^{3+} ведет к снижению его активности.

РЕЗЮМЕ. Вивчено фазовий склад і каталітичну активність WO_3/ZrO_2 , допованого йонами Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{6+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , Ce^{3+} , VO^{2+} і Bi^{3+} , у реакції деалкілування кумолу. Показано, що допування WO_3/ZrO_2 різними елементами приводить як до підвищення, так і до зниження його каталітичної активності. Знайдено кореляцію між каталітичними властивостями і зміною температурних границь існування тетрагональної фази оксиду цирконію в допованому WO_3/ZrO_2 .

SUMMARY. Phase content and catalytic activity of WO_3/ZrO_2 , doped with Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{6+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , Ce^{3+} , VO^{2+} і Bi^{3+} ions, in cumene cracking process have been studied. It is shown that doping of WO_3/ZrO_2 with different ions leads as to increasing and to decreasing of

it catalytic activity. A correlation between catalytic properties and temperature range existing of tetragonal zirconia in doped WO_3/ZrO_2 samples is determined.

1. Hino M., Arata K. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -1988. -№ 18. -P. 1259—1260.
2. Kuba S., Lukinskas P., Grasselli R.K. et al. // J. Catal. -2003. -**216**. -P. 353—361.
3. Brei V.V., Melezhyk O.V., Prudius S.V. et al. // Stud. Surf. Sci. Catal. -2002. -**143**. -P. 387—395.
4. Sakthivel R., Prescott H., Kemnitz E. // J. Molec. Catal. A. -2004. -**223**. -P. 137—142.
5. Scheithauer M., Bosh E., Schubert U.A. et al. // J. Catal. -1998. -**177**, № 1. -P. 137—146.
6. Gao Z., Xia Y., Hua W., Miao C. // Topics Catal. -1998. -**6**. -P. 101—106.
7. Chong-Jiang Cao, Song Han, Chang-Lin Chen et al. // Catal. Commun. -2003. -**4**. -P. 511—515.
8. Hua W., Sommer J. // Appl. Catal. -2002. -**232**. -P. 129—135.
9. Wong S.T., Li T., Cheng S. et al. // J. Catal. -2003. -**215**. -P. 45—56.
10. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. // Зав. лаб. -1994. -**60**, № 1. -С. 28.
11. Pacheco G., Fripiat J.J. // J. Phys. Chem. B. -2000. -**104**. -P. 11906—11911.
12. Boyse R.A., Ko E.I. // J. Catal. -1997. -**171**. -P. 191—207.
13. Barton, M. Shtein, R.D. Wilson et al. // J. Phys. Chem. B. -1999. -**103**. -P. 630—640.
14. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. -М.: МГУ, 1976.
15. Брей В.В. // Теорет. и эксперим. химия. -2003. -**39**, № 1. -С. 60—63.
16. Arata K. // Adv. Catal. -1990. -**37**. -P. 165—211.
17. Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: Состав, структура, фазовые превращения. -М.: Наука, 1987.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев
Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

Поступила 14.04.2005

УДК 541.128.3 + 542.943.7

В.Я. Забуга, Г.Г. Цапюк, В.К. Яцимирський, А.В. Романівська, М.Ю.Федорчук

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ОКСИДІВ МАРГАНЦЮ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ САЖІ

Досліджено окиснення сажі киснем повітря у присутності ацетату марганцю при атмосферному тиску в діапазоні температур 633—703 К. Встановлено, що за певних умов каталітичне окиснення сажі перебігає у двох різних стаціонарних режимах. Зроблено спробу оцінити константу швидкості лише каталітичного процесу, вичленивши її з ефективної константи k_{ef} , яка характеризує сумарний процес і визначається при обробці експериментальної кінетичної кривої.

© В.Я. Забуга, Г.Г. Цапюк, В.К. Яцимирський, А.В. Романівська, М.Ю.Федорчук, 2006

Метою проведеного дослідження було визначення каталітичної активності оксидів марганцю в реакції окиснення сажі шляхом порівняння констант швидкості каталітичного і некаталітичного процесів.

Окиснення вугілля в присутності твердих каталізаторів, на відміну від інших каталітичних процесів, має ту особливість, що через малу рухливість як каталізатора, так і реагента контакт між ними здійснюється важко. Тому в зразку не всі часточки вугілля знаходяться в контакті з каталізатором. При окисненні сажі, що містить каталітичну домішку, фактично відбуваються два паралельні процеси — каталітичний і некаталітичний. Співвідношення на користь каталітичного процесу можна змінити, збільшуючи вміст каталізатора у зразку, але це зменшує ступінь використання каталізатора, що погіршує оцінку його активності. При зменшенні вмісту каталізатора ступінь його використання збільшується, але при цьому зростає частка некаталітичного процесу.

У цій роботі зроблена спроба оцінити константу швидкості лише каталітичного процесу, вичленивши її з ефективної константи k_{ef} , яка характеризує сумарний процес і визначається при обробці експериментальної кінетичної кривої. Для цього експеримент виконували при малому вмісті каталізатора у зразку. Каталізатор вводили змочуванням сажі розчином солі металу, що повинно сприяти рівномірному його розміщенню на поверхні часточок сажі у вигляді йонів, а після висушування і термічного розкладу солі — у вигляді молекул оксиду. Оцінювався ступінь покриття поверхні сажі молекулами каталізатора і приймалася гіпотеза, що цей ступінь дорівнює частці вуглецю, який окиснюється каталітично.

За вказаних умов кінетичне рівняння окиснення зразка (в кінетичному режимі) має вигляд:

$$-\frac{dg}{dt} = k_C g(1 - \theta)C_{O_2} + k_Z \theta g C_{O_2} = k_{ef} g C_{O_2}, \quad (1)$$

де k_C і k_Z — константи швидкості некаталітичного і каталітичного процесів відповідно, θ — ступінь покриття поверхні сажі каталізатором.

Як впливає з рівняння (1), зв'язок між константами швидкості виражається формулою:

$$k_Z = k_C + \frac{k_{ef} - k_C}{\theta}. \quad (2)$$

Ступінь покриття поверхні дорівнює:

$$\theta = \frac{\omega N_A}{MS} C, \quad (3)$$

де ω — посадковий майданчик молекули ката-

лізатора, см^2 ; N_A — число Авогадро, моль^{-1} ; M — молярна маса каталізатора, $\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$; S — питома поверхня сажі, $\text{см}^2\cdot\text{г}^{-1}$; C — масова частка каталізатора в вихідному зразку.

Посадковий майданчик розраховували за формулою:

$$\omega = \left(\frac{M}{dN_A} \right)^{2/3}, \quad (4)$$

де d — густина речовини каталізатора, $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$.

Ступінь покриття поверхні сажі каталізатором, вважаючи що це оксид MnO , знаходили з використанням таких даних: $M=70.95$ $\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$, $d=5.45$ $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ [1], посадковий майданчик, розрахований за формулою (4), дорівнює $\omega=7.76\cdot 10^{-16}$ см^2 .

Кінетику окиснення сажі киснем повітря вивчали гравіметричним методом при атмосферному тиску в температурному діапазоні 633—773 К з використанням моделі зразка "вугілля в стаканчику" [2]. Об'єм стаканчика — 2.9 см^3 , площа поперечного перерізу $S=1.5$ см^2 . Використовували беззольну сажу марки К354 з питомою поверхнею 88 $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ і зольністю 0.05 %. Результати кінетичного експерименту обробляли за допомогою рівняння кінетичної кривої (5) [3]:

$$t = t_1 + \frac{(g_1 - g) \left(G - \frac{g_1 + g}{2} \right)}{AC_{O_2}} + \frac{1}{k_{ef}C_{O_2}} \cdot \ln \frac{\text{sh}(h_1)}{\text{sh}(h)}, \quad (5)$$

$$\text{де} \quad h = (g - g_0 C) \sqrt{\frac{k_{ef}}{A^*}}; \quad (6)$$

$$A^* = A\eta^2; \quad (7)$$

$$A = \frac{2}{x+1} \cdot 60MS^2\rho D, \quad (8)$$

k_{ef} — константа швидкості сумарного процесу, $\text{см}^3\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{хв}^{-1}$; A і A^* — дифузійні константи в газовій фазі і в зразку, $\text{г}^2\cdot\text{см}^3\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{хв}^{-1}$; G — ємність стаканчика, виражена вагою сажі в грамах; g_0 , g_1 і g — вихідна, початкова і поточна маси зразка, г; h_1 і h — початкова і поточна безрозмірні висоти зразка; t_1 і t — початковий і поточний час, хв; C_{O_2} — концентрація кисню в повітрі, $\text{моль}\cdot\text{см}^{-3}$; D — коефіцієнт дифузії кисню в повітрі, $\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$; ρ — насипна маса зразка, $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$; η — поруватість зразка; x — частка CO_2 в продуктах окиснення вуглецю; $M=12$ — атомна маса карбону, $\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Ефективні константи швидкості визначали двома різними способами. Один з них полягав у мінімізації цільової функції F :

$$F = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(1 - \frac{t_i}{f_i} \right)^2, \quad (9)$$

де t_i — вимірюваний час; f_i — час, розрахований за рівнянням (5); N — кількість експериментальних точок на кінетичній кривій.

Знайдена цим способом константа позначена $k_{\min}$. Вона являє собою найбільш імовірне середнє значення ефективної константи швидкості для всього оброблюваного відрізка кінетичної кривої.

Окрім цього, ефективні константи швидкості розраховували за рівнянням:

$$k_i = \frac{\ln [\text{sh}(h_1)/\text{sh}(h)]}{(t - t_1) C_0 - \frac{(g_1 - g)(G - (g_1 + g)/2)}{A}}. \quad (10)$$

В останньому випадку розрахунок здійснювали ітераційним методом до сталого значення k_i , визначаючи в кожному циклі параметри h_1 і h за формулою (6) з використанням значення k_i , знайденого в попередньому циклі. Цей спосіб дозволяє визначити константу швидкості в кожній експериментальній точці і, таким чином, оцінити ступінь її постійності по ходу кінетичної кривої. Середнє арифметичне значення констант k_i позначено як k_{iter} .

Вода також справляє каталітичний вплив на процес окиснення вуглецю. Константа k_C у формулі (2) відповідає процесу, не прискореному введенням каталізатором, але, можливо, дещо прискореному слідами вологи, яка залишається в зразку після його висушування. Щоб усунути можливий вплив води на оцінку k_Z , константу k_C визначали при окисненні сажі, попередньо змоченої водою і висушеної в тому ж режимі, що й зразки з каталізатором. Оскільки температури експерименту при каталітичному і не каталітичному окисненні не співпадають, константи k_C і k_{ef} знайдені при

різних температурах, обробляли за допомогою рівняння Арреніуса і далі обчислювали для однієї і тієї ж температури.

Через значну каталітичну активність оксидів марганцю при вмісті їх у зразках у кількості 3—5 % мас. в умовах проведення наших експериментів реалізується лише верхній термічний режим реакції [3], при якому процес контролюється зовнішнім дифузійним перенесенням кисню. При 0.5 % і 1.0 %-му вмісті Mn на кінетичних кривих мають місце перегини, тобто переходи від верхнього термічного режиму до нижнього (контрольованого процесами всередині зразка — внутрішньою дифузією та хімічним реагуванням) при досягненні певного ступеня вигорання вуглецю. При ще меншому вмісті каталізатора (0.05, 0.1 та 0.25 %) режим окиснення лише нижній, ізотермічний. Константи швидкості визначали лише з тих відрізків кінетичних кривих, які відповідають нижньому режиму. Параметри рівняння Арреніуса, знайдені за ефективними константами швидкості $k_{\min}$, приведені в табл. 1.

З використанням параметрів рівняння Арреніуса, представлених у табл. 1, розраховували ефективні константи швидкості каталітичного процесу k_{ef} при тій чи іншій температурі і константу швидкості некаталітичного процесу k_C при тій же температурі. При використанні в формулі (3) початкового значення вагової частки каталізатора в зразку (C_0) розраховували ступені покриття поверхні і за формулою (2) — константи швидкості каталітичного процесу. Їх значення для температури 660 К приведені в третій колонці табл. 2. В останній колонці наведені константи, розраховані з використанням середніх значень вмісту каталізатора на оброблюваному відрізку кінетичної кривої C_t . Цей розрахунок пов'язаний з тим, що на відрізку кривої, з якого визначається k_{ef} вуглець у зразку частково уже вигорів і

Т а б л и ц я 1

Параметри рівняння Арреніуса для ефективної константи швидкості $k_{\min}$

Вміст каталізатора, масова частка	Температурний інтервал, К	Передекспоненти і енергії активації			
		$k_{\min}^0$, см ³ ·моль ⁻¹ ·хв ⁻¹	$E_{\min}$, кДж·моль ⁻¹	k_{iter}^0 , см ³ ·моль ⁻¹ ·хв ⁻¹	E_{iter} , кДж·моль ⁻¹
0	703–776	2.9·10 ²⁰	244 ± 23	2.6·10 ²⁰	244 ± 23
0.0005	653–703	2.6·10 ¹⁶	185 ± 25	2.5·10 ¹⁶	184 ± 27
0.001	653–693	4.7·10 ¹⁴	160 ± 70	5.0·10 ¹⁴	160 ± 57
0.0025	633–673	1.4·10 ¹²	123 ± 80	1.8·10 ¹²	124 ± 82

Т а б л и ц я 2

Значення констант k_Z , розрахованих із $k_{\min}$ при температурі 660 К на основі різних гіпотез щодо величини C у формулі (3)

Вагова частка каталізатора у зразку		k_Z при різних C у формулі (3)	
Початкова, C_0	На оброблюваному відрізку, C_t	$C=C_0$	$C=C_t$
0.0005	0.00063	13600	9130
0.001	0.0017	11900	6640
0.0025	0.0065	13500	6160
$k_{Z\text{середнє}}$		13000 ± 950	7310 ± 1600
Відносна похибка $k_{Z\text{середнього}}$		0.073	0.218

фактичний вміст каталізатора став більшим, ніж початковий. Як видно з табл. 2, використання у формулі (3) фактичного вмісту каталізатора C_t приводить до отримання інших значень констант каталітичного процесу k_Z . Видно також, що розходження у величинах констант, розрахованих різними методами, зменшуються при зменшенні вмісту каталізатора.

Вміст каталізатора у зразку в окремій точці кінетичної кривої розраховували за формулою:

$$C_i = \frac{g_0}{g_i} C_0, \quad (11)$$

а величину C_t знаходили як середнє арифметичне вмісту каталізатора в першій і останній точках оброблюваного відрізка кінетичної кривої.

Температурну залежність C_t виражали рівнянням:

$$\ln C_t = a_0 + \frac{a_1}{T}, \quad (12)$$

за допомогою якого перераховували C_t на необхідну температуру.

Константа швидкості хімічної реакції не повинна залежати від концентрації реагентів. І справді, незалежність константи швидкості окиснення чистої сажі від її маси підтверджується сталим значенням $k_{\text{ітер}}$ в межах оброблюваного відрізка кінетичної кривої. У випадку каталітичного процесу константа не повинна залежати і від вмісту каталізатора в зразку. Відмічена вище залежність k_Z від прийнятого значення для C може бути пов'язана з його неадекватністю. Величина C_t є лише наближеною оцінкою фактичного вмісту каталізатора, оскільки вона є усередненою не тільки по відрізку кінетичної кривої, але і в кожній точці кривої, де вона є середньою величиною для

працюючого шару зразка. Тому більш обґрунтованою повинна бути формула:

$$C_{\text{ef}} = (1 - \alpha)C_0 + \alpha C_t. \quad (13)$$

Ця формула дає середньозважене значення ефективного вмісту каталізатора C_{ef} . Величину коефіцієнта α , який визначає внески C_0 і C_t в оцінку k_Z , знаходили такою, щоб вона найкращим чином забезпечувала незалежність константи k_Z від вмісту каталізатора в зразку. Кількісним критерієм цього слугувала величина відносного середньоквадратичного відхилення k_Z від її середньоарифметичного значення при різних значеннях вмісту каталізатора, тобто величина $\Delta k_Z / k_{Z\text{середнє}}$. Рис. 1 демонструє одержані значення α і залежність їх від температури. Як видно з рисунка, величина нормуючого коефіцієнта α зменшується при зростанні температури. Пояснюється це зміною перехідного режиму в зразку від кінетичного до внутрішньодифузійного. За кінетичного режиму відбувається вигорання вуглецю по всьому об'єму зразка, що приводить до збільшення концентрації каталізатора. Оскільки в цьому випадку весь каталізатор розподілений по об'єму зразка рівномірно і, отже, весь використовується, то $C=C_t$ і коефіцієнт α в формулі (13) повинен дорівнювати одиниці. При високих температурах процес стає внутрішньодифузійним (область Зельдовича), вигорання вуглецю відбувається в тонкому шарі біля зовнішньої поверхні зразка, каталізатор, що знаходився в цьому шарі, звільняється від вуглецю і в подальшому участі в реакції не приймає. Отже, при високих температурах процес весь час перебігає в тонкому шарі при концентрації каталізатора, близькій до по-

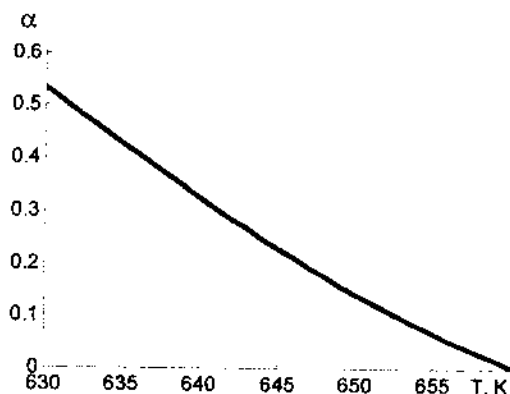


Рис. 1. Залежність коефіцієнта α в рівнянні (13) від температури.

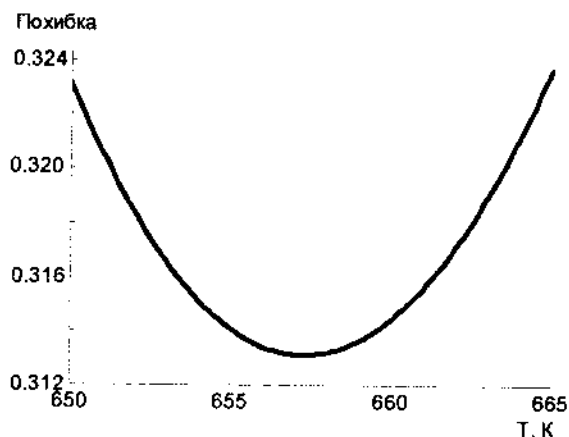


Рис. 2. Температурна залежність відносної похибки $\Delta k_{Z\alpha, \min} / k_{Z\alpha, \min}$

чаткової, і коефіцієнт α в рівнянні (13) повинен бути малим.

В подальшому константи $k_{Z\text{середн}}$ знайдені з використанням формули (13), позначаються як $k_{Z\alpha}$.

Відносна величина середньоквадратичного відхилення $k_{Z\alpha, \min}$ від її середньоарифметичного значення при різних вмістах каталізатора проходить через мінімум при температурі 657.5 K (рис. 2). Отже, незалежність константи швидкості каталітичного процесу $k_{Z\alpha, \min}$ найкраще реалізується при цій температурі.

Енергію активації каталітичного процесу знаходили із температурної залежності $k_{Z\alpha, \min}$, розраховуючи її за формулою (14). При 657.5 K вона дорівнює $171 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, константа швидкості — $1.15 \cdot 10^4 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$, передекспоненційний множник, знайдений з формули Арреніуса, дорівнює $4.28 \cdot 10^{17} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$.

$$E = RT^2 \frac{d \ln k_{Z\alpha}}{dT}. \quad (14)$$

Якщо каталітичну активність домішки характеризувати відношенням констант швидкості каталітичного і не каталітичного процесів, то її температурна залежність буде виражатися формулою на зразок рівняння Арреніуса:

$$A_{\alpha, \min} = \frac{k_{Z\alpha, \min}}{k_{C, \min}} = 0.00149 \cdot \exp\left(\frac{73600}{RT}\right). \quad (15)$$

При використанні k_{iter} в якості ефективних констант швидкості k_{ef} оптимальна температура за відносним відхиленням $k_{Z\alpha, \text{iter}}$ також дорівнює 657.5 K, енергія активації при цій температурі дорівнює $170 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, константа швидкості

— $1.14 \cdot 10^4 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$, передекспоненційний множник — $3.83 \cdot 10^{17} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$.

$$A_{\alpha, \text{iter}} = \frac{k_{Z\alpha, \text{iter}}}{k_{C, \text{iter}}} = 0.00134 \cdot \exp\left(\frac{74200}{RT}\right). \quad (16)$$

Згідно з формулами (15) і (16), активність каталізатора з підвищенням температури зменшується. Зумовлено це меншими значеннями енергії активації каталітичного окиснення сажі, порівняно з некаталітичним.

Імовірною причиною того, що найкращі статистичні показники активності припадають на температури, близькі до 660 K, є неспівпадіння температурних інтервалів, в яких вивчалися каталітичні процеси окиснення сажі і некаталітичний. Через неминучі похибки у визначенні енергії активації екстраполяція за межі вказаних температурних інтервалів також пов'язана з похибками, тим більшими, чим далі знаходиться інтерпольована величина від інтервалу, де вона вивчалася. Як видно з табл. 1, інтервали температур для каталітичного і некаталітичного процесів стикаються поблизу 700 K. При віддаленні від цього значення в бік низьких температур — зростає похибка екстрапольованої k_C , а при переході до більш високих температур — похибка екстрапольованих k_{ef} каталітичних процесів. І в тому і в іншому випадку це приводить, як видно з формули (2), до зростання похибки k_Z .

Механізми окисно-відновних реакцій, що прискорюються сполуками перехідних металів, зазвичай стадійні, а каталізатор, поперемінно реагуючи з окисником і відновником, змінює ступінь свого окиснення. Описані вище розрахунки проведені відповідно до гіпотези, що марганець у зразку знаходиться у вигляді MnO. Проте не можна виключати, що в умовах проведення реакції ступінь його окиснення більший. Так, рентгенофазовим аналізом встановлено, що після повного вигорання вуглецю в зольному залишку присутня фаза MnO₂. Щоб перевірити, як позначиться на оцінці каталітичної активності оксиду марганцю гіпотеза щодо ступеня його окиснення, були проведені розрахунки і для інших гіпотетичних оксидів марганцю. Використовували такі дані: для Mn₃O₄ $M=228.81 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, $d=4.70 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ [4], $\omega=1.86 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$; для Mn₂O₃ $M=157.87 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, $d=4.50 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, $\omega=1.50 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$; для MnO₂ $M=86.94 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, $d=5.026 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, $\omega=9.38 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ [1].

Виявилось, що температури мінімальних похибок $k_{Z\alpha}$ а також величини коефіцієнтів α в

Т а б л и ц я 3

Параметри рівняння Арреніуса константи $k_{Z\alpha}$ і каталітичні активності гіпотетичних форм оксидів

Оксид	k_{ef}	E , кДж·моль ⁻¹	$k^0 \cdot 10^{17}$, см ³ ·моль ⁻¹ ·хв ⁻¹	A_{660}
MnO	k_{min}	170.8	4.28	1000
	k_{iter}	170.2	3.83	990
Mn ₃ O ₄	k_{min}	170.5	5.37	1340
	k_{iter}	170.2	5.11	1330
Mn ₂ O ₃	k_{min}	170.5	4.62	1150
	k_{iter}	170.2	4.39	1140
MnO ₂	k_{min}	170.8	4.33	1010
	k_{iter}	170.2	3.88	1010
Середнє по оксидам	k_{min}	170.7	4.63	1120
	k_{iter}	170.2	4.27	1110
Середнє по оксидам	k_{min}, k_{iter}	170.5	4.45	1110

формулі (13) не залежать від гіпотези щодо оксиду марганцю. Параметри Арреніуса константи $k_{Z\alpha}$ а також каталітичні активності гіпотетичних форм оксидів при температурі 660 К наведені в табл. 3.

Дані табл. 3 засвідчують, що енергія активації і передекспоненційний множник константи швидкості каталітичного процесу $k_{Z\alpha}$ практично не залежать від того, яка форма оксиду приймається при розрахунку константи. Використовуючи середньоарифметичне значення E і середньгеометричне k^0 для k_{min} і k_{iter} і для всіх оксидів, одержали формулу, що виражає температурну залежність каталітичної активності оксидів марганцю в реакції окиснення сажі:

$$A_{\alpha} = \frac{k_{Z\alpha}}{k_C} = 0.00155 \exp\left(\frac{74000}{RT}\right). \quad (17)$$

Згідно з цією формулою, константа швидкості каталітичного процесу $k_{Z\alpha}$ в температурному інтервалі її визначення 633—776 К більша за константу швидкості некаталітичного процесу в 2000—150 раз.

Таким чином, проведене дослідження показало, що запропонований метод визначення константи швидкості каталітичного процесу окиснення сажі дозволяє кількісно оцінити активність каталізатора.

РЕЗЮМЕ. Исследовано окисление сажи кислородом воздуха в присутствии ацетата марганца при атмосферном давлении в температурном интервале 633–773 К. Установлено, что при определенных условиях каталитическое окисление сажи проходит в двух разных стационарных режимах. Сделана попытка оценить константу скорости только каталитического процесса путем вычленения ее из эффективной константы k_{ef} , которая характеризует суммарный процесс и определяется при обработке экспериментальной кинетической кривой.

SUMMARY. The soot oxidation by air oxygen in presence of manganese acetate at atmospheric pressure in temperature interval 633—773 K is investigated. It is established that under specific conditions the catalytic oxidation of soot passed in two different stationary modes. The attempt of estimation of rate constant of only catalytic process is done by counting it from the effective constant k_{ef} that characterizes a total process and is determined from experimental kinetic curve.

1. Справочник химика. -Л.-М: Химия, 1964. -Т. 2.
2. Забуга В.Я., Даценко Д.Ф., Цапюк Г.Г. и др. // Химия тв. топлива. -1983. -№ 5. -С. 41—44.
3. Забуга В.Я., Цапюк Г.Г., Бударин В.Л. та ін. // Укр. хім. журн. -2004. -70, № 3. -С. 32—35.
4. Физико-химические свойства окислов / Под ред. Г.В. Самсонова. -М.: Металлургия, 1969.

УДК 543.062 + 546.19'151'655

О.М. Трохименко, В.М. Зайцев, Н.Є. Писарева

**ВПЛИВ АНІОНІВ МІНЕРАЛЬНИХ КИСЛОТ
НА ШВИДКІСТЬ ПЕРЕБІГУ РЕАКЦІЇ СЕНДЕЛА–КОЛЬТГОФА**

Досліджено вплив аніонів мінеральних кислот (сірчаної, соляної, хлорної, азотної та ортофосфорної) при їх концентрації 0.032—3.2 моль/дм³ на перебіг реакції Сендела–Кольтгофа. Встановлено, що швидкість реакції між арсеном (III) і церієм (IV) корелює з комплексоутворюючою дією згаданих аніонів по відношенню до церію (IV).

Реакція Сендела–Кольтгофа [1] — це реакція між арсеном (III) і церієм (IV), що каталізується йодид-йонами. Вона широко використовується в аналітичній практиці для визначення йоду в формі йодиду кінетичним фотометричним методом [2]. Каталітична дія йодиду пропорційна його концентрації за постійних умов реакції. Через певний час реакцію зупиняють і фотометрично визначають залишкову концентрацію церію (IV) [3, 4].

Каталітичне визначення йодиду за реакцією Сендела–Кольтгофа характеризується задовільною вибірковістю. Крім йодид-йонів, каталітичний вплив виявляють лише Ru (IV) і Os (VIII) [5]. Інгібіторами реакції є Ag (I) і Hg (II) внаслідок зв'язування ними йодиду у міцні комплекси [6]. Оскільки згадана реакція є окисно-відновною, то заважають практично будь-які кількості окисників та відновників, здатних відновлюватися арсеном (III) та окиснюватися церієм (IV). При підготовці до аналізу зразків шляхом сухої лужної мінералізації (600 °C) [4,7] відбувається руйнування окисників та відновників. При мокрій кислотній пробопідготовці [8, 9] видалення окисників можливе, зокрема, введенням надлишкової кількості компонента реакції арсену (III).

На швидкість реакції Сендела–Кольтгофа, крім перелічених чинників, температури та природи розчинника, може впливати величина йонної сили розчину. Виходячи з рівняння Бренстеда і Б'єрума [10] для перебігу реакцій у розчинах виділяють три принципово різних випадки: швидкість реакції між йонами з однаковими зарядами підвищується при збільшенні йонної сили ($z_A \cdot z_B > 0$); швидкість реакції між позитивно і негативно зарядженими часточками зменшується при збільшенні йонної сили ($z_A \cdot z_B < 0$); на швидкість ре-

акції між йоном і незарядженою молекулою йонна сила не впливає ($z_B = 0$). Реакція Сендела–Кольтгофа відноситься до реакцій йонного типу. Тому недотримання постійної йонної сили може привести до зростання похибки визначення.

Після сухої лужної мінералізації зразків подальше визначення йоду рекомендують здійснювати в сірчаноокислому середовищі [4, 7]. За мокрої кислотної пробопідготовки зразків постає питання про вибір кислоти для мінералізації. При цьому необхідно враховувати не лише окиснювальну здатність кислот чи їх сумішей, а й брати до уваги вплив хімічної природи їх аніонів на наступне визначення. Адже відомо [11], що специфічною особливістю високозарядних йонів металів, у тому числі церію (IV), є схильність до комплексоутворення і можливість наявності в їх розчинах кількох хімічних форм, обумовлених природою і концентрацією фонових кислот і електролітів. Даний ефект є важливим не лише для координаційної, але й для аналітичної хімії цих елементів, оскільки стан металів у розчині значною мірою визначає напрямок і ступінь перебігу аналітичних реакцій.

З огляду на це метою даної роботи було дослідження впливу аніонів мінеральних кислот на швидкість перебігу реакції Сендела–Кольтгофа в сірчаноокислому середовищі.

У роботі використовували 0.2 моль/дм³ розчин арсеніту натрію, $2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ розчин сульфату церію (IV), 8 моль/дм³ розчин H₂SO₄, які готували за загальноприйнятими методиками. Розчини калієвих солей мінеральних кислот з концентрацією 0.5—5.0 моль/дм³ готували розчиненням у воді розрахованих наважок відповідних препаратів. Стандартний та робочі розчини йо-

диду одержували за методикою [4]. Робочі розчин з концентрацією 0.1 мкг І/см^3 готували безпосередньо перед виконанням експерименту. Усі препарати мали кваліфікацію не нижче ч.д.а. або попередньо очищалися перекристалізацією.

Оптичну густину розчинів вимірювали фотоелектроколориметром КФК-2МП, електронні спектри поглинання реєстрували спектрофотометром Specord UV Vis.

Вплив аніонів мінеральних кислот на кінетику реакції вивчали за наступною методикою. В пробірку при перемішуванні послідовно вводили певні об'єми розчинів йодиду, сірчаної кислоти, солі калію певної мінеральної кислоти, арсеніту і воду до загального об'єму 9 см^3 . До одержаного розчину вносили 1 см^3 розчину церію (IV) і негайно перемішували. Починаючи з цього моменту, відраховували секундоміром час, розчин переносили в кювету фотоелектроколориметра і вимірювали оптичну густину через певні проміжки часу. Швидкість реакції контролювали за зміною значення оптичної густини розчинів. При прискоренні реакції збільшувалися витрати церію (IV) і оптична густина розчинів, відповідно, зменшувалася.

Як відзначалося вище, після сухої лужної мінералізації подальше визначення йоду здійс-

нюють, як правило, в сірчаноокислому середовищі. Крім того, сірчана кислота в суміші з азотною використовується при мокрій кислотній мінералізації проб. З огляду на це вивчено вплив сульфату на каталітичну реакцію між арсеном (III) і церієм (IV). Видно (рис. 1, а), що введення зростаючої кількості сульфат-іонів приводить до уповільнення реакції (криві 1–3) аж до практично повного її зупинення (крива 4). Поступове зменшення швидкості перебігу реакції зі збільшенням концентрації сульфат-іонів може бути обумовлено не лише впливом доданої солі на коефіцієнти активності реагуючих часточок. Суттєвим є схильність церію (IV) до комплексоутворення і можливість наявності в його розчинах кількох хімічних форм, обумовлених природою і концентрацією фонових кислот і електролітів. Взаємодію церію (IV) з сульфат-іонами, наприклад, виявлено при дослідженні е.р.с. концентраційних ланцюгів церійсульфатних розчинів і електроміграції в сульфатних розчинах [11]. Встановлено, що за концентрації сульфату церію (IV) до 0.01 моль/дм^3 утворюється позитивно заряджений комплекс $[\text{CeSO}_4]^{2+}$, за вищої концентрації сульфату з'являються нейтральні $(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2)$ та аніонні $[(\text{Ce}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$, $[(\text{Ce}(\text{SO}_4)_4]^{4-}$ комплекси. Очевидно, що комплексоутворення стабілізує вищу ступінь окиснення церію (IV) та зменшує окиснювальний потенціал системи. Тому його реакція з арсеном (III) уповільнюється. Аналогічне явище спо-

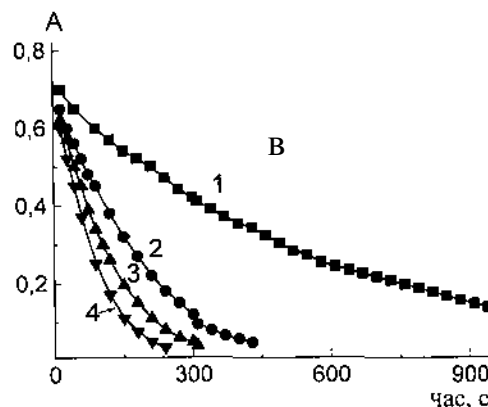
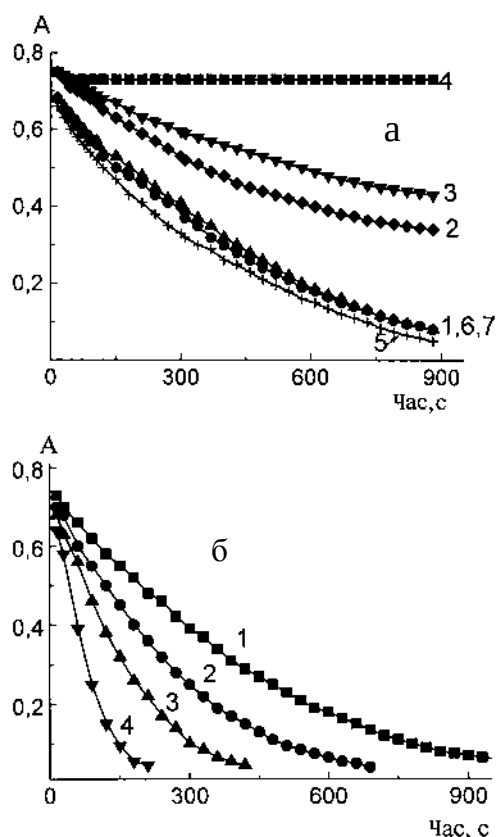


Рис. 1. Вплив аніонів мінеральних кислот на швидкість перебігу реакції Сендела–Кольтгофа. Концентрації калієвих солей мінеральних кислот, моль/дм^3 : а — сульфату: 1 — 0; 2 — 0.032; 3 — 0.32; 4 — 3.2; хлориду: 1 — 0; 5 — 0.032; 6 — 0.32; 7 — 3.2; б — нітрату: 1 — 0; 2 — 0.032; 3 — 0.32; 4 — 3.2; в — перхлорату: 1 — 0; 2 — 0.005; 3 — 0.01; 4 — 0.015. $V_{\text{розч}} = 10 \text{ см}^3$; 0.1 мкг І ; концентрації, моль/дм^3 : As (III) — $2 \cdot 10^{-2}$; Ce (IV) — $2 \cdot 10^{-3}$; H_2SO_4 — 0.52; 18°C ; $l = 20 \text{ мм}$, $\lambda_{\text{сф}} = 440 \text{ нм}$, КФК-2МП.

стерігали автори роботи [12] при дослідженні каталітичної активності комплексів платинових металів у реакції окиснення органічного реагенту періодатом аж до повної відсутності каталітичної активності за наявності лише аніонних форм металів.

Ортофосфору та соляну кислоти не використовують при пробопідготовці з метою визначення йоду і не проводять реакцію Сендела–Кольтгофа в їх середовищі. Проте ортофосфат та хлорид можуть бути складовими проб, зокрема, розсолів, кухонної солі, вод або утворюватися з компонентів проб при мінералізації органічної матриці. За концентрації ортофосфату >0.032 моль/дм³ спостерігали утворення його малорозчинних сполук з церієм. Однак, як правило, вміст фосфору у зразках не перевищує цієї величини. Утворення протонвмісних фосфатних комплексів для церію не характерно [11]. Хлорид, як видно з рис. 1, а, виявляє подвійну дію на швидкість перебігу реакції в досліджуваних умовах. За його концентрації ≤ 0.032 моль/дм³ (крива 5) реакція незначно прискорюється. При подальшому підвищенні концентрації хлориду швидкість реакції практично повертається до значення, яке вона мала за його відсутності (криві 6, 7). Така незвичайна поведінка хлорид-йонів може пояснюватися утворенням різнолігандних сульфатно-хлоридних чи хлоридних комплексів. Автори роботи [11] також вказують на можливість утворення різнолігандних комплексів складу $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_2]^{2-}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}]$ при дослідженні взаємодії церію (IV) з сірчаною кислотою за наявності хлориду.

Для розкладу харчових продуктів у відкритих чи закритих ємностях, у тому числі під впливом акустичних (УЗ) і електромагнітних полів (ПЧ-, УФ-, МХ-опромінення), найчастіше застосовують азотну кислоту та її суміші з сірчаною або хлорною кислотами чи пероксидом водню у різних мольних співвідношеннях [8, 9]. З рис. 1, б видно, що введення зростаючої кількості нітрат-йона при сталій кількості сульфату приводить до різкого прискорення перебігу досліджуваної реакції. З урахуванням нестійкості нітратів церію (IV) у водних розчинах прискорення реакції Сендела–Кольтгофа можна пояснити поступовим зростанням частки незакомплексованого Се (IV) зі збільшенням концентрації нітратів.

Вище відзначалося, що хлорна кислота використовується при пробопідготовці як домішка до азотної кислоти, тому нами також вивчено вплив її аніонів на перебіг досліджуваної реакції. Відмітимо, що в практиці вивчення властивостей

комплексів рідкісноземельних елементів перхлорат натрію і хлорна кислота застосовуються для створення певної йонної сили як джерела аніонів, що не утворюють комплекси. З рис. 1, в, криві 1–4, видно, що введення в систему зростаючої концентрації перхлорат-йонів суттєво прискорює перебіг досліджуваної реакції. Підвищення концентрації перхлорату, який є набагато слабшим комплексоутворювачем, ніж навіть нітрат, зміщує рівновагу в бік утворення нестабільних та окисноактивних катіонів церію (IV), що і відбивається на прискоренні реакції окиснення. Спроби встановити методом електроміграції заряд гідроксокомплексів церію (IV) показали [12], що у перхлоратних водних розчинах існують лише позитивно заряджені гідроксойони. Аніонні гідроксокомплекси церію (IV) згаданим авторам виявити не вдалося.

У відповідності з описаними вище результатами нами встановлено, що в досліджуваних умовах чутливість визначення йоду за реакцією Сендела–Кольтгофа в сірчано-окислому (0.5 моль/дм³) та азотно-окислому (0.5–1.0 моль/дм³) середовищах становить відповідно 2–3 та 0.5 нг/см³.

Електронні спектри розчинів церію (IV) (рис. 2) у присутності аніонів різних мінеральних кислот при $\lambda > 250$ нм різняться за інтенсивністю,

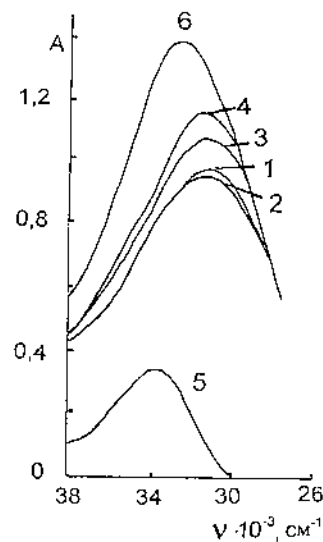
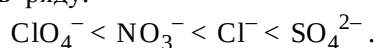


Рис. 2. Електронні спектри розчинів Се (IV) у присутності аніонів різних мінеральних кислот. Концентрації калієвих солей мінеральних кислот 0.3 моль/дм³: 1 — без додаткових аніонів; 2 — перхлорат; 3 — хлорид; 4–6 — нітрат. Розчин порівняння: 1–5 — вода, 6 — розчин 4 відносно розчину 5. С, моль/дм³: H₂SO₄ — 0.52; Се (IV) — $2 \cdot 10^{-3}$ (1–4, 6), 0 (5); 20 °C; l = 2 мм, Record UV Vis.

але практично співпадають за $\lambda_{\max}$. Індивідуальність утворюваних комплексів, імовірно, проявляється при $\lambda < 250$ нм, де починають поглинати також аніони досліджуваних мінеральних кислот.

Таким чином, швидкість каталітичної реакції корелює з комплексоутворюючою здатністю аніонів сильних мінеральних кислот по відношенню до церію (IV) і уповільнюється відповідно до збільшення тенденції церію (IV) до комплексоутворення в ряду:



Не дивлячись на те, що перед нами не стояло завдання визначення складу утворюваних комплексів, ми можемо припустити на підставі експериментальних даних і відомостей з літератури, що при додаванні солей мінеральних кислот відбуваються зміни в координаційній сфері церію (IV), а, отже, зміна редокс-потенціалу системи. Це приводить до уповільнення чи прискорення реакції Сендела–Кольтгофа, а, отже, до необхідності дотримання однакового сольового фону при визначенні йодиду.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние анионов минеральных кислот (серной, соляной, хлорной, азотной и ортофосфорной) при их концентрации 0.032—3.2 моль/дм³ на протекание реакции Сендела–Кольтгофа. Выявлено, что скорость реакции между мышьяком (III) и церием (IV) коррелирует с комплексообразующим действием упомянутых анионов по отношению к церию (IV).

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 15.03.2005

УДК 542.61

И.А. Шевчук, Т.Н. Симонова, Е.С. Гонтарь

ИЗВЛЕЧЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РАЗНОЗАРЯДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ И ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

Изучены закономерности, связывающие строение и свойства первичных алкиламинов C_{12} — C_{18} , разноразрядных третичных алкиламинов с их способностью экстрагировать $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{RuCl}_6]^{3-}$. Предложена экстракционная система изопропанол—сульфат аммония—вода для избирательного извлечения и экстракционно-фотометрического определения рутения. Предел обнаружения составляет 0.07 мкг/см³, относительное стандартное отклонение — 0.03, продолжительность определения — 20 мин.

Величина заряда ацидокомплекса, природа и строение радикала органического катиона, стерические факторы, сольватация оказывают значительное влияние на извлечение и разделение про-

SUMMARY. The influence of anions of mineral acids (sulphate, chloride, perchlorate, nitrate, orthophosphate) by its concentration 0.032—3.2 mol/dm³ on rate of reaction Cendall–Kolthoff were studied. It was found that reaction rate of arsenic (III) and cerium (IV) correlated with complexation of cerium (IV) with mentioned anions.

1. Sandell E.V., Kolthoff J.M. // J. Amer. Soc. -1934. -56. -Р. 1436—1438.
2. Уильямс У. Дж. Определение анионов. -М.: Химия, 1982. -С. 383—399.
3. Перес-Бенедито Д., Сильва М. Кинетические методы в аналитической химии. -М.: Мир, 1991. -С. 70.
4. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. -М.: Химия, 1984. -С. 154—158.
5. Муштакова С.П., Кожина Л.Ф., Иванова Л.М. и др. // Журн. аналит. химии. -1998. -53, № 2. -С. 214—217.
6. Rodriguez P.A., Pardue H.L. // Analyt. Chem. -1969. -41, № 11. -С. 1376—1380.
7. Шкадаускене О.П., Шкадаускас Ю.С. // Журн. аналит. химии. -2001. -56, № 2. -С. 192—194.
8. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. // Там же. -1999. -54, № 1. -С. 6—16.
9. Инверсионная вольтамперометрия. Современные методы пробоподготовки пищевых продуктов. АОЗТ "ГАЛИЧ". Свидетство № 24266056.
10. Мюллер Г., Отто М., Вернер Г. Каталитические методы в анализе следов элементов. -М.: Мир, 1983.
11. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов / Под. ред. К.Б. Яцимирского. -К.: Наук. думка, 1966.
12. Алексенко С.С., Гуменюк А.П., Муштакова С.П. // Журн. аналит. химии. -2004. -59, № 2. -С. 209—215.

© И.А. Шевчук, Т.Н. Симонова, Е.С. Гонтарь, 2006

стых и комплексных анионов [1, 2].

Состояние родия (III) и рутения (III) в концентрированных растворах кислот в виде высокозарядных ацидокомплексов (ВЗА) $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ является доминирующим при разложении проб, содержащих платиновые металлы. В роданидных растворах образуются разнозарядные комплексы состава $[\text{Me}(\text{SCN})_n]^{(3-n)+}$, где $n=16$. Экстракцию хлоридных и роданидных комплексов платиновых металлов трибутилфосфатом, метил-изобутилкетон, алкиламинами различных структур применяют для их разделения и экстракционно-фотометрического определения [3–7].

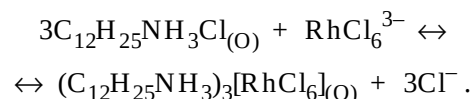
Предложен способ извлечения рутения (III), основанный на его экстракции из роданидных растворов этиловым, изопропиловым спиртами, ацетоном, полиэтиленгликолем в присутствии высаливателя с последующим фотометрическим определением в органической фазе [8].

В данной работе изучены закономерности, связывающие строение и свойства первичных алкиламинов нормального строения C_{12} – C_{18} , разнорадикальных третичных алкиламинов в хлороформе с их способностью экстрагировать ВЗА родия (III) и рутения (III) из хлоридных растворов. Изучен предположительный механизм экстракции роданидных комплексов рутения (III) изопропиловым спиртом и разработаны ускоренные методики экстракционно-фотометрического определения его в растворах.

Использовали *n*-додециламин, *n*-октадециламин, диметил-*n*-додециламин, три-*n*-октиламин (ТОА), трибензиламин (ТБА), этиловый спирт ректификованный, изопропиловый спирт, ацетон, полиэтиленгликоль (ПЭГ-115), роданид калия, сульфат аммония квалификации ч.д.а., х.ч., ос.ч. Стандартный раствор рутения готовили из хлорида рутения (III), родия — из Na_3RhCl_6 . Роданидный комплекс рутения (III) в синей форме получали по методике [6]. Фотометрическое определение проводили на колориметре концентрационном КФК-3, атомно-абсорбционное — на спектрофотометре Сатурн-3. ИК-спектры записывали на спектрофотометре Specord-75 IR, спектры поглощения — на спектрофотометре Scinco серии S-2100 с диодноматричным детектором.

Образование экстрагируемых соединений хлоридных комплексов родия (III), рутения (III) с жидкими анионообменниками может протекать по реакциям ионного обмена, комплексов внедрения или по ряду одновременно протекающих этих реакций [4, 5]. Изучено влияние структуры жидких анионообменников на экстракцию $[\text{RhCl}_6]^{3-}$

и $[\text{RuCl}_6]^{3-}$. Концентрация родия (III) и рутения (III) в водной фазе составляет 0.002 моль/дм³. Родий (III) и рутений (III) в условиях образования ВЗА [4] экстрагируются *n*-додециламином в хлороформе на 88 и 80 % из 6 и 10 моль/дм³ растворов HCl соответственно. Показано, что извлечение $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ хлоридом *n*-додециламина наблюдается также из растворов, содержащих смесь 6 моль/дм³ LiCl и 1 моль/дм³ HCl. Третичные алкиламины типа три-*n*-октиламина, трибензиламина не экстрагируют ВЗА родия (III) и рутения (III) в изученных условиях. Уменьшение объема радикалов третичных алкиламинов путем замены двух алкилрадикалов на метильные позволяет снизить стерические эффекты и использовать разнорадикальные третичные алкиламины типа диметил-*n*-додециламина для извлечения ВЗА родия (III) и рутения (III) с сосредоточенным зарядом, ранее не применяемые для этих целей. Степень извлечения $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ хлоридом диметил-*n*-додециламина составляет 56 %. Использование ТОА в качестве экстрагента позволяет отделять родий (III) и рутений (III) от двухзарядных ацидокомплексов платины (II), палладия (II). Механизм экстракции представлен на примере родия (III) с *n*-додециламином. Экстракция хлоридных комплексов родия (III) *n*-додециламином описывается уравнением:



Максимумы полосы поглощения комплекса родия (III) с хлорид-ионами находятся в водной и органической фазах при длине волны 412 и 518 нм, что соответствует иону $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ [3] (рис. 1).

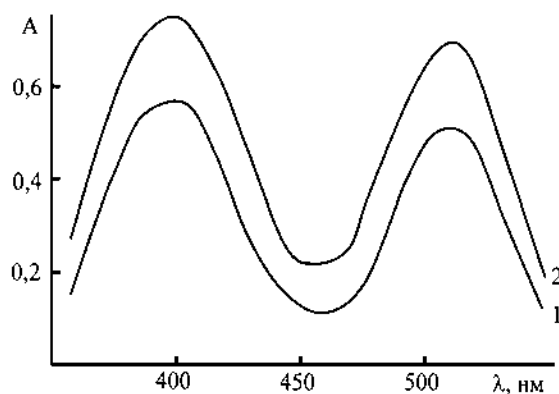


Рис. 1. Спектры поглощения хлоридного комплекса родия: 1 — водная; 2 — органическая фаза. $C(\text{Rh}^{3+}) = 0.002$, $C(\text{HCl}) = 6$ моль/дм³.

Увеличение светопоглощения комплекса в экстракте по сравнению с водным раствором можно объяснить сольватацией и стабилизацией его в органической фазе. Методом молярных отношений и анализом насыщенной органической фазы установлено, что $[\text{RNH}_3^+]:[\text{Rh}^{3+}] = 3:1$. В ИК-спектрах экстрактов родия (III) наблюдаются полосы поглощения 1500 и 1585 см^{-1} , характерные для алкиламмониевого катиона, и отсутствуют полосы деформационных (1620 см^{-1}) и валентных (3380 и 3450 см^{-1}) колебаний NH_2 -группы. Данные по ИК-спектрам указывают на присутствие в ассоциате катиона *n*-додециламмония. Аналогично установлен состав для экстрагируемого ассоциата хлоридного комплекса рутения (III) — $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3)_3[\text{RuCl}_6]$.

В связи с возросшими требованиями к экологической безопасности условий труда изучена экстракция роданидных комплексов рутения (III) и родия (III) в расслаивающихся водных системах. Высокозарядные хлоридные комплексы родия (III) и рутения (III) не извлекаются водорастворимыми экстрагентами в оптимальных условиях их образования в водной фазе. Замена хлорид-ионов на роданид-ионы приводит к образованию в водной фазе разнозарядных анионных комплексов и способствует извлечению их водорастворимыми экстрагентами [3]. Исследования проводили в присутствии высаливателя сульфата аммония, выбор которого обусловлен устойчивостью ацидокомплексов платиновых металлов в последовательности соответствующих лигандов: $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^-$ [4]. Роданидные комплексы рутения (III) экстрагировали в оптимальных условиях его образования в водной фазе: pH 2, $C(\text{SCN}^-) = 0.4 \text{ моль/дм}^3$ [6]. Роданидный комплекс рутения (III) и родия (III) экстрагируется этиловым, изопропиловым спиртами, ацетоном, полиэтиленгликолем на 99—100 %. Быстрое и четкое разделение фаз происходит при концентрации сульфата аммония $1.3\text{—}3.2 \text{ моль/дм}^3$ и соотношении водной и органической фаз 3:1 для рутения (III), для родия (III) — 2:1.

Исследовали влияние кислотности, концентрации роданид-ионов, экстрагента, времени экстракции на полноту извлечения роданидных комплексов рутения (III). В делительную воронку помещали раствор, содержащий 0.1 мг рутения (III), добавляли необходимый для расслоения фаз объем насыщенного раствора сульфата аммония, переменные количества концентрированной соляной кислоты и роданида калия, дистиллированную воду для достижения объема водной фа-

зы 15 см^3 , 5 см^3 изопропанола. Установлено, что экстракционное равновесие достигается в течение 2 мин. Практически полное извлечение роданидных комплексов рутения наблюдается в оптимальных условиях его образования при pH 2. После образования комплекса концентрацию соляной кислоты можно варьировать в пределах от 0.1 до 2.0 моль/дм^3 . Роданидный комплекс рутения (III) практически полностью извлекается в диапазоне концентраций роданид-ионов $10^{-2}\text{—}0.4 \text{ моль/дм}^3$ (рис. 2). В отсутствие роданид-ионов рутений (III) в этих условиях не извлекается. Сни-

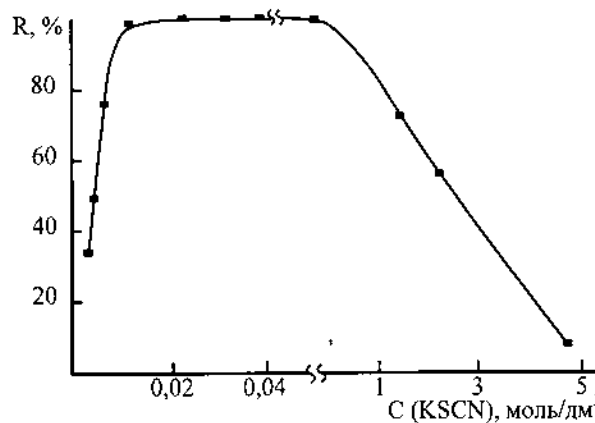
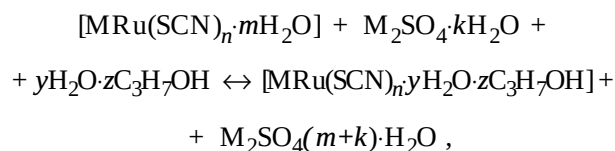


Рис. 2. Зависимость степени извлечения роданидных комплексов рутения (III) от концентрации роданида.

жение степени извлечения рутения (III) с увеличением концентрации роданид-ионов $>1 \text{ моль/дм}^3$, возможно, связано с образованием высокозарядного ацидокомплекса $[\text{Ru}(\text{SCN})_6]^{3-}$ или конкурентным влиянием лиганда. Из концентрированных растворов роданид-ионов ($5\text{—}10 \text{ моль/дм}^3$) рутений (III) не извлекается в отличие от роданидных комплексов цинка (II) и палладия (II), образующих в водных растворах одно- и двухзарядные ацидокомплексы $[\text{Zn}(\text{SCN})_3]^-$, $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$, $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$. Это является основой для экстракционного разделения роданидных комплексов металлов.

Экстракция роданидного комплекса рутения (III) изопропиловым спиртом в общем виде описывается уравнением:



где $\text{M} — \text{NH}_4^+, \text{H}^+$.

В спектрах поглощения экстрактов наблюдается максимум поглощения при $\lambda = 585$ нм, характерный для $[\text{Ru}(\text{SCN})_4]^-$ [6] (рис. 3). Механизм экстракции ассоциата рутения (III) изучен методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры экстрактов и чистого изопропанола регистрировали в области $4000\text{--}600\text{ см}^{-1}$ в кюветах с окошками из бромида калия. По сравнению со спектром чистого изопропанола наблюдается существенное уширение полос в области $3200, 1600\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, обусловленное образованием водородной связи оксония с ОН-группами изопропанола. Можно предположить экстракцию роданидного комплекса рутения (III) изопропанолом в виде ассоциата. Количество молекул спирта, входящих в состав экстрагируемого соединения, определяли методом сдвига равновесий. Зависимость степени извлечения рутения (III) от концентрации изопропанола изучали из толуольно-спиртовых смесей. Толуол не экстрагирует роданидный комплекс рутения (III). В органическую фазу, возможно, извлекается соединение состава $\text{M}[\text{Ru}(\text{SCN})_4 \cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \cdot \text{nH}_2\text{O}]$, где $\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{H}^+$. Значение константы экстракции ассоциата составляет: $\lg K_{\text{ex}} = 2.96 \pm 0.12$.

Результаты проведенных исследований использовали для экстракционно-фотометрического определения рутения (III) и отделения его от других элементов. В изученных условиях не извлекаются Pt (II), Sc (III), Ce (III), Zr (IV), Hf (IV) и другие соединения металлов, образующие малоустойчивые роданидные комплексы или высокозарядные сульфатные ацидокомплексы

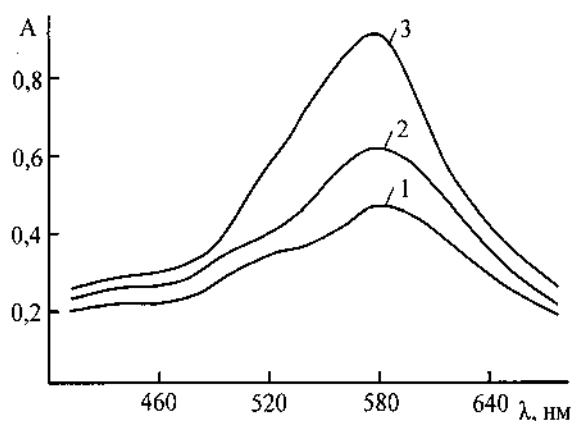


Рис. 3. Спектры поглощения роданидных комплексов рутения (III) водорастворимыми экстрагентами: 1 — этиловый спирт; 2 — изопропиловый спирт; 3 — ацетон. $C(\text{Ru}^{3+}) = 2 \cdot 10^{-4}$, $C(\text{SCN}^-) = 0.07$ моль/дм³.

Правильность экстракционно-фотометрического определения рутения (III) в двухфазных водных системах ($P=0.95$)

Экстрагент	n	Введено	Найдено, $c \pm \delta$	S_r
		мг/дм ³		
Полиэтиленгликоль (ПЭГ-115)	9	0.24	0.24 ± 0.01	0.046
Изопропанол	10	0.14	0.14 ± 0.01	0.032

типа $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Zr}(\text{SO}_4)_4]^{4-}$. Родий (III) извлекается на 10 %, палладий (II) экстрагируется практически полностью, но они не мешают экстракционно-фотометрическому определению рутения (III). Мешающее влияние железа (III) устраняли прибавлением фторида натрия. Разработана методика экстракционного отделения рутения (III) от родия (III) с применением изопропилового спирта. Содержание родия в органической фазе определяли атомно-абсорбционным методом. Установлено, что в 2 моль/дм³ растворе HCl и 0.4 моль/дм³ KSCN рутений (III) извлекается изопропиловым спиртом на 99 %, а родий (III) — на 10 %. Фактор разделения рутения (III) и родия (III) составил 100.

Правильность разработанной методики экстракционно-фотометрического определения рутения (III) оценена методом введено—найдено на модельных растворах (таблица). Предел обнаружения составляет 0.07 мкг/см^3 . Относительное стандартное отклонение — 0.03–0.05, продолжительность определения — 20 мин.

РЕЗЮМЕ. Вивчено закономірності, що пов'язують будову та властивості первинних алкіламінів $\text{C}_{12}\text{--}\text{C}_{18}$, різнорадикальних третинних алкіламінів з їх здатністю екстрагувати $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{RuCl}_6]^{3-}$. Для вибіркового вилучення та екстракційно-фотометричного визначення рутенію запропонована екстракційна система ізопропанол—сульфат амонію—вода. Межа виявлення складає 0.07 мкг/см^3 , відносне стандартне відхилення — 0.03, тривалість визначення — 20 хв.

SUMMARY. Relationships connecting structure and properties of primary alkylamines of $\text{C}_{12}\text{--}\text{C}_{18}$, tertiary alkylamines with different radicals with their ability to extract $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ have been studied. The extraction system isopropanol—ammonium sulphate—water for selective extraction and extraction-photometric determination of ruthenium was suggested. The detection limit is $0.07\text{ }\mu\text{g/cm}^3$, relative standard deviation is 0.03, the time of determination is 20 min.

1. Шевчук И.А. Экстракция органическими основаниями. -Киев: Вищ. шк., 1978.
2. Шевчук И.А., Симонова Т.Н. Экстракция соединений цветных и редких металлов из карбонатных, серусодержащих и галогенидных растворов. - Донецк: ДонГУ, 1999.
3. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. -М.: Наука, 1972.
4. Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М. Аналитическая химия металлов платиновой группы. -М.:

Едиториал УРСС, 2003.

5. Большаков К.А., Синицын Н.М., Буслаева Т.М., Ивченко А.П. // Докл. АН СССР. -1980. -**251**, № 6. -С. 1406—1409.
6. Бакырджиева В.К., Иванов Н.А. // Журн. аналит. химии. -1989. -**44**, вып. 5. -С. 899—905.
7. Al-Bazi S.J., Chow A. // Talanta. -1984. -**31**. -Р. 815—836.
8. Пат. Украины, № 3885, МПК G01N 33/20. -Опубл. 15.12.2004.

Донецкий национальный университет

Поступила 10.05.2005

УДК 547.818.1:789.6:541.651

М.А. Кудинова, А.Я. Ильченко, А.В. Кропачев, А.И.Толмачев

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КРАСИТЕЛЕЙ, ПРОИЗВОДНЫХ ТИОХРОМЕНА

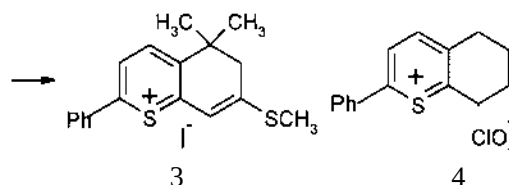
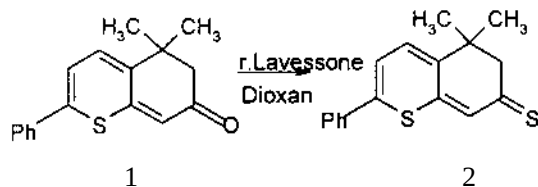
Синтезированы несимметричные полиметиновые красители и мероцианины, производные тioxромена с *всьюду-транс* и *моно-цис* конформацией хромофора и с полиметиленовыми мостиковыми группами в хромофоре. Экспериментально и квантово-химическими расчетами методом ППП показано влияние изменения конформации и электронодонорного характера мостиковых групп на спектры поглощения красителей.

Ранее нами были синтезированы симметричные и несимметричные пирило- и тиопирило-2-цианины, содержащие этиленовые или триметиленовые мостиковые группировки, связывающие α -положения полиметинового хромофора с β -углеродными атомами гетероциклических остатков [1, 2]. Такого типа красители используются в лазерной технике [3, 4].

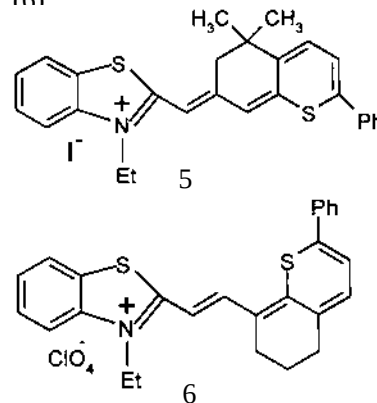
Кроме того, в последнее время вырос научный интерес к красителям-мероцианинам в связи с поиском и исследованием органических материалов, проявляющих нелинейно-оптические свойства [5].

В продолжение систематических исследований влияния мостиковых группировок на спектральные свойства красителей в данной работе синтезирован неизвестный ранее тип полиметиновых красителей, в которых мостиковая группировка закрепляет две связи полиметинового хромофора.

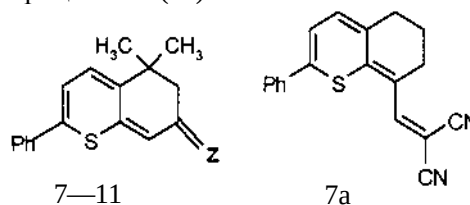
Исходным соединением для получения таких красителей является 5,5-диметил-7-оксо-2-фенил-5,6-дигидро-7Н-тиохромен (1) [6], который, взаимодействуя с реактивом Лавессона, после последующего алкилирования полученного тиона (2) иодистым метилом дает тиопирилиевую соль (3). Для сравнения свойств соответствующих красителей была также синтезирована тиопирилиевая соль (4) [7]:



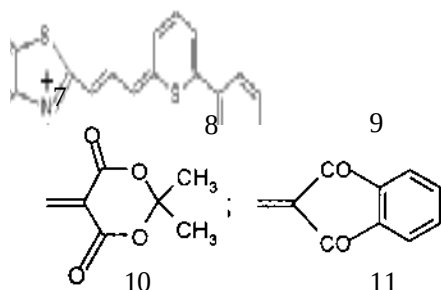
Тиопирилиевая соль 3 реагирует с соединениями, содержащими активную метильную или метиленовую группу. Так, в среде безводного этанола в присутствии безводного уксуснокислого натрия был синтезирован несимметричный карбоцианин (5), а из соли 4 — несимметричный карбоцианин (6):



В тех же условиях, используя соль 3, синтезировали ряд мероцианинов (7—11), а из соли 4 — мероцианин (7a):



где Z:



Спектральные данные синтезированных соединений приведены в табл. 1. Из нее видно, что несимметричный карбоцианин 5, который находится во *всяду-транс*-конформации, поглощает в более коротковолновой области спектра и имеет более интенсивную полосу поглощения, в отличие от несимметричного карбоцианина 6, который находится в *моно-цис*-конформации благодаря закреплению одной связи хромофора ($\Delta\lambda = 53$ нм). Мостиковая группировка может также рассматриваться как электронодонорный заместитель в полиметиновой цепи в β -положении в красителе 5 или в α -положении в красителе 6. На примере симметричных тиакарбоцианинов с метильной группой в полиметиновой цепи [8] вид-

Т а б л и ц а 1

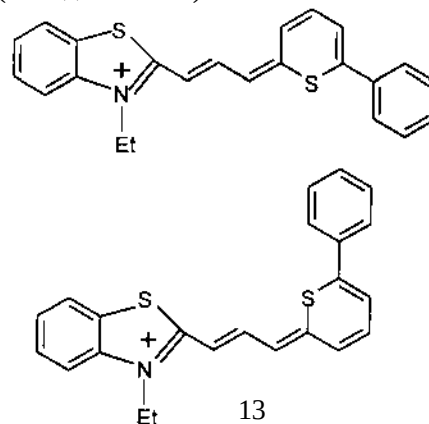
Спектральные свойства соединений 3, 5—11

Соединение	Максимум поглощения λ_{max} , нм (молярный коэффициент экстинкции $\epsilon \cdot 10^{-4}$, л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$)		
	Хлороформ	Ацетонитрил	Толуол
3	—	250, 342, 485 (2.8; 0.7; 2.96)	—
5	632 (4.75)	—	—
6	685 (2.86)	—	—
7	426, 527 (1.78; 2.57)	421, 520 (1.69; 2.47)	427, 504, 531
7a	558 (1.93)	—	—
8	448, 602 (0.99; 4.68)	441, 594 (0.98; 4.71)	454, 575, 603
9	490, 554 (2.35; 3.25)	480, 543 (2.47; 3.08)	486, 538
10	430, 541, 568 (1.1; 2.63; 2.51)	426, 538, 566 (1.27; 2.67; 2.48)	433, 537, 574
11	455, 562, 590 (1.43; 3.81; 3.6)	449, 556, 583 (1.27; 3.34; 3.17)	458, 560, 595

но, что влияние заместителя осуществляется в том же направлении, но эффект меньший: введение метильной группы в α -положение углубляет ($\Delta\lambda = 13$ нм), а β -положение — повышает ($\Delta\lambda = -9.5$ нм) максимум поглощения тиакарбоцианина.

Мероцианин 7 по сравнению с красителем 7a имеет такой же эффект: сдвиг в коротковолновую область ($\Delta\lambda = -31$ нм) и большую интенсивность полосы поглощения. Мероцианины 7—11 поглощают в области 520—600 нм и имеют в основном отрицательную сольватохромию.

Для более детального выяснения влияния отдельных факторов на спектры поглощения красителей 5 и 6 нами были проведены квантово-химические расчеты молекул этих красителей и соответствующих молекул 12 и 13 без мостиковых группировок методом Паризера-Парра-Попла (методом ППП).



Для расчетов использовали исходные параметры соответствующих симметричных красителей, производных бензтиазола и тиопирилия [9]. В расчетах молекул 5 и 6 для атомов углерода, с которыми связаны мостиковые группировки, потенциалы ионизации I_c уменьшались на 0.25 эВ, чем моделировалось электронодонорное влияние этих углеводородных группировок. В табл. 2 приведены рассчитанные максимумы поглощения ($\lambda_{\text{расч}}$) и силы осцилляторов (f) соответствующих электронных переходов, которые отражают интенсивности поглощения.

Рассчитанные максимумы поглощения красителей 5 и 6 несколько отличаются от экспериментальных (на 48 и 40 нм), но они правильно отражают относительные смещения полос поглощения. Действительно, максимумы поглощения ($\lambda_{\text{расч}}$) показывают, что красители в *моно-цис*-конформации хромофоров поглощают в более длинноволновой области, чем красители во *всяду-транс*-конформации (для красителей 13 и 12

Т а б л и ц а 2

Рассчитанные методом ППП максимумы поглощения и силы осцилляторов красителей 5, 6, 12, 13

Краситель	$\lambda_{\text{расч}}$	f
5	679.7	0.734
6	724.9	0.564
12	683.8	0.768
13	704.8	0.548

$\Delta\lambda_{\text{расч}} = 21.0$ нм). При введении мостиковой группировки в молекулу 12 максимум $\lambda_{\text{расч}}$ смещается в коротковолновую область ($\Delta\lambda_{\text{расч}} = -4.1$ нм). При введении мостиковой группировки в краситель 13 наблюдается bathochrome смещение ($\Delta\lambda_{\text{расч}} = 20.1$ нм). Таким образом, разность между $\lambda_{\text{расч}}$ красителей 5 и 6 равна $\Delta\lambda_{\text{расч}} = 45.2$ нм, то есть близка к экспериментальной величине ($\Delta\lambda_{\text{макс}} = 53$ нм). Сравнение сил осцилляторов красителей 5 и 6 (табл. 2) также показывает уменьшение интенсивности поглощения, как это видно из сравнения экстинкций этих красителей (табл. 1).

Длинноволновые полосы поглощения всех красителей широкие и проявляют колебательную структуру. Как правило, в них можно различить наиболее длинноволновые, малоинтенсивные переходы, соответствующие 0—0' переходам, более коротковолновые, наиболее интенсивные 0—1' переходы, затем еще более коротковолновые, но менее интенсивные переходы 0—2'. Например, полоса поглощения красителя 5 в хлороформе содержит эти три колебательных перехода приблизительно при 680 ($\epsilon \cdot 10^{-4} \approx 3$), 632 ($\epsilon \cdot 10^{-4} \approx 4.75$) и 590 нм ($\epsilon \cdot 10^{-4} \approx 4.5$). Переход 0—0' при 680 нм совпадает с рассчитанным максимумом поглощения (679.7 нм).

Длинноволновая полоса поглощения мероцианинового красителя 9 в хлороформе позволяет приблизительно различить колебательные переходы 0—0' (~650 нм), 0—1' (~595 нм), 0—2' (~554 нм). Рассчитанный методом ППП максимум поглощения этого красителя (668.2 нм) также довольно близок к максимуму перехода 0—0'.

Квантово-химические расчеты зарядов на атомах молекул красителей позволяют более надежно отнести хими-

ческие сдвиги протонов, находящихся в полимерной цепи, например, сигналов при 7.88 и 6.63 м.д. для красителя 6, так как заряды на соответствующих атомах углерода в цепи равны +0.093 и -0.151 е.

Электронные спектры поглощения растворов соединений записаны на спектрофотометре Shimadzu UV-3100. Спектры ПМР записаны в CDCl_3 (в $\text{DMSO}-d_6$ для красителя 9 на спектрометре Varian VXR-300 (300 МГц) с внутренним стандартом ГМДС. Контроль за чистотой соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV 254 (элюент — 10 % метанола в хлороформе).

Иодид 2-фенил-5,5-диметил-5,6-дигидро-7-метилтио-тиохромен-7,8-илия (3). Смесь 1 г (0.4 ммоль) тиюхромена (1), 0.9 г (2.2 ммоль) реактива Лавесона в 25 мл диоксана нагревали в течение 2 ч при температуре 85 °С. Диоксан испаряли на роторном испарителе, а остаток хроматографировали на окиси алюминия из хлороформа с добавкой 1 % метанола по объему. После испарения растворителя получили 1.1 г 2-фенил-5,5-диметил-5,6-дигидро-7-тио-7Н-тиохромена (2), который растворяли в 20 мл безводного бензола, добавляли 5 г (35 ммоль) иодистого метила. Смесь кипятили в течение 1 ч. Осадок фильтровали, промывали безводным бензолом, эфиром. Получили 1.08 г соли 3.

Т а б л и ц а 3

Свойства соединений 3, 5—11

Соединение	$T_{\text{плав}}, ^\circ\text{C}^*$	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		Выход, %
		N (Cl)	S		N (Cl)	S	
3	216–218	129.8	15.0	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{IS}_2$	129.8	15.0	77
5	240–242	—	11.6	$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{INS}_2$	—	11.7	60
6	198–200	(9)	12.5	$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{ClINO}_4\text{S}_2$	(9)	12.2	35
7	170–172	8.8	10.1	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$	8.9	10.1	85
7a	158–160	9.3	10.6	$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$	9.1	10.6	80
8	162–164	6.2	14.2	$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$	6.2	14.1	76
9	168–169	3.4	23.4	$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NOS}_3$	3.5	22.9	95
10**	187–188	—	8.1	$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}$	—	8.2	70
11**	220–221	—	8.1	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$	—	7.9	57

* Кристаллизовали 5, 7a, 11 из нитрометана, 6 — из смеси спирта с ацетонитрилом в объемном соотношении 3:1, 7, 8 — из спирта, 9 — из уксусного ангидрида, 10 — из ацетонитрила; ** для 10 найдено, %: C 70.0; H 5.6, вычислено, %: C 70.1; H 5.6; для 11 найдено, %: C 78.8; H 5.1, вычислено, %: C 78.8; H 5.1.

Спектр ЯМР ^1H в CDCl_3 (δ , м.д., J , Гц): 1.39 (6H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 2.58 (2H, с, CH_2); 2.71 (3H, с, SCH_3); 7.40 (1H, с, Н-аром.); 7.46–7.58 (3H, м, Н- C_6H_5); 7.81 (2H, д, Н- C_6H_5 ; $J=6.3$); 8.35 (1H, д, Н-тиохромилия, $J=9.0$); 8.5 (1H, д, Н-тиохромилия, $J=9.0$).

Данные элементного анализа, температура плавления и выход приведены в табл. 3.

Иодид 2-метил-(2-фенил-5,5-диметил-5,6-дигидро-7H-тиохроменилиден-7)-3-этил-бензотиазолия (5). Смесь 1 ммоль соли 3, 1 ммоль тозилата 2-метил-3-этил-бензотиазолия, 1 ммоль безводного уксуснокислого натрия в 2 мл абсолютного этилового спирта кипятили в течение 1 ч. После охлаждения осадок фильтровали, кристаллизовали.

Спектр ЯМР ^1H в CDCl_3 (δ , м.д., J , Гц): 1.31 (6H, д, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $J=4.6$); 1.50 (3H, т, CH_3 , $J=7.5$); 2.79 (2H, д, Н-тиохромилия $J=5.8$); 4.75–4.79 (2H, м, NCH_2); 6.83–7.00 (2H, м, CH); 7.14–7.28 (1H, м, CH); 7.36–7.72 (9H, м, Н-аром.); 7.85–8.00 (1H, м, CH).

Перхлорат 2-винил-(2-фенил-5,6-дигидро-7H-тиохроменилиден-8)-3-этилбензотиазолия (6). Смесь 1 ммоль соли 4, 1 ммоль иодида 2-ацетанилидовинил-3-этилбензотиазолия в 1 мл смеси уксусного ангидрида с уксусной кислотой при объемном соотношении (1:1) с добавлением 3 капель пиридина как катализатора нагревали в течение 1 ч. Осадок фильтровали, хроматографировали на окиси алюминия из смеси хлороформа с ацетонитрилом при объемным соотношении (3:1) и кристаллизовали.

Спектр ЯМР ^1H в CDCl_3 (δ , м.д., J , Гц): 1.46 (3H, т, CH_3 , $J=6.9$); 1.74–1.87 (2H, м, CH_2); 2.50–2.64 (4H, м, 2CH_2); 4.56 (2H, кв, NCH_2 , $J=7.2$); 6.65; 6.73 (2H, дд, CH -цепи, $J=13.8$, CH -тиохр. $J=7.8$); 6.95 (1H, д, CH , $J=8.1$); 7.32–7.47 (4H, м, Н-аром.); 7.50–7.64 (4H, м, Н-аром.); 7.81; 7.88 (2H, дд, CH -тиохр. $J=7.8$, CH -цепи, $J=13.8$).

Общая методика получения мероцианинов (7–11). Смесь 5 ммоль соли 3, 6 ммоль соответствующего реагента (для 7 — малондинитрила, для 8 — диэтилтиобарбитуровой кислоты, для 9 — N-этилроданина, для 10 — кислоты Мельдрума, для 11 — 1,2-индандиона), 5 ммоль безводного уксуснокислого натрия в 2.5 мл абсолютного спирта кипятили в течение 1.5 ч. После охлаждения осадок фильтровали, промывали спиртом, эфиром и кристаллизовали.

Спектр ЯМР ^1H в CDCl_3 (δ , м.д., J , Гц) соединения 7: 1.24 (6H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 2.57 (2H, с, CH_2); 6.56 (1H, с, CH); 6.79–6.86 (2H, м, 2CH); 7.38–7.48 (5H, м, Н-аром.).

2-Фенил-5,6-дигидро-7H-8-метил(дицианметилен)тиохромен (7a). Смесь 1 г (3 ммоль) соли 3, 30 ммоль диметилформамида в 10 мл уксусного ангидрида нагревали 1 ч при температуре 130 °С. После охлаждения добавляли 150 мл эфира, осадок отфильтровывали, получали 1.1 г (95 %) иодида 2-фенил-5,6-дигидро-7H-8-(диметиламинометилен)-тиохромилия, 1 ммоль которого с 5 ммоль малондинитрила в 3 мл смеси уксусного ангидрида с уксусной кислотой при объемном соотношении (1:1) и 3 капли пиридина как катализатора нагревали 1 ч при температуре 120 °С. Осадок фильтровали и кристаллизовали.

Ниже приведены спектры ЯМР ^1H мероцианинов 7a–11 в CDCl_3 (δ , м.д., J , Гц).

7a: 1.79 (2H, м, CH_2); 2.59 (2H, м, CH_2); 2.79 (2H, м, CH_2); 6.67 (1H, д, CH , $J=7.8$); 6.88 (1H, д, CH , $J=7.5$); 7.38–7.45 (3H, м, Н-аром.+ CH); 7.45–7.54 (3H, м, Н-аром.).

8: 1.19–1.27 (12H, м, 4CH_3); 3.19 (2H, с, CH_2); 4.50 (4H, кв., 2CH_2 , $J=6.9$); 7.06–7.12 (2H, м, 2CH); 7.40–7.51 (5H, м, Н-аром.); 8.53 (1H, с, CH).

9 (в $\text{DMSO}-d_6$): 1.09 (3H, т, CH_3 , $J=6.9$); 1.18 (6H, с, 2CH_3); 2.33 (2H, с, CH_2); 3.86 (2H, кв. NCH_2 , $J=6.9$); 6.75 (1H, д, CH , $J=7.5$); 6.95 (1H, д, CH , $J=7.8$); 7.45–7.50 (3H, м, Н-аром.); 7.52–7.60 (2H, м, Н-аром.); 7.70 (1H, с, CH).

10: 1.24 (6H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 1.65 (6H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 3.08 (2H, с, CH_2); 6.57–6.97 (2H, м, CH); 7.37–7.51 (5H, м, Н-аром.); 8.08 (1H, с, CH).

11: 1.27 (6H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 3.31 (2H, с, CH_2); 6.77–6.87 (2H, м, 2CH); 7.52–7.74 (5H, м, Н-аром.); 7.53–7.61 (2H, м, 2CH); 7.66–7.76 (2H, м, Н-аром.); 8.27 (1H, с, CH).

РЕЗЮМЕ. Синтезовано несиметричні поліметинові барвники та мероціаніни, похідні тіохромену з *всюди-транс*- і *моно-цис*-конформацією хромофору та з поліметиленовими містковими угрупованнями в хромофорі. Експериментально і квантово-хімічними розрахунками методом ППП показано вплив зміни конформації і електронодонорного характеру місткових груп на спектри поглинання барвників.

SUMMARY. The syntheses of unsymmetrical dyes and merocyanines — derivatives of the thiochrome with *all-trans*- and *mono-cis*-conformations of the chromophores and with polymethylene bridging groups in a chromophore are described and discussed. The effect of change of the conformations and electron-donating ability of bridging groups on the spectrum dyes have been shown by the experiment and quantum-chemical calculation by the methode PPP.

1. Кудинова М.А., Деревянко Н.А., Дядюша Г.Г. и др. // Химия гетероцикл. соединений. -1981. -№ 9. -С. 1195—1201.
2. Кудинова М.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А. Толмачев А.И. // Там же. -1981. -№ 10. -С. 1327.
3. Williams F., Reynolds G. // J. Appl. Phys. -1968. -39. -Р. 5327.
4. Ищенко А.А., Кудинова М.А., Сломинский Ю.Л., Толмачев А.И. // Журн. орган. химии. -1986. -22, вып. 1. -С. 170—179.

5. Illien B., Jehan Ph., Botrel A. et al. // New J. Chem. -1998. -Р. 633—641.
6. Тимохина Л.В., Бельский В.К., Торяшинова С.Д. и др. // Журн. орган. химии. -1997. -33, вып. 10. -С. 1566.
7. Марченко В.Г., Чалая С.Н., Чиченкова Л.Г., Татаринов А.С. // Там же. -1974. -10. -С. 1302.
8. Hamer F.M. The cyanine dyes and related compounds. -New York; London: Interscience Publ., 1964.
9. Ильченко А.Я. // Журн. орган. та фарм. хімії. -2004. -2. -С. 45—48.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 28.03.2005

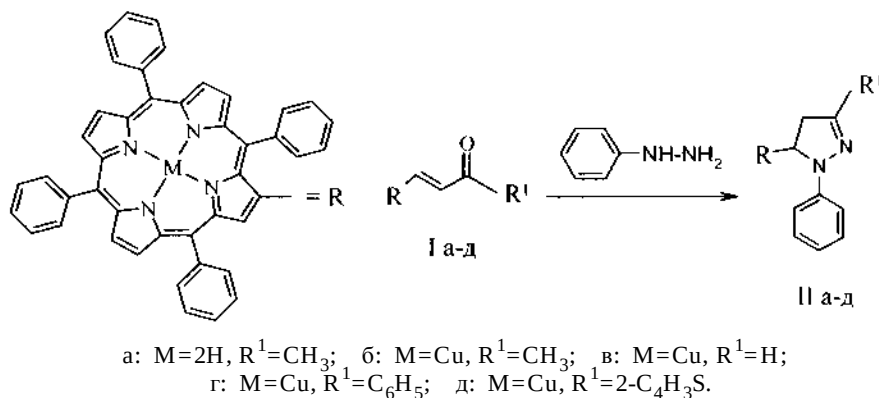
УДК 547.979.733

Ю.В. Ішков, З.І. Жиліна, О.В. Мазепа, С.В. Водзінський, Л.П. Бардай

ВЗАЄМОДІЯ β-ХАЛКОНПОРФІРИНІВ З ФЕНІЛГІДРАЗИНОМ

Взаємодією фенілгідразину з похідними тетрафенілпорфірину, що мають у β-положенні фрагменти α,β-ненасичених кетонів або альдегідів, отримана низка 5-заміщених 2-(2-феніл-3,4-дигідро-2Н-піразол-3-іл)порфіринів. Приведені їх електронні та мас-спектри.

Интерес до похідних порфіринів, заміщених піразолінільними фрагментами, пов'язаний зі значними можливостями модифікації фізико-хімічних властивостей макроцикла, які обумовлені даними замісниками. Наприклад, нещодавно у межах роботи, присвяченій отриманню нових порфіринів-лігандів для фотодинамічної терапії онкологічних захворювань, було повідомлено про синтез порфіринів з 1-піразолінільними замісниками у β-положенні макроцикла та їх перетворенні шляхом термолізу у відповідні циклопропільні похідні [1]. Ми вже повідомляли про зручні методи отримання недосяжних раніше α,β-ненасичених кетонів або альдегідів (I) — β-заміщених похідних тетрафенілпорфірину [2]. Тепер нами досліджена взаємодія порфіринів (I) з фенілгідрaziном з утворенням піразолініл-порфіринів (II):

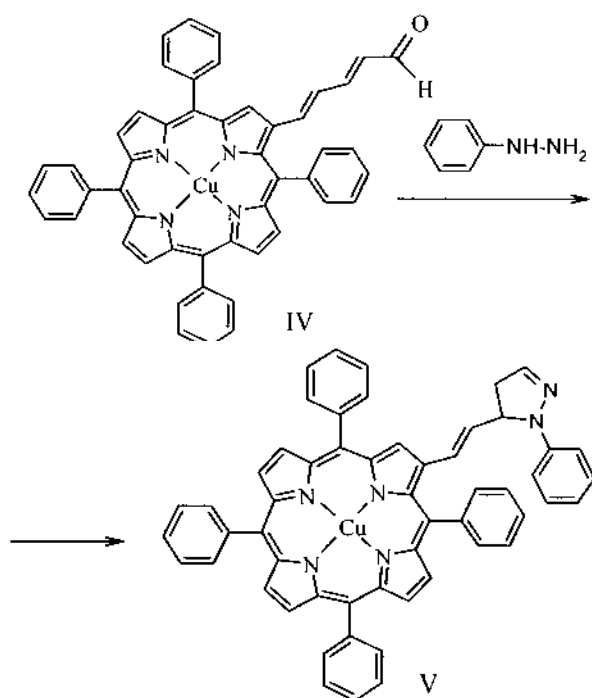


Перебіг цієї реакції значною мірою залежить від стану координаційного центра макроцикла та природи розчинника. Так, порфірин — вільна основа (I а) не реагував з фенілгідрaziном в оцтовій кислоті. У пропиловому спирті реакція йшла, однак піразолін (II а), який утворювався, був нестабільним — при хроматографуванні або просто при стоянні на повітрі він поступово розщеплювався до вихідного кетону (I а) та окислявся до піразолу (III а). Окрім сполук I а–III а, за даними мас-спектрометрії FAB у реакційній суміші був присутнім продукт гідратування кетону I а по екзоциклічному подвійному зв'язку. Вихід сирого піразоліну складав 75 %, проте після хроматографічного очищення було виділено лише 45 % сполуки II а.

Іншу картину ми спостерігали при конденсації з фенілгідрaziном мідного комплексу кетону (I б). При проведенні цієї реакції в оцтовій кислоті стабільний піразолін (II б) був виділений з виходом 72 %, причому в реакційній суміші були відсутні навіть сліди продукту гідратування. Аналогічно, мідні комплекси кетонів (I г,д) гладко реагували з фенілгідрaziном, однак для отримання високих виходів піразолінів

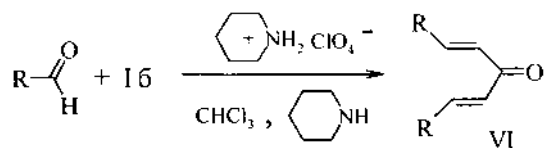
(II г,д) було необхідно в 2–3 рази більше часу, ніж для II б. Варто зауважити, що незважаючи на 2–4-кратне збільшення часу перебігу реакції та концентрації фенілгідазину, у реакційній суміші все-таки були присутні кетони (I г,д), які ще не прореагували.

Для отримання порфірину (V) з піразолінільним циклом, який відокремлений від макроцикла одним подвійним зв'язком, у якості вихідної сполуки ми використали мідний комплекс $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ненасиченого альдегіду (IV), який являв собою хроматографічно нероздільну суміш усіх чотирьох можливих конфігураційних ізомерів, серед яких основним був транс-транс-ізомер [3]

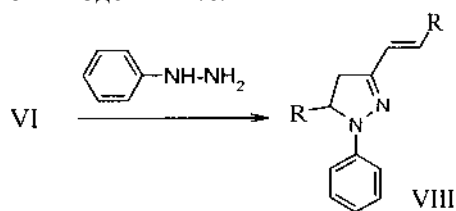


У даному випадку реакція конденсації протікала дуже швидко (30 хв) та піразолініл-порфірин (V) був виділений з високим виходом.

У відповідності з раніше розробленою методикою [2] ми провели конденсацію кетона (I б) з надлишком мідного комплексу 2-форміл-5,10,15,20-ТФП та отримали димерний кетон (VI) з виходом 52 % на взятий у конденсацію кетон I б. Реакцію проводили протягом 35–40 год до повного зникнення вихідного кетона (I б). Мідний комплекс димера (VI) був деметальований сірчаною кислотою до вільної основи (VII), обом подвійним зв'язкам якої на підставі аналізу ПМР-спектра була приписана транс-конфігурація:



Мідний комплекс VI погано розчинявся в оцтовій кислоті і тому його конденсацію з фенілгідазином проводили у суміші розчинників оцтова кислота—піридин (5:3) протягом 20 год, додаючи при цьому через кожні 5 год свіжі порції фенілгідазину. Незважаючи на таке тривале проведення реакції 24 % вихідного кетону VI не прореагувало, а піразолін (VIII) був виділений з виходом 71 %:



Сpektри ПМР були записані на спектрометрі DPX-300 фірми Bruker з робочою частотою 300.13 МГц, внутрішній стандарт — ТМС, розчинник CDCl_3 . Мас-спектри FАВ записані на приборі VС 7070 EQ. Десорбція йонів здійснювалась пучком атомів ксенона з енергією 8 кВ з матриці, яка є розчином досліджуваної сполуки у 3-нітробензиловому спирті. Точні маси молекулярних йонів визначались при розв'язуючій здатності мас-спектрометра 10000. Електронні спектри поглинання записані на спектрофотометрі Spесord M-40 в CHCl_3 (с 10^{-5} моль/л). ТПХ здійснювали на пластинках Silufol UV-254, елюент — бензол і бензол—гексан (3:1). Для колонкової хроматографії використовували силікагель L 40/100. Порфірини-кетони (I а–д) та формілпорфірин (IV) отримували, як описано в роботах [2] і [3].

2-(5-Метил-2-феніл-3,4-дигідро-2H-піразол-3-іл)-5,10,15,20-тетрафенілпорфірин (II а). Суміш кетону (I а) 0.144 г ($2.1 \cdot 10^{-4}$ моль), 0.3 мл ($3.1 \cdot 10^{-3}$ моль) фенілгідазину та 10 мл пропілового спирту кип'ятили протягом 5 год, охолоджували, випавший осад відфільтровували, промивали 30 %-ю оцтовою кислотою, спиртом та висушували на повітрі. Отримували 0.138 г сирого продукту II а, який розчиняли у суміші бензол—чотиріхлористий вуглець (1:2) та вносили у колонку з силікагелем (1.5×15 см). Елюент — бензол—чотиріхлористий вуглець (1:1). Першим з колонки вимивали піразолін II а, елюат упарювали до мінімального об'єму (10–12 мл) та кристалізували

при додаванні 30 мл 80 %-го метанолу. Вихід піразоліна II а 0.073 г (45 %). Електронний спектр в бензолі, $\lambda_{\text{макс}}$ (lge): 425 (5.34), 519 (4.19), 554 (3.87), 597 (3.72), 653 (3.66). Мас-спектр: 773.498 ($M+1$).

Знайдено: С 84.0, Н 5.1, N 10.7. $C_{54}H_{40}N_6$. Розраховано: С 83.9, Н 5.2, N 10.9.

Потім колонку вимивали бензолом, розчинник відганяли, а залишок кристалізували з 80 %-го етанолу. Отримували 0.051 г суміші вихідного кетона I а, його гідрированого аналога та піразолпорфірина III а. Мас-спектр: 683.273 ($M+1$), 685.298 ($M+1$), 773.494 ($M+1$).

2-(5-Метил-2-феніл-3,4-дигідро-2Н-піразол-3-іл)-5,10,15,20-тетрафенілпорфіномідь (II б). Суміш кетона I б 0.144 г ($1.94 \cdot 10^{-4}$ моль), 0.3 мл ($3.05 \cdot 10^{-3}$ моль) фенілгідазину та 7 мл льодяної оцтової кислоти кип'ятили 5 год. Потім реакційну суміш охолоджували, добавляли 10 мл води, осад, який випадав, відфільтровували, промивали 10 мл 30 %-ї оцтової кислоти, потім водою. Осад висушували, розчиняли у суміші бензол—чотирихлористий вуглець (3:2) та вносили в хроматографічну колонку з силікагелем (1×15 см). Елюювали сумішню бензол—чотирихлористий вуглець (3:2), збираючи червону зону головного продукта. Елюат упарювали, а залишок кристалізували з 80 %-го етанолу. Вихід 0.116 г (72 %). Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lge): 420 (5.47), 542 (4.18). Мас-спектр: 833.241 (M^+).

Знайдено: С 77.8, Н 5.7, N 10.0. $C_{54}H_{38}N_6Cu$. Розраховано: С 77.7, Н 5.6, N 10.1.

2-(2-Феніл-3,4-дигідро-2Н-піразол-3-іл)-5,10,15,20-тетрафенілпорфіномідь (II в). Отримували аналогічно II б з 0.100 г ($1.37 \cdot 10^{-4}$ моль) мідного комплексу акролеїніл-порфірина I в, 0.25 мл ($2.54 \cdot 10^{-3}$ моль) фенілгідазину та 4 мл льодяної оцтової кислоти. Час перебігу реакції — 0.5 год. Елюент — хлороформ (без етанолу). Вихід 0.098 г (87.3 %). Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lge): 424 (5.22), 551 (4.22), 592 (4.06). Мас-спектр: 819.223 (M^+).

Знайдено: С 77.8, Н 4.5, N 10.1. $C_{53}H_{36}N_6Cu$. Розраховано: С 77.6, Н 4.4, N 10.2.

2-(2,5-Дифеніл-3,4-дигідро-2Н-піразол-3-іл)-5,10,15,20-тетрафенілпорфіномідь (II г). Отримували з 0.143 г ($1.78 \cdot 10^{-4}$ моль) кетона I г, 0.3 мл ($3.05 \cdot 10^{-3}$ моль) фенілгідазину та 7 мл льодяної оцтової кислоти. Кип'ятили протягом 5 год, добавляли ще 0.2 мл ($2.03 \cdot 10^{-3}$ моль) фенілгідазину та продовжували кип'ятіння 5 год. Виділення піразолініла II г проводили аналогічно сполуці II б. Першим з колонки вимивали піразлініл-порфірин II г, елюент — бензол—чотирихлористий вуглець (1:1). Вихід 0.123 г (77.6 %). Елек-

тронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lge): 420 (5.61), 542 (4.31). Мас-спектр: 895.257 (M^+). Другим при елююванні чистим бензолом вимивався вихідний кетон I г. Вихід 0.028 г.

Знайдено: С 79.1, Н 4.6, N 9.3. $C_{59}H_{40}N_6Cu$. Розраховано: С 79.0, Н 4.5, N 9.4.

5,10,15,20-Тетрафеніл-2-(2-феніл-5-тіофен-2-іл-3,4-дигідро-2Н-піразол-3-іл)-порфіномідь (II д). Суміш 0.210 г ($2.59 \cdot 10^{-4}$ моль) кетона (I д) 0.3 мл ($3.05 \cdot 10^{-3}$ моль) фенілгідазину, 8 мл льодяної оцтової кислоти та 5 мл піридину кип'ятили 5 год, добавляли ще 0.2 мл ($2.03 \cdot 10^{-3}$ моль) фенілгідазину та продовжували кип'ятіння додатково 5 год. Виділяли аналогічно піразоліну II г, елюент — трихлоретилен. Повернення вихідного кетону I д 0.020 г (9.6 %). Вихід піразоліну II д 0.139 г (66 %). Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lge): 420 (5.58), 543 (4.30). Мас-спектр: 901.212 (M^+).

Знайдено: С 75.9, Н 4.4, N 9.2. $C_{57}H_{38}N_6CuS$. Розраховано: С 75.8, Н 4.2, N 9.3.

5,10,15,20-Тетрафеніл-2-[2-(2-феніл-3,4-дигідро-2Н-піразол-3-іл)-вініл]порфіномідь (V). Суміш 0.131 г ($1.7 \cdot 10^{-4}$ моль) альдегіду (IV), 0.3 мл ($3.1 \cdot 10^{-3}$ моль) фенілгідазину та 7 мл оцтової кислоти кип'ятили 30 хв до зникнення вихідної сполуки IV. Обробляли подібно сполуці II б. Елюювали системою хлороформ—чотирихлористий вуглець (1:1). Головну зону збирали, розчинник упарювали, а залишок кристалізували з 80 %-го етанолу. Отримували 0.133 г (91%) піразоліну (V). Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lge): 426 (5.31), 552 (4.39), 595 (4.34). Мас-спектр: 845.238 (M^+).

Знайдено: С 78.1, Н 4.6, N 9.7. $C_{55}H_{38}N_6Cu$. Розраховано: С 78.0, Н 4.5, N 9.9.

1,5-ди-(5,10,15,20-Тетрафенілпорфіномідь-2-іл)-пента-1,4-дієн-3-он (VI). Суміш 0.305 г ($4.1 \cdot 10^{-4}$ моль) кетону I б, 0.457 г, ($6.5 \cdot 10^{-4}$ моль) мідного комплексу 2-форміл-5,10,15,20-тетрафенілпорфірину, 0.750 г ($4.0 \cdot 10^{-4}$ моль) перхлората піперидину, 0.012 мл ($1.2 \cdot 10^{-4}$ моль) піперидину у 35 мл хлороформа кип'ятили протягом 35 ч. Потім до реакційної суміші добавляли 10 мл 10 %-го розчину ацетату натрія, кип'ятили ще 10 хв, органічний шар відділяли, промивали водою (3×50 мл) та упарювали досуха. Залишок розчиняли у суміші розчинників чотирихлористий вуглець—бензол (1:2), ~35–40 мл та вносили у колонку з силікагелем (2.5×25 см). Елюювали спочатку цією ж сумішню та вимивали мідний комплекс 2-форміл-5,10,15,20-тетрафенілпорфірину, який непрореагував, елюат упарювали, а залишок кристалізували з суміші хлороформ—метанол (1:5). Виділено 0.074 г (16 %) вихідного альдегіду. Потім елю-

ювали сумішшю чотирьохлористий вуглець—бензол (1:4). Фракції, що містять продукт VI, об'єднували, упарювали, а залишок кристалізували з суміші хлороформ—метанол (1:7). Вихід 0.305 г (52 %). Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 428 (5.49), 552 (4.61), 593 (4.41). Мас-спектр: 1428.327 (M^+).

Знайдено: С 78.2, Н 4.2, N 7.6. $C_{93}H_{58}N_8Cu_2O$. Розраховано: С 78.1, Н 4.1, N 7.8.

1,5-ди-(5,10,15,20-Тетрафенілпорфірин-2-іл)-пента-1,4-дієн-3-он (VII). Суміш 0.100 г ($7.0 \cdot 10^{-5}$ моль) димера (VI) і 2 мл концентрованої сірчаної кислоти струшували 3 год, виливали в 100 мл льодяної води та нейтралізували 25 %-м розчином аміака. Осад, який випадав, відфільтровували, промивали водою та висушували. Сухий залишок екстрагували киплячим бензолом (4×30 мл), бензольний екстракт упарювали до ~50 мл та вносили в колонку з силікагелем (1×30 см). Елюювали бензолом. Першим вимивали вихідний кетон (VI). Вихід 0.002 г (2 %). Потім з колонки вимивали головний продукт VII. Фракції, що містять вільну основу димера VII, об'єднували, упарювали до 5 мл та кристалізували при додаванні 15 мл етанолу. Продукт відфільтровували, промивали етанолом та сушили при 150 °С. Вихід порфірина XIII — 0.018 г (20.1 %). ПМР-спектр (δ м.д.): 9.19 с, 8.88 с, 8.835 м (14Н, β -пірольн.); 8.378 м, 8.24 м, 8.16 м (16Н, *o*-феніл); 7.93 м, 7.80 м, 7.58 м (24Н, *m*-, *p*-феніл); 7.44 д, 6.97 д (4Н, $J=15.74$ Гц); -2.50 уш.с (4Н, NH). Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 429 (5.61), 525 (4.73), 568 (4.42), 603 (4.27), 660 (3.93). Мас-спектр: 1307.517 ($M+1$).

Знайдено: С 85.5, Н 5.0, N 8.5. $C_{93}H_{62}N_8O$. Розраховано: С 85.4, Н 4.8, N 8.6.

5,10,15,20-Тетрафеніл-2-[2-[1-феніл-2-(5,10,15,20-тетрафенілпорфіinato-мідь-2-іл)-3,4-дигідро-1Н-піразол-4-іл]-вініл]-порфіinato-мідь (VIII). Суміш 0.104 г ($7.3 \cdot 10^{-5}$ моль) димерного кетона (VI), 0.2 мл ($2.0 \cdot 10^{-3}$ моль) фенілгідазину, 5 мл оцтової кислоти та 3 мл піридина кип'ятили протягом 5

год, додавали ще 0.1 мл фенілгідазину та кип'ятіння продовжували ще 5 год. Тим же чином додавали ще 2 порції фенілгідазину по 0.1 мл з інтервалом 5 год. В цілому кип'ятіння продовжували протягом 20 год. Після охолодження реакційної маси добавляли 10 мл води, осад, який випадав, відфільтровували та промивали 30 %-ю оцтовою кислотою, потім водою. Осад висушували та розчиняли у суміші чотирьохлористий вуглець—бензол (2:1) і хроматографували на окису алюмінія (1×15 см). Елюювали сумішшю чотирьохлористий вуглець—бензол (3:2). Фракції, які містять піразолін VIII, збирали, розчинник упарювали, а залишок кристалізували з етанолу. Вихід порфірина VIII — 0.062 г (71 %). Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 419 (5.84), 544 (4.73), 595 (4.42). Мас-спектр: 1518.394 (M^+). Вихідний кетон (VI), який не прореагував, вимивали чистим бензолом. Вихід — 0.025 г (24 %).

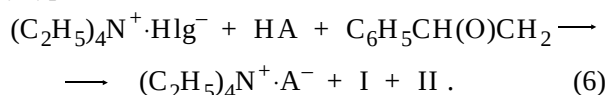
Знайдено: С 78.3, Н 4.1, N 9.1. $C_{99}H_{64}N_{10}Cu_2$. Розраховано: С 78.2, Н 4.2, N 9.2.

РЕЗЮМЕ. Взаимодействием фенилгидразина с производными тетрафенилпорфирина, содержащими в β -положении фрагменты α,β -ненасыщенных кетонов или альдегидов, получен ряд 5-замещенных 2-(2-фенил-3,4-дигидро-2Н-пиразол-3-ил)порфиринов. Приведены их электронные и масс-спектры.

SUMMARY. A range of 5-substituted 2-(2-phenyl-3,4-dihydro-2H-pyrazol-3-yl)porphyrins was obtained by interaction of β -substituted α,β -unsaturated aldehydes or ketones of tetraphenylporphyrins.

1. Kozyrev A.N., Alderfer J.L., Robinson B.C. // Tetrahedron. -2003. -59. -Р. 499—504.
2. Ишков Ю.В., Жилина З.И., Бардай Л.П., Водзинский С.В. // Журн. орган. химии. -2004. -40, № 3. -С. 461—464.
3. Ишков Ю.В., Жилина З.И., Грушечная Ж.В., Шульга А.М. // Там же. -1993. -29, № 11. -С. 2270—2274.

модействие последнего с HNIg (схема (5)), что обеспечивает практически полное превращение используемых галогенидов тетраэтиламмония в соответствующие бензоаты согласно суммарному уравнению:



Концентрацию в реакционной системе ионного галогена, а также иодгидринов ($\text{Hlg} = \text{I}$) определяли следующим образом. Аликвоту реакционной массы разбавляли в 3 раза смесью метанола с водой (1:3 по объему), затем все переносили в делительную воронку, добавляли толуол в таком же объеме и экстрагировали ионный галоген два раза (по 10 мл) водой. Объединенные водные вытяжки встряхивали с дополнительной порцией толуола, отделяли водную фазу и определяли в ней содержание хлорид- или иодид-аниона потенциометрическим титрованием водным раствором AgNO_3 . Аналогичное титрование использовали для определения количества растворенного в толуоле иодгидрина I, содержащего в своей молекуле подвижный атом иода в "бензильном" положении. Концентрацию иодгидрина II рассчитывали, вычитая из исходной концентрации иодида тетраэтиламмония сумму текущих концентраций свободного иодид-аниона и иодгидрина I. Как видно из данных табл. 1, доля иодгидрина I с течением времени уменьшается, а доля иодгидрина II растет. Этот интересный факт требует дополнительного исследования.

Превращение исходной соли $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\cdot\text{Hlg}^-$ в соответствующий бензоат $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\cdot\text{A}^-$ контролировали по убыли концентрации галогенид-анионов в реакционной системе с течением времени. Результаты контрольных опытов, представленные в табл. 2, показывают, что концентрация хлорид- и иодид-аниона уменьшается почти до нуля на начальном этапе реакции (1). Причем при использовании хлорида тетраэтиламмония отсутствие хлорид-аниона в реакционной системе сохраняется до полной конверсии HA. Таким образом, хлорид тетраэтиламмония быстро превращается в бензоат тетраэтиламмония, концентрация которого постоянна и равна исходной концентрации $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\cdot\text{Cl}^-$ вплоть до завершения реакции (1). Вместе с тем практи-

Т а б л и ц а 1

Изменение состава иодгидринов I и II со временем в реакционной смеси при начальных концентрациях фенолоксирана, бензойной кислоты и тетраэтиламмоний иодида соответственно 0.779, 0.0830, 0.00827 моль/л (растворитель — ацетонитрил, $T = 323 \text{ K}$)

τ , мин	P^*	$P_I (P_{II})^{**}$	Q^{***}
	%		
3	45.1	64 (36)	—
5	59.7	62 (38)	—
10	80.6	60 (40)	—
180	97.6	35 (65)	13.7
270	97.6	27 (73)	17.2
990	98.4	12 (88)	30.9

* Суммарный выход иодгидринов (I) и (II); ** состав иодгидринов; *** конверсия HA в реакции (1).

чески полное превращение иодида тетраэтиламмония в соответствующий бензоат сохранялось до конверсии HA, которая варьировалась от 40 до 60 % в зависимости от концентрации исходной соли. В дальнейшем концентрация иодид-аниона постепенно увеличивалась (табл. 2), приближаясь к первоначальному значению после завершения реакции (1). Это обстоятельство учитывалось нами при расчете k_0 по уравнению (3).

Наблюдаемые константы скорости первого порядка k_1 , с^{-1} определяли по уравнению (2) из со-

Т а б л и ц а 2

Зависимость концентрации ионного галогена от времени в реакции фенолоксирана (S) с бензойной кислотой (HA) в ацетонитриле при 323 K в присутствии $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\cdot\text{I}^-$ ($[\text{S}]_0 = 0.779$, $[\text{HA}]_0 = 0.0830$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\cdot\text{I}^-]_0 = 0.00827$ моль/л) и $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\cdot\text{Cl}^-$ ($[\text{S}]_0 = 1.246$, $[\text{HA}]_0 = 0.132$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\cdot\text{Cl}^-]_0 = 0.0129$ моль/л)

τ , мин	$[\Gamma^-] \cdot 10^3$, моль/л	Убыль	Q_{HA}^*	τ , мин	$[\text{Cl}^-] \cdot 10^3$, моль/л	Убыль	Q_{HA}^*
		$[\Gamma^-]$, %				$[\text{Cl}^-]$, %	
5	3.34	59.7	—	5	8.43	34.7	—
30	0.272	96.7	—	30	2.04	84.2	—
180	0.200	96.6	13.7	120	0.41	96.8	—
405	0.171	98.0	18.5	210	0.26	98.0	13.7
990	0.134	98.4	30.9	420	0	100	18.0
1800	0.408	95.1	46.4	1020	0	100	32.4
2480	1.09	86.8	66.3	2460	0	100	60.3
4400	6.32	23.6	95.3	3900	0	100	96.2

* Конверсия HA в реакции (1).

отношения $k_1 = k_0/[S]_0$. Между величинами k_1 и концентрацией аммониевых солей соблюдались линейные зависимости $k_1 = A + k_2 \cdot m$ ($r \geq 0.99$), причем в большинстве случаев свободный член A мало отличался от нуля. Это свидетельствует, во-первых, о выполнении первого порядка по соли, и, во-вторых, о незначительном вкладе побочных реакций, например, некаталитической, в суммарную скорость. Угловые коэффициенты этих зависимостей соответствуют константам скорости второго порядка k_2 , л·моль⁻¹·с⁻¹ каталитического процесса.

Значения k_2 приведены в табл. 3. Они указывают на низкую чувствительность скорости к смене заместителя Y в кислотном реагенте YC_6H_4COOH в присутствии добавок $(C_2H_5)_4N^+ \cdot X^-$ ($X^- = Cl^-, I^-$). Значение $\rho(r)$ для обеих реакционных серий равно -0.106 ± 0.002 (0.999), то есть оно не зависит от природы галогенид-аниона. Варьирование заместителей Y в бензоат-анионе $YC_6H_4COO^-$ аммониевой соли также

Т а б л и ц а 3

Константы скорости $k_2 \cdot 10^5$, л·моль⁻¹·с⁻¹ каталитических реакций бензойных кислот (YC_6H_4COOH) с фенилоксираном в ацетонитриле при 323 К, протекающих в присутствии добавок галогенидов и бензоатов тетраэтиламмония $(C_2H_5)_4N^+ \cdot X^-$

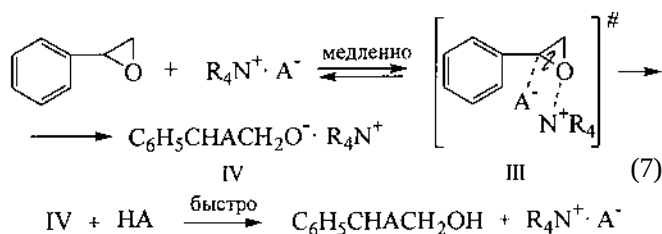
X^-	Y		
	4-OCH ₃	H	3-Br
Cl ⁻	2.5 ± 0.3	2.3 ± 0.1	2.16 ± 0.07
I ⁻ *	4.81 ± 0.02	4.5 ± 0.2	4.1 ± 0.1
4-OCH ₃ -C ₆ H ₄ COO ⁻	4.0 ± 0.3	—	—
C ₆ H ₅ COO ⁻	—	3.2 ± 0.1	—
3-Br-C ₆ H ₄ COO ⁻	—	—	2.66 ± 0.07

* Значения $k_2 \cdot 10^5$ для реакции с участием бензойной кислоты ($Y = H$) при 333 и 343 К соответственно равны 14.1 ± 0.9 и 25.0 ± 0.9 .

незначительно влияет на скорость: $\rho(r) = -0.27 \pm 0.03$ (0.994). Наряду с этим некаталитическая реакция фенилоксирана с бензойными кислотами в отсутствие $(C_2H_5)_4N^+ \cdot X^-$ значительно ускоряется электроноакцепторными заместителями Y ($\rho = 1.79$ [9]). Поэтому не удивительно, что в случае такой кислоты, как 3,5-динитробензойная ($\Sigma\sigma = 1.42$), каталитический поток не проявляется (наблюдаемая константа скорости при разных m

соответствует некаталитической реакции). Из сказанного следует, что соли $(C_2H_5)_4N^+ \cdot X^-$ будут эффективно ускорять реакции арилоксиранов со слабыми бензойными кислотами, содержащими электронодонорные заместители Y .

На основании совокупности полученных нами данных, а также принимая во внимание известные закономерности реакций протонодоноров с оксиранами в присутствии солей тетраэтиламмония [2—4, 7, 8], можно предложить следующую схему механизма катализа:



Согласно схеме (7) катализ реакции (1) осуществляется бензоатами тетраэтиламмония $R_4N^+ \cdot A^-$ ($R = C_2H_5$, $A^- = YC_6H_4COO^-$), которые в ацетонитриле, вероятнее всего, имеют строение ионной пары. Они либо непосредственно вводились в реакционную среду, либо, как было показано выше, быстро образовывались по уравнению (4) при использовании добавок галогенидов тетраэтиламмония. Поэтому не удивительно, что природа галогенид-аниона соли не оказывает значительного влияния на скорость процесса (табл. 3). Этот механизм согласуется с нулевым порядком по кислотному реагенту, поскольку сначала в медленной стадии бензоат-анион аммониевой соли атакует α -углеродный атом оксиранового цикла, и лишь затем в быстрой стадии кислотный реагент HA взаимодействует с алколюлятом (IV) с образованием конечного продукта и регенерацией катализатора.

Влияние заместителей Y в бензоат-анионе катализатора на скорость проявляется в первой стадии, о нуклеофильной природе которой свидетельствует отрицательный знак ρ . Однако отмеченная выше низкая чувствительность к эффектам Y в бензоат-анионе соли ($\rho = -0.27 \pm 0.03$) указывает на незначительную степень образования связи $A-C$ в переходном состоянии (ПС) (III). Вероятнее всего, как и в случае некаталитической реакции [9, 10], такое ПС является диссоциативным (разрыв связи $C-O$ превалирует над образованием связи $A-C$). В нем нуклеофильная атака бензоат-аниона на оксирановый цикл осуществляется при электрофильном содействии катио-

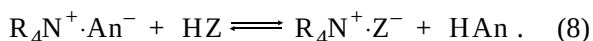
ном тетраэтиламмония (в некаталитической реакции эту роль играет вторая молекула НА [9]). Влияние структуры катиона ониевых солей, а также карбоксилатов на скорость реакций раскрытия оксиранового цикла протонодонорами по аналогичному механизму отмечается в работах [2, 3]. Таким образом, предложенный механизм катализа можно классифицировать как нуклеофильный с электрофильным содействием.

Сопоставление активационных параметров, рассчитанных по уравнению Эйринга для реакции фенилоксирана с бензойной кислотой в ацетонитриле в присутствии соли $(C_2H_5)_4N^+ \cdot I^-$ ($\Delta H^\ddagger = 77.3$ кДж/моль, $\Delta S^\ddagger = -88.8$ Дж/моль К, $\Delta G^\ddagger_{333} = 107$ кДж/моль) и при ее отсутствии [9] ($\Delta H^\ddagger = 75.5$ кДж/моль, $\Delta S^\ddagger = -114$ Дж/моль К, $\Delta G^\ddagger_{333} = 113$ кДж/моль), показывает, что уменьшение свободной энергии активации в первом случае (увеличение скорости) происходит исключительно за счет увеличения энтропии активации $\Delta S^\ddagger$ каталитического процесса по сравнению с некаталитическим ($\Delta \Delta S^\ddagger = 25.2$ Дж/моль К). Так, при переходе от некаталитической реакции к каталитической свободная энергия активации уменьшается при 333 К на 8.4 кДж/моль за счет энтропийной составляющей $T\Delta S^\ddagger$, что с лихвой перекрывает незначительное увеличение при этом $\Delta G^\ddagger$ (на 1.8 кДж/моль) вследствие возрастания энтальпии активации.

Отмеченное отличие $\Delta S^\ddagger$ сравниваемых реакций обусловлено различием их механизмов (см. схему (7) и работы [9, 10]). Хотя ПС лимитирующих скорость стадий обеих реакций можно отнести к S_N2 типу ($\Delta H^\ddagger_{\text{лим}} > 0$, $\Delta S^\ddagger_{\text{лим}} < 0$ [12]), ПС (III) каталитической реакции является бимолекулярным, а ПС некаталитической реакции — тримолекулярным вследствие того, что его формированию предшествует стадия образования из оксиранового субстрата и кислотного реагента ассоциативного комплекса с Н-связью. На этой стадии $\Delta H_{\text{асс}} < 0$ и $\Delta S_{\text{асс}} < 0$ [13], что и является причиной наблюдаемого уменьшения в некаталитическом процессе эффективных величин энтропии активации, $\Delta S^\ddagger = \Delta S_{\text{асс}} + \Delta S_{\text{лим}}$, а также энтальпии активации, $\Delta H^\ddagger = \Delta H_{\text{асс}} + \Delta H_{\text{лим}}$ (в каталитической реакции $\Delta H^\ddagger = \Delta H^\ddagger_{\text{лим}}$ и $\Delta S^\ddagger = \Delta S^\ddagger_{\text{лим}}$).

В заключение следует отметить, что в общем случае соли тетраалкиламмония $R_4N^+ \cdot An^-$ (и другие ониевые соли) могут способствовать ускорению реакций раскрытия оксиранового цикла органическими протонодонорами HZ в соответ-

ствии с рассмотренным механизмом лишь при условии быстрого и количественного их превращения в реакционной системе HZ—оксиран— $R_4N^+ \cdot An^-$ в катализатор $R_4N^+ \cdot Z^-$, эффективность которого будет определяться как реакционной способностью (нуклеофильностью) аниона Z^- при его атаке на оксирановый цикл, так и электрофильным содействием этой атаке катионом R_4N^+ . В образовании катализатора важную роль играет быстро устанавливающееся равновесие:



Состояние равновесия (8) определяется кислотными свойствами как HZ, так и HAn, а также способностью HAn быстро реагировать с оксираном. Согласно литературным данным [11, 14, 15], последнему требованию соответствуют сопряженные анионам An^- сильные кислоты (HI, HBr, HCl, HNO₃, ArSO₃H и др.). Кислотность HZ должна быть достаточной для установления такой равновесной концентрации кислоты HAn, при которой происходило бы быстрое взаимодействие ее с оксираном. Полному связыванию HAn будет способствовать избыток последнего в реакционной среде (на практике оксиран часто используют как растворитель [1, 3, 8]). По мере вывода кислоты HAn ее запас будет пополняться по законам равновесия до тех пор, пока не завершится полный переход $R_4N^+ \cdot An^-$ в $R_4N^+ \cdot Z^-$. Из литературных данных [1—8] следует, что наиболее подходящими для этого являются такие протонодоноры, как карбоновые кислоты, сульфонамиды, смешанные имиды сульфоновых и карбоновых кислот, фенолы с электроноакцепторными заместителями и др. Однако в реакциях оксиранов со слабыми донорами протонов (спирты, фенолы с электронодонорными заместителями, амиды карбоновых кислот) соли тетраалкиламмония $R_4N^+ \cdot An^-$ и другие ониевые соли, вероятнее всего, выполняют функцию основных катализаторов [5]. Их анионы An^- повышают нуклеофильность Z в HZ за счет водородной связи. В первую очередь это относится к F^- и другим анионам, проявляющим свойства жестких оснований.

РЕЗЮМЕ. Вивчено кінетику реакції фенілоксирану з бензойними кислотами YC_6H_4COOH ($Y = 4-OCH_3$, H, 3-Br) в ацетонітрилі при 323 К у присутності галогенідів і бензоатів тетраетиламонію $(C_2H_5)_4N^+ \cdot X^-$ ($X^- = Cl^-, I^-, 4-OCH_3C_6H_4COO^-, 3-BrC_6H_4COO^-$). Виявлено, що у реакційній системі галогеніди тетра-

етиламонію швидко перетворюються у відповідні бензоати, які є каталізаторами процесу розкриття оксиранового циклу. Обговорено механізм каталізу.

SUMMARY. The kinetics of reaction between phenyloxirane and benzoic acids $\text{YC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ($\text{Y} = 4\text{-OCH}_3, \text{H}, 3\text{-Br}$) in acetonitrile at 323 K in the presence of tetraethylammonium halides and benzoates $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\cdot\text{X}^-$ ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{I}^-, 4\text{-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^-, \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-, 3\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$) have been studied. It was found, that in a reactive system tetraethylammonium halides are converted rapidly into benzoates, which are the catalysts of oxirane ring opening. The mechanism of the catalysis is discussed.

1. *Usachev V.V., Shved E.N.* // *Mendeleev Commun.* -2002. -№ 3. -Р. 113, 114.
2. *Гуськов А.К., Сушен Юй, Макаров М.Г. и др.* // *Кинетика и катализ.* -1994. -35, № 6. -С. 873—877.
3. *Шологон И.М., Клебанов М.С., Алдошин В.А.* // Там же. -1982. -23, вып. 4. -С. 841—846.
4. *Швец В.Ф., Ромашкин А.В., Юдина В.В.* // Там же. -1973. -14, вып. 4. -С. 928—931.

5. *Кобзев С.П., Романцевич А.М., Симонов М.А., Онейда И.А.* // Там же. -1995. -36, № 2. -С. 219—224.
6. *Меджитов Д.Р., Шоде Л.Г., Цейтлин Г.М.* // *Кинетика и катализ.* -1996. -37, № 3. -С. 416—420.
7. *Клебанов М.С., Карат Л.Д., Стрельцов В.И. и др.* // Там же. -1991. -32, вып. 1. -С. 50—54.
8. *Карат Л.Д., Стрельцов В.И., Карпов О.Н.* // *Журн. орган. химии.* -1992. -28, вып. 12. -С. 2459—2463.
9. *Шпанько И.В., Садовая И.В., Китайгородский А.М.* // *Укр. хим. журн.* -2003. -69, № 6. -С. 111—115.
10. *Шпанько И.В., Садовая И.В.* // *Теорет. и эксперим. химия.* -2002. -38, № 2. -С. 116—119.
11. *Kakiuchi H., Iijima T.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* -1973. -46, № 5. -Р. 1568, 1569.
12. *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических реакций. -М.: Мир, 1977.
13. *Днепровский А.С., Темникова Т.И.* Теоретические основы органической химии. -Л.: Химия, 1979.
14. *Dormer J., Moodie R.B.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* -1994. -№ 6. -Р. 1195—1200.
15. *Shpan'ko I.V., Sadovaya I.V., Kitaigorodskii A.M.* // *Mendeleev Commun.* -2001. -№ 2. -Р. 83, 84.

Донецкий национальный университет

Поступила 25.02.2005

УДК 54-126:544.133

О.І. Гришук, О.В. Шевчук, В.В. Шевченко

МОРФОЛОГІЯ І УДАРНА В'ЯЗКІСТЬ ЕПОКСИАКРИЛАТ-УРЕТАНОВИХ КОМПОЗИЦІЙ, МОДИФІКОВАНИХ РЕАКЦІЙНОЗДАТНИМИ ГІПЕРРОЗГАЛУЖЕНИМИ ПОЛІТЕРАМИ І ПОЛІЕСТЕРАМИ

Досліджено вплив гіперрозгалужених поліетерів і поліестерів з кінцевими гідроксильними, епоксидними і алільними групами на особливості морфології і величину ударної в'язкості отверджених епоксиакрилат-уретанових композицій. Морфологія і механічні характеристики отверджених композицій визначаються типом хімічного зв'язування гіперрозгалуженого полімеру в композиті. Підвищення ударної в'язкості найбільш ефективно при входженні модифікатора в гетероланцюгову або одночасно карбо- і гетероланцюгову складові отвердженої композиції.

Одним з шляхів підвищення ряду експлуатаційних показників епоксиакрилат-уретанових (ЕАУ) систем, насамперед ударної в'язкості, є їхня модифікація різними функціоналізованими сполуками. На особливу увагу заслуговують реакційноздатні гіперрозгалужені полімери (ГРП) [1, 2]. Раніше нами вивчено особливості протікання хімічних процесів при отвердженні ЕАУ-композицій у присутності гіперрозгалужених поліетерів і поліестерів з гідроксильними, епоксидними і алільними групами в своєму складі [3], а також особливості структуроутворення в отверджених композиціях [4]. Очевидно, що молекулярна архітектура названих гіперрозгалужених реакційноздатних модифікаторів, вносячи певні особливості в процес утворення надмолекулярної структури при отвердженні композиції, значною мірою повинна впливати і на її властивості. Виходячи з цього, метою даної роботи було вивчення впливу будови реакційноздатних ГРП етерної і естерної природи на морфологію і значення величин ударної в'язкості отверджених ЕАУ-композицій.

Використані вихідні компоненти і методи-ка одержання ЕАУ гібридних сіток наведені в роботі [4]. Як модифікатори були використані гіперрозгалужені поліестери з кінцевими алільними групами (АГРП), гіперрозгалужені поліестери з кінцевими епоксидними групами (ЕГРП), гіперрозгалужені поліетери з кінцевими алільними і вторинними гідроксильними групами (25V10, 84V15, 75V17 і 83V18), характеристики яких наведені в роботі [4].

Критична в'язкість руйнування (K_c) і критич-

на енергія руйнування (G_c) були визначені у відповідності з методикою [5]. Випробовування проводили на універсальній машині Zwick 1445 при кімнатній температурі зі швидкістю пересування основи 1 мм/хв, при цьому розміри зразків для випробувань складали 35 мм×35 мм×4 мм.

Для детального вивчення впливу морфології отвердженого композиту на його механічні властивості поверхні зруйнованих зразків після випробувань були досліджені з допомогою скануючого електронного мікроскопу (SEM; JSM-5400 Jeol). Поверхню руйнування для SEM-досліджень покривали сплавом Au/Pd.

Завдяки наявності різнотипних функціональних груп у складі даних ГРП реалізуються три напрямки модифікації ЕАУ-композицій [3]. Це зміна будови карболанцюгової складової ЕАУ-сітки за рахунок алільних груп АГРП, зміна будови гетероланцюгової складової за рахунок епоксидних і гідроксильних груп ЕГРП та одночасне вбудовування ГРП етерного типу за рахунок алільних і гідроксильних груп (25V10, 84V15, 75V17 та 83V18).

Різний вплив ГРП на процес формування ЕАУ-систем та на їхню кінцеву структуру приводить також до відмінностей у характері руйнування цих зразків. На рис. 1—3 представлені поверхні руйнування ЕАУ-композицій, модифікованих ГРП.

Поверхні руйнування ЕАУ (рис. 1А), модифікованих 10 та 20 % АГРП, схожі на таку для немодифікованої ЕАУ-композиції. Вони являють собою гладкі однонаправлені поверхні з високою швидкістю просування тріщини. АГРП вбудову-

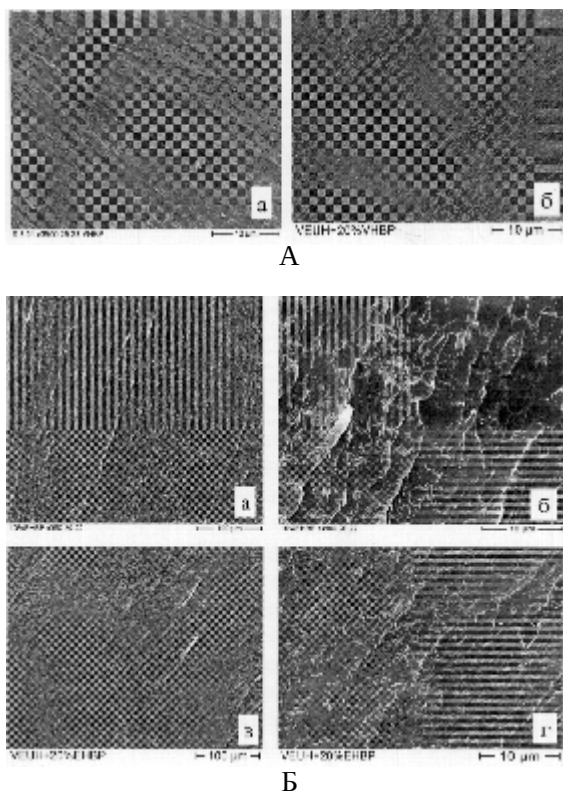


Рис. 1. Поверхні руйнування ЕАУ, модифікованих різною кількістю АГРП (А): а — 10; б — 20 % та ЕГРП (Б): а, б — 10; в, г — 20 %.

ється в ЕАУ-матрицю і в такий спосіб робить свій внесок у її деформацію зрушення.

У випадку використання ЕГРП, який бере участь у формуванні гетероланцюгової складової ЕАУ-сітки і функціональні групи якого знаходяться не на кінцях макромолекул, як у випадку АГРП, а в середині ланцюга кінцевого фрагменту, картина руйнування носить зовсім інший характер (рис. 1Б).

Можна відзначити, що ЕГРП працює як розсіяний модифікатор і змушує тріщину переломлюватися та розгалужуватися протягом усього її поширення. Утворення більш рельєфної структури при руйнуванні вказує на те, що композиція повинна мати більші значення G_c , ніж у попередньому випадку. Збільшення вмісту модифікаторів до 20 % не змінює характер руйнування зразків, модифікованих як АГРП, так і ЕГРП.

При використанні ж ГРП етерного типу, тобто з двома типами функціональних груп, збільшення кількості модифікатора в деяких випадках кардинально міняє картину руйнування (рис. 2). Порівнюючи поверхні руйнування ЕАУ, моди-

фікованого різною кількістю 25V10, можна відзначити наявність розбіжностей у механізмах деформації матриці. В першому випадку (10 % мас.) руйнування проходить з утворенням волокнистих структур (рис. 2А, а), тоді як в другому (рис. 2А, в) на поверхні руйнування наявні частинки різних розмірів, а волокноподібні фрагменти відсутні (рис. 2А, б, г).

Структура однієї з частинок представлена на рис. 2А, г. Судячи з форми частинки, можна сказати, що утворення її відбувається за рахунок модифікатора, а саме, за рахунок реакції гомополімеризації алільних груп чи реакції уретанотворення вторинних гідроксильних груп модифікатора з ізоціанатними групами поліізоціанату, що використовується як отверджувач системи.

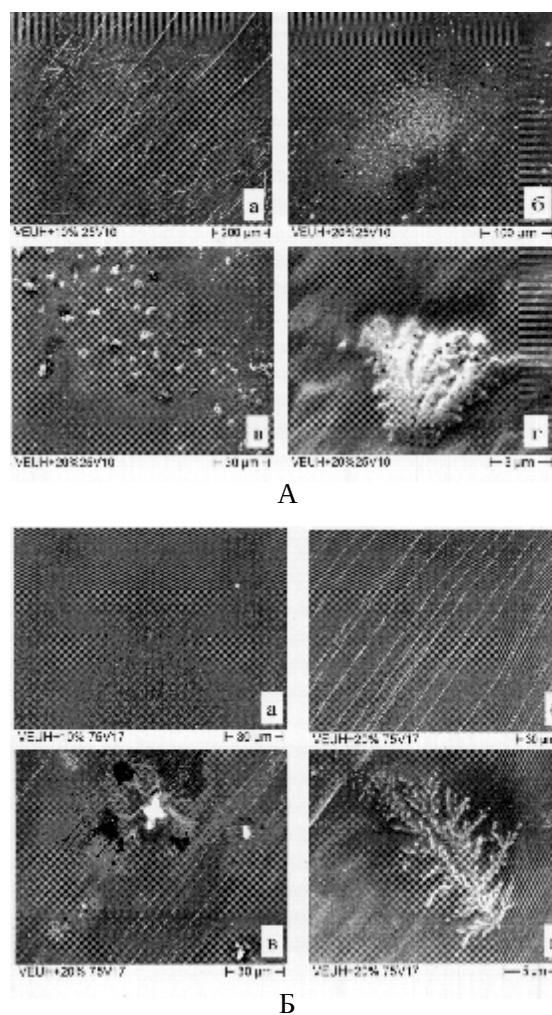


Рис. 2. Поверхні руйнування ЕАУ, модифікованих різною кількістю 25V10 (А) та 75V17 (Б): а — 10; б, в, г — 20 %.

На користь останнього свідчить повне зникнення смуги поглинання NCO-груп в отверджених модифікованих композиціях за даними ІЧ-спектроскопії. Поблизу частинок гомополімера спостерігається більш світле забарвлення полімерної матриці, що вказує на утворення іншої структури матриці в цих областях. Завдяки аліфатичній будові ці часточки можуть виступати релаксаторами для зняття внутрішніх напруг у полімерній матриці, що може позначатися на величині ударної в'язкості композицій.

Утворення деякої кількості полімерних частинок спостерігається й у випадку використання 20 % 75V17 (рис. 2Б, в, з), проте форма цих частинок інша, ніж при застосуванні 25V10 (рис. 2А, з). При використанні 10 % 75V17 поверхня руйнування є гладкою та однонаправленою з швидким просуванням тріщини (рис. 2Б, а). При збільшенні вмісту модифікатора до 20 % просування тріщини проходить повільніше. Про це свідчить наявність глибоких ліній, що утворюються на поверхні в напрямку руйнування (рис. 2Б, б).

Спільним для композицій, модифікованих 84V15 та 83V18, є відсутність полімерних частинок на поверхні руйнування як при вмісті 10 %, так і при 20 % модифікатора. Руйнування ЕАУ при вмісті 10 % 84V15 (рис. 3А, а) проходить, як і у випадку 25V10, з утворенням волокнистих структур на поверхні. Для 83V18 (рис. 3Б, а) при вмісті модифікатора 10 % руйнування проходить, як у випадку використання 75V17 (рис. 2Б, а).

Підвищення вмісту 84V15 та 83V18 до 20 % дещо міняє картину руйнування. В обох випадках наявні глибокі лінії, що утворюються на поверхні в напрямку руйнування (рис. 3А, б; 3Б, б). Як і у випадку 75V17 (рис. 2Б, б), це свідчить про уповільнення просування тріщини під час руйнування.

Порівнюючи характер руйнування модифікованих ЕАУ-композицій ГРП з функціональними алільними та вторинними гідроксильними групами, можна відмітити такі подібності та відмінності. Морфологія поверхонь зразків та форма частинок ГРП в ЕАУ-матриці вказують на те, що фазовий поділ проходив на пізніх стадіях полімеризації, коли матриця була вже частково сформована, що вказує на певний рівень сумісності ГРП та ЕАУ-матриці. Спостерігаються ідентичні поверхні руйнування при використанні 10 % 25V10 та 84V15. Від-

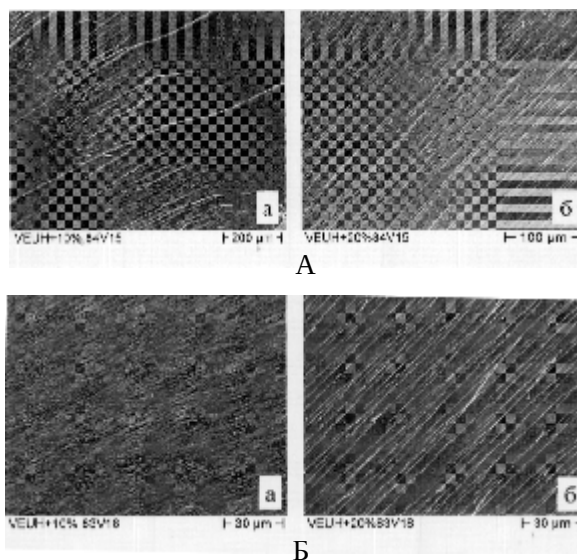


Рис. 3. Поверхні руйнування ЕАУ, модифікованих різною кількістю 84V15 (А) та 83V18 (Б): а — 10; б — 20 %.

мітимо, що обидва полімери містять однакову кількість вторинних гідроксильних груп.

Ідентичні поверхні руйнування спостерігаються і при використанні 10 % 75V17 та 83V18. При цьому обидва полімери містять також приблизно однакову кількість вторинних гідроксильних груп. При збільшенні кількості модифікатора до 20 % виявлено полімерні частки на поверхнях руйнування композицій ЕАУ, модифікованих 25V-10 та 75V17. Обидва полімери характеризуються приблизно однаковою величиною співвідношення кількості ОН і С=С груп. При збільшенні кількості модифікатора до 20 % утворюються ідентичні поверхні руйнування при використанні ГРП

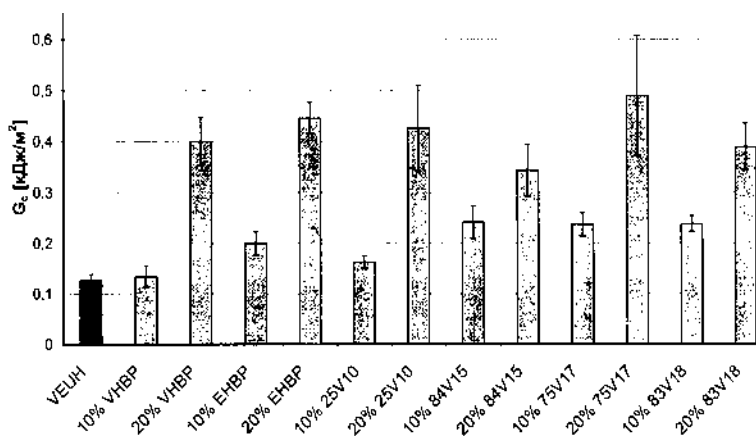


Рис. 4. Критична енергія руйнування ЕАУ, модифікованих ГРП.

75V15, 83V18 та 84V15; обидва полімери містять велику кількість подвійних зв'язків.

Очевидно, що відмінності у характері руйнування досліджених зразків є відбитком відповідних змін у значеннях ударної в'язкості. Нижче наведені результати дослідження енергії руйнування G_c модифікованих ГРП ЕАУ, за якою оцінювали ударну в'язкість композицій (рис. 4).

Як і у випадку використання каучуків, введення кожного з ГРП приводить до підвищення величини G_c , значення якої зростає із збільшенням вмісту модифікатора. При цьому характер зміни цього параметру залежить як від природи функціональності, так і від кількості добавки.

Слід відзначити, що зростання значень G_c при збільшенні кількості модифікаторів до 20 % носить немонотонний характер. Можна виділити два типи модифікаторів, при збільшенні кількості яких значення G_c змінюються по-різному. В першому випадку величина G_c при збільшенні кількості модифікатора від 10 до 20 % збільшуються у два і більше рази. В другому – менше, як в два рази. До першого відносяться такі ГРП як АГРП, ЕГРП, 25V10, 75V17. До другого — ГРП 84V15 і 83V18. Очевидно, що такий порядок ефективності дії ГРП є наслідком змін у структурі гібридної сітки, викликаних модифікацією, що пов'язано з великою кількістю функціональних груп на гілках макромолекул.

Таким чином, виходячи з наведеного, можна констатувати наступне. ГРП є ефективними модифікаторами для підвищення ударної в'язкості в ЕАУ-композиціях. При цьому кращими механічними показниками характеризуються системи, що модифіковані ГРП, здатними брати участь у модифікації гетероланцюгової та одночасно карболанцюгової та гетероланцюгової складових ЕАУ-матриці. Дані ГРП характеризуються високою сумісністю з ЕАУ-матрицею, що обумовлює морфологію отверджених композицій та її вплив на значення ударної в'язкості модифікованих ЕАУ-систем. Більшою сумісністю з ЕАУ-матрицею ха-

рактеризуються ГРП з великою кількістю кінцевих $C=C$ зв'язків (84V15, 83V18). Підвищення кількості ГРП до 20 % приводить до значної зміни в структурі ЕАУ для ГРП, що володіють приблизно однаковим співвідношенням кількості OH і $C=C$ груп.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние гиперразветвленных простых и сложных полиэфиров с концевыми гидроксильными, эпоксидными и аллильными группами на особенности морфологии и величину ударной вязкости отвержденных эпоксиакрилат-уретановых композиций. Морфология и механические характеристики отвержденных композиций определяются типом химического связывания гиперразветвленного полимера в системе. Повышение ударной вязкости наиболее эффективно при вхождении модификатора в гетероцепную или одновременно в карбо- и гетероцепную составляющие отвержденной композиции.

SUMMARY. The morphology and toughness of bisphenol-A based epoxyacrylate-urethane compositions modified with hyperbranched polyethers and polyesters containing hydroxy-, epoxy- and allylic end groups were investigated. Morphology and mechanical properties of hardened compositions are determined by a type of chemical bonding of hyperbranched polymers. The bonding of hyperbranched polymers with heterochain or simultaneously carbo- and heterochain components of hardened composition is more effective way to increase toughness of the composites.

1. Jikey M., Kakimoto M. // Progr. Polym. Sci. -2001. -25, № 1. -P. 453—571.
2. Ishizu K., Tsubaki K., Akihida M., Uchida S. // Ibid. -2003. -28, № 1. -P. 27—54.
3. Гришук О.И., Шевчук А.В., Шевченко В.В. // Вопросы химии и хим.технологии. -2005. -№ 2. -С. 116—120.
4. Гришук О.И., Шевчук О.В., Шевченко В.В. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 7. -С. 47—52.
5. Williams J.G. In Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers Adhesives and Composites -ESIS Publ 28 / Eds. D.R. Moore, A. Pavan, J.G. Williams. -Oxford: Elsevier Sci., 2001. -P. 11.

Л.М. Момот, Т.Б. Желтоножська, Н.М. Пермякова, С.В. Федорчук, В.Г. Сиромятніков

ІНТЕРМОЛЕКУЛЯРНІ ПОЛІКОМПЛЕКСИ ПОЛІАКРИЛАМІДУ
ТА ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ З РИХЛОЮ УПАКОВКОЮ СЕГМЕНТІВ

Досліджено характеристичний склад і будову інтермолекулярних полікомплексів на основі полівінілового спирту і поліакриламідів з рихлою упаковкою полімерних сегментів. Методами швидкісної седиментації та віскозиметрії визначено гідродинамічні параметри асоціатів ПВС і ПАА у водному середовищі. Встановлено, що $M_{\text{ПВС}}$ в інтервалі $8 \cdot 10^4$ — $1.2 \cdot 10^5$ не впливає на характеристичний склад ІнтерПК. Показано, що частинки ІнтерПК містять значний надлишок ПВС, що вказує на взаємодію з макромолекулами ПАА не індивідуальних молекул, а частково зруйнованих асоціатів ПВС. Обговорено причини утворення ІнтерПК (ПВС+ПАА) з рихлою упаковкою полімерних сегментів.

Інтермолекулярні полікомплекси (ІнтерПК) характеризуються високою термодинамічною спорідненістю компонентів і за комплексом властивостей є перспективними функціональними матеріалами. Серед фундаментальних робіт 1970–1990 рр. по вивченню реакцій утворення, будови і властивостей ІнтерПК, стабілізованих кооперативною системою водневих зв'язків, привертаять увагу відкриття "порогових" явищ при комплексоутворенні, оцінка кооперативності взаємодії полімерних партнерів, введення уявлень про характеристичний склад полікомплексів, два рівні кооперативності в інтерполімерних реакціях та відкриття полімерних реакцій заміщення [1–6]. В роботах останнього десятиріччя приваблює пошук нетрадиційних підходів до вивчення динаміки утворення полікомплексів за рахунок Н-зв'язків [7] та розвиток нового напрямку по створенню і дослідженню ІнтерПК за участю блок-кополімерів [8].

Комплексоутворенню поліакриламідів (ПАА) з полівініловим спиртом (ПВС) до недавнього часу приділялось мало уваги. В деяких роботах характеризували окремі властивості сумішей ПВС з ПАА [9,10], однак висновків щодо комплексоутворення між цими полімерами не було зроблено. Навпаки, в ході віскозиметричних досліджень даної системи [9] було встановлено низьке значення параметру $K_{\text{AB}}=0.3$, тобто низьку ступінь перекриття молекул сорту А (ПВС) та В (ПАА) в розбавленому водному розчині. В роботі [10] при дослідженні фазових рівноваг у водних сумішах ПВС і ПАА було зафіксоване фазове розділення при певних концентраціях і співвідношеннях полімерів, однак до сумішей, в яких утворюється ІнтерПК, дана система не була віднесена. На відміну від цього, в наших попередніх роботах був доведений факт комплексоутворення між даними полімерами і були розпочаті систематичні дослідження реакцій утворення, системи Н-зв'яз-

ків, блочної структури та функціональних можливостей ІнтерПК (ПВС+ПАА) [11–13]. При цьому головна увага була сконцентрована на компактних ІнтерПК, які формуються у водному середовищі при взаємодії високомолекулярного ПАА ($M_v=4.4 \cdot 10^6$) і низькомолекулярного ПВС ($M_v=4 \cdot 10^4$) [11]. Встановлено, що компактні частинки даного ІнтерПК містять значний надлишок ПВС, і це є наслідком взаємодії довгих ланцюгів ПАА (матриць) не з індивідуальними молекулами, а з асоціатами ПВС [13]. Відзначалося, що при зростанні $M_{\text{ПВС}}$ до 8 — $12 \cdot 10^4$ характер ІнтерПК змінюється: упаковка полімерних сегментів в його частинках стає рихлою [14]. У зв'язку з цим метою даної роботи було визначення характеристичного складу і будови ІнтерПК (ПВС+ПАА) з рихлою упаковкою сегментів.

У роботі використовували ПАА з $M_v=2.72 \cdot 10^6$ фірми Оріана (Україна) зі ступенем гідролізу акриламідних ланок 11 % мол., а також два зразки ПВС : ПВС1 з $M_v=8 \cdot 10^4$ фірми Serva (Швеція) та ПВС2 з $M_v=1.2 \cdot 10^5$, вироблений в Охтинську (Росія), які містили відповідно 13 та 31 % мас. залишкових ацетатних груп. Утворення в сумішах ПВС і ПАА частинок ІнтерПК з рихлою упаковкою сегментів було встановлено, перш за все, методом віскозиметрії. Зміну величини $\eta_{\text{пит.сум}} / \sum \eta_{\text{пит.і}}$ в залежності від складу полімерних сумішей відображають дані рис. 1. Екстремальний характер кривих підтверджує факт комплексоутворення між обома зразками ПВС і ПАА, а позитивний характер відхилення співвідношення в'язкостей від одиниці свідчить про рихлу упаковку сегментів компонентів у частинках ІнтерПК [15]. Збільшення відхилення величини відносної в'язкості від одиниці при підвищенні $M_{\text{ПВС}}$ вказує на утворення все більш об'ємних частинок ІнтерПК з рихлою упаковкою сегментів компонентів.

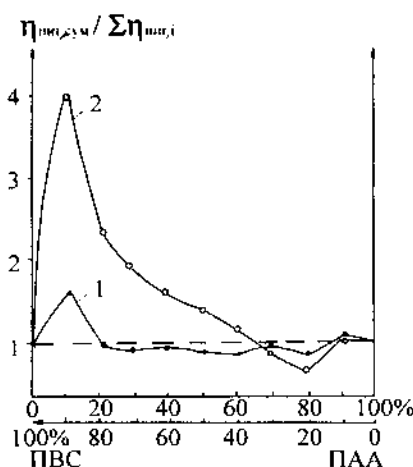


Рис. 1. Залежність величини $\eta_{\text{пит.сум}} / \sum \eta_{\text{пит.і}}$ від складу суміші для ПВС1+ПАА (1) і ПВС2+ПАА (2). $T=298$ К.

Положення екстремальних точок кривих рис. 1, які характеризують максимальний вихід Інтер-ПК в реакції комплексоутворення, не залежать від молекулярних параметрів ПВС (в дослідженому інтервалі їх зміни). Відомо, що в системах, де взаємодіючі полімери мають молекулярну масу, вищу за "порогову" і рівновага реакції між ними повністю зміщена в сторону утворення ІнтерПК, співвідношення полімерів в точці екстремуму залежності $\eta_{\text{пит.сум}} / \sum \eta_{\text{пит.і}}$ від складу суміші дорівнює характеристичному складу $\Phi_{\text{хар}}$ полікомплексу [1], тобто складу, при якому обидва полімери кількісно зв'язані один з одним. В системах, де "порогові" молекулярні маси компонентів невідомі (як у випадку пари ПВС+ПАА), необхідно підтвердити відповідність екстремальних точок віскозиметричних кривих значенням $\Phi_{\text{хар}}$ полікомплексів окремими експериментами.

Для комплексів ПАА з ПВС1 та ПВС2 значення $\Phi_{\text{хар}}$ встановлювали методом швидкісної седиментації, який широко застосовують для визначення молекулярної маси і ММР полімерів [16—17] та при дослідженні рівноваг комплексоутворення між полімерами [18—19]. Експерименти проводили на аналітичній ультрацентрифугі МОМ 3170 В (Угорщина) зі шлірен-оптичною системою [20]. Коефіцієнти седиментації розраховували за тангенсом кута нахилу залежності $\ln r = f(t)$, використовуючи співвідношення [16]:

$$S_c = d \ln r / 4\pi^2 \cdot \omega^2 \cdot dt, \quad (1)$$

в якому r — відстань від осі ротора до максимуму осідаючого піка, ω — швидкість обертання рото-

ра, t — час седиментації. Коефіцієнт седиментації S_0 , екстрапольований до $C=0$, визначали за лінійною залежністю $1/S_c$ від концентрації розчину [17]:

$$\frac{1}{S_c} = \frac{1}{S_0} (1 + k_s \cdot C). \quad (2)$$

За седиментограмами розраховували також площі відповідних піків Q , які, як відомо [18, 19], пропорційні концентрації полімеру.

Приклад седиментограм представлений на рис. 2. Седиментограми індивідуальних полімерів в інтервалі досліджених концентрацій мали тільки один пік, в той час як седиментограми сумішей при всіх співвідношеннях, крім ПВС : ПАА = 9:1, містили два піки. Розраховані S_c та Q представлені в табл. 1, 2. При зростанні концентрації ПВС чи ПАА значення S_c послідовно зменшуються (табл. 1), а значення $1/S_c$ лінійно зростають (рис. 3, а), що є типовим для нейногенних полімерів з непротікаючими макроклубками, які не змінюють свій стан у дослідженій області концентрацій [16, 17]. Лінійний характер мають також залежності площ седиментаційних піків полімерів від концентрації (рис. 3, б). Значення S_0 наведені внизу табл. 1. Привертають увагу більш високі значення S_0 для низькомолекулярних ПВС1 та ПВС2, ніж для високомолекулярного ПАА, що вказує на сильну асоціацію коротких ланцюгів ПВС у водному середовищі і узгоджується з іншими дослідженнями водних розчинів даного полімеру [21]. За тангенсом кута нахилу цих прямих розраховували параметр k_s із співвідно-

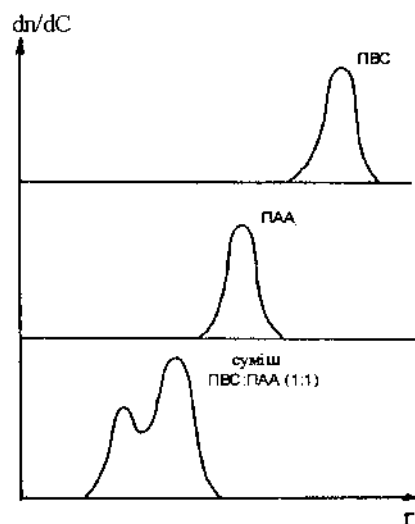


Рис. 2. Седиментограми водних розчинів ПВС1 і ПАА, а також їх суміші складу 1:1 через 45 хв після розгону ультрацентрифуги. $\omega=4 \cdot 10^4$ об·хв⁻¹, $T=295$ К, $C_{\text{ПВС}}=C_{\text{ПАА}}=0.5$ кг·м⁻³.

Т а б л и ц я 1

Коефіцієнти седиментації для розчинів ПВС і ПАА та полімерних сумішей

Склад суміші ПВС+ПАА	Концентраційний коефіцієнт седиментації (Св)						
	ПВС1	ПВС2	ПАА	ПВС1 + ПАА		ПВС2 + ПАА	
				1-й пік	2-й пік	1-й пік	2-й пік
9:1	2.50	3.32	4.22	2.14	—	3.01	—
7:3	3.19	3.93	2.51	1.70	1.66	2.08	1.61
5:5	3.84	4.82	1.78	1.41	1.39	1.59	1.57
2:8	5.70	7.32	1.25	1.12	1.09	1.18	1.51
1:30	—	—	1.06	—	0.97	—	—

Т а б л и ц я 2

Площі седиментаційних піків для ПВС і ПАА та полімерних сумішей

Склад суміші ПВС+ПАА	Площа седиментаційних піків, умовні одиниці				
	ПВС1	ПВС2	ПАА	ПВС1+ПАА (1-й пік)	ПВС2+ПАА (1-й пік)
9:1	57	44	6	67	68
7:3	44	34	20	64	59
5:5	32	24	28	47	36
2:8	13	9	47	21	15

шення Гралена (формула (2)).

Далі визначали параметр γ , який зв'язує коефіцієнт k_S з характеристичною в'язкістю полімерів у розчині:

$$k_S = \gamma[\eta]. \quad (3)$$

Для цього використовували значення $[\eta] = 0.11$ (ПВС1), 0.14 (ПВС2) та $5.44 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ (ПАА), знайдені віскозиметричним методом. Як відомо

[17], параметр γ дає певні свідчення про жорсткість макроклубків. Значення k_S та γ представлені в лівій частині табл. 3. Для багатьох гнучколанцюгових макромолекул у гарних розчинниках параметр γ складає $1.6\text{—}1.7$ [22], однак при підвищенні жорсткості макроклубків він знижується. Як видно з табл. 3, найбільшу жорсткість мають макроклубки ПАА.

Молекулярна маса полімерних частинок, що осідають у полі ультратрифути, спочатку розраховували за відомим співвідношенням, аналогічним формулі Марка–Куна–Хаувінка:

$$S_0 = K_S \cdot M^{1-b}. \quad (4)$$

Константи $K_S = 8.1 \cdot 10^{-13} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{н}^{-1}$ та $b = 0.476$, знайдені лише для ПВС, взяті з роботи [23]. Одержані молекулярні маси для ПВС1 та ПВС2 (табл. 3) є значно вищими, ніж у даних полімерів, (визначені методом віскозиметрії), що вказує на стійкість асоціатів ПВС до дії центробіжного поля і дає можливість розрахувати кількість макромолекул Z , що входять до складу асоціату (табл. 3). Видно, що в ряду ПВС при зростанні довжини ланцюга молекулярна маса асоціату збільшується, однак кількість окремих макромолекул в ньому зменшується.

Другий метод визначення молекулярних параметрів ПВС і ПАА базувався на інваріанті, який виконується для нейногенних полімерів [24]:

$$M_{k_S} = (N_A / \beta_S)^{3/2} \cdot [S]^{3/2} \cdot k_S^{1/2} \quad (\text{інваріант 1}). \quad (5)$$

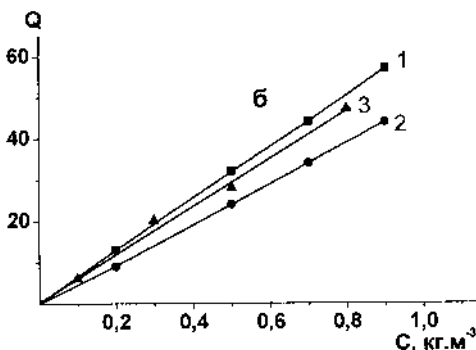
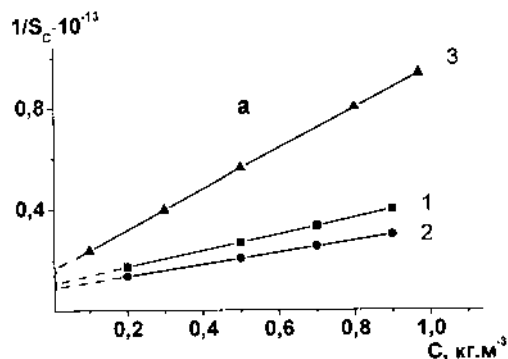


Рис. 3. Концентраційні залежності обернених величин коефіцієнтів седиментації (а) та площ седиментаційних піків (б) для ПВС1 (1), ПВС2 (2) та ПАА (3). $T = 295 \text{ К}$.

Т а б л и ц я 3

Характеристики асоціатів ПВС і ПАА у воді, визначені різними методами

Полі- мер	k_s^a , $\text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$	γ^b	Залежність $S_0 = K_S \cdot M^{1-b}$			Інваріант 1			Інваріант 2		
			$M \cdot 10^{-6}$	Z^b	$f_0^r \cdot 10^9$, $\text{кг} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{кмоль}^{-1}$	$M_{kS} \cdot 10^{-6}$	Z_{kS}	$f_{0(kS)}^r \cdot 10^9$, $\text{кг} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{кмоль}^{-1}$	$M_{\eta S} \cdot 10^{-6}$	$Z_{\eta S}$	$f_{0(\eta S)}^r \cdot 10^9$, $\text{кг} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{кмоль}^{-1}$
ПВС1	2.94	26.73	0.70	9	0.37	4.51	56	2.37	7.81	98	4.10
ПВС2	2.63	18.78	0.97	8	0.43	5.48	46	2.43	11.34	94	5.03
ПАА	5.20	0.96	—	—	—	4.74	2	2.91	43.50	16	26.69

^a Коефіцієнт концентраційної залежності $1/S_c = f(C)$; ^b параметр жорсткості макроклубків; ^b кількість макромолекул в асоціаті; ^r коефіцієнт поступального тертя для асоціатів макроклубків.

У цій формулі $\beta_S = 1 \cdot 10^7 \text{ моль}^{-1/3}$ — константа, яка не залежить від молекулярної маси та природи полімеру; $[S]$ — характеристичний коефіцієнт седиментації [24].

Визначені цим методом величини M_{kS} та Z_{kS} для ПВС (табл. 3) мали суттєво більші значення, ніж величини M та Z , розраховані за формулою (4). Однак найбільші значення молекулярної маси осідаючих частинок та параметра Z дав третій метод розрахунку, оснований на відомому інваріанті Флорі–Манделькерна [22]:

$$M_{\eta S}^{2/3} = S_0 \cdot R \cdot \eta_0 \cdot [\eta]^{1/3} \quad (\text{інваріант 2}), \quad (6)$$

в якому R — газова константа; η_0 — динамічна в'язкість розчинника, A_0 — константа Флорі–Манделькерна ($3.2 \cdot 10^{-17} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1/3}$); V — парціальний питомий об'єм полімеру в даному розчиннику, ρ_0 — щільність розчинника.

Зазначимо, що при розрахунках за формулами (5), (6) використовували значення $V_{\text{ПВС}} = 7.05 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ з роботи [23] та $V_{\text{ПАА}} = 7.65 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$, визначене пікнометричним методом [17]. В табл. 3 представлені також відповідні значення коефіцієнта поступального тертя f_0 (при $C=0$), розраховані на основі одержаних значень молекулярної маси, S_0 та співвідношення:

$$f_0 = \frac{M(1 - V \cdot \rho_0)}{N_A \cdot S_0}. \quad (7)$$

Видно, що серед досліджених полімерних зразків найбільше значення f_0 характерне для ПАА. Аналізуючи коректність отриманих різними методами значень M та Z , слід зауважити, що, на жаль, невідомо, для якого інтервалу молекулярних мас та концентрацій ПВС у воді визначали константи K_S та b з формули (4) в роботі [23]. Крім того, асоціати ПВС демонструють прин-

ципову різницю в поведінці в капілярному віскозиметрі, де вони руйнуються під дією гідродинамічного поля зсуву, та в швидкісній центрифугі, де вони зберігають стійкість. Таким чином, можна вважати найбільш коректними значення M_{kS} та Z_{kS} , розраховані на основі даних одного методу — швидкісної седиментації. Значна кількість макромолекул в асоціатах ПВС1 та ПВС2 корелює з поганою розчинністю цих полімерів у воді.

Розглянемо дані швидкісної седиментації для полімерних сумішей різного складу (табл. 1,2). Як відзначалося вище, при співвідношенні ПВС : ПАА = 9:1 в сумішах ПАА з ПВС1 та ПВС2 спостерігається один інтенсивний седиментаційний пік, площа якого перевищує відповідні площі індивідуальних компонентів. Це дає підстави віднести його до піку виходу ІнтерПК характеристичного складу $\Phi_{\text{хар}}$, при якому в розчині не залишається вільних полімерних компонентів. При співвідношеннях полімерів 7:3, 5:5 та 2:8 на седиментограмах обох сумішей спостерігались два піки (табл. 2). Перший з них мав велику площу, яка, за виключенням складу 2:8, була більшою, ніж відповідні площі окремих компонентів. На цій основі він був віднесений до піку виходу ІнтерПК. Другий пік мав меншу площу при співвідношеннях полімерів 7:3 та 5:5 і більшу площу при співвідношенні 2:8, тобто при великій концентрації ПАА. В суміші складу 1:30 знову спостерігався лише один пік, площа якого практично дорівнювала площі піку виходу індивідуального ПАА. Очевидно, що при такій низькій концентрації ПВС у суміші пік виходу ІнтерПК маскувався інтенсивним піком індивідуального ПАА. Важливо відзначити, що в області зміни співвідношень полімерів $\Phi < \Phi_{\text{хар}}$ весь ПВС повинен входити у склад ІнтерПК і в надлишку можуть бути

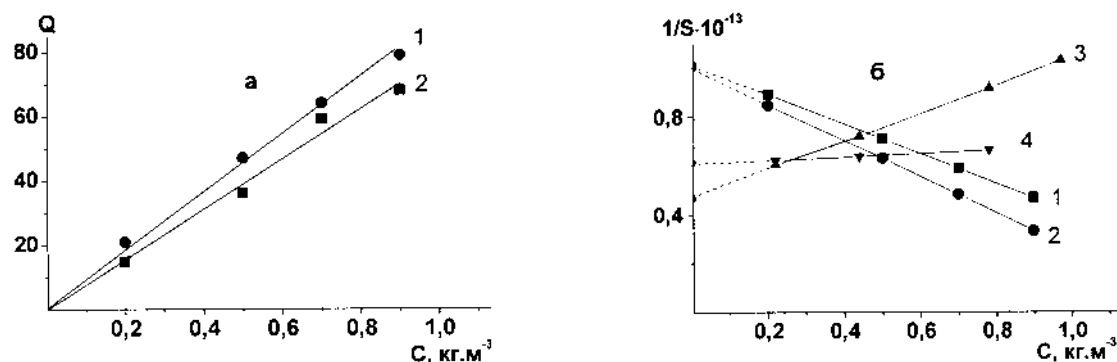


Рис. 4. Концентраційні залежності площ 1-х седиментаційних піків сумішей (а) та обернених коефіцієнтів седиментації 1-х і 2-х піків сумішей (б) для ПВС1+ПАА: 1 — 1-й пік; 3 — 2-й пік та ПВС2+ПАА; 2 — 1-й пік; 4 — 2-й пік. $T=295\text{ K}$.

лише макромолекули ПАА. В цьому випадку залежність площі піку виходу ІнтерПК (1-й пік суміші) від концентрації ПВС може бути критерієм постійності чи зміни складу полікомплексу при варіюванні відносної концентрації полімерів у розчині [18, 19]. Як видно з рис. 4, а, для перших піків сумішей ПАА з ПВС1 та ПВС2 спостерігається лінійна залежність Q від концентрації низькомолекулярного компонента, що є безумовним доказом незмінності складу обох ІнтерПК при різних співвідношеннях взаємодіючих полімерів [18, 19].

Спираючись на встановлені значення $\Phi_{\text{хар}}$ ІнтерПК, а також їх незалежність від складу полімерних сумішей, розраховували концентраційні залежності обернених коефіцієнтів седиментації 1-х та 2-х піків сумішей (рис. 4, б), а за їх екстраполяцією до $C=0$ — значення S_0 (табл. 1). При цьому для 1-х піків використовували концентрації ІнтерПК (прямі 1,2) а для 2-х піків — залишкову концентрацію незв'язаного ПАА (прямі 3,4). Привертає увагу протилежний характер зміни $1/S_c$ від C для ІнтерПК у порівнянні з індивідуальними полімерами (рис. 3, а), а саме: зменшення $1/S_c$ при зростанні концентрації полікомплексів.

Відомо, що такого роду залежності $1/S_c=f(C)$ притаманні процесам осідання в полі ультрацентрифуги поліелектролітів та рихлих сітчастих структур [16]. У першому випадку це обумовлено різною швидкістю руху макроїонів та низькомолекулярних протийонів, в результаті чого макроїони все більше набухають по мірі їх осідання [16]. У другому випадку такий ефект пов'язаний з проникливістю сітки для розчинника [16]. Таким чином, зменшення $1/S_c$ з ростом C , що спостерігається для обох полікомплексів, є безпосереднім підтвердженням їх рихлої асоціативної структури, встановленої методом віскозиметрії (рис. 1).

Слід відзначити також зміну седиментаційних характеристик залишкового ПАА, незв'язаного в полікомплекс (рис. 4, б, прямі 3,4), у порівнянні з параметрами індивідуального ПАА (рис. 3, а, пряма 3). Можливі дві причини цього явища: зміна при взаємодії з ПВС1 чи ПВС2 ММР залишкового ПАА та руйнування асоціатів ПАА в процесі комплексоутворення. Можливо також накладання обох ефектів. Дійсно, ефект вибіркової швидкості щодо довжини ланцюга при взаємодії різних полімерних партнерів добре відомий [25]. Завдяки йому з макромолекулами ПВС будуть взаємоді-

Т а б л и ц я 4

Склад ІнтерПК в системі ПВС+ПАА в залежності від компонентів

ІнтерПК	Характеристичний склад полікомплексу			Розрахований склад ІнтерПК *, мольПВС/мольПАА
	$w_{\text{ПВС}}/w_{\text{ПАА}}$	мольПВС/мольПАА	осн-мольПВС/ осн-мольПАА	
ПВС1+ПАА	9	306	14	22
ПВС2+ПАА	9	204	12	17

* У припущенні повного витягування ланцюгів ПВС (1:1 осн-мольПВС/осн-мольПАА) вздовж матриці — ланцюга ПАА.

яти найбільш довгі ланцюги ПАА, що і приведе до зміни ММР надлишкового (у порівнянні з $\Phi_{\text{хар}}$) ПАА. З іншого боку, відомі процеси дезагрегації макромолекул при їх комплексоутворенні [26], однак найбільш вірогідною, на нашу думку, є спільна дія обох цих факторів.

Таким чином, дані швидкісної седиментації для двох полімерних сумішей ПВС з ПАА, в яких утворюються ІнтерПК з рихлою упаковкою сегментів, підтвердили коректність використання складу сумішні полімерів в точках максимумів віскозиметричних кривих як значень $\Phi_{\text{хар}}$ (табл. 4). Встановлено, що $M_{\text{ПВС}}$ у дослідженому інтервалі її змін не впливає на характеристичний склад ІнтерПК. Показово також, що всі ІнтерПК містять значний надлишок ПВС (табл. 4). Цей факт дає підстави вважати, що з макромолекулами ПАА взаємодіють не індивідуальні макромолекули ПВС, а частково зруйновані асоціати ПВС. Об'ємні рихлі асоціати ПВС1 і ПВС2, зв'язуючись з макромолекулами ПАА та між собою, очевидно, і забезпечують утворення частинок ІнтерПК з рихлою упаковкою полімерних сегментів.

РЕЗЮМЕ. Исследован характеристический состав и строение интермолекулярных поликомплексов на основе поливинилового спирта и полиакриламида с рыхлой упаковкой полимерных сегментов. Определены гидродинамические параметры ассоциатов ПВС и ПАА в водной среде. Установлено, что $M_{\text{ПВС}}$ в интервале $8 \cdot 10^4$ — $1.2 \cdot 10^5$ не влияет на характеристический состав ИнтерПК, а значительный избыток ПВС в частичках ИнтерПК указывает на взаимодействие с макромолекулами ПАА не индивидуальных молекул, а частично разрушенных ассоциатов ПВС. Обсуждены причины образования ИнтерПК (ПВС+ПАА) с рыхлой упаковкой сегментов.

SUMMARY. The characteristic content and structure of intermolecular polycomplexes based on poly(vinyl alcohol) and polyacrylamide with the friable packing of polymer segments were investigated. The hydrodynamic parameters of PVA and PAA associates in the water medium were determined. It was established that M_{PVA} in the interval $8 \cdot 10^4$ — $1.2 \cdot 10^5$ does not influence on the characteristic content of InterPC, but the significant surplus of PVA the InterPC particles points on the PAA macromolecules interaction not with individual molecules, but with partially destroyed PVA associates. The reasons of InterPC (PVA+PAA) formation with the friable packing of segments are discussed.

1. Кабанов В.А., Паписов И.М. // Высокомолекуляр. соединения. -1979. -**A21**, № 2. -С. 243—281.
2. Tsuchida E., Osada Y., Ohno N. // J. Macromol. Sci.

- 1980. -**17**, № 4. -Р. 686—714.
3. Baranovsky V.Yu., Litmanovich A.A., Papisov I.M., Kabanov V.A. // Europ. Polym. J. -1981. -**17**, № 9. -Р. 969—979.
4. Зезин А.Б., Луценко В.В., Изумрудов В.А., Кабанов В.А. // Высокомолекуляр. соединения. -1974. -**A16**, № 3. -С. 600—604.
5. Паписов И.М., Барановский В.Ю., Кабанов В.А. // Там же . -1975. -**A17**, № 9. -С. 2104—2111.
6. Паписов И.М., Некрасова Н.А., Паутов В.Д., Кабанов В.А. // Докл. АН СССР. -1974. -**214**, № 4. -С. 861—864.
7. Шайхутдинов Е.М., Абдиев К.Ж., Журсумбаева М.Б., Хусаин С.Х. // Коллоид. журн. -2001. -**63**, № 6. -С. 850—854.
8. Liu Q., Du Wijn J.P., Van Blitterswijk C.A. // Eur. Polym. J. -1997. -**33**, № 7. -Р. 1041—1047.
9. Staszewska D., Bohdanecky M. // Europ. Polym. J. -1981. -**17**. -Р. 245—248.
10. Hefford R.J. // Polymer. -1984. -**25**. -Р. 979—984.
11. Пермякова Н.М., Желтоножская Т.Б., Демченко О.В. и др. // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 9. -С. 57—62.
12. Пермякова Н.М., Желтоножская Т.Б., Демченко О.В. и др. // Там же. -2002. -**68**, № 10. -С. 123—128.
13. Пат. України UA № 17242 А, С 02F1/56, В 01D 21/01. -Опубл. 1997.
14. Zheltonozhskaya T., Momot L., Permyakova N. et al. // Abstr. Polymers of Special Applications. Radom (Poland). -2000. -Р. 132, 133.
15. Будтова Т.В., Бельниченко Н.Г., Иванова Н.П. и др. // Высокомолекуляр. соединения. -1991. -**A33**, № 8. -С. 1664—1668.
16. Нефедов П.П., Лавренко П.Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. -Л.: Химия, 1979.
17. Сказка В.С. Седиментационно-диффузионный анализ полимеров в растворе. -Л.: Изд-во ЛГУ, 1985.
18. Кабанов В.А., Мустафаев М.И., Гончаров В.В. // Высокомолекуляр. соединения. -1981. -**A23**, № 2. -С. 261—270.
19. Ермакова Л.Н., Нусс П.В., Касаикин В.А. и др. // Там же. -1983. -**A25**, № 7. -С. 1391—1399.
20. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. -М.: Мир, 1983. -Т.1.
21. Пахомов П.М., Хиженяк С.Д., Nordmeier E. и др. // Высокомолекуляр. соединения. -2002. -**B44**, № 6. -С. 1059—1063.
22. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. -Л.: Наука, 1986.
23. Нестеров А.Е. Свойства растворов и смесей полимеров. Справочник по физической химии полимеров. / Под общ. ред. Ю.С. Липатова. -Киев: Наук. думка, 1984. -Т. 1.
24. Павлов Г.М., Тарабукина Е.Б., Френкель С.Я. // Завод. лаборатория. -1995. -**61**, № 8. -С. 1—4.
25. Паписов И.М., Литманович А.А. // Высокомолекуляр. соединения. -1977. -**A19**, № 4. -С. 716—722.
26. Луценко В.В., Зезин А.Б., Калюжная Р.И. // Там же. -1974. -**A16**, № 11. -С. 2411—2417.

В.О. Віленський, Л.А. Гончаренко, Г.Є. Глієва

ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ НА СТРУКТУРУ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ АЦЕТОБУТИРАТ ЦЕЛЮЛОЗИ—МЕТАЛОВМІСНИЙ ОЛІГОУРЕТАН

Досліджено кристалічну будову, теплофізичні, термомеханічні та діелектричні характеристики уретан-целюлозних металовмісних кополімерів, синтезованих у різних умовах. Показано, що на структуру і властивості зразків впливають як середовище синтезу, так і особливості формування координаційних комплексів у складі кополімерів. Встановлено, що координаційні комплекси на основі заліза виявляють властивості далекого порядку, характерного для кристалічної структури оксиду заліза.

У попередніх роботах [1—4] нами було показано, що модифікація похідних целюлози реакційноздатними олігоуретанами є перспективним напрямком одержання композитів. Відома також виключно висока здатність сполук перехідних металів [5] до комплексоутворення з амінами, водою, спиртами і кетонами, особливо характерна для γ -форми оксиду заліза, яка досягає хемосорбції вказаних сполук. Дослідження уретановмісних полімерів, наповнених оксидами перехідних металів [6—8], показали, що навколо йонів металів формуються ліганди, структуру яких можна варіювати заміною металу на інший метал чи зміною його концентрації [9], направлено впливаючи на структуру, теплофізичні, релаксаційні, термомеханічні та адгезійні властивості таких композитів. Метою даної роботи є синтез та дослідження кополімерів, складовими частинами яких є похідні целюлози, реакційноздатні олігоуретани та оксиди металів. Такі кополімери є по суті нанокompозитами заданої будови.

Вихідні сполуки для синтезу нанокompозитів на основі ацетобутирату целюлози (АБЦ), реакційноздатного макродіізоціанату (МДІ) і оксидів металів Fe_2O_3 та Al_2O_3 готували, як у роботі [4]. Синтез проводили в три стадії: на першій одержували МДІ в масі реакцією взаємодії суміші 80/20 2,4- і 2,6-толуїлендіізоціанату (ТДІ) і олігооксипропіленгліколю (ООПГ) $M=1.0$ кг/моль при температурі 80°C при співвідношенні $\text{NCO}:\text{OH}=2:1$. Конверсію NCO -груп в уретанові контролювали титруванням розчину наважки реакційної суміші в ацетоні 0.1 н. соляною кислотою. Реакцію припиняли при досягненні концентрації NCO -груп 6.7 %; на другій — до МДІ додавали 10 %-й розчин АБЦ в ацетоні (А) з розрахунку, щоб 60 % NCO -груп брали участь у реакції взаємодії з гідроксильними групами целюлози в присутності каталізатора

дибутилдилауринату олова (ДБДЛО); реакційну суміш перемішували при 22°C протягом 1 год; на третій — до отриманого адукту додавали суспензію оксиду металу в ацетоні з розрахунку на 40 % реакційноздатних NCO -груп макродіізоціанату. Реакційну масу перемішували протягом 1 год при 22°C .

Другу серію зразків отримували у ДМФА (D) при 80°C за такою ж схемою. В усіх зразках завершення синтезу контролювали за конверсією NCO -груп в уретанові у готових зразках композитів методом ІЧ-спектроскопії в діапазоні 2280 см^{-1} . Склад металовмісних кополімерів на основі АБЦ і олігоуретанів (КАМОУ), середовище синтезу та позначення зразків наведено в табл. 1.

Структуру КАМОУ досліджували методом розсіювання рентгенівських променів під великими кутами на установці ДРОН-4-07 (CuK_α -випромінювання, монохроматизоване Ni-фільтром),

Т а б л и ц я 1

Склад КАМОУ та його вплив на позовжні розміри кристалітів і температуру текучості композитів

Зразок	Складові, %				Розчинники		$\Delta L,^*$ нм	$T_{\text{тек}},^{**}$ °C
	МДІ	АБЦ	Me ₂ O ₃		Ацетон	ДМФА		
			Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃				
A60Fe40	100	60	40	—	A	—	5.3	154
A40Fe60	100	40	60	—	A	—	9.2	140
A60Al40	100	60	—	40	A	—	5.1	148
A40Al60	100	40	—	60	A	—	7.1	141
D60Fe40	100	60	40	—	—	D	6.1	149
D40Fe60	100	40	60	—	—	D	8.0	148
D60Al40	100	60	—	40	—	D	7.3	150
D40Al60	100	40	—	60	—	D	8.0	127

* ΔL ацетобутирату целюлози — 3.0 нм; ** $T_{\text{тек}}$ ацетобутирату целюлози при 136°C .

криві дифракції нормували на коефіцієнт поглинання і об'єм зразка. Питому теплоємність зразків композитів досліджували методом диференційної скануючої калориметрії в інтервалі температур $-100 \div +220$ °C із швидкістю нагріву 2 град/хв; маса зразка 0.1 г. Термомеханічну поведінку полімерів і їхніх композитів досліджували у режимі постійно прикладеного до зразка питомого навантаження ($\sigma_{\text{пит}} = 2.56$ МПа) в інтервалі температур від 20 до 200 °C зі швидкістю нагрівання зразка 2.5 град/хв. Діелектричні властивості досліджували методом діелектричної спектроскопії за допомогою мосту змінного струму Р-5083. Вимірювання проводили у повітряному середовищі при 18—20 °C в діапазоні частот 0.1—100 кГц в ячейках типу "сандвіч" між плоскими полірованими електродами з фтористої бронзи з питомим тиском 0.1 МПа. Час вимірювання провідності у кожній точці не перевищував 4 с.

Аналіз кутової залежності інтенсивності розсіювання рентгенівських променів від складу КАМОУ, отриманих синтезом в ацетоні (рис. 1, а, б), показує, що поява в структурі АБЦ органо-неорганічної складової приводить до зростання поздовжніх розмірів кристалітів L (нм) похідної

целюлози, розрахованих за виразом Шерера [10]:

$$L = K\lambda/\beta\cos\Theta,$$

де $\lambda = 0.154$ нм — довжина хвилі $\text{CuK}\alpha$; β — розширення лінії рефлексу на половині його висоти (радіан); Θ — кутове положення рефлексу (град), K — коефіцієнт форми $K = 0.9$ (для кристалітів з невідомим типом сингонії). У композитах, що містять оксид заліза, на поздовжні розміри кристалітів впливає насамперед співвідношення органічної та неорганічної складових; на відміну від них у зразках з Al_2O_3 щільність пакування макроланцюгів суттєво залежить від середовища синтезу.

Умови синтезу КАМОУ в розчині в ДМФА при 80 °C сприятливіші для протікання реакцій поліпрієднання, що відбивається на загальній структурі кополімеру. Це підтверджується зміною інтенсивності складного рефлексу на дифрактограмі КАМОУ (рис. 1, в, г), який виявляє залежність від співвідношення АБЦ/ Me_2O_3 , коли щільність пакування кополімеру може конкурувати з вихідним зразком АБЦ. Проте тенденція впливу просторових розмірів оксидів на збільшення міжплщинних відстаней у кристалітах КАМОУ зберігається, як це було встановлено для зразків кополі-

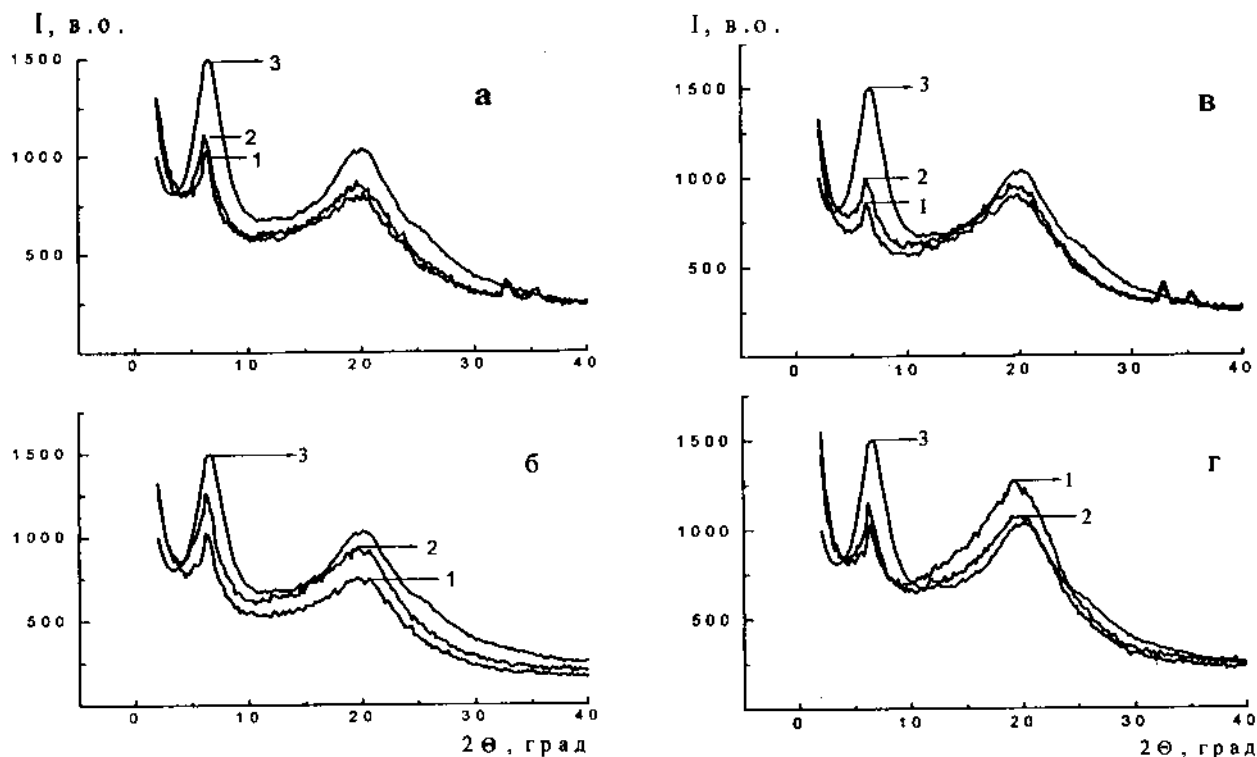


Рис. 1. Дифрактограми великих кутів рентгенівського випромінювання на зразках КАМОУ: а — А60Fe40 (1); А40Fe60 (2); АБЦ (3); б — А60Al40 (1); А40Al60 (2); АБЦ (3); в — D60Fe40 (1); D40Fe60 (2); АБЦ (3); г — D60Al40 (1); D40Al60 (2); АБЦ (3).

Т а б л и ц я 2

Параметри кристалічної структури КАМОУ та γ -форми оксиду заліза

Зразок	КАМОУ			Fe_2O_3 [12]		
	2Θ , град	d , нм	I , в.о.	2Θ , град	d , нм	I , в.о.
D40Fe60	12.0	0.370	39	12.1	0.368	18
A40Fe60	12.2	0.365	55			
D40Fe60	17.2	0.260	8.5	16.6	0.269	100
A40Fe60				17.9	0.251	75
A40Fe60	22.4	0.202	47	20.5	0.220	18
A60Fe40	23.8	0.193	53	24.7	0.184	63
D40Fe60	32.8	0.143	73	32.1	0.145	50
A60Fe40	33.0	0.141	85			
D60Fe40	35.2	0.134	90			
A60Fe40	35.4	0.133	84	36.3	0.130	18
A40Fe60	35.6	0.132	91			

мерів, синтезованих в ацетоні.

Появу на дифрактограмах залізовмісних КАМОУ нових дифракційних максимумів в області великих кутів, незалежно від умов синтезу (рис. 1, а, в), можна розцінювати як свідчення формування в складі координаційних комплексів ліганд— Fe_2O_3 площин відбивання кристалічної природи. В табл. 2 наведено кутові положення (2Θ) кристалічних рефлексів, міжплощинні відстані (d , нм) та інтенсивність максимумів розсіювання (I , в.о.) у кристалітах КАМОУ і відповідні характеристики кристалічної структури індивідуального оксиду заліза, отримані в Мо-випромінюванні [11]. Як видно з таблиці, міжплощинні відстані, розраховані для КАМОУ, добре узгоджуються з табличними значеннями для Fe_2O_3 . Такий результат дає підстави стверджувати, що в системі олігоуретан—оксид металу виникають області тривимірної структури Fe_2O_3 . Певні відмінності значень d ми пояснюємо зміною параметрів кристалічної ґратки Fe_2O_3 у складі координаційних комплексів, сформованих взаємодією лігандів, що належать толуїлендіуретану, з оксидом заліза. Ми вважаємо, що існування ґраток Fe_2O_3 можливе тільки в топологічних структурах, які є результатом процесів сегрегації, власних кополімерам (сумішам) несумісних складових. У нашому випадку це олігоуретани та ацетобутират целюлози, середовище яких насичене полярними групами та атомами, здатними до

донорно-акцепторних взаємодій за участю оксиду заліза. Аналіз дифрактограм КАМОУ, які відрізнялися умовами синтезу та концентрацією оксидної складової, показав, що із збільшенням вмісту Fe_2O_3 зростає інтенсивність рефлексів при $2\Theta \sim 32^\circ$ і $\sim 35^\circ$, що дозволяє стверджувати про можливість формування в складі органічної фази уретанової будови кластерів з кристалічною структурою Fe_2O_3 .

Для підтвердження даного припущення були проведені оцінки зміни інтенсивності розсіювання рентгенівських променів на Fe_2O_3 диференціюванням кривих дифракції металовмісного кополімеру КАМОУ та кополімеру олігоуретан—АБЦ. На рис. 2 наведено диференційовані криві зразків D60Fe40 та D40Fe60, які насамперед свідчать про те, що розсіююча спроможність зразка з більшим вмістом кристалічної фази Fe_2O_3 вища. Порівняння рис. 1 та 2 показує, що на диференційованих кривих КАМОУ з'явилися кристалічні максимуми в кутах розсіювання $2\Theta = 12^\circ, 17^\circ, 23^\circ, 33^\circ$ і 35° , характерні для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (табл. 2), тобто взаємодія окремих молекул Fe_2O_3 з полярними групами олігоуретан—АБЦ приводить до формування кластерів, у яких чітка координація атомів заліза по олігоуретанових ланцюгах приводить до формування структури з ознаками тривимірного впорядкування.

Для з'ясування впливу змін у кристалічній структурі КАМОУ на теплофізичні характеристики наноккомпозитів були проведені дослідження температурної залежності питомої теплоємності вихідних полімерів (поліуретан на основі ООПГ-1000+ТДІ+БД і ацетобутират целюлози) та КАМОУ

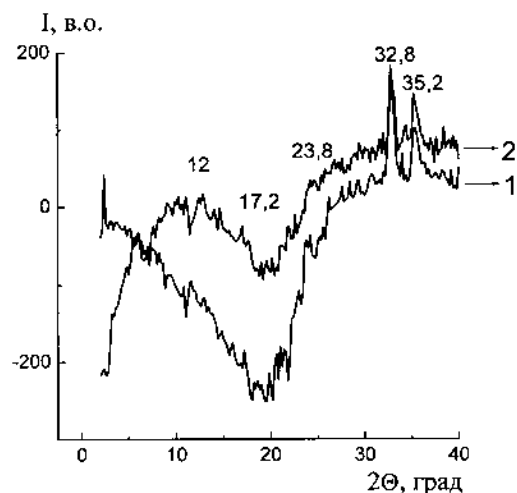


Рис. 2. Диференційовані дифрактограми великих кутів рентгенівського випромінювання на зразках КАМОУ D60Fe40 (1) та D40Fe60 (2).

Т а б л и ц я 3

Залежність температурних переходів від хімічного складу та умов синтезу КАМОУ *

Зразок	Ендотермічний перехід низькотемпературний					Екзотермічний перехід					Ендотермічний перехід високотемпературний				
	$T_{\text{поч}}$	$T_{\text{макс}}$	τ , с	ΔH , кДж/кг	$\Delta H/\tau$, кДж/кг·с	$T_{\text{поч}}$	$T_{\text{макс}}$	τ , с	ΔH , кДж/кг	$\Delta H/\tau$, кДж/кг·с	$T_{\text{поч}}$	$T_{\text{макс}}$	τ , с	ΔH , кДж/кг	$\Delta H/\tau$, кДж/кг·с
	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$				$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$				$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$			
АБЦ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	145	160	421	9.38	0.022
A60Fe40	-22	-1	589	7.81	0.013	55	65	280	8.75	0.031	137	150	364	5.93	0.016
A40Fe60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	145	154	252	2.65	0.011
A60Al40	-15	-6	252	1.98	0.008	57	63	168	0.33	0.002	134	152	505	6.01	0.012
A40Al60	-15	-8	196	2.03	0.010	60	65	140	0.1	0.0007	142	152	280	3.22	0.012
D60Fe40	-22	-6	449	6.30	0.014	67	70	84	1.53	0.018	140	147	196	2.47	0.013
D40Fe60	-26	-6	560	3.84	0.007	57	67	280	4.40	0.016	132	150	505	3.73	0.007
D60Al40	-26	-3	645	5.83	0.009	64	67	84	1.32	0.016	142	147	140	2.06	0.015
D40Al60	-18	-6	336	2.38	0.007	57	67	280	2.51	0.009	134	147	364	0.68	0.002

* Температура склування: ПУ — $T_{\text{поч}} = -28$; $T_{\text{кін}} = -8$ $^{\circ}\text{C}$; АБЦ — $T_{\text{поч}} = 100$; $T_{\text{кін}} = 117$ $^{\circ}\text{C}$.

(рис. 3 і табл. 3). З рисунка видно, що АБЦ — частково-кристалічний полімер з фазовим переходом кристал—рідина при температурі 160 $^{\circ}\text{C}$ (табл. 3), а аналог уретанової складової КАМОУ — аморфний полімер, інтервал склування якого від -28 до -8 $^{\circ}\text{C}$. Слід зазначити, що гетерогенність структури даного поліуретану підтверджується наявністю ще кількох релаксаційних переходів у дослідженій області температур. Термограми зразків КАМОУ, синтезованих в ацетоні, виявляють цілий ряд температурних переходів, які відтворюють протікання процесів ендо- та

екзотермічної природи при певних температурах. Водночас частково-кристалічна целюлозна складова цих кополімерів, як відомо, має ендотермічний перехід, який протікає в інтервалі 145—160 $^{\circ}\text{C}$ і його ентальпія становить 9.38 кДж/кг. З табл. 3 видно, що органічна—неорганічна складові нанокompозита пластифікують кристалічну складову АБЦ; це виявляється у зниженні температури фазового переходу і зменшенні величини теплового ефекту плавлення. Оскільки ендотермічні та екзотермічні процеси відбуваються в певних температурних межах, а їхня інтенсивність змінюється залежно від складу і природи металу, є підстави вважати, що ці процеси пов'язані з формуванням та руйнуванням комплексів за участю оксидів металів.

Теплофізичні властивості КАМОУ, синтезованих у ДМФА, менше залежать від співвідношення органічної та неорганічної складових, у них, як видно з табл. 3, усталюються інтервали всіх температурних переходів. Виходячи з області склування ООПГ-1000 (від -28 до -8 $^{\circ}\text{C}$), достатньо близької до інтервалів ендотермічних переходів усіх зразків, можна припустити, що формування і руйнування цих структур пов'язані із змінами в координаційних комплексах за участю лігандів та кінетич-

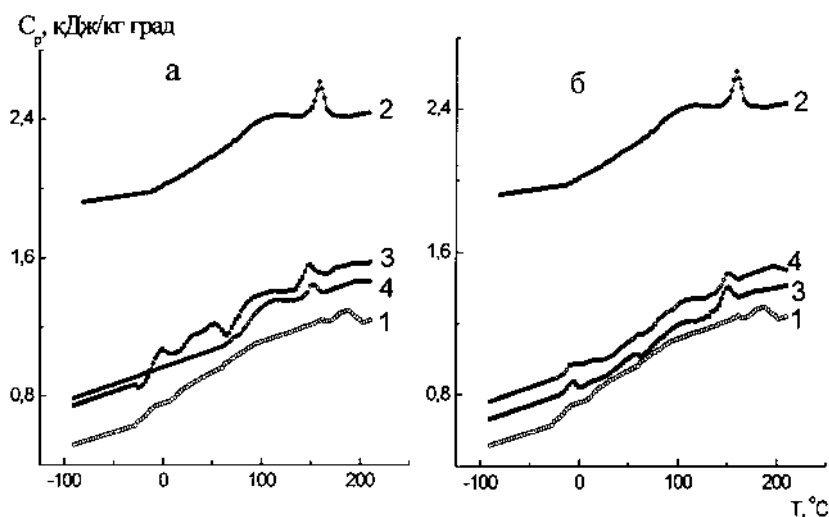


Рис. 3. Температурні залежності питомої теплоємності зразків: ПУ (1), АБЦ (2); а — А60Fe40 (3), А40Fe60 (4); б — А60Al40 (3), А40Al60 (4).

них сегментів ООПГ. Оскільки екзотермічні переходи спостерігаються в досить сталій області температур 55—70 °С і тепловий ефект екзопроцесів невисокий (від 0.3 до 4 кДж/кг), можна віднести ці переходи на рахунок перекоординування кисню з металу на протони аміних груп.

Становило інтерес дослідити, як формування, з одного боку, в складі КАМОУ кластерів за участю оксидів металів та пластифікуючий ефект олігоуретану на кристалічну складову ацетобутирату целюлози [1], з іншого, відібраються на термомеханічних властивостях досліджуваних кополімерів. Результати досліджень наведено на рис. 4 і в табл. 1. З рисунка (крива 1) видно, що область та характер переходу АБЦ до в'язкотекучого стану властивий термомеханічній поведінці частково-кристалічних полімерів. Поява пластифікуючої складової та лігандних структур у КАМОУ виявляє залежність термомеханічної поведінки від природи металу і співвідношення органічної та неорганічної складових. Зокрема, появу плато високоеластичності на кривих можна пояснити збільшенням вмісту уретанового фрагменту. З табл. 1 видно, що зміна умов синтезу і співвідношення органічної та неорганічної складових дозволяє розширити інтервал в'язкої течії від 130 до 155 °С.

Зразки кополімерів КАМОУ, а також вихідних ПУ і АБЦ досліджували методом діелектричної спектроскопії (неруйнівний контроль структури). На рис. 5, а наведено частотні залежності тангенса кута діелектричних втрат вихідних полімерів. Різниця в полярності та фазовому складі ПУ

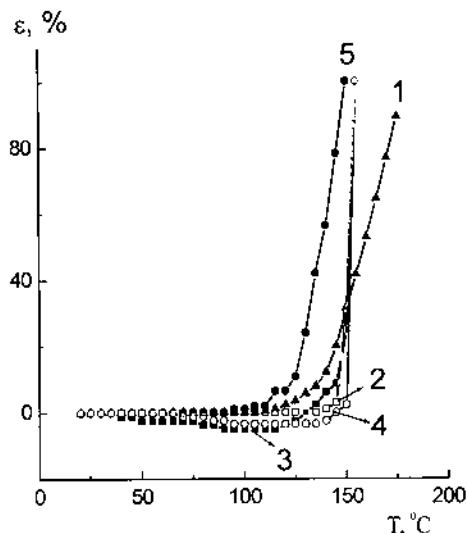


Рис. 4. Термомеханічні криві зразків: АБЦ (1), D60Fe40 (2), D40Fe60 (3), D60Al40 (4), D40Al60 (5).

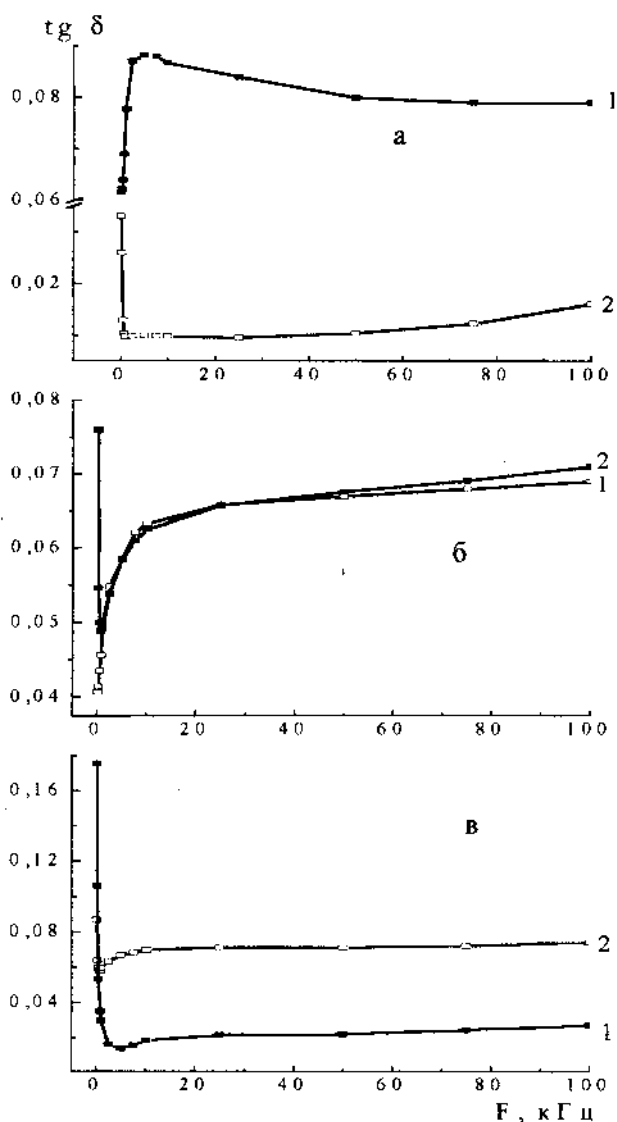


Рис. 5. Частотні залежності тангенса кута діелектричних втрат на зразках: а — ПУ (1), АБЦ (2); б — D60Al40 (1), D40Al60 (2); в — D60Fe40 (1), D40Fe60 (2).

і АБЦ визначили відмінність функції $\text{tg}\delta=f(F, \text{кГц})$. З кривої 1 видно, що діелектричні втрати в ПУ екстремально зростають в області низьких частот; це, на нашу думку, пояснюється лабільністю системи стійких водневих зв'язків, а також високою швидкістю поляризації діелектрика. В області частот від 2 до 50 кГц відбувається релаксація об'ємної поляризації і система досягає стійкого рівня дисипації накладеного електричного поля внаслідок вирівнювання системи водневих зв'язків у структурі поляризованого ПУ. На відміну від нього ацетобутират целюлози (крива 2) складається з аморфних областей і кристалітів, які

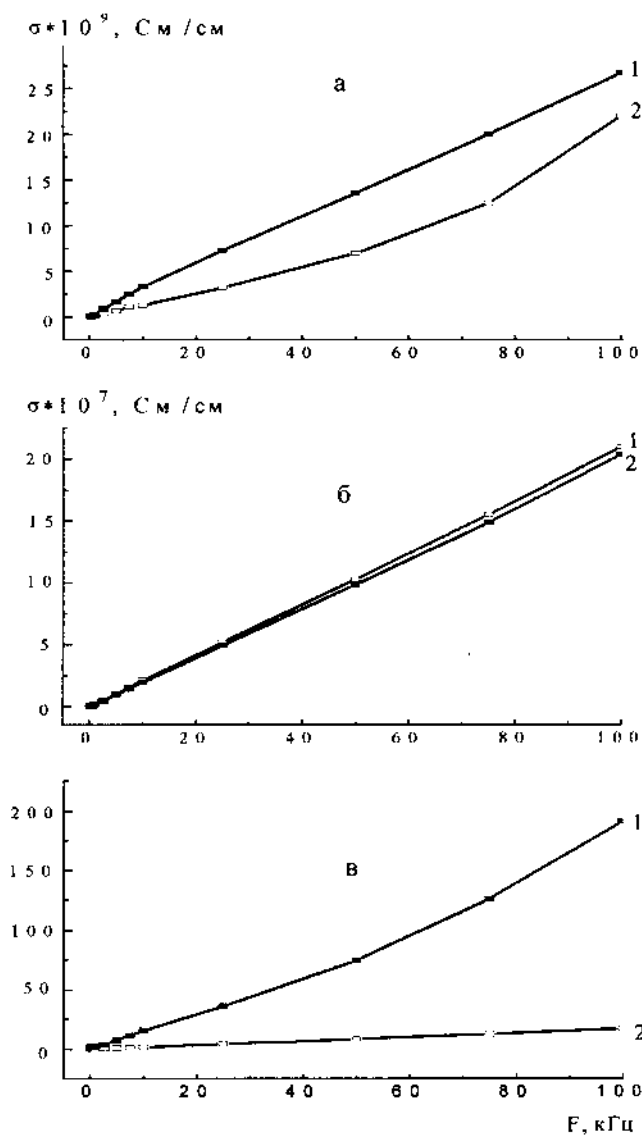


Рис. 6. Частотна залежність провідності зразків: а — ПУ (1), АБЦ (2); б — D60Al40 (1), D40Al60 (2); в — D60Fe40 (1), D40Fe60 (2).

за своєю природою є діамagnetиками. Тому поляризація аморфних, насамперед, областей у вузькому інтервалі частоти змінного струму від 0.1 до 1 кГц спричиняє різке падіння величини $\text{tg}\delta$; власна жорсткість макроланцюга АБЦ і щільне пакування його кристалітів обумовлюють тенденцію до зростання величини тангенсу кута діелектричних втрат у процесі релаксації структурних елементів АБЦ під впливом струму високої частоти 20—100 кГц.

Форма залежності $\text{tg}\delta$ від частоти для зразків D60Al40 і D40Al60 (рис. 5, б) відтворює зростаючу експоненту з тенденцією до насичення при

частоті $F > 20$ кГц, причому метод діелектричної спектроскопії не виявляє різниці у концентраційному складі цих зразків. На відміну від них у залізовмісних КАМОУ (рис. 5, в) вміст оксиду неоднаково впливає на об'ємну поляризацію, про що свідчать частотні залежності тангенсу кута діелектричних втрат. Цей результат можна пояснити тим, що в цих зразках енергія взаємодії ліганд—оксид металу є більшою, ніж здатність до поляризації аморфних областей макроланцюгів АБЦ.

Зрозуміло, що такі особливості поведінки тангенсу кута діелектричних втрат передбачали оцінку частотної залежності провідності (σ , Cm/cm) ПУ, АБЦ і КАМОУ різного складу. З рис. 6, а видно, що за величиною провідності у розглянутому інтервалі частот і ПУ, і АБЦ є полярними діелектриками. Для ПУ (крива 1) характерна лінійна залежність $\sigma = f(F, \text{кГц})$, тоді як для АБЦ (крива 2) провідність наближається до квадратичної функції від частоти, що обумовлено, на нашу думку, відсутністю в структурі АБЦ елементів, які могли б виконувати роль пасток вільних електронів.

Виходячи з цього, слід дослідити, які зміни відбуваються у формуванні композиту, одна частина якого створює пастки вільних електронів, а друга частина їх руйнує, при тому, що елементами структури є кристаліти АБЦ. На рис. 6, б наведено частотні залежності провідності зразків D60Al40 і D40Al60. Характерною відмінністю КАМОУ від вихідних ПУ і АБЦ є збільшення величини провідності кополімерів на два порядки. Залежність $\sigma = f(F, \text{кГц})$ є чіткою лінійною функцією, на яку не впливають зміна концентрації оксиду алюмінію в складі КАМОУ. Особливості формування структури залізовмісних КАМОУ виявляються і в провідності (рис. 6, в). Збільшення концентрації Fe_2O_3 у структурі кополімеру зменшує провідність зразків на порядок, що додатково підтверджує формування кристалічних ґраток, основу яких складає оксид заліза.

Таким чином, уперше досліджено нанокompозити, синтез яких включає послідовне використання реакцій поліприєднання та формування координаційних комплексів за участю оксидів металів та ізоціанатів як лігандів. Встановлено, що на процеси кристалізації в целюлозній складовій впливають середовище синтезу, природа оксиду та концентрація координаційних комплексів у складі нанокompозиту. Вперше показано, що в залізовмісних сполуках взаємодія лігандів з атомами металу приводить до формування у складі комплексів кристалічних ґраток, міжплощинні розміри яких подібні до оксиду заліза.

Дослідження питомої теплоємності нанокмполімерів показало, що органічна та неорганічна складові пластифікують кристалічну фазу АБЦ, а зміни температурних інтервалів та інтенсивності протікання переходів у композитах залежать від природи металу і складу нанокмполімеру, що дає підстави пов'язати ці процеси з формуванням і руйнуванням комплексів за участю оксидів металів. Дослідження діелектричної спектроскопії показали, що характерною відмінністю нанокмполімерів від поліуретану та АБЦ є збільшення електричної провідності на два порядки. Збільшення концентрації Fe_2O_3 у структурі нанокмполімеру зменшує провідність зразка на порядок, що додатково підтверджує формування кристалічної фази за участю оксиду заліза.

РЕЗЮМЕ. Исследованы кристаллическое строение, теплофизические, термомеханические и диэлектрические характеристики уретан-целлюлозных металлсодержащих сополимеров, синтезированных в различных условиях. Показано, что на структуру и свойства образцов влияют как среда синтеза, так и особенности формирования координационных комплексов в составе сополимеров. Установлено, что координационные комплексы на основе железа проявляют свойства дальнего порядка, характерного для кристаллической структуры оксида железа.

SUMMARY. The crystalline structure, thermophysical, thermomechanical and dielectric characteristics metal-containing urethane-cellulose copolymers which were

synthesised in the different conditions were studied. It was shown that conditions of synthesis and peculiarities of coordinating complexes formation in copolymers have influence upon structure and properties of specimens. It was established that co-ordinating complexes on a base of iron display of long range ordering, which is typical for crystal structure of iron oxide.

1. Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Гончаренко Л.А., Глієва Г.Є. // Доп. НАН України. -2001. -№ 8. -С. 123—126.
2. Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Глієва Г.Є. // Там же. -2000. -№ 11. -С. 189—192.
3. Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Глієва Г.Є., Гончаренко Л.А. // Композиційні матеріали. -2003. -25, № 2. -С. 134—137.
4. Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Глієва Г.Є. // Укр. хим. журн. -2004. -70, № 2. -С. 119—124.
5. Милаева Е.Р., Рубежов А.З., Прокофьев А.И., Охлобыстин О.Ю. // Успехи химии. -1982. -Вып. 10. -С. 1638—1673.
6. Виленский В.А., Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. и др. // Укр. хим. журн. -1994. -60, № 10. -С. 723—727.
7. Штомпель В.И., Виленский В.А., Керча Ю.Ю. и др. // Там же. -1995. -61, № 2. -С. 53—58.
8. Виленский В.А., Керча Ю.Ю., Гончарова Л.Б. и др. // Там же. -1989. -55, № 4. -С. 424—428.
9. Купорев Б.А., Виленский В.А., Гончаренко Л.А. // Высокомолекуляр. соединения. -2001. -43, № 3. -С. 536—541.
10. Guinier A. Theorie et technique de la radiocristallographie. 2 Ed. Paris Dunod, 1956.
11. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. -М.: Гос. изд-во физ.-мат. литературы, 1961.