

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 12

Том 72
декабрь
2006

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- НЕДІЛЬКО С.А., ГАЛАГАН Ю.О., ЗЕНЬКОВИЧ О.Г. Вплив рідкісноземельних елементів на над-
провідні властивості свинецьвмісної кераміки 71
- ТРУНОВА О.К., РОГОВЦОВ О.О. Комплексоутворення в системі церій (III)—етилендіаміндіян-
тарна кислота 74
- ГОЛІЧЕНКО А.А., ШТЕМЕНКО О.В., СТАРОДУБ В.А. Стабільність цис-, транс-ізомерних змішаних
карбоксилатно-галогенідних диренієвих комплексів 79
- ЗІНОВІК О.В. Термодинамічний підхід до отримання діаграм склад—властивість для твердих
розчинів зі структурою шпінелі в системі Li—Mn—Fe—O 81

Електрохімія

- ТЕВТУЛЬ Я.Ю., ФІЛІПЧУК Т.В., МАРКОВСЬКИЙ Б.І., СИНЧУК І.В. Термодинамічні та електрохі-
мічні параметри інтеркаляції графітових матеріалів 88
- ЩЕРБАКОВА Л.Г., ЧУПРОВ С.С., ХОМКО Т.В., АДЕСВ В.М. Вплив металічних покриттів на елек-
трохімічні та воднесорбційні властивості інтерметалічної сполуки типу AB_5 91

Аналітична хімія

- КОЛОДЯЖНИЙ А.В., АРДИНЦЕВА А.В., КОВАЛЬЧУК Т.М., АНТОНОВИЧ В.П. Вплив хімічних форм
сірки при її атомно-емісійному визначенні у нафтопродуктах 97
- МИЛЮКІН М.В., ВАКУЛЕНКО В.Ф., ГОНЧАРУК В.В. Дослідження карбонільних продуктів окис-
нення гумінової кислоти озоном та озоном спільно з УФ-випромінюванням 102

Органічна хімія

- ХИЛЯ О.В., ВОЛОВНЕНКО Т.А., ТУРОВ О.В., ВОЛОВЕНКО Ю.М. Алкілювання 2-(4-оксо-3,4-ди-
гідро-2-хіназолініл)ацетонітрилів 108
- ПЕХТЕРЕВА Т.М., СМІРНОВ Ю.І., КАПКАН Л.М., ЧЕРВИНСЬКИЙ А.Ю., ГОРКУНЕНКО О.А., ЗИМЦЕВ
С.П., КОРОТКИХ М.І. Вплив алкілювання другого атома азоту гідрозидів карбонових кислот
на цис/транс-конформаційну рівновагу 114

- Показчик до тому 72 Українського хімічного журналу 120

Содержание

Неорганическая и физическая химия

НЕДИЛЬКО С.А., ГАЛАГАН Ю.А., ЗЕНЬКОВИЧ Е.Г. Влияние редкоземельных элементов на сверхпроводящие свойства свинецсодержащей керамики	71
ТРУНОВА Е.К., РОГОВЦОВ А.А. Комплексообразование в системе Ce (III) —этилендиаминдиантарная кислота	74
ГОЛИЧЕНКО А.А., ШТЕМЕНКО А.В., СТАРОДУБ В.А. Стабильность цис-, транс-изомерных смешанных карбоксилатно-галогенидных дирениевых комплексов	79
ЗИНОВИК Е.В. Термодинамический подход к получению диаграмм состав—свойство для твердых растворов со структурой шпинели в системе Li—Mn—Fe—O	81

Электрохимия

ТЕВТУЛЬ Я.Ю., ФИЛИППЧУК Т.В., МАРКОВСКИЙ Б.И., СИНЧУК И.В. Термодинамические и электрохимические параметры интеркаляции графитовых материалов	88
ЩЕРБАКОВА Л.Г., ЧУПРОВ С.С., ХОМКО Т.В., АДЕЕВ В.М. Влияние металлических покрытий на электрохимические и водородосорбционные свойства интерметаллического соединения типа AB_5	91

Аналитическая химия

КОЛОДЯЖНЫЙ А.В., АРДИНЦЕВА А.В., КОВАЛЬЧУК Т.М., АНТОНОВИЧ В.П. Влияние химических форм серы при ее атомно-эмиссионном определении в нефтепродуктах	97
МИЛЮКИН М.В., ВАКУЛЕНКО В.Ф., ГОНЧАРУК В.В. Исследование карбонильных продуктов окисления гуминовой кислоты озоном и совместно озоном и УФ-излучением	102

Органическая химия

ХИЛЯ О.В., ВОЛОВНЕНКО Т.А., ТУРОВ А.В., ВОЛОВЕНКО Ю.М. Алкилирование 2-(4-оксо-3,4-дигидро-2-хиназолинил)ацетонитрилов	108
ПЕХТЕРЕВА Т.М., СМЕРНОВ Ю.И., КАПКАН Л.М., ЧЕРВИНСКИЙ А.Ю., ГОРКУНЕНКО О.А., ЗИМЦЕВ С.П., КОРОТКИХ Н.И. Влияние алкилирования второго атома азота гидразидов карбоновых кислот на цис/транс-конформационное равновесие	114

Указатель к тому 72 Украинского химического журнала	120
---	-----

Contents № 12

Inorganic and Physical Chemistry

NEDILKO S.A., GALAGAN Yu.A., ZENKOVICH O.G. The influence of rare-earth elements on super-conductive properties of lead-content ceramics	71
TRUNOVA E.K., ROGOVTSOV A.A. The complex formation in Ce (III)—ethylenediaminedissuccinic acid system	74
GOLICHENKO A.A., SHTEMENKO A.V., STARODUB V.A. Relative stability of cis-, trans-isomeric mixed halogenocarboxylates complexes of dirhenium (III)	79
ZINOVIK Ye.V. Thermodynamic approach to the construction of composition—property diagrams for solid solutions with spinel structure in the system Li—Mn—Fe—O	81

Electrochemistry

TEVTUL' Ya.Yu., FILIPCHUK T.V., MARKOVSKII B.I., SYNCHUK I.V. Thermodynamical and electrochemical parameters of intercalation of graphite materials	88
SCHERBAKOVA L.G., CHUPROV S.S., KHOMKO T.V., AGEEV V.M. Influence of metal platings on electrochemical and hydrogen sorption properties of AB ₅ type intermetallic compound	91

Analytical Chemistry

KOLODIAZHNY A.V., ARDINTSEVA A.V., KOVALCHUK T.N., ANTONOVICH V.P. Influence of the sulfur chemical forms at its atomic-emission determination in oil-products	97
MILYUKIN M.V., VAKULENKO V.F., GONCHARUK V.V. Investigation of carbonyl products of humic acid oxidation with ozone and O ₃ /UV	102

Organical Chemistry

KHILYA O.V., VOLOVNENKO T.A., TUROV A.V., VOLOVENKO Yu.M. Alkylation of 2-(4-oxo-3,4-dihydro-2-quinazolinyl)acetonitriles	108
PEKHTEREVA T.M., SMIRNOV Yu.I., KAPKAN L.M., CHERVINSKII A.Yu., GORKUNENKO O.A., ZIMTSEV S.P., KOROTKIKH N.I. Effect of the alkylation of second nitrogen atom of carboxylic acid hydrazides on cis/trans-conformation equilibrium	114

Index of Volume 72 of Ukrainian Journal of Chemistry	120
--	-----

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

УДК 546.87'41'42'562

С.А. Недилько, Ю.А. Галаган, Е.Г. Зенькович

**ВЛИЯНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
НА СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА СВИНЕЦСОДЕРЖАЩЕЙ КЕРАМИКИ**

Получена серия образцов керамики Pb-1212 состава $(\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x)\text{Sr}_2(\text{R}_y\text{Ca}_{1-y})\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ и Lu). Определен их фазовый состав и рассчитаны параметры элементарных ячеек синтезированных образцов. Исследована зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние от величины ионного радиуса редкоземельного элемента.

После сообщения об открытии сверхпроводимости в системе (Pb,Cu)-1212 [1] последовали серии работ, в которых описывались условия синтеза и влияние различных факторов на сверхпроводящие свойства этого класса соединений [2]. Особый интерес к этой системе вызван ее родственной взаимосвязью с керамикой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y-123). Соединения $(\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x)\text{Sr}_2(\text{R}_y\text{Ca}_{1-y})\text{Cu}_2\text{O}_7$ (Pb1212) можно рассматривать как замещенную свинцом Sr-содержащую Y-123 фазу, которая соответствует формуле $\text{YSr}_2(\text{Cu}_{3-y}\text{Pb}_y)\text{O}_7$ [3]. Преимуществом этого класса соединений над Y-123 является отсутствие ионов Ba^{2+} , что обуславливает их повышенную устойчивость.

На сегодняшний день успешно синтезировано большое количество представителей этого класса с различными типами замещений [3]. Заслуживают внимания работы по стабилизации свойств ВТСП соединений на основе свинца путем замещения Y^{3+} другими редкоземельными элементами [4,5]. Ранее [6] нами была синтезирована серия образцов керамики Pb-1212, где иттрий был замещен такими редкоземельными элементами, как La, Pr, Nd, Sm, Eu и Gd. Было установлено, что с увеличением ионного радиуса РЗЭ температура перехода в сверхпроводящее состояние уменьшается. В связи с этим интересно было выяснить, как влияют на сверхпроводящие свойства и структуру ВТСП керамики лантаноиды с меньшим ионным радиусом.

В данной работе нами синтезирована серия образцов Pb-1212 фазы состава $(\text{Pb}_{0.63}\text{Cu}_{0.27})\text{Sr}_2(\text{R}_{0.79}\text{Ca}_{0.21})\text{Cu}_2\text{O}_7$, где $\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ и Lu . Исследовано влияние различных редкоземельных элементов на сверхпроводящие свойства и фазовый состав

керамики на основе свинца. Установлен характер зависимости температуры перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) от размера замещающего металла.

Синтез образцов осуществляли твердофазным методом с использованием прекурсора [7]. Были использованы оксиды свинца, меди, иттрия, карбонаты кальция и стронция. Прекурсор содержал все элементы, входящие в состав образца, кроме свинца. Смесь соответствующих карбонатов и оксидов металлов тщательно перетирала и отжигали. Температура синтеза составляла 850–870 °С, время — 24 ч. В шихту добавляли рассчитанное количество оксида свинца, перетирала, прессовали в таблетки и отжигали на воздухе 48 ч при 300 °С, а затем — в атмосфере кислорода при температуре 950 °С в течение 24 ч, с последующим медленным охлаждением в потоке кислорода со скоростью 1–2 град/мин.

Рентгенографические исследования полученных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3, излучение — CuK_α с никелевым фильтром.

Резистивные измерения осуществляли в интервале 300–78 К четырехконтактным методом. Для улучшения контактов на таблетки наносили слой индий-галлиевой эвтектики. Через образцы пропускали переменный ток 5 мА.

Рентгенографически установлено, что образец состава $\text{Pb}_{0.63}\text{Cu}_{0.27}\text{Sr}_2\text{Y}_{0.79}\text{Ca}_{0.21}\text{Cu}_2\text{O}_7$ — гомогенный и полностью соответствует фазе Pb-1212 (тетрагональная сингония, пространственная группа $I4/mmm$). Замена иттрия другими редкоземельными элементами приводит к нарушению гомогенности. Рентгенофазовый анализ показал, что образцы, в которых $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ и Lu , были двухфазными. Кроме

сверхпроводящей Pb-1212 фазы, нами проиндцирована несверхпроводящая гексагональная фаза $\text{Sr}_{4.79}\text{Pb}_{3.21}\text{Cu}_{0.66}\text{O}_{11.12}$.

Расчет относительного количества фаз Pb-1212 и $\text{Sr}_{4.79}\text{Pb}_{3.21}\text{Cu}_{0.66}\text{O}_{11.12}$ осуществляли при помощи рентгенофазового анализа. Для этого были выбраны дифракционная полоса, которая соответ-

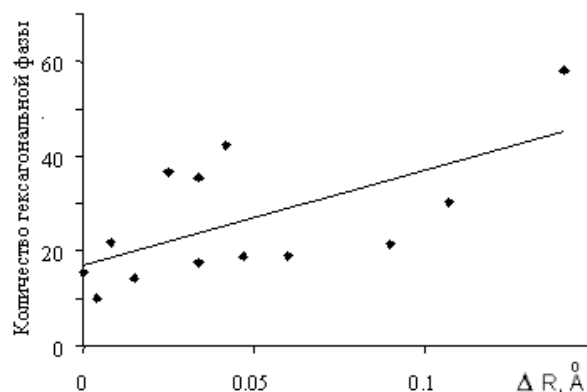


Рис. 1. Зависимость относительного количества гексагональной $\text{Sr}_{4.79}\text{Pb}_{3.21}\text{Cu}_{0.66}\text{O}_{11.12}$ в образцах от разницы ионных радиусов редкоземельных элементов и иттрия.

ствует 100 % фазы Pb-1212 $\{2\theta = 32.591 (1\ 0\ 3)\}$, и дифракционная полоса фазы $\text{Sr}_{4.79}\text{Pb}_{3.21}\text{Cu}_{0.66}\text{O}_{11.12}$ $\{2\theta = 30.864 (1\ 1\ 1)\}$. Результаты показали, что с увеличением разницы ионных радиусов иттрия и другого редкоземельного элемента возрастает количество несверхпроводящей фазы (рис. 1).

Отдельного внимания заслуживает образец, в котором иттрий замещен на церий. Формирование Pb-1212 фазы в таком образце вообще не происходит. По всей вероятности, в связи с большим различием размеров ионов гетеровалентное замещение в данной кристаллографической позиции невозможно.

Замена иттрия другими редкоземельными элементами приводит к изменению параметров элементарной ячейки. На рис. 2 представлена зависимость параметров элементарной ячейки фазы $(\text{Pb}_{0.63}\text{Cu}_{0.27})\text{Sr}_2(\text{R}_{0.79}\text{Ca}_{0.21})\text{Cu}_2\text{O}_7$ от величины ионного радиуса редкоземельного элемента. Видно, что с увеличением ионного радиуса R^{3+} увеличиваются параметры a и c тетрагональной фазы Pb-1212 (a , b), а также наблюдается линейное увеличение объема элементарной ячейки (v).

Учитывая, что редкоземельный элемент не входит в структуру гексагональной фазы, можно предположить, что замещение иттрия другим лантаноидом не влияет на параметры $\text{Sr}_{4.79}\text{Pb}_{3.21}\text{Cu}_{0.66}\text{O}_{11.12}$ фазы. Однако расчет параметров элементарной ячейки несверхпроводящей гексагональ-

ной фазы состава $\text{Sr}_{4.79}\text{Pb}_{3.21}\text{Cu}_{0.66}\text{O}_{11.12}$ показал их изменение при введении в систему различных редкоземельных элементов (табл. 1). При этом зависимость параметров элементарной ячейки $\text{Sr}_{4.79}\text{Pb}_{3.21}\text{Cu}_{0.66}\text{O}_{11.12}$ фазы от ионного радиуса редкоземельного элемента имеет нелинейный характер. Наименьшее значение параметров a , c и объема элементарной ячейки наблюдается для образца, в котором $\text{R} = \text{Y}$. Увеличение разницы ионных радиусов иттрия с другим лантаноидом приводит к росту параметров элементарной ячейки.

Наши исследования показали, что температура перехода в сверхпроводящее состояние образцов $(\text{Pb}_{0.63}\text{Cu}_{0.27})\text{Sr}_2(\text{R}_{0.79}\text{Ca}_{0.21})\text{Cu}_2\text{O}_7$ зависит от степени окисления редкоземельных элементов (табл. 2). Так, элементы, которым присуща степень окисления +4, либо с трудом входят в состав фазы Pb-1212 (Pr), либо образцы, в состав которых входят эти элементы (Ce), являются несверхпроводящими. Аналогичные результаты наблюдались при замещении Y на Pr в системе Y-123 [8].

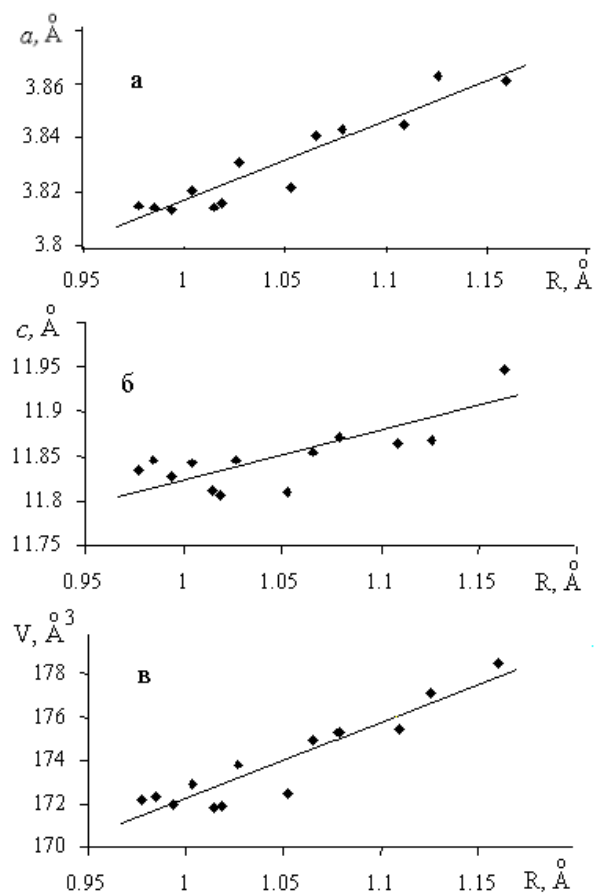


Рис. 2. Зависимость параметров элементарной ячейки фазы Pb-1212 от ионного радиуса редкоземельного элемента.

Т а б л и ц а 1

Параметры элементарной ячейки гексагональной фазы $\text{Sr}_{4.79}\text{Pb}_{3.21}\text{Cu}_{0.66}\text{O}_{11.12}$

R	$a = b \pm 0.005, \text{ \AA}$	$c \pm 0.004, \text{ \AA}$	$V \pm 0.6, \text{ \AA}^3$
Y	10.016	3.525	306.3
La	10.060	3.549	311.0
Pr	10.044	3.561	311.1
Nd	10.033	3.536	308.2
Sm	10.035	3.538	308.6
Eu	10.045	3.530	308.4
Gd	10.001	3.520	304.9
Dy	10.057	3.537	309.8
Ho	10.016	3.525	306.3
Er	10.060	3.537	310.0
Tm	10.039	3.533	308.3
Yb	10.038	3.551	309.9
Lu	10.051	3.540	309.7

Т а б л и ц а 2

Зависимость сверхпроводящих свойств $(\text{Pb}_{0.63}\text{Cu}_{0.27})\text{Sr}_2(\text{R}_{0.79}\text{Ca}_{0.21})\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ от степени окисления редкоземельного элемента R^{n+}

R	n^+	$T_c^{\text{end}}, \text{ K}$	R	n^+	$T_c^{\text{end}}, \text{ K}$
Y	3 ⁺	72	Gd	3 ⁺	65
La	3 ⁺	—	Dy	2 ⁺ , 3 ⁺	70
Ce	3 ⁺ , 4 ⁺	—	Ho	3 ⁺	72
Pr	3 ⁺ , 4 ⁺	—	Er	3 ⁺	75
Nd	3 ⁺	54	Tm	2 ⁺ , 3 ⁺	75
Sm	2 ⁺ , 3 ⁺	63	Yb	2 ⁺ , 3 ⁺	74
Eu	2 ⁺ , 3 ⁺	67	Lu	3 ⁺	78

При изовалентном замещении Y в исследуемых системах на Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu полученные образцы сохраняют сверхпроводящие свойства. Возможность некоторых из этих элементов проявлять степень окисления +2 не приводит к значительным изменениям в системе Pb-1212, так как R^{3+} и Ca^{2+} в образцах $(\text{Pb}_{0.63}\text{Cu}_{0.27})\text{Sr}_2(\text{R}_{0.79}\text{Ca}_{0.21})\text{Cu}_2\text{O}_7$ занимают одинаковые кристаллографические позиции и при этом имеют разную валентность. Увеличение количества элемента со степенью окисления +2 не оказывает существенного влияния на сверхпроводимость образцов, хотя существует достаточное количество работ [2—4], в которых сообщается о зависимости температуры перехода в сверхпроводящее состояние от соотношения $\text{Y}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ для образцов $(\text{Pb}_{1-y}\text{Cu}_y)\text{Sr}_2(\text{Y}_x\text{Ca}_{1-x})\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$.

Образец состава $(\text{Pb}_{0.63}\text{Cu}_{0.27})\text{Sr}_2(\text{La}_{0.79}\text{Ca}_{0.21})\text{Cu}_2\text{O}_7$ содержал небольшое количество фазы Pb-1212, однако переход в сверхпроводящее состояние для него нами не зафиксирован. Объяснить это можно большим отличием величин ионных радиусов La^{3+} и Y^{3+} .

Измерение зависимости электросопротивления от температуры показало, что фазы, в которых $R = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ и Lu , — сверхпроводящие. При увеличении ионного радиуса РЗЭ наблюдается уменьшение температуры перехода в сверхпроводящее состояние. На рис. 3 представлена зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние от ионного радиуса редкоземельного элемента для серии образцов $(\text{Pb}_{0.63}\text{Cu}_{0.27})\text{Sr}_2(\text{Ln}_{0.79}\text{Ca}_{0.21})\text{Cu}_2\text{O}_7$. Как видно, максимальная температура перехода в сверхпроводящее состояние наблюдается для образца, в котором $R = \text{Lu}$ ($T_c = 78 \text{ K}$). Однако этот обра-

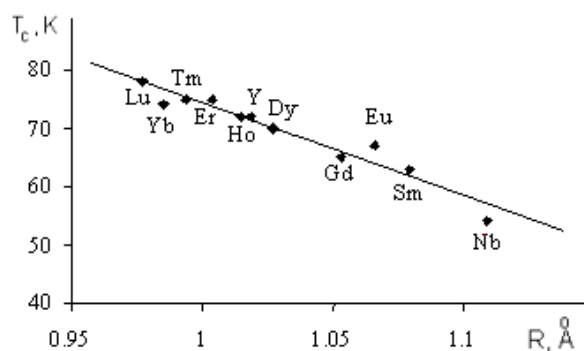


Рис. 3. Зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние от ионного радиуса редкоземельного элемента для серии образцов $(\text{Pb}_{0.63}\text{Cu}_{0.27})\text{Sr}_2(\text{R}_{0.79}\text{Ca}_{0.21})\text{Cu}_2\text{O}_z$.

зец многофазный и имеет в своем составе небольшую долю несверхпроводящей фазы. Наименьшая температура перехода в сверхпроводящее состояние наблюдается в образце $(\text{Pb}_{0.63}\text{Cu}_{0.27})\text{Sr}_2(\text{Nd}_{0.79}\text{Ca}_{0.21})\text{Cu}_2\text{O}_7$. Это можно объяснить существенным увеличением ионного радиуса редкоземельного элемента. Замена иттрия лантаном с еще большим ионным радиусом приводит к полной потере сверхпроводящих свойств.

Таким образом, проведенные исследования показали, что критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние для серии образцов $(\text{Pb}_{0.63}\text{Cu}_{0.27})\text{Sr}_2(\text{R}_{0.79}\text{Ca}_{0.21})\text{Cu}_2\text{O}_7$ зависит от ионного радиуса редкоземельного элемента. Замена иттрия лантаноидом с большим ионным радиусом приводит к уменьшению T_c , тогда как уменьшение ионного радиуса редкоземельного элемен-

та приводит к увеличению критической температуры, но при этом происходит уменьшение количества сверхпроводящей фазы.

РЕЗЮМЕ. Одержано серію сполук кераміки Pb-1212 складу $(\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x)\text{Sr}_2(\text{R}_y\text{Ca}_{1-y})\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ та Lu). Визначено фазовий склад та розраховано параметри елементарних комірок синтезованих зразків. Досліджено залежність температури переходу в надпровідний стан від йонного радіусу рідкісноземельного елемента.

SUMMARY. The superconducting series of Pb-1212 ceramic with nominal composition $(\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x)\text{Sr}_2(\text{R}_y\text{Ca}_{1-y})\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ and Lu) have been synthesized. The phase structure has been defined. The crystalline parameters of synthesized

compounds have been calculated. Dependence of superconductor critical temperature from ionic radius of rare-earth elements has been studied.

1. Subramanian M.A., Gopalakrishnan J., Toradi C.C. et al. // *Physica C*. -1989. -**157**. -P. 124—130.
2. Hu S.F., Jefferson D.A., Liu R.S. et al. // *J. Solid St. Chem.* -1992. -**96**. -P. 455—460.
3. Beales T.P. // *J. Mater. Chem.* -1998. -**8**, № 1. -P. 1—12.
4. Jin H., Ruan K.Q., Wang C.Y. et al. // *Physica C*. -1997. -**292**. -P. 211—217.
5. Lee H.K., Kim T.Y. // *Ibid.* -1999. -**321**. -P. 183—190.
6. Неділько С.А., Голубева І.В., Зенькович О.Г., Галаган Ю.О. // *Вісн. Київ. ун-та*. -2002. -**38**. -С. 10—12.
7. Неділько С.А., Мороз А.Л. // *Укр. хим. журн.* -1996. -**62**, № 9. -С. 7—9.
8. Kinoshita K., Matsuda A., Shibata H. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* -1988. -**27**, № 9. -P. L1642—L1645.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 26.05.2005

УДК 546.655 : 54-386

Е.К. Трунова, А.А. Роговцов

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ЦЕРИЙ (III)—ЭТИЛЕНДИАМИНДИАНТАРНАЯ КИСЛОТА

Исследовано комплексообразование в системе Ce (III) —этилендиаминдиантарная кислота при эквимолярном соотношении компонентов и $C_{\text{Ce(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М. В зависимости от pH раствора установлено образование разнопротонированных форм комплексов, рассчитаны их константы устойчивости и диаграммы распределения. Исследование комплекса $\text{K}[\text{Ce}(\text{edds} \cdot 3\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в твердом виде показало, что церий координирует аспарагиновый фрагмент edds и недиссоциированную NH-группу второй половины молекулы лиганда. Свободные координационные места Ce (III) заполняют 3 молекулы воды.

Одной из наиболее важных задач современной неорганической химии является поиск новых соединений определенного состава с заданными свойствами, в частности биологически активных комплексов, которые находят широкое применение в медицине и сельском хозяйстве. С этой точки зрения значительный интерес вызывают комплексоны металлов, что обусловлено их высокой устойчивостью, хорошей растворимостью в воде, схожестью строения с природными биологически активными соединениями и, как следствие, легкостью усвоения живыми организмами. В последнее время интерес исследователей привлекают комплексные соединения на основе иона Ce (III) , поскольку обнаружено, что этот элемент обладает явно выраженной биологической активностью с относительно малой токсичностью [1].

Соединения на основе Ce (III) обладают антисептическими свойствами [2, 3], могут применяться в лечебных целях в медицине [4—7].

Известно, что ион Ce (III) с этилендиаминтетрауксусной кислотой (edta) образует комплексы различного протонного состава, в которых центральный атом связан как с карбоксильными, так и с аминогруппами лиганда, проявляя координационное число 9, реже — 8 [8—11]. Этилендиаминдиантарная кислота (edds, H_4L), являясь структурным аналогом edta, может также образовывать с Ce (III) комплексоны различного состава, однако эти комплексы изучены мало и несистематично. Цель настоящей работы — изучить комплексы Ce (III) с edds в растворе и твердом виде.

Комплексообразование иона Ce (III) с edds в водном растворе при эквимолярном соотноше-

© Е.К. Трунова, А.А. Роговцов, 2006

нии компонентов и концентрации металла $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л исследовали методами рН-потенциометрии и ЭСП в интервале рН 0.5—7.0. В качестве исходных реактивов использовали CeCl_3 , полученный из основного карбоната церия, и дважды перекристаллизованную edds.

Электронные спектры снимали на спектрофотометре марки Specord M-40 в кварцевых кюветах, $l=1$ см; рН-метрические исследования проводились на рН-метре ОР-211/1 фирмы Radelkis.

Для получения комплексов в твердом виде рН среды поддерживали в пределах 4.5—5.0. Время синтеза 1 ч, температура 50°C . Далее комплекс упаривали, а затем высаливали этиловым спиртом. После многократного промывания этанолом получали белый порошок, который высушивали на воздухе при температуре $30\text{--}40^\circ\text{C}$. Полученный комплекс изучали методами химического и дифференциального термического анализа, ИК-спектроскопии.

ИК-спектры записывали на приборе Specord-M80 в области $4000\text{--}200\text{ см}^{-1}$ в виде таблеток с KBr (прессование без вакуумирования). Термогравиметрические измерения выполнялись на дериватографе Паулик-Паулик-Эрдей, Q-1500 в интервале температур $20\text{--}650^\circ\text{C}$, скорость нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

На рис. 1 приведены ЭСП комплексов Ceedds в зависимости от рН растворов. На спектрах наблюдается два максимума при 39765 и 36068 см^{-1} ,

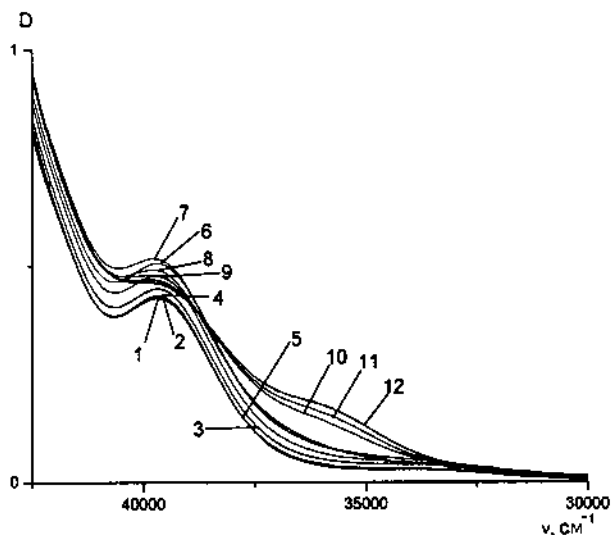


Рис. 1. Электронные спектры поглощения комплекса Ceedds в зависимости от рН растворов: 1 — 0.5; 2 — 1.0; 3 — 1.5; 4 — 2.0; 5 — 2.5; 6 — 3.0; 7 — 3.5; 8 — 4.0; 9 — 4.5; 10 — 5.0; 11 — 5.5; 12 — 6.0; 13 — 6.5. $C_{\text{Ce(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

относящиеся к $4f\text{--}5d$ переходу металла и переносу металл—лиганд соответственно. С увеличением рН растворов максимум $f\text{--}d$ перехода смещается в высокочастотную область, что свидетельствует об усилении связи М—L за счет депротонизации лиганда и образования устойчивых низкопротонированных комплексов.

Анализ изменения величины оптической плотности (D) от рН (рис. 2) показывает, что в кислых растворах ($\text{pH} > 0.5$) значения D остаются практически постоянными. Этот факт связан с образованием депротонированного комплекса $[\text{CeH}_2\text{L}]^+$.

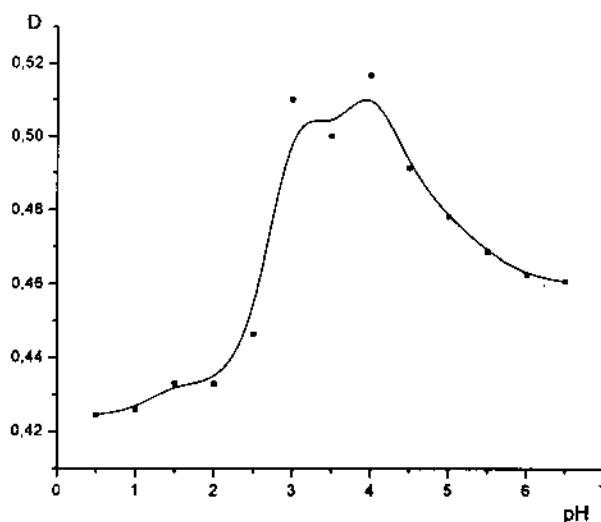
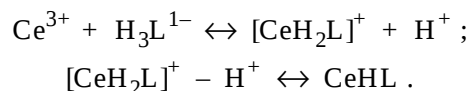


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от рН в системе $\text{Ce(III)}\text{--edds}$ (1:1). $C_{\text{Ce(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

В области рН 2.5—4.0 резко увеличивается оптическая плотность, что связано с присоединением к иону Ce^{3+} HL^{3-} -аниона и образованием комплекса CeHL . Этот комплекс достаточно стабилен до $\text{pH} \approx 5.0$, о чем свидетельствует "площадка" на кривой $D \rightarrow \text{pH}$ при рН 3.5—5.0. При более высоких рН происходит снижение значений оптической плотности, связанное с диссоциацией CeHL и образованием комплекса с четырехзарядным анионом L^{4-} . Во всех случаях к иону Ce^{3+} присоединяется тот остаток edds, который доминирует в данных условиях в растворе: области образования по-разному протонированных комплексов близки к областям диссоциации протонов лиганда [12].

Анализ кривых рН-потенциометрического титрования комплекса Ceedds и edds (рис. 3, кривые 1, 2 соответственно) показывает, что небольшое увеличение рН при добавлении 0.5 эквивалентов щелочи и резкий скачок рН при добавлении 1.75 эквивалентов KOH обусловлен обра-

зованием комплексов по реакциям:



Резкий скачок рН при добавлении двух эквивалентов КОН свидетельствует об образовании депротонированного комплекса $[\text{CeL}]^-$. Это подтверждается тем, что ход кривой титрования чистого лиганда и его комплекса с Ce^{3+} одинаков и область рН, соответствующая отщеплению протона от аминогруппы, лежит в области рН 9—10. Однако за счет образования комплекса протон NH-группы диссоциирует в более кислой области.

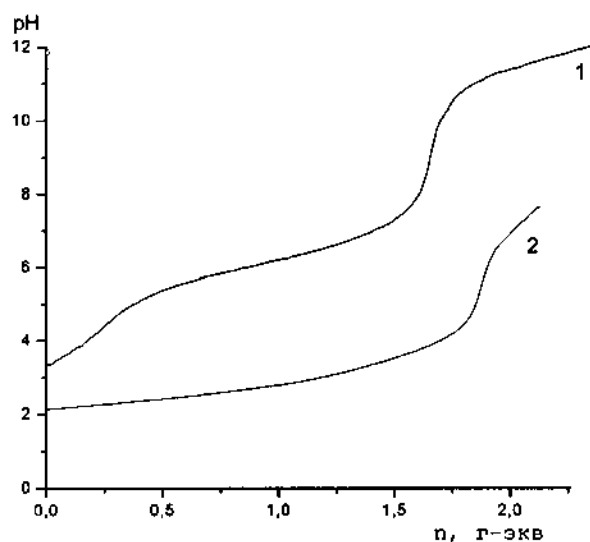


Рис. 3. Кривые рН-метрического титрования edds (1); Ceedds (2). $C_{\text{Ce(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Для количественной оценки процессов комплексообразования в системе $\text{Ce(III)}-\text{edds}$ (1:1) проводилась математическая обработка кривых рН-потенциометрического титрования и зависимости оптической плотности от рН по программе CLINP 2.1 [13]. Результаты расчетов (табл. 1) показали, что в системе образуются эквимольные комплексы состава $\text{Ce}(\text{H}_n\text{L})$ ($n = 2-0$). По полученным значениям констант устойчивости были рассчитаны константы диссоциации комплексов:

$$K_{\text{dis}} = \frac{[\text{CeH}_n\text{L}][\text{H}^+]}{[\text{CeH}_{n-1}]}, \quad \text{где } n = 2, 1.$$

Как видно из табл. 1, в ряду $\text{Ce}(\text{H}_2\text{L}) \rightarrow \text{Ce}(\text{HL}) \rightarrow \text{CeL}$ значения $\lg K_{\text{уст}}$ последовательно возрастают. Причем при отщеплении третьего и четвертого протонов устойчивость комплексов резко возрастает, что объясняется образованием связей металла сначала с карбоксильными груп-

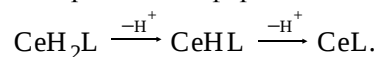
Т а б л и ц а 1

Значения констант устойчивости, диссоциации и области существования комплексов в системе $\text{Ce(III)} : \text{edds} = 1:1$ ($C_{\text{Ce(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Комплекс	$\lg K_{\text{уст}}$	Метод	$pK_{\text{дис}}$	Область рН
$[\text{CeH}_2\text{L}]^{1-}$	5.62	ЭСП	8.1	0.5–2.5
	6.40	рН-метрия	8.3	
$[\text{CeHL}]^0$	10.20	ЭСП	9.0	1.5–4.2
	10.54	рН-метрия	9.4	
$[\text{CeL}]^{1+}$	11.49	ЭСП	—	> 3.5
	11.35	рН-метрия	—	

пами edds при метильном углероде, а затем — с диссоциированным атомом азота. Значения $pK_{\text{дис}}$ ди- и монопротонированных комплексов близки к значениям $pK_{\text{дис}}$ протона аминогруппы ($pK_{\text{NH}} = 9.93$), что обусловлено образованием связи центрального атома с одним диссоциированным атомом азота edds. Более низкие значения $pK_{\text{дис}}$ комплексов по сравнению с таковыми для лиганда связаны с тем, что комплексообразование облегчает диссоциацию протонов и приводит к понижению $pK_{\text{дис}}$. Небольшая разница в константах устойчивости CeHL и CeL объясняется тем, что присоединение Ce(III) происходит только по одной аминокислотной группировке, что практически не отражается на величине pK диссоциации бетаинового протона второй NH-группы. Этот протон делокализован между атомами азота и соседней к нему β -карбоксильной группой edds. Изменение донорной активности атома азота одного из двух аминокислотных фрагментов существенно сказывается на устойчивости депротонированного комплекса $[\text{CeL}]^-$.

По значениям констант устойчивости были рассчитаны диаграммы распределения всех образующихся комплексных форм в зависимости от рН растворов (рис. 4). Анализ диаграмм показывает, что в сильнокислой области (0.5—2.5) из акваиона Ce^{3+} образуется дипротонированный комплекс $[\text{CeH}_2\text{L}]^+$, который с увеличением рН (2.0—4.2) переходит в монопротонированное соединение CeHL . При $\text{pH} \geq 3.0$ в системе доминирует средний комплекс CeL , который существует при высоких значениях рН. Образование менее протонированных комплексов происходит не из акваиона, а путем последовательной диссоциации более протонированных форм:



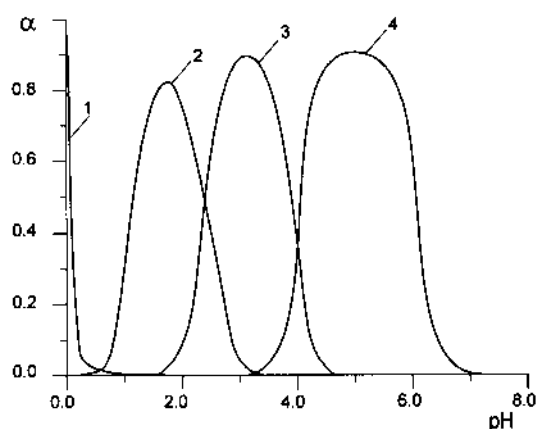


Рис. 4. Диаграммы распределения комплексов в системе Ce(III)—edds (1:1): 1 — Ce aq; 2 — CeH₂L; 3 — CeHL; 4 — CeL. $C_{\text{Ce(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

При этом сначала происходит координирование центрального атома с диссоциированными карбоксильными группами, а затем с одним из атомов азота edds. Следует отметить, что каждая форма комплекса доминирует в достаточно узкой области pH, что облегчает процесс выделения нужной протонной формы комплекса для дальнейшего исследования или практического применения.

Средний комплекс Ceedds был синтезирован в условиях, в которых, согласно диаграммам распределения, он доминирует. Данные элементного анализа образца показывают, что комплекс отвечает формуле $\text{K}[\text{Ceedds} \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ce — 25.9; C — 22.4; H — 3.3; N — 5.0; K — 7.9 % мас.). Гидратный состав комплекса определялся методом дифференциального термического анализа. В табл. 2 приведены результаты термогравиметрического исследования.

Комплексонат Ceedds разлагается в несколько

стадий. Первая потеря массы при температуре 97 °C соответствует отщеплению одной молекулы воды, которая является кристаллизационной. Дальнейшее разложение Ceedds происходит в интервале температур 120—230 °C. Этому процессу на кривой DTA соответствует эндоэффект, связанный с отщеплением трех молекул H₂O. Высокая температура и значительный температурный интервал процесса дегидратации свидетельствует о наличии структурно-связанной воды. Одновременно с дегидратацией начинается деструкция комплекса. Начиная с 230 °C идет постепенное разрушение органической части молекулы: вначале происходит декарбоксилирование не участвующих в координации с ионом церия COO⁻-групп, а при повышении температуры — декарбоксилирование координированных карбоксильных групп. В интервале температур 330—424 °C процесс разложения сопровождается резким выделением тепла (экзоэффект при 342 °C) и значительной потерей массы, при этом разрушается органическая часть молекулы. Конечная температура разложения комплекса — 447 °C, конечный продукт разложения — смесь оксидов церия и калия.

На основании анализа ИК-спектров образца

Т а б л и ц а 2

Результаты термогравиметрического исследования комплекса Ce(III) с этилендиаминдигидратной кислотой

Комплекс	T, °C	Потеря массы, %
$\text{K}[\text{Ceedds} \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	97 (эндо)	3.1
	120–230 (эндо)	9.8
	330–424 (экзо)	48.8
	447 (экзо)	Без изменений

Т а б л и ц а 3

Основные колебательные частоты и их отнесение в ИК-спектрах edds и комплексе Ceedds

Соединение	Отнесение полос, см ⁻¹						
	$\nu_{\text{Ce-N}}$	$\nu_{\text{M-O}}$	$\nu^{\text{s}}_{\text{COO}^-}$	$\nu^{\text{as}}_{\text{COO}^-}$	δ_{NH}	ν_{HOH}	δ_{HOH}
edds	—	—	1405 1390	1630 1590	1670–1605	3400	—
$\text{K}[\text{Ceedds} \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	405–460	560 610 685 800 970	1310 1330 1380 1400 1420	1540 1565 1590	1630	3200 3400	1210

устанавливался способ координации иона Ce (III) с функциональными группами edds (табл. 3). Наличие в ИК-спектрах Ceedds полос поглощения в области 405 и 460 см^{-1} свидетельствует об образовании неравноценной координационной связи Ce с аминогруппами лиганда. Первая полоса относится к ковалентной связи (Ce–N) с диссоциированным атомом азота edds, а вторая указывает на координацию церием NH-группы без диссоциации последней. Наличие в комплексе недиссоциированной координированной аминогруппы подтверждается и полосой при 1630 см^{-1} , относящейся к δ_{NH} , которая по отношению к аналогичной полосе в чистой edds сдвинута в область высоких частот.

Полосы в областях 560–610, 685, 800 и 970 см^{-1} относятся к валентным колебаниям связи М–О. Большой набор этих полос свидетельствует о неравноценности связей Ce с атомами кислорода этилендиаминдиантарной кислоты. Вероятно, в комплексе существуют и ковалентно-, и ионно-связанные карбоксильные группы. Набор мультиплетных интенсивных полос в области 1310–1420 и 1540–1590 см^{-1} , относящихся к симметричным и асимметричным валентным колебаниям COO^- -группы соответственно, подтверждает сделанное предположение. Разница $\nu^{\text{as}}_{\text{COO}^-} - \nu^{\text{s}}_{\text{COO}^-} = \Delta\nu$ 230 см^{-1} указывает на цепочечный характер связывания карбоксильных групп [9]. Интенсивная широкая полоса поглощения при 3200–3400 см^{-1} относится к валентным колебаниям связанной воды, причем расщепление этой полосы связано с наличием в комплексе как внутри-, так и внешнесферных молекул H_2O . Полоса 1210 см^{-1} , относящаяся к δ_{HON} , подтверждает вывод о присутствии в комплексе координационно-связанной воды [10].

Таким образом, можно сделать вывод, что в комплексе $\text{K}[\text{Ceedds} \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ион Ce (III) проявляет координационное число 8, связь металла с лигандом осуществляется через аспарагиновый фрагмент edds, β -карбоксильную и недиссоциированную аминогруппы второй половины молекулы лиганда. Свободные координационные места центрального атома заполняют три внутрисферные молекулы воды.

РЕЗЮМЕ. Досліджено комплексоутворення в системі церій (III)—етилендіаміндіантарна кислота при еквімолярному співвідношенні компонентів та $C_{\text{Ce(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М. У залежності від рН розчинів помічено утворення різнопротонованих форм комплексів, розраховано їх константи стійкості та діаграми розподілу. Дослідження комплексу $\text{K}[\text{Ceedds} \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ у твердому стані показало, що Ce (III) координує аспарагіновий фрагмент edds та недисоційовану NH-групу другої половини молекули ліганду. Вільні координаційні місця Ce (III) заповнюють 3 молекули води.

SUMMARY. The complex formation in Ce (III)—ethylenediaminedissuccinic acid system at stoichiometric composition and concentration of $C_{\text{Ce(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ M. The formation of different forms of complexes, in depended from pH of solution was determined. The complex stability constants and diagrams of distributives was calculated. The investigation of a complex $\text{K}[\text{Ceedds} \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ in solid state was shown, what ion Ce^{3+} coordinated a aspartic fragment of edds and protonated NH-group of other part of ligand's molecule. The free coordination places of Ce (III) filled with 3 molecules of water.

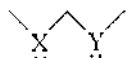
1. *Серебряников В.В.* Химия редкоземельных элементов. -Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959. -Т. 1. -С. 20.
2. *United States Pat. № 4.078.058.* -Publ. 07.03.1978.
3. *Brue M.* // J. Lab. Clin. Med. -1932. -**18**. -P. 138–163.
4. *West German Pat. №. 936.592.* -Publ. 01.03.1966.
5. *McDonald G.* // J. Biol. Chem. -1952. -**195**. -P. 837–841.
6. *Терентьева В.* // Природа. -1954. -№ 4. -С. 71–81.
7. *United States Pat. № 4.262.018.* -Publ. 14.04.1981.
8. *Костромина Н.А., Новикова Л.Б., Горелов И.П.* // Координац. химия. -1975. -**1**, № 7. -С. 901–904.
9. *Костромина Н.А.* Комплексоны редкоземельных элементов. -М.: Наука, 1980.
10. *Митрофанова Н.Д., Мартыненко Л.И., Коллеганов М.Ю.* // Журн. неорган. химии. -1986. -**31**, № 1. -С. 75–89.
11. *Костромина Н.А.* Автореф. дисс. ... докт. хим. наук АН УССР, ИОНХ. -Киев, 1970.
12. *Новикова Л.Б.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. АН УССР, ИОНХ. -Киев, 1981.
13. *Холин Ю.В.* Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000. -С. 264–281.

А.А. Голиченко, А.В. Штеменко, В.А. Стародуб

СТАБИЛЬНОСТЬ ЦИС-, ТРАНС-ИЗОМЕРНЫХ СМЕШАННЫХ КАРБОКСИЛАТНО-ГАЛОГЕНИДНЫХ ДИРЕНИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ

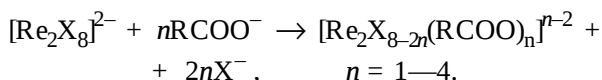
Проведены квантово-химические расчеты электронной структуры изомерных (цис-, транс-) комплексов $[\text{Re}_2(\text{HCOO})_2\text{Cl}_4]$, на основании которых установлено, что полная энергия транс-изомера значительно (на 3.75 эВ) ниже энергии цис-изомера. Сделаны отнесения максимумов поглощения, наблюдаемых в спектрах транс- и цис-изомеров.

В химии биядерных кластеров M_2^{n+} особое место занимают соединения с лигандами, способными образовывать трехатомные мостики. Схематически подобные лиганды можно представить в таком виде:



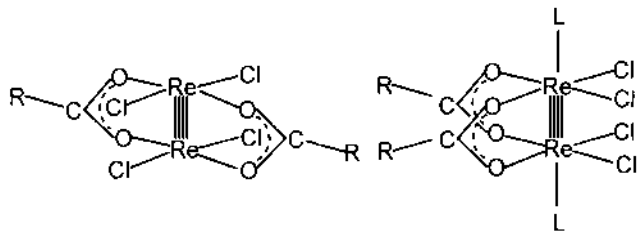
Такие лиганды должны быть бидентатными, донорные орбитали атомов X и Y параллельными, а расстояние между ними составлять 2.0—2.5 Å [1]. Приведенные условия позволяют таким лигандам при координации образовывать ненапряженные пятичленные циклы и эффективно стабилизировать $\sigma^2\pi^4\delta^2$ электронную конфигурацию биядерной группировки. Одним из важнейших классов таких лигандов являются карбоксилаты и их производные.

Смешанные галогенокарбоксилатные кластерные соединения дирения (III) чаще всего получают из производных октагалогенодиренат (III)-иона по реакции:



Поскольку карбоксилатные группы координированы в этих комплексах бидентатно по обоим атомам рения, то при $n = 2$, как показано на рисунке, возможно образование и цис-, и транс-комплексов.

Для направленного синтеза одного из изомеров



Строение транс- и цис-тетрахлорид-μ-галогенокарбоксилатов дирения (III) (R — алкильная группа, L — электронодонорный лиганд).

ров важно знать, чем определяется выход того или иного изомера — термодинамическим или кинетическим контролем. Информацию об этом можно получить путем квантово-химических расчетов полной энергии изомеров определенного состава. Рений относится к "тяжелым" элементам (75 электронов), поэтому для получения адекватных данных необходимы расчеты в рамках релятивистской квантовой механики.

В данной работе изучена электронная структура и полная энергия изомерных нейтральных комплексов состава $[\text{Re}_2(\text{HCOO})_2\text{Cl}_4]$. Формиат-ион выбран как простейший карбоксилат-ион, так как электронная структура комплекса не изменится существенно при замене атома водорода алкильным радикалом. Общее число электронов в комплексе $[\text{Re}_2(\text{HCOO})_2\text{Cl}_4]$ — 264, поэтому неэмпирические релятивистские расчеты возможны только с применением суперкомпьютеров. Поэтому мы провели квантово-химические расчеты электронной структуры таких комплексов методом РВ X_α в полностью релятивистском приближении для остовных электронов и в нерелятивистском — для валентных. Достоинством этого метода по сравнению с неэмпирическими является значительная экономия компьютерного времени при удовлетворительном соответствии экспериментальным данным.

Для оценки адекватности данного метода мы использовали экспериментальные данные по энергиям связи остовных электронов — $\text{Re}4f_{7/2}$ и $\text{Cl}2p$ для комплексов транс- $[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4]$ и цис- $[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4]$ [2]. Была использована модель перекрывающихся сфер. Расчеты проводились для транс-изомера (симметрия D_{2h}) и для цис-изомера (симметрия C_{2v}) комплекса $[\text{Re}_2(\text{HCOO})_2\text{Cl}_4]$. Сравнение рассчитанных полных энергий комплексов в двух формах позволяет судить об их относительной стабильности. Геометрию комплексов выбирали, используя рентгеноструктурные данные для комплексов $[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4]$ [3, 4]

Т а б л и ц а 1

Геометрия комплексов $[\text{Re}_2(\text{HCOO})_2\text{Cl}_4]$ (а.е.)

Атом	Транс-изомер			Цис-изомер		
	x	y	z	x	y	z
Re1	0.0000	2.1107	0.0000	0.0000	2.1107	0.0000
Re2	0.0000	-2.1107	0.0000	0.0000	-2.1107	0.0000
Cl1	4.2277	3.2198	0.0000	2.9894	3.2198	-2.9894
Cl2	-4.2277	-3.2198	0.0000	-2.9894	-3.2198	-2.9894
Cl3	-4.2277	-3.2198	0.0000	-2.9894	3.2198	-2.9894
Cl4	-4.2277	-3.2198	0.0000	-2.9894	-3.2198	-2.9894
O1	0.0000	2.1107	3.8359	-2.7124	2.1107	2.7124
O2	0.0000	-2.1107	3.8359	2.7124	-2.1107	2.7124
O3	0.0000	2.1107	-3.8359	2.7124	2.1107	2.7124
O4	0.0000	-2.1107	-3.8359	-2.7124	-2.1107	2.7124
C1	0.0000	0.0000	5.0548	-3.5743	0.0000	3.5743
C2	0.0000	0.0000	-5.0548	3.5743	0.0000	3.5743
H1	0.0000	0.0000	7.1448	-5.0521	0.0000	5.0521
H2	0.0000	0.0000	-7.1448	5.0521	0.0000	5.0521

(табл. 1). Значения обменного параметра α вычисляли по методике, приведенной в статье [5]. Радиусы касающихся muffin-tin-сфер, окружающих атомы кластера, таковы: $R_{\text{Re}}=2.242$; $R_{\text{Cl}}=2.144$; $R_{\text{O}}=1.6071$; $R_{\text{C}}=1.061$; $R_{\text{H}}=1.048$ а.е. Радиус сферы Ватсона равен 8.1928 а.е. В разложении по парциальным волнам использовали максимальные значения $l=0$ для водорода, $l=1$ для атомов хлора, углерода и кислорода, $l=2$ для атомов рения и $l=4$ — для внешней сферы.

В табл. 2 представлены полученные значения полной энергии комплексов и значения энергий связи тех остовных электронов, для которых имеются экспериментальные данные в подобных комплексах [6], в табл. 3 — энергии МО, примыкающих к ВЗМО — для сравнения с электронными спектрами комплексов.

Т а б л и ц а 2

Электронные характеристики цис- и транс-комплексов $[\text{Re}_2(\text{HCOO})_2\text{Cl}_4]$

Характеристика	Цис-изомер	Транс-изомер
Полная электронная энергия, а.е.	-71228.5092	-71228.7847
Re $4f_{7/2}$, эВ	44.35 (43.7) [1]	45.29 (44.1) [1]
Cl $2p$, эВ	194.1 (199.0) [1]	194.3 (199.3) [1]
C $1s$, эВ	289.7 (289.0) [4]	289.6 (289.0) [4]

Как видно из табл. 2, полная энергия транс-изомера на 3.75 эВ ниже энергии цис-изомера. Таким образом, превращение цис- $[\text{Re}_2(\text{HCOO})_2\text{Cl}_4] \rightarrow$ транс- $[\text{Re}_2(\text{HCOO})_2\text{Cl}_4]$ сопровождается понижением энергии на 361 кДж/моль. Это согласуется с экспериментальными данными, полученными при масс-спектральном исследовании процессов сублимации некоторых кластерных соединений рения [7].

В электронном спектре цис- $[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4]$ разрешены все переходы, кроме $B_1 \rightarrow B_2$ (соответственно $B_2 \rightarrow B_1$), $A_1 \rightarrow A_2$ (и наоборот). Наблюдаемую в ЭСП комплекса цис- $[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4]$ линию поглощения при 638 нм можно отнести к переходу $9B_2 \rightarrow 14A_1$, а линию при 320 нм [8] — к переходу $10B_1 \rightarrow 16A_1$. В спектре транс-изомера наблюдаются линии при 790, 620, и 263 нм, которые можно отнести к переходам, соответственно, $6B_{3u} \rightarrow 8A_{1g}$, $4B_{3g} \rightarrow 7B_{2u}$ и $6B_{3u} \rightarrow 6B_{1g}$, разрешенным как электрические дипольные моменты перехода.

Таким образом, изучение электронной структуры и полной энергии изомерных нейтральных комплексов состава $[\text{Re}_2(\text{HCOO})_2\text{Cl}_4]$ показало, что полная энергия транс-изомера значительно (на 3.75 эВ) ниже энергии цис-изомера, что согласуется с выполненными ранее масс-спектральными исследованиями. Проведенные

Т а б л и ц а 3

Энергии МО, примыкающих к ВЗМО, эВ

Цис-изомер	Транс-изомер
12 A_1 — -8.1470	5 B_{3u} — -9.9076
10 B_1 — -7.9756	3 B_{2g} — -9.2110
8 B_2 — -7.9008	3 A_{1u} — -8.5103
9 B_2 — -6.9470	6 B_{3u} — -7.9253
8 A_2 — -6.7021 (ВЗМО)	4 B_{2g} — -7.5773
13 A_1 — -6.0749 (НСМО)	4 B_{3g} — -7.6382
10 B_2 — -5.8803	6 B_{2u} — -6.5824 (ВЗМО)
11 B_1 — -5.3470	8 A_{1g} — -6.5089 (НСМО)
14 A_1 — -4.9960	5 B_{1g} — -6.4545
12 B_1 — -4.8817	7 B_{2u} — -5.7130
9 A_2 — -4.5511	9 A_{1g} — -5.6354
15 A_1 — -4.5198	6 B_{1u} — -5.1035
11 B_2 — -4.4422	7 B_{3u} — -5.0327
	8 B_{2u} — -4.4490
	10 A_{1g} — -4.4096
	5 B_{2g} — -4.2000
	5 B_{3g} — -3.9864

квантово-химические расчеты электронной структуры позволяют сделать отнесения максимумов поглощения, наблюдаемых в спектрах транс- или цис-изомеров комплексов $[\text{Re}_2(\text{AlkCOO})_2\text{Cl}_4]$.

РЕЗЮМЕ. Проведено квантово-хімічні розрахунки електронної структури ізомерних (цис-, транс-) комплексів $[\text{Re}_2(\text{HCOO})_2\text{Cl}_4]$, на підставі яких встановлено, що повна енергія транс-ізомеру значно (на 3.75 еВ) нижче енергії цис-ізомеру, зроблено віднесення максимумів поглинання, що спостерігаються в спектрах транс- і цис-ізомерів.

SUMMARY. Quantum-chemical calculations of electronic structure isomeric (cis-, trans-) complexes $[\text{Re}_2(\text{HCOO})_2\text{Cl}_4]$ are conducted. On the basis of which calculations discovered, that the total energy of trans-isomer is significant (on 3.75 eV) below than energy of cis-isomer. The

electron transitions in absorption spectra of solutions of these substances were identified.

1. Cotton F.A., Walton R.A. Multiple Bonds between Metal Atoms. -Oxford: Clarendon Press, 1993.
2. Nefedov V.I., Salyn Ya.V., Shtemenko A.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. -1980. -**45**. -P. L49—L50.
3. Козьмин П.А., Суражская М.Д., Ларина Т.Б. // Координац. химия. -1979. -**5**, № 10. -С. 1542—1544.
4. Мельник С.Г., Филинчук Я.Е., Штеменко А.В. // Там же. -2004. -№ 11. -С. 835—840.
5. Hedin L., Lundqvist B.O. // J. Phys. C. -1971. -**4**, № 14. -P. 2064.
6. Неведов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. -М., Химия, 1984.
7. Стеблевский А.В., Алиханян А.С., Веденкина Л.Г. и др. // Координац. химия. -1984. -**10**, № 1. -С. 72—76.
8. Shtemenko A.V., Bovykin B.A. // Rhenium and Rhenium Alloys. -Pensilvania: TMS publ., 1997. -P. 189—197.

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск
Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

Поступила 28.09.2005

УДК 54-165

Е.В. Зиновик

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ ДИАГРАММ СОСТАВ—СВОЙСТВО ДЛЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ В СИСТЕМЕ Li—Mn—Fe—O

На примере твердых растворов со структурой шпинели в системе Li—Mn—Fe—O показана возможность получения концентрационных зависимостей параметра кристаллической решетки, точки Кюри и магнитного момента с помощью расчета энергии Гиббса реакций окисных (ионных) превращений при образовании шпинелей. Предложена последовательность выполнения операций при пользовании методом. Установлено, что причиной разбиения области растворов на участки с простой концентрационной зависимостью структурно не чувствительных свойств является протекание характерных только для каждого из них энергетически выгодных ионных превращений и образование соответствующих им химических соединений.

Диаграммы состав—свойство необходимы при разработке новых материалов различного назначения. Экспериментальное определение их связано с большой трудоемкостью, поэтому актуальны теоретические подходы [1—7]. Однако они базируются на значительном объеме экспериментальных данных, не вскрывают причины проявления свойств соединений в свойствах твердых растворов и не обладают достаточной прогнозирующей способностью.

Цель настоящей работы — разработка метода, позволяющего прогнозировать структурно не

чувствительные свойства твердых растворов, основываясь на свойствах лишь химических соединений и на термодинамических характеристиках простых оксидов металлов различных структур.

В работах [1—5] показано, что области твердых растворов со структурой шпинели, имея в общем сложные концентрационные зависимости свойств, могут быть разбиты на участки, в пределах которых такие зависимости близки к рассчитанным по правилу аддитивности, исходя из свойств химических соединений, расположенных в углах концентрационных участков. Задача сво-

© Е.В. Зиновик, 2006

Т а б л и ц а 1

Типы, оксидный состав моношпинелей и простейшие комбинации валентностей металлов в них

Сочетание валентностей металлов	Тип шпинели	Оксидный состав шпинели	Пример
1–3	$M_{0.5}^{+}M_{2.5}^{3+}O_4^{2-}$	$1/4M_2^{+}O \cdot 5/4M_2^{3+}O_3$	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$; $1/4Li_2O \cdot 5/4Fe_2O_3$
1–4	$M_{4/3}^{+}M_{5/3}^{4+}O_4^{2-}$	$2/3M_2^{+}O \cdot 5/3M^{4+}O_2$	$Li_{4/3}Mn_{5/3}O_4$; $2/3Li_2O \cdot 5/3MnO_2$
1–6	$M_2^{+}M^{6+}O_4^{2-}$	$M_2^{+}O \cdot M^{6+}O_3$	Li_2MoO_4 ; $Li_2O \cdot MoO_3$
2–3	$M_2^{2+}M_2^{3+}O_4^{2-}$	$M_2^{2+}O \cdot M_2^{3+}O_3$	$MnFe_2O_4$; $MnO \cdot Fe_2O_3$
2–4	$M_2^{2+}M^{4+}O_4^{2-}$	$2M_2^{2+}O \cdot M^{4+}O_2$	Mg_2TiO_4 ; $2MgO \cdot TiO_2$
2–5	$M_{7/3}^{2+}M_{2/3}^{5+}O_4^{2-}$	$7/3M_2^{2+}O \cdot 1/3M_2^{5+}O_5$	$Zn_{7/3}V_{2/3}O_4$; $7/3ZnO \cdot 1/3V_2O_5$
1–2–5	$M^{+}M^{2+}M^{5+}O_4^{2-}$	$1/2M_2^{+}O \cdot M^{2+}O \cdot 1/2M_2^{5+}O_5$	$LiZnVO_4$; $1/2Li_2O \cdot ZnO \cdot 1/2V_2O_5$
0–3	$\Pi_{1/3}^0M_{8/3}^{3+}O_4^{2-}$	$1/3\Pi_4^{0+}M_2^{3+}O_3$	$\Pi_{1/3}Fe_{8/3}O_4$; $1/3\Pi \cdot 4/3Fe_2O_3$

П р и м е ч а н и е. П — Катионная вакансия.

дится к нахождению таких участков растворов и образующих их соединений. Она решается через валентность (степень окисления) металлов, определение которой представляет проблему [2, 8, 9], и путем сложных математических расчетов [6] (в шпинельных оксидах валентность и степень окисления численно совпадают, поэтому различие между ними в работе не делается).

Найдем для шпинельных твердых растворов в системе Li—Mn—Fe—O химические соединения и упомянутые участки более простым путем — термодинамическим расчетом. Они исследованы в работах [3, 5], поэтому могут служить моделью для сравнения результатов и оценки корректности предлагаемого метода. Необходимые сведения по оксидам со структурой шпинели, полученные из приближения [6, 10–12], что они являются ионными кристаллами, приведены ниже.

В табл. 1 представлены известные [13] типы моношпинелей, которые образуются при простейших комбинациях валентностей, а также природы металлов. Их нельзя разложить на составляющие шпинельные оксиды, а лишь на оксиды других структур, поэтому согласно работам [3, 14] их следует считать химическими соединениями. Шпинели с более сложными сочетаниями валентностей и природы металлов образуются при взаимном растворении моношпинелей, то есть характерны для твердых растворов (полишпинелей).

Состав оксидов со структурой шпинели выражают общей формулой

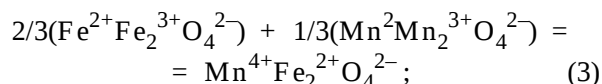
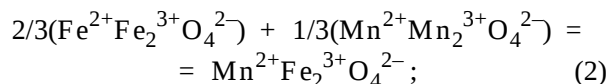


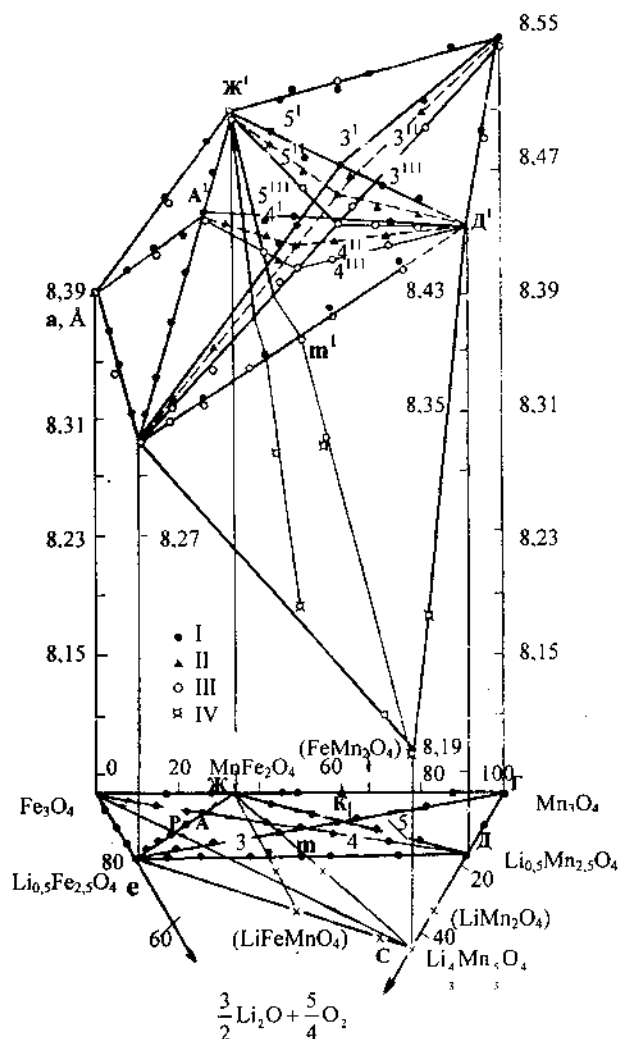
где М — металлы разной валентности. Их количественные соотношения определяются электро-

нейтральностью оксида.

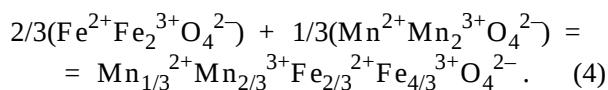
В основании рисунка расположена область растворов, которая ограничена оксидами со структурой шпинели: Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, $Li_{4/3}Mn_{5/3}O_4$. Они являются химическими соединениями по определению [3, 14]. Сложнее доказать образование химических соединений внутри шпинельных систем, поэтому одни и те же составы в одних случаях считают химическими соединениями, а в других — твердыми растворами [13, 15–17]. На рисунке такими системами являются: Fe_3O_4 — Mn_3O_4 , Mn_3O_4 — $Li_{4/3}Mn_{5/3}O_4$, $Li_{4/3}Mn_{5/3}O_4$ — $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ и $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ — Fe_3O_4 .

Как показано в работе [3], химическим соединением является состав, в котором сочетание ионов металлов качественно отличается от получаемого сложением по правилу аддитивности катионного состава шпинельных компонентов, на которые можно разложить этот состав в пределах бинарных систем. С учетом этого, а также возможных валентных состояний железа и марганца, формулы (1), электронейтральности и табл. 1 в системе Fe_3O_4 — Mn_3O_4 возможны химические соединения: $Mn^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$, $Mn^{4+}Fe_2^{2+}O_4^{2-}$, $Fe^{2+}Mn_2^{3+}O_4^{2-}$. Так, в точке ж (рисунок) возможно формирование соединения $Mn^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$ или $Mn^{4+}Fe_2^{2+}O_4^{2-}$ или твердого раствора (ионы суммируются) соответственно по реакциям [2, 3, 5, 18]:





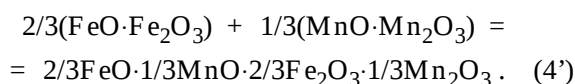
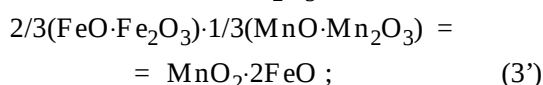
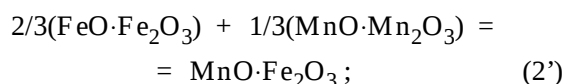
Изменение параметра кристаллической решетки a шпинельных твердых растворов в системе Li—Mn—Fe—O от состава [3]. I — закалка в воде от высокотемпературной границы гомогенности твердых растворов; II — гомогенные образцы после закалки от промежуточных температур; III — после медленного охлаждения; IV — данные работ [13, 15—17].



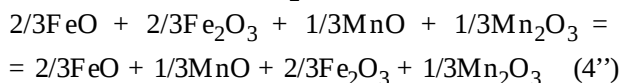
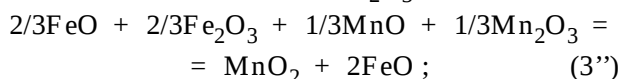
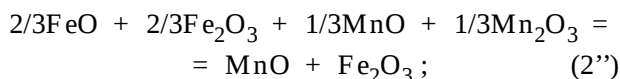
Сравнение изменений энергии Гиббса ΔG_T^0 позволило бы установить, какой оксид образуется. Однако в действительности протекает одна реакция и поэтому найденное значение ΔG_T^0 из экс-

периментальных данных может быть отнесено к одному из этих трех уравнений только через определение ионного состава образующегося оксида. Поскольку имеющиеся в литературе термодинамические данные по шпинельным оксидам ничтожны по сравнению с огромным объемом их твердых растворов, попытаемся решить задачу, основываясь лишь на справочных термодинамических данных простых оксидов металлов других структур.

Выразим члены уравнений (2)—(4) через простые оксиды (табл. 1 и [11, 19]):



Видно, что уравнения (4), (4') описывают процесс образования шпинели как смешение оксидов без изменения ионного состава*, а уравнения (2), (2'), (3), (3') — с изменением. Предположим, что общая для всех трех реакций составляющая — смешение оксидов — равноценна**, поэтому опустим ее путем записи членов уравнений в виде свободных оксидов:



и будем сравнивать реакции (2'')—(4'') по второй составляющей — изменению ионного (оксидного) состава — через ΔG_T^0 , которую находили по уравнению:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta S_{298}^0 T. \quad (5)$$

Изменения энтальпии и энтропии вычисляли по уравнениям:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum(n_i \Delta H_{i,298}^0)_{\text{кон}} - \sum(n_i \Delta H_{i,298}^0)_{\text{нач}}; \quad (6)$$

$$\Delta S_{298}^0 = \sum(n_i S_{i,298}^0)_{\text{кон}} - \sum(n_i S_{i,298}^0)_{\text{нач}} \quad (7)$$

* Частичные изменения ионного состава, возможные за счет отклонений от стехиометрии и различных неравновесных процессов, одинаково присущи всем трем реакциям и составляют малую долю, поэтому в работе не учитываются; ** так как взаимодействуют одни и те же оксиды в одинаковом количестве, представляется очевидным, что предположение не далеко от истины.

где n_i , $\Delta H_{i,298}^0$, $S_{i,298}^0$ — соответственно стехиометрические коэффициенты, стандартные энтальпия и энтропия образования начальных и конечных веществ реакций (2'')—(4''), T — температура, К.

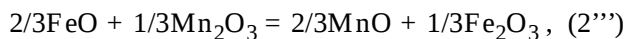
Результаты расчета представлены в табл. 2 (из таблицы следует, что знак ΔG_T^0 (направление процесса) в пределах применяемых при синтезе

Т а б л и ц а 2

Изменение энергии Гиббса реакций оксидных (ионных) превращений при образовании шпинельных оксидов в количестве 1 моль

Уравнение реакции	ΔG_T^0 , кДж/моль	Уравнение реакции	ΔG_T^0 , кДж/моль
(2'')	$-35 + 0.007T$	(11')	0
(3'')	$122 - 0.018T$	(12')	0
(4'')	0	(13')	$-37.53 + 0.008T$
(8')	$35 - 0.007T$	(15')	$-60.08 + 0.010T$
(9')	0	(17')	$-31.93 + 0.0026T$
(10)	$-31.7 + 0.0026T$	(19')	0

шпинельных оксидов температур (до 1800 К [5, 15]) определяется знаком ΔH_{298}^0 . Использовали данные работы [20]. Например, уравнение (2'') после сокращений одинаковых оксидов имеет вид:



$$\Delta H_{298}^0 = -2/3(385.1) - 1/3(822.2) + 2/3(264.9) + 1/3(957.7) = -35 \text{ кДж},$$

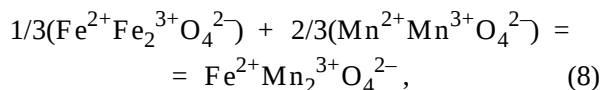
$$\Delta S_{298}^0 = 2/3(0.062) + 1/3(0.087) - 2/3(0.061) - 1/3(0.110) = -0.007 \text{ кДж/град},$$

$$\Delta G_T^0 = -35 + 0.007T.$$

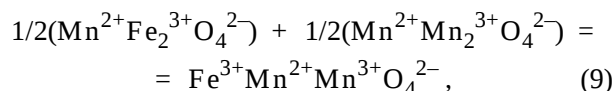
Аналогичный расчет для уравнения (3'') дает выражение $\Delta G_T^0 = 122 - 0.018T$, а для уравнения (4'') $\Delta G_T^0 = 0$. Эти данные свидетельствуют о невозможности протекания окислительно-восстановительной реакции (3''), (3) с ионным превращением и об отсутствии такового в (4''), (4), где ионы аддитивно суммируются. Протекает ($\Delta G_T^0 < 0$) реакция (2''), (2) с ионным превращением $\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ и образованием химического соединения $\text{Mn}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4^{2-}$. Это согласуется с заключением в работах [2—5, 18], сделанным на основании экспериментальных данных по ионному составу.

Составу FeMn_2O_4 (рисунок) отвечает не хи-

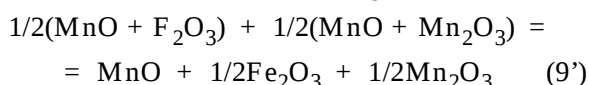
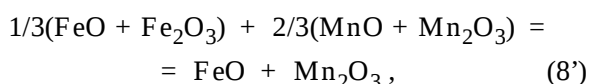
мическое соединение, предположительно образующееся по уравнению



а твердый раствор:

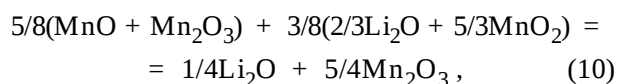


так как соответствующим им уравнениям:



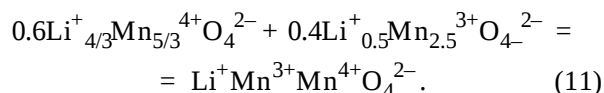
отвечают значения $\Delta G > 0$ и $\Delta G = 0$ (для ясности здесь и далее сокращение одинаковых оксидов не проводится).

В системе Mn_3O_4 — $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ образуется соединение $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{2.5}^{3+}\text{O}_4^{2-}$ вследствие ионного превращения по схеме $\text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+} \rightarrow 2\text{Mn}^{3+}$. Найденное нами выражение ΔG_T^0 (табл. 2) для реакции

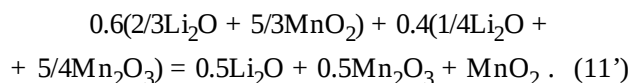


полученной аналогично (2'')—(4''), подтверждает это ($\Delta G_T^0 < 0$).

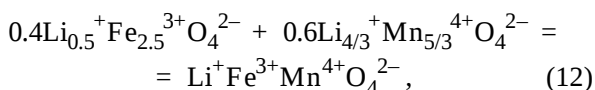
Состав же LiMn_2O_4 является не химическим соединением, как считалось в работах [15—17], а твердым раствором, образующимся по уравнению



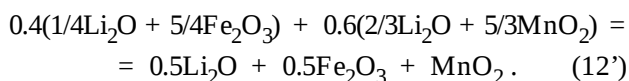
Об этом свидетельствует значение $\Delta G_T^0 = 0$ для уравнения



В системах $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ — $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ — Fe_3O_4 химические соединения не образуются, так как в них невозможно составить моношпинели, подобные представленным в табл. 1, которые отличались бы по валентному сочетанию металлов от $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, Fe_3O_4 соответственно, а также их растворов. Состав LiFeMnO_4 , в отличие от приведенных в работах [15—17], является не соединением, а твердым раствором:

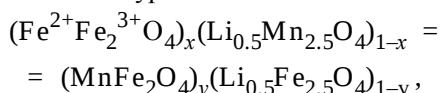


что согласуется со значением $\Delta G_T^0=0$ для уравнения

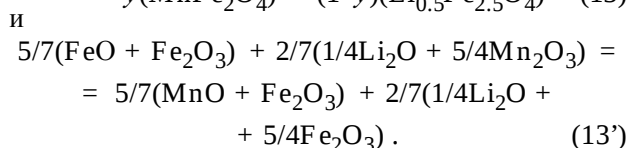
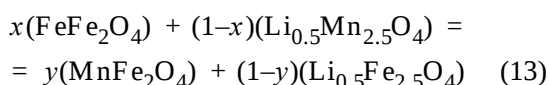


Соединениям MnFe_2O_4 и $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{2.5}\text{O}_4$ отвечают экстремальные точки на зависимостях параметра решетки a (рисунок), точки Кюри T_K и магнитного момента n [5] от состава, что обусловлено сменой соединений Fe_3O_4 на Mn_3O_4 (ионов Fe^{2+} на Mn^{3+}) и Mn_3O_4 на $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ (ионов Mn^{2+} на Mn^{4+}) соответственно. В остальных системах существуют только твердые растворы, что согласуется с линейным характером концентрационных зависимостей a , T_K , n (рисунок, [5]) и с выводами в работах [2, 3, 5].

Для нахождения участков растворов с аддитивной зависимостью свойств от состава в соответствии с работой [5] соединим на рисунке между собой все химические соединения прямыми линиями и определим среди них те, на которых происходит смена химических соединений и которые разбивают область растворов на такие участки. Очевидно, что выбор необходимо делать в точках пересечения. Рассмотрим точку A . В ней пересекаются линии, которым отвечают бинарные системы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Li}_{0.5}\text{Mn}_{2.5}\text{O}_4$ и $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{—Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. Поскольку точка A одновременно принадлежит обеим системам, то ее состав можно записать уравнением:

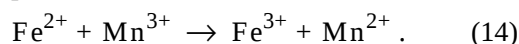


где $x = y = 5/7$, или в виде несмешивающихся оксидов:

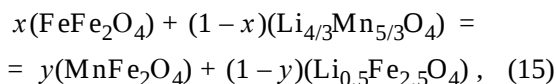


Найденное выражение ΔG_T^0 (табл. 2) свидетельствует о том, что реакция, соответствующая уравнению (13'), протекает слева направо ($\Delta G_T^0 < 0$) и состав в точке A представляет собой твердый раствор, но не в системе $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Li}_{0.5}\text{Mn}_{2.5}\text{O}_4$ со сложной концентрационной зависимостью a , T_K , n , а в системе $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{—Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ — с ли-

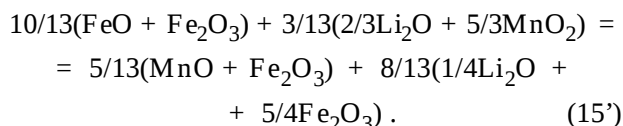
нейной (рисунок, [5]). В основе этого лежит ионное превращение по схеме:



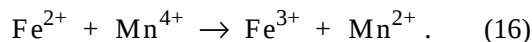
Аналогично состав в точке P можно выразить уравнениями:



где $x = 10/13$, $y = 5/13$, и

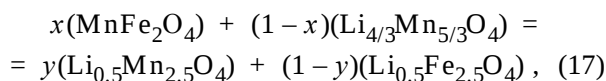


Значение $\Delta G_T^0 < 0$ (табл. 2) и линейная зависимость a , n , T_K от состава (рисунок, [5]) также свидетельствуют об образовании на линии $e\text{—}ж$ растворов MnFe_2O_4 с $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. Формирование этих соединений как компонентов растворов является следствием ионного превращения (14) и по схеме

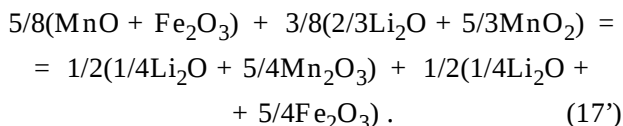


При движении в направлении к Fe_3O_4 от линии $e\text{—}ж$ это соединение оказывается в избытке и раствор становится трехкомпонентным (MnFe_2O_4 , $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, Fe_3O_4). Следовательно, эта линия отсекает от контрационной области участок (треугольник), в пределах которого шпинельными компонентами, определяющими свойства твердых растворов, являются химические соединения, расположенные в его вершинах. Это подтверждается данными рисунка и работы [5], где показано согласие экспериментальных значений a , T_K и n с рассчитанными по правилу аддитивности с учетом свойств этих соединений.

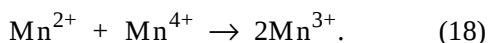
Состав в точке m (рисунок) можно записать уравнениями:



где $x = 5/8$; $y = 1/2$, и



Выражение ΔG_T^0 для уравнения (17') (табл. 2) свидетельствует о термодинамической обоснованности ($\Delta G_T^0 < 0$) образования соединений $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{2.5}\text{O}_4$, $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ в твердых растворах и ионного превращения по схеме:



Этот вывод коррелирует с линейной концентрационной зависимостью a , T_K , n на линии $e-d$ и сложной — на линии $ж-с$ (рисунок, [5]). Последняя является следствием изменения соединений на линии $e-d$. Она отсекает от области растворов треугольник ($\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ — $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{2.5}\text{O}_4$ — $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$) составов, значения n , a , T_K которых согласуются с вычисленными по правилу аддитивности (рисунок, [5]).

Анализировать раствор в точке пересечения линий $e-d$ и $o-c$ не имеет смысла, поскольку соединение Fe_3O_4 существует только до линии $e-ж$. По этой же причине в оставшемся четырехугольнике растворов $e-ж-г-d$ представляет интерес только состав в точке K . Его можно выразить уравнениями:

$$x(\text{MnFe}_2\text{O}_4) + (1-x)(\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{2.5}\text{O}_4) = \\ = y(\text{MnMn}_2\text{O}_4) + (1-y)(\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4), \quad (19)$$

где $x = y = 5/9$, и

$$5/9(\text{MnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + 4/9(1/4\text{Li}_2\text{O} + 5/4\text{Mn}_2\text{O}_3) = \\ = 5/9(\text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3) + 4/9(1/4\text{Li}_2\text{O} + \\ + 5/4\text{Fe}_2\text{O}_3). \quad (19')$$

Вычисленное для (19') $\Delta G_T^0=0$ свидетельствует об отсутствии ионного превращения и о том, что уравнения (19), (19') описывают равновесие. Тогда компонентами раствора в точке K , а, следовательно, растворов всего четырехугольника, являются четыре соединения, расположенные в его углах. Поэтому свойства растворов можно рассчитать по правилу аддитивности, исходя из свойств этих соединений. Из рисунка видно согласие рассчитанных таким образом концентрационных зависимостей a (пунктир) с экспериментальными (точки) для состояния, отвечающего константе равновесия (19) $K_p=1$. Такой же результат получен и для T_K и n в работе [5]. Кроме того, в работах [3, 5] показано, что изменение температуры приводит к перераспределению катионов по узлам решетки и к крайним состояниям: $K_p=0$ и ∞ . Четырехугольник составов разбивается на треугольники MnFe_2O_4 — $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{2.5}\text{O}_4$ — $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, MnFe_2O_4 — $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{2.5}\text{O}_4$ — Mn_3O_4 ($K_p=0$) и MnFe_2O_4 — $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ — Mn_3O_4 , $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ — Mn_3O_4 — $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{2.5}\text{O}_4$ ($K_p=\infty$), свойства которых также описываются правилом аддитивности. На рисунке им соответствуют зависимости 3', 4', 5' и 3'', 4'', 5''.

Таким образом, термодинамический подход

позволил установить номенклатуру химических соединений и разбить область твердых растворов на участки с простой концентрационной зависимостью свойств, которые соответствуют полученным в работах [2, 3, 5] с помощью экспериментальных исследований. Причиной формирования таких участков является стремление системы к минимуму свободной энергии за счет протекания энергетически выгодных ионных превращений, приводящих к образованию соответствующих химических соединений. Компонентами, определяющими свойства твердых растворов данного участка, являются те соединения, сочетание которых позволяет системе достичь наиболее устойчивого состояния.

Результаты работы позволяют определить следующую последовательность операций при получении зависимости состав—свойство предложенным методом: 1) нанести на концентрационном треугольнике все теоретически возможные химические соединения со структурой шпинели; 2) записать уравнения реакций оксидных превращений при образовании соединений внутри бинарных шпинельных систем, ограничивающих область составов, и рассчитать для них ΔG_T^0 ; 3) используя значения ΔG_T^0 и определение, однозначно установить химические соединения и соединить их между собой прямыми линиями; 4) рассчитать ΔG_T^0 реакций оксидных превращений при образовании шпинелей в точках пересечения бинарных систем, найти линии смены химических соединений и определенные ими участки составов; 5) рассчитать по правилу аддитивности свойства твердых растворов этих участков, исходя из свойств соединений, расположенных в их углах. Для четырехугольников составов такой расчет следует проводить с учетом методики, описанной в работе [5].

Автор благодарит профессора М.А. Зиновика за ценные советы.

РЕЗЮМЕ. На прикладі твердих розчинів зі структурою шпінелі в системі Li—Mn—Fe—O показана можливість отримання концентраційних залежностей параметра кристалічної решітки, точки Кюрі і магнітного моменту за допомогою розрахунку енергії Гіббса реакцій оксидних (йонних) перетворень при утворенні шпінелей. Запропонована послідовність виконання операцій при користуванні методом. Встановлено, що причиною розбиття області розчинів на ділянки з простою концентраційною залежністю структурно не чутливих властивостей є протікання характерних тільки для кожного з них енергетично вигідних йонних перетворень і утворення відповідних їм хімічних сполук.

SUMMARY. We suggest rational method of getting dependence on condense – quality in solid solutions with spinel structure based upon reactions changes of Gibb-son energy forming chemical solutions consisting of simple oxids without taking into account their mixing state. The correctness and prospects of the method is shown on the example of solutions in the system Li—Mn—Fe—O.

1. *Зиновик М.А.* Дис. ... докт. хим. наук. -Свердловск: Изд. УНЦ АН СССР, 1985.
2. *Зиновик М.А., Балакирев В.Ф., Чуфаров Г.И.* // Докл. АН СССР. -1982. -**263**, № 4. -С. 885—889.
3. *Зиновик М.А.* // Журн. неорганич. химии. -1988. -**33**, № 5. -С. 1272—1276.
4. *Зиновик М.А.* // Там же. -1990. -**35**, № 6. -С. 1546—1552.
5. *Зиновик М.А.* // Там же. -1984. -**29**, № 7. -С. 1811—1817.
6. *Воробьев Ю.П., Мень А.Н., Фетисов В.Б.* Расчет и прогнозирование свойств оксидов. -М.: Наука, 1983.
7. *Щепеткин А.А.* Дис. ... докт. хим. наук. -Свердловск: Изд. УПИ, 1973.
8. *Schacher S.C., Hundley I.L., Block F.F.* // Metallurg. trans. -1970. -**1**. -Р. 2561—2564.
9. *Зиновик М.А.* // Журн. неорганич. химии. -1981. -**26**, № 8. -С. 1990—1994.
10. *Крутичка С.* Физика ферритов и окислов. -М.: Мир, 1976. -Т. 1, 2.
11. *Чуфаров Г.И., Мень А.Н., Балакирев В.Ф. и др.* Термодинамика процессов восстановления окислов металлов. -М.: Metallurgia, 1970.
12. *Жураковский Е.А., Киричок П.П.* Электронные состояния в ферромагнетиках. -К.: Наук. думка, 1985.
13. *Бляссе Ж.* Кристаллохимия феррошпинелей. -М.: Metallurgia, 1968.
14. *Реми Г.* Курс неорганической химии. -М.: Мир, 1963 (Т. 1); 1966 (Т. 2).
15. *Горбанов Р.Ф., Орлов Г.Н., Захаров Р.Г. и др.* // Докл. АН СССР. Сер. хим. 1978. -**242**, № 6. -С. 1347—1350.
16. *Baltzer P.K., White I.G.* // J. Appl. Phys. -1958. -**29**. -Р. 445—448.
17. *Wickham D.G., Grodt W.I.* // Phys. Chem. Solids. -1958. -**7**. -Р. 351—354.
18. *Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Граник В.А.* Физико-химические основы термической обработки ферритов. -М.: Изд-во МГУ, 1973.
19. *Зиновик М.А.* // Журн. неорганич. химии. -1991. -**36**, № 12. -С. 3005—3014.
20. *Барон Н.М., Пономарева А.М., Равдель А.А. и др.* Краткий справочник физико-химических величин. -Л.: Химия, 1983.

Кировоградский национальный технический университет

Поступила 05.01.2005

УДК 544.6

Я.Ю. Тевтуль, Т.В. Філіпчук, Б.І. Марковський, І.В. Синчук

ТЕРМОДИНАМІЧНІ І ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПАРАМЕТРИ ІНТЕРКАЛЯЦІЇ ГРАФІТОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Досліджено інтеркаляцію гідросульфат-йонів з водних розчинів сульфатної кислоти концентрації 1—5 моль/л у графітову матрицю методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА). Визначено параметри процесу електрохімічного впровадження гідросульфат-йонів при різних температурах, швидкостях розгортки потенціалу і концентраціях. Розраховано термодинамічні параметри процесів інтеркаляції і деінтеркаляції.

Швидкий розвиток науки та техніки постійно потребує нових матеріалів і приладів. Впровадженням заряджених частинок у інертну матрицю створюють нові інтеркальовані матеріали, які перспективні у галузях електросинтезу органічних і неорганічних речовин, а також знайшли застосування для виготовлення електродів хімічних джерел струму (ХДС) і систем прямого перетворення енергії. Пошук нових інтеркальованих матеріалів, дослідження їх властивостей є актуальним у розвитку сучасної електрохімії.

Дослідження процесу інтеркаляції графіту проводилися в Японії [1] у 80–90-х роках минулого століття. Зроблено внесок у розробку нових вторинних літій-йонних батарей, створено багатообіцяючі анодні вуглецеві матеріали, вуглецеві волокна та нанотрубки. Розглянуто [2] електрохімічну поведінку сульфатів графіто-інтеркальованих сполук (ГІС) та їх термодинамічні властивості при температурах від 273 до 353 К та концентраціях електроліту 10–18 моль/л. Результати свідчать, що потенціали початку інтеркаляції збільшуються з ростом температури і зменшуються зі збільшенням концентрації сульфатної кислоти. Описано [3–5] експериментальні дослідження зворотної електрохімічної інтеркаляції аніонів. Автори використовували природний графіт з пропіленовою зв'язуючою речовиною (карбонілполіпропіленом). Такі інтеркальовані матеріали виявились стабільними під час циклювання. Досліджено також електрохімічну поведінку інтеркальованих графітових електродів у водних розчинах лугів [6]. Проаналізовані температурні залежності параметрів таких електродів та оцінена їх стабільність під час циклювання і збереження.

Мета роботи — дослідження процесу електрохімічного впровадження аніонів у графітові електроди з водних розчинів та визначення термодинамічних і електрохімічних параметрів процесів інтеркаляції–деінтеркаляції гідросульфат-йонів, оскільки така інформація обмежена. Широкий спектр карбонових матеріалів та їх низька вартість дозволяють розширити такі дослідження і створити нові інтеркальовані матеріали.

Досліджено інтеркаляцію гідросульфат-йонів з водних розчинів сульфатної кислоти концентрації 1—5 моль/л у графітову матрицю методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА).

Робочими електродами служили [7]: 1) ГЕ-1, виготовлений з графіту тигельного; 2) ГЕ-2, виготовлений з графіту BSP-20AS/High виробництва японської фірми Chuetsu Graphite Works Co., Ltd. Графіт нанесено на платину із суспензії: 90 % графіту плюс 10 % зв'язуючої речовини (полівінілідендифторид в 2-метилпіролідіні). Електроди порівняння: хлорсрібний (ХСЕР) з насиченим розчином KCl і ртутно-сульфатний (РСЕР) з 1 М розчином H_2SO_4 . Для досліджень використали стандартну електрохімічну комірку ЯСЕ-2.

Анодну поляризацію змінювали у межах від 0 до +1200 мВ. Верхню межу анодної поляризації встановили, використовуючи результати визначення напруги розкладу робочих розчинів з графітовими електродами. Катодна ділянка ЦВА відповідає зміні потенціалу робочого електроду від +1200 до 0 мВ; температура розчину та робочого електроду 293—323 К; швидкість розгортки потенціалу анодної ділянки ЦВА дорівнює 0.005—0.100, а катодної — 0.020—0.100 В/с.

Використовуючи циклічні вольтамперограми процесів інтеркаляції та деінтеркаляції, виз-

начили потенціали їх початку ($\Phi_{\text{поч}}(A), (K)$), потенціали, що відповідають максимальному струмові катодного та анодного процесів ($\Phi_{\text{макс}}(A), (K)$); розраховано зміну вільної енергії Гіббса початку інтеркаляції ($\Delta G_{\text{поч}}(A)$) та деінтеркаляції ($\Delta G_{\text{поч}}(K)$), зміну вільної енергії Гіббса, що відповідає максимальним швидкостям інтеркаляції ($\Delta G_{\text{макс}}(A)$) та деінтеркаляції ($\Delta G_{\text{макс}}(K)$), а також зміну ентальпії (ΔH) та ентропії (ΔS) досліджуваних процесів.

Для розрахунку зміни вільної енергії Гіббса використали відому залежність ΔG від потенціалу електрода [8].

Враховуючи наявну в літературі інформацію [3–5], прийняли, що у графітову матрицю впроваджується йон HSO_4^- .

Для запису ЦВА, розрахунків електрохімічних та термодинамічних параметрів процесу впровадження аніонів використовували неінтеркальовані та попередньо інтеркальовані електроди. Переважна кількість дослідів проведена з електродами, попередньо інтеркальованими у гальваностатичному режимі, при $i_{\text{ін}} = 35 \text{ мА/см}^2$ протягом 10 хв. Термодинамічні параметри процесів інтеркаляції та деінтеркаляції розраховано для електрохімічних систем з попередньо інтеркальованими електродами.

Розрахункам термодинамічних параметрів процесів інтеркаляції та деінтеркаляції передувало визначення зворотності окремих стадій циклічного процесу.

Для аналізу експериментальних вольт-амперних кривих використано рівняння, виведене Гейровським та Ільковичем для твердих електродів [9]. Згідно з рівнянням катодної хвилі, графік $\lg[i_0 - i/i] - \Phi$ описується лінійною залежністю. За її нахилом визначено число електронів n , які беруть участь в елементарній стадії електродного процесу. Подібні лінійні залежності $\lg[i_0 - i/i] - \Phi$ спостерігаються також у випадках анодної хвилі і анодно-катодної хвилі. Такий аналіз дозволяє отримати принциповий висновок, що стосується зворотності процесу. Якщо відоме число електронів, що беруть участь в елементарній стадії електродного процесу, то відомий і теоретичний нахил прямої для зворотної системи.

Для оцінки зворотності електродного процесу ми скористалися методом Штакельберга. Враховано, що кут нахилу дотичної у точці $\Phi_{1/2}$ вольт-амперної кривої пов'язаний зі значенням дифузійного струму I_d таким чином:

$$\left(\frac{dI}{d\Phi}\right)_{\Phi_{1/2}} = -\frac{n}{A}I_d,$$

де n — кількість електронів, що беруть участь в елементарній стадії процесу інтеркаляції.

Для зворотного одноелектронного процесу величина A повинна дорівнювати 100.7 мВ при 293 К [9]. Для досліджуваної нами системи з електродом ГЕ-2 у 3 М розчині сульфатної кислоти $A \approx 101 \text{ мВ}$.

Існує й інший спосіб визначення зворотності процесу і числа електронів n на основі вольт-амперної кривої, відомий під назвою критерію Томеша [10], згідно з яким різниця $\Phi_{3/4}$ і $\Phi_{1/4}$ вольт-амперографічної кривої для зворотних процесів дорівнює 56 мВ при 298 К. Для досліджуваної нами системи вона складає 60 мВ.

На твердих електродах різниця $\Delta\Phi$ потенціалів катодного і анодного піків для зворотного процесу повинна збігатися з теоретично розрахованою за співвідношенням Шевчика [10]:

$$\Delta\Phi_{\text{зв}} = \Phi_a - \Phi_k = 2.22 \frac{RT}{nF},$$

де Φ_a і Φ_k — потенціали піків анодної та катодної ділянок ЦВА.

При 293 К $\Delta\Phi_{\text{зв}}$ повинна дорівнювати 80.7 мВ. Для досліджуваних нами процесів $\Delta\Phi_{\text{зв}} = 70 \text{ мВ}$.

З метою оцінювання зворотності електродного процесу визначено кількість електрики Q , яку було затрачено на процеси інтеркаляції та деінтеркаляції. Для цього розраховано площі під кривими інтеркаляції та деінтеркаляції з допомогою ЕОМ і одержано, що для досліджуваних нами систем $Q_{\text{інт}} = 0.9 \cdot Q_{\text{деінт}}$. Отже, ми отримали дуже близькі значення кількості електрики обох процесів, і можна зробити висновок, що інтеркаляція та деінтеркаляція електродів ГЕ-1 і ГЕ-2 у використаних розчинах є зворотними процесами.

Робота з попередньо неінтеркальованими електродами дозволила встановити, що кількість циклів інтеркаляція—деінтеркаляція впливає на деякі параметри процесу (рис. 1). Зокрема, зростає граничний струм анодного процесу. Це, можливо, зумовлено порушенням структури графітової матриці і збільшенням швидкості впровадження аніонів у наступних циклах.

Збільшення швидкості розгортки потенціалу призводить до незначного зміщення $\Phi_{\text{макс}}(A)$ в бік більш позитивних значень.

Не виявлено значного впливу стаціонарного потенціалу електрода ГЕ-1, що встановлюється перед початком циклічних досліджень, та кількості циклів інтеркаляція—деінтеркаляція в одномолярних розчинах сульфатної кислоти на величину потенціалу початку інтеркаляції і

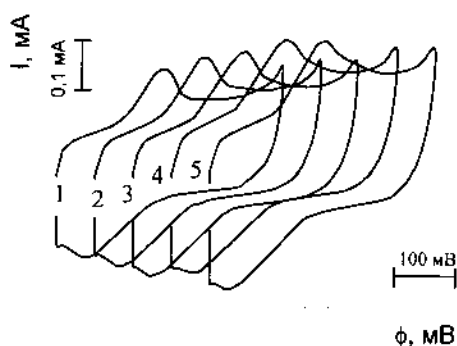


Рис. 1. Послідовні ЦВА процесу інтеркаляції та деінтеркаляції електроду ГЕ-1 в 1 М розчині H_2SO_4 (хлорсрібний електрод порівняння).

деінтеркаляції. Для тримольних розчинів спостерігається зростання $\Phi_{\text{поч}}(\text{A})$ та зменшення $\Phi_{\text{поч}}(\text{K})$ зі збільшенням кількості циклів.

Встановлено, що збільшення температури сприяє зменшенню абсолютного значення $\Delta G_{\text{поч}}(\text{A})$ (рис. 2, а) і зростанню $|\Delta H_{\text{інт}}|$ (рис. 2, б). Під час збільшення концентрації кислоти від 3 до 5 М відбувається зростання абсолютного значення зміни ентропії інтеркаляції ГЕ-2. На знак ΔS впливає природа електроду.

Під час збільшення температури абсолютні значення зміни вільної енергії Гіббса інтеркаляції та деінтеркаляції попередньо інтеркальованого електроду лінійно зменшуються. Для попередньо інтеркальованого електроду ГЕ-2 з $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$ моль/л, РСЕП за умов інтеркаляції: $i_{\text{ін}} = 35$

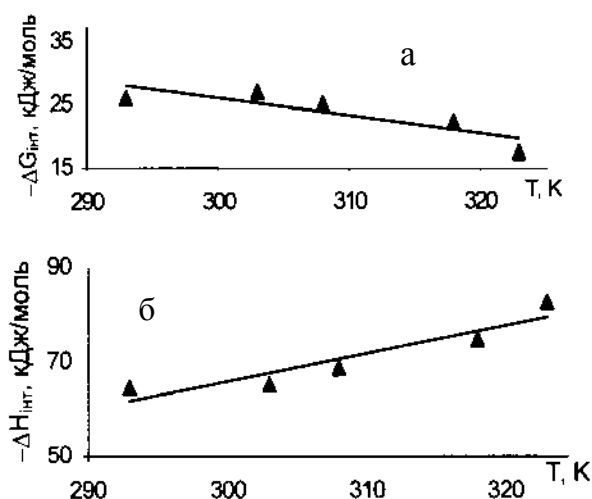


Рис. 2. Залежність зміни вільної енергії Гіббса початку інтеркаляції (а) та зміни ентальпії інтеркаляції (б) попередньо інтеркальованого електроду ГЕ-1 від температури. $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$ моль/л, РСЕП. Умови інтеркаляції: $i_{\text{ін}} = 1.95$ мА, $t = 10$ хв, $\phi = 1100$ мВ.

мА/см², $t = 10$ хв, отримано рівняння:

$$-\Delta G_{\text{інт}} = -0.156T + 52.87, \quad r^2 = 0.907;$$

$$\Delta G_{\text{деінт}} = -0.445T + 146.87, \quad r^2 = 0.806,$$

де r — коефіцієнт парної кореляції.

При збільшенні концентрації кислоти до 5 моль/л температурна залежність $\Delta G_{\text{деінт}}$ характеризується меншим температурним коефіцієнтом, абсолютне значення якого рівне 0.0565 кДж/моль·К. На температурний коефіцієнт процесу інтеркаляції збільшення концентрації H_2SO_4 не впливає.

Абсолютні значення зміни ентальпії інтеркаляції попередньо інтеркальованого електроду ГЕ-2 ($C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$ моль/л, РСЕП, умови інтеркаляції: $i_{\text{ін}} = 35$ мА/см², $t = 10$ хв) збільшуються з ростом температури:

$$-\Delta H_{\text{інт}} = -0.0012T + 52.87, \quad r^2 = 0.970.$$

Під час деінтеркаляції за цих же умов для попередньо інтеркальованого електроду ГЕ-2 рівняння температурної залежності має вигляд:

$$\Delta H_{\text{деінт}} = 0.8888T + 146.87, \quad r^2 = 0.943.$$

Для попередньо інтеркальованого електроду ГЕ-2 спостерігається зменшення $|\Delta G_{\text{макс}}(\text{A})|$ від 19.21 до 13.42 кДж/моль та $\Delta G_{\text{макс}}(\text{K})$ — від 20.18 до 9.56 кДж/моль зі збільшенням кореня квадратного швидкості розгортки потенціалу від 0.1 до 0.22 с^{-1/2}.

Таким чином, встановлено, що попередня інтеркаляція графітового матеріалу призводить до зменшення потенціалу інтеркаляції $\Phi_{\text{інт}}$ та абсолютного значення зміни вільної енергії Гіббса інтеркаляції $\Delta G_{\text{інт}}$ і до збільшення абсолютного значення ентальпії інтеркаляції $|\Delta H_{\text{інт}}|$.

РЕЗЮМЕ. Исследована интеркаляция гидросульфат-ионов из водных растворов сульфатной кислоты концентрации 1—5 моль/л в графитовую матрицу методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Определены электрохимические параметры процесса интеркаляции при различных температурах, скоростях развертки потенциала и концентрациях. Рассчитаны термодинамические параметры процессов интеркаляции и деинтеркаляции.

SUMMARY. Intercalation of hydrosulfate-ions from water solutions of sulfate acid of concentration 1—5 mol/l in to a graphite matrix by the method of cyclic voltampermetry (CVA) was studied. Electrochemical parameters of process of intercalation at different temperatures, speeds of involute of potential and concentrations were found out. Thermodynamic parameters of processes of intercalation and deintercalation were calculated.

1. Enoki T., Suzuki M., Endo M. Graphite Intercalation Compounds and Applications. -Oxford: Oxford University Press, 2003.
2. Kang F., Zhang T-Y., Lehg Y. // J. Phys. and Chem. Solids. -1996. -57, № 6-8. -P. 883—888.
3. Beck F., Krohn H. // J. Appl. Electrochem. -1982. -12, № 5. -P. 574—595.
4. Beck F., Krohn H., Kaiser W. // J. Electrochem. Soc. -1982. -12, № 5. -P. 505—515.
5. Beck F., Junge H., Krohn H. // Electrochem. Acta. -1981. -26, № 7. -P. 799—809.
6. Aurbach D., Markovsky B., Rodkin A. et all. // Ibid. -2002. -47, № 27. -P. 4291—4306.
7. Тевтуль Я.Ю., Філіпчук Т.В., Марковський Б.І., Синчук І.В. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 8. -С. 11—113.
8. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. -М.: Высш. шк., 1969.
9. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.
10. Делимарский Ю.К., Скобец Е.М. Полярография на твердых электродах. -Киев: Техника, 1970.

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича

Надійшла 18.10.2005

УДК 541.135.5

Л.Г. Щербакова, С.С. Чупров, Т.В. Хомко, В.М. Адеєв

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ВОДОРОДОСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ ТИПА АВ₅

Изучены водородосорбционные и электрохимические характеристики интерметаллического соединения $\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04}$ (ИМС), на поверхность которого химическим методом нанесены покрытия из никеля, кобальта, меди и серебра. С использованием микрорентгеноспектрального и Оже-спектрального методов анализа исследованы характер распределения металлов и морфология покрытий на поверхности ИМС в зависимости от природы металла и его количества. Установлено улучшение зарядно-разрядных характеристик материала при нанесении медного и кобальтового покрытий в количестве 10 % мас. Обнаружена корреляция величин водородоемкости материала в зависимости от вида покрытия в газовой среде и щелочном электролите.

Интерметаллические соединения (ИМС) типа АВ₅ используются как в качестве электродных материалов в электрических аккумуляторах, так и в накопителях газообразного водорода [1, 2]. Кинетика процессов абсорбции/десорбции водорода материалами-сорбентами в значительной степени определяется состоянием их поверхности. Плакирование частиц ИМС различными металлами позволяет значительно уменьшить окисление и дезинтеграцию материала в процессе циклической сорбции водорода, а также улучшить эксплуатационные свойства электродов. Для этого наиболее часто используется метод микрокапсулирования — нанесение на поверхность частиц ИМС тонких пористых слоев меди или никеля, составляющих 15—20 % и более от массы материала электрода. Однако в литературе отсутствуют данные по комплексному исследованию влияния различного типа покрытий на электрохимические и водородосорбционные свойства ИМС как в жидком щелочном электролите, так и в газовой среде.

В настоящей работе исследовано катодное и анодное поведение в щелочном электролите, а также сорбция и десорбция газообразного водорода порошками ИМС состава $\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04}$ с четырьмя типами металлических покрытий и проведен сравнительный анализ водородоемкости этих материалов в электролите и в газовой среде. Для осаждения никеля, кобальта, меди и серебра использован метод микроплакирования — нанесение на поверхность порошков ИМС 3—10 % мас. плакирующего металла. В этом случае покрытие не образует сплошную оболочку вокруг частицы, как при методе микрокапсулирования, а имеет преимущественно островковый характер. Использование метода микроплакирования позволяет защитить поверхность частиц ИМС от окисления при сохранении высоких удельных характеристик материала [3].

ИМС $\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04}$ получали дуговой плавкой в атмосфере аргона с использованием сертифицированных шихтовых материалов чистотой не менее 99.9 % мас. Слиток механиче-

© Л.Г. Щербакова, С.С. Чупров, Т.В. Хомко, В.М. Адеєв, 2006

ски измельчали в шаровой мельнице, фракцию порошка с размером частиц 63—100 мкм подвергали гидрированию/дегидрированию (1–3 цикла) с целью дальнейшего измельчения. Для последующих исследований использовали порошок ИМС с размером частиц менее 40 мкм.

Покрyтия наносили химическим методом из водных растворов солей металлов с помощью восстановителей. Для осаждения Ni–P- и Co–P-покрытий использовали гипофосфит натрия, для Cu — формалин, а для Ag — глюкозу. Количество осажденных на порошки металлов составляло 3—10 % мас. для Ni–P, Co–P, Cu и 2—3 % мас. — для Ag.

Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду и химреактивы квалификации не ниже х.ч. В процессе выплавки, измельчения, сушки порошков после нанесения покрытий и при хранении исходных и микроплакированных порошков применяли защитную атмосферу (аргон) для предотвращения окисления материалов.

Поверхности порошков исследовали на рентгеновском микроанализаторе Superprobe-733 и сканирующем Оже-микроскопе JAMP-10S в режиме растрового электронного микроскопа и в режиме анализа элементов.

Водородосорбционные свойства исходного сплава в виде порошка и микроплакированных порошков исследовали на установке гидрирования при повышенных давлениях. Гидрированию предшествовала тридцатиминутная активационная обработка материала в вакууме при 100 °С. Первый цикл осуществляли при комнатной температуре и давлении водорода 2.5—4.0 МПа, последующие — при 100 °С. Образующиеся гидриды разлагали при температуре 100 °С и начальном давлении 0.1 МПа.

Электрохимические измерения проводили при комнатной температуре в аэрированном 6 М растворе КОН, используя трехэлектродную стеклянную ячейку с разделенными катодным и анодным пространствами и потенциостат П-5848 с автоматической записью результатов. В качестве электрода сравнения использовали ртутно-оксидный электрод (Hg/HgO), а в качестве вспомогательного электрода — платиновую пластинку. Исследуемый электрод в форме таблетки диаметром 10 мм изготавливали прессованием при комнатной температуре смеси 0.1 г порошка ИМС с 0.23 г порошка электролитической меди в качестве связующего. Электроды, запрессованные в никелевый держатель-токоотвод, заряжали 2.5—3 ч

током 100 мА/г и разряжали током 50 мА/г до потенциала –0.6 В. Токи заряда и разряда, а также разрядную емкость электрода рассчитывали на единицу массы ИМС (мА/г). Потенциодинамические кривые ($V = \partial E / \partial \tau = 1$ мВ/с) снимали от установившегося значения потенциала ($E_{уст}$) в катодную область до $E = -1.10$ В и в анодную область до $E = -0.50$ В. Анодные и катодные токи отнесены к единице площади (А/см²).

Анализ поверхности исходного ИМС La_{0.84}Ce_{0.16}Ni_{4.83}Fe_{0.04} проводили на Оже-спектрометре JAMP-10S при прохождении микросзонда вдоль произвольно выбранной оси частиц. Резких изменений концентрации элементов отмечено не было, что свидетельствует о высокой гомогенности состава поверхности. Такой вывод совпадает с данными рентгенофазового анализа, показавшего, что исходный сплав является практически однофазным с малым содержанием оксидов. Набор линий соответствует фазе гексагональной структуры типа CaCu₅.

Исследование структуры частиц порошка исходного сплава показало, что порошки, механически измельченные и подвергнутые циклическому гидрированию в газовой среде, состоят из частиц неправильной формы с большим количеством микротрещин на поверхности. Содержание кислорода на поверхности таких частиц (рис. 1, а) практически такое же, как и на поверхности частиц, полученных только механическим измельчением. После ионного травления аргоном на глубине около 1 мкм содержание кислорода на гидрированных порошках резко уменьшается (рис. 1, б), а на механически измельченных — остается на прежнем уровне.

При осаждении металла в количестве около 3 % мас. покрытия имеют островковый характер с микроскоплениями нанесенного металла в основном на дефектах рельефа поверхности частиц ИМС. Анализ содержания меди на микроплакированной частице вдоль продольной оси показал, что ее концентрация изменяется в пределах от 1.8 до 21.6 % ат., то есть распределение меди на поверхности частиц было в значительной степени неравномерным.

При осаждении Ni–P, Co–P и Cu в количестве около 10 % мас. на поверхности частиц наблюдается образование практически сплошной пленки толщиной 1—2 мкм. Микрочастицы Ni–P правильной, близкой к сферической формы распределялись очень равномерно, в то время как микрочастицы Co–P и Cu образовывали, в основном, локальные микроскопления дендритной формы.

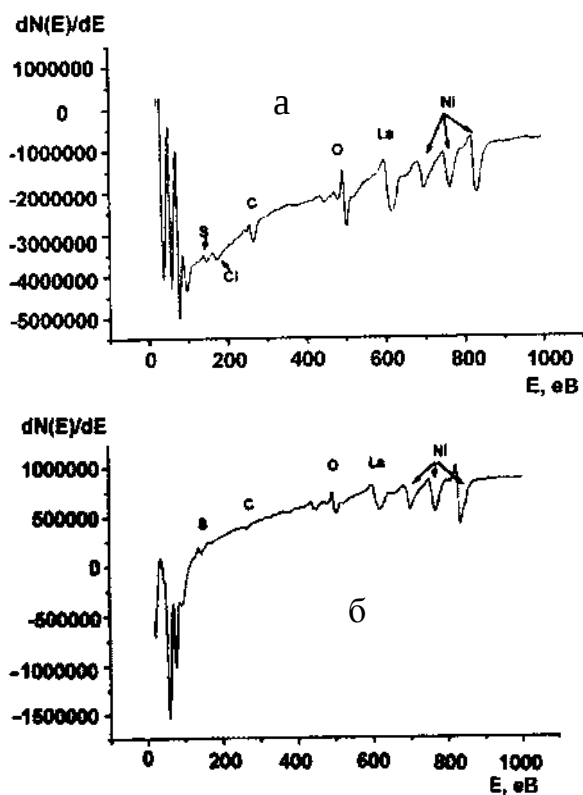


Рис. 1. Оже-спектрограмма поверхности ИМС после циклического гидрирования (а) и ионного травления (б).

На поверхности островковых покрытий установлено наличие кислорода в незначительном количестве, которое уменьшается после ионного травления, в то время как сплошные покрытия содержат кислород и после травления на глубину более 1 мкм.

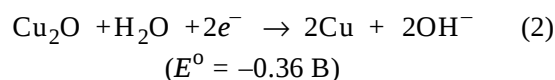
Использование электрохимического метода катодного насыщения водородом с последующим снятием анодных зависимостей позволяет определить склонность сплавов к взаимодействию с водородом. Известно, что абсорбированный материалом водород окисляется анодно по реакции:



Катодные и анодные вольтамперограммы, снятые на электродах из исходного ИМС $\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04}$ и ИМС с различного типа покрытиями в 6 М растворе КОН, представлены на рис. 2, а, б. Для выявления возможного влияния медной связки на изучаемые характеристики ИМС были сняты также вольтамперограммы на электроде, спрессованном из медного порошка-связки.

Значения $E_{\text{уст}}$ исходной поверхности исследуемых электродов, включая и медный электрод, практически одинаковы (около -0.40 В). На катодных кривых при потенциалах $-0.45 \div -0.50$ В наблюдается пик тока. При более отрицательных потенциалах протекает реакция выделения водорода с участком линейной зависимости $\lg i - E$ при потенциалах отрицательнее -0.95 В. Тафелев наклон этого участка для разных электродов равен $0.12\text{--}0.14$ В (рис. 2, а). Перенапряжение выделения водорода слабо зависит от природы металла покрытия: при наличии покрытий из Cu и Co-P оно было на $0.02\text{--}0.03$ В ниже, а при наличии покрытий из Ag и Ni-P на $0.04\text{--}0.05$ В выше, чем на исходном интерметаллиде. Процесс катодного выделения водорода на медном электроде протекает с более высоким перенапряжением.

После снятия катодной кривой значения $E_{\text{уст}}$ смещаются в катодную область для медного электрода до -0.60 В, для остальных электродов — до $-(0.87\text{--}0.92)$ В, то есть поверхность электродов восстанавливается. Токи анодного растворения меди при потенциалах разряда ИМС (до -0.6 В) на $1.0\text{--}1.5$ порядка меньше (менее 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), чем на ИМС электродах (рис. 2, б, кривая 1). Окисление меди, сопровождаемое резким ростом анодного тока, наблюдается лишь при потенциалах положительнее -0.40 В. Поведение медного электрода при катодной и анодной поляризации показало, что медный порошок в качестве металла-связки индифферентен по отношению к процессам заряда и разряда электродов, содержащих ИМС, а пик тока на катодных кривых при потенциалах $-0.45 \div -0.55$ В связан с восстановлением поверхности окисленного медного порошка-связки по реакции



и наблюдается только на исходных, окисленных поверхностях.

Из анодных вольт-амперных кривых следует, что при снятии катодных кривых происходит абсорбция водорода материалом всех электродов, так как токи анодного растворения электродов, содержащих соединение $\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04}$ перед катодной поляризацией не превышали $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$. ИМС с Cu- и Co-P-покрытиями поглощает водорода больше, а с Ag и Ni-P-покрытиями меньше, чем материал без покрытия (рис. 2, б).

Результаты исследования влияния покрытий на разрядную емкость исследуемого ИМС пред-

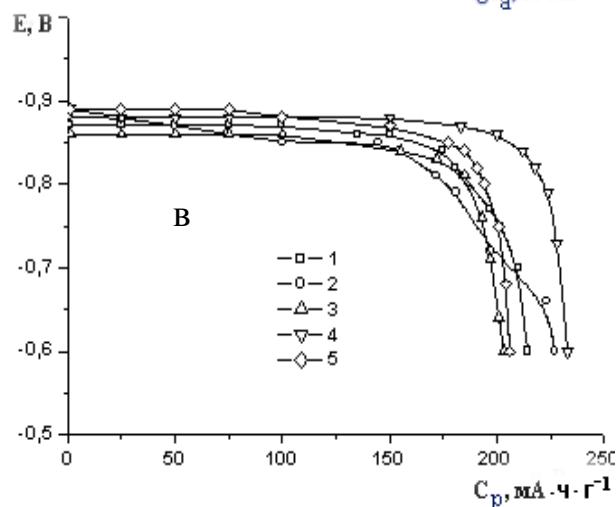
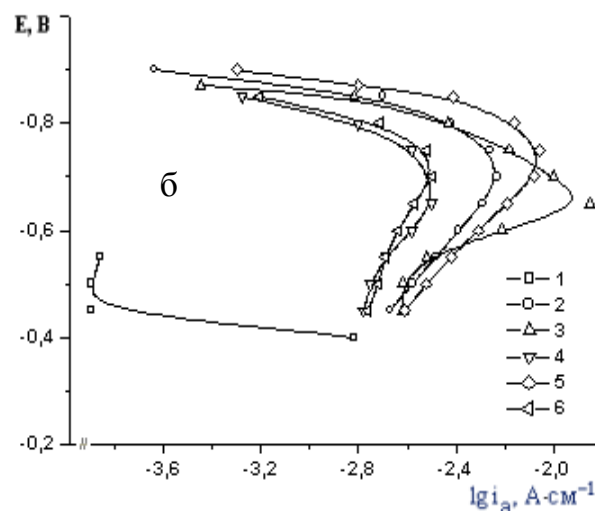
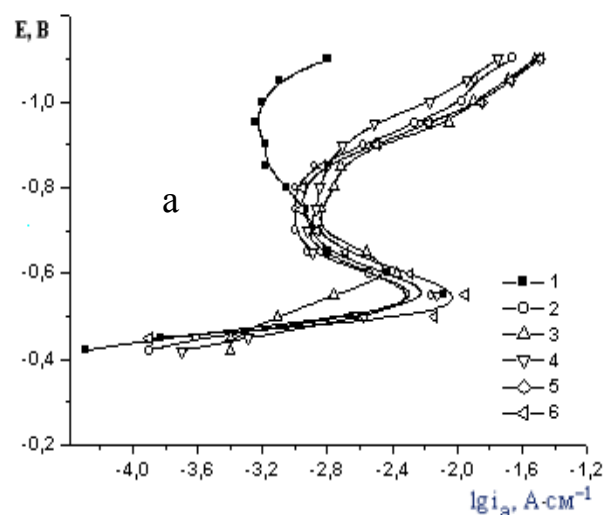


Рис. 2. Катодные (а), анодные (б) и разрядные (в) кривые, полученные на электродах из материалов: 1 — медь; 2 — исходный интерметаллид; 3–6 — интерметаллид, микроплакированный кобальт-фосфорным сплавом, никель-фосфорным сплавом, медью и серебром соответственно.

ставлены в табл. 1 и на рис. 2, в. При поляризации катодным током 100 мА/г электродов из $\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04}$ потенциал плато зарядных кривых ($E_{\text{зар}}$) лежит в интервале от -0.93 до -0.95 В и практически не изменяется при нанесении покрытий. Потенциал плато при разряде электродов током 50 мА/г в первом цикле на 0.10 — 0.12 В, а при последующих циклах на 0.06 — 0.08 В положительнее, чем потенциал плато при заряде (рис. 2, в).

Из полученных результатов следует, что вид нанесенного покрытия влияет на разрядные характеристики. Разрядная емкость материала с покрытиями из Ag и Ni-P в первых циклах меньше, чем исходного материала (табл. 1), и, наоборот, нанесение на поверхность порошка сплава покрытий из Co-P и Cu приводит к ее увеличению. Для всех исследованных электродов разрядная емкость в последующем цикле увеличивается примерно на 10—15 % по сравнению с преды-

дущим. Увеличение тока разряда электродов до 100 мА/г приводит к незначительному (5–7 %) снижению разрядной емкости в случае кобальтового покрытия и к более существенному ее уменьшению (15 %) при наличии медного покрытия, с одновременным анодным смещением потенциала плато разряда.

Для расчета коэффициентов диффузии водорода в электродах, изготовленных из сплава $\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04}$ модифицированного различными покрытиями, был использован метод хроновольтамперометрии. Характеристической величиной в этом методе является пик тока на анодной кривой, зависящий от скорости наложения поляризации [4]:

$$I_{\text{пик}} = 2.69 \cdot 10^{-5} n^{3/2} S D_{\text{H}}^{1/2} V^{1/2}, \quad (3)$$

где $I_{\text{пик}}$ — величина тока пика, А; S — площадь электрода, см^2 ; D_{H} — коэффициент диффузии водорода, $\text{см}^2/\text{с}$; V — скорость наложения потенциала, В/с.

Ток пика на анодных кривых соответствует току ионизации абсорбированного материалом водорода по реакции (2). Анодные вольтамперограммы снимали при $V=5$ — 15 мВ/с после предварительного насыщения электродов водородом при катодной поляризации током 100 мА/г в течение 0.5 ч. Зависимость величин максимального анодного тока от $\sqrt{V}$ линейна для всех исследованных электродов ИМС, что свидетель-

Т а б л и ц а 1

Влияние вида покрытия на электрохимические свойства сплава $\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04}$

Вид покрытия	Номер цикла	$C_{\text{разр}}, \text{мА}\cdot\text{ч/г}$	$-E_{\text{зар}}, \text{В}$
Материал без покрытия	1	200	0.93
	2	214	0.94
Кобальт, 11.2 % мас.	1	210	0.92
	2	227	0.91
	1	200*	0.91
Никель, 8.5 % мас.	1	183	0.92
	2	203	0.91
Медь, 10 % мас.	1	213	0.89
	2	233	0.91
	1	191*	0.92
Серебро, 2–3 % мас.	1	160	0.89
	2	185	0.91
	3	206	0.91

* Данные получены при $I_{\text{зар}} = I_{\text{разр}} = 100 \text{ мА/г}$.

ствует о диффузионном контроле протекания процессов. Коэффициенты диффузии водорода были рассчитаны из уравнения (3). Их величины равны $(2.8 - 3.0) \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ для исходного сплава и сплава с Co-P- и Cu-покрытиями, а также $4.4 \cdot 10^{-9}$ и $8.2 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ для материала с покрытиями Ni-P и Ag соответственно. Поскольку спрессованные электроды являются системой с дважды распределенными параметрами — по толщине электрода и по радиусу частиц, то скорость процесса разряда может контролироваться диффузией водорода, как в самой частице ИМС, так и в объеме электрода. Можно предположить, что слабая зависимость коэффициента диффузии водорода от вида покрытия свидетельствует в пользу лимитирования скорости процесса диффузией водорода из объема частиц.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что нанесение на $\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04}$ покрытий из Co-P и Cu несколько облегчают поглощение водорода материалом в 6 М растворе КОН, практически не влияя на кинетику его десорбции при разряде. Отсутствие в первых циклах каталитического действия никеля в реакции катодного превращения водорода, по-видимому, можно объяснить окислением Ni при нанесении, а так-

же трудностью восстановления оксида никеля по сравнению с оксидами меди и кобальта. Более высокую эффективность работы в щелочных электролитах электродов с медным покрытием, по сравнению с никелевым, отмечали и другие исследователи [5]. Наличие серебра на поверхности затрудняет процессы электролитической абсорбции и десорбции водорода, что связано, вероятно, с блокированием поверхностных активных центров частицами серебра. К тому же, его количества (2–3 % мас.) недостаточно для улучшения тепло- и электропроводящих свойств материала в целом, по сравнению с медным покрытием (10 % мас.). Корреляция результатов, полученных при снятии вольт-амперных и зарядно-разрядных кривых, позволяет рекомендовать вольтамперометрию в качестве экспрессного метода оценки способности материала к поглощению водорода.

Взаимодействие исходных порошков ИМС с водородом в первом цикле протекает с инкубационным периодом, который длится от 9 до 14 сут и зависит от метода получения и фракционного состава используемого порошка ИМС. Образовавшиеся гидриды разлагаются при температурах 300–400 °С и начальном давлении $P_{\text{H}_2} = 0.1 \text{ МПа}$.

Взаимодействие ИМС с водородом во втором и последующих циклах происходит без инкубационного периода с большой скоростью и при более низких, чем в первом цикле, давлениях водорода.

Гидрирование плакированного ИМС протекает без инкубационного периода и заканчивается за 3–10 ч, в зависимости от вида покрытия. Порошки с Co-P- и Cu-покрытиями проявляют максимальную водородоемкость ($C_{\text{г}}$) уже в первом цикле, с Ni-P-покрытием — во втором цикле, а с Ag — только в четвертом (табл. 2). Зако-

Т а б л и ц а 2

Влияние покрытий на количество поглощенного водорода в газовой среде ($C_{\text{г}}$), в электролите ($C_{\text{э}}$) и на разрядную емкость ($C_{\text{раз}}$) сплава

Материал	C_{Γ}	C_3^*	$C_{\text{разр}},$ мА·ч/г
	% мас.		
$\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04}$	1.12	0.79	214
$\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04} + 10\% \text{ мас. Cu}$	1.34	0.88	233
$\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04} + 11.2\% \text{ мас. Co-P}$	1.39	0.84	227
$\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04} + 8.5\% \text{ мас. Ni-P}$	1.30	0.75	203
$\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04} + 2-3\% \text{ мас. Ag}$	1.70	0.78	206

* Рассчитаны из величин $C_{\text{раз}}$.

номерности протекания процессов абсорбции–десорбции водорода во втором и последующих циклах для исходного ИМС и ИМС с покрытиями аналогичны. Значения C_T для порошков с покрытиями выше, чем для исходного $\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04}$ что может быть связано с каталитическим действием покрытий на процесс диссоциации молекул водорода на поверхности металлов и теплофизическими свойствами ИМС с покрытиями.

Наблюдается корреляция результатов по влиянию вида покрытий на максимальную сорбционную емкость по водороду материалов в газовой среде и в электролите (C_3) (табл. 2). Однако порошки исходного ИМС и ИМС с покрытиями поглощают в газовой среде в 1.5—1.7 раза больше водорода, чем соответствующие спрессованные электроды при заряде в щелочном электролите. Эти различия могут быть связаны со значительно меньшей площадью контакта материала со средой и большими диффузионными затруднениями в спрессованных электродах по сравнению с порошками.

РЕЗЮМЕ. Вивчено воднесорбційні та електрохімічні характеристики інтерметалічної сполуки $\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04}$ (ИМС), на поверхню якої хімічним методом нанесено покриття з нікелю, кобальту, міді і срібла. З використанням мікрорентгеноспектрального і Оже-спектрального методів аналізу досліджено характер розподілу металів і морфологію покриття на поверхні ИМС в залежності від природи металу і його кілько-

сті. Встановлено покращення зарядно–розрядних характеристик матеріалу при нанесенні мідного і кобальтового покриття в кількості 10 % мас. Виявлено кореляцію величин воднесемності матеріалу в залежності від виду покриття в газовому середовищі і лужному електроліті.

SUMMARY. Correlation of results on influence of a kind of metal films on hydrogen storage capacity of materials in a gas and in electrolyte is observed. However powders initial IMC and IMC with coverings absorb in the gas environment in 1.4–2 times of more hydrogen, than the corresponding pressed electrodes at a charge in alkaline electrolyte. These distinctions can be connected with much smaller area of contact to medium and greater diffusion in the pressed electrodes in comparison with powders. Considering the tendency of increase in discharge capacity at cycling and that the values received in electrolyte concern to an initial surface, it is possible to assume aspiration of size $C_{\text{discharge}}$ (in weight % of hydrogen) to values C_{max} on hydrogen in the gas medium.

1. Sakai T., Ishikawa H., Oguro K. et al. // J. Electrochem. Soc. -1987. -134. -P. 558.
2. Iwakura C., Matsuoka M., Asai K., Khono T. // J. Power Sources. -1992. -38. -P. 355.
3. Данилов М.О., Вьюнова Н.В., Чупров С.С. // Тез. докл. V11 Міжнародн. конф. по водородному матеріалознавству і хімії гідридів. -Алушта, 2001. -С. 340, 341.
4. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974. -С. 131.
5. Arantes D.R., Santos M.B., Kirchheim R. // Hydrogen Energy Progress XI. Proceed. of the 11th World hydrogen energy conference, 1996. -Vol. 3. -Stuttgart, Germany. -P. 2315—2320.

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

Поступила 04.10.2005

УДК 543.383.2:543.423.1:543.632.461:665.6

А.В. Колодяжный, А.В. Ардинцева, Т.Н. Ковальчук, В.П. Антонович

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ СЕРЫ
ПРИ ЕЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ В НЕФТЕПРОДУКТАХ**

Изучено влияние органических растворителей (*n*-гексана, изооктана, бензола, толуола, ксилола и керосина) на аналитический сигнал серы при ее определении методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Максимальный отклик получен для растворов элементной серы в высококипящих растворителях (ксилоле и керосине). Установлено, что в этих растворителях природа химических форм серы (элементной, дибутилсульфида, 2-бензоилтиофена, тетраэтиламдисульфида) существенно влияет на интенсивность сигнала серы не оказывает, за исключением легколетучего CS₂. Показана возможность применения растворов элементной серы в керосине в качестве градуировочных при определении серы методом АЭС-ИСП. С привлечением независимых методов проведена оценка правильности определения общей серы в нефтях, дизтопливе, керосине, мазутах, бензине.

Общепризнана технологическая, эксплуатационная и экологическая "вредность" примесей серы в нефтях и продуктах ее переработки [1–4]. Соединения серы содержатся в нефтях в широком диапазоне концентраций — от сотых долей до 8–14 %. Показатель "общая сера" включает ряд соединений серы, входящих в состав нефтепродуктов — элементную серу (обычно не более 0.1 %), сероводород (до 0.02 %), органические сульфиды и дисульфиды, тиолы и тиофены. Как правило, в легких фракциях нефти сосредоточены меркаптаны (до 70 % от всех сернистых соединений фракции). В средних дистиллятных фракциях нефти около половины сернистых соединений составляют тиоэфиры, диалкилсульфиды (в бензинах, керосинах), производные тиофена (керосины, дизтоплива, масла).

Содержание общей серы в нефтепродуктах (НП) обычно нормируют на уровне от 0.5 % в дизельном топливе до 0.05 % в авиационном бензине. Для европейских дизельных топлив в последние годы этот показатель ужесточен до 0.0015 %. В ряде случаев нормировано содержание отдельных химических форм серы — тиолов (0.01 % для бензинов, дизельного топлива и 0.005 % в топливах для реактивных двигателей), элементной серы (0.0015 %) и сероводорода (0.0003 %) в автомобильных бензинах [1].

В аналитическом контроле качества нефтепродуктов используют методы качественного и количественного анализов. Для обнаружения до $6 \cdot 10^{-4}$ % сероводорода применяют так называемую

докторскую пробу (по реакции с плюмбитом натрия), для обнаружения H₂S и элементной серы (до $1 \cdot 10^{-5}$ %) — пробу на медную пластинку [1, 2].

Для количественного определения в НП серы и некоторых ее химических форм после их окисления или восстановления широко используют титриметрию с визуальным, потенциометрическим, кулонометрическим или амперометрическим детектированием точки эквивалентности, а также различные виды хроматографии. Для дифференцированного определения различных сернистых соединений эффективны полярографические методы и хромато-масс-спектрометрия. В последние годы для определения общей серы стали применять рентгеновскую флуоресценцию (РФА) и методы атомного спектрального анализа [5], включая атомно-эмиссионный анализ с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) [6–8]. Многие из перечисленных методов регламентированы для анализа НП в соответствующей нормативной документации [9–14].

Особенностью АЭС-ИСП метода определения серы является влияние на аналитический сигнал природы органического растворителя и химических форм серы [7, 8]. Отмечена возможность возникновения систематических погрешностей при определении общей серы в нефтепродуктах с высоким содержанием H₂S, меркаптанов [7, 8].

Цель данной работы — изучение влияния на аналитический сигнал серы в методе АЭС-ИСП природы сернистых соединений и органи-

ческих растворителей при анализе нефтепродуктов различного фракционного состава для обоснования состава стандартных образцов, необходимых для метрологического обеспечения прямого АЭС-ИСП метода анализа нефтепродуктов на содержание общей серы.

Исследования проводились на эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 2000 DV (Perkin Elmer). Источник возбуждения спектра состоит из плазменной горелки, распылителя, индуктора, перистальтического насоса и твердотельного (не содержащего лампы) радиочастотного генератора с регулируемой мощностью от 750 до 1500 Вт с автоматической стабилизацией, работающей на частоте 40 МГц. Оптическая система имеет двойной эшелле-монокроматор со скрещенной дисперсией с призмой и дифракционной решеткой 79 штр/мм. В качестве детектора используется ПЗС-приемник (приборы с зарядовой связью с двумя сегментами по 176×128 пикселей). Основные технические характеристики прибора — спектральный диапазон 160—190 нм; спектральное разрешение 0.007 нм. При работе в УФ-диапазоне (160—190 нм) использована усиленная продувка спектрального блока особо чистым азотом.

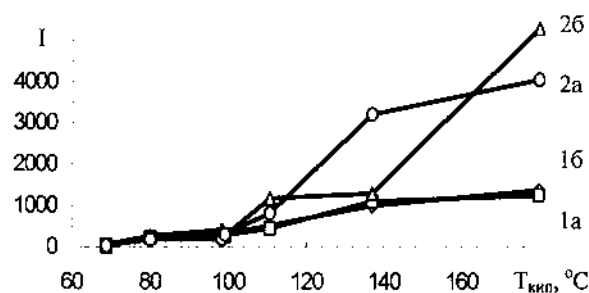
Управление процессом измерения и обработки входной информации осуществлялось от IBM-совместимого компьютера с помощью специального программного комплекса WinLab32.

Для анализа органических растворов были выбраны следующие параметры: тип распылительной камеры — циклоническая экранированная, инжектор — кварцевый с внутренним диаметром 0.8 мм, РЧ мощность — 1500 Вт, поток распылителя — 0.4 л/мин, вспомогательный поток — 0.7 л/мин, поток плазмы — 16 л/мин, расход пробы — 0.7 л/мин.

В работе использовали ряд органических растворителей, различие физических свойств которых может предположительно влиять на процесс распыления анализируемой пробы в плазму. Готовили растворы элементной серы с концентрацией 1 мг/мл в *n*-гексане ($t_{\text{кип}}=68.9^\circ\text{C}$, $P_{\text{нас.пара}}=16.0$ кПа), изооктане ($t_{\text{кип}}=99.2^\circ\text{C}$, $P_{\text{нас.пара}}=5.1$ кПа), бензоле ($t_{\text{кип}}=80.1^\circ\text{C}$, $P_{\text{нас.пара}}=9.0$ кПа), толуоле ($t_{\text{кип}}=110.6^\circ\text{C}$, $P_{\text{нас.пара}}=2.9$ кПа), ксилоле ($t_{\text{кип}}=137\text{—}142^\circ\text{C}$, $P_{\text{нас.пара}}=0.8$ кПа), керосине Merck ($t_{\text{кип}}=180\text{—}208^\circ\text{C}$). Анализ проводили по трем спектральным линиям серы 181.975, 180.669, 182.563 нм при аксиальном и радиальном обзоре плазмы. Для исследований использовали органические растворители и сернистые

соединения квалификации не ниже ч.д.а.

На рисунке представлена зависимость аналитического сигнала серы от температуры кипения органического растворителя. На основании полученных результатов можно сделать вывод о существенном влиянии природы растворителя на величину аналитического сигнала серы. Для растворителей с низкими температурами кипения и высокими значениями давления насыщенного пара (*n*-гексан, изооктан, бензол) аналитический сигнал серы сильно подавляется. Можно видеть также, что сигналы, полученные при радиальном обзоре плазмы, сильнее подвержены влиянию



Зависимость аналитического сигнала серы от температуры кипения растворителя на примере гексана, бензола, изооктана, толуола, ксилола, керосина: 1 — аксиальный обзор плазмы; 2 — радиальный обзор плазмы; а — спектральная линия 181.975 нм; б — 180.669 нм.

температуры кипения растворителя. Наблюдаемые явления можно объяснить тем, что при введении в плазму более летучих растворителей изменяется форма плазмы. Свечение плазмы становится менее стабильным, появляются длинные светящиеся языки плазмы. Наиболее высокие и стабильные значения интенсивностей сигналов получены для растворов серы в высококипящих растворителях (ксилоле и керосине). Влияние физических свойств органического растворителя на характеристики плазмы может существенно исказить достоверность результатов при анализе нефтепродуктов с большим содержанием легких фракций. Полученные результаты позволяют рекомендовать для устранения подобного влияния разбавление исходного нефтепродукта менее летучим растворителем (ксиолом или керосином) и тщательную оптимизацию параметров работы прибора.

Влияние химических форм серы на аналитический сигнал исследовали на примере пяти ее соединений, по своему химическому строению и физическим свойствам схожих с соединениями серы, присутствующими в нефти и нефтепродуктах. Легколетучие соединения серы представлены

Т а б л и ц а 1

Интенсивность аналитических сигналов различных соединений серы по отношению к аналитическому сигналу элементной серы *

Соединение	Обзор плазмы и длины волн					
	Аксиальный			Радиальный		
	181.975 нм	180.669 нм	182.563 нм	181.975 нм	180.669 нм	182.563 нм
Керосин						
Сероуглерод	2.95	2.63	9.96	4.12	7.81	14.93
Дибутилсульфид	1.05	1.04	1.13	1.14	0.81	0.94
Сера элементарная	1	1	1	1	1	1
2-Бензоил-тиофен	0.78	0.87	0.74	0.81	0.77	0.72
Ксилол						
Сероуглерод	4.01	3.30	11.4	4.59	9.92	16.2
Дибутилсульфид	0.86	0.91	0.83	0.86	0.86	0.83
Сера элементарная	1	1	1	1	1	1
2-Бензоил-тиофен	0.79	0.76	0.71	0.80	0.75	0.78
Тетраметил-тиурам-дисульфид **	0.94	0.94	0.89	0.93	0.91	0.93

* Концентрация соединений серы в растворах в пересчете на серу составляет 1 мг/мл; ** тетратиурамдисульфид плохо растворим в керосине.

сероуглеродом ($t_{\text{кип}}=46^{\circ}\text{C}$), среднелетучие — дибутилсульфидом ($t_{\text{кип}}=185.5^{\circ}\text{C}$). Для проведения эксперимента были выбраны также соединения с различным атомным окружением серы — элементная сера, 2-бензоилтиофен и тетратиурамдисульфид. Были приготовлены растворы этих соединений в керосине и ксилоле с концентрацией веществ в пересчете на серу 1 мг/мл. Анализ проводили по трем спектральным линиям серы — 181.975, 180.669, 182.563 нм при аксиальном и радиальном обзорах плазмы. В табл. 1 представлены величины интенсивности сигналов различных соединений серы по отношению к сигналу элементной серы.

Из данных таблицы можно видеть, что интенсивности аналитических сигналов для растворов дибутилсульфида, элементной серы и тетратиурамдисульфида близки. Несколько занижен аналитический сигнал в случае гетероциклического соединения серы бензоилтиофена (относительная интенсивность 0.7—0.8). На основании приведенных данных можно утверждать, что влияние изученных форм серы на интенсивность ее аналитических сигналов существенно только для летучего CS_2 . Для радиального обзора это влияние проявляется более сильно.

Наблюдаемое явление может существенно исказить правильность результатов при анали-

зе нефтепродуктов, содержащих в значительных количествах легколетучие сероводород и меркаптаны. В случае средних фракций нефти (керосинов, дизельных топлив) в качестве градуировочных растворов в прямом АЭС-ИСП методе можно использовать растворы элементной серы в керосине или ксилоле.

В табл. 2 представлены результаты определения серы в бензинах, керосинах и дизельных топливах, полученные с привлечением АЭС ИСП, РФА методов [13] и метода сжигания в лампе [10]. Результаты определения серы в нефтях, вакуумном газойле и мазуте методом АЭС ИСП и ускоренным методом [9] представлены в табл. 3. Результаты метода АЭС-ИСП получены с использованием раствора элементной серы в керосине Merck (1 мг/мл) в качестве градуировочного. Образцы нефтепродуктов разбавляли керосином Merck. Аналитическая линия серы — 181.975 нм, обзор плазмы аксиальный. Проводилась продувка особо чистым азотом спектральной части прибора. Концентрацию серы в НП рассчитывали по формуле: $S\% = C \cdot V \cdot 100 / (m \cdot 1000)$, где $S\%$ — концентрация серы в нефтепродуктах, % мас; C — концентрация серы в смеси пробы нефтепродукта с растворителем, определенная методом АЭС-ИСП, мг/л; V — объем смеси пробы нефтепродукта с растворителем, мл; m — масса

Т а б л и ц а 2

Результаты определения серы в бензинах, керосинах и дизельных топливах, полученные различными методами ($n=3$; $P=0.95$)

Нефтепродукт	S, %		
	АЭС-ИСП	РФА	Сжигание в лампе
Бензин А-95	0.012 ± 0.002	0.006 ± 0.002	0.026 ± 0.005
Бензин технологический П-2	0.080 ± 0.002	0.018 ± 0.002	0.020 ± 0.005
Керосин РТ (проба 1)	0.004 ± 0.002	0.003 ± 0.002	—
Керосин РТ (проба 2)	0.010 ± 0.002	0.012 ± 0.002	0.010 ± 0.005
Дизельное топливо (проба 1)	0.069 ± 0.001	0.071 ± 0.002	0.070 ± 0.005
Дизельное топливо (проба 2)	0.043 ± 0.001	0.045 ± 0.002	0.050 ± 0.005
Дизельное топливо EN-590	0.024 ± 0.001	0.023 ± 0.002	0.030 ± 0.005
Дизельное топливо (сырье КГО)	0.81 ± 0.005	0.790 ± 0.005	0.76 ± 0.02

Т а б л и ц а 3

Результаты определения серы в нефтях, вакуумных газойлях и мазутах, полученные различными методами ($n=3$; $P=0.95$)

Нефтепродукт	S, %	
	АЭС-ИСП	Ускоренный метод
Нефть (проба 1)	1.65 ± 0.02	1.55 ± 0.02
Нефть (проба 2)	1.37 ± 0.02	1.39 ± 0.02
Вакуумный газойль (проба 1)	1.17 ± 0.01	1.61 ± 0.02
Вакуумный газойль (проба 2)	1.27 ± 0.02	1.68 ± 0.02
Мазут (проба 1)	1.70 ± 0.02	2.20 ± 0.02
Мазут (проба 2)	1.63 ± 0.04	2.0 ± 0.02

пробы нефтепродукта, взятой для анализа, мг.

Из приведенных данных следует, что достаточно сходимые результаты определения серы с привлечением независимых методов получены

Т а б л и ц а 4

Результаты определения серы (% мас.) в дизельных топливах при различных разбавлениях ($n=3$; $P=0.95$)

Нефтепродукт	Результаты, полученные по методу [10] (ГОСТ 19121)	Разбавление *			
		1/10	1/5	1/2	Без разбавления
Дизельное топливо (проба 1)	0.071	0.063	0.069	0.067	0.038
Дизельное топливо EN-590	0.023	0.018	0.024	0.021	0.011

* Соотношение объема анализируемой пробы нефтепродукта к общему объему нефтепродукта и растворителя после разбавления.

для проб керосина, дизельного топлива и проб нефти, то есть средних дистиллятных фракций с интервалом температур кипения 150—400 °С.

Для бензинов, имеющих интервал температур кипения 35—200 °С, получены отличающиеся друг от друга результаты по каждому из трех методов. Как было показано ранее, этот факт может быть связан с тем, что на правильность определения серы существенно влияют физические свойства бензинов и свойства сернистых соединений.

Показатели содержания серы в вакуумном газойле и мазу-

те, то есть в тяжелых нефтепродуктах, кипящих в интервале температур 300—550 °С, определенные методом АЭС-ИСП, несколько занижены по сравнению с результатами ускоренного метода по ГОСТ 1437 [9]. Наблюдаемый факт может быть связан с высокой вязкостью высококипящих нефтепродуктов, а также с недостаточной растворимостью компонентов тяжелых нефтепродуктов (парафины и смолы) и входящих в их состав сернистых соединений в керосине.

Для повышения правильности результатов прямого определения серы в НП методом АЭС-ИСП можно варьировать степень разбавления исходного нефтепродукта. В табл. 4 приведены результаты определения серы методом АЭС-ИСП в дизельных топливах при различных соотношениях НП/растворитель. Из данных таблицы можно видеть, что при степенях разбавления исходного НП от 1/2 до 1/10 значительно уменьшается влияние характеристик пробы на интенсивность аналитического сигнала. При введении неразбавленной пробы дизельного топлива были получены

заниженные результаты, что объясняется различием вязкости градуировочных растворов и нефтепродукта. Так кинематическая вязкость проанализированного дизельного топлива (4.3 сСт) значительно выше вязкости ксилола (0.8 сСт) или керосина (2.2 сСт).

В результате проведенной оптимизации степени разбавления для различных проб нефтепродуктов были выбраны следующие соотношения: бензины — 1/5, керосин — без разбавления, дизельные топлива — 1/2–1/10; нефть, вакуумный газойль, мазут — 1/10–1/25.

Проведенные исследования влияния физических свойств растворителя и химических форм серы на интенсивность аналитического сигнала позволили осуществить выбор оптимального состава стандартных образцов, пригодных для градуировки в прямом АЭС ИСП методе определения серы в нефтепродуктах. Показано, что при проведении анализа средних фракций нефтепродуктов (керосинов, дизельных топлив, нефтей) для целей градуировки пригодны растворы элементной серы в высококипящих растворителях (ксилоле и керосине). Для получения достоверных результатов определения серы в бензинах, а также в высококипящих нефтепродуктах (вакуумных газойлях и мазутах) требуется дополнительная оптимизация аналитической процедуры: выбор степени разбавления пробы и параметров атомно-эмиссионного определения (характеристик плазмы, скорости подачи пробы, диаметра инжектора).

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив органічних розчинників (*n*-гексану, ізооктану, бензолу, толуолу, ксилолу та гасу) на аналітичний сигнал сірки при її визначенні методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (АЕС–ІЗП). Максимальний відгук отримано для розчинів елементної сірки у висококиплячих розчинниках (ксилолі та гасі). Встановлено, що у цих розчинниках природа хімічних форм сірки (елементної, дибутилсульфіду, 2-бензоїлтіюфену, тетрагіурамдисульфід) суттєво не впливає на інтенсивність сигналу сірки, за винятком легколеткого CS_2 . Показано можливість застосування розчинів елементної сірки у гасі в якості градуювальних при визначенні сірки методом АЕС–ІЗП. Із залученням незалежних методів проведено оцінку правильності визначення загальної сірки в нафті, дизельному паливі, гасі, мазуті, бензині.

SUMMARY. Organic solvents (*n*-hexane, *n*-heptane, isooctane, benzene, toluene, xylene and kerosene) influence on the analytical signal of sulfur at its atomic-emission spectroscopy determination with the inductive-coupled plasma (AES–ICP) has been studied. Maximum response was obtained for the elemental sulfur solutions in highly boiling solvents (xylene and kerosene). It has been established, that sulfur signal intensity in these solvents was not essentially affected by the nature of sulfur chemical forms (elemental, dibutylsulfide, 2-benzoylthiophene, tetra thiuram disulfide), with the exception of light volatile CS_2 . Possibility of application of elemental sulfur solvents in kerosene as a graduating ones at the sulfur determination by the AES–ICP has been demonstrated. The correctness of the total sulfur determination in oils, diesel oil, kerosene, masut and petrol was evaluated by independent methods.

1. Дияров И.Н., Батуева И.Ю., Садыков А.Н., Солодова Н.Л. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям. -Л.: Химия, 1990.
2. Белянин Б.В., Эрих В.Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа. -Л.: Химия, 1975.
3. Большаков Г.Ф. Сераорганические соединения нефти. -Новосибирск: Наука, 1986.
4. Батуева И.Ю., Гайле А.А., Поконова Ю.В. и др. Химия нефти. -Л.: Химия, 1984.
5. Кюрегян С.К. Атомный спектральный анализ нефтепродуктов. -М.: Химия, 1985.
6. Томпсон М., Уолли Д.Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. -М.: Недра, 1988.
7. Fabec J.L., Ruschak M.L. // Anal. Chem. -1985. -57, № 9. -P. 1853—1863.
8. Ellebracht S.R., Fairless C.M., Manahan S.E. // Ibid. -1978. -50, № 12. -P. 1649—1651.
9. ГОСТ 1437-75. Нефтепродукты темные. Ускоренный метод определения серы.
10. ГОСТ 19121-73. Нефтепродукты. Метод определения содержания серы сжиганием в лампе.
11. ГОСТ Р 52030-2003. Нефтепродукты. Потенциометрический метод определения меркаптановой серы. -М.: Изд-во стандартов, 2003.
12. ASTM D 5185-95. Standard test method for determination of additive elements, wear metals and contaminants in used lubricating oils and determination of selected elements in base oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP–AES).
13. ASTM D 4294-90. Standard test method for sulfur in petroleum products by Energy-Dispersive X-ray Fluorescence spectroscopy.
14. ГОСТ Р 50442-92. Нефть и нефтепродукты. Рентгено-флуоресцентный метод определения серы. -М.: Госстандарт России, 1993.

ОАО "Лукойл-Одесский нефтеперерабатывающий завод", Одесса
СКТБ с ОП Физико-химического института им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса
Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса

Поступила 27.10.2005

М.В. Милюкин, В.Ф. Вакуленко, В.В. Гончарук

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ
ГУМИНОВОЙ КИСЛОТЫ ОЗОНОМ И СОВМЕСТНО ОЗОНОМ И УФ-ИЗЛУЧЕНИЕМ**

Исследован состав карбонильных соединений при обработке модельных растворов гуминовой кислоты озоном, а также озоном совместно с УФ-излучением. Методом хромато-масс-спектрометрии в процессе окисления гуминовой кислоты идентифицированы 9 альдегидов и 6 кетонов. Проанализировано изменение концентрации формальдегида, ацетальдегида, пропаналя, 2-бутенала и ацетона в зависимости от дозы поглощенного озона и режима УФ-облучения.

В настоящее время одним из недостаточно изученных аспектов применения озона и комбинированных окислительных процессов, так называемых Advanced Oxidation Processes (AOP), в технологии подготовки питьевой воды остается образование и устойчивость побочных продуктов окисления. Характерными продуктами озонлиза органических примесей природных вод являются альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты [1, 2].

Определенные опасения в токсикологическом и гигиеническом плане вызывает присутствие в питьевой воде карбонильных соединений из-за органолептических (запах), мутагенных и канцерогенных свойств альдегидов и кетонов, а также образования токсичных хлорпроизводных при их взаимодействии с хлором [1].

Основную часть (60–90 %) органических примесей природных вод составляют гуминовые и фульвокислоты. При озонировании растворов гуминовых и фульвокислот идентифицированы алифатические альдегиды C_1 – C_5 , диальдегиды, ряд кетонов, альдо- и кетокислот, низкомолекулярные алифатические карбоновые кислоты C_1 – C_5 , окси- и диоксибензойные кислоты и др. [3–5]. Полагают, что альдегиды, кетоны и кетокислоты образуются при взаимодействии молекулярного озона с ароматическими составляющими гуминовых и фульвокислот (*n*-оксибензальдегид, сиреневый альдегид, протокатеховая, феруловая, сиреневая, бензойная, ванилиновая кислоты, резорцин) или их непредельными боковыми заместителями [4]. Кроме того, органические вещества, медленно реагирующие с молекулярным озоном, в природных водах могут окисляться по радикальному механизму с участием гидроксил-радикалов ($HO^\bullet$) и других продуктов разложения озона ($HO_2^\bullet$, $O_2^{\bullet-}$), инициаторами и промоторами которого являются гидроксид-ион, пероксид водорода, УФ-излучение и некоторые органические примеси природных вод (в том числе фульвокислоты и продукты их окисления — муравьиная

и глиоксалева кислоты). Влияние УФ-облучения на состав продуктов окисления гуминовых и фульвокислот озоном не изучено.

Приведенные данные свидетельствуют о необходимости всестороннего изучения продуктов взаимодействия органических примесей природных вод с окислителями, применяющимися в различных AOP, и разработки эффективных мер по снижению их уровня в питьевой воде.

Цель данной работы — исследование состава карбонильных продуктов озонлиза гуминовой кислоты и зависимости их концентрации от дозы поглощенного озона, продолжительности окисления и режима УФ-облучения при O_3 /УФ-обработке.

Исследования выполнены на лабораторной установке, оснащенной компьютерной системой регистрации технологических параметров процесса озонирования [6]. Обработку модельных растворов гуминовой кислоты озоном и O_3 /УФ проводили в реакторе барботажного типа с погружным источником УФ-излучения, размещенным в кварцевом кожухе. Скорость подачи озона составляла 1.8 ± 0.1 мг/дм³·мин. Интенсивность УФ-облучения, рассчитанная по спектральному распределению излучения ртутно-кварцевой лампы низкого давления ДРБ-8 [7], равнялась 2.72 мВт/см².

Основной раствор гуминовой кислоты (~1 г/дм³) готовили растворением навески коммерческого препарата фирмы Fluka в бидистиллированной воде с добавкой 0.1 М раствора NaOH до pH 10–11. Рабочие растворы гуминовой кислоты получали разбавлением основного раствора бидистиллированной водой. Характеристики модельных растворов гуминовой кислоты следующие: $C = 20.4$ мг/дм³; цветность — 131 град; A_{364} (5 см) — 1.09; A_{254} (1 см) — 0.58; ХПК — 21 мг О/дм³; ООУ — 7.5 мг/дм³; ПО (перманганатная окисляемость) — 14.7 мг О/дм³; pH_0 7.2.

В ходе исследований отдельную порцию раствора гуминовой кислоты ($V = 0.625$ дм³) обраба-

тивали озоном до достижения определенной дозы поглощенного озона (D_{O_3}). Продолжительность O_3 /УФ-обработки модельного раствора гуминовой кислоты соответствовала продолжительности озонирования.

Деструкцию гуминовой кислоты в процессе озонирования и O_3 /УФ-обработки контролировали по изменению спектрофотометрических характеристик раствора (его цветности (A_{364}) и оптической плотности при 254 нм (A_{254}), характеризующей ароматическую структуру гуминовой кислоты), а степень окисления — по уменьшению величины химического потребления кислорода (ХПК) и содержания ООУ [6]. Спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой области регистрировали с помощью спектрофотометра Specord UV VIS.

Карбонильные соединения в озонированных и обработанных O_3 /УФ растворах гуминовой кислоты фиксировали в виде стабильных дериватов — 2,4-динитрофенилгидразонов (2,4-ДНФГ) непосредственно после обработки и разложения остаточного озона с помощью полуторакратного избытка тиосульфата натрия. Методики дериватизации, концентрирования, идентификации и определения микропримесей карбонильных соединений в природной воде методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС) изложены в работах [8, 9]. Альдегиды в виде 2,4-ДНФГ, за исключением формальдегида, акролеина и кротонового альдегида, на хроматограммах проявляются двумя пиками за счет *син*- — *анти*-изомеризации, начиная с C_2 . Идентификация 2,4-ДНФГ карбонильных соединений C_1 – C_3 в реальных концентратах не вызывает затруднений, в то время как для 2,4-ДНФГ карбонильных соединений C_4 – C_6 она несколько осложнена возросшим числом структурных изомеров в этих группах. Во избежание ошибок при расшифровке структурных и геометрических изомеров была проведена идентификация соответствующих 2,4-ДНФГ карбонильных соединений в модельной смеси.

Для количественного определения 2,4-ДНФГ карбонильных соединений методом ГХ/МС [9] использовали градуировочные растворы смесей 2,4-ДНФГ карбонильных соединений, приготовленные разбавлением стандартной смеси фирмы Supelco N 4-7651U Carb Method 1004 DNFH Mix 2, а также смеси, приготовленной весовым способом из синтезированных индивидуальных 2,4-ДНФГ карбонильных соединений C_1 – C_5 .

Методом ГХ/МС идентифицированы следующие продукты окисления гуминовой кислоты:

формальдегид, ацетальдегид, пропионовый альдегид (пропаналь), акролеин (пропеналь), масляный альдегид (бутаналь), изомасляный альдегид (2-метилпропаналь), кротоновый альдегид (2-бутеналь), валериановый альдегид (пентаналь), изовалериановый альдегид (3-метилбутаналь), ацетон, 2-бутанон, 3-метил-2-бутанон, 3-пентанон, 2-пентанон и 2-гексанон.

В процессе озонирования и O_3 /УФ-обработки растворов гуминовой кислоты этим методом изучено изменение концентрации формальдегида, ацетальдегида, пропионового, кротонового альдегидов и ацетона.

Совместное применение O_3 и УФ-излучения заметно увеличивает скорость деструкции ароматической структуры гуминовой кислоты (по A_{254}) и повышает степень деструкции по обобщенным показателям по сравнению с озонированием, но мало влияет на процесс обесцвечивания модельного раствора (рис. 1, 2). Максимальная степень деструкции озоном гуминовой кислоты в модельном растворе составляет 62 и 43 % соответственно по ХПК и ООУ (рис. 2). УФ-облучение озонируемого раствора гуминовой кислоты повышает степень ее разложения по указанным показателям на 24 и 17 %.

Образование карбонильных соединений при озонировании раствора гуминовой кислоты контролировали в диапазоне D_{O_3} 2.1—22.0 мг/дм³. Диапазон удельных доз озона в данном исследовании (~0.3—3.0 мг O_3 в расчете на один мг ООУ исходного раствора) соответствует диапазону, принятому в зарубежной практике водоподготовки и лабораторных исследованиях (0.2—3.0 мг O_3 /мг ООУ) [5, 10, 11].

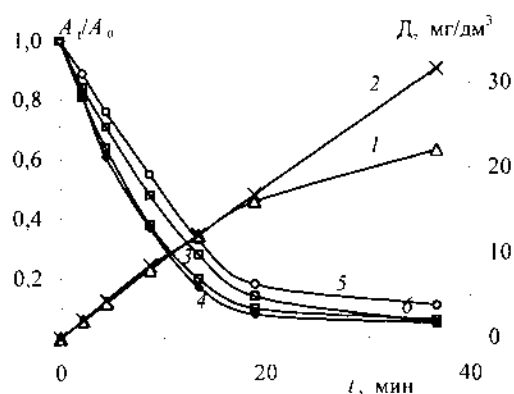


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения озона (1, 2), изменения оптической плотности (A) при 364 (3, 4) и 254 нм (5, 6) раствора гуминовой кислоты при озонировании (1, 3, 5) и O_3 /УФ-обработке (2, 4, 6).

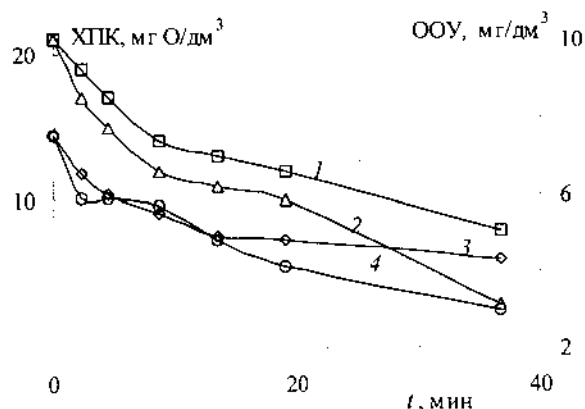


Рис. 2. Изменение значения ХПК (1, 2) и содержания ООУ (3, 4) в растворе гуминовой кислоты при озонировании (1, 3) и O_3 /УФ-обработке (2, 4).

В озонированных растворах гуминовой кислоты при дозах поглощенного озона 2.1—12.1 мг/дм³ (0.3—1.6 мг O_3 /мг ООУ) альдегиды не обнаружены (рис. 3, 4). Анализ кинетики изменения спектрофотометрических характеристик модельного раствора гуминовой кислоты (рис. 1) и концентрации альдегидов (рис. 3, 4) показывает, что появление альдегидов соответствует окончанию процесса его обесцвечивания, достигаемому при $D_{O_3} \geq 2$ мг O_3 /мг ООУ. При более высоких D_{O_3} (~2–3 мг O_3 /мг ООУ) основными карбонильными продуктами окисления гуминовой кислоты являются формальдегид, ацетальдегид и ацетон, концентрации которых соответственно составляют 40—49, 34—90 и 10—12 мкг/дм³ (рис. 3, 4). Концентрации кротонового и пропионового альдегидов не превышают 2 мкг/дм³. Концентрации всех перечисленных соединений при озонировании гуминовой кислоты меньше значений их предельно-допустимых концентраций (ПДК) для питьевой воды [12].

В процессе O_3 /УФ-обработки раствора гуминовой кислоты существенные концентрации основных карбонильных соединений образуются уже в начальный период. Концентрации ацетальдегида, формальдегида, кротонового альдегида, пропионового альдегида и ацетона достигают максимальных значений, соответственно, 195.9 мкг/дм³ (~1 ПДК), 137.3 мкг/дм³ (~2.7 ПДК), 2.3, 1.9 и 12.1 мкг/дм³ (<0.01 ПДК), при дозах озона, значительно меньших, чем требуются для обесцвечивания раствора гуминовой кислоты (~0.6–1.1 мг O_3 /мг ООУ). В ходе дальнейшей O_3 /УФ-обработки раствора гуминовой кислоты (после его обесцвечивания) заметно увеличивается лишь концентрация формальдегида (~1.3–1.9 ПДК) (рис. 3). Концентрация ацетона в растворе гуминовой ки-

слоты при O_3 /УФ-обработке дозами >2 мг O_3 /мг ООУ снижается в 2–3 раза по сравнению с озонированием.

Изменение суммарной концентрации альдегидов и кетонов от D_{O_3} (рис. 5) иллюстрирует различия в образовании побочных продуктов окисления при озонировании и O_3 /УФ-обработке раствора гуминовой кислоты.

Полученные данные указывают на нецелесообразность использования O_3 /УФ-обработки на стадии обесцвечивания высокоцветных природных вод, приводящей к повышению концентрации альдегидов по сравнению с озонированием.

Согласно [13], двухстадийный процесс окисления (озонирование на первой и O_3 /УФ-обработка — на второй стадии) повышает степень очистки природных вод от антропогенных микропримесей (пестицидов, СПАВ). Обработка раствора гуминовой кислоты последовательно озоном и

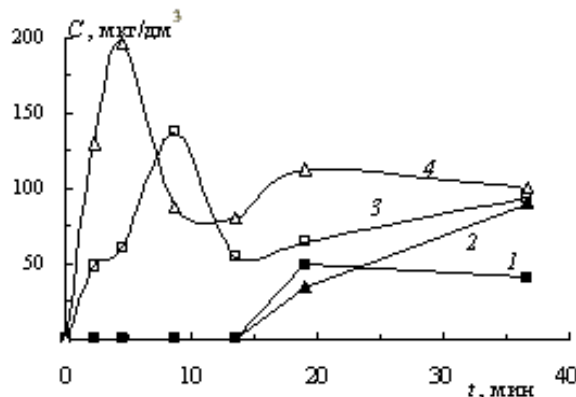


Рис. 3. Изменение концентрации формальдегида (1, 3) и ацетальдегида (2, 4) при озонировании (1, 2) и O_3 /УФ-обработке (3, 4) раствора гуминовой кислоты.

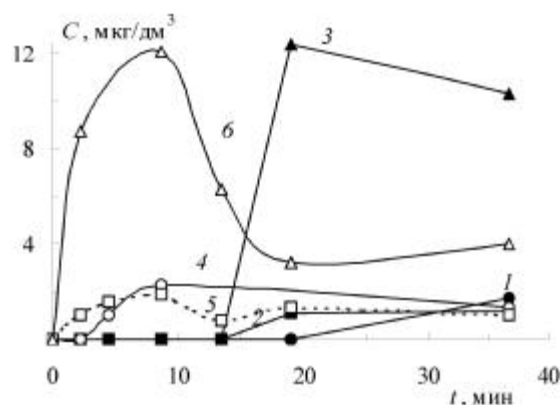


Рис. 4. Изменение концентрации кротонового (1, 4), пропионового (2, 5) альдегидов и ацетона (3, 6) при озонировании (1–3) и O_3 /УФ-обработке (4–6) раствора гуминовой кислоты.

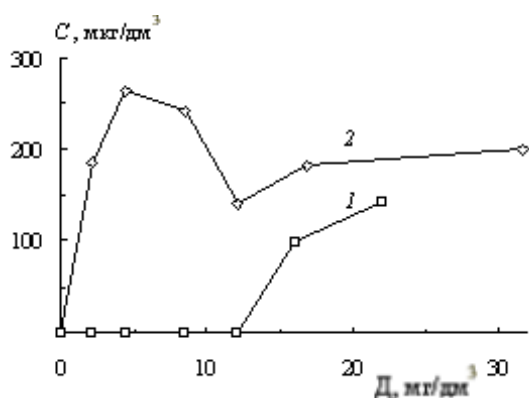


Рис. 5. Изменение суммарной концентрации карбонильных соединений от дозы поглощенного озона в процессе озонирования (1) и O_3 /УФ-обработки (2) раствора гуминовой кислоты.

O_3 /УФ, при которой УФ-облучение применяется лишь после его обесцвечивания озоном ($t > 13.5$ мин), позволяет избежать образования формальдегида в концентрациях, превышающих ПДК, снизить концентрацию ацетальдегида, пропионового альдегида и суммарную концентрацию карбонильных соединений (на 32 %) по сравнению с непрерывным режимом УФ-облучения (табл. 1).

В табл. 1 показано также изменение концентрации карбонильных соединений при периодическом режиме УФ-облучения озонируемого раствора гуминовой кислоты, то есть чередовании нескольких стадий озонирования и O_3 /УФ-обработки, позволяющем сократить суммарную продолжительность УФ-облучения раствора гуминовой кислоты ($t_{УФ} = 11$ мин) до ~ 0.3 от общей (~ 3.4 мг O_3 /мг ООУ). Указанный режим также способствует снижению концентрации формальдегида по сравнению с озонированием и одностадийной

O_3 /УФ-обработкой (до уровня ниже ПДК) и концентрации ацетона — по сравнению с озонированием (в 2–2.5 раза). Суммарная концентрация карбонильных соединений в обработанном таким способом растворе гуминовой кислоты лишь немного превышает таковую в озонированном, но заметно (на 21 %) снижается по сравнению с непрерывным режимом УФ-облучения (табл. 1). Степень минерализации ООУ исследуемого раствора гуминовой кислоты при двухстадийной обработке или периодическом режиме УФ-облучения по сравнению с непрерывной O_3 /УФ-обработкой снижается незначительно.

При сравнении результатов озонирования воды различных источников или выделенных из них гуминовых и фульвокислот концентрации образующихся продуктов окисления приводят в расчете на один мг ООУ или один мг поглощенного озона. Согласно [10] среднестатистический выход четырех основных альдегидов суммарно при озонировании природных вод равнялся ~ 12 мкг, включая ~ 5 мкг формальдегида, максимальный — соответственно 30 и 13 мкг в расчете на один мг ООУ. Озонирование модельных растворов фульвокислот, содержащих 20 мг/дм³ ООУ, дозами 1–3 мг O_3 /мг ООУ продуцировало более высокие концентрации альдегидов C_1 – C_3 : ~ 1.5 – 2.0 мкмоль (то есть ~ 45 – 80 мкг) на один мг ООУ [5].

Выходы формальдегида и суммарный выход всех карбонильных соединений в расчете на один мг ООУ при озонировании и двухстадийной обработке исследуемого раствора гуминовой кислоты находятся в приведенном диапазоне значений, характерном для питьевых вод, в то время как при непрерывной O_3 /УФ-обработке превышает указанный диапазон (табл. 2).

Наблюдается удовлетворительное соответст-

Т а б л и ц а 1

Влияние режимов УФ-облучения на степень деструкции гуминовой кислоты и концентрацию карбонильных соединений

Режим обработки	t	$t_{УФ}$	$D_{O_3, 3}$ мг/дм ³	ΔXPK	ΔOOU	Концентрация, мкг/дм ³				
	мин			%		формальдегида	ацетальдегида	пропаналя	ацетона	суммарная
O_3	19.0	0.0	16.0	38.1	36.0	49.3	34.5	1.1	12.4	99.0
O_3 /УФ	19.0	19.0	16.9	61.9	45.3	64.2	112.7	1.3	3.2	181.4
$O_3 + O_3$ /УФ	19.0	5.5	17.2	52.4	41.3	35.0	81.9	0.9	5.0	123.8
O_3	36.75	0.0	22.0	61.9	42.7	40.7	90.2	1.2	10.3	142.4
O_3 /УФ	36.75	36.75	31.7	85.7	60.0	93.7	100.0	1.0	4.0	200.0
$O_3 + O_3$ /УФ	36.75	11.0	25.2	76.2	57.3	30.3	122.5	0.6	3.9	157.3

Т а б л и ц а 2

Влияние режимов окисления раствора гуминовой кислоты на относительный выход основных карбонильных соединений

Режим обработки	D_{O_3}/OOY_0 , мг/мг	C/OOY_0 , мкг/мг			C/D_{O_3} , мкг/мг O_3		
		формальдегида	ацетальдегида	суммарная	формальдегида	ацетальдегида	суммарная
O_3	2.1	6.6	4.6	13.0	3.1	2.2	6.1
$O_3/УФ$	0.3	6.4	17.2	24.9	22.8	61.5	89.0
	0.6	8.1	26.1	35.0	13.8	44.5	59.6
	1.1	18.3	11.8	31.9	16.2	10.4	28.2
	2.3	8.6	15.0	24.2	3.8	6.7	10.7
$O_3 + O_3/УФ$	2.3	4.7	10.9	16.4	2.0	4.8	7.1

вие с опубликованными данными для концентрации формальдегида и суммарной концентрации основных карбонильных продуктов окисления гуминовой кислоты, отнесенных к 1 мг/дм^3 поглощенного озона (табл. 2). Значения этих параметров, за редким исключением, не превышают диапазонов, приведенных для природных вод (соответственно 1.2–18.0 и 6.0–42.0 мкг/мг O_3 [10]). Однако заслуживает внимания тот факт, что экстремально высокие удельные выходы ацетальдегида и суммы карбонильных соединений наблюдаются при наименьших D_{O_3} (2.1 и 4.4 мг/дм³) в процессе $O_3/УФ$ -обработки. Значение этих параметров в указанном диапазоне доз, по меньшей мере, в 2–3 раза выше, чем для более высоких D_{O_3} при $O_3/УФ$ -обработке, и на порядок выше по сравнению с озонированием или двухстадийной обработкой.

По-видимому, источниками карбонильных соединений являются различные структурные фрагменты гуминовой кислоты. Интенсивное образование альдегидов при низких D_{O_3} связано с деструкцией легкоокисляемых групп в структуре гуминовой кислоты. При более высоких D_{O_3} образование альдегидов вызвано глубокой деструкцией гуминовых и фульвокислот. Озон, как известно, легче всего взаимодействует с непредельными и ароматическими органическими соединениями. Присутствие полизамещенных ароматических ядер, в том числе, полиоксипроизводных, $C=C$ -связей в алифатических концевых группах и мостиках между ароматическими ядрами в структуре исследуемой гуминовой кислоты [14] облегчает ее взаимодействие с молекулярным озоном. Соотношение ПО/ХПК модельных растворов гуминовой кислоты составляет 0.7, что выше типичных значений указанного параметра для природных вод, равных 0.5–0.6. При озонировании аро-

матических соединений карбонильные соединения C_1 – C_3 образуются в конце сложной цепочки превращений, состоящей из последовательного расщепления ароматических ядер и $C=C$ -связей первичных продуктов (производных муконовой, малеиновой, фумаровой кислот). При $O_3/УФ$ -обработке окислителем являются высокоактивные гидроксил-радикалы, реакции которых характеризуются высокими скоростями и неселективностью. Одновременное взаимодействие ОН-радикалов с различными фрагментами структуры гуминовой кислоты (ароматическими ядрами, алкильными заместителями, $C=C$ -связями, сложноэфирными и амидо-аминными группировками, углеводными остатками) в сочетании с высокой скоростью реакций обуславливает высокий выход карбонильных соединений (в расчете на 1 мг/дм^3 поглощенного O_3) при малых D_{O_3} .

Таким образом, методом ГХ/МС в процессе окисления гуминовой кислоты озоном, а также совместно озоном и УФ-излучением идентифицировано 9 альдегидов и 6 кетонов.

Основными карбонильными соединениями при озонировании и $O_3/УФ$ -обработке растворов гуминовой кислоты являются формальдегид, ацетальдегид, ацетон. Их концентрации зависят от дозы поглощенного O_3 и режима УФ-облучения. $O_3/УФ$ -обработка с непрерывным режимом УФ-облучения растворов гуминовой кислоты сопровождается образованием более высоких концентраций альдегидов и кетонов при значительно меньших дозах озона, чем их озонирование. Экстремально высокий суммарный выход карбонильных соединений, в расчете на 1 мг/дм^3 поглощенного O_3 , отмечается при D_{O_3} 2–4 мг/дм³. В первую очередь необходимо тщательно контролировать концентрацию формальдегида, поскольку ее зна-

чення в несколько раз превышают ПДК.

Существенно снизить суммарную концентрацию карбонильных соединений и формальдегида, в частности, по сравнению с O_3 /УФ-обработкой позволяет двухстадийный процесс окисления (последовательно озоном и O_3 /УФ) или периодический режим УФ-облучения озонируемого раствора гуминовой кислоты.

РЕЗЮМЕ. Досліджено склад карбонільних сполук при обробці модельних розчинів гуминової кислоти озоном, а також озоном спільно з УФ-випромінюванням. Методом хромато-мас-спектрометрії в процесі окиснення гуминової кислоти ідентифіковано 9 альдегідів і 6 кетонів. Проаналізовано зміну концентрації формальдегіду, ацетальдегіду, пропаналю, 2-бутеналю та ацетону в залежності від дози поглиненого озону і режиму УФ-опромінювання.

SUMMARY. Composition of carbonyl compounds have been studied in the course of treatment of model solution of humic acid with ozone and O_3 /UV. Nine aldehydes and six ketones have been identified as humic acid oxidation products by chromato-mass-spectrometry. Concentration changes of the main compounds (formaldehyde, acetaldehyde, propanal, 2-butenal, acetone) have been studied depending on dose of ozone absorbed and UV irradiation mode.

1. Миллюкин М.В., Гончарук В.В., Вакуленко В.Ф. // Химия и технол. воды. -1999. -**21**, № 3. -С. 245—258.

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

2. Richardson S.D., Thruston A.D., Caughran T.V. // Environ. Sci. and Technol. -1999. -**33**, № 19. -P. 3368—3377.
3. Legube B., Croue J.P., De Laat J., Dore M. // Ozone: Sci. and Eng. -1989. -**11**, № 1. -P. 69—91.
4. Matsudo H., Yamamori H., Sato T. et al. // Water Sci. and Technol. -1992. -**25**, № 11. -P. 363—370.
5. Andrews S.A., Huck P.M., Coutts R.T. // Vom Wasser. -1993. -**81**. -S. 151—165.
6. Гончарук В.В., Вакуленко В.Ф., Сова А.Н. и др. // Химия и технол. воды. -2003. -**25**, № 5. -С. 407—427.
7. Гончарук В.В., Чорноморец М.П., Потапенко Н.Г. и др. // Там же. -2002. -**24**, № 4. -С. 316—327.
8. Миллюкин М.В., Гогоман И.В. // Там же. -1998. -**20**, № 6. -С. 569—584.
9. Миллюкин М.В., Гогоман И.В. // Там же. -1999. -**21**, № 1. -С. 23—29.
10. Weinberg H.S., Glaze W.H., Krasner S.W., Sclimenti M.J. // J. Amer. Water Works Assoc. -1993. -**85**, № 5. -P. 72—5.
11. Miltner R.Y., Shukairy H.T., Summers R.S. // Ibid. -1992. -**84**, № 11. -P. 53—62.
12. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. -М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002.
13. Гончарук В.В., Вакуленко В.Ф., Сова А.Н., Олейник Л.М. // Химия и технол. воды. -2004. -**26**, № 1. -С. 34—49.
14. Ebenga J.-P., Imbenotte M., Pommery J. et al. // Water Res. -1986. -**20**, № 11. -P. 1383—1392.

Поступила 29.07.2005

УДК 547.856.1

О.В. Хиля, Т.А. Воловненко, О.В. Туров, Ю.М. Воловенко

АЛКІЛЮВАННЯ 2-(4-ОКСО-3,4-ДИГІДРО-2-ХІАЗОЛІНІЛ)АЦЕТОНІТРИЛІВ

Встановлено, що алкілювання 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіазолініл)ацетонітрилів приводить до послідовного утворення 2-(3-метил-4-оксо-3,4-дигідрохіазолініл)ацетонітрилів, 2-метил-2-(3-метил-4-оксо-3,4-дигідро-2-хіазолініл)пропаннітрилів, 2-бензил-2-[4-(бензилокси)-2-хіазолініл]-3-фенілпропаннітрилів.

Хіазолін-4-они мають три нуклеофільних центри і відомо, що їх алкілювання в більшості випадків відбувається по атому нітрогену в третьому положенні [1—5], спостерігаються також випадки атаки по атому нітрогену в першому положенні [6—8] або утворення суміші продуктів алкілювання по першому та третьому положенню хіазолінону [9—11]. Крім того, зафіксовано утворення продукту О-алкілювання [12].

Враховуючи неоднозначність проходження алкілювання різних похідних хіазолін-4-онів та невелику кількість робіт з цього питання, ми вирішили дослідити алкілювання поліфункціональної сполуки — 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіазолініл)-ацетонітрилу.

Зважаючи на наявність чотирьох нуклеофільних центрів у 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіазолініл)-ацетонітрилах I, можна передбачати, що алкілювання може проходити по оксигену карбонільної групи, атомам нітрогену в першому та третьому положеннях хіазолінового циклу, а також по метиленовій групі ацетонітрильного фрагменту.

Зручною моделлю для багатьох структурних досліджень є 2-(3-метил-4-оксо-3,4-дигідро-хіазолініл)ацетонітрили. Скориставшись методикою, наведеною в патенті [2] (алкілювання алкілтозилатами в розчині метилцелозолу в присутності поташу), для синтезу зазначеної вище сполуки ми, на відміну від даних роботи [2], одержали суміш продуктів алкілювання, яку не вдалося розділити. Ця суміш є важкорозчинною (навіть у трифтороцтовій кислоті майже одразу після розчинення починається кристалізація). У спектрах ЯМР ^1H (в $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$) в області 7.8—8.4 м.ч. спостерігаються сигнали ароматичних протонів, при 4.1, 4.5 м.ч. — сигнали двох метиленових груп, при 2.6, 2.7 м.ч. — сигнали двох метильних груп. На підставі цих даних можна вважати, що

утворюється суміш продуктів 1-N- та 3-N-метилювання в співвідношенні 1:1. Аналогічний результат ми одержали при нагріванні ацетонітрилів I з алкілгалогенідами в розчині ДМФА в присутності поташу (схема 1).

Продукт метилювання по атому 3-N, а саме 2-(3-метил-4-оксо-3,4-дигідро-хіазолініл)ацетонітрил II а, вдалося одержати в м'яких умовах дією невеликого надлишку метилйодиду на 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіазолініл)ацетонітрил I а в присутності поташу в ДМФА при 22 °С впродовж 2—3 діб.

У спектрах ЯМР ^1H сполуки II а в області 7.5—8.1 м.ч. спостерігаються сигнали ароматичних протонів, при 4.6 м.ч. — синглет метиленової групи, при 3.5 м.ч. — сигнал метильної групи.

В ІЧ-спектрах сполуки II а присутні валентні коливання карбонільної групи при 1665 cm^{-1} , слабка смуга валентних коливань $\text{C}\equiv\text{N}$ -групи при 2240 cm^{-1} та відсутня смуга поглинання NH-групи. Вибір між продуктом алкілювання по атомах 1-N або 3-N зроблено на основі даних NOESY-експерименту. У випадку ізомеру 1-NMe має проявлятися взаємодія між 8-H протоном хіазолінового циклу та протонами метильної групи (1-NMe), але в даному випадку такої взаємодії не спостерігалось. Отже, алкілювання відбулось по третьому положенню хіазолінового циклу (схема 1).

2-(3-Метил-4-оксо-3,4-дигідро-хіазолініл)ацетонітрили II а,б можна одержати алкілюванням 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіазолініл)ацетонітрилів I а,б диметилсульфатом у водному розчині луку при кімнатній температурі.

Синтез 2-(3-метил-4-оксо-3,4-дигідро-хіазолініл)ацетонітрилу II а був також здійснений при сплавленні ацетонітрилу I а з метилтозилатом при 140 °С. Ще один варіант синтезу 2-(3-метил-4-оксо-3,4-дигідро-хіазолініл)ацетонітрилів II а,б бу-

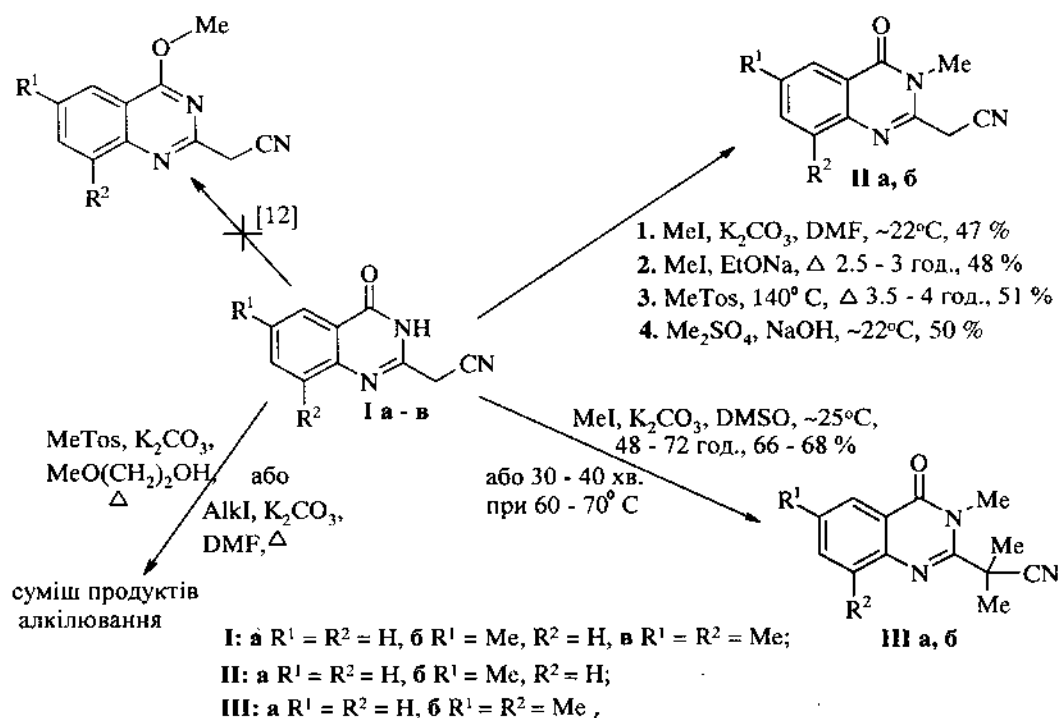


Схема 1.

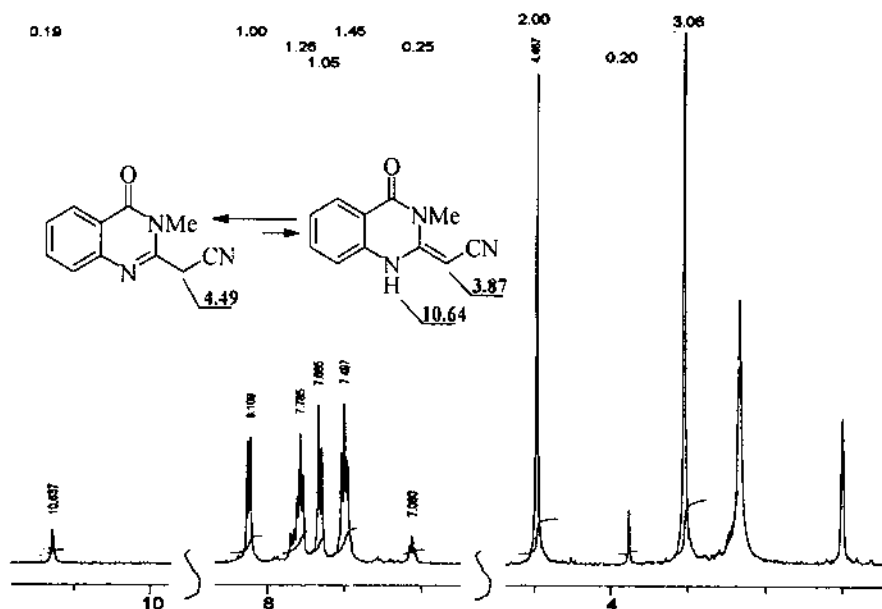
ло реалізовано при нагріванні ацетонітрилів I а,б в спирті з еквімольною кількістю етилату натрію та метилйодиду. Відомо [13], що утворення подібних N-алкілпохідних з натрієвих солей лактамів відбувається через циклічний перехідний стан.

Всі фізико-хімічні характеристики сполук II а,б, одержаних різними шляхами, співпадають, але температура плавлення сполуки II б (177—179 °С (з ДМФА)) відрізняється від літературної (229—230 °С [2]).

Слід зауважити, що для сполук II а,б (як і для нітрилів I) спостерігається 15—20 % NH-таутомерної форми II а,б. Про це свідчить наявність в спектрах ЯМР ¹H додатково сигналу Н-групи при 10.5—10.6 м.ч. та набору сигналів ароматичних протонів, які зміщені на 0.1—0.4 м.ч. в сильне поле, відносно відповідних основних сигналів (рисунок).

Недоліком всіх методів синтезу 2-(3-метил-4-оксо-3,4-дигідро-хіназолініл)ацетонітрилів II а,б з 2-(4-оксо-3,4-

дигідро-2-хіназолініл)ацетонітрилів I є введення більш ніж одного алкільного залишку при використанні надлишку алкілюючого агента. В принципі, навіть при використанні еквімольної кількості алкілюючого агента спостерігається утворення невеликої кількості продуктів поліалкілю-



Спектр ЯМР ¹H сполуки II а.

вання. Так, в спектрі ЯМР ^1H продуктів, виділених з маточника реакційної суміші, поряд з вихідним нітрилом I спостерігається наявність моно-, ди- та триалкілпохідних. Це є наслідком існування чотирьох нуклеофільних центрів, регіоселективність алкілювання яких важко контролювати. Таким чином, виходи 3-N-алкільованих продуктів не перевищують 53 %.

Використання чотирикратного надлишку метилйодиду при алкілюванні в ДМСО у присутності поташу приводить до введення трьох алкільних залишків у молекулу 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)ацетонітрилів I: реакція відбувається за атомом 3-N і двічі метилюється метиленова група з утворенням 2-метил-2-(3-метил-4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)пропаннітрилу III а (схема 1).

У спектрах ЯМР ^1H сполук III а, б в області 7.5—7.8 м.ч. спостерігаються сигнали ароматичних протонів, відсутні сигнали протонів метиленової групи та NH-групи, але замість них з'являються сигнали $\text{C}(\text{Me})_2$ -групи (при 1.9 м.ч.) та NMe-групи (при 3.7 м.ч.).

В ІЧ-спектрі відсутні валентні коливання Н-групи, виявляється слабка смуга поглинання $\text{C}\equiv\text{N}$ -групи при 2220 см^{-1} та $\text{C}=\text{O}$ -групи — при 1675 см^{-1} .

Спроба одержання продукту алкілювання по атому кисню карбонільної групи хіназолінонового циклу за методикою [12] (нагрівання нітрилу I в ацетоні з чотирикратним надлишком диметилсульфату в присутності поташу) привела до утворення суміші продуктів алкілювання, жоден з яких не містив OMe-групи, що однозначно підтверджується даними ІЧ-спектрів.

Бензилювання 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)ацетонітрилів I у м'яких умовах (дія бензилхлоридів на ацетонітрили I в розчині ДМСО в присутності поташу при 25°C впродовж 2—3 діб) також приводить до введення трьох бензильних залишків у молекулу сполуки I, з утворенням сполук IV. Два бензильні залишки алкілюють метиленову групу, третій — атом кисню карбонільної групи хіназолінонового циклу (схема 2). Для з'ясування питання щодо пріоритетного напрямку бензилювання було виміряно спектр ЯМР ^1H реакційної суміші (до завершення реакції), який показав наявність продуктів з одним, двома та трьома бензильними залишками поряд з вихідним нітрилом I. Отже, і в даному випадку спостерігається низька регіоселективність, як і в розглянутих вище прикладах алкілювання.

Спрямування атаки третього алкільного зали-

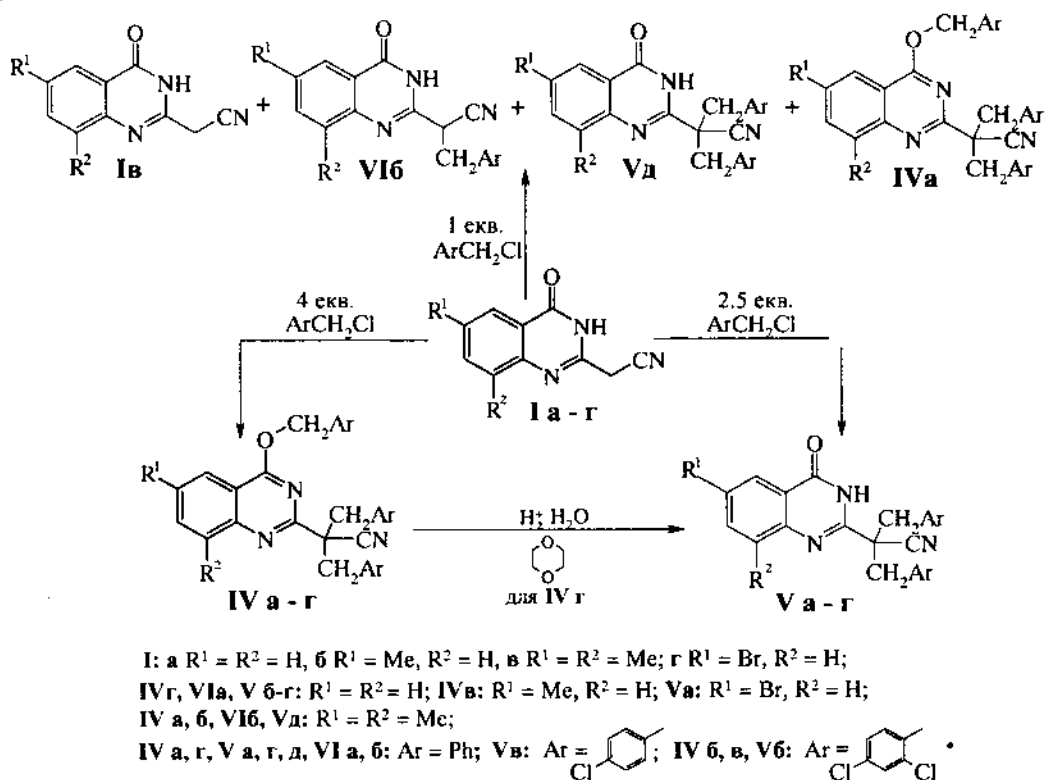


Схема 2.

шку по 3-N або C=O центру, при дії алкілгалогенідів на 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)ацетонітрили I, очевидно, обумовлено будовою радикалу алкілгалогеніду.

Використання 2.5-кратного надлишку бензилгалогеніду в реакції з 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)ацетонітрилами I дозволило виділити продукти діалкілювання по метиленовій групі — 2-бензил-2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)-3-фенілпропаннітрили V а–в з виходом 35—52 %. Сполуки V можна також одержати в результаті кислого гідролізу продуктів IV у водно-діоксановому розчині. Продукт моноалкілювання по метиленовій групі — 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)-3-фенілпропаннітрил VI а вдалося виділити (з виходом 40 %) при застосуванні в реакції 20 %-го надлишку (по відношенню до нітрилу Ia) бензилхлориду.

Характеристики та спектральні дані сполук IV а–г, V а–г, VI а наведені в таблиці.

Таким чином, алкілювання 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)ацетонітрилів I відбувається не регіоселективно. Дія алкілюючих агентів на 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)ацетонітрили I приводить до послідовного утворення 2-(3-метил-4-оксо-3,4-дигідрохіназолініл)ацетонітрилів II, 2-метил-2-(3-метил-4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)-пропаннітрилів III, 2-бензил-2-[4-(бензилокси)-2-хіназолініл]-3-фенілпропаннітрилів IV.

Контроль за ходом реакцій і чистотою синтезованих сполук проводився методом тонкошарової хроматографії (ТШХ) на пластинках Silufol UV-254 у системі хлороформ—метанол (9:1). Спектри ЯМР ^1H виміряні на спектрометрі Varian Mercury 400 з робочою частотою 400 МГц в ДМСО- d_6 , внутрішній стандарт ТМС. ІЧ-спектри — на приладі SP 3-300 Pye Unicam; температури плавлення — на малогабаритному нагрівальному столі типу Боеціус зі спостережним пристроєм РНМК 05 фірми VEB Analytik. Вихідні сполуки I синтезували за методикою [14].

2-(3-метил-4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)ацетонітрили II а, б.

Метод 1. До 0.7 г (0.4 ммоль) 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)ацетонітрилу I а в 10 мл диметилформаміду (ДМФА) додавали 1.6 г (11.6 ммоль) поташу та 0.36 мл (5.8 ммоль) метилйодиду. Реакційну суміш залишали на 3 доби при 22 °С, контролюючи закінчення реакції хроматографічно. Суміш нейтралізували оцтовою кислотою, додавали 10 мл води, осад, що утворився, відфільтровували, промивали водою, спиртом, сушили. Кристалізували з ДМФА. Вихід — 47 %.

Метод 2. До суспензії 4.3 ммоль 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)ацетонітрилу I в 15 мл етанолу додавали 4.3 ммоль етилату натрію та 4.3 ммоль метилйодиду, суміш нагрівали впродовж 3—4 год. Реакційну суміш охолоджували, осад сполуки II відфільтровували, промивали спиртом, сушили. Кристалізували з ДМФА. Вихід — 48 %.

Метод 3. Суміш 0.8 г (4.3 ммоль) 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)ацетонітрилу I а та 0.81 г (4.6 ммоль) метилтозилату розтирали та сплавляли при 140 °С на масляній бані впродовж 5—5.5 год. Реакційну суміш охолоджували, тверду масу розтирали в етанолі або ацетоні до утворення кристалів. Осад сполуки II а відфільтровували, промивали спиртом, сушили. Кристалізували з ДМФА. Вихід — 51 %.

Метод 4. До розчину 0.6 г (3 ммоль) 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)ацетонітрилу I а у 0.35 н. водному розчині лугу при кімнатній температурі та інтенсивному перемішуванні повільно додавали по краплинам 0.71 мл (7.5 ммоль) диметилсульфату. В процесі реакції підтримували лужне середовище реакційної суміші. Після додавання всієї кількості диметилсульфату реакційну суміш перемішували ще впродовж 1.5—2 год, потім відфільтровували світло-жовтий осад сполуки II а, промивали водою, сушили. Аналогічно одержували ацетонітрил II б. Кристалізували сполуки з ДМФА. Вихід — 50 %.

Сполука II а. $T_{\text{пл}}$ 240—242 °С (з ДМФА). ІЧ-спектр (таблетки з KBr), ν , см^{-1} : 2240 сл. ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1660 ($\text{C}=\text{O}$); ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.ч., 3J = 6.3 Гц: 8.13 (1H, уш. д, 5-H), 7.85 (1H, уш. т, 7-H), 7.69 (1H, уш. д, 8-H), 7.56 (1H, уш. т, 6-H), 4.58 (2H, с, CH_2C), 3.48 (3H, с, CH_3).

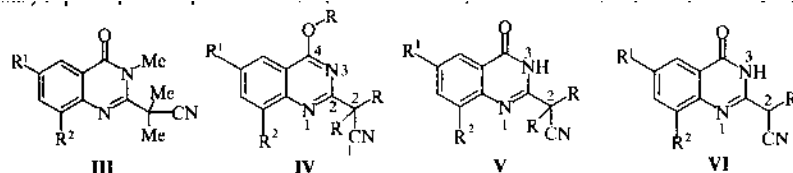
Знайдено, %: N 21.44. $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$. Розраховано, %: N 21.09.

Сполука II б. $T_{\text{пл}}$ 177—179 °С (з ДМФА), 229—230 °С за даними роботи [2]. ІЧ-спектр (таблетки з KBr), ν , см^{-1} : 2240 сл. (CN), 1660 ($\text{C}=\text{O}$); ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.ч., 3J = 6.5 Гц: 7.93 (1H, уш. с, 5-H), 7.65 (1H, уш. д, 7-H), 7.57 (1H, д, 8-H), 4.55 (2H, с, CH_2C), 3.48 (3H, с, CH_3), 2.46 (3H, с, 6- CH_3).

Знайдено, %: N 19.93. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$. Розраховано, %: N 19.71.

Загальна методика синтезу 2-метил-2-(3-метил-4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)пропаннітрилів III а, б, 2-бензил-2-[4-(бензилокси)-2-хіназолініл]-3-фенілпропаннітрилів IV а–г. До 4 ммоль 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)ацетонітрилу I в 15 мл ДМФА або ДМСО додавали 12 ммоль по-

Характеристики 2-метил-2-(3-метил-4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)пропаннітрилів III а,б, 2-бензил-2-[4-(бензілоксо-
си)-2-хіназолініл]-3-фенілпропаннітрилів IV а-г, 2-бензил-2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)-3-фенілпропаннітрилів
V а-в, 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)-3-фенілпропаннітрилу VI а



Сполука	Брутто-формула	Знайдено обчислено, %		$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Вихід, %	ІЧ-спектри, $\nu, \text{см}^{-1}$		Спектри ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.ч., J (Гц)		
		N	Cl(Br)			C $\equiv$ N (сл.)	C=O	Сигнали протонів хіназолінілацето- нітрильного фрагменту	Сигнали протонів R- замісника	
									O-R [N-R]	>CR $_2$ або >C(R)-
III а	C $_{15}$ H $_{17}$ N $_3$ O	$\frac{16.53}{16.46}$	—	125–126	68	2230	1670	7.75 (1H, с, 5-H); 7.52 (1H, с, 7-H); 2.49 (3H, с, 8-Me); 2.41 (3H, с, 6-Me)	[3.75 (3H, с, NMe)]	1.87 (6H, с, CMe $_2$)
III б	C $_{13}$ H $_{13}$ N $_3$ O	$\frac{18.70}{18.49}$	—	85–86	65	2230	1675	8.16 (1H, уш. д, 5-H); 7.85 (1H, уш. т, 7-H); 7.65 (1H, уш. д, 8-H); 7.53 (1H, уш. т, 6-H); $^3J=8.0$ Гц	[3.76 (3H, с, NMe)]	1.87 (6H, с, CMe $_2$)
IV а	C $_{33}$ H $_{29}$ N $_3$ O	$\frac{8.85}{8.69}$	—	120–121	66	2230	—	7.78 (1H, с, 5-H); 7.54 (1H, с, 7-H); 2.53 (3H, с, 8-Me); 2.50 (3H, с, 6-Me)	6.93–7.58 (15H, м, CBn $_2$, OBn); 5.67 (2H, с, OCH $_2$ Ph); 3.62, 3.35 (2H, д, C(CH $_2$ Ph) $_2$; $^2J=13.2$ Гц)	
IV б	C $_{33}$ H $_{23}$ Cl $_6$ N $_3$ O	$\frac{6.12}{6.09}$	$\frac{30.97}{30.82}$	141–143	67	2230	—	7.78 (1H, с, 5-H); 7.50 (1H, с, 7-H); 2.44 (3H, с, 8-Me); 2.42 (3H, с, 6-Me)	7.17–7.60 (9H, м, C(CH $_2$ Ar) $_2$, OCH $_2$ Ar); 5.52 (2H, с, OCH $_2$ Ar); 3.75, 3.63 (2H, д, C(CH $_2$ Ar) $_2$; $^2J=13.2$ Гц)	
IV в	C $_{32}$ H $_{21}$ Cl $_6$ N $_3$ O	$\frac{6.38}{6.21}$	$\frac{31.60}{31.46}$	138–140	55	2230	—	7.95 (1H, уш. с, 5-H); 7.76 (2H, м, 7-H, 8H); 2.54 (3H, с, 6-Me)	7.13–7.60 (9H, м, C(CH $_2$ Ar) $_2$, OCH $_2$ Ar); 5.53 (2H, с, OCH $_2$ Ar); 3.68, 3.62 (2H, д, C(CH $_2$ Ar) $_2$; $^2J=13.2$ Гц)	
IV г	C $_{31}$ H $_{25}$ N $_3$ O	$\frac{9.30}{9.22}$	—	131–133	85	2230	—	8.22 (1H, уш. д, 5-H); 7.85 (1H, уш. т, 7-H); 7.68 (1H, уш. д, 8-H); 7.42 (1H, уш. т, 6-H); $^3J=8.0$ Гц	6.90–7.72 (15H, м, CBn $_2$, OBn); 5.79 (2H, с, OCH $_2$ Ph); 3.64, 3.35 (2H, д, C(CH $_2$ Ph) $_2$; $^2J=13.2$ Гц)	
V а	C $_{24}$ H $_{18}$ BrN $_3$ O	$\frac{9.71}{9.46}$	$\frac{18.21}{17.98}$	223–224	35	2230	1660	8.18 (1H, уш. с, 5-H); 7.78 (1H, уш. д, 7-H); 7.40 (1H, д, 8-H); $^3J=8.0$ Гц; 13.07 (1H, уш. с, NH)	7.19 (10H, м, CBn $_2$); 3.70, 3.32 (2H, д, C(CH $_2$ Ph) $_2$; $^2J=13.2$ Гц)	
V б	C $_{24}$ H $_{15}$ Cl $_4$ N $_3$ O	$\frac{8.64}{8.35}$	$\frac{28.25}{28.18}$	196–197	45	2220	1660	8.13 (1H, уш. д, 5-H); 7.79 (1H, уш. т, 7-H); 7.56 (2H, м, 8-H, 6-H); $^3J=8.0$ Гц; 12.93 (1H, уш. с, NH)	7.34–7.58 (6H, м, CAr $_2$); 3.97–3.69 (2H, д, C(CH $_2$ Ar) $_2$; $^2J=13.2$ Гц)	

Сполука	Брутто-формула	Знайдено обчислено, %		$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Вихід, %	ІЧ-спектри, ν, cm^{-1}		Спектри ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.ч., J (Гц)		
		N	Cl(Br)			$\text{C}\equiv\text{N}$ (сл.)	$\text{C}=\text{O}$	Сигнали протонів хіназолінілацето- нітрильного фрагменту	Сигнали протонів R- замісника	
									O-R [N-R]	$>\text{CR}_2$ або $>\text{C(R)}-$
V в	$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}$	<u>9.79</u> 9.68	<u>16.49</u> 1633	250–251	48	2230	1660	8.11 (1H, уш. д, 5-H); 7.73 (1H, уш. т, 7-H); 7.53 (1H, уш. д, 8-H); 7.45 (1H, уш. т, 6-H); $^3J=8.0$ Гц; 12.94 (1H, уш. с., NH)	7.31, 7.17 (10H, уш.д, CAr_2); 3.74, 3.40 (2H, д, $\text{C}(\text{CH}_2\text{Ar})_2$; $^2J=13.2$ Гц)	
V г	$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$	<u>11.57</u> 11.50	—	187–189	86	2230	1660	8.12 (1H, уш. д, 5-H); 7.73 (1H, уш. т, 7-H); 7.60 (2H, м, 8-H, 6-H); $^3J=8.0$ Гц; 12.97 (1H, уш. с, NH)	7.20–7.50 (10H, м, CPh_2); 3.74, 3.40 (2H, д, $\text{C}(\text{CH}_2\text{Ar})_2$; $^2J=13.2$ Гц)	
VI а	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$	<u>15.48</u> 15.26	—	226–228	43	2240	1660	8.13 (1H, уш. д, 5-H); 7.83 (1H, уш. т, 7-H); 7.40 (1H, д, 8-H); $^3J=8.0$ Гц; 12.63 (1H, уш. с, NH)	7.30–7.36 (5H, м, CHCH_2Ph); 4.49 (1H, м, CHCH_2Ph); 3.20–3.40 (2H, м, CCH_2Ph)	

П р и м і т к а. Сполуки III—V кристалізували з *i*-пропанолу.

ташу та 16 ммоль відповідного алкілгалогеніду. Реакційну суміш витримували 3—4 доби при температурі 22°C або нагрівали 1—2 год при 80 — 100°C , контролюючи закінчення реакції хроматографічно. До суміші додавали 50 мл води і нейтралізували оцтовою кислотою. Осад відфільтровували, промивали водою, сушили. Якщо утворювалась смолоподібна субстанція, то розчин над нею декантували, заливали її дистильованою водою і розтирали в осад (процедуру повторювали до утворення осаду), який розчиняли в 10 мл діетилового етеру; кристали, що утворилися, відфільтровували, промивали 2—3 мл діетилового етеру. Кристалізували з ізопропанолу.

2-бензил-2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)-3-фенілпропаннітрил V а—в. До 4 ммоль 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)ацетонітрилу I в 15 мл ДМФА або ДМСО додавали 12 ммоль поташу та 10 ммоль відповідного бензилгалогеніду. Реакційну суміш витримували 3—4 доби при температурі 22°C . До суміші додавали 50 мл води і нейтралізували оцтовою кислотою. Осад відфільтровували, промивали водою, сушили. Якщо утворювалась смолоподібна субстанція, то розчин над нею декантували, заливали її дистильованою во-

дою і розтирали в осад (процедуру повторювали до утворення осаду), який потім розчиняли в 10 мл діетилового етеру; кристали, що утворилися, відфільтровували, промивали 2—3 мл діетилового етеру. Кристалізували з ізопропанолу.

2-бензил-2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)-3-фенілпропаннітрил V г. До 3 ммоль 2-бензил-2-[4-(бензилокси)-2-хіназолініл]-3-фенілпропаннітрилу IV г в 20 мл діоксану додавали 5 мл 10 %-ї соляної кислоти і кип'ятили суміш 1—2 год; розчин нейтралізували, відфільтровували осад продукту V г, промивали водою. Кристалізували з ізопропанолу. Вихід 86 %.

2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)-3-фенілпропаннітрил VI а. До 4 ммоль 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)ацетонітрилу I а в 15 мл ДМФА або ДМСО додавали 12 ммоль поташу та 4.8 ммоль бензилхлориду. Реакційну суміш витримували 3 доби при температурі 22°C . До суміші додавали 50 мл води і нейтралізували оцтовою кислотою. Осад відфільтровували, промивали водою, сушили. Якщо утворювалась смолоподібна субстанція, то розчин над нею декантували, заливали її дистильованою водою і розтирали в осад (процедуру повторювали до утворення осаду), який потім

розчиняли в 10 мл діетилового етеру; кристали, що утворилися, відфільтровували, промивали 2—3 мл діетилового етеру. Кристалізували з ізопропанолу. Вихід 40 %.

РЕЗЮМЕ. Установлено, что алкилирование 2-(4-оксо-3,4-дигидро-2-хиназолинил)ацетонитрилов приводит к последовательному образованию 2-(3-метил-4-оксо-3,4-дигидрохиназолинил)ацетонитрилов, 2-метил-2-(3-метил-4-оксо-3,4-дигидро-2-хиназолинил)пропанитрилов, 2-бензил-2-[4-(бензилокси)-2-хиназолинил]-3-фенилпропанитрилов.

SUMMARY. It was shown that alkylation of 2-(4-oxo-3,4-dihydro-2-quinazolinyl)acetonitriles results in formation of the 2-(3-methyl-4-oxo-3,4-dihydroquinazolinyl)acetonitriles, 2-methyl-2-(3-methyl-4-oxo-3,4-dihydro-2-quinazolinyl)propanenitriles, 2-benzyl-2-[4-(benzyloxy)-2-quinazolinyl]-3-phenylpropanenitriles.

1. *Ger. Offen. 2103116 (Cl C 07d)*, 05 Aug 1971, *Japan Appl.* 23 Jan 1970 // *Chem. Abstr.* -1971. -75, 98588.
2. *Japan 7533076 (Cl C 07D, C 09B)*, 27 Oct 1975, *Appl.* 70114518, 19 Dec 1970 // *Ibid.* -1976. -85, 46733.

3. *Baker B., Querry M., Kadish A., Williams J.* // *J. Org. Chem.* -1952. -17. -P. 35—51.
4. *Georgescu F., Georgescu E.I., Caproiu M.T., Draghici C.* // *Rev. Roum. Chim.* -1999 (Pub. 2000). -44, № 4. -P. 341—350.
5. *Usifoh C.O., Scriba G.* // *Arch. Pharm.* -2000. -333. -P. 261—268.
6. *Wippich P., Gutschow M., Leistner S.* // *Synthesis.* -2000. -№ 5. -P. 714—720.
7. *Jain K.K., Rout S.P., Pujari H.K.* // *Indian. J. Chem.* -1990. -29. -P. 379—381.
8. *Gakhar H.K., Kiran S., Gupta S.* // *J. Indian Chem. Soc.* -1982. -59. -P. 666—668.
9. *Reisch J., Iding M., Usifoh C.O.* // *J. Heterocycl. Chem.* -1993. -30. -P. 1117—1120.
10. *Аширматов М.А., Ураков Б.А., Шахидоятов Х.М.* // *Химия гетероцикл. соединений.* -1996. -№ 6. -С. 821—825.
11. *Fantin G., Fogagnolo M., Medici A., Pedrini P.* // *J. Org. Chem.* -1993. -58, № 3. -P. 741—743.
12. *Essawy A., El-Hashash M.A., Mohamed M.M.* // *Indian J. Chem. Sect. B.* -1980. -19B, № 8. -P. 663—666.
13. *Петюнин П.А., Безуглый П.А.* // *Химия гетероцикл. соединений.* -1970. -№ 7. -С. 954—958.
14. *Воловенко Ю.М., Хиля О.В., Воловенко Т.А., Шкокл Т.В.* // *Там же.* -2002. -№ 3. -С. 350—359.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 03.10.2005

УДК 541.67+547.398+539.193

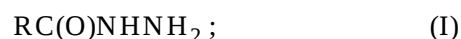
Т.М. Пехтерева, Ю.И. Смирнов, Л.М. Капкан, А.Ю. Червинский, О.А.Горкуненко, С.П. Зимцев, Н.И. Коротких

ВЛИЯНИЕ АЛКИЛИРОВАНИЯ ВТОРОГО АТОМА АЗОТА ГИДРАЗИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ЦИС/ТРАНС-КОНФОРМАЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ

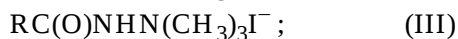
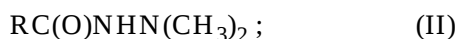
Методом ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопии изучены структурные особенности соединений общей формулы $\text{RC(O)N(1)HN(2)R}'_2$, где R — арил, алкил; R' — H, CH_3 , а также солей $\text{RC(O)NHN}^+(\text{CH}_3)_3\text{I}^-$ в среде диметилсульфоксида. Определено влияние заместителей R, R' и растворителя на цис/транс-конформационное равновесие в этих соединениях. Полученные спектральные данные сопоставлены с квантово-химическими расчетами структуры производных бензгидразида, N,N-диметилбензгидразида, триметилбензоилгидразиний иодида, выполненных методом MNDO при помощи программы MORAC 6.0.

Ранее [1, 2] нам удалось показать, что в орто-производных бензгидразида с акцепторными заместителями у второго атома азота наблюдается незначительное смещение цис/транс-конформационного равновесия в сторону цис-конформации. До этих работ вопрос о том, в какой конформации (цис- или транс-) в растворе присутствуют производные бензгидразида, не был решен. Не было выяснено также, как влияют донорные заместители у N(2) и их количество на это равновесие.

В настоящей работе мы, используя ^1H - и ^{13}C ЯМР-спектроскопию и методы компьютерного моделирования, попытались определить влияние алкилирования второго атома азота в молекуле бензгидразида, природы заместителя в ароматическом кольце, а также природы алифатического радикала (R) на цис/транс-конформационное равновесие в ряду соединений (R — арил, алкил):



© Т.М. Пехтерева, Ю.И. Смирнов, Л.М. Капкан, А.Ю. Червинский, О.А.Горкуненко, С.П. Зимцев, Н.И. Коротких, 2006



Пара-производные бензгидразида (БГ) (R — арил, структура I) существуют в растворе ДМСО- d_6 в виде транс-конформера [3]. Введение двух метильных групп в N(2)-положение бензгидразида (структура II, табл. 1) приводит к тому, что в n -CH₃O производном диметилбензгидразида (ДМБГ) наблюдается 2 % цис-формы (отнесение сигналов к цис-конформации выполнено на основании критериев, приведенных в работах [4, 5]). С увеличением электроноакцепторности заместителя в ароматическом кольце (n -Br, n -NO₂) содержание цис-конформера увеличивается до 11 % (табл. 1, № 3, 4). При увеличении длины алкиль-

ного заместителя у этого атома азота (табл. 1, примечание) содержание цис-формы остается прежним (в растворе CDCl₃ 7 %). Только введение орто-заместителя в ароматическое кольцо ДМБГ приводит к резкому смещению цис/транс равновесия в сторону цис-формы (для o -Cl производного 37 %, табл. 1, № 5). Такое же увеличение содержания цис-формы, приближающееся к равнозаселенному, получено при замене ароматического кольца на арилалкильную группу (табл. 2, № 6–8). Максимальное значение (47 %) получено с введением в α -положение к карбонилу электроноакцепторной фенокси-группы (табл. 2, № 7).

Вклад анизотропного магнитного экранирования ароматических колец в химические сдвиги N(1)H-протонов (табл. 2, № 6, 8) аналогичен таковому в производных гидразида уксусной кислоты [6]. Введение каждого следующего ароматического кольца ведет к увеличению химического сдвига N(1)H на 0.3 м.д.

При увеличении объема алифатического заместителя у карбонильной группы (табл. 2, № 9–13) идет постепенное смещение цис/транс-равновесия к транс-конформеру, и в случае трет-бутильного заместителя R цис-конформер не наблюдается, что согласуется с литературными [4] и нашими [7] данными. Замена R — алкил у карбонильной группы на фениламино-группу (табл. 2, № 14) приводит к понижению барьера вращения вокруг связи C(4)–N(1) [8] за счет конкурентного сопряжения во фрагменте –NH–C(4)(O)–N(1)H–. В спектре ЯМР ¹H этого соединения мы наблюдаем один сигнал от N(1)H-протона. Один сигнал от N(1)H-протона наблюдается и в случае

Т а б л и ц а 1

ЯМР ¹H-спектральные данные ряда диметилбензгидразидов $RC_6H_4-C(O)NHN(CH_3)_2$

№ соединения	R	Цис, %	δ_{NH} , м.д.		$\delta_{N(CH_3)_2}$, м.д.	
			транс	цис	транс	цис
1	n -CH ₃ O	2	9.28 с	8.52 с	2.59 с	—
2	H	4	9.37 с	8.64 с	2.57 с	—
		6*	6.96 с	6.28 с	2.73 с	2.58 с
3	n -Br	6**	9.53 с	8.82 с	2.60 с	—
4	n -NO ₂	11	9.75 с	9.10 с	2.61 с	2.45 с
5	o -Cl	37	9.33 с	9.08 с	2.55 с	2.40 с

* Растворитель — CDCl₃; ** в C₆H₅C(O)NHN(C₁₂H₂₅)₂ содержание цис-формы 7 % (растворитель — CDCl₃).

Т а б л и ц а 2

ЯМР ¹H-спектральные данные диметилгидразидов карбоновых кислот общей формулы $RC(O)NHN(CH_3)_2$

№ соеди- нения	R	Цис, %	δ_{NH} , м.д.		$\delta_{C(O)CH_2}$ или $\delta_{C(O)CH}$, м.д.		$\delta_{N(CH_3)_2}$, м.д.	
			транс	цис	транс	цис	транс	цис
6	C ₆ H ₅ CH ₂	40	9.03 с	8.37 с	3.27 с	3.67 с	2.46 с	2.42 с
7	C ₆ H ₅ OCH ₂	47	9.09 с	8.67 с	4.40 с	4.82 с	2.49 с	2.51 с
8	(C ₆ H ₅) ₂ CH	37	9.30 с	8.59 с	4.76 с	5.75 с	2.46 с	2.32 с
9	Циклогексен-2	32	8.75 с	8.22 с	$\delta_{CH=CH}=5.64$ с	—	2.44 с	2.46 с
10	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₂	29	8.70 с	8.17 с	1.91 м	2.30 м	2.44 с	2.44 с
11	CH ₃ CH ₂ CH ₂	29	8.77 с	8.16 с	1.90 м	2.28 м	2.44 с	2.42 с
12	(CH ₃) ₂ CH	24	8.70 с	8.12 с	2.21 м	3.06 м	2.45 с	2.47 с
13	(CH ₃) ₃ C	—	8.36 с	—	—	—	2.43 с	—
14	C ₆ H ₅ NH	—	7.46 с		—		2.51 с	
			$\delta_{NHPh}=7.56$ с					

исчерпывающего алкилирования атома азота N(2) в триметилбензоилгидразиний иодидах (ТМБГИ, структура III). Мы полагаем, что соли в растворе ДМСО- d_6 находятся в транс-форме. Доказательство этого утверждения приведено ниже.

Квантово-химические расчеты структуры БГ, выполненные методом MNDO при помощи программы MORAC 6.0 [9] (данные расчетов приведены в табл. 3, 4), показывают, что фрагмент $C_6H_5-C(4)(O)-N(1)H$ не плоский, ароматическое кольцо ортогонально амидной плоскости. Валентные углы $\Phi_{C(4)N(1)H}$ соответствуют sp^2 -гибридному состоянию атомных орбиталей (АО) N(1) атома азота. Второй атом азота имеет тетраэдрическое строение (валентные углы $\Phi_{N(1)N(2)R}$ близки к 109°), следовательно, гибридное состояние АО атома азота N(2) близко к sp^3 . Сильная электроноакцепторная NO_2 -группа в пара-положении ароматического кольца (табл. 3, 4) уменьшает электронную плотность на карбонильном кислороде и амидном азоте. Связь $C(4)-N(1)$ становится короче, увеличивается ее порядок. Расчетные значения полной энергии, полученные полуэмпирическим методом, для всех производных БГ в транс-форме имеют более глубокий

минимум по сравнению с цис-формой.

По данным расчета MNDO в молекуле ДМБГ в транс-конформере валентные углы $\Phi_{N(1)N(2)CH_3}$ (115.2° , 115.2°) соответствуют уплощенному тетраэдру (табл. 3). С учетом расчетных значений валентных углов гибридизация второго атома азота близка к sp^2-sp^3 . В цис-конформере (табл. 4) валентные углы у второго атома азота ближе к соответствующим значениям в БГ. Суммарный порядок амидной связи при переходе от $R = H$ к NO_2 в случае и транс-, и цис-конформации возрастает. Спектрально мы наблюдаем некоторое смещение конформационного равновесия в сторону цис-формы (табл. 1, № 1–4). По мере роста электроноакцепторных свойств заместителя в ароматическом кольце NH-протон становится более кислым и его взаимодействие с растворителем по типу водородной связи усиливается. В цис-конформере этот процесс идет быстрее. Это приводит к уменьшению разности энтальпий образования водородных связей NH-протонов в транс- и цис-конформерах с растворителем, и, как следствие, росту содержания последнего (по данным работы [10], прочность образования водородной связи бензамидного NH (транс) протона с ДМСО

Т а б л и ц а 3

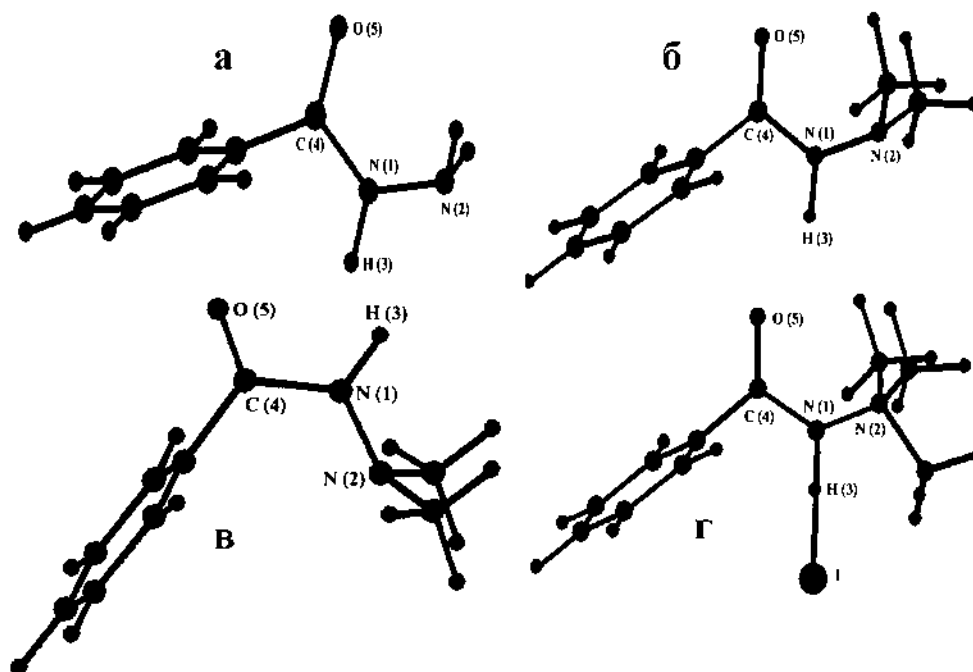
Расчет структуры транс-конформера производных БГ и ДМБГ, выполненный методом MNDO (программа MORAC 6.0 [9])

Геометрия, электронное строение и общая энергия молекул	$RC_6H_4C(O)NHNH'R'_2$					
	R (R' = H)			R (R' = CH ₃)		
	H	<i>n</i> -Br	<i>n</i> -NO ₂	H	<i>n</i> -Br	<i>n</i> -NO ₂
–E, эВ	1743.742	2077.274	2577.213	2055.934	2389.467	2889.418
$l_{N(1)-N(2)}$, Å	1.371	1.370	1.371	1.366	1.366	1.367
$p_{N(1)-N(2)}$	0.977	0.978	0.976	0.955	0.955	0.954
$l_{C(4)-N(1)}$, Å	1.409	1.409	1.406	1.410	1.409	1.407
$p_{C(4)-N(1)}$	1.010	1.012	1.020	1.005	1.009	1.016
$l_{C(O)-C(Ar)}$, Å	1.502	1.504	1.505	1.505	1.506	1.508
$p_{C(O)-C(Ar)}$	0.913	0.912	0.909	0.909	0.908	0.904
l_{N-H} , Å	1.008	1.009	1.008	1.010	1.010	1.010
p_{N-H}	0.904	0.904	0.903	0.904	0.904	0.903
$\Phi_{C(4)N(1)H(3)}$, град.	119.6	119.3	119.8	118.3	118.3	118.4
$\Phi_{N(1)N(2)R}$, град.	109.8	109.9	109.8	115.2	115.2	115.2
$\theta_{H(3)N(1)N(2)R}$, град.	124.9	117.0	123.8	113.1	110.2	110.9
$\theta_{C(4)O(5)N(1)H(3)}$, град.	178.2	–173.7	179.4	178.4	–179.3	–179.9
$q_{N(1)}$, <i>e</i>	–0.370	–0.363	–0.365	–0.327	–0.325	–0.322
$q_{N(2)}$, <i>e</i>	–0.083	–0.085	–0.081	–0.249	–0.247	–0.246
$q_{H(3)}$, <i>e</i>	0.210	0.209	0.213	0.200	0.201	0.203
$q_{C(4)}$, <i>e</i>	0.395	0.388	0.386	0.396	0.393	0.387
$q_{O(5)}$, <i>e</i>	0.359	0.353	0.346	0.353	0.349	0.341

Т а б л и ц а 4

Расчет структуры цис-конформера производных БГ и ДМБГ, выполненный методом MNDO
(программа МОРАС 6.0 [9])

Геометрия, электронное строение и общая энергия молекул	RC ₆ H ₄ C(O)NHNHNR' ₂					
	R (R' = H)			R (R' = CH ₃)		
	H	<i>n</i> -Br	<i>n</i> -NO ₂	H	<i>n</i> -Br	<i>n</i> -NO ₂
-E, эВ	1743.679	2077.234	2577.104	2055.960	2389.532	2889.484
<i>l</i> _{N(1)-N(2)} , Å	1.371	1.372	1.369	1.367	1.371	1.368
<i>P</i> _{N(1)-N(2)}	0.985	0.986	0.982	0.960	0.962	0.959
<i>l</i> _{C(4)-N(1)} , Å	1.418	1.421	1.411	1.413	1.420	1.410
<i>P</i> _{C(4)-N(1)}	0.989	0.988	1.003	1.001	0.995	1.012
<i>l</i> _{C(O)-C(Ar)} , Å	1.501	1.502	1.504	1.502	1.502	1.504
<i>P</i> _{C(O)-C(Ar)}	0.918	0.917	0.913	0.917	0.916	0.913
<i>l</i> _{N-H} , Å	1.013	1.013	1.012	1.013	1.016	1.013
<i>P</i> _{N-H}	0.901	0.904	0.894	0.892	0.900	0.891
Φ _{C(4)N(1)H(3)} , град.	118.0	117.1	119.0	118.7	116.8	118.7
Φ _{N(1)N(2)R} , град.	108.8	108.8	108.9	112.9	113.0	112.9
θ _{H(3)N(1)N(2)R} , град.	-40.5	-34.0	-51.1	65.3	47.5	69.5
θ _{C(4)O(5)N(1)H(3)} , град.	-9.2	-11.8	-3.6	0.1	11.0	-2.9
<i>q</i> _{N(1)} , <i>e</i>	-0.364	-0.351	-0.372	-0.344	-0.314	-0.337
<i>q</i> _{N(2)} , <i>e</i>	-0.087	-0.096	-0.087	-0.222	-0.238	-0.228
<i>q</i> _{H(3)} , <i>e</i>	0.177	0.175	0.191	0.184	0.175	0.190
<i>q</i> _{C(4)} , <i>e</i>	0.419	0.410	0.417	0.423	0.405	0.413
<i>q</i> _{O(5)} , <i>e</i>	0.353	0.345	0.343	0.362	0.349	0.349



Геометрия молекул, полученная с помощью расчетов: бензгидразид (транс-форма) (а); диметилбензгидразид (транс-форма) (б); диметилбензгидразид (цис-форма) (в); триметилбензоилгидразиний йодид (транс-форма) (г).

Т а б л и ц а 5

Химические сдвиги NH и N⁺(CH₃)₃ протонов в три-метилбензоилгидразиний иодидах общей формулы RC(O)NHN(CH₃)₃I

№ соединения	R	δ _{NH}	δ _{N⁺(CH₃)₃}
		м.д.	
15	<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	11.53 с	3.71 с
16	C ₆ H ₅	11.78 с	3.75 с
17	<i>n</i> -BrC ₆ H ₄	11.84 с	3.78 с
18	<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	12.18 с	3.80
19	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄	12.40 с	3.75 с
20	C ₆ H ₅ CH ₂	11.79 с	3.62 с
21	C ₆ H ₅ OCH ₂	11.89 с	3.66 с
22	(C ₆ H ₅) ₂ CH	12.20 с	3.64 с

на 0.7 ккал/моль больше, чем NH (цис) протона. Для ДМБГ, по нашим данным, эта разница составляет 0.25 ккал/моль).

Расчет структуры молекул БГ и ДМБГ показал, что в БГ и ДМБГ (транс-конформер) общим является поворот N(2)R'₂-группы в сторону карбонила (рисунок, а, б). В цис-конформерах этих соединений N(2)R'₂-группа направлена в сторону ароматического фрагмента (рисунок, в).

Введение третьей метильной группы к N(2)-атому азота приводит к появлению положительного заряда на втором атоме азота ($q_{N(1)} = -0.431 e$; $q_{N(2)} = 0.044 e$), валентные углы $\varphi_{N(1)N(2)CH_3}$ уменьшаются, становятся ближе к тетраэдрическому, связи N–N и N–H разрыхляются и стремятся к разрыву. При расчете струк-

туры соли понадобилось зафиксировать длины этих связей (рисунок, з). Расчет показал, что анион иода располагается рядом с NH-группой в молекуле соли. Это позволяет утверждать, что транс-форма стабилизирована водородной связью аниона иода с NH-группой. Весьма показательным влияние *o*-хлор заместителя на химический сдвиг NH-протона в спектре ЯМР ¹H соли (табл. 5, № 19). Химический сдвиг NH-протона в этом соединении больше, чем в соединении с сильной электроноакцепторной *n*-NO₂-группой (табл. 5, № 18). Такое влияние может быть результатом полярного взаимодействия Cl^{δ-...δ⁺H—(N)...I} в транс-форме соли (табл. 5, № 19).

Представляет интерес проследить за изменением заряда на карбонильном углероде при переходе от БГ к ДМБГ и далее к ТМБГИ, сопоставив их химические сдвиги C(4) в спектре ЯМР ¹³C:

	БГ (транс)	ДМБГ (транс)	ТМБГИ (транс)
$q_{C(4)}, e$	+0.395	+0.396	+0.390
δ _{C(4)} , м.д.	165.80	164.15	165.72

Как величина заряда, так и значения химических сдвигов практически не зависят от природы заместителя R'.

Химические сдвиги ¹³C C(4) в цис-форме для *n*-NO₂ и *o*-Cl производных ДМБГ значительно смещены в слабое поле по сравнению с химическими сдвигами в соответствующих транс-конформерах (табл. 6, № 4 транс, цис; № 5 транс, цис), что согласуется с увеличением положительного заряда на C(4) атоме углерода в цис-конформациях (табл. 3, 4).

Т а б л и ц а 6

ЯМР ¹³C-спектральные данные ряда бензгидразидов и их солей (концентрация растворенного вещества 10 % мол.)

№ соединения	Формула	δ _{C(O)}	δ _{N(CH₃)₃}	δ _{Ag}	δ _{Ag^{четв}}
			м.д.		
23, транс	C ₆ H ₅ C(O)NHNH ₂	165,80	—	126–131	133,19
2, транс	C ₆ H ₅ C(O)NN(CH ₃) ₂	164,15	46,08	126–131	134,01
16, транс	C ₆ H ₅ C(O)NHN(CH ₃) ₃ I	165,72	56,46	127–133	134,01
24, транс	<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ C(O)NHNH ₂	164,00	—	123–129	139,19; 149,16
4, транс	<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ C(O)NHN(CH ₃) ₂	163,37	46,81	124–130	140,29; 149,55
4, цис	<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ C(O)NHN(CH ₃) ₂	170,04	48,13	123–130	142,72; 148,48
25, транс	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄ C(O)NHNH ₂	166,00	—	127–131	130,61; 135,68
5, транс	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄ C(O)NHN(CH ₃) ₂	164,04	46,53	127–131	130,34; 136,01
5, цис	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄ C(O)NHN(CH ₃) ₂	169,37	47,80	127–131	131,31; 137,67
19, транс	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄ C(O)NHN(CH ₃) ₃ I	164,23	56,70	127–133	130,58; 132,70

Сопоставим корреляционные уравнения, связывающие изменения химических сдвигов NH-сигналов и σ -константы заместителей Гаммета [11]. Для производных БГ [3] получено уравнение:

$$\delta_{\text{NH(Z)}} = 9.59 + 0.66\sigma, \quad r=0.986, \quad n=6; \quad (1)$$

для производных ДМБГ (табл. 1):

$$\delta_{\text{NH(Z)}} = 9.40 + 0.46\sigma, \quad r=0.994, \quad n=4; \quad (2)$$

$$\delta_{\text{NH(E)}} = 8.67 + 0.57\sigma, \quad r=0.997, \quad n=4; \quad (3)$$

для производных ТМБГИ (табл. 3):

$$\delta_{\text{NH(Z)}} = 11.72 + 0.60, \quad r=0.989, \quad n=4. \quad (4)$$

Как видно из приведенных уравнений, электронная проводимость в производных БГ ближе к таковой в солях и цис-конформациях ДМБГ, чем в транс-конформациях ДМБГ. Для производных ДМБГ в транс-форме (уравнение (2)) значение ρ в 1.24 раза ниже по сравнению с цис-формой (уравнение (3)). Проведенные расчеты структуры ДМБГ показывают, что положительный заряд Н(3) увеличивается при переходе от R=H к NO₂, как в транс-, так и в цис-конформациях, но в цис-конформере такое увеличение в 2 раза выше. Следовательно, разные значения ρ для транс- и цис-конформеров в первую очередь определяются пространственным расположением структурных фрагментов относительно друг друга, а не взаимодействием с растворителем или изменением анизотропного магнитного экранирования карбонильной группой.

На основании изложенного выше можно сделать вывод, что препятствий к существованию БГ в цис-форме нет, но в растворе ДМСО-*d*₆ стабилизирована растворителем транс-форма. В ДМБГ появляется цис-форма, существование которой в растворе ДМСО-*d*₆ вызвано как стерическими причинами, так и сольватационными эффектами. При введении третьей метильной группы к N(2) атому азота связь N(1)–N(2) ослабляется, молекула состоит как бы из амидной и аминной частей, которые при повышении температуры стремятся к разрыву. Транс-конформация соли ТМБГИ в растворе ДМСО-*d*₆ стабилизирована ионным взаимодействием NH^{δ+}...Γ.

Все измерения химических сдвигов и интегральных интенсивностей сигналов проводились на спектрометре Gemini (200 МГц) фирмы Varian, записи спектров проводилась при 290 К, внутренний стандарт ТМС. Во всех случаях, кроме

особо оговоренных, в качестве растворителя использовали ДМСО-*d*₆, концентрация растворенного вещества составляла 1–3 % мол.. Гидразиды синтезированы по методике, приведенной в работе [4]. Температуры плавления соответствуют литературным данным.

РЕЗЮМЕ. Методом ЯМР ¹H та ¹³C спектроскопії вивчені особливості структури хімічних сполук загальної формули RC(O)N(1)HN(2)R'₂, де R — арил, алкіл; R' — H, CH₃, а також солей RC(O)NHN⁺(CH₃)₃I у середовищі диметилсульфоксиду. Визначено вплив замісників R, R' та розчинника на цис/транс-конформаційну рівновагу в цих сполуках. Отримані спектральні дані співставлені з квантово-хімічними розрахунками структури похідних бензгідразиду, N,N-диметилбензгідразиду, триметилбензоїлгідразиній йодиду, виконаних методом MNDO за допомогою програми MOPAC 6.0.

SUMMARY. By the methods of NMR spectroscopy ¹H and ¹³C the structural peculiarity of substances of general formula RC(O)N(1)HN(2)R'₂, where R is aryl, alkyl; R' — H, CH₃ and of salts RC(O)NHN⁺(CH₃)₃I[–] in dimethylsulfoxide has been studied. The influence of substituents R, R' and of solvent to the cis/trans-conformation equilibrium in this substances has been defined. By the use of program MOPAC 6.0 the received spectral data has been compared with semiempirical MNDO calculation of structure for derivatives of benzhydrazide, N,N-dimethylbenzhydrazide, N,N-dimethylbenzoylhydrazinium iodide.

1. Червинский А.Ю., Капкан Л.М., Василенко О.М. та ін. // Доп. НАН України. -2003. -№ 3. -С.151—155.
2. Червинский А.Ю., Вдовиченко А.Н., Капкан Л.М. и др. // Укр. хим. журн. -2004. **70**, № 1. -С. 52—56.
3. Червинский А.Ю. Дис. ... канд. хим. наук. -Донецк, 1980.
4. Walter W., Reubke K. // Chem. Ber. -1970. -**107**, № 7. -S. 2197—2207.
5. Bouchet P., Elguero J., Jacquier G. // Bull. Soc. Chim. France. -1972. -№ 6. -P. 2264—2281.
6. Капкан Л.М., Красноцкий Е.К., Белобров В.М. и др. // Укр. хим. журн. -1975. -**41**, № 3. -С. 256—259.
7. Капкан Л.М., Пехтерева Т.М., Червинский А.Ю. и др. // Там же. -1989. -**55**, № 4. -С. 404—409.
8. Червинский А.Ю., Вдовиченко А.Н., Капкан Л.М. и др. // Сб. Молекулярные взаимодействия, структура и реакционная способность органических соединений. -Киев: Наук. думка, 1992. -С. 51—59.
9. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. -1993. -**14**. -P. 1347—1363.
10. Капкан Л.М., Галат В.Ф., Шокол В.А. и др. // Журн. общ. хим. -1981. -**51**, вып. 3, № 3. -С. 621—629.
11. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. -М.: Мир, 1976.

Содержание тома

Алексеева Т.Т., Бабкина Н.В., Гришук С.И., Яровая Н.В., Липатов Ю.С. Влияние старения модифицированных полу-ВПС (ПУ/ПС) на их вязкоупругие и теплофизические свойства	6,	110
Альтернативная химическая энергетика (выездная сессия научных советов по проблемам "Неорганическая химия" и "Электрохимия" НАН Украины)	10,	127
Андрійко Л.С., Малышева М.Л., Зарко В.И., Януш В., Лебода Р. Адсорбция кадмия (II) на поверхности исходных и модифицированных поливиниловым спиртом пиро-генных оксидных систем	3,	36
Базель Я.Р., Ломага Б.М., Кулакова Т.О. Новый аурум-селективный электрод с пла-стифицированной мембраной	6,	98
Барабаш Р.Н., Алексеев С.А., Зайцев В.Н., Барбье Д. Устойчивость к окислению и модифицирование винилсиланами пористого кремния	10,	78
Барчий И.Е., Глух О.С., Переш Е.Ю., Цигика В.В., Сабов М.Ю. Система $Tl_2GeSe_3-Tl_4Ge_xSn_{1-x}Se_4-Tl_2SnSe_3$	7,	6
Белякова Л.А., Варварин А.М., Хора А.В. Адсорбционная и химическая иммобили-зация β -циклодекстрина на поверхности дисперсных кремнеземов	3,	30
Блайда И.А., Слюсаренко Л.И., Шанина Т.П. Фазовый состав германийсодержащего сырья	4,	84
Брицун В.Н., Базавова И.М., Есипенко А.Н., Лозинский М.О. Новый метод синтеза 3-алкил-7-арил-4Н-[1,3,4]гиадиазоло[2,3-с][1,2,4]триазин-4-онов	7,	29
Белая Н.И., Филиппенко Т.А., Овчарова О.Ю., Николаевский А.Н. Антиоксидантная активность аминифенолов в процессе окисления этилбензола	8,	112
Белоус А.Г., Товстолыткин А.И., Вьюнов О.И., Ступин Ю.Д., Коваленко Л.Л. Влияние метода получения на свойства пленок $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$	5,	21
Богилло В.И., Базилевская М.С. Компенсационный эффект при адсорбции на неод-нородной поверхности твердых материалов	8,	78
Борисевич А.Н., Брицун В.Н., Пироженко В.В., Лозинский М.О. Циклоконденсация N-арил-3-оксо-3-R-пропантаноамидов из соединений, содержащих активированную кратную связь	5,	50
Братычак М.Н., Червинский Т.И., Гагин М.Б., Намесник Я., Кропидловская А. Структу-рирование эпоксид-олигоэфирных смесей в присутствии пероксидной производной эпоксидной смолы ЭД-20	7,	58
Бровко А.А., Сергеева Т.А., Гончарова Л.А., Штомпель В.И., Кочетов А.А., Сергеева Л.М., Ельская А.В. Структура и свойства полимерных мембран на основе полу-взаимопроникающих полимерных сеток	7,	42
Булавин В.И., Вьюнник И.Н. Термодинамика конверсии ионных пар в спиртовых растворах HCl	7,	14
Бык С.В., Берсирова О.Л. Анодное поведение серебра в присутствии комплекса $K[Ag(CN)_2]$	1,	72
Былина Д.В., Мирная Т.А. Физико-химические свойства и мезоморфизм лаурата лантана (III) и систем на его основе	1,	37
Васькевич А.И., Станинец В.И. Взаимодействие замещенных 2-аллилтиопиримидин-4(3H)-онов с арилсульфенилхлоридами	11,	37
Васькевич А.И., Станинец В.И. Взаимодействие замещенных 2-циннамилтиопири-мидин-4(3H)-онов с арилсульфенилхлоридами	3,	44
Виленский В.А., Гончаренко Л.А., Глиевая Г.Е. Влияние условий синтеза на структуру и физико-химические свойства нанокмпозитов ацетобутират целлюлозы – металл-содержащий олигоуретан	9,	57

* Полужирным шрифтом обозначен номер журнала.

Виленский В.А., Овсянкина В.А., Глиевая Г.Е. Влияние растворителя и магнитного поля на структуру и теплофизические свойства композитов полиуретан—полисахарид	4,	113
Витер В.Н., Нагорный П.Г. Синтез и свойства твердого раствора замещения $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.12$)	4,	75
Воловненко Т.А., Тарасов А.В., Воловенко Ю.М. Внутримолекулярное нуклеофильное замещение в ряду 3-хлоризохинолинов	8,	108
Вяткина О.В. Адсорбция и окислительная деструкция фенолов на монтмориллонитах в водных средах в присутствии перекиси водорода	1,	44
Вяткина О.В., Першина Е.Д., Каздобин К.А. Природа кислотно-основной и каталитической активности монтмориллонита в водной среде	7,	19
Ганнова Ю.Н., Паладе Д.М. Комплексообразование в смешанолигандных системах кобальт (II)—фенантролин—дипептиды аланилового ряда	9,	12
Ганнова Ю.Н., Паладе Д.М. Переносчики молекулярного кислорода — комплексы кобальта (II) с дипептидами аланилового ряда	4,	81
Генкина Е.А., Панов Э.В., Смазлий А.В., Глушак Т.С. Состав и поверхностная электропроводность нанокристаллического диоксида олова, допированного сурьмой и висмутом	1,	53
Герасимчук А.И., Железнова Л.И., Мазуренко Е.А. Перспективы применения координационных соединений металлов для сборки молекулярных агрегатов	10,	67
Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Панашенко В.М., Железнова Л.И. Раскрытие хелатного цикла в β -дикетонатных лигандах при образовании полиядерных комплексов металлов и олигомеров	2,	77
Гоба В.Е., Ставицкая С.С., Цыба Н.Н., Коваль Н.М. Низкоплотные углеродные сорбенты из синтетических смол	11,	12
Голдун О.В., Волковинская Л.С., Огенко В.М. Образование пространственных структур из растворов фуллеренов в области трехфазного контакта	1,	15
Голиченко А.А., Штеменко А.В., Стародуб В.А. Стабильность цис/транс-изомерных смешанных карбоксилатно-галогенидных дирениевых комплексов	12,	79
Головань С.В., Матюшов В.Ф. Ненасыщенные олигоарилэфиркетоны	3,	63
Горбачук Н.П., Кириенко С.Н., Сидорко В.Р., Обушенко И.М. Термодинамические свойства Er_5Si_3 в широкой области температур	11,	20
Гришук О.И., Шевчук А.В., Шевченко В.В. Морфология и ударная вязкость эпоксиакрилат-уретановых композиций, модифицированных реакционноспособными гиперразветвленными полиэфирами	9,	47
Гришук О.И., Шевчук А.В., Шевченко В.В. Структура эпоксиакрилат-уретановых композиций, модифицированных реакционноспособными гиперразветвленными полиэфирами	7,	47
Демченко О.В., Желтоножская Т.Б., Филиппченко С.А., Сыромятников В.Г. Структурные особенности привитых сополимеров полиакриламида к поливинилловому спирту с разной длиной прививок в блочном состоянии	8,	120
Джамбек А.А., Джамбек О.И., Макордей Ф.В., Жилина З.И., Ишков Ю.В. Электрохимическое исследование Mn (III) с 5,10,15,20-тетрафенилпорфирином в составе кислородного газодиффузионного электрода	2,	101
Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Стефанияк Н.В., Василюк С.Л. Зарядселективные свойства неорганических композиционных мембран	5,	26
Дзязько Ю.С., Пальчук А.В., Рождественская Л.М., Лапик Ф., Беляков В.Н. Кинетика обмена ионов Cu^{2+} и H^+ на гидрофосфате циркония	10,	95
Дзязько Ю.С., Рождественская Л.М. Перенос ионов H^+ , Ni^{2+} и Cr^{3+} в высокогидратированном неорганическом ионите на основе гидрофосфата циркония	11,	7
Дибивный В.Н., Бутылина Н.А., Кочубей В.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я. Энтальпии парообразования и аддитивность производных карборанов-12	8,	94
Дорожук Р.А., Туров А.В., Лампека Р.Д. Синтез и строение С-2-тиофен-N-метил-и С-2-фуран-N-метилнитрона	11,	44
Дурилин Д.А., Овчар О.В., Белоус А.Г. Композиционные диэлектрические материалы на основе титанатов магния	1,	34
Дяченко В.Д. Препаративный путь к N-метилморфолиний 4-(3-пиридинил)-6-фе-		

нил-3-циано-5-этоксикарбонил-1,4-дигидропиридин-2-тиолату и его 2-алкилтио-производным	4,	96
Дяченко В.Д. Синтез и алкилирование 4-[4-гидрокси(метокси)фенил]-3-циано-6,7-дигидро-5Н-пиридин-2(1Н)-тионов	2,	116
Дяченко В.Д. Стереоселективный синтез и свойства 4,5-транс-2-алкилтио-4-арил-6-гидроксид-5-теноил-6-трифторметил-3-циано-1,4,5,6-тетрагидропиридинов	3,	53
Елагин Г.И., Гевусь О.И., Мизюк В.Л., Кобрин Л.О., Сидоров Ю.И. Химизм образования α -эпоксипероксида из эпихлоргидрина, трет-бутилгидропероксида и калий гидроксида	4,	104
Желтоножская Т.Б., Демченко О.В., Куницкая Л.Р., Сыромятников В.Г. Влияние молекулярной массы прививок на систему водородных связей и состояние в растворе привитых сополимеров полиакриламида к поливинилового спирту	6,	118
Желтоножская Т.Б., Демченко О.В., Куницкая Л.Р., Сыромятников В.Г. Процессы набухания и растворения привитых сополимеров полиакриламида к поливинилового спирту с разной плотностью прививок	11,	51
Жизневский В.М., Гуменецкий В.В., Мацькив Е.А., Иваськив И.Д. Изучение механизма промотирования щелочными катионами катализатора окислительного дегидрирования бутена-1	10,	89
Жизневский В.М., Гуменецкий В.В., Мацькив Е.А., Иваськив И.Д. Окислительный аммонолиз пропилена на оксидном Fe-Te-Mo катализаторе, промотированном оксидами Na и K	7,	24
Забуга В.Я., Цапюк Г.Г., Яцимирский В.К., Романовская А.В., Федорчук М.Ю. Каталитическая активность оксидов марганца в реакции окисления сажи	9,	20
Загородний В.В. Об оценке вариантов метода фундаментальных параметров для рентгенофлуоресцентного анализа рудоминералометаллических гетерогенных композиций	10,	118
Зайцев В.Н., Халаф В.А., Зайцева Г.Н. Твердофазный экстрагент на основе кремнезема, модифицированного солью арилдiazония, для извлечения фенола	2,	105
Зайцева Г.Н., Коноплицкая Е.П., Халаф В.А., Зайцев В.Н. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение Cu (II), Cd (II), Zn (II) и Pb (II) в питьевой воде с помощью кремнезема, модифицированного пропилютиозетиламином	10,	108
Заславский А.М. Синтез сложных оксидных соединений методом лазерного испарения в вакууме	4,	87
Зиновик Е.В. Термодинамический подход к получению диаграмм состав—свойство для твердых растворов со структурой шпинели в системе Li—Mn—Fe—O	12,	81
Зиновик Е.В., Зиновик М.А. Восстановление медьсодержащих твердых растворов со структурой шпинели	8,	83
Зинченко В.Ф., Ефрюшина Н.П., Еремин О.Г., Маркив В.Я., Стоянова И.В., Белявина Н.Н., Ткач В.М., Мозговая О.В., Захаренко М.И. Состав, структура, оптические и магнитные свойства фаз в системе YbF ₃ —CeF ₃	3,	26
Золотов Ю.А., Плетнев И.В., Смирнова С.В., Хачатрян К.С., Шведене Н.В., Зернов В.В. Экстракция органических соединений ионными жидкостями	1,	3
Зябров К.В., Ильченко А.А., Сломинский Ю.Л., Толмачев А.И. Полиметиновые красители на основе 2,2-дифтор-1,3,2-диоксаборинового комплекса, полученного из 2-ацетилдимедона	5,	56
Иванко В.С., Варгалюк В.Ф., Ефименко Е.В. Кинетика и механизм электроосаждения меди и цинка в присутствии полифункциональных органических кислот	10,	103
Ильченко А.А., Ягупольский Л.М. Влияние атомов фтора в полиметиновой цепи на спектры поглощения цианиновых красителей	2,	114
Ишков Ю.В., Жилина З.И., Мазепа А.В., Водзинский С.В., Бардай Л.П. Взаимодействие β -халконпорфиринов с фенилгидразином	9,	38
Кадурина Т.И., Лобок С.И., Лаевская Л.И., Шевчук А.В., Бровко А.А., Кочетов А.А., Шевченко В.В. Влияние степени генерации гиперразветвленных полиэфиров на структуру и свойства эпоксиизоциануратных полимеров	11,	58

Калиниченко И.Е., Выщеревич И.В. Комплексообразование Cu (II) с 4-(2-пиридилазо)-резорцином	6,	71
Кисленко В.Н. Влияние вязкости раствора на скорость привитой полимеризации виниловых мономеров к крахмалу в водной среде	4,	122
Кисленко В.Н., Олийник Л.П. Растворимость комплексов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) в присутствии ионов аммония и альгина	6,	67
Ключко А.А., Барвинченко В.Н., Туров В.В. Супрамолекулярные взаимодействия в системе иммуноглобулин—вода—кремнезем	6,	80
Ковальчук Е.П., Остапович Б.Б., Турик З.Л., Ковалишин Я.С., Годованец И.М. Кинетика окислительной поликонденсации анилина в растворе метилпирролидона	3,	66
Ковальчук Е.П., Остапович Б.Б., Турин З.Л., Ковалишин Я.С., Гончар М.В. Синтез и исследование электропроводящих полимерных платформ для биосенсоров	11,	29
Колесник Н.П., Брюховецкая Н.В., Шермолович Ю.Г. Взаимодействие хлорангидридов сульфинимидовых кислот с 3-хлорацетилацетоном	3,	49
Колодяжный А.В., Ардинцева А.В., Ковальчук Т.Н., Антонович В.П. Влияние химических форм серы при ее атомно-эмиссионном определении в нефтепродуктах	12,	97
Коломиец А.Н., Волковинская Л.С., Голдун О.В., Огенко В.М., Григорук В.И. Новый метод получения углеродных наноструктур с использованием оптики ближнего поля	1,	13
Корнилович Б.Ю. Некоторые аспекты развития прикладной радиохимии и радиэкологии	5,	3
Коротких Н.И., Книшевицкий А.В., Пехтерева Т.М., Швайка О.П. Реакция 1,3-дибензил-2-цианметил-2Н-бензимидазолина с органическими электрофилами	7,	32
Кочетова С.А., Буряк Н.И., Туманова Н.Х., Волков С.В. Осаждение платины в виде покрытий или порошков макро- и наноструктуры из низкотемпературных расплавов	1,	55
Кравчик К.В., Пашкова Е.В., Вьюнов О.И., Белоус А.Г. Влияние меди на степень стабилизации Y-ZrO ₂	1,	31
Кравчик К.В., Пашкова Е.В., Вьюнов О.И., Белоус А.Г. Влияние условий осаждения гидроксидов на кристаллохимические особенности Y-ZrO ₂ со структурой метастабильного (низкотемпературного) флюорита	11,	3
Крамаренко А.В., Овчар О.В., Белоус А.Г. Синтез и свойства метаниобата кобальта	1,	22
Кричмар С.И., Мишекин А.А. Инжекционное определение редоксипрмесей с биамперометрической индикацией	6,	106
Куделко К.О., Пальчик А.В., Мальцева Т.В. Подвижность адсорбированных двухвалентных катионов Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ в ионообменных материалах на основе оксигидратов Al, Zr, Sn, Ti	1,	67
Кудинова М.А., Ильченко А.Я., Кропачев А.В., Толмачев А.И. Синтез и спектральные свойства красителей, производных тиохромена	9,	34
Куручкин В.Д. Изотопный анализ селена, обогащенного изотопом ⁷⁴ Se, на масс-спектрометре с тлеющим разрядом	8,	103
Куцевол Н.В., Мельник Н.П., Гене Ж.-М., Высоцкая В.И., Сыромятников В.Г. Синтез, характеристика и некоторые функциональные возможности сополимеров полиакриламида, привитых к декстрану	7,	52
Лаврик Р.В., Нагорный П.Г., Слободяник Н.С. Особенности кристаллического строения новых двойных фосфатов MMn ₆ P ₇ O ₂₄ , где М – Na, K	3,	22
Лазутина О.М., Волошинец В.А., Македонский О.А., Стахурский А.Д. Синтез и свойства эфиров на основе тетраметиленгликоля	6,	125
Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Добрян М.А., Даценко В.В. Электрохимическое растворение сплава МН19 в хлоридных растворах	5,	42
Лисняк С.С., Перкатюк И.И., Крицак С.Л., Панчак Б.Б. Кристаллохимические параметры ферритов-гранатов	4,	78
Мальцева Т.В., Яценко Т.В., Пальчик А.В., Беляков В.Н. Влияние гидродиоксида марганца на адсорбционные свойства оксигидратов алюминия, циркония, титана и олова	9,	8
Манилевич Ф.Д., Козин Л.Ф. Кинетика и механизм анодной ионизации никеля в высококонцентрированном хлоридном растворе	2,	95

Марцин И.И., Косоруков П.А., Надел Л.Г., Соловьев Е.А., Михайлик В.А., Пластичина М.А. Минеральный состав и свойства бентонита Варваровского месторождения	5,	36
Марцин И.И., Косоруков П.О., Надел Л.Г., Украинец И.И., Михайлик В.А., Шпак Л.Л. Минеральный состав и свойства бентонита Томашпольского месторождения	4,	91
Мельниченко В.И., Манько К.И., Бовкуненко О.П. Кинетика сополимеризации фторалкилметакрилатов с метилметакрилатом на начальных стадиях	4,	118
Милюкин М.В., Вакуленко В.Ф., Гончарук В.В. Исследование карбонильных продуктов окисления гуминовой кислоты озоном и совместно озоном и УФ-излучением	12,	102
Мищук Д.О., Вьюнов О.И., Овчар О.В. Влияние вакансий на особенности структуры и релаксационные свойства (Sr, Ba, Na)Nb ₂ O ₆	1,	25
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	9,	51
Недилько С.А., Галаган Ю.А., Зенькович Е.Г. Влияние редкоземельных элементов на сверхпроводящие свойства свинецсодержащей керамики	12,	71
Нечипорук В.В., Берладин И.В., Ткачук М.М. Математическая модель осцилляций тока при катодном осаждении металлов	6,	93
Новые достижения в физико-неорганической химии в Украине	2,	124
Нощенко Г.В., Михалычко Б.М., Давыдов В.М. Синтез и кристаллическая структура разноталогенидного π-комплекса [HC≡CCH ₂ NH ₃] ₂ CuC _{11.13} Br _{0.87}	8,	74
Олексенко Л.П. Кинетика окисления монооксида углерода на медьсодержащем цеолите Cu/ZSM-5	10,	84
Олексенко Л.П. Природа активных центров нанесенных Со-содержащих катализаторов окисления СО	3,	40
Олийник Л.П., Врецена Н.Б. Синтез и физико-химические исследования биядерных соединений состава [MThio _n][Fe(CN) ₅ NO]·mH ₂ O	10,	75
Памяти Нины Анатольевны Костроминой	8,	127
Памяти члена-корреспондента НАН Украины Олега Григорьевича Зарубицкого	3,	72
Перлова О.В., Ширякалова А.А., Менчук В.В. Адсорбция хлоридов диалкиламмония свежесаженым гидроксидом уранила	6,	86
Пехтерева Т.М., Смирнов Ю.И., Капкан Л.М., Червинский А.Ю., Горкуненко О.А., Зимцев С.П., Коротких Н.И. Влияние алкилирования второго атома азота гидразидов карбоновых кислот на цис/транс-конформационное равновесие	12,	114
Пирский Ю.К., Потаскалов В.А., Рейтер Л.Г., Андрийко А.А., Кублановский В.С. Катализаторы электровосстановления молекулярного кислорода на основе продуктов термического разложения комплексов кобальта (III) и никеля (II)	11,	25
Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е. Протонодонорная способность бензойной кислоты и ее замещенных	11,	47
Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Маковецкий В.П. Спектроскопическое исследование комплексообразования пиридиновых соединений с иодом	6,	75
Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Вовк Д.Н. Электрические свойства комплексов пиридина и его метилзамещенных с иодом	8,	89
Пономаренко М.В., Лурье Л.Ф., Сергучев Ю.А. Трансаннулярная циклизация 3,7-диметилен-бицикло[3.3.1]нонами под действием (PhSO ₂) ₂ NF	7,	39
Попов А.Ф., Кравченко В.В., Луцюк А.Ф., Котенко А.А. Влияние природы триалкиламмониевых групп на скорость реакций несимметричного фрагментарного обмена в винилониевых солях	5,	54
Походенко В.Д. к 70-летию академика НАН Украины	4,	127
Пукас С.Я., Куприсюк В.В., Мельник А.Л., Семусь Н.З., Гладышевский Р.Е. Соединения RAl _{0.15} Ge _{1.85} (R = Tb, Dy, Ho) с ромбической структурой типа ZrSi ₂	5,	16
Рейтер Л.Г., Бутова Е.Д., Шульженко Е.А., Андрийко А.А. Синтез и свойства полиядерных аминоэтилатных цинк – хром (III) и цинк – кобальт (III) комплексов	3,	16

Робота Л.П., Коробейник А.В., Зуб Ю.Л., Савельев Ю.В., <u>Чуйко А.А.</u> Синтез гибридных органически-неорганических материалов с уретановыми фрагментами с использованием золь-гель метода	11, 63
Рожественская Л.М., Дзязько Ю.С., Беляков В.Н. Селективное извлечение ионов Ni (II) с неорганическими ионообменниками на основе гидрофосфата циркония из разбавленных растворов	1, 64
Романив О.И., Аксельруд Л.Г., Давыдов В.М., Гладышевский Р.Е. Влияние частичного замещения Sr(Ca) на Y, Pb или Bi на стойкость и кристаллическую структуру соединения $(Sr_8Ca_6)Cu_{24}O_{41}$	8, 67
Русакова Н.В., Журавлев С.А., Жилина З.И., Ишков Ю.В., Кузьмин В.Е., Юданова И.В., Огниченко Л.Н., Коровин Ю.В. Люминесценция иттербия в комплексах с несимметричными порфиринами	10, 72
Русецкий И.А., Колбасов Г.Я., Данько Д.Б., Солонин Ю.М., Щербакова Л.Г., Косско И.А. Фотоэлектродные свойства GaAs-электрода, модифицированного Zn и Pt	1, 62
Савелова В.А., Белоусова И.А., <u>Симаненко Ю.С.</u> , Попов А.Ф., Матвеев А.А., Матвиенко В.Н. Влияние катиона R_4N^+ в концентрированных растворах Et_4NOH и Bu_4NOH на скорость расщепления эфиров органических кислот	2, 120
Савчук Р.Н., Компаниченко Н.М., Омельчук А.А. Закономерности взаимодействия в системе $NaF-ZrF_4-M$ ($M - Zr, Na$)	1, 39
Симаненко Т.В., Вишник А.Б., Цыганок Л.П. Определение мышьяка (V) в виде ионного ассоциата 10-молибдо-2-вольфрамоарсената с кристаллическим фиолетовым в мицеллярной среде	10, 113
Скопенко В.В., к 70-летию академика НАН и АПН Украины	2, 126
Слипенюк Т.С., Нечипорук В.В. Исследование межчастичных взаимодействий в суспензиях синтетического алмаза	10, 99
Слободяник Н.С., Нагорный П.Г., Корниенко З.И., Бойко Р.С., Иваненко О.П., Затовский И.В., Огородник И.В. Кристаллическая структура двойного дифосфата натрия и индия и твердые растворы на его основе	5, 11
Смоляр Н.Н., Лопатинская Х.Я., Ютилов Ю.М., Гресько С.В. Галогенирование 5-амино- и 5-оксопроизводных имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридина	4, 100
Солопан С.А., Вьюнов О.И., Коваленко Л.Л., Белоус А.Г. Синтез и свойства композиционных структур на основе сегнетоэлектрических и магнитных фаз	1, 28
Ставицкая С.С., Гоба В.Е., Томашевская А.Н., Картель Н.Т. Углеродные материалы аэрогелевого типа на основе тонкодисперсных саж различного происхождения	5, 31
Стадник О.А., Иванова Н.Д. Каталитическая активность – фактор скорости электровосстановления оксидных соединений кобальта в протонных электролитах	1, 70
Сухарева О.Ю., Сухарев С.Н., Сливка М.В., Чундак С.Ю. Разработка методик определения содержания тяжелых металлов (Hg, Cd, Pb) в объектах окружающей среды	2, 109
Тарасенко Ю.А., Герасимюк И.П., Лапко В.Ф., Хаврюченко В.Д. Активность Pb/C-катализаторов в реакции разложения пероксида водорода	2, 89
Тевтуль Я.Ю., Филиппчук Т.В., Марковский Б.И., Синчук И.В. Термодинамические и электрохимические параметры интеркаляции графитовых материалов	12, 88
Терещенко Т.А., Шевчук А.В., Привалко Э.Г., Шевченко В.В. Золь-гель синтез и свойства органо-силикатных гибридных композитов на основе олигоуретанов различной структуры	3, 57
Титов Ю.А., Белявина Н.Н., Слободяник Н.С., Тимошенко М.В. Особенности механизма образования и кристаллическая структура M'-модификаций $LnTaO_4$	2, 84
Титов Ю.А., Слободяник Н.С., Чумак В.В. Условия изовалентного замещения атомов PЗЭ в пятислойной перовскитоподобной структуре $CaLn_4Ti_5O_{17}$	7, 3
Трохименко О.М., Зайцев В.Н., Пащенко Е.А. Спектрофотометрическое определение церия (IV) при помощи дифениламин- <i>n</i> -сульфокислоты	8, 100
Трохименко О.М., Зайцев В.Н., Писарева Н.Е. Влияние анионов сильных минеральных кислот на скорость протекания реакции Сендела-Кольтгофа	1, 26
Трунова Е.К., Роговцов А.А. Комплексообразование в система церий (III) – этилендиаминдиантарная кислота	12, 74

Уминский М.В., Колесникова И.П., Колесников А.В. Влияние технологических факторов на электрохимические свойства катодов из ацетиленовой сажи, активированной NiCo_2O_4	5,	47
Усачев В.В., Швед Е.Н., Козорезова Е.И., Пономарев А.А. Влияние структуры алифатических карбоновых кислот на каталитический ацидолиз эпихлоргидрина	4,	108
Федоришена Е.Н., Панов Э.В., Новоселова И.А. Сравнение электрохимического поведения электродов на основе разных углеродных материалов в водных растворах электролитов	1,	58
Хиля О.В., Воловненко Т.А., Туров А.В., Воловенко Ю.М. Алкилирование 2-(4-оксо-3,4-дигидро-2-хиназолинил)ацетонитрилов	12,	108
Царик Н.В., Козачкова А.Н., Костромина Н.А., Пехньо В.И. Определение состава, расчет констант образования комплексов палладия с оксидиэтилендифосфоновой кислотой	1,	19
Чмиленко Ф.А., Худякова С.Н., Вишник А.Б. Комплексообразование осмия (VI) с 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тиопироном в кислой среде	6,	102
Чоренька Н.В., Никитенко В.Н. Синтез, идентификация, изомеризация и электрохимические свойства транс- и цис-диглицинатных комплексов палладия (II)	1,	48
Шандрук М.И., Зинченко О.В., Мамуня Е.П., Давиденко В.В., Гладкий Э.П., Лебедев Е.В. Реокинетика и электропроводность процесса формирования эпоксидных композиций с Al-P-содержащими блоками	8,	117
Шевчук И.А., Симонова Т.Н., Гонтьарь Е.С. Извлечение и концентрирование разнорядных комплексов некоторых платиновых металлов с органическими основаниями и водорастворимыми экстрагентами	9,	29
Шистка Д.В., Оранская Е.И., Шапиро И.Г., Горников Ю.И., Брей В.А. Фазовый состав и каталитическая активность WO_3/ZrO_2 , допированного элементами II-VI групп	9,	15
Шолудченко Л.И., Гетманчук Ю.П. Фоточувствительные олигомеры на основе флуоренилсодержащих диолов	6,	115
Шпанько И.В., Садовая И.В. Кинетика и механизм реакции фенилоксирана с бензойными кислотами в присутствии галогенидов и бензоатов тетраэтиламмония	9,	42
Штеменко А.В., Шаповал А.Н. Восстановление перрената калия гипофосфитом натрия в смеси муравьиной и бромистоводородной кислот	11,	17
Щербакова Л.Г., Чупров С.С., Хомко Т.В., Адеев В.М. Влияние металлических покрытий на электрохимические и водородсорбционные свойства интерметаллического соединения типа AB_5	12,	91
Ягупольский Л.М. Фторсодержащие заместители и их роль в создании химических соединений с особыми свойствами	3,	3
Янчевский О.З., Крамаренко А.В., Белоус А.Г. Получение наноразмерных порошков оксидов ниобия и тантала	9,	3
Яценко Т.В., Василюк С.Л. Особенности взаимодействия ионов Cu (II) с оксигидратными сорбентами на основе титана и циркония	1,	42
Яценко Т.В., Мальцева Т.В., Пальчик А.В., Атаманюк В.Ю., Беляков В.Н. Определение удельной поверхности оксигидратов элементов III-IV групп по данным потенциометрического титрования	7,	10