

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 1

Том 71
январь
2005

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Шпальта редколегії

КОВТУН Г.О. Ароматичні аміни в каталізі обриву ланцюгів окиснення 3

Неорганічна та фізична хімія

ПАШКОВА О.В., В'ЮНОВ О.І., МАКАРЕНКО А.М., ХОМЕНКО Б.С., БІЛОУС А.Г. Поліморфні перетворення при термообробці системи $ZrO(OH)_2-Y(OH)_3-Ce(OH)_4$ 14

ТИТОВ Ю.О., ЧУМАК В.В., СЛОБОДЯНИК М.С. Особливості утворення п'ятишарових перовскіто-подібних сполук $A_5B_5O_{17}$ ($A = Ca, Sr, La$; $B = Ti, Nb$) з систем сумісноосаджених гідроксикарбонатів 19

ШМАТКОВА Н.В., СЕЙФУЛЛІНА І.Й., ТКАЧЕНКО В.М. Синтез та фізико-хімічне дослідження нових комплексів германію (IV) з саліцилальгідрозонами амінозаміщених бензойної кислоти 23

РЯБОВ С.В., КОБИЛІНСЬКИЙ С.М., КОЗАК Н.В., НІЗЕЛЬСЬКИЙ Ю.М., КЕРЧА Ю.Ю. Особливості комплексоутворення йонів міді з хітозаном 27

ШУЛЬГІН В.Ф., ЗУБ В.Я., ЛАРІН Г.М. Дослідження слабких обмінних взаємодій у біядерних комплексах міді (II) методом ЕПР 32

БУЗЬКО В.Ю., АРУТЮНЯН М.М., СУХНО І.В., ПАНЮШКІН В.Т. Вплив йона Mg^{2+} на термодинамічні характеристики реакцій утворення бутиратних комплексів деяких йонів РЗЕ 38

ЯЦИМИРСЬКИЙ В.К., МАКСИМОВ Ю.В., СУЗДАЛСВ І.П., ПЩЕНКО О.В., ЗАХАРЕНКО М.І., ГАЙДАЙ С.В. Активність $Fe-Co-Cu$ оксидних каталізаторів у реакції окиснення CO та їх структурні особливості за даними Месбауєрівської спектроскопії 42

КОВАЛЬЧУК Є.П., РЕШЕТНЯК О.В., СМЕТАНЕЦЬКИЙ В.Я. Розчинення-йонізація міді в ацетонітрильних розчинах тетрафторборату фенілдіазонію 46

Електрохімія

ЛАРІН В.І., ХОБОТОВА Е.Б., КУБЛАНОВСЬКИЙ В.С. Гранична дифузія гетерокатіонів у полікристалічному шарі $CuCl$ 52

УМІНСЬКИЙ М.В., МАКОРДЕЙ Ф.В., КОЛЕСНИКОВА І.П., МАКОРДЕЙ Р.І., КОЛЕСНИКОВ А.В. Синтез та дослідження електрофізичних та електрохімічних властивостей оксидів кобальту та марганцю 57

Аналітична хімія

ЗУЙ О.В., ГОНЧАРУК В.В. Хемілюмінесцентний аналіз сьогодні і завтра 61

ЧИВІРЬОВА Н.О., ГОЛІК Н.М., АНТОНОВИЧ В.П., ЗІНЧЕНКО В.Ф., СТОЯНОВА І.В. Визначення різновалентних форм компонентів у сульфідах та сульфотриоксидах лантанідів за співвідношенням вмісту загального сульфору та суми відновників 67

Інформація. Хроніка

Тенденції розвитку аналітичної науки (за матеріалами конференції з аналітичної хімії РІТТСОН 2004) 71

Содержание

Колонка редколлегии

КОВТУН Г.А. Ароматические амины в катализе обрыва цепей окисления	3
---	---

Неорганическая и физическая химия

ПАШКОВА Е.В., ВЬЮНОВ О.И., МАКАРЕНКО А.Н., ХОМЕНКО Б.С., БЕЛОУС А.Г. Полиморфные превращения при термообработке системы $ZrO(OH)_2-Y(OH)_3-Ce(OH)_4$	14
ТИТОВ Ю.А., ЧУМАК В.В., СЛОБОДЯНИК Н.С. Особенности образования пятислойных перовскитоподобных соединений $A_5B_5O_{17}$ ($A = Ca, Sr, La$; $B = Ti, Nb$) из систем совместноосажденных гидроксикарбонатов	19
ШИМАТКОВА Н.В., СЕЙФУЛЛИНА И.И., ТКАЧЕНКО В.Н. Синтез и физико-химическое исследование комплексов германия (IV) с салицилальгидразонами аминзамещенных бензойной кислоты	23
РЯБОВ С.В., КОБЫЛИНСКИЙ С.Н., КОЗАК Н.В., НИЗЕЛЬСКИЙ Ю.Н., КЕРЧА Ю.Ю. Особенности комплексообразования ионов меди с хитозаном	27
ШУЛЬГИН В.Ф., ЗУБ В.Я., ЛАРИН Г.М. Исследование слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди (II) методом ЭПР	32
БУЗЬКО В.Ю., АРУТЮНЯН М.М., СУХНО И.В., ПАНИЮШКИН В.Т. Влияние иона Mg^{2+} на термодинамические характеристики реакций образования бутиратных комплексов некоторых ионов РЗЭ	38
ЯЦИМИРСКИЙ В.К., МАКСИМОВ Ю.В., СУЗДАЛЕВ И.П., ИЩЕНКО Е.В., ЗАХАРЕНКО Н.И., ГАЙДАЙ С.В. Активность $Fe-Co-Cu$ оксидных катализаторов в реакции окисления CO и их структурные особенности по данным Мессбауэровской спектроскопии	42
КОВАЛЬЧУК Е.П., РЕШЕТНЯК О.В., СМЕТАНЕЦКИЙ В.Я. Растворение-ионизация меди в ацетонитрильных растворах тетрафторбората фенилдиазония	46

Электрохимия

ЛАРИН В.И., ХОБОТОВА Э.Б., КУБЛАНОВСКИЙ В.С. Граничная диффузия гетерокатионов в поликристаллическом слое $CuCl$	52
УМИНСКИЙ М.В., МАКОРДЕЙ Ф.В., КОЛЕСНИКОВА И.П., МАКОРДЕЙ Р.И., КОЛЕСНИКОВ А.В. Синтез и исследование электрофизических и электрохимических свойств оксидов кобальта и марганца	57

Аналитическая химия

ЗУЙ О.В., ГОНЧАРУК В.В. Хемилюминесцентный анализ сегодня и завтра	61
ЧИВИРЕВА Н.А., ГОЛИК Н.Н., АНТОНОВИЧ В.П., ЗИНЧЕНКО В.Ф., СТОЯНОВА И.В. Определение разновалентных форм компонентов в сульфидах и сульфотридах лантанидов по соотношению содержания общей серы и суммы восстановителей	67

Информация. Хроника

Тенденции развития аналитической науки (по материалам конференции по аналитической химии РИТТСОН 2004)	71
--	----

Contents № 1

Editorial's board column

KOVTUN G.A. Aromatic amines in catalysis break of chain of oxidation	3
--	---

Inorganic and Physical Chemistry

PASHKOVA Ye.V., VYUNOV O.I., MAKARENKO A.N., KHOMENKO B.S., BELOUS A.G. Polymorphous transformation in the case of heat treatment of the $Zr(OH)_2$ — $Y(OH)_3$ — $Ce(OH)_4$ system	14
TITOV Yu.O., CHUMAK V.V., SLOBODYANIK M.S. Peculiarities of formation of slab perovskite-like $A_nB_nO_{3n+2}$ -type compounds ($A = Ca, Sr, La$; $B = Ti, Nb$; $n=5$) from the systems of co-precipitated hydroxy-carbonates	19
SHMATKOVA N.V., SEIFULLINA I.I., TKACHENKO V.N. Synthesis and physicochemical investigation of germanium (IV) complexes with salicylaldehyde NH_2 -substituted benzoylhydrazones	23
RYABOV S.V., KOBYLINSKII S.M., KOZAK N.V., NIZELSKII Yu.M., KERCHA Yu.Yu. Peculiarities of complex-forming between copper ions and chitosan	27
SHULGIN V.F., ZUB V.Ya., LARIN G.M. A study of weak exchange interactions in binuclear copper (II) complexes by the ESR method	32
BUZ'KO V.Yu., ARUTYUNJAN M.M., SUKHNO I.V., PANJUSHKIN V.T. Influence of an ion Mg^{2+} on the thermodynamic formation reaction parameters of some REE butyric complexes	38
YATSIMIRSKY V.K., MAKSIMOV Yu.V., SUZDALEV I.P., ISCHENKO E.V., ZAKHARENKO N.I., GAYDAY S.V. Activity of Fe—Co—Cu oxides in CO oxidation and their structural features by Mossbauer spectroscopy	42
KOVALCHUK Ye.P., RESHETNYAK A.V., SMETANETSKII V.Ya. Dissolution-ionization of copper in acetonitrile solutions of phenyldiazonium tetrafluoroborate	46

Electrochemistry

LARIN V.I., KHOBOTOVA E.B., KUBLANOVSKII V.S. Grain boundary diffusion of heterocations in polycrystalline CuCl layer	52
UMINSKYI M.V., MAKORDEY F.V., KOLESNIKOVA I.P., MAKORDEY R.I., KOLESNIKOV A.V. Synthesis and investigating of electrophysical and electrochemical properties of cobalt and manganese oxides	57

Analytical Chemistry

ZUY O.V., GONCHARUK V.V. Chemiluminescence analysis today and tomorrow	61
CHIVIRYOVA N.A., GOLIK N.N., ANTONOVICH V.P., ZINCHENKO V.F., STOYANOVA I.V. Determination of mixvalent forms of the components in lanthanide sulfides and sulfofluorides by ratio of contents of the total sulfur and sum of reducers	67

Information. News Items

Trends in the Development of the Analytical Science (according to the materials of the Conference on Analytical Chemistry)	71
--	----

Редколлегия Украинского химического журнала продолжает публикацию серии проблемных и обзорных статей ведущих химиков страны, посвященных современным вопросам фундаментальной и прикладной химии. Хотя предлагаемая читателю статья "Ароматические амины в катализе обрыва цепей окисления" на первый взгляд носит частный характер, она содержит важные, новые и обобщающие результаты, свидетельствующие о каталитическом антиоксидантном действии ароматических аминов по отношению к различным органическим соединениям и материалам. Статья принадлежит перу известного специалиста в этой области члена-корреспондента НАН Украины Г.А. Ковтуна и основана, главным образом, на отечественном, в том числе на его личном с коллегами, экспериментальном материале, полученном в Институте биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины.

УДК 541.40:541.124

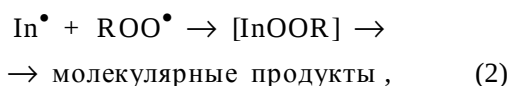
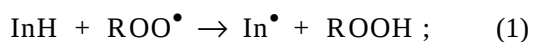
Г.А. Ковтун

АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ В КАТАЛИЗЕ ОБРЫВА ЦЕПЕЙ ОКИСЛЕНИЯ

Обобщены известные и изложены новые результаты исследования механизмов катализа обрыва цепей окисления органических соединений свободными и координированными ароматическими аминами.

Ароматические амины (InH) находятся в центре внимания современной химии как стабилизаторы окисления (антиоксиданты, ингибиторы окисления) органических соединений [1—3].

Антиокислительные свойства InH обусловлены обрывом цепей окисления органических соединений вследствие протекания двух основных реакций [1, 3]:



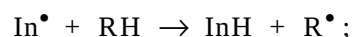
где $\text{In}^\bullet$ и $\text{ROO}^\bullet$ — аминильный и пероксильный радикалы соответственно.

В случае многочисленных экспериментальных наблюдений, когда продукты реакций (1) и (2), а также сам ароматический амин не участвуют в побочных реакциях, стехиометрический коэффициент ингибирования $f = (\tau W_i)/[\text{InH}]_0 = 2$ [1, 3], где τ — период индукции на кинетических кривых поглощения кислорода или накопления основных продуктов окисления органическим соединением, W_i — скорость инициирования (генерирования) пероксильных радикалов при известной начальной концентрации ароматического амина $[\text{InH}]_0$. Следовательно, в реакциях

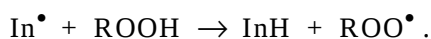
(1) и (2) ароматические амины выступают в качестве стехиометрических (однократных) реагентов с носителями цепей окисления — пероксильными радикалами [1, 3].

В настоящей работе обобщены известные и изложены новые результаты исследований, свидетельствующие о каталитическом (многократном) участии ароматических аминов в обрыве цепей окисления. Это — перспективное направление в создании ингибиторов окисления органических соединений и материалов на их основе, развиваемое в Институте биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины.

Нетрудно убедиться в том, что если реализовать возобновление (регенерацию) исходного ароматического амина, но без образования в этом акте свободных радикалов, то можно осуществить каталитический цикл обрыва цепей окисления. Его итогом будет увеличение наблюдаемого периода торможения процесса окисления τ_Σ , а следовательно, и увеличение параметра $f = [(\tau_\Sigma/\tau) \gg 1]$. Следует отметить, что в исследованиях ингибированного окисления органических соединений хорошо известны и изучены две реакции, которые ведут к регенерации исходного ароматического амина [1, 3]:



© Г.А. Ковтун, 2005



Однако в этих превращениях, как мы видим, наряду с регенерацией исходной молекулы ингибитора окисления InH происходит и регенерация носителей цепей окисления $\text{ROO}^\bullet$, то есть фактически реализуется передача цепей окисления с малореакционноспособного радикала $\text{In}^\bullet$ на высокорекционноспособные в окислении радикалы $\text{R}^\bullet$ и $\text{ROO}^\bullet$. В ряде случаев молекулярные продукты превращения ароматических аминов также характеризуются ингибирующими свойствами (см. например [4, 5]), и наблюдается $f > 2$. Ясно, что параметр f незначительно превышает значение 2, поскольку таких продуктов ингибирования, последовательно превращающихся друг в друга и, к тому же, характеризующихся достаточным ингибирующим действием, априори не может быть много.

Механизм катализа обрыва цепей окисления. Впервые при изучении инициированного окисления вторичного спирта — циклогексанола — в присутствии α -нафтиламина было обнаружено, что скорость расходования этого ингибитора окисления в десятки раз меньше скорости инициирования цепей [6]. Аналогичное явление наблюдали при окислении не только вторичных, но и первичных спиртов [7]; оно характерно не только для α -нафтиламина, но и для других ароматических аминов (первичных, вторичных) [1, 8]. Значения параметра f , вычисленные по данным начальной скорости расходования ароматического амина W_{InH} при известной скорости инициирования W_i : $f = (W_{\text{InH}}/W_i) = 6 \div 90$. Позже аналогичное явление ($f \gg 2$) было обнаружено и при окислении циклогексана-1,4 [9], а также при систематическом исследовании окисления большого круга первичных, вторичных, третичных алифатических аминов [10—12] и винильных мономеров класса 1,2-замещенных этилена [13]. Примеры величин параметра f для исследованных систем приведены в табл. 1. Предполагаются новые органические соединения RH, представляющие интерес для дальнейших поисковых исследований [2, 3, 9, 14, 15].

Характерно, что носителями цепей окисления всех перечисленных выше органических соединений выступают пероксильные радикалы, обладающие не только окислительными, но, одновременно, и восстановительными свойствами в реакциях со свободными радикалами. По строению пероксильные радикалы, образующиеся в

Т а б л и ц а 1

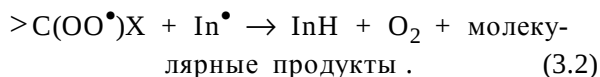
Брутто-стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления органических соединений ароматическими аминами

Ароматический амин	Окисляемый субстрат	$t, ^\circ\text{C}$	f	Литература
α -Нафтиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	75	90	[7]
	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	74	12	[7]
	$\text{втор-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	74	12	[7]
	$\text{цикло-C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	75	90	[16]
	$\text{цикло-C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	120	28	[6]
	$\text{цикло-C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	120	56	[17]
	$\text{цикло-C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	75	92	[10]
	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$	75	26	[10]
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}$	65	30	[12]
β -Нафтиламин	$\text{цикло-C}_6\text{H}_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_2$	55	14	[11]
	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	74	6	[7]
	$\text{цикло-C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	120	28	[17]
Дифениламин	$\text{цикло-C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	120	6	[17]
	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	75	47	[18]
N-Фенил- α -нафтиламин	$\text{цикло-C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	120	15	[17]
N-Фенил- β -нафтиламин	$\text{цикло-C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	120	26	[17]
	$\text{цикло-C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	75	36	[10]
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	65	52	[12]
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	50	20	[9]

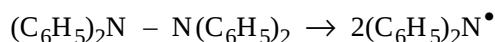
ходе окисления исследуемых органических соединений, можно условно разделить на две группы. К первой группе относятся гидропероксильные радикалы $\text{HOO}^\bullet$ (образуются при окислении циклогексана-1,4, 1,2-замещенных этилена) [1, 3]. Ко второй группе — радикалы общего строения $>\text{C}(\text{OO}^\bullet)\text{X}$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{NH}_2, \text{NHR}, \text{NR}_1\text{R}_2$, где $\text{R}, \text{R}_1, \text{R}_2$ — алкильный заместитель), которые образуются при окислении первичных и вторичных спиртов, а также алифатических аминов [1, 3].

Механизм регенерации исходного ароматического амина заключается в том, что пероксильный радикал — восстановитель — реагирует с образующимся в реакции (1) аминильным радикалом $\text{In}^\bullet$, восстанавливая его до исходного InH (при этом, подчеркнем, одновременно происходит обрыв цепи окисления) [1—3]:

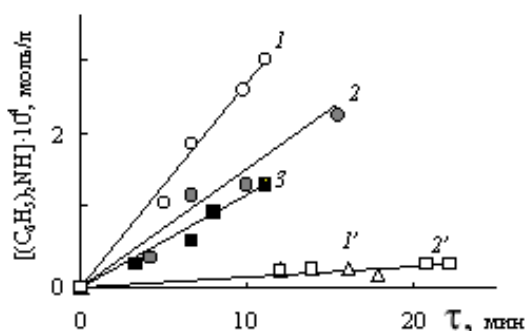




Прямые экспериментальные подтверждения протекания реакций (3) получены в работах [15, 19, 20], в которых показано накопление дифениламина из дифениламинильного радикала. Его генерировали при термическом распаде N,N',N,N'-тетрафенилгидразина:

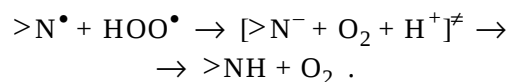
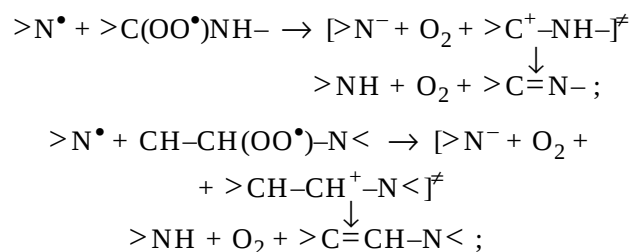


в процессе инициированного окисления циклогексанола [19, 20], циклогексиламина, *n*-октанола и циклогексадиена-1,4 [15, 20] (рисунок).

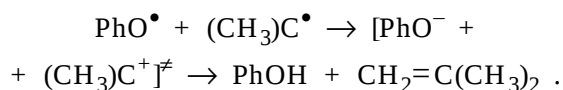


Образование дифениламина в окисляющемся циклогексилаmine для $W_i = 4.7 \cdot 10^{-7}$ (1) и 0 моль/(л·с) (1'); *n*-октаноле для $W_i = 2.5 \cdot 10^{-7}$ и 0 моль/(л·с) (2); циклогексадиене-1,4 для $W_i = 2.1 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с (3) при термическом распаде N,N',N,N'-тетрафенилгидразина (65 °C).

Молекулярными продуктами превращения пероксильных радикалов в реакциях (3) являются карбонильные соединения — альдегиды (первичные спирты), кетоны (вторичные спирты), имины (первичные и вторичные алифатические амины), β-енамины (третичные алифатические амины) [14]. С учетом этих данных в работах [3, 14, 15] предполагается, что элементарный акт реакций (3) — одноэлектронный перенос от пероксильного к N-центрированному радикалу ($>N^{\bullet}$) как к более электроноакцепторной частице, с последующими превращениями между возникшим карбокатионом $>C^+-X$ или H^+ и анионом $>N^-$, например:



Одноэлектронные переносы в реакциях свободных радикалов — известное и изученное явление [21]. Например, с таким механизмом связано протекание реакции между феноксильным ($PhO^{\bullet}$) и *трет*-бутильными радикалами:



Таким образом, в результате чередования реакций окисления ароматического амина (1) и восстановления аминильного радикала (3) пероксильным радикалом реализуется каталитический обрыв цепей окисления ($f \gg 2$). Реакция (2) ведет к необратимому расходованию (деактивации) своеобразного катализатора обрыва цепей окисления. Из этих данных следует, что степень восстановления аминильного радикала зависит от отношения констант скоростей реакций (2) и (3): $f = 2 \cdot [1 + (k_3/k_2)]$ [1, 3]. Поэтому, чем выше константа скорости k_3 , тем больше наблюдаемая величина параметра f , а значит, и величина периода индукции окисления $\tau_{\Sigma} \gg \tau$.

Результаты рассмотренных выше работ были направлены, прежде всего, на доказательство этого уникального явления в радикальных реакциях ($f \gg 2$) и не имели систематического характера исследований, сконцентрированных на выяснении реакционной способности пероксильных радикалов в реакциях (2) и (3). В последнее время нами получены результаты, которые дополняют представления о связи параметра f с величинами k_1 , свойствами молекулы ароматического амина (например, такими, как прочность NH-связи, стабильность аминильного радикала, строение пероксильного радикала $>C(OO^{\bullet})X$, координация ароматического амина ионом и ядром кластера металла).

Еще в работе [20] мы обратили внимание на то, что при переходе от свободной NH-группы ароматического амина к координированной NH-группе ионом металла, например никелем (II) или барием (II), параметр f заметно возрастал по сравнению со свободным лигандом (табл. 2).

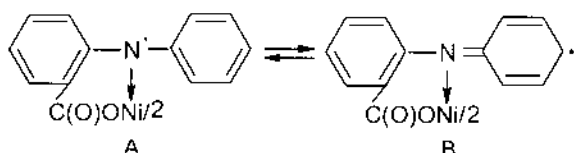
Обнаруженное явление было объяснено тем, что координация NH-группы ионом металла способствует стабилизации N-центрированного радикала, образующегося по реакции (1),

Т а б л и ц а 2

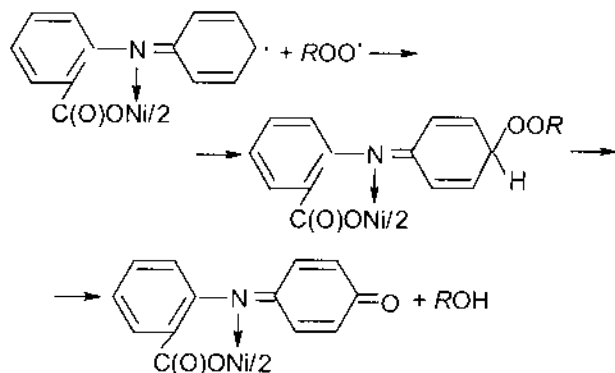
Брутто-стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления спиртов и циклогексиламина аминоккомплексами металлов и соответствующими свободными лигандами — ароматическими аминами [3, 20]

Катализатор обрыва цепей окисления	Цикло- гексанол, 75 °С	<i>n</i> -Ок- танол, 90 °С	Цикло- гексил- амин, 80 °С
$[2-(C_6H_5NH)C_6H_4COO]_2Ni$	40 ± 5	45 ± 5	60 ± 8
$[2-(C_6H_5NH)C_6H_4COO]_2Ca$	26 ± 4	—	—
$[2-(C_6H_5NH)C_6H_4COO]_2Mg$	32 ± 5	38 ± 4	—
$[2-(C_6H_5NH)C_6H_4COO]_2VO$	54 ± 5	—	75 ± 6
$2-(C_6H_5NH)C_6H_4COOH$	5 ± 1	3 ± 1	4 ± 1
$[2-(C_6H_5CH_2NH)C_6H_4COO]_2Ni$	12 ± 3	15 ± 3	32 ± 4
$2-(C_6H_5CH_2NH)C_6H_4COOH$	6 ± 1	—	5 ± 1
$[2-(C_6H_5CH=N-NH)C_6H_4COO]_2Ni$	48 ± 4	49 ± 5	69 ± 8
$2-(C_6H_5CH=N-NH)C_6H_4COOH$	4 ± 1	6 ± 2	23 ± 4
$[2-(4'-CH_3C_6H_4NH-N=CH)C_6H_4O]_2Ni$	63 ± 5	66 ± 7	83 ± 9

за счет дополнительной делокализации его неспаренного электрона на электронных орбиталях центрального атома. Это приводит к тому, что удельный вес резонансной формы А увеличивается по сравнению с резонансной формой В:



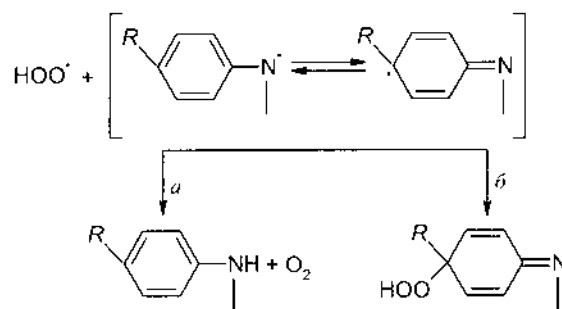
Вследствие этого должна возрастать способность пероксильного радикала к регенерации (восстановлению) исходного аминоккомплекса по реакции (3). Одновременно снижается и доля реакции (2), ведущей к дезактивации катализатора обрыва цепей [3]:



Характерно, что исследуемые комплексы металлов, содержащие в качестве лигандов ароматические амины, способны дополнительно катализировать распад гидропероксидов (разветвляющих агентов цепей окисления) с крайне низкой вероятностью образования свободных радикалов ($\gamma \rightarrow 0$ при 70—120 °С) [3, 14]. Подтверждают высказанные в работе [20] предположения и полученные величины параметры f для реакции гидропероксильных радикалов окисляющегося циклогексана-1,3 (50 °С) с 4-алкилзамещенными *N*-метиланилина 4-*R*- $C_6H_4NHCH_3$, где $R = CH_3$ (I), $CH(CH_3)_2$ (II), *трет*- C_4H_9 (III), *трет*- $C_4H_9CH_2$ (IV) [1] (табл. 3). Особенностью исследуемых ароматических аминов является то, что электронные свойства заместителей R близки [22], тогда как по объему они заметно отличаются [23].

Из табл. 3 следует, что соединения I—IV каталитически участвуют в обрыве цепей окисления этого углеводорода ($f \gg 2$). Величины f возрастают в следующем ряду 4-*R*-заместителей: IV > III > II > I. Этот ряд совпадает с рядом уменьшения стерических свойств 4-*R*-заместителей, характеризуемых известными стерическими константами Чартона V_R .

Согласно работе [3], взаимодействие гидропероксильного и аминильного радикалов (реакция (3)) возможно по двум параллельным маршрутам — *a* и *б*:



Реализация маршрута *б* ведет к однократному обрыву цепи ($f=2$), а маршрута *a* — к регенерации исходного *N*-метиланилина и, как следствие, к увеличению стехиометрического коэффициента обрыва цепей ($f > 2$). Можно полагать, что увеличение пространственного объема 4-*R*-заместителя препятствует протеканию

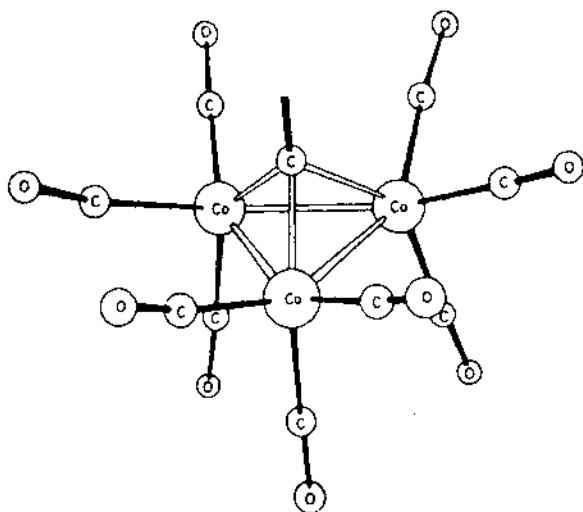
Т а б л и ц а 3

Параметр f для реакции гидропероксильных радикалов окисляемого циклогексadiens-1,3 при 50 °С с ароматическими аминами 4- $R-C_6H_4NHCH_3$ и стерические константы Чартон R -заместителей (V_R) [3]

Заместитель R	f	V_R [23]
CH ₃ (I)	6.5 ± 1	0.52
CH(CH ₃) ₂ (II)	13 ± 3	0.76
C(CH ₃) ₃ (III)	28 ± 2	1.24
CH ₂ C(CH ₃) ₃ (IV)	39 ± 4	1.34

реакции b и способствует, таким образом, регенерации амина по маршруту a , то есть протеканию каталитического обрыва цепей окисления.

При использовании в качестве акцептора гидропероксильных радикалов окисляемых дигидробензолов (циклогексadiens-1,3,-1,4, дигидрофенантрен-9,10) трехъядерного кластера кобальта $Co_3(\mu_3-C-C_6H_4NHCH_3-p)(CO)_9$, который содержит μ_3 -координированный ароматический амин $\mu_3-C-C_6H_4NHCH_3-p$, измеренный параметр $f = 94 \pm 10$ (50 °С) [24–30]. Можно полагать, что кластерная группировка, которая является заместителем в положении 4 молекулы



N-метиланилина, создает еще большие стерические препятствия протеканию маршрута реакции b , чем рассмотренные в табл. 3 органические заместители R.

В табл. 4 сопоставлены величины параметра f с величинами констант k_1 и прочностями N–H-связей ароматических аминов различного

Т а б л и ц а 4

Величины параметров f и k_1 для реакции гидропероксильных радикалов окисляемого α -терпинена с ароматическими аминами (50 °С) и прочности NH-связей ароматических аминов [3]

Ароматический амин	f	k_1 , л/(моль·с)	D_{NH} , кДж/моль [1]
C ₆ H ₅ NH ₂	4 ± 1	$8.2 \cdot 10^2$	368.2
4-CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂	9 ± 2	$2.1 \cdot 10^3$	343.1
(C ₆ H ₅) ₂ NH	28 ± 2	$1.4 \cdot 10^4$	334.7
C ₆ H ₅ NHC ₆ H ₄ NHC ₆ H ₅	64 ± 3	$5.6 \cdot 10^5$	306.7
C ₁₀ H ₇ NHC ₆ H ₄ NHC ₁₀ H ₇	184 ± 5	$9.4 \cdot 10^5$	297.1

строения в окисляющемся α -терпинене при 50 °С (носители цепей его окисления — гидропероксильные радикалы) [1]. Из приведенных в табл. 4 данных следует, что параметр f возрастает в двух случаях: с увеличением константы скорости k_1 и с уменьшением прочности NH-связи ароматического амина.

Количественных данных для получения надежных линейных эмпирических корреляций параметра f с величинами V_R , k_1 и D_{NH} , экспериментально накопленных к настоящему времени, пока недостаточно. Можно лишь качественно использовать эти наблюдения для предварительного подбора катализаторов обрыва цепей окисления органических соединений.

И наконец, отметим, что величины параметра f для реакций N-метил-4-метиланилина с пероксильными радикалами общего строения $цикло-C_6H_{11}(OO^{\bullet})X$ ($X = OH, NH_2, NHCH_3, N(CH_3)_2$) возрастают с увеличением электронодонорной способности заместителя X (75 °С) [2, 3]:

Заместитель X	OH	NH ₂	NH(CH ₃)	N(CH ₃) ₂
Параметр f	8.9 ± 1	18 ± 2	39 ± 3	67 ± 4

Эти результаты согласуются с изложенным выше предположением о промежуточном образовании карбокатиона $>C^+-X$ в ходе переноса электрона от пероксильного радикала к N-центрированному радикалу. В соответствии с таким представлением механизма реакции (3) наблюдаемый рост величин f симбиотен увеличению способности заместителей X стабилизировать возникающий карбониевый центр $>C^+-X$ [3, 14, 15].

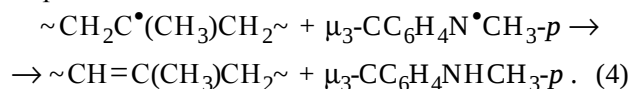
Сверхстехиометрические значения параме-

тра f обнаружены также при окислении твердого полипропилена (ППИ) [31, 32], синтетического изопренового каучука (СКИ-3) [33, 34] и нефтепродуктов [27—30] трехъядерными кластерами кобальта, содержащими μ_3 -координированные первичные и вторичные ароматические амины. Так, в работе [32] обнаружен катализ стадии обрыва цепей окисления твердого ППИ кластером кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3\text{-}p)(\text{CO})_9$, ведущий к длительному торможению окисления полимера. При парциальном давлении кислорода $P_{\text{O}_2} = 0.01$ МПа наблюдаемый брутто-стехиометрический коэффициент обрыва цепей окисления полимера $f = 29 \pm 7$ (120 °C) и, что характерно, уменьшается с ростом парциального давления кислорода.

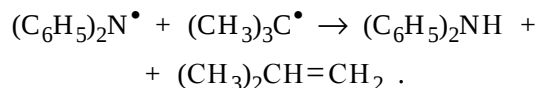
Брутто-стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления твердого полипропилена кластером кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3\text{-}p)(\text{CO})_9$ при различных парциальных давлениях кислорода ($W_i = 8.0 \cdot 10^{-7}$ моль/(кг·с), 120 °C) [32] приведены ниже:

P_{O_2} , МПа	0.01	0.02	0.04	0.06	0.10	0.12
Параметр f	29 ± 7	19 ± 5	12 ± 3	6.1 ± 0.9	3.9 ± 0.8	3.6 ± 0.6

Этот неординарный факт объяснен следующим образом [31, 32]. Со снижением парциального давления кислорода в окисляемом твердом ППИ стационарная концентрация алкильных радикалов $\text{R}^\bullet$ всегда возрастает, так как $([\text{R}^\bullet]/[\text{ROO}^\bullet]) \approx (1/P_{\text{O}_2})$ [1, 2], и становится соизмеримой со стационарной концентрацией пероксильных радикалов $\text{ROO}^\bullet$. При таких условиях возможна регенерация исходного кластера кобальта при реакции *кросс-диспропорционирования*:



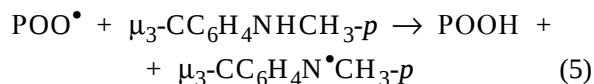
Экспериментальным подтверждением протекания реакции типа (3.1) является образование дифениламина и изобутилена в модельной системе $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^\bullet\text{-(CH}_2)_3\text{C}^\bullet\text{-абсолютный бензол} - 50^\circ\text{C}]$ [31, 32]:



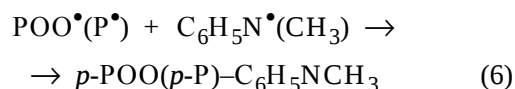
В этих опытах источником аминильных радикалов $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^\bullet$ использовали термический распад N,N',N,N' -тетрафенилгидразина, а радикалов $(\text{CH}_3)_3\text{C}^\bullet$ — фотохимический распад *азо-*

бис-третбутана.

В результате из чередующихся стадий (4) и (5)



складывается каталитический цикл обрыва цепей окисления твердого ППИ исследуемым кластером кобальта ($f \gg 2$), а реакция



ведет к необратимому расходованию катализатора (его дезактивации).

В опытах с синтетическим каучуком СКИ-3 [33, 34] параметры f для кластеров кобальта общей формулы $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-}p)(\text{CO})_9$ также больше двух (табл. 5). Как и в случае с окислением ППИ, с уменьшением парциального да-

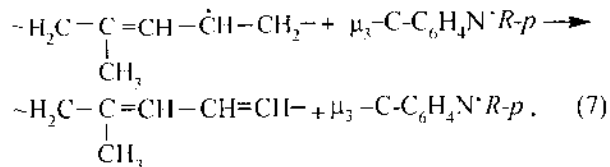
Т а б л и ц а 5

Брутто-стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления каучука СКИ-3 кластерами кобальта общей формулы $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-}p)(\text{CO})_9$ при различных парциальных давлениях кислорода ($W_i = 2.4 \cdot 10^{-7}$ моль/(кг·с), 75 °C) [33]

R в молекуле кластера кобальта	f		
	0.02 МПа	0.04 МПа	0.1 МПа
H	12.0 ± 4	—	6.0 ± 2
CH_3	20.0 ± 3	9.0 ± 3	7.0 ± 2
C_6H_5	28.0 ± 4	15.0 ± 2	10.0 ± 2

вления кислорода параметр f возрастает.

Со снижением P_{O_2} в окисляемом твердом каучуке, как и при окислении ППИ, доля алкильных радикалов $\text{R}^\bullet$ по сравнению с пероксильными радикалами также возрастает [1, 2]. При таких условиях становится возможной регенерация исходного кластера кобальта по реакции



кросс-диспропорционирования:

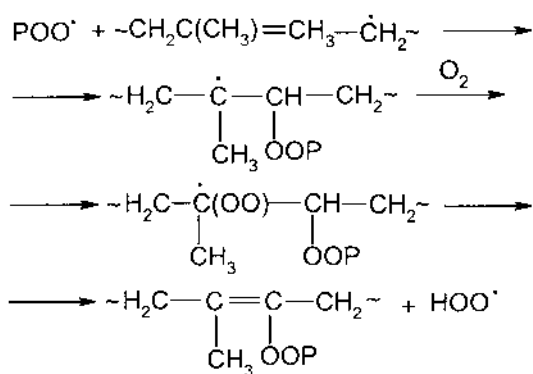
Из чередующихся стадий типа (5) и (7) складывается каталитический цикл обрыва цепей окисления каучука исследуемыми кластерами ко-

Т а б л и ц а 6

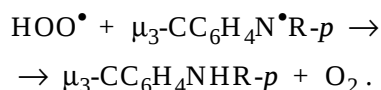
Брутто-стехиометрические коэффициенты f обрыва цепей окисления и нефтепродуктов кластерами кобальта общей формулы $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{R-}p)(\text{CO})_9$ [28]

R в кластере кобальта	<i>f</i>	
	Смазочное масло, 110 °C *	Дизельное топ- ливо, 100 °C
H	10 ± 3	12 ± 4
CH ₃	18 ± 4	—
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	—	10 ± 4
<i>трет</i> -C ₄ H ₉	29 ± 9	—
C ₆ H ₅	—	14 ± 7

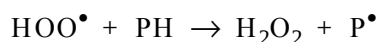
* Для промышленного стабилизатора окисления 2,6-дитретбутил-4-метилфенола $f = 1.6 \pm 0.3$.



Гидропероксильный радикал, как это показано выше, взаимодействуя с аминильным радикалом, регенерирует исходный μ_3 -лиганд кластера кобальта, что может создать дополнительный каталитический цикл обрыва цепей:



Экспериментальным аргументом в пользу образования радикалов $\text{HOO}^\bullet$ при окислении каучука СКИ-3 (РН) является обнаружение H_2O_2 (идентификация по методу селективного разложения H_2O_2 каталазой *Penicilium Vitalae*):



наряду с основным продуктом — гидропероксидом ROOH . Следует отметить, что образование H_2O_2 не характерно для окисления твердого ППИ.

В рамках изложенных представлений о каталитическом действии ароматических аминов, координированных кластерным ядром кобальта, объяснены и наблюдаемые сверхстехиометрические значения параметра f в окисляющихся нефтепродуктах (базовое смазочное масло на основе эфиров пентаэритрита, дизельное топливо Л-02-40) (табл. 6) [27, 28, 30].

Механизм окисления NH-связи. Окисление NH-связи ароматических аминов пероксидными радикалами описывается известной реакцией (1). Механизм этой реакции подтверждают следующие экспериментальные факты [1, 2]:

— наблюдается кинетический изотопный эф-

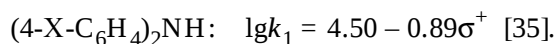
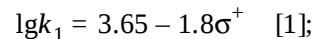
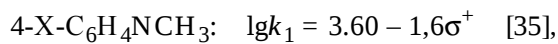
фект (k_1^H/k_1^D). Его величина, например, в окисляющемся стироле при 65 °С составляет: 3 — для дифениламина, 4 — для N-фенилнафтиламина;

- экспериментально зарегистрированы N-центрированные (аминильные) радикалы (метод электронно-парамагнитного резонанса);

– ароматические амины, которые вместо >NH-связей имеют >N-CH₃-фрагменты, не являются ингибиторами окисления органических соединений;

– имеется прямая связь между прочностью NH-связи в молекуле ароматического амина и константой скорости реакции k_1 (табл. 7).

Величины констант скорости реакций k_1 для исследованных ароматических аминов изменяются в диапазоне 10^3 — 10^6 л/моль·с (60 °С) (см. [1, 3], табл. 7). Для 4-Y-замещенных N-метиланилина и дифениламина с пероксильными радикалами различного строения величины k_1 подчиняются уравнению Гаммета:



В общем случае, чем слабее NH-связь в молекуле ароматического амина, тем быстрее он реагирует с пероксильным радикалом (табл. 7). Однако подчеркнем, что высокая реакционная способность InH с пероксильными радикалами обусловлена не только сравнительно низкими прочностями их NH-связей. Это наглядно пока-

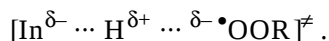
Т а б л и ц а 7

Прочности NH-связей ароматических аминов и их константы скорости взаимодействия с пероксильными радикалами [3, 15]

Ароматический амин	D_{NH} , кДж/моль	R в радикале $\text{ROO}^\bullet$	k_1 , л/(моль·с), 60 °С	$\lg A_1$, л/(моль·с)	E_1 , кДж/моль
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$	369.4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2^\sim$	$4.0 \cdot 10^3$	7.23	23.01
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	364.4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2^\sim$	$2.0 \cdot 10^3$	7.23	18.57
$\alpha\text{-NH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$	—	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_3$	$1.3 \cdot 10^4$	7.23	19.79
$\alpha\text{-C}_6\text{H}_5\text{NHC}_{10}\text{H}_7$	357.3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2^\sim$	$1.4 \cdot 10^5$	7.23	13.30
$\beta\text{-C}_6\text{H}_5\text{NHC}_{10}\text{H}_7$	366.3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2^\sim$	$1.4 \cdot 10^5$	7.23	13.30
$\beta\text{-C}_6\text{H}_5\text{NHC}_{10}\text{H}_7$	368.3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$6.8 \cdot 10^4$	7.03	13.07
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5$	338.5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$4.4 \cdot 10^5$	7.53	12.01
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$	—	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$1.4 \cdot 10^6$	7.62	11.59

зывает сравнительный анализ констант скорости двух реакций: ($\text{ROO}^\bullet + >\text{NH}$) и ($\text{ROO}^\bullet + \text{RH}$) [15]. Например, для изопропилбензола [1] и $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5$ (табл. 7) прочности окисления СН- и NH-связей близки, тогда как энергии активации и константы скорости этих реакций сильно различаются: для изопропилбензола $E_{(\text{ROO}^\bullet + \text{RH})} = 41.8$ кДж/моль и $k_{(\text{ROO}^\bullet + \text{RH})} = 0.81$ л/(моль·с) (60 °С) [2], а для $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5$ $E_1 = 12.0$ кДж/моль и $k_1 = 4.4 \cdot 10^5$ л/(моль·с) (табл. 7). Объяснение столь большой разницы в реакционной способности NH-связей ароматических аминов и СН-связей углеводородов по отношению к пероксильным радикалам дают два ниже рассмотренных взаимодополняющих подхода [1, 2].

Согласно электростатической модели, переходное состояние реакции $[\text{InH} \cdots \text{H} \cdots \text{OOR}]^\ddagger$ имеет биполярную структуру, где положительно заряженный атом водорода находится между двумя отрицательно заряженными гетероатомами (азота и кислорода):



Такая биполярная структура энергетически более выгодна, чем слабополярное переходное состояние реакции $[\text{R} \cdots \text{H} \cdots \text{OOR}]^\ddagger$, вследствие взаимодействия двух отрицательных диполей $\text{In}^{\delta-}$ и $\text{ROO}^{\delta-}$ с положительно заряженным атомом $\text{H}^{\delta+}$. Возникающее кулоновское притяжение ведет к снижению энергии активации E_1 по сравнению с энергией активации $E_{(\text{ROO}^\bullet + \text{RH})}$.

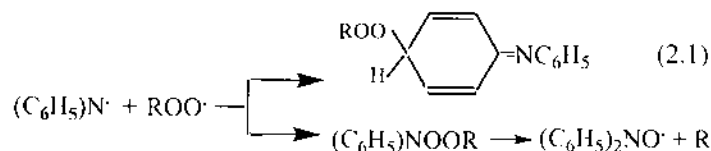
Согласно второму подходу — квантово-химическому, переходное состояние реакции (1)

можно рассматривать как комплекс, в котором существует притяжение электронов с антипараллельными спинами на атомах N и H, C и H соответственно. Наряду с притяжением в этих системах реализуется и отталкивание электронов, спины которых параллельны. Энергия этого отталкивания тем выше, чем больше прочность соответствующей связи. Поскольку прочности связей составляют: $D_{\text{C-O}} = 359.8$, $D_{\text{O-O}} = 148.2$, $D_{\text{N-O}} = 164.4 \div 200.8$ кДж/моль [1], то энергия отталкивания при атаке пероксильного радикала на СН-связь выше, чем на InH-связь. Поэтому наблюдаемые энергии активации E_1 существенно ниже, чем $E_{(\text{ROO}^\bullet + \text{RH})}$.

Реализацию реакции (1) подтверждают также наблюдаемые кинетические закономерности для скорости ингибированного окисления органических соединений (W) от начальных концентраций исследуемых реагентов (RH , InH , O_2 , ROOH) и скорости иницирования свободных радикалов W_i . Например, в работах [3, 28] показано, что скорость ингибированного окисления дигидробензолов при $P_{\text{O}_2} = 0.02 \div 0.1$ МПа не зависит от концентрации растворенного в окисляемом субстрате кислорода ($[\text{O}_2]^\circ$), прямо пропорциональна $[\text{RH}]_0$, W_i и обратно пропорциональна начальной концентрации ароматического амина $[\text{InH}]_0$, где $\text{InH} = \text{N-метиланилин}$. Для достаточно больших значений $[\text{InH}]_0$ величины W стремятся к нулю. Именно эти данные являются достаточным кинетическим тестом обрыва цепей окисления по реакции (1) [1].

Реакция (2). Более быстрая (приблизительно на 2-3 порядка) реакция (2), чем реакция (1),

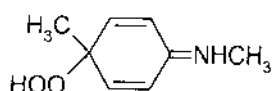
приводит к образованию набора продуктов обрыва цепей окисления по двум параллельным



маршрутам, например, [1, 2]:

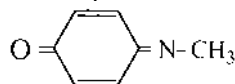
Так, в оксидате циклогексадиена-1,4 идентифицирован 4-иминохинонгидропероксид — основной продукт реакции радикалов $HOO^\bullet$ с аминильным радикалом $4-CH_3-C_6H_5N^\bullet CH_3$ [27]:

При нагревании до $120^\circ C$ в инертной атмосфере этот гидропероксид распадается до



хинонимина и метилового спирта.

Соотношение скоростей этих двух реакций



в случае дифениламинильного радикала зависит от структуры радикала $ROO^\bullet$: для вторичных пероксильных радикалов выход нитроксильных радикалов по реакции (2.1) составляет 0.11—0.19, а для третичных — 0.20—0.33 [1]. Константа скорости реакции цикло- $C_6H_{11}OO^\bullet$ с $(C_6H_5)_2N^\bullet$ равна $6 \cdot 10^8$ л/(моль·с) ($10-30^\circ C$, метод импульсного фотолиза) [36].

Образующиеся нитроксильные радикалы по маршруту (2.1) также способны взаимодействовать с пероксильными радикалами, но гораздо медленнее, чем аминильные. Так, константы скорости взаимодействия метилциклогексилпероксильных радикалов с рядом нитроксильных радикалов имеют значения ($20^\circ C$, импульсный фотолиз) [37]:

Нитроксильный радикал	$k_{2.1}$, л/(моль·с)
$\alpha-C_{10}H_8(NO^\bullet)C_6H_5$	$3.4 \cdot 10^3$
$\alpha-C_{10}H_8(NO^\bullet)C_6H_5CH_3$	$3.3 \cdot 10^3$
$\alpha-C_{10}H_8(NO^\bullet)C_6H_5(CH_3)_3$	$1.4 \cdot 10^3$

Таким образом, рассмотренные результаты исследований свидетельствуют о том, что свободные и координированные ароматические амины представляют интерес при поиске и разработке нового типа ингибиторов радикально-цепного окисления органических соединений —

ингибиторов каталитического действия в актах обрыва цепей. Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал по реакционной способности свободных и координированных ионами и кластерными ядрами металлов ароматических аминов в реакциях с пероксильными радикалами позволяет сформулировать следующие основные требования к составу и строению ароматических аминов, потенциальных катализаторов обрыва цепей окисления органических соединений.

Для обеспечения эффективного каталитического обрыва цепей целесообразно использовать ароматические амины двух групп. К первой относятся соединения, имеющие объемные стерические 4-R-заместители в ароматическом ядре (R = алкил, кластерное ядро металла). Ко второй группе относятся координированные ионами переходных и не переходных металлов ароматические амины, что обеспечивает в возникающих комплексах металлов центры координации $>NH$ и $>N^\bullet$. Координированные аминильные радикалы способны к реакциям восстановления радикалами общего строения $>C(OO^\bullet)X$ и $HOO^\bullet$. Эту же группу соединений целесообразно использовать в реакциях катализа распада гидропероксидов с низкой долей выхода свободных радикалов в объем. При выборе ароматических аминов в качестве лигандов для комплексов и кластеров металлов необходимо учитывать и то, что заместители в их молекулах, сопряженно связанные с центральным атомом М, способны изменять реакцию $>NH$ -групп в окислительно-восстановительных превращениях с пероксильными радикалами.

Каталитический обрыв цепей достигается также при одновременном введении в состав стабилизируемого продукта ароматического амина и органического соединения, совместное окисление которого со стабилизированным продуктом служит донором пероксильных радикалов $>C(OO^\bullet)X$ и(или) $HOO^\bullet$. Среди исследованных нами органических соединений такого типа наиболее эффективны в качестве сокомпонентов спирты, аминокислоты и алифатические амины (первичные, вторичные) при концентрации 0.5—5.0 % мас. Необходимо отметить, что многие органические материалы заведомо содержат в своем компонентном составе молекулы с окси- и аминогруппами. Так, синтетические пластификаторы, а также базо-

вые смазочные масла и пластичные смазки на основе эфиров полиолов содержат до 1—8 % не вошедших в этерификацию спиртовых групп. Ряд технологических жидкостей и смазочных масел на углеводородной основе содержат моюще-диспергирующие присадки — производные алифатических аминов, иминов и амидов, например, алкенилсукцинимиды диэтилентриамина. В качестве одной из характерных иллюстраций ниже приведены периоды индукции τ , мин при 180 °C на кинетической кривой поглощения кислорода эфирами пентаэритрита и монокарбоновых кислот фракции C_5 — C_9 в растворах аминокластера кобальта

$Co_3(\mu_3-C-C_6H_4NHC_6H_5-p)(CO)_9$ (0.5 % мас.), а также в растворах известного органического ингибитора окисления — ионола (2,6-дитретбутил-4-метилфенола) (0.5 % мас.) в зависимости от концентрации непероэтерифицированных спиртовых групп в пентаэритрите (α):

α , %	1.5	4.0	8.2	15.6
$Co_3(\mu_3-C-C_6H_4NHC_6H_5-p)(CO)_9$	72	106	236	>600
Ионол	14	18	20	25

Полученные результаты свидетельствуют о том, что ингибирующая эффективность кластера кобальта значительно выше, чем органического антиоксиданта. Так, при $\alpha=8.2$ отношение $\tau_{Co_3(\mu_3-C-C_6H_4NHC_6H_5-p)(CO)_9} / \tau_{\text{ионол}} = 28.8$.

С увеличением значения ингибирующей эффективности кластера кобальта возрастает, а у органического ингибитора не изменяется. Привлекательным вариантом регенерации NH-связи в μ_3 -аминокластерах кобальта является обнаруженная нами новая реакция *кросс*-диспропорционирования между μ_3 -аминильными и C-центрированными радикалами. Проблема ее эффективного использования состоит в том, что обычно концентрации C-центрированных радикалов в окисляющихся органических соединениях низки, поскольку стационарные концентрации носителей цепей окисления удовлетворяют условию: $[ROO^\bullet] \gg [R^\bullet]$ [1, 3]. Но в определенных условиях, таких, как окисление твердых карбоцепных полимеров (концентрации радикалов $ROO^\bullet$ и $R^\bullet$ здесь соизмеримы [1, 3]), низкая концентрация окислителя O_2 , обратимость реакции $R^\bullet + O_2 \leftrightarrow ROO^\bullet$ (чему способствует высокая температура, >150 °C [3]), сильное сопряжение в радикале $R^\bullet$, обнаруженная реакция *кросс*-диспропорционирования

может быть плодотворной при конструировании каталитического цикла обрыва цепей окисления.

В заключение отметим, что условия для эффективного катализа обрыва цепей окисления ароматическими аминами имеются далеко не для всех стабилизируемых систем. Поэтому поиск новых механизмов каталитического обрыва цепей окисления свободными и координированными ароматическими аминами остается одной из важных задач теории и практики ингибированного окисления органических соединений.

РЕЗЮМЕ. Узагальнено відомі і викладені нові результати щодо механізмів каталізу обриву ланцюгів окиснення органічних сполук вільними та координуваними ароматичними амінами.

SUMMARY. Known and new results about mechanisms of catalysis break of chain of oxidation of organic compounds by free and coordinated aromatic amines are generalized.

1. Denisov E.T., Azatyan V.V. Inhibition of Chain Reactions. -London: Foundation for International Scientific and Educational Cooperation, Gordon and Breach Publ. Company Science Publ., 2000.
2. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. -Киев: Наук. думка, 2002.
3. Ковтун Г.А., Плужников В.А. Химия ингибиторов окисления органических соединений. -Киев: Наук. думка, 1995.
4. Денисов Е.Т. // Успехи химии. -1973. -42, № 3. -С. 361—373.
5. Федорова В.В., Харитонов В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1973. -№ 11. -С. 23—28.
6. Денисов Е.Т., Харитонов В.В. // Там же. -1963. -№ 12. -С. 2222—2226.
7. Денисов Е.Т., Щередин В.П. // Там же. -1964. -№ 3. -С. 919—922.
8. Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Агабеков В.Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. -Минск: Наука и техника, 1975.
9. Варданян Р.Л., Денисов Е.Т. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1971. -С. 2818—2821.
10. Ковтун Г.А., Александров А.Л. // Там же. -1973. -№ 10. -С. 2208—2214.
11. Ковтун Г.А., Александров А.Л. // Там же. -1974. -№ 6. -С. 1274—1278.
12. Ковтун Г.А., Александров А.Л. // Там же. -1977. -№ 1. -С. 38—41.
13. Плисс Е.М., Александров А.Л., Могилевич М.М. // Там же. -1976. -№ 12. -С. 2823—2827.
14. Ковтун Г.А., Моисеев И.И. Металлокомплексные ингибиторы окисления. -Киев: Наук. думка, 1993.

15. Ковтун Г.А., Плужников В.А. Химия и технология металлокомплексных стабилизаторов окисления. - Киев: ИБОНХ НАН Украины, 1994.
16. Варданыч Р.Л., Харитонов В.В., Денисов Е.Т. // Изв. АН СССР. Сер.хим. -1970. -№ 7. -С. 1536—1539.
17. Варданыч Р.Л., Харитонов В.В., Денисов Е.Т. // Нефтехимия. -1971. -№ 11. -С. 247—251.
18. Шаля В.В. // Кинетика и катализ. -1969. -10, № 12. -С. 1090—1094.
19. Харитонов В.В., Денисов Е.Т. // Изв. АН СССР. Сер.хим. -1967. -№ 6. -С. 2764—2767.
20. Ковтун Г.А., Лысенко Д.Л., Моисеев И.И. // Там же. -1982. -№ 1. -С. 56—59.
21. Походенко В.Д., Белодед А.А., Кошечко В.Г. Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов. -Киев: Наук. думка, 1977.
22. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. -Москва: Мир, 1976.
23. Charton M. // J. Amer. Chem. Soc. -1975. -97, № 6. -Р. 1552—1558.
24. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф. // Катализ и нефтехимия. -2001. -№ 8. -С. 23—25.
25. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф. // Доп. НАН України. -2002. -№ 2. -С. 148—151.
26. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., Цыганков С.А. // Укр. хим. журн. -2002. -68, № 7—8. -С. 11—14.
27. Ковтун Г.А., Плужников С.А., Цыганков С.А. // Катализ и нефтехимия. -2003. -№ 12. -С. 16—19.
28. Цыганков С.А., Ковтун Г.А., Москаленко О.В. // Там же. -2003. -№ 12. -С. 65—63.
29. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., Плотникова Н.И. // Там же. -2000. -№ 7. -С. 18—20.
30. Ковтун Г.А. // Там же. -2001. -№ 8. -С. 23—25.
31. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., Пилявский В.С. // Композиційні матеріали. -2001. -23, № 2. -С. 75—78.
32. Ковтун Г.А., Плужников В.А., Цыганков С.А., Пустарнакова Г.Ф. // Катализ и нефтехимия. -2002. -№ 9—10. -С. 26—29.
33. Ковтун Г.А., Цыганков С.А., Плужников В.А., Пустарнакова Г.Ф. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 4. -С. 16—21.
34. Ковтун Г.А., Плужников В.А., Цыганков С.А. // Катализ и нефтехимия. -2003. -№ 11. -С. 39—41.
35. Ершов В.В., Никифоров Г.А., Володькин В.В. Пространственно-затрудненные фенолы. -Москва: Химия, 1972.
36. Варламов В.Т., Сафиуллин Р.Л., Денисов Е.Т. // Химическая физика. -1983. -2, № 3. -С. 408—412.
37. Bennet J.E., Brunton G., Forrester A.R. // J. Chem. Soc. Percin Trans.II. -1983. -№ 10. -Р. 477—480.

Институт биоорганической химии и нефтехимии
НАН Украины, Киев

Поступила 25.02.2004

УДК 546.831'64'723-31-543.429.3

Е.В. Пашкова, О.И. Вьюнов, А.Н. Макаренко, Б.С. Хоменко, А.Г. Белоус

ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ СИСТЕМЫ $ZrO(OH)_2-Y(OH)_3-Ce(OH)_4$

Исследованы полиморфные превращения при термообработке системы гидроксидов $ZrO(OH)_2-Y(OH)_3-Ce(OH)_4$ в зависимости от способа осаждения (совместное и последовательное) и химического состава. Установлено, что степень стабилизации высокотемпературной Т-модификации и стабильность во времени структуры ZrO_2 в твердых растворах $[1-(x+y)]ZrO_2 \cdot xY_2O_3 \cdot yCeO_2$ при частичном замещении иттрия на церий увеличиваются в составах, отвечающих $x+y > 0.03$. Показана возможность получения при термообработке гидроксидов нанокристаллических частиц (15–20 нм).

Наиболее распространенными и эффективными стабилизаторами высокотемпературных модификаций диоксида циркония являются оксиды иттрия и церия [1–5]. В ряде работ [6, 7] показано, что введение CeO_2 в систему $ZrO_2-Y_2O_3$ способствует снижению температуры спекания керамики и образованию мелкозернистой микроструктуры, что является важнейшим условием получения прочной высококачественной керамики. Известно, что полиморфный состав диоксида циркония зависит от соотношения ZrO_2 : легирующий оксид и определяет его свойства и область применения [1]. Известно также, что стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония подвержен низкотемпературной деградации структуры, обусловленной тетрагонально-моноклинным превращением [8, 9].

Исходя из сказанного выше в продолжение наших исследований [11–13] целью данной работы является исследование полиморфных превращений и процессов старения в системе $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ в зависимости от условий синтеза и химического состава.

В качестве исходных реагентов были выбраны концентрированные водные растворы $ZrOCl_2$, $Y(NO_3)_3$ и $Ce(NO_3)_3$. Осаждение проводили концентрированным водным раствором аммиака двумя способами: совместным (СОГ) и последовательным (ПОГ) (на осажденный $ZrO(OH)_2$ соосаждали $Y(OH)_3$ и $Ce(OH)_3$). Соотношения компонентов отвечали формуле: $[1-(x+y)]ZrO_2 \cdot xY_2O_3 \cdot yCeO_2$ при $x+y=0.03$, $x=0.01$, 0.015 , 0.02 и $x+y=0.04$, $x=y=0.02$.

Исследования проводили методами диф-

ференциально-термического анализа, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Дифференциально-термический анализ проводили на дериватографе Q-1000 фирмы МОМ в условиях динамического режима при скорости нагревания 10 град/мин. Погрешность в определении температуры составляла 1 %. ИК-спектры снимали на спектрометре Specord-M80 в области 400–4000 cm^{-1} . Образцы для исследования готовили в виде таблеток с бромидом калия. Для рентгенофазового анализа использовали дифрактометр ДРОН-4-07 (CuK_{α} -излучение, съемка в дискретном режиме с шагом 0.02° при времени съемки в каждой точке 6 с). Количественное содержание кубической (С), тетрагональной (Т) и моноклинной (М) фаз определяли в соответствии с уравнениями, приведенными в [14]. Ошибка определения содержания М- ZrO_2 составляла 1.5–2 %, а С- и Т- ZrO_2 — 3.5–4 %.

Съемку микрофотографий проводили на электронном микроскопе JEM 100 CX II фирмы JEOL. Образцы готовили диспергированием порошка в ацетоне (5 мин). Каплю дисперсии наносили на углеродную пленку.

Результаты дифференциально-термического анализа системы гидроксидов $ZrO(OH)_2 \cdot Y(OH)_3 \cdot Ce(OH)_4$ в зависимости от химического состава и условий синтеза приведены в табл. 1. Потери масс при нагревании характеризуются двумя максимумами скоростей процесса (ДТГ). Первые соответствуют температурам эндоэффектов и связаны с дегидратацией гидроксидов. Вторые отвечают температурам экзоэффектов, обусловленных кристаллизацией ZrO_2 [12].

Т а б л и ц а 1

Результаты дифференциально-термического анализа образцов системы гидроксидов $ZrO(OH)_2—Y(OH)_3—Ce(OH)_4$ в зависимости от химического состава и способа осаждения

Химический состав и способ осаждения	Температура, К				Общая потеря воды, %
	термoeffек- тов по ДТА		максимумов потери мас- сы по ДТГ		
	эндо-	экзо-	эндо-	экзо-	
0.97ZrO ₂ ·0.01Y ₂ O ₃ ·0.02CeO ₂ , СОГ	470	710	420	690	30.8
0.97ZrO ₂ ·0.01Y ₂ O ₃ ·0.02CeO ₂ , ПОГ	470	690	430	680	29.2
0.97ZrO ₂ ·0.02Y ₂ O ₃ ·0.01CeO ₂ , СОГ	470	710	420	690	32.1
0.97ZrO ₂ ·0.02Y ₂ O ₃ ·0.01CeO ₂ , ПОГ	460	700	420	680	31.0
0.96ZrO ₂ ·0.02Y ₂ O ₃ ·0.02CeO ₂ , СОГ	470	705	425	700	31.0
0.96ZrO ₂ ·0.02Y ₂ O ₃ ·0.02CeO ₂ , ПОГ	460	700	425	700	30.0
0.9ZrO ₂ ·0.1CeO ₂ , ПОГ	470	680	440	670	26.9

Менее термически устойчи-
вый гидроксид церия [14, 15] спо-
собствует смещению температуры
дегидратации и кристаллизации
системы гидроксидов $ZrO(OH)_2—$
 $Y(OH)_3—Ce(OH)_4$ в область более
низких температур по сравнению
с образцами $ZrO(OH)_2—Y(OH)_3$
[12], а также уменьшению обще-
го содержания воды в осадках. В
образцах $0.97ZrO(OH)_2—0.03Y(OH)_3$
содержание воды составляет 45–
55 % [12], а в $0.97ZrO(OH)_2—$
 $xY(OH)_3—yCe(OH)_4$ ($x+y=0.03$)
— 30–32 %, $0.9ZrO(OH)_2—0.1Ce(OH)_4$
— 27 %.

В работе [12] для образцов си-
стемы $ZrO(OH)_2—Y(OH)_3$ поте-
ри массы при нагревании харак-
теризовались тремя максима-
ми скоростей процесса (ДТГ):
первый и второй отвечали темпе-

Т а б л и ц а 2

Частоты колебаний ИК-спектров индивидуальных гидроксидов $ZrO(OH)_2$, $Y(OH)_3$, $Ce(OH)_4$ и их системы в зависимости от способа осаждения и химического состава

Частоты колебаний, ν , cm^{-1}									
$ZrO(OH)_2$	$Y(OH)_3$	$Ce(OH)_4$	$0.97ZrO_2 \cdot 0.01Y_2O_3 \cdot 0.02CeO_2$		$0.97ZrO_2 \cdot 0.02Y_2O_3 \cdot 0.01CeO_2$		$0.96ZrO_2 \cdot 0.02Y_2O_3 \cdot 0.02CeO_2$		$0.9ZrO_2 \cdot 0.1CeO_2$
			СОГ	ПОГ	СОГ	ПОГ	СОГ	ПОГ	ПОГ
470	425	470	460 _{пл}	480	455	500	460	475	460
		535	550		535 _{пл}		535		540
	645		620	605	625	610	620	625	620
835	830		840 _{пл}	845 _{пл}	845 _{пл}	850	850 _{пл}	835 _{пл}	835 _{пл}
1050	1050	1040	1050	1050	1050	1050 _{пл}	1040	1040	1045
1080	1080								1070 _{пл}
1350	1370		1350	1360	1370		1355	1370	1360
1570	1520		1550	1560	1560		1570	1560	1570
	1635	1630	1640 _{пл}	1630	1620		2180	1625	1625
		2340	2840	2840	2840		2850	2850	2850
		2425		2940	2940		2920		2930
				3020	3060 _{пл}	3060 _{пл}	3050		
			3400	3160			3180		
			3470	3450	3440	3440		3430	3420
1630			3620	3560			3610		
3430	3470	3420	3730	3730	3720 _{пл}	3720 _{пл}	3720	3740	3740

ратурам дегидратации и соответствовали потере неструктурной (в виде молекул H_2O) и структурной (в виде OH -групп) воды; а третий — температурам экзоэффектов, связанных с кристаллизацией диоксида циркония. Наличие одного максимума на кривых ДТГ системы $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ — $\text{Y}(\text{OH})_3$ — $\text{Ce}(\text{OH})_4$, отвечающего температурам дегидратации гидроксидов, указывает на то, что в данной системе, вероятно, процессы удаления неструктурной и структурной воды протекают одновременно (табл. 1). Из табл. 1 видно, что способ осаждения гидроксидов для образцов $0.97\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot y\text{CeO}_2$ ($x+y=0.03$), в отличие от образцов $0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.03\text{Y}_2\text{O}_3$ [12], практически не влияет на процесс дегидратации.

Результаты ИК-спектроскопии индивидуальных гидроксидов циркония, иттрия, церия и их систем представлены в табл. 2. Полосы в области 420 — 645 и 2500 — 3800 cm^{-1} отвечают валентным колебаниям типа $\text{M}-\text{O}$ и OH -групп соответственно [16—19]. Известно, что гидроксид церия легко поглощает углекислый газ из воздуха и воды [14], и в соответствии с работой [20] полосы в области 2920 — 2940 cm^{-1} могут быть обусловлены адсорбированными на гидроксильной поверхности карбонатными группами. Полосы деформационных колебаний, характерные для гидроксильных групп в области 1000 — 1100 cm^{-1} , указывают на наличие мостиковой связи $\text{M}-\text{OH}$ в осадках [16, 18]. Сдвиг полос валентных колебаний OH -групп в область более низких частот (2500 — 3800 cm^{-1}) указывает на значительную водородную связь как в индивидуальных гидроксидах, так и в их системе [16—19]. Отличие ИК-спектров индивидуальных гидроксидов и их систем, а также смещение термоэффектов на кривых ДТА указывает на то, что в системе $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ — $\text{Y}(\text{OH})_3$ — $\text{Ce}(\text{OH})_4$ образуется не смесь индивидуальных гидроксидов, а гидроксокомплексы полимерного типа [17, 18].

Известно, что диоксид циркония имеет три модификации: стабильную — моноклинную (М) и метастабильные — тетрагональную (Т) и кубическую (С) [1, 10]. При стабилизации его оксидом иттрия в зависимости от соотношения $\text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3$ и условий термообработки при частичной стабилизации диоксид циркония может содержать фазы $\text{C}+\text{T}+\text{M}$, $\text{C}+\text{M}$, $\text{T}+\text{M}$, а при полной — $\text{C}+\text{T}$, C , T [1—4, 10]. Стабилизация диоксида циркония диоксидом церия способствует образованию фаз $\text{T}+\text{M}$ при частичной стабилизации, T (CeO_2 — 13–25 % мол.) и

C ($\text{CeO}_2 > 25$ % мол.) — при полной [21].

Для образцов, отвечающих составам $0.97\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot y\text{CeO}_2$ ($x+y=0.03$), наблюдается частичная стабилизация и присутствие двух модификаций: $\text{T}+\text{M}$, а для состава $0.9\text{ZrO}_2 \cdot 0.1\text{CeO}_2$ — полная стабилизация T -модификации (рис. 1).

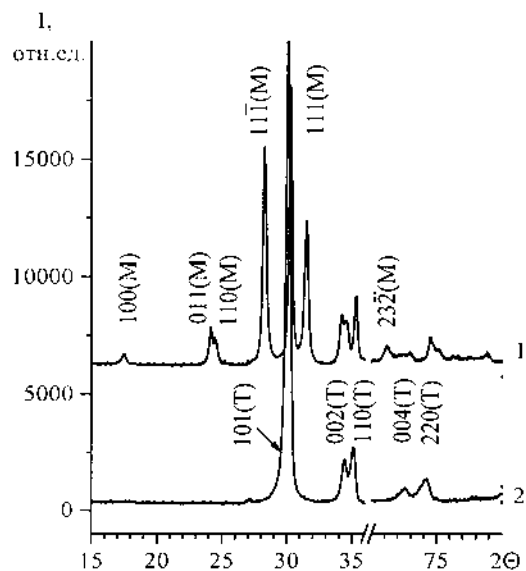


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, прокаленных при 1270 К: 1 — $0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.01\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 0.02\text{CeO}_2$; 2 — $0.9\text{ZrO}_2 \cdot 0.1\text{CeO}_2$.

На рис. 2 и 3 представлены температурные зависимости содержания моноклинной модификации (C_M) для образцов составов $0.97\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot y\text{CeO}_2$ ($x+y=0.03$) и $0.96\text{ZrO}_2 \cdot 0.02\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 0.02\text{CeO}_2$ соответственно, полученных СОГ (а) и ПОГ (б) (свежепрокаленных и после хранения в течение 3 лет). Из анализа кривых рис. 2 следует, что степень стабилизации высокотемпературной T -модификации ZrO_2 образцов СОГ и ПОГ возрастает с увеличением соотношения $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{CeO}_2$ ($x:y$) практически во всем исследуемом диапазоне температур 970 — 1570 К и уменьшается для образцов ПОГ в интервале 970 — 1370 К. С ростом температуры выше 1370 К наблюдается резкое увеличение содержания M -фазы как для ПОГ, так и для СОГ, что связано с рекристаллизацией и укрупнением частиц ZrO_2 [10, 13].

Ранее [10] нами было показано, что с повышением температуры в интервале 970 — 1400 К при прокаливании образцов $0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.03\text{Y}_2\text{O}_3$, полученных методом СОГ, происходит $\text{M} \rightarrow \text{T}$ превращение. Для образцов $0.97\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot y\text{CeO}_2$ аналогичное превращение проходит только в

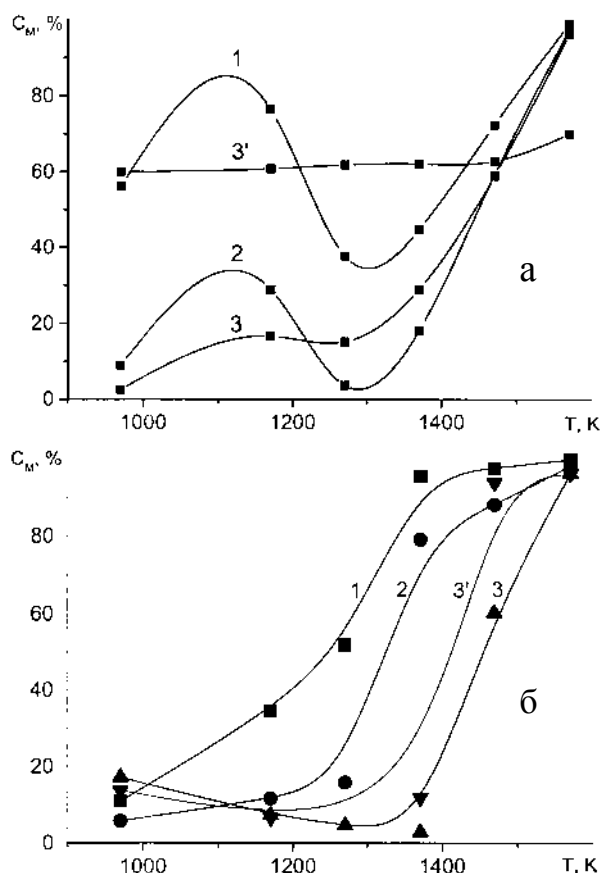


Рис. 2. Температурная зависимость содержания моноклинной модификации ZrO_2 в зависимости от химического состава, условий синтеза (а — СОГ, б — ПОГ) и старения образцов $0.97ZrO_2 \cdot xY_2O_3 \cdot yCeO_2$ ($x+y=0.03$): 1 — $x=0.01$; 2 — 0.015; 3 — 0.02; 3' — 0.02, старение на воздухе 3 года.

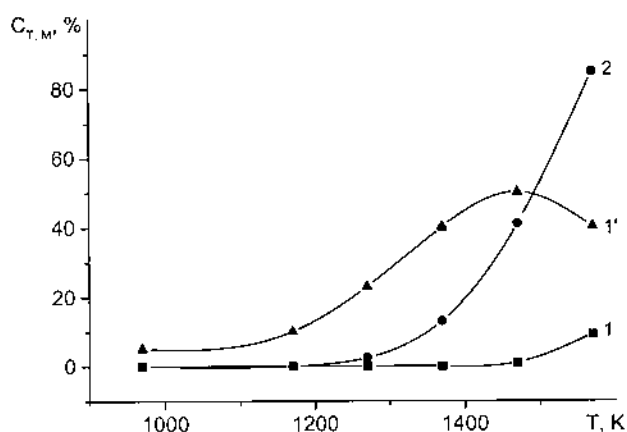


Рис. 3. Температурная зависимость содержания моноклинной модификации ZrO_2 в зависимости от химического состава, условий синтеза и старения образцов $0.96ZrO_2 \cdot 0.02Y_2O_3 \cdot 0.02CeO_2$: 1 — СОГ; 2 — ПОГ; 1' — СОГ, старение на воздухе 3 года.

интервале температур 1170—1270 К для составов с $x=0.01$ и 0.015 (рис. 2, а, кривые 1, 2).

В отличие от образцов $0.96ZrO_2 \cdot 0.04Y_2O_3$ [10], для которых реализуется частичная стабилизация С- и Т-модификаций ZrO_2 во всем исследуемом интервале температур (970—1570 К), для образцов $0.96ZrO_2 \cdot 0.02Y_2O_3 \cdot 0.02CeO_2$ имеет место полная стабилизация Т-фазы в интервалах 970—1370 и 970—1200 К для образцов СОГ и ПОГ соответственно (рис. 3, кривые 1, 2). При превышении указанных температур наблюдается частичная стабилизация ZrO_2 с незначительным (~8 % мол. при 1570 К) для СОГ и значительным (~80 % мол. при 1570 К) для ПОГ содержанием М-фазы ZrO_2 .

На основании анализа рис. 1 и 2 можно сделать вывод, что при одинаковых условиях синтеза церий в образцах $[1-(x+y)]ZrO_2 \cdot xY_2O_3 \cdot yCeO_2$ способствует стабилизации диоксида циркония при $x+y > 0.03$.

Как следует из рис. 2, при старении образцов $0.97ZrO_2 \cdot 0.02Y_2O_3 \cdot 0.01CeO_2$ СОГ, прокаленных в интервале температур 970—1370 К, происходит интенсивное Т→М превращение, т.е. деградация структуры ZrO_2 , в то время как при старении образцов ПОГ в этом интервале температур никаких изменений не наблюдается (кривые 3, 3'). С увеличением температуры выше 1370 К в последних происходит рекристаллизация, вызывающая резкое Т→М превращение ZrO_2 .

При старении образцов $0.96ZrO_2 \cdot 0.02Y_2O_3 \cdot 0.02CeO_2$ (СОГ) Т→М превращение ZrO_2 (деградация структуры) происходит менее интенсивно, чем при старении образцов $0.97ZrO_2 \cdot 0.02Y_2O_3 \cdot 0.01CeO_2$ (СОГ) (см. рис. 2, кривые 3, 3' и рис. 3, кривые 1, 1'). Согласно этим результатам, можно предположить, что диоксид церия замедляет процессы деградации стабилизированного диоксида циркония. Однако сопоставление результатов, приведенных на рис. 2 (кривые 3 и 3'), с таковыми для образцов $0.97ZrO_2 \cdot 0.03Y_2O_3$ [13] не позволяет сделать такой вывод. Нами в работе [13] показано, что переход Т- $ZrO_2 \rightarrow$ М- ZrO_2 при старении образцов $(1-x) \cdot ZrO_2 \cdot xY_2O_3$ замедляется с увеличением дисперсности, количества Y_2O_3 и кубической (С) фазы, а также при использовании в качестве прекурсора СОГ. Очевидно, что одновременное влияние этих факторов обуславливает неоднозначность получаемых результатов при исследовании твердых растворов на основе ZrO_2 . Возможно, снижение стабильности структуры

во времени образцов $0.97\text{ZrO}_2\cdot 0.02\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 0.01\text{CeO}_2$ по сравнению с образцами $0.97\text{ZrO}_2\cdot 0.03\text{Y}_2\text{O}_3$ связано с отсутствием в Ce-содержащих образцах C-модификации, присутствие которой в многофазных образцах ограничивает рост тетрагональных кристаллов [21] и, следовательно, сдерживает деградацию структуры.

При сопоставлении процессов старения образцов $0.96\text{ZrO}_2\cdot 0.02\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 0.02\text{CeO}_2$ (рис. 3) и $0.96\text{ZrO}_2\cdot 0.04\text{Y}_2\text{O}_3$ [10] видно, что процесс деградации структуры (особенно при $T > 1370\text{ K}$) в церий-содержащих образцах ниже.

Следует отметить, что при прокаливании образцов (СОГ и ПОГ, $870\text{ K}/1\text{ ч}$) в системе $[1-(x+y)]\text{ZrO}_2\cdot x\text{Y}_2\text{O}_3\cdot y\text{CeO}_2$ в исследуемом интервале x и y образуется нанокристаллический ZrO_2 с размером частиц $15\text{--}20\text{ нм}$ (рис. 4). При СОГ образуются прочные агрегаты частиц, требующие длительного помола. Образующиеся при ПОГ мелкие, легкоразрушаемые агрегаты позволяют получать керамику, минуя стадию помола.

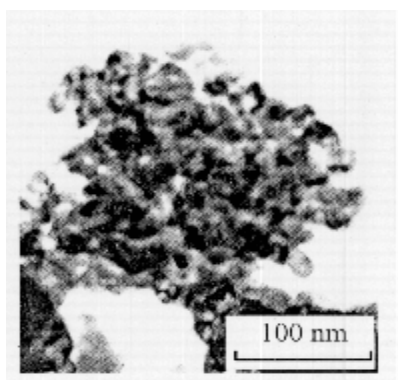


Рис. 4. Микрофотография образца $0.96\text{ZrO}_2\cdot 0.02\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 0.02\text{CeO}_2$, прокаленного при 870 K в течение 1 ч .

Таким образом, при исследовании полиморфного состава образцов в системах $(1-x)\text{ZrO}_2\cdot x\text{Y}_2\text{O}_3\cdot y\text{CeO}_2$ в зависимости от состава, температуры прокаливания и старения показано, что степень стабилизации высокотемпературной Т-модификации ZrO_2 и стабильность структуры во времени при частичном замещении ионов Y^{3+} на Ce^{4+} увеличивается в составах, отвечающих $x+y > 0.03$. Показана возможность получения нанокристаллических частиц с размером $15\text{--}20\text{ нм}$.

РЕЗЮМЕ. Досліджено поліморфні перетворення при термообробці системи гідроксидів $\text{Zr}(\text{OH})_2\text{—}$

$\text{Y}(\text{OH})_3\text{—Ce}(\text{OH})_4$ у залежності від способу осадження (спільне та послідовне) і хімічного складу. Встановлено, що ступінь стабілізації високотемпературної Т-модифікації і стабільність структури ZrO_2 у часі твердих розчинів $[1-(x+y)]\text{ZrO}_2\cdot x\text{Y}_2\text{O}_3\cdot y\text{CeO}_2$ при частковому заміщенні ітрію на церій збільшуються в складах, що відповідають $x+y > 0.03$. Показана можливість одержання при термообробці гідроксидів нанокристалічних часток ($15\text{--}20\text{ нм}$).

SUMMARY. The polymorphous transformations under the heat treatment of hydroxides in the $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{—Y}(\text{OH})_3\text{—Ce}(\text{OH})_4$ system depending on precipitation technique (coprecipitation or sequential precipitation) and chemical composition have been investigated. It has been shown that the stabilization degree of high-temperature T-modification and time structure stability of solid solutions $[1-(x+y)]\text{ZrO}_2\cdot x\text{Y}_2\text{O}_3\cdot y\text{CeO}_2$ with partial substitution of yttrium for cerium increase in the compositions with $x+y > 0.03$. The possibility to obtain nanocrystalline particles ($15\text{--}20\text{ нм}$) of hydroxides under heat treatment has been shown.

1. Янагида Х. Тонкая техническая керамика. -М.: Металлургия, 1986.
2. Арсеньев П.В., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. и др. Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, танталаты, антимонаты. -М.: Наука, 1985.
3. Garvie R.S. -L.: Asad. Pres, 1970.
4. Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Плинер С.Ю., Полежаев Ю.Н. -М.: Металлургия, 1985.
5. Estel T.H., Flengas S.H. // Chem. Rev. -1970. -70. -P. 339.
6. Duh J.G., Lee M.Y. // J. Mater. Sci. -1984. -24, № 12. -P. 4467—4474.
7. Duh Jeng-Gong, Dai Hsing-Tao, Chiou Bi-Shiou // J. Amer. Ceram. Soc. -1988. -71, № 10. -P. 813—899.
8. Kim Dae-Joom, Tien Tseng-Viing // J. Amer. Ceram. Soc. -1991. -74, № 12. -P. 3061—3065.
9. Wang J., Stevens R. // J. Mater. Sci. Lett. -1989. -8, № 10. -P. 1195—1198.
10. Белоус А.Г., Пашкова Е.В., Макаренко Б.С., Хоменко Б.С. // Неорган. материалы. -1997. -33, № 1. -С. 52—55.
11. Белоус А.Г., Пашкова Е.В., Макаренко Б.С. и др. // Там же. -2001. -37. -С. 314—319.
12. Белоус А.Г., Пашкова Е.В., Макаренко Б.С. и др. // Там же. -1997. -33, № 12. -С. 1469—1474.
13. Белоус А.Г., Пашкова Е.В., Макаренко Б.С., Хоменко Б.С. // Там же. -1999. -35, № 11. -С. 1341—1343.
14. Танаев И.В., Бокмельдер М.Я. // Журн. неорган. химии. -1960. -5, № 3. -С. 7001—707.
15. Амброжій М.Н., Дворникова Л.М. // Там же. -1963. -8, № 6. -С. 1345—1354.
16. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
17. Чальй В.П. Гидроокиси металлов. -Киев: Наук. думка, 1972.

18. Юхневич Г.Б. // Успехи химии. -1963. -32, № 11. -С. 1397—1423.
19. Vivien D., Livage J., Mazieres C. // J. Chim. Phys. et Phys.-Chim. Boil. -1970. -67, № 1. -P. 199—204.

20. Григорьев Я.М., Поздняков Д.В., Филимонов В.М. // Журн. физ. химии. -1972. -46, № 2. -С. 316—320.
21. Lange F.F. // J. Amer. Ceram. Soc. -1986. -69, № 3. -P. 240—242.

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

Поступила 23.12.2003

УДК 546.824'882'654'41'42

Ю.О. Тітов, В.В. Чумак, М.С. Слободяник

ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ П'ЯТИШАРОВИХ ПЕРОВСКІТОПОДІБНИХ СПОЛУК $A_5B_5O_{17}$ ($A = Ca, Sr, La$; $B = Ti, Nb$) ІЗ СИСТЕМ СУМІСНООСАДЖЕНИХ ГІДРОКСИКАРБОНАТІВ

Визначені особливості утворення шаруватих перовскітоподібних сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ ($A = Ca, Sr, La$; $B = Ti, Nb$; $n=5$) із систем сумісноосаджених гідроксикарбонатів. Встановлено, що процес формування п'ятишарових перовскітоподібних сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ відбувається лише за двостадійним механізмом з утворенням в якості проміжних кристалічних продуктів фази зі структурою дефектного перовскіту та чотиришарової сполуки типу $A_nB_nO_{3n+2}$.

Підвищений інтерес до представників сімейства сполук з шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) загального складу $A_nB_nO_{3n+2}$ ($A = Ca, Sr, La-Sm, Na, Cd, Pb$; $B = Ti, Nb, Ta, Al, Cr, Ga, Fe, Sc$; n (число шарів октаедрів BO_6 в перовскітоподібному блоці) $= 2-6$) обумовлений наявністю у них комплексу сегнето-, п'єзoeлектричних, електрооптичних та нелінійно-оптичних властивостей [1, 2].

Для одержання вказаних сполук та матеріалів на їх основі застосовується ряд різноманітних методик та технологій [2—5]. Одними із найбільш перспективних серед них є хімічні бездифузійні методи синтезу, які мають ряд переваг у порівнянні із традиційною керамічною технологією синтезу.

На відміну від детально досліджених процесів твердофазного синтезу сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з $n=2$ ($La_2Ta_2O_8$), $n=4$ ($Ln_4Ti_4O_{14}$ ($Ln = La, Nd$), $Sr_4Nb_4O_{14}$) і $n=6$ ($Sr_6Ti_2Nb_4O_{20}$) з ШПС [2—7], дані про особливості хімічного бездифузійного синтезу сполук цього типу дуже обмежені [8—13] і стосуються лише тонкоблочних представників вказаного сімейства з числом шарів октаедрів у перовскітоподібному блоці не більшим чотирьох — $A_2B_2O_8$ та $A_4B_4O_{14}$ ($A = La, Pr, Nd, Sr$; $B = Ti, Nb, Ta$).

Так, згідно з даними робіт [8, 9], утворення кристалічних $A_nB_nO_{3n+2}$ з ШПС при термооб-

робці сумісноосаджених гідроксидів (СОГ) може відбуватися за одностадійним механізмом з наступною їх "вибуховою" кристалізацією (двошаровий $La_2Ta_2O_8$, чотиришарові $Ln_4Ti_4O_{14}$ ($Ln = La-Nd$)) або включати додаткову стадію твердофазної гетерогенної взаємодії проміжних продуктів кристалізації СОГ з перовскітним типом структури (двошаровий $Pr_2Ta_2O_8$).

Проміжна кристалічна фаза з перовскітним або перовскітоподібним типом структури утворюється у випадку реалізації двостадійного механізму синтезу чотиришарових представників сімейства перовскітоподібних сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$. Зокрема, як показано в роботах [12, 13], при одержанні чотиришарових $Sr_4Nb_4O_{14}$ та $Ln_4Ti_4O_{14}$ ($Ln = La, Nd$) термообробкою гелю алкоксидів відповідних металів відбувається утворення проміжних кристалічних дефектних перовскітних фаз складу $Sr_{0.82}NbO_3$ та $Ln_{1-x}TiO_3$, на основі яких при подальшому нагріванні поступово формується чотиришарова перовскітоподібна структура цих сполук. Основним проміжним кристалічним продуктом при синтезі чотиришарового $Sr_4Nb_4O_{14}$ із сумісноосаджених оксалатів стронцію і ніобію є сполука $Sr_5Nb_4O_{15}$ [10], яка є членом іншого сімейства сполук з ШПС загального складу $A_nB_{n-1}O_{3n}$.

© Ю.О. Тітов, В.В. Чумак, М.С. Слободяник, 2005

Слід відзначити, що утворення проміжної сполуки $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ з структурою дефектного перовскіту має місце також і при одностадійному синтезі чотиришарового $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ із СОГ [9]. Але в цьому випадку проміжна сполука є рентгеноаморфною, вище 1070 К розкладається на $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ і TiO_2 , а первинним кристалічним продуктом термообробки СОГ лантану й титану ($\text{La} : \text{Ti} = 1:1$) є $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$, який кристалізується по "вибуховому" механізму при 1100 К.

Метою даної роботи являлось дослідження особливостей утворення п'ятишарових ($n=5$) представників сімейства сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$, зокрема титанату лантану, стронцію $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ та ніобатотитанату кальцію $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$, із систем сумісноосаджених компонентів.

В якості вихідних у роботі використані водні розчини $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, TiCl_4 марок х.ч. та метанольний розчин NbCl_5 марки ос.ч., а осаджувачем був водний буферний розчин $\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ з $\text{pH} \approx 9$. Синтез сполук складу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з $n=5$ здійснювався шляхом сумісного осадження гідроксикарбонатів (СОГК) в амонійно-карбонатному буферному

розчині з наступною послідовною (крок 100 К) термообробкою шихти. Рентгенографічне дослідження порошкоподібних зразків проведено на дифрактометрі ДРОН-3 (CuK_α -випромінювання, Ni фільтр).

Результати рентгенографічного дослідження послідовно термооброблених в інтервалі температур 870—1670 К зразків шихти СОГК із співвідношенням $\text{Sr} : \text{La} : \text{Ti} = 1:4:5$ показали наявність при низьких (870—1070 К) температурах оксикарбонатів лантану. Первинними ж безкарбонатними продуктами прожарювання вказаної шихти СОГК є фаза із структурою типу кубічного перовскіту та La_2O_3 (табл. 1).

Аналіз результатів досліджень області існування дефектних перовскітних фаз у системах $\text{Ln}_{2/3}\text{TiO}_3\text{—A}^{\text{II}}\text{TiO}_3$ [9, 14—17] (зокрема, характеру деформації перовскітової ґратки, величин періодів елементарних комірок та термостійкості дефектних перовскітних фаз) дозволив зробити висновок, що вищезгадана (табл. 1) фаза із структурою типу кубічного перовскіту являє собою твердий розчин зі складом, близьким до $\text{SrLa}_{2.66}\text{Ti}_5\text{O}_{15}$ (80 % мол. $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ і 20 % мол. SrTiO_3) з вакансіями в позиції А ($\text{A}_{0.733}\text{Ti}_{0.266}\text{O}_3$). Більша (в порівнянні з $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$) термостійкість фази $\text{SrLa}_{2.66}\text{Ti}_5\text{O}_{15}$ обумовлена зменшенням кількості вакансій у дефектній перовскітній структурі при входженні в неї атомів стронцію за схемою: $2/3\text{La} \rightarrow \text{Sr}$.

Термообробка двофазних (ПС + La_2O_3) зразків при 1270 К приводить до зникнення вільного оксиду лантану та появи фази з чотиришаровою перовскітоподібною структурою. Періоди елементарної комірки вказаної фази дуже близькі до таких для $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ($a = 0.7785(4)$, $b = 2.567(1)$, $c = 0.5525(3)$ нм) і майже постійні в усьому температурному інтервалі її існування, хоча вміст цієї фази в багатофазних зразках поступово зменшується при зростанні температури їх термообробки вище 1370 К. Поява перших відбиттів п'ятишарової сполуки $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ зафіксована при 1470 К, подальше зростання температури тер-

Т а б л и ц я 1

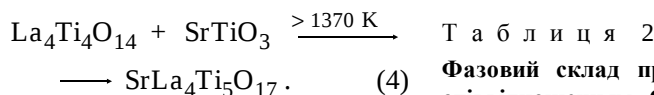
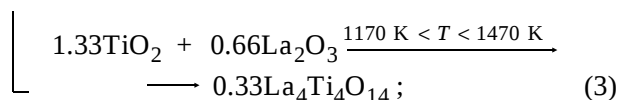
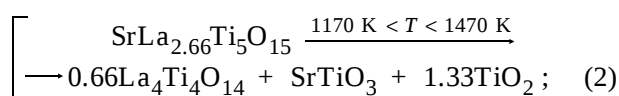
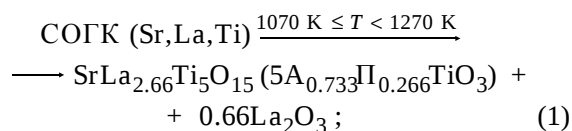
Фазовий склад продуктів послідовної термообробки шихти СОГК з співвідношенням $\text{Sr} : \text{La} : \text{Ti} = 1:4:5$ та періоди елементарних комірок фаз, що утворилися

Умови термообробки	Фазовий склад*	Періоди елементарної комірки, нм
1170 К, 2 год	ПС La_2O_3	$a = 0.39035(6)$
1270 К, 2 год	ПС $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$	$a = 0.39047(7)$ $a = 0.7810(2)$, $b = 2.574(1)$, $c = 0.5541(4)$
1370 К, 2 год	ПС $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$	$a = 0.38949(6)$ $a = 0.7805(4)$, $b = 2.575(2)$, $c = 0.5539(3)$
1470 К, 2 год	$\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ПС	$a = 0.7807(3)$, $b = 2.573(3)$, $c = 0.5538(5)$ $a = 0.3906(5)$, $b = 3.135(2)$, $c = 0.5533(2)$ $a = 0.38931(6)$
1570 К, 2 год	$\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ПС	$a = 0.3909(3)$, $b = 3.133(1)$, $c = 0.5535(3)$ $a = 0.7811(5)$, $b = 2.573(2)$, $c = 0.5536(4)$ $a = 0.38935(5)$
1670 К, 2 год	$\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ (домішка) ПС (домішка)	$a = 0.3911(2)$, $b = 3.134(1)$, $c = 0.5543(3)$

* На першому місці вказана основна фаза, інші — в порядку зменшення їх вмісту.

мообробки зразків збільшує її кількісний вміст понад 90 % при 1670 К.

Спираючись на аналіз наведених вище даних температурних залежностей якісного і кількісного складу та співставлення величин періодів елементарних комірок одержаних фаз (табл. 1), процес утворення $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ із шихти СОГК можна виразити наступними рівняннями:



При $1170 \text{ К} < T < 1470 \text{ К}$ відбувається одночасне утворення чотиришарового $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ за двома реакціями — шляхом термічного розкладу фази $\text{SrLa}_{2.66}\text{Ti}_5\text{O}_{15}$ із структурою дефектного перовскіту (реакція (2)) та шляхом взаємодії оксидів лантану й титану (3), які, у свою чергу, утворилися за реакціями (1) і (2). Утворення п'ятишарового $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ відбувається при $T > 1370 \text{ К}$ шляхом взаємодії (4) між $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ і SrTiO_3 .

Слід відзначити, що неповнота синтезу $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, навіть після двогодинного прожарювання при 1670 К продуктів послідовної термообробки шихти СОГК, викликана, очевидно, труднощами протікання гетерогенних дифузійних процесів взаємодії між $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ і SrTiO_3 і обумовлена специфікою саме послідовного режиму термообробки шихти СОГК. Застосування іншого режиму її термообробки,

при якому шихта СОГК після її зневоднення одразу термооброблюється при 1670 К на протязі двох годин, дозволяє синтезувати чисту індивідуальну п'ятишарову сполуку $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$. Періоди елементарної комірки її ШПС ($a = 0.39113(8)$, $b = 3.1338(8)$, $c = 0.5538(1)$ нм) практично (в межах похибки визначення) співпадають з відповідними значеннями в зразках, що одержані шляхом послідовної термообробки шихти СОГК (табл. 1).

Характер фазових перетворень при послідовній термообробці шихти СОГК із співвідношенням $\text{Ca} : \text{Ti} : \text{Nb} = 5:1:4$ виявився багато в чому схожим із таким для Sr , La , Ti -вмісної шихти СОГК. Первинними безкарбонатними продуктами прожарювання Ca , Ti , Nb -вмісної шихти СОГК, які фіксуються при 1070 К, є фаза із структурою типу кубічного перовскіту та Nb_2O_5 (табл. 2). Враховуючи одержані рентгенографічні дані, вихідне співвідношення елементів у шихті та кристалохімічні особливості структури типу перовскіту, можна зро-

Т а б л и ц я 2

Фазовий склад продуктів послідовної термообробки шихти СОГК з співвідношенням $\text{Ca} : \text{Ti} : \text{Nb} = 5:1:4$ та періоди елементарних комірок фаз, що утворилися

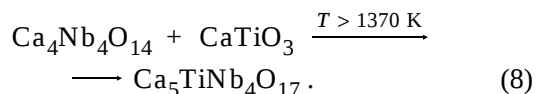
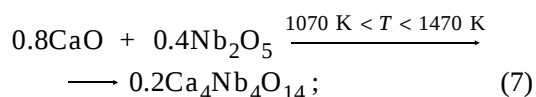
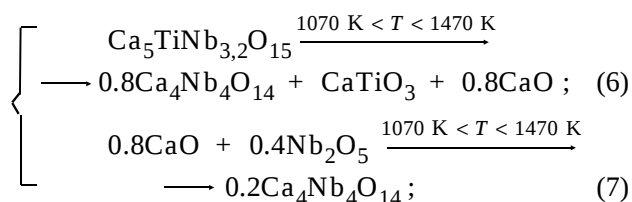
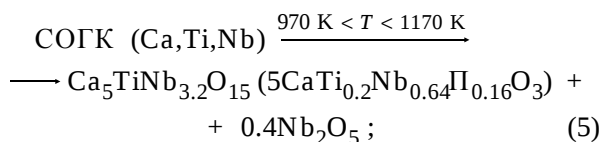
Умови термооброби	Фазовий склад*	Періоди елементарної комірки, нм
1070 К, 2 год	ПС Nb_2O_5	$a = 0.39637(2)$
1170 К, 2 год	ПС $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$	$a = 0.3964(7)$ $a = 0.3840(2)$, $b = 2.633(3)$, $c = 0.5485(2)$
1270 К, 2 год	ПС $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$	$a = 0.3967(1)$ $a = 0.3840(1)$, $b = 2.630(2)$, $c = 0.5484(2)$
1370 К, 2 год	ПС $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$	$a = 0.3973(3)$ $a = 0.3845(4)$, $b = 2.627(3)$, $c = 0.5496(5)$
1470 К, 2 год	ПС $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$ $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$	$a = 0.3970(2)$ $a = 0.3848(3)$, $b = 2.615(7)$, $c = 0.5493(2)$ $a = 0.3837(2)$, $b = 3.2012(8)$, $c = 0.5493(2)$
1570 К, 2 год	$\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$ ПС	$a = 0.3837(3)$, $b = 3.2029(6)$, $c = 0.5484(6)$ $a = 0.3848(4)$, $b = 2.625(5)$, $c = 0.5491(3)$ $a = 0.3967(3)$
1670 К, 2 год	$\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ домішка $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$ домішка ПС	$a = 0.3839(4)$, $b = 3.2063(7)$, $c = 0.5495(5)$

* На першому місці вказана основна фаза, інші — в порядку зменшення їх вмісту.

бити обґрунтоване припущення, що вищезгадана фаза із структурою типу перовскіту являє собою твердий розчин приблизного складу $\text{Ca}_5\text{TiNb}_{3.2}\text{O}_{15}$ (80 % мол. $\text{CaNb}_{4/5}\text{O}_3$ і 20 % мол. CaTiO_3) з вакансіями у В-позиції ($\text{CaTi}_{0.2}\text{Nb}_{0.64}\text{P}_{0.16}\text{O}_3$).

Подальше підвищення температури термообробки двофазних ($\text{ПС} + \text{Nb}_2\text{O}_5$) зразків до 1170 К приводить до появи відбиттів фази з чотиришаровою перовскітоподібною структурою, періоди елементарної комірки якої виявилися дуже близькими до таких для $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$ ($a = 0.3840(2)$, $b = 2.642(3)$, $c = 0.5503(2)$ нм) і практично постійні при 1170—1570 К. При цьому вміст цієї фази в багатофазних зразках при температурах їх термообробки, більших 1370 К, зменшується в декілька разів. При 1470 К зафіксована поява найбільш інтенсивних відбиттів п'ятишарової сполуки $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$, подальше зростання температури термообробки до 1670 К збільшує її кількісний вміст у зразках понад 90 % (табл. 2).

Одержані результати дозволяють представити наступну послідовність процесу утворення $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ при термообробці шихти СОГК:



При $1070 \text{ K} < T < 1470 \text{ K}$ відбувається розклад первинної дефектної перовскітної фази $\text{Ca}_5\text{TiNb}_{3.2}\text{O}_{15}$, одним із продуктів якого є чотиришаровий $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$ (реакція (6)). Одночасно ця сполука утворюється шляхом взаємодії оксидів кальцію й ніобію (7), які, у свою чергу, утворилися за реакціями (5) і (6). Безпосередній синтез п'ятишарового $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ від буваєється при $T > 1370 \text{ K}$ шляхом взаємодії (8) між $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$ та утвореним за реакцією (6) CaTiO_3 .

Як і у випадку синтезу сполуки $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, одержання бездомішкового $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ($a =$

$= 0.38397(9)$, $b = 3.2050(5)$, $c = 0.54912(8)$ нм) можливе при використанні такого режиму термообробки, який виключає прожарювання шихти СОГК при "середніх" (1170—1570 К) температурах.

Таким чином, в результаті проведених досліджень вперше визначені умови одержання і встановлені основні особливості утворення із систем СОГК сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з числом шарів октаедрів BO_6 у перовскітоподібному блоці ШПС, більшим чотирьох. На відміну від тонкоблочної ШПС, процес формування кристалічної п'ятишарової перовскітоподібної структури сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ відбувається поступово, за двостадійним механізмом з утворенням в якості проміжних продуктів фази зі структурою дефектного перовскіту та шаруватої перовскітоподібної сполуки типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з меншим ($n=4$) числом шарів октаедрів BO_6 у перовскітоподібному блоці. Добудова п'ятого шару здійснюється шляхом "дорощування" числа шарів перовскітоподібного блоку сполуки $\text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{14}$ перовскітом ABO_3 .

Можливою причиною складності механізму утворення п'ятишарових $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$ є, очевидно, зростаючі (із ростом числа шарів в блоці) кінетичні труднощі утворення довгоперіодної високовпорядкованої ШПС із систем СОГК з початковим статистичним розподілом атомів металів.

РЕЗЮМЕ. Определены особенности образования слоистых перовскитоподобных соединений типа $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{La}$; $\text{B} = \text{Ti}, \text{Nb}$; $n=5$) из систем совместноосажденных гидроксокарбонатов. Установлено, что процесс формирования пятислойных перовскитоподобных соединений типа $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ происходит лишь по двухстадийному механизму с образованием в качестве промежуточных кристаллических продуктов фазы со структурой дефектного перовскита и четырехслойного соединения типа $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$.

SUMMARY. The peculiarities of formation of slab perovskite-like $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ -type compounds ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{La}$; $\text{B} = \text{Ti}, \text{Nb}$; $n=5$) from the systems of co-precipitated hydroxy-carbonates has been determined. It was found, that formation process of fiveslab perovskite-like $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ -type compounds is realized only by two-stage mechanism with appearance as intermediate crystal-like products phase with the structure of defect perovskite and fourslab $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ -type compounds.

1. Ковба Л.М., Лыкова Л.Н., Герман М., Антипов Е.В. // Журн. общ. химии. -1986. -56, № 5. -С. 1006—1014.
2. Стефанович С.Ю., Захаров Н.А., Веницев Ю.Н. Сегнетоэлектрики $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ со слоистой перовски-

- топодобной структурой. -М.: Изд-во НИИ технико-экономических исследований, 1978.
3. Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. -М.: Наука, 1985.
 4. Щербакова Л.Г., Мамсурова Л.Г., Суханова Г.Е. // Успехи химии. -1979. -**48**, № 3. -С. 423—447.
 5. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. -М.: Металлургия, 1986.
 6. Нейман А.Я., Подкорытов А.Л., Остроушко А.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. -1983. -**19**, № 4. - С. 648 - 652.
 7. Подкорытов А.Л., Пантюхина М.И., Жуковский В.М. и др. // Неорган. материалы. -1996. -**32**, № 1. -С. 95—99.
 8. Титов Ю.А. // Доп. НАН України. -1999. -№ 11. -С. 140—144.
 9. Сыч А.М., Новик Т.В. // Журн. неорган. химии. -1977. -**22**, № 1. -С. 68—74.
 10. Nam H.D., Park I.H., Song Y.J., Desu S.B. // Ferroelectrics. -1996. -**186**, № 1-4. -P. 137—140.
 11. Milanova M.M., Kakihana M., Arima M. et al. // J. Alloys and Compounds. -1996. -**242**, № 1-2. -P. 6—10.
 12. Prasadaro A.V., Selvara J-U., Komarneni S. // J. of Materials Research. -1995. -**10**, № 3. -P. 704—707.
 13. Prasadaro A.V., Selvara J-U., Komarneni S., Bhalla A.S. // J. of Materials Research. -1992. -**7**, № 10. -P. 2859—2863.
 14. Сыч А.М., Билык Д.Н., Кленус В.Г., Новик Т.В. // Журн. неорган. химии. -1976. -**21**, № 12. -С. 3220—3225.
 15. Ненашева Е.А., Ротенберг В.А., Гиндин Е.И., Прохватилов В.Г. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. -1979. -**15**, № 10. -С. 1890—1892.
 16. Пивоварова А.П., Страхов В.И., Салтыкова В.А. // Неорган. материалы. -1999. -**35**, № 8. -С. 953—955.
 17. Леонов А.И., Пирютко М.М., Келер Э.К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1966. -№ 5. -С. 787—792.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 24.12.2003

УДК 546.289.131+654.49

Н.В. Шматкова, И.И. Сейфуллина, В.Н. Ткаченко

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ГЕРМАНИЯ (IV) С САЛИЦИЛАЛЬГИДРАЗОНАМИ АМИНОЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Взаимодействием GeCl_4 с N-[R-бензоил]гидразонами салицилового альдегида ($\text{R-H}_2\text{Bs}$, где $\text{R} = 2-, 3-, 4-\text{NH}_2-$; $\text{H}_2\text{Bs} = \text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{NCH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$) в метаноле получены комплексы $[\text{Ge}(\text{R-Bs-HCl})_2]$ ($\text{R} = 2-$ (I), 3- (II), 4- (III)). Кипячением соединения I в воде синтезирован комплекс состава $[\text{Ge}(\text{2-NH}_2-\text{Bs})_2]$ (IV). Методами масс-спектрометрии, термогравиметрии, ИК- и ПМР-спектроскопий получена их физико-химическая характеристика. Установлено, что комплексы I—IV имеют октаэдрическую конфигурацию. Их координационный полиэдр формируется за счет тридентатной координации лигандов через азометиновый атом азота и кислороды оксиазинной и оксигрупп, при этом в соединениях I—III лиганд координируется в виде гидрохлорида.

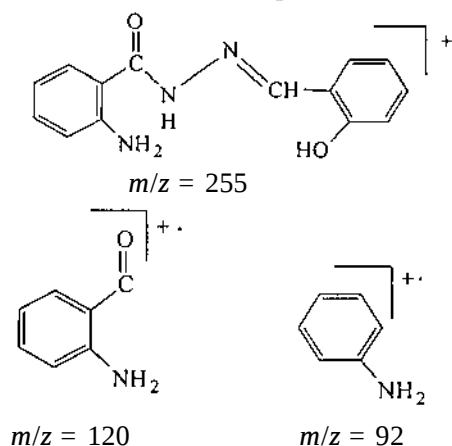
В продолжение исследований по определению возможности получения полихелатных комплексов германия взаимодействием GeCl_4 с азот- и кислородсодержащими лигандами типа арилгидразонов ароматических и гетероцилических кислот в протонных полярных растворителях [1—3] были выбраны в качестве лигандов салицилальгидразоны аминозамещенных (2-, 3-, 4-) бензойных кислот, а в качестве реакционной среды — метанол. Задача настоящего исследования — разработать методики синтеза новых координационных соединений германия (IV), провести их всестороннее исследование методами масс-спектрометрии, термогравиметрии, ИК- и ПМР-спектроскопий.

В работе использовали GeCl_4 (ч.), $d=1.89$ г/см³, гидразиды 2-, 3-, 4-аминозамещенных бензойной кислоты, полученные по общей методике гидразинолизом метиловых эфиров соответствующих кислот [4], салициловый альдегид (ч.). Органические растворители (метанол, ДМФА) очищали и абсолютировали по методикам, приведенным в работе [5].

Наличие в молекулах гидразидов двух нуклеофильных центров предполагает получение смеси продуктов конденсации по амино- и гидразидной группам с преобладанием конденсации по последней как более основной. Гидразиды были синтезированы в метаноле реакцией конденсации салицилового альдегида и соот-

© Н.В. Шматкова, И.И. Сейфуллина, В.Н. Ткаченко, 2005

ветствующего гидразида, взятых в мольном соотношении 1:1 по общей методике [4]. Продукты очищали перекристаллизацией из метанола. Выход 60—70 %. Индивидуальность гидразонов контролировали методом ТСХ на пластинках SILUFOL-W-254 в элюенте состава бензол : ацетон : гексан = 5:2:3. Полученные салицилальгидразоны идентифицировали по температурам плавления (195, 210 и 200 °С для 2-, 3-, 4-NH₂-H₂Bs соответственно) и наличию следующих пиков в масс-спектрах:



В итоге было доказано, что полученные гидразоны не содержат примеси продуктов двойной конденсации.

Синтез комплексных соединений I—III осуществляли следующим образом: к горячим растворам лиганда (0.002 М в 10 мл СН₃ОН) прибавляли при непрерывном перемешивании 0.001 М GeCl₄. При этом цвет растворов менялся на ярко-желтый. Полученные растворы I, II выдерживали 0.5 ч при температуре 60 °С и оставляли на изотермическое испарение, а раствор III выдерживали 15 мин до образования осадка. Соединения отделяли на фильтре Шотта, промывали небольшим количеством метанола и сушили в эксикаторе над CaCl₂.

Элементный анализ проводили по следующим методикам: хлор определяли меркурометрически [6], азот — по Дюма [6], а германий — потенциометрическим титрованием трипирока-техингерманиевой кислоты на приборе Ионмер ЭВ-74 [7].

Найдено, %:	N	Ge	Cl
I	12.7	10.9	10.8
II	13.2	11.3	10.7
III	12.6	11.0	10.8
Для C ₂₈ H ₂₄ N ₆ O ₄ GeCl ₂ вычислено, %:	12.9	11.1	10.9

ИК-спектры поглощения (400—4000 см⁻¹) лигандов и комплексов, таблетированных с KBr, записывали на спектрофотометре Specord 75IR. Молярную электропроводность 10⁻³ М растворов в ДМФА измеряли с помощью кондуктометра С.Л.Р.Е.

Термогравиметрические исследования проводили на Q-дериwатографе системы Паулик-Паулик-Эрдей. Образцы нагревали на воздухе от 20 до 1000 °С со скоростью 10 град/мин. Масс-спектры снимали на приборе МХ-1320 путем прямого ввода пробы в область ионизации при ионизирующем напряжении 70 эВ. Спектры ЯМР растворов в ДМСО-d₆ регистрировали на спектрометре VXR-300 фирмы Varian на ядрах ¹H (300 МГц). Химические сдвиги сигналов пересчитывали в шкалу ТМС.

Предварительные исследования показали, что при взаимодействии GeCl₄ с R-H₂Bs независимо от их соотношения (от 1:1 до 1:4) и концентрации лиганда (0.1 и 0.2 моль/л) образуются комплексы одинакового состава, который соответствует валовой формуле C₂₈H₂₄N₆O₄GeCl₂. Комплексы I—III представляют собой кристаллические вещества, растворимые в ДМФА и ДМСО. По данным электропроводности, они являются трехионными электролитами (λ, Ом⁻¹ см²моль⁻¹: I — 140, II — 145, III — 151).

Их масс-спектры содержат пик иона хлороводорода с m/z 36 и пики комплексных ионов с m/z 580 [Ge(R-Bs)₂]⁺, в которых, в основном, присутствует наиболее распространенный изотоп германия ⁷⁴Ge. Их интенсивность увеличивается в ряду 2-, 3-, 4-NH₂: I — 20.4, II — 34.5, III — 53.3 %. Наличие таких пиков характерно для устойчивых внутрикомплексных соединений Ge (IV) состава Ge : L = 1:2 с тридентатной координацией лиганда [1, 2]. Основное направление распада [Ge(R-Bs)₂]⁺ под действием электронного удара такое же, как и для исходных салицилальгидразонов.

Анализ термогравиграмм соединений I—III показал, что термолиз их протекает однотипно. Так, начало разложения комплексов происходит в интервале температур 160—215 °С и сопровождается эндо-эффектом ($t_{\text{макс}} = 205$ °С) с убылью массы по ТГ 11.5—12.4 %. Изотермическим закаливанием образцов I—III, нагретых до указанной температуры, и их элементарным анализом было установлено, что при этом происходит отщепление двух молекул HCl (Δm , %: I — 12.6; II — 12.3; III — 12.2; $\Delta m_{\text{теор}} = 12.52$ %).

Последующая деструкция и высокотемпературное выгорание органической части молекулы сопровождается рядом эндо- и экзоэффектов при $t_{\text{макс}} \sim 360$ (↓), 400 (↑) и 620 (↑).

Способ координации лигандов в комплексах I—III определяли методом ИК-спектроскопии [8]. Сравнительный анализ их ИК-спектров в области колебаний характеристических частот функциональных групп, ответственных за образование связей с германием, позволил отметить следующее:

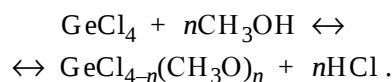
- в спектрах салицилальгидразонов имеются интенсивные полосы поглощения $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{Ar-NH}_2)$ и $\nu(\text{NH})$ в области 3410—3390, 3360—3320 и 3270—3220 см^{-1} соответственно; в спектрах I—III в этой области сохраняются только полосы валентных колебаний при 3340—3320 см^{-1} ;

- в области 1660—1595 см^{-1} в спектрах лигандов присутствуют три полосы поглощения, которые можно идентифицировать соответственно как $\nu(\text{C=O}) = 1660$ см^{-1} , $\sigma(\text{Ar-NH}_2) + \nu(\text{C=N}) = 1620$ см^{-1} и колебания бензольного кольца при 1595 см^{-1} ; в спектрах комплексов исчезает первая полоса, сохраняются вторая и третья, а также появляется новая полоса скелетных колебаний фрагмента $>\text{C=N-N=C}<$ при 1605 см^{-1} .

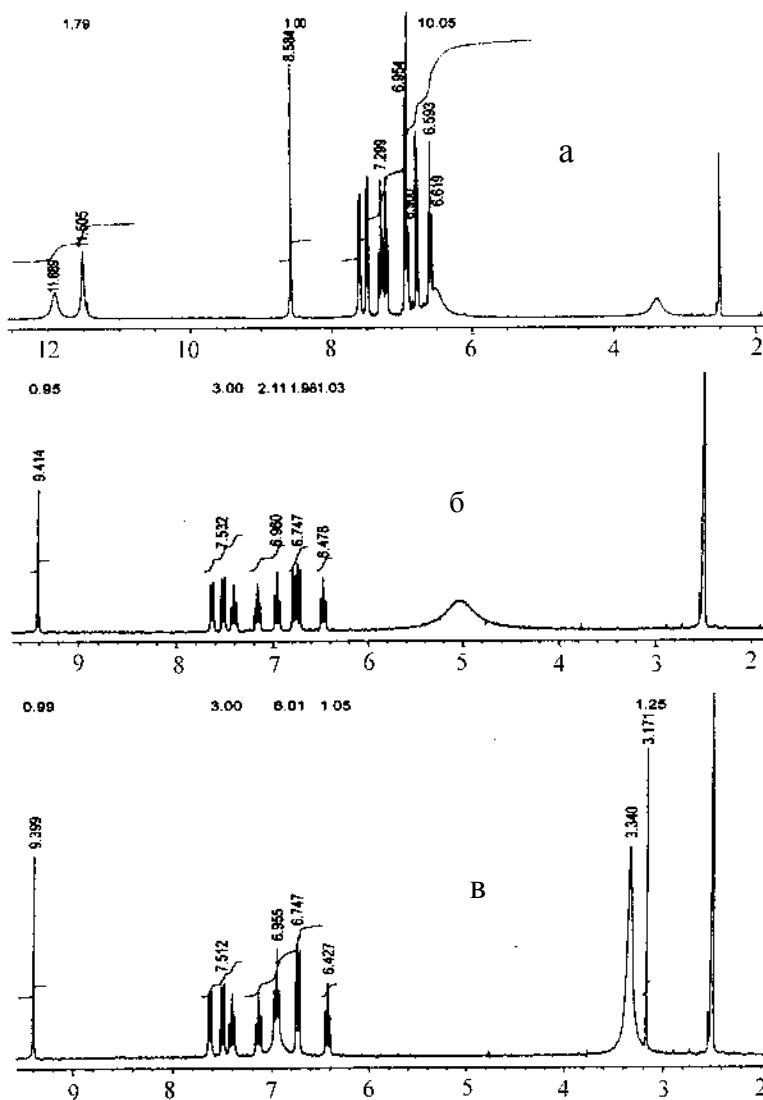
Эти изменения, с учетом смещения в высокочастотную область $\nu(\text{Ph-O})$ в спектрах комплексов на 20 см^{-1} (1290 см^{-1} в лигандах), и появление новой полосы валентных колебаний $\nu(\text{Ge-O}) = 680$ см^{-1} свидетельствуют о том, что лиганды входят в состав комплексов в дважды депротонированной форме с образованием связей германия с кислородами оксиазинной и депротонированной гидроксигрупп. Таким образом, достигается валентное насыщение Ge (IV). Следовательно, присутствие ионов хлора в составе комплексов предположительно можно объяснить протонированием аминогруппы бензольного кольца хлороводородом (по аналогии с полученным ранее в CH_3OH комплексом Ge (IV) с салицилальгидразоном β -пиридинкарбоновой кислоты, лиганд

в котором, по данным РСА, координируется в виде гидрохлорида [3]).

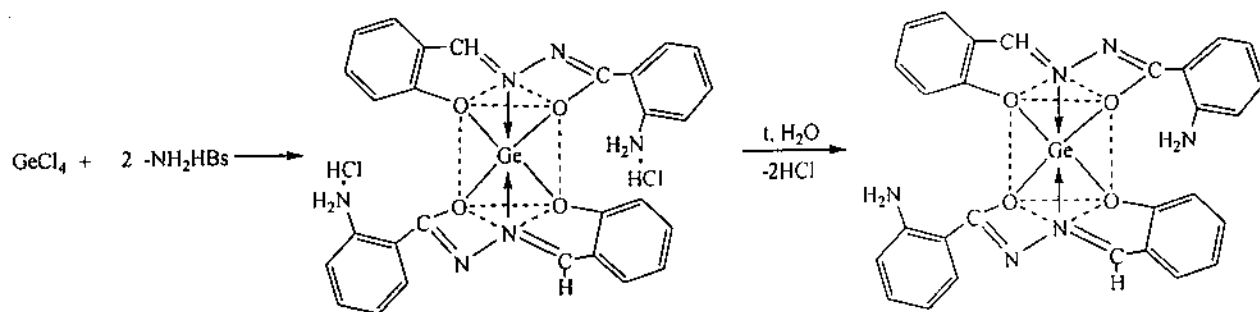
Образование HCl происходит в результате смещения кето-енольного равновесия в молекуле лиганда в сторону енольной формы и ее депротонирования при образовании связи Ge-O , а также за счет сольволиза GeCl_4 по схеме [9]:



Кипячением комплекса I в H_2O (0.001 М в 15 мл) было получено соединение, которому, по результатам элементного анализа, соответствует валовая формула $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_4\text{Ge}$ (IV).



ПМР-спектры 2-NH₂-H₂Bs (а), комплексов I (б) и IV (в).



Найдено, %:	N	Ge	Cl
IV	14.2	12.4	—
Для $C_{28}H_{22}N_6O_4Ge$ вычислено, %:	15.5	12.5	—

Данное соединение является неэлектролитом ($\lambda = 40 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$). Его масс-спектр также содержит пик с m/z 580, который для него, в отличие от соединений I—III, является молекулярным $[Ge(2-NH_2-Bs)_2]^+$. Характерно, что основное направление распада $[Ge(R-Bs)_2]^+$ под действием электронного удара протекает аналогично I—III. Термогравиметрическая кривая комплекса IV, в отличие от I—III, не содержит низкотемпературного эффекта и характеризуется только наличием ряда высокотемпературных эффектов, характерных для комплекса I. Также была выявлена идентичность ИК-спектров I и IV в области характеристических частот, рассмотренных выше. Таким образом, был сделан вывод, что координационный узел I и IV одинаковый, то есть хлороводород действительно протонирует аминогруппу.

При наличии в комплексах I—III двух связей германия с атомами кислорода молекулы лиганда с учетом энергетической выгодности образования сопряженных пяти- и шестичленных металлоциклов логично предположить образование связи с азометиновым атомом азота. На основании данных ИК-спектроскопии такой вывод однозначно сделать невозможно. Поэтому для ответа на этот вопрос были привлечены данные ПМР-спектров салицилальдегидразона ортоаминобензойной кислоты и комплексов I, IV (рисунок). Выбор их в качестве объектов исследования был обусловлен возможностью участия аминогруппы в координации с германием.

Как видно из рисунка, в ПМР-спектрах комплексов I, IV отсутствуют сигналы протонов групп $OH-$ и $NH-$, наблюдающиеся в спектре лиганда при 11.889 и 11.505 м.д. соответственно, и происходит смещение в слабое поле сигнала

протона ($-CH=N-$)-группы (8.584 в лиганде) на 0.83 (I) и 0.812 м.д. (IV) [8]. Указанное смещение не только свидетельствует о тридентатной координации лиганда с участием этого атома азота, но и *цис*-изомерной форме лиганда [10]. Сигнал протонов группы $Ar-NH_2$ в спектре лиганда наблюдается при 6.512 м.д., а в спектре комплекса I — при 5.05 м.д., что вызвано обменным взаимодействием NH_3^+ с H_2O растворителя [5]. В спектре IV сигнал протонов аминогруппы смещается в сильное поле и участвует в обменном взаимодействии с протонами ароматического кольца, при этом появляется сигнал протонов H_2O при 3.2 м.д., характерный для спектра лиганда. Отмеченное однозначно указывает на отсутствие связи аминогруппы с германием, даже в случае *орто*-производного, и подтверждает координацию лиганда в I—III в виде гидрохлорида.

На основании полученных данных была предложена схема получения комплекса I и его превращения в IV (см. выше).

Таким образом, процесс комплексообразования с рассмотренными лигандами оказывается преобладающим в сравнении с сольволизом $GeCl_4$ в метаноле. Отсюда следует, что для синтеза хелатных комплексов германия в среде протонных полярных растворителей с использованием в качестве исходного $GeCl_4$ необходим направленный подбор соответствующих полидентатных хелатирующих лигандов.

РЕЗЮМЕ. Взаємодію $GeCl_4$ з N-[R-бензоїл]гідразонами салицилового альдегіду ($R-H_2Bs$, де $R = 2-, 3-, 4-NH_2-$; $H_2Bs = C_6H_4-CO-NH-NCH-C_6H_4OH$) у метанолі отримані комплекси $[Ge(R-Bs-HCl)_2]$ ($R = 2-$ (I), 3- (II), 4- (III)). Взаємодію I з H_2O одержано комплекс складу $[Ge(2-NH_2-Bs)_2]$ (IV). Сукупністю даних мас-спектрометрії, термогравіметрії, ІЧ- та ПМР-спектроскопії визначені їх фізико-хімічні характеристики. Встановлено, що комплекси I—IV мають октаедричну конфігурацію. Їх координаційний поліедр формується завдяки тридентатній координації лігандів через атоми нітрогену азометинової групи

та оксигенів оксиазинної та оксигруп, причому в I—III ліганд координується у вигляді гідрохлориду.

SUMMARY. The complexes $[\text{Ge}(\text{R}-\text{Bs}-\text{HCl})_2]$ ($\text{R} = 2-$ (I), $3-$ (II), $4-$ (III)) have been obtained by interection of GeCl_4 with salicylaldehyde $\text{N}-[\text{R}-\text{benzoyl}]\text{-hydrazone}$ ($\text{R}-\text{H}_2\text{Bs}$, where $\text{R} = 2-, 3-, 4-\text{NH}_2-$; $\text{H}_2\text{Bs} = \text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{NCH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$) in methanol. The complex $[\text{Ge}(2-\text{NH}_2-\text{Bs})_2]$ (IV) has been synthesized by boiling of I in H_2O . Their physicochemical characteristic has been obtained by mass-spectrometry, thermogravimetry, IR, NMR ^1H spectroscopy methods. It has been stated complexes I—IV to have octahedral configuration. Their coordination polyhedron is formed by nitrogen atom of the azomethine group and oxygen atoms of oxyazin and oxy group. Ligand in I—III is coordination as hydrochloride.

1. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Мазепа А.В. // Координац. химия. -2002. -28, № 1. -С. 17—20.

2. Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И., Гудимович Т.Ф. // Вопросы химии и хим. технологии. -2003. -№ 2. -С. 20—23.
3. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Старикова З.А. // Журн. неорган. химии. -2003. -48, № 12. -С. 34—38.
4. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии / Пер. с нем. -М.: Химия, 1968.
5. Гордон А., Форд Р. Спутник химика / Пер. с англ. -М.: Мир, 1976.
6. Ключников Н.Г. Руководство по неорганическому синтезу. -М.: Химия, 1965.
7. Назаренко В.В. Аналитическая химия германия. -М.: Наука, 1973.
8. Dutta R.L., Munkir Hossain // J. Sci. Ind. Res. -1985. -44. -Р. 635—674.
9. Шевченко Ф.Д., Кузина Л.А. // Укр. хим. журн. -1963. -29, № 4. -С. 354—356.
10. Орысик С.И., Пехньо В.И., Рыбачук Л.Н. // Тез. докл. XXI Междунар. Чугаевской конф. по координац. химии. -Киев, 10—13 июня 2003. -С. 107.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 15.10.2003

УДК 678.01:66.096.4:547.458.8

С.В. Рябов, С.М. Кобилінський, Н.В. Козак, Ю.М. Нізельський, Ю.Ю. Керча

ОСОБЛИВОСТІ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ЙОНІВ МІДІ З ХІТОЗАНОМ

Показано особливості комплексоутворення йонів міді з хітозаном, який є одним з найбільш поширених полісахаридів у природі. Застосовуючи комплексні методи досліджень — ІЧ- та електронну спектроскопії, електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) — встановлено склад та будову (геометрію) комплексів, що утворюються на поверхні хітозану. Для хітозану з низьким ступенем деацильовання можливе утворення комплексів міді за участю киснів залишкових ацильних груп.

Хітин — полі- $\beta(1 \rightarrow 4)\text{-N}$ -ацетил- D -глюкозамін — є одним з найбільш поширених в природі полісахаридів після целюлози. Він міститься в панцирях ракоподібних — крабів, криля, в клітинах більшості грибків та деяких водоростях. Хітозан — полі- $\beta(1 \rightarrow 4)\text{-D}$ -глюкозамін — одержують шляхом деацильовання хітину. Завдяки присутності первинних аміногруп хітозан утворює стійкі хелатні комплекси з йонами металів. Хелатні властивості хітозану по відношенню до багатьох йонів металів були вивчені, зокрема, для Cu^{2+} [1—4], Hg^{2+} [2], Cd^{2+} [4, 5], Co^{2+} [4], Pb^{2+} , Cr^{3+} [6]. Хітозан та його похідні також широко використовуються при створенні носіїв у хроматографії [7, 8], завдяки своїй протибактеріальній та фунгіцидній активності — для розробки нових ліків та медпрепаратів

[9, 10], а також при видаленні шкідливих речовин та йонів із стічних вод [11, 12].

Дослідженню будови комплексів міді на поверхні хітозану присвячено декілька публікацій [3, 13, 14, 18, 19]. Однак єдиної думки щодо будови та симетрії подібних комплексів до теперішнього часу не існує. Значною мірою це зумовлено наявністю центрів комплексоутворення різної природи та умовами синтезу. Лігандами для металу в хітозані можуть виступати як атоми азоту, так і кисню OH -груп чи залишкових ацильних груп. Автори роботи [18], використовуючи потенціометричний метод, встановили, що при $\text{pH} < 6.1$ утворюється комплекс, який має структуру $[\text{CuNH}_2(\text{OH})_2]$, четверте місце в якому займає або вода, або кисень гідроксильної групи. В роботі [19] запропоновано

© С.В. Рябов, С.М. Кобилінський, Н.В. Козак, Ю.М. Нізельський, Ю.Ю. Керча, 2005

структуру комплексу, в якій мідь координується до 3-х атомів кисню та одного атома азоту, утворюючи плоско-квадратний або тетраедричний комплекс. Комплексоутворення міді потенціометричним та спектрофотометричним методами досліджувалось в роботі [3], де автори показали, що утворюються два типи комплексів: при рН 5,3 — $[\text{Cu}(\text{NH}_2)_2^{2+}, 2\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}]$ та при рН 5,8 — $[\text{Cu}(\text{NH}_2)_2^{2+}, 2\text{OH}^-]$. В електронних спектрах при рН > 5,8 спостерігали дві смуги поглинання для першого комплексу при 15500 см^{-1} , а для другого — при 19600 см^{-1} . Досліджуючи спектри ЕПР комплексів міді на поверхні хітозану, автори роботи [13] показали, що для нього характерне утворення плоско-квадратних комплексів, і запропонували будову хелатного вузла за участю 4-х атомів азоту, тоді як автори роботи [14] дійшли висновку, що комплекс утворений за участю двох атомів азоту та двох киснів ОН-груп при Cu^{2+} і має викривлену тетраедричну будову.

Таким чином, в даній роботі продовжені дослідження комплексоутворення йонів міді на поверхні хітозану та розвинуті існуючі погляди і зроблені більш однозначні висновки щодо особливостей структури комплексів, що утворюються.

Для експериментів використовували хітозан, або полі(D-глюкозамін) молекулярної маси 400000 з різними ступенями деацильовання (СД), який був одержаний у фірмах ALDRICH (СД дорівнює 92) та FLUKA (СД = 65).

Концентрацію аміногруп (C_L) визначали за потенціометричним титруванням та елементним аналізом на вміст азоту. Для хітозану з СД 92 $C_L = 5.61\text{ ммоль/г}$, а для хітозану з СД 65 $C_L = 3.7\text{ ммоль/г}$.

Синтез комплексів здійснювали шляхом контакту розчину $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ з наважкою (100 мг) хітозану. При цьому змінювали концентрацію міді в розчині від 2 до 40 ммоль/л. Після перемішування протягом 24 год у герметичних бюксах тверду фазу відфільтровували, промивали водою і висушували при 60°C . Розчин, що залишився, аналізували на концентрацію міді трилонометрично з мурексидом [20]. Склад (C_{Cu}/C_L) та сорбційну ємність (A , ммоль/г) визначали за різницею початкової та рівноважної концентрації йонів Cu^{2+} в розчині за формулами:

$$C_{\text{Cu}}/C_L = \frac{(C_n - C_p) \cdot V}{m \cdot C_L}, \quad Q = \frac{(C_n - C_p) \cdot V}{m},$$

де m — наважка сорбенту, V — об'єм розчину, C_L — концентрація ліганду, C_n та C_p — початкова та рівноважна концентрації міді відповідно.

Виходячи з даних адсорбції йонів Cu^{2+} на хітозані, побудовано залежності C_{Cu}/C_L та A від концентрації Cu^{2+} в розчині.

Сpektри дифузійного відбиття записували на спектрометрі Specord M-40 в області $12000\text{—}30000\text{ см}^{-1}$, ІЧ-спектри — на приладі Nicolett у діапазоні $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ у вигляді таблеток з КВг. Сpektри ЕПР знімали на 3-см радіоспектрометрі РЭ-1306 при 298 К. Резонансну частоту вимірювали з допомогою частоміру ЧЗ-54, оснащеного перетворювачем частоти ЯЗЧ-87. Калібрувальними зразками слугували дифенілпікрилгідрозил (ДФПГ) $g=2.0036$ і йони дво-валентного марганцю в матриці MgO $g=2.0015$. Зразки вводили в резонатор в ампулах діаметром 3 мм. Параметри анізотропних спектрів розраховували із положень ліній в паралельній орієнтації g -фактору ($g_{\parallel}$) з точністю 0.005 або оцінювали із ліній в перпендикулярній орієнтації g -фактору ($g_{\perp}$) згідно з [25].

На рис. 1 показані залежності сорбційної ємності та кількості адсорбованих йонів міді (II), віднесеної до концентрації аміногруп у хітозані, від рівноважної концентрації CuSO_4 в розчині відповідно. Згідно з отриманими результатами максимальна сорбційна ємність для зразків хітозану з СД 92 та 65 становить 2.85 та 1.98 ммоль/г відповідно. Вигляд одержаних ізотерм дозволяє встановити співвідношення $\text{Cu} : \text{L}$ в утвореному комплексі — так, комплекси мають склад $\text{Cu} : \text{NH}_2$, рівний 1:2 (рис. 1, б). Виходячи з ізотерм адсорбції, можна говорити лише про склад комплексів на хітозані при надлишку йонів міді, але при цьому можуть

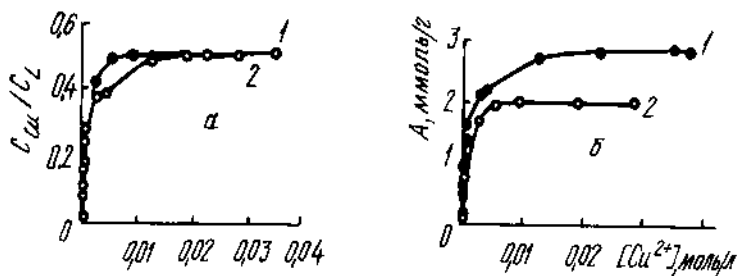


Рис. 1. Залежність мольного співвідношення міді до аміногрупи на поверхні хітозану (а) та сорбційної ємності (б) від концентрації CuSO_4 в розчині: 1 — $C_{\text{NH}_2}=5.61$; 2 — $C_{\text{NH}_2}=3.7\text{ ммоль/г}$.

бути присутні комплекси й іншого складу.

В ІЧ-спектрах аміних комплексів металів, як відомо [17], ефекти координації проявляються в зсуві валентних, деформаційних та маятникових коливань аміногрупи. В ІЧ-спектрах комплексів міді з хітозаном порівняно з ІЧ-спектром вихідного хітозану відбувається зсув валентних асиметричних коливань аміногрупи з 3480 до 3450 см^{-1} , симетричних — з 3310 до 3290 см^{-1} , деформаційних — з 1600 до 1630 см^{-1} та маятникових — з 564 до 733 см^{-1} . Смуги при 472 та 428 см^{-1} відносяться до валентних коливань зв'язку Cu-O та Cu-N . В області 1260—1455 см^{-1} , де проявляються деформаційні коливання CH , CH_2 та OH груп хітозану, відбувається перерозподіл інтенсивностей. Так, інтенсивність полоси при 1423 см^{-1} порівняно з 1380 см^{-1} зменшується, що може свідчити про координацію міді через OH групу (рис. 2). Смуги при 604, 1080 та 1180 відносяться до валентних коливань SO_4 -групи, яка входить до зовнішньої координаційної сфери комплексу. Присутність у спектрі комплексу лише однієї смуги Cu-N свідчить про утворення комплексу з транс-конфігурацією [17].

В спектрах дифузійного відбиття комплексів Cu^{2+} з хітозаном (рис. 3) спостерігається широка смуга $d-d$ переходу при 14400 см^{-1} , інтенсивність якої збільшується пропорційно вмісту йонів міді (II), а положення не змінюється. Електронні спектри акваамінокомплексів $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]$ та $[\text{Cu}(\text{en})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-2n}]$ в розчині наведені в роботі [16]. Максимуми смуг поглинання при n від 1 до 3 зміщуються від 13500 до 17000 см^{-1} для аміачних комплексів, та від 14500 до 18000 см^{-1} — для етилендіамінових комплексів, що пояснюється збільшенням сили поля, що створюється лігандами вздовж осі z . Для всіх сполук симетрія оточення йона Cu^{2+} та порядок розташування електронних рівнів обумовлені тетрагональним та три-



Рис. 2. ІЧ-спектри хітозану (1) та комплексів міді на хітозані $C_{\text{Cu}}:C_{\text{L}}=1:3.5$ (2); 1:2 (3).

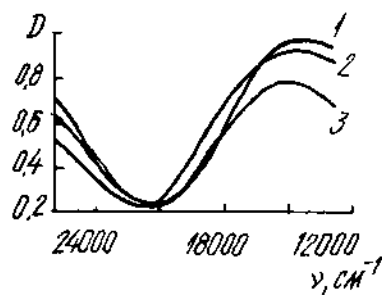


Рис. 3. Спектри СДВ комплексів міді на хітозані $C_{\text{Cu}}:C_{\text{L}}=1:9.3$ (1); 1:3.5 (2); 1:2 (3).

гональним викривленням октаедричної структури. Порівнюючи дані роботи [16] із спектрами дифузійного відбиття досліджених нами мідних комплексів хітозану (рис. 3, табл. 1), можна зробити висновок, що комплекс Cu^{2+} з хітозаном буде мати хромофор $[\text{CuN}_2\text{O}_2]$ з тетрагональною симетрією.

Спектри ЕПР для комплексів Cu^{2+} на поверхні хітозану зняті для зразків різної дисперсності (максимальний розмір 5—6 мм та 0.02—0.05 мм відповідно) та різного ступеня деацелювання при варіюванні співвідношення Cu:L і наведені на рис. 4, а, б, а розраховані параметри представлені в табл. 2. Спектри ЕПР комплексів Cu^{2+} , утворених на поверхні досліджених зразків, характеризуються асиметричною формою, анізотропією та надтонкою структу-

Т а б л и ц я 1

Дані спектрів дифузійного відбиття комплексів хітозан— Cu^{2+}

Комплекс	$C_{\text{L}}:C_{\text{Cu}}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	n
Хітозан— Cu^{2+}	10:1	14400	
	3.6:1	14400	
	2:1	14400	
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]$ [16]		13000	0
		13500	1
		14500	2
		15700	3
		17000	4
$[\text{Cu}(\text{en})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-2n}]$ [16]		16000	5
		14500	1
		18000	2
		18000	3

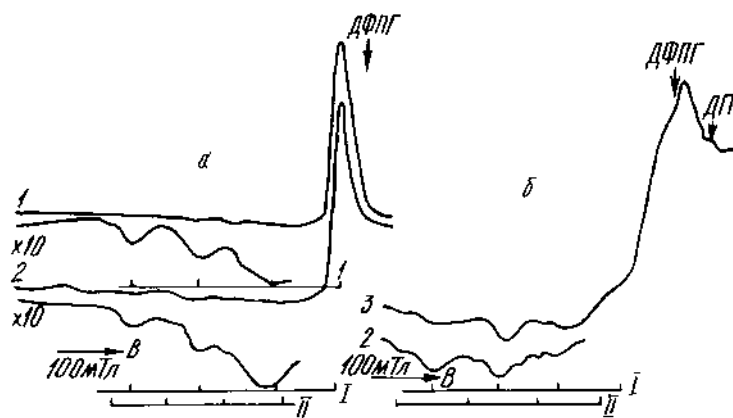


Рис. 4. ЕПР-спектри $C_L:C_{Cu} = 45:1$ (1); $15:1$ (2) (а);
 $C_L:C_{Cu} = 142:1$ (3) (б).

Т а б л и ц я 2

Параметри ЕПР-спектрів одержаних комплексів хітозан— Cu^{2+}

СД	$C_L:C_{Cu}$	Комп- лекс	g_{II}	$A_{II} \cdot 10^{-4},$ cm^{-1}	$g_{\perp}$
65	142:1	I	2.291	172	2.134
		II	2.247	168	
	95:1	I	2.285	172	2.105
		II	2.242	168	
92	45:1		2.2237	174	2.055
	15:1	I	2.2237	174	2.0825
		II	2.315	151	
	12.5:1	I	2.2289	174	2.055
		II	2.315	151	
	9.3:1	I	2.2289	174	2.0825
		II	2.315	151	

рою сигналу g_{II} . Форма ліній та одержані значення параметрів спектрів є характерними для координаційних комплексів $Cu(II)$, що мають тетрагональну будову.

Головні значення тензорів g та A відповідають комплексам з хелатним вузлом, утвореним двома атомами азоту та двома атомами кисню. Вони є також близькими і до величин, характерних для комплексів Cu^{2+} з чотирма атомами азоту [23, 24]. Утворення комплексів $Cu(II)$ з тетрагональною симетрією на поверхні хітозану підтверджується появою смуги додаткового поглинання (ДП) в спектрі порошко-

подібних зразків. Згідно з роботою [15], розщеплення смуги ДП та перпендикулярної компоненти зростає в ряду октаедр < плоский квадрат < квадратна піраміда. Тому спостереження смуги на спектрах ЕПР комплексів Cu дозволяє віддати перевагу тетрагональній симетрії комплексів. Будова вузла складу $(2N, 2O)$ в комплексі Cu^{2+} може бути цис або транс. Для таких комплексів значення параметрів g_{II} , наведені в літературі [22], змінюються в межах від 2.228 до 2.204 (транс) та від 2.191 до 2.195 (цис), а значення константи A — в межах від $156 \cdot 10^{-4}$ до $164 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$ (транс) та від $206 \cdot 10^{-4}$ до $186 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$ (цис). Порівняння цих величин з даними табл. 2 дозволяє віддати перевагу транс-будові комплексів міді на поверхні хітозану. На користь такого висновку говорять також дані рентгенівської дифракції [13] щодо орієнтації ланок в хітині та хітозані, яка є сприятливою для утворення комплексів $(2N, 2O)$ з транс-конфігурацією або $(4N)$, а також дані ІЧ-спектроскопії.

Таким чином, одержані дані дозволяють віддати перевагу утворенню на поверхні хітозану хелатних комплексів Cu^{2+} тетрагональної симетрії, з вузлом складу $(2N, 2O)$ транс-будови. Варіювання співвідношення йон металу : ліганд практично не впливає на значення параметрів спектрів ЕПР комплексів міді на поверхні хітозану, що вказує на незмінність складу утворених комплексів. Варто зауважити, що при деяких мольних співвідношеннях $Cu:L$ в спектрах ЕПР можна виділити сигнали поглинання двох комплексів (рис. 4, а, б).

Для хітозану з СД=92 при $Cu:L > 1:15$, окрім комплексу з g_{II} від 2.224 до 2.228 та $A_{II} = 174 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$, з'являються смуги комплексу з $g_{II} = 2.315$ та $A_{II} = 151 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$. Такі параметри є характерними для комплексів міді з тетраедричним викривленням геометрії [21], яке супроводжується зростанням g_{II} та зменшенням A_{II} , а також для комплексів з аксіальною координацією сильних донорів по 5 та 6 координаційним місцям [23]. За умов комплексоутворення (водний розчин, високі значення $Cu:L$) утворення комплексів з викривленою геометрією є більш імовірним.

Для хітозану з СД=65 при низьких значеннях $Cu:L$ появу сигналів додаткових комплексів зі значеннями тензорів $g_{II} = 2.293$ та $A_{II} = 168 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$ можна пов'язати з наявністю до-

даткових центрів комплексоутворення, якими є залишкові ацильні групи на поверхні хітозану з більш високим ступенем ацилювання. Дійсно, порівняння цих величин з наведеними в літературі [13, 14] значеннями g_{II} та A_{II} комплексів Cu на поверхні хітину ($g_{II}=2.304$ та $A_{II}=166 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) підтверджує таке припущення.

Таким чином, комплекс, що утворюється на поверхні хітозану, має склад Cu:L = 1:2 з хромофором $[\text{CuN}_2\text{O}_3]$ та геометрією квадратної піраміди. Збільшення співвідношення Cu:L супроводжується формуванням комплексів зі спотвореною симетрією. Для хітозану з низьким ступенем деацитування можливе утворення комплексів Cu за участю киснів залишкових ацильних груп.

РЕЗЮМЕ. Показаны особенности комплексообразования ионов меди и хитозана, который является одним из наиболее распространенных полисахаридов в природе. С использованием комплексных методов исследований — ИК- и электронной спектроскопий, ЭПР (электронного парамагнитного резонанса) — установлен состав и строение (геометрия) комплексов, которые образуются на поверхности хитозана. Для хитозана с низкой степенью деацелирования возможно образование комплексов меди с участием кислородов ацильных групп.

SUMMARY. The peculiarities of complex-forming between copper ions and chitosan, one of the most abundant polysaccharide in the nature, are shown. Applying modern methods such as IR-, electronic spectroscopy, EPR (electronic paramagnetic resonance) the structure and spatial pattern (geometry) of complexes formed on the chitosan's surface are established. Chitosan having a low degree of deacetylation forms complexes involving oxygen of free acyl groups.

1. Inoue K., Baba Y., Yoshizuka K. // Bull. Chem. Soc Jpn. -1993. -**66**. -P. 2915—2921.
2. Kurita K., Sannan T., Iwakura Y. // J. Appl. Polym. Sci. -1979. -**23**. -P. 511—515.
3. Rhazi M., Desbrieres J., Tolaimate A. et al. // Polymer. -2002. -**43**. -P. 1267—1276.
4. Rhazi M., Desbrieres J., Tolaimate A. et al. // Eur.

- Polymer J. -2002. -**38**. -P. 1523—1530.
5. Jha I.N., Leela I., Prabhakara Rao A.V.S. // J. Environmental Engineering. -1988. -**114**, № 4. -P. 962—974.
6. Eiden C. A., Jewell J.P., Wightman J.P. // J. Appl. Polym. Sci. -1980. -**25**. -P. 1587—1599.
7. Peter M.G., Domard A., Muzarelli R.A.A. // Advan. Chitin Sci. -2000. -**4**. -P. 460—465.
8. Senso A., Oliveros L., Minguillon C. // J. of Chromatography. A. -1999. -**839**. -P. 15—21.
9. Афзалетдинова Н.Г., Муринов Ю.И., Муллағалиев Н.Р. и др. // Хим.-фарм. журн. -2000. -**34**, № 5. -С. 26, 27.
10. Kaue M., Katayama H., Tsuzuki S., Kuramoto H. // Chem. Pharm. Bull. -1989. -**37**, № 2. -P. 523—525.
11. Ravi Kumar M.N.V. // Reactive and Functional Polymers. -2000. -**47**. -P. 28—53.
12. Becker T., Schlaak M., Strasdeit H. // Reactive and Functional Polymers. -2000. -**45**. -P. 118—123.
13. Chlick S. // Macromolecules. -1986. -**19**, № 1. -P. 192—195.
14. Еришов Б.Г., Селиверстов А.Ф., Сухов П.Л., Быков Г.Л. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. -1992. -№ 10. -С. 2305—2311.
15. Ларин Г.М. // Теорет. и эксперим. химия. -1968. -**4**, № 2. -С. 244—252.
16. Волченкова И.И. // Там же. -1973. -**9**, № 5. -С. 627—634.
17. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
18. Domard A. // Int. J. Biol. Macromol. -1987. -**9**. -P. 98—104.
19. Monteiro O.C., Airoidi C. // J. Colloid Interface Sci. -1999. -**212**. -P. 212—219.
20. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. // Аналитическая химия элементов. -М.: Наука, 1990.
21. Ларин Г.М., Колосов В.А., Дубров Ю.Н. // Координац. химия. -1978. -**4**, № 1. -С. 35—41.
22. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. -М.: Наука, 1993.
23. Маров И.Н., Костромина Н.А. // ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. -М.: Наука, 1979.
24. Шкляев А.А., Ануфриенко В.Ф., Огородников В.Д. // Журн. структур. химии. -1973. -**14**, № 6. -С. 994—1002.
25. Липатова Т.Э., Низельский Ю.Н. // Успехи химии полиуретанов. -Киев: Наук. думка, 1972.
26. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н. Курс физической химии. -М.: Химия, 1964. -Т. 1.

В.Ф. Шульгин, В.Я. Зуб, Г.М. Ларин

ИССЛЕДОВАНИЕ СЛАБЫХ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ МЕДИ (II) МЕТОДОМ ЭПР

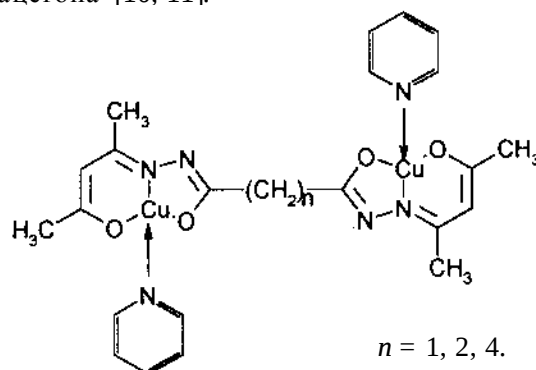
Обобщены результаты исследования методом ЭПР обменных взаимодействий между катионами меди (II), координационные полиэдры которых соединены цепочкой σ -связей полиметиленового мостика. Наиболее ярким проявлением данного взаимодействия является регистрация в изотропных спектрах ЭПР жидких растворов сверхтонкой структуры из семи линий за счет взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди.

Одним из интересных объектов исследования в современной координационной химии являются биядерные комплексы парамагнитных ионов. Обычно в соединениях данного типа катионы металла связаны одноатомными мостиками или мостиковыми группами небольшого размера, такими, как карбоксилат-анионы. Классическим примером так называемого обменного димера являются аддукты ацетата меди (II), имеющие геометрию "китайского фонарика" [1]. В спектрах ЭПР димеров данного типа на сигналах запрещенных переходов иногда наблюдается сверхтонкая структура (СТС) от двух эквивалентных ядер меди, оба природных изотопа которой имеют ядерный спин $3/2$ [1, 2].

Сигнал из семи линий СТС наблюдается также в спектрах ЭПР смешанно-валентных комплексов меди (I)—меди (II), содержащих ковалентную связь металл—металл [3]. В этом случае неспаренный электрон делокализован между двумя ядрами меди и реализуется так называемый "прямой" обмен за счет перекрывания "магнитных орбиталей". В димерах, содержащих мостики между парамагнитными центрами, происходит косвенный обмен за счет вовлечения во взаимодействие орбиталей мостиковых лигандов. Данный вид обмена чувствителен к углам между взаимодействующими орбиталями, а также к расстоянию между парамагнитными ионами [4]. Обычно обменные взаимодействия наблюдаются между катионами, расположенными на расстоянии порядка $3 \text{ \AA}$, хотя в литературе описаны координационные соединения, для которых магнетохимические исследования кристаллических образцов показывают проявление слабых обменных взаимодействий на расстоянии до $10 \text{ \AA}$ [5—9].

Спектры ЭПР димеров обычно исследуют в кристаллических образцах. Дело в том, что при переходе в раствор димерные комплексы раз-

рушаются или дают регистрируемые сигналы в спектре ЭПР только при очень низких температурах, при которых жидкие растворы переходят в изотропные стекла [2]. Одними из первых спектры ЭПР в растворах димерных комплексов меди (II) при комнатной температуре наблюдали Г.М. Ларин с сотрудниками, которые зарегистрировали СТС от двух ядер меди при изучении спектров ЭПР мономерных биядерных комплексов с ацилдигидразами ацетилацетона [10, 11].

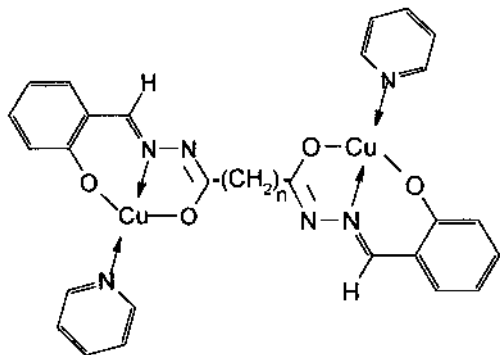


Позже было показано, что обменные взаимодействия наблюдаются при полиметиленовом мостике, содержащем от 1 до 4 звеньев, и практически полностью подавляются при увеличении n до 5—8 [12, 13]. Хотя некоторые остаточные явления, возможно, связанные с очень слабыми взаимодействиями, наблюдаются в спектрах ЭПР вплоть до $n=8$ [1, 10, 11].

Интересно, что замена одной метильной группы на трифторметильную не препятствует реализации обменных взаимодействий, и в спектрах ЭПР комплексов ацилдигидразонов трифторацетилацетона при $n=1-4$ наблюдаются семь линий сверхтонкой структуры. Введение еще одной трифторметильной группы при переходе к комплексам на основе ацилдигидразонов гексафторацетилацетона подавляет обменные вза-

имодействия, и в спектрах ЭПР регистрируется обычный для мономерных комплексов меди (II) сигнал из четырех линий СТС [14].

С целью расширения круга объектов, для которых можно было ожидать проявление обменных взаимодействий через полиметиленовую цепочку, нами были синтезированы и изучены биядерные комплексы меди (II) с ацилдигидразонами салицилового альдегида.



Исследована серия, начиная с производных малоновой кислоты ($n=1$) и заканчивая производными себаиновой кислоты ($n=8$). Состав и строение комплексов установлены на основании данных элементного и термического анализа, а также инфракрасной спектроскопии [15]. Для объективного подтверждения строения соединений, структура комплекса на основе салицилиденгидразона глутаровой кислоты расшифрована по данным рентгеноструктурного эксперимента [16, 17].

Было установлено, что исследуемый комплекс имеет биядерную структуру, в которой два координационных полиэдра связаны триметиленовым мостиком. При этом расстояние медь—медь составляет 9.182 Å (рис. 1).

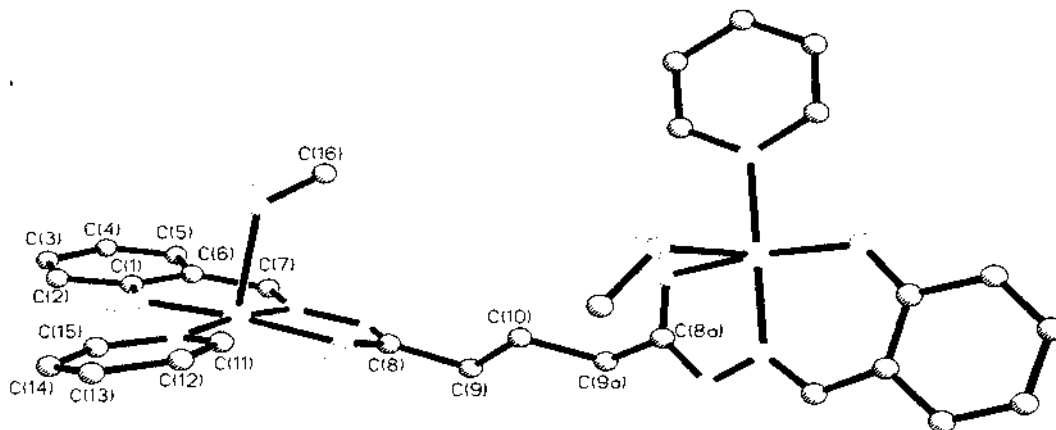


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса меди с салицилиденгидразоном глутаровой кислоты (H_4L) состава $[Cu_2L \cdot 2Py \cdot 2CH_3OH]$.

Казалось бы, что при столь большом расстоянии парамагнитные центры должны вести себя независимо друг от друга, тем более что координационные полиэдры соединены полиметиленовой цепочкой, σ -связи которой не способны к сопряжению. Тем не менее, в спектрах ЭПР растворов комплексов на основе салицилиденгидразонов с $n=1-4$ наблюдается хорошо разрешенная СТС из 7 линий с константой порядка 40 Э, что свидетельствует о взаимодействии неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами атомов меди. Как видно из рис. 2, спектры для комплексов с $n=1, 2$ и $n=3, 4$ имеют близкие значения g -фактора и константы СТС, но несколько отличаются параметрами ширины линий.

Увеличение длины полиметиленовой цепочки до 5 звеньев приводит к радикальному изменению характера поглощения. В данном случае в спектре ЭПР наблюдается обычный для мономерных комплексов меди (II) сигнал из 4 линий СТС с константой $a_{Cu} = 72-83 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ($g=2.10-2.11$), что свидетельствует о подавлении обменных взаимодействий между парамагнитными центрами [18].

Для адекватной интерпретации спектров и точного определения параметров спинового гамильтониана было выполнено теоретическое моделирование с использованием комплекса программ, описанного в монографии [1]. На рисунках представлены как экспериментальные, так и теоретические спектры, рассчитанные с использованием эффективного спинового гамильтониана следующего вида:

$$H = \beta SgH + S(A/2)(I_1 + I_2).$$

Ранее [2] было показано, что решение дан-

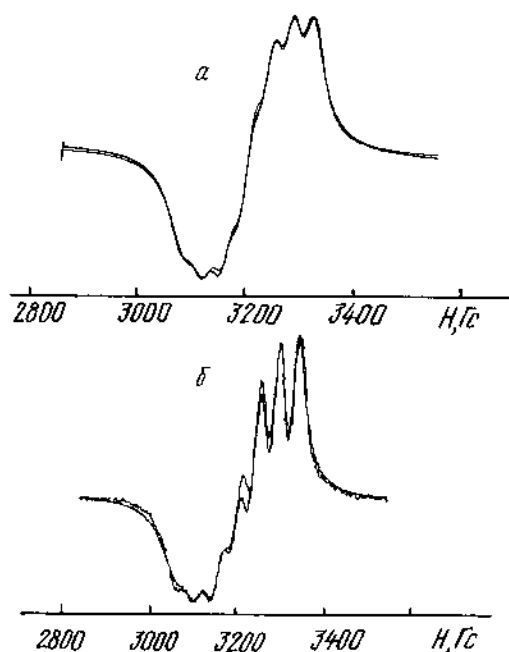


Рис. 2. Спектры ЭПР комплексов меди (II) с салицилиденгидразонами дикарбоновых кислот: $n=1$ или 2 , $g=2.11$; $a_{Cu}=33\text{--}36\cdot 10^{-4}\text{ см}^{-1}$ (а); $n=3$ или 4 , $g=2.106$, $a_{Cu}=35\text{--}40\cdot 10^{-4}\text{ см}^{-1}$ (б).

ного спинового гамильтониана приводит к "половинным" (по отношению к мономерным комплексам) значениями константы СТС [2]. В соответствии с теорией релаксации одноцентровые вклады в ширину линии задавались выражением:

$$\Delta H_p(i) = \alpha + \beta m_I + \gamma m_I^2,$$

где m_I — проекция ядерного спина; α, β, γ — параметры ширины линии. Поскольку комплексы с полиметиленовыми мостиками могут проявлять стереохимическую нежесткость, учитывался также вклад, обусловленный внутримолекулярными движениями в биядерном комплексе вокруг полиметиленового мостика:

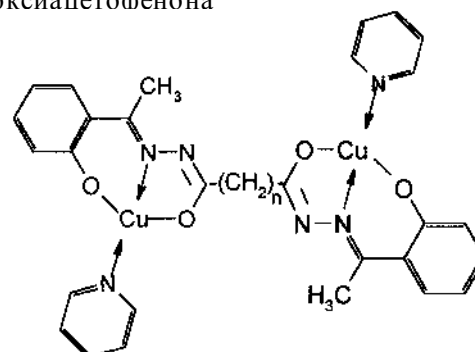
$$\Delta H_p(1,2) = \delta(m_1 - m_2)^2.$$

Учитывая необычность наблюдаемого явления, представлялось интересным проследить влияние модификации структуры бинуклеирующего лиганда и хелатного узла на возможность реализации обменных взаимодействий через полиметиленовую цепочку. Так, с целью изучения влияния природы заместителей в ароматическом ядре ацилдигидразона на характер исследуемого обменного взаимодействия нами были изучены мономерные биядерные комплек-

сы меди (II) с ацилдигидразонами 5-бром- и 2,4-дигидроксibenзальдегида, а также 2-гидрокси-нафталин-1-карбальдегида.

Было установлено, что изотропные спектры ЭПР жидких растворов комплексов арилзамещенных гидразонов малоновой, янтарной и глутаровой кислоты ($n=1\text{--}3$) содержат сигнал, состоящий из семи линий СТС. При увеличении числа σ -связей, разделяющих парамагнитные центры, за счет введения еще одной метиленовой группы, происходит изменение характера поглощения, и в спектрах растворов комплексов гидразонов адипиновой кислоты наблюдается сигнал из четырех линий СТС, что свидетельствует о подавлении обменных взаимодействий между парамагнитными центрами [18, 19].

Таким образом, введение в бензольное кольцо ацилдигидразона заместителей разной природы снижает проводимость спиновой плотности через полиметиленовый мостик. В то же время, замена атома водорода на метильную группу при переходе от ацилдигидразонов салицилового альдегида к ацилдигидразонам 2-гидроксиацетофенона



не сопровождается заметными изменениями в характере исследуемых спин-спиновых взаимодействий.

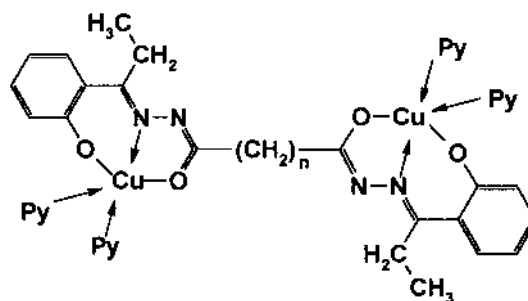
В спектрах ЭПР растворов комплексов ацилдигидразонов 2-гидроксиацетофенона с $n=1\text{--}4$ наблюдается изотропный сигнал с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой из семи линий с константой порядка 40 Гс. Увеличение длины полиметиленовой цепочки, разделяющей координационные полиэдры, до 5 звеньев приводит к подавлению обмена, и в спектре ЭПР регистрируется обычный для мономерных комплексов меди (II) изотропный сигнал из четырех линий СТС от одного ядра с нормальным значением константы [20].

Интересно, что введение в бензольное кольцо ацилдигидразонов 2-гидроксиацетофенона за-

местителей различной природы не позволяет снизить границу распространения слабых обменных взаимодействий через полиметиленовую цепочку. СТС из семи линий разрешается при длине полиметиленового мостика от 1 до 4 метиленовых звеньев, как для 5-метил-, так и для 5-хлорпроизводного. При увеличении длины полиметиленовой цепочки до 5 звеньев в спектре ЭПР соответствующих комплексов наблюдается СТС из четырех линий [21].

Нечувствительность обменных взаимодействий к природе заместителей в бензольном кольце для комплексов на основе гидразонов 2-гидроксиацетофенона можно объяснить сильным положительным индуктивным эффектом метильной группы, связанной с углеродом азометинового фрагмента. В связи с этим представлялось интересным проверить возможность увеличения границы проводимости обменных взаимодействий через полиметиленовый мостик за счет дальнейшего увеличения положительного индукционного эффекта алифатической части кетона. С этой целью нами были синтезированы и изучены координационные соединения на основе ацилдигидразонов 2-гидроксипропиофенона.

При этом строение комплекса на основе ацилдигидразона адипиновой кислоты было



подтверждено прямым рентгеноструктурным анализом [22]. Установлено, что координационная сфера атома меди имеет тетрагонально-пирамидальную геометрию с молекулой пиридина в аксиальном положении. Экваториальная плоскость образована двумя атомами кислорода и атомом азота дважды депротонированной хелатоформной группы салицилиденгидразона, а также атомом азота второй молекулы пиридина. Атомы меди разделены цепочкой из 9 σ -связей и расположены на расстоянии 8.212 Å друг от друга (рис. 3).

В спектрах ЭПР растворов комплексов с $n=2-4$ наблюдается изотропный сигнал с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой из

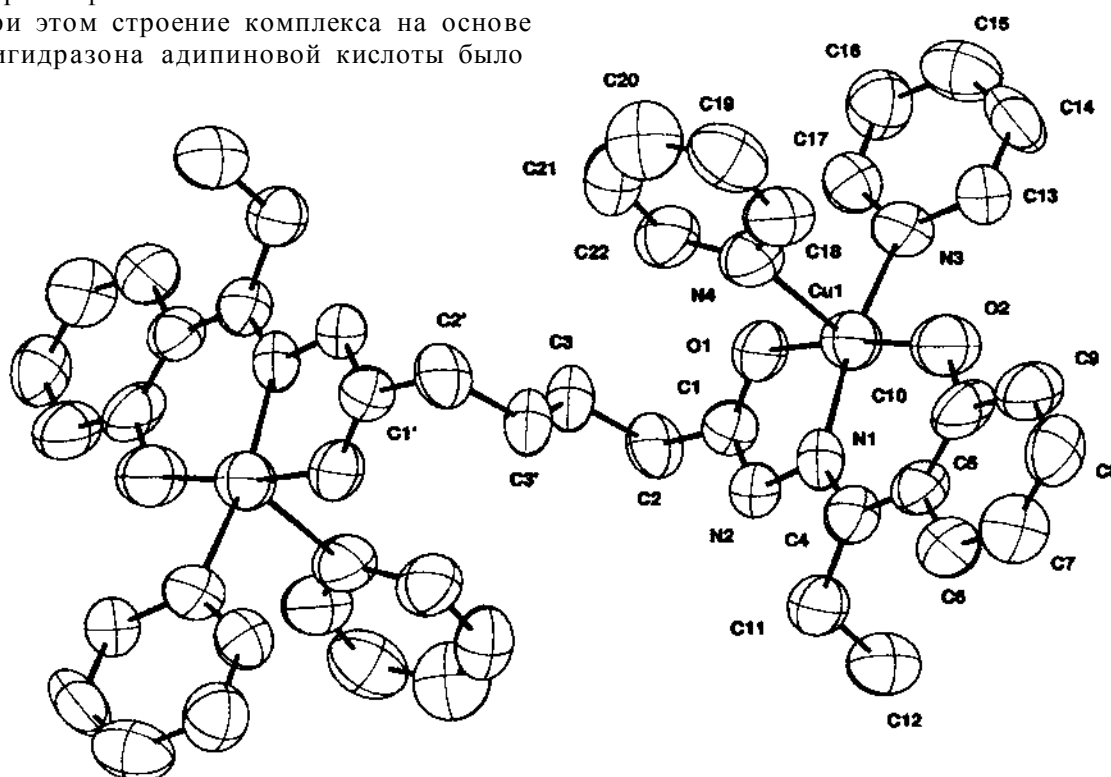


Рис. 3. Молекулярное строение комплекса меди (II) с адипоилгидразоном 2-гидроксипропиофенона (H_4L) состава $[Cu_2L \cdot 4Py]$.

семи линий с соотношением интенсивностей 1:2:3:4:3:2:1 и константой порядка 40 Э. В то же время, в спектре ЭПР комплекса с $n=5$ регистрируется обычный для мономерных комплексов изотропный сигнал из четырех линий СТС от одного ядра меди с нормальным значением константы (рис. 4). Это свидетельствует о том, что увеличение электронодонорной способности алифатического радикала при переходе от ацилдигидразонов 2-гидроксиацетофенона к ацилдигидразонам 2-гидроксипропиофенона не позволяет увеличить проводимость спин-спиновых обменных взаимодействий через полиметиленовую цепочку. Можно предположить,

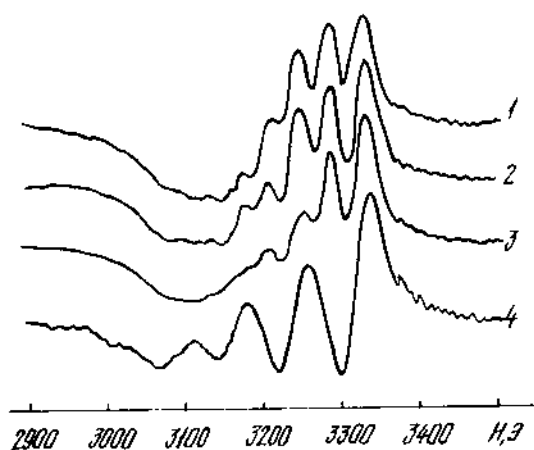


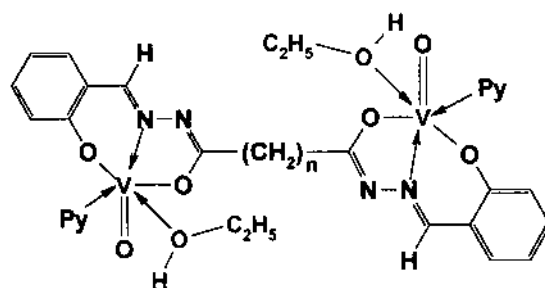
Рис. 4. Спектры ЭПР жидких растворов комплексов меди (II) с ацилдигидразонами 2-гидроксипропиофенона: 1 — $n=2$; 2 — $n=3$; 3 — $n=4$; 4 — $n=5$.

что пентаметиленовая цепочка имеет критическую длину, препятствующую реализации слабых обменных взаимодействий между катионами меди (II).

Интересные изменения наблюдаются в спектрах ЭПР растворов исследуемых комплексов, замороженных при 77 К (рис. 5). Спектры имеют вид, типичный для систем с аксиальной симметрией, но характер сверхтонкого взаимодействия, которое проявляется в параллельной ориентации, меняется при увеличении длины полиметиленовой цепочки. Так, в спектрах соединений, полученных на основе малоновой и янтарной кислоты, в параллельной ориентации видна сверхтонкая структура из семи линий с половинной константой. При увеличении до $n=3$ и 4 сигнал параллельной ориентации проявляется уже в виде плохо разрешенной СТС из четырех линий с обычным для мономерных

комплексов значением константы. Дальнейшее увеличение длины полиметиленового мостика не приводит к изменению характера поглощения, а СТС в перпендикулярной ориентации проявляется более четко. Это указывает на то, что слабые обменные взаимодействия между катионами меди через полиметиленовую цепочку наблюдаются и в замороженных растворах, но расстояние, на которое они распространяются, значительно меньше.

Представлялось интересным проследить влияние электронной структуры центрального атома на интенсивность слабых обменных взаимодействий через полиметиленовую цепочку.



С этой целью нами были синтезированы и изучены комплексы ванадила с салицилиденгидразонами алифатических дикарбоновых кислот.

Установлено, что в спектрах ЭПР растворов исследуемых комплексов регистрируется хорошо разрешенный изотропный сигнал из восьми линий сверхтонкой структуры от одного ядра ванадия ($I=7/2$) с типичными для мономерных комплексов катиона оксованадия (IV) параметрами спинового гамильтониана ($g=1.972$, $a_V=93 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) и соотношением параметров ширины линий ($\alpha > \gamma > \beta$) [23]. Это свидетельствует о том, что в мономерных биядерных комплексах ванадила с ацилдигидразонами салицилового альдегида, в отличие от аналогичных комплексов меди (II), отсутствуют спин-спиновые обменные взаимодействия между парамагнитными центрами через полиметиленовую цепочку. Данный результат можно объяснить в рамках концепции ориентации "магнитных" орбиталей, то есть орбиталей, содержащих неспаренный электрон.

В комплексах меди (II) магнитная орбиталь или гибридные орбитали, образованные с ее участием, ориентированы по линии связей металла с донорными атомами лиганда, что способствует реализации непрямого (косвенного) обмена между парамагнитными центрами в биядерных комплексах.

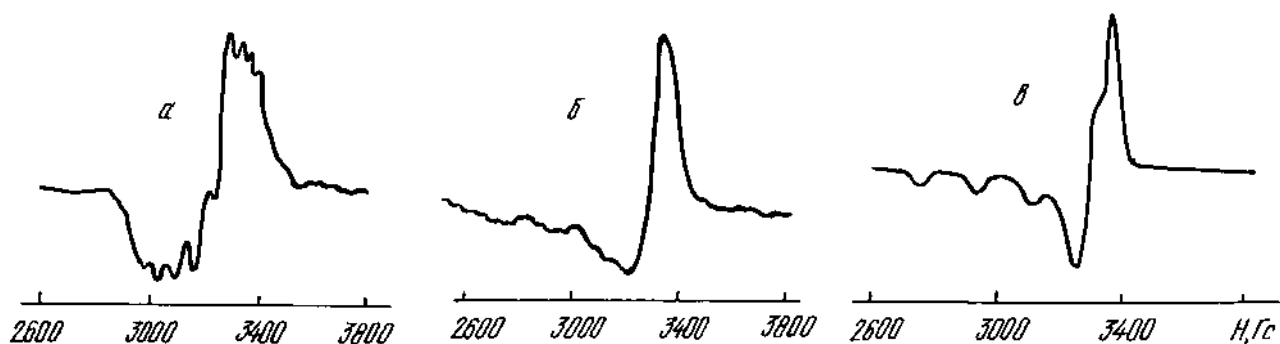
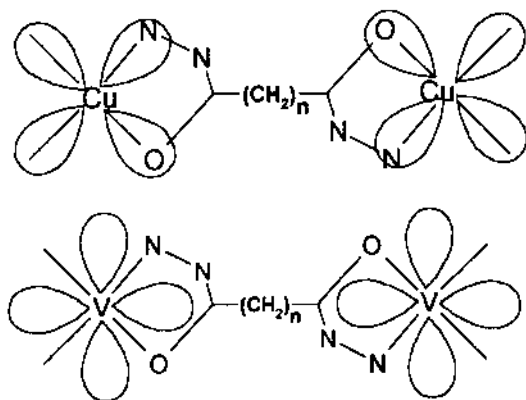


Рис. 5. Спектры ЭПР растворов комплексов ацилдигидразонов 2-гидроксиацетофенона, замороженных при 77 К: $n=1$ (а), 3 (б) и 5 (в).

В комплексах катиона оксованадия (IV) магнитными являются орбитали d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , ориентированные между линиями связей металл—лиганд, что препятствует косвенному обмену, однако при небольших расстояниях способствует перекрыванию орбиталей и реализации прямого обмена. Поэтому в спектрах ЭПР некоторых димерных комплексов ванадия (IV) с коротким расстоянием металл—металл удастся зарегистрировать СТС от двух эквивалентных ядер ванадия в виде 15 линий [24].



Таким образом, в результате проведенных исследований удалось расширить круг объектов, для которых наблюдается обменное взаимодействие между катионами меди через цепочку σ -связей алифатического мостика, на расстояние до 10 Å и изучить факторы, обуславливающие возможность реализации взаимодействия данного вида. Очевидно, что в настоящее время представленное направление исследований имеет чисто теоретический интерес. Однако уже сейчас можно наметить пути возможного применения его результатов.

Во-первых, выявление механизма слабых обменных взаимодействий через полиметиленовую

цепочку может содействовать созданию теории ВТСП медьсодержащих керамик. Следует отметить, что делокализацию неспаренного электрона меди (II) на большие расстояния наблюдали при исследовании монокристаллов $\text{LaSrGa}_{0.995}\text{Cu}_{0.005}\text{O}_4$ [25].

Во-вторых, полученные данные могут способствовать объяснению механизма переноса электрона на большие расстояния (до 10 Å) в некоторых биохимических процессах [5].

В качестве возможного направления использования результатов исследования комплексов, содержащих спейсерированные катионы меди (и других металлов), можно отметить разработку новых каталитических систем, в том числе моделирующих работу природных ферментов. Интересно, что спектры ЭПР, содержащие СТС от двух эквивалентных ядер меди, дают некоторые медьсодержащие ферменты, например, нитроксидредуктаза [26].

РЕЗЮМЕ. Узагальнено результати дослідження методом ЕПР обмінних взаємодій між катіонами міді (II), координаційні поліедри яких з'єднані ланцюжком σ -зв'язків поліметиленового містка. Найбільш яскравим проявом даної взаємодії є реєстрація в ізотропних спектрах ЕПР рідких розчинів надтонкої структури з семи ліній за рахунок взаємодії неспарених електронів з двома еквівалентними ядрами міді.

SUMMARY. The results of the investigation by EPR technique interchange interactions between the copper (II) ions, that coordination polyhedrons are connected via σ -bonds linkage, are discussed. The six lines hyperfine structure registration in the isotropic EPR spectra of liquid solution owing to single electrons interaction with two equivalence copper nucleus are a more significant shown of this phenomena.

1. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпре-

- тация спектров ЭПР координационных соединений. -М.: Наука, 1993.
2. *Smith T.D., Pilbrow Y.R.* // *Coord. Chem. Rev.* -1974. -13. -С. 173—278.
 3. *Barr M.E., Smith P.H., Antholine W.E., Spencer B.* // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* -1993. -Р. 1649—1652.
 4. *Ракитин Ю.В., Калинин В.Т.* Современная магнетохимия. С.-Пб.: Наука, 1994.
 5. *Kahn O.* // *Angew. Chem.* -1985. -97. -S. 837—853.
 6. *Chaudhuri P., Oder K., Wieghardt K. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* -1988. -110, № 11. -Р. 3657, 3658.
 7. *Brudenell S.J., Spiccia L., Tiekink R.T.* // *Inorg. Chem.* -1996. -35, № 7. -Р. 1974—1979.
 8. *Colin J.C., Mallah T., Journaux Y. et al.* // *Ibid.* -1996. -35, № 14. -Р. 4170—4176.
 9. *Heinze K., Huttner G., Schober P.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* -1998. -Р. 183—189.
 10. *Ларин Г.М., Умаров Б.Б., Минин В.В. и др.* // Докл. АН СССР. -1988. -303. -С. 139—144.
 11. *Ларин Г.М., Минин В.В., Ракитин Ю.В.* // Неорган. материалы. -1994. -30, № 11. -С. 1424—1428.
 12. *Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ракитин Ю.В.* // Координац. химия. -1999. -25, № 5. -С. 356—358.
 13. *Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Зуб В.Я., Ларин Г.М.* // Ученые записки Симферопольского ун-та. -1998. -№ 7(46). -С. 190—195.
 14. *Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Мельникова Е.Д. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. -2002. -№ 4. -С. 585—589.
 15. *Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ларин Г.М.* // Координац. химия. -1998. -24, № 3. -С. 222—227.
 16. *Larin G.M., Shul'gin V.F., Sarnit E.A.* // *Mendeleev Commun.* -1999. -№ 4. -Р. 129, 130.
 17. *Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А.* // Журн. неорган. химии. -2000. -45, № 6. -С. 1010—1015.
 18. *Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ракитин Ю.В.* // Изв. РАН. Сер. хим. -2001. -№ 5. -С. 777—783.
 19. *Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ларин Г.М., Зуб В.Я.* // Укр. хим. журн. -2000. -66, № 11. -С. 10—13.
 20. *Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Зуб В.Я., Ларин Г.М.* // Изв. РАН. Сер. хим. -2002. -№ 12. -С. 2107—2111.
 21. *Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Зуб В.Я., Ларин Г.М.* // Там же. -2003. -№ 6. -С. 1230—1233.
 22. *Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Чернега А.Н.* // Докл. РАН. -2003. -390, № 5. -С. 1—4.
 23. *Шульгин В.Ф., Златогорский С.М., Зуб В.Я., Ларин Г.М.* // Изв. РАН. Сер. хим. -2002. -№ 12. -С. 2112—2114.
 24. *Amers S.A., Gaber M., Issa R.M.* // *Polyhedron.* -1988. -7, № 24. -Р. 2635—2640.
 25. *Яблоков Ю.В., Иванова Т.А.* // Тез. докл. XXI Междунар. Чугаевской конф. по координационной химии. -Киев, 2003. -С. 158.
 26. *Neese F.* Diss. ... Doctor of Natural Science. -Konstanz, 1996.

Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского,
Симферополь
Киевский национальный университет им.Тараса Шевченко
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
РАН, Москва

Поступила 09.10.2003

УДК 547.294 + 546.65

В.Ю. Бузько, М.М. Арутюнян, И.В. Сухно, В.Т. Панюшкин

ВЛИЯНИЕ ИОНА Mg^{2+} НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ БУТИРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ ИОНОВ РЗЭ *

Методом калориметрического титрования определены термодинамические характеристики комплексообразования ионов редкоземельных элементов (Ce^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) и иона Mg^{2+} с *n*-масляной кислотой при их совместном и раздельном присутствии в водных растворах при 298 К, pH 5.0 и ионной силе 1.0 моль/л KCl. Зафиксировано влияние ионов Mg^{2+} на термодинамические характеристики комплексообразования ионов редкоземельных элементов с *n*-масляной кислотой.

Углубление знаний о процессах в многокомпонентных растворах служит основным источником развития гео- и биохимии. Интерес к си-

стемам с совместным присутствием ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) и ионов магния в растворах вызван как использованием ионов

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-03-32296).

РЗЭ в качестве зондов в биосистемах, так и геохимической важностью таких систем [1]. Работы по их изучению немногочисленны. Так, в работах [2, 3] определены константы устойчивости комплексных соединений только для составов 1:1 при разных условиях эксперимента. Методами рН-метрического титрования и ЯМР (^1H)-спектроскопии было установлено [4, 5] уменьшение констант устойчивости комплексных соединений РЗЭ с анионами уксусной, пропионовой и *n*-масляной кислот в присутствии ионов Mg^{2+} . Отмечено также, что константы устойчивости монокарбоксилатных комплексов ионов Mg^{2+} уменьшаются в присутствии ионов РЗЭ. Термохимическое изучение данных систем [6] позволило нам получить отсутствующие в литературе энтальпийные и энтропийные характеристики процессов комплексообразования ионов РЗЭ с *n*-масляной кислотой.

Нами использованы перекристаллизованные в бидистилляте хлориды РЗЭ LnCl_3 (Ce, Nd, Gd, Ho, Er, Yb) и магния MgCl_2 марки х.ч. Растворы ионов металлов стандартизировались трилонометрически. *n*-Масляная кислота марки ч. очищалась двукратной перегонкой. Концентрацию *n*-масляной кислоты (HBut) определяли кислотно-основным титрованием с крезоловым красным. рН растворов измеряли до и после каждого калориметрического опыта на иономере ЭВ-74 при 298 К с использованием комбинированного (хлорсеребряный — 3 М KCl и стеклянный) электрода Вольта-рН-3002 (Санкт-Петербург, СпбГУ, ПО "Потенциал") с точностью измерения ± 0.01 ед. рН.

Калориметрические опыты проведены в изопериметрическом калориметре с непрерывным вводом титранта, автоматической записью кривой температура—время, термисторным датчиком температуры и рабочим объемом ячейки 25.0 мл. Характеристики калориметра и его калибровки сообщены в работе [6].

Эксперимент выполнен при 298 К, ионной силе 1.0 моль/л KCl и рН 5.0. Проведены серии из 5–6 опытов по определению теплоты взаимодействия *n*-масляной кислоты с каждым из катионов металлов. В качестве титранта использовали растворы *n*-масляной кислоты (0.1 моль/кг H_2O) с заданным значением ионной силы и рН. Титрантом служили растворы хлоридов РЗЭ, которые подавались в калориметр из термостатированной емкости с помощью микронасоса с точностью не менее 0.1 %.

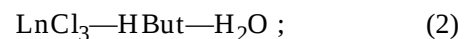
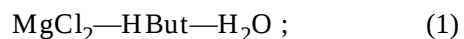
При определении теплот взаимодействия

n-масляной кислоты для систем с совместным присутствием ионов РЗЭ и Mg^{2+} в качестве титранта использовали растворы *n*-масляной кислоты (0.1 моль/кг H_2O), содержащие катионы магния $C_{\text{HBut}} : C_{\text{Mg}(2+)} = 10:1$. Титрантом служили растворы хлоридов РЗЭ.

При тех же рН и ионной силе раствора определены теплоты разведения (Q_{dil}) растворов титрантов в растворе фонового электролита.

Обработка полученных термограмм калориметрического титрования проведена методом отрезков. Теплоты взаимодействия реагентов реакционной системы (Q_{mix}) определяли для отдельных (*j*) участков главного периода термограммы, соответствующих определенным количествам добавленного титранта.

Исследованы процессы комплексообразования в системах:



В рамках метода калориметрического титрования в системе (1) не зафиксировано комплексообразования иона Mg^{2+} с *n*-масляной кислотой, что свидетельствует о низких значениях констант и энтальпий комплексообразования, сопоставимых с погрешностью измерений.

При обработке данных калориметрического титрования на основе спектрофотометрических измерений принимали, что в водных растворах *n*-масляная кислота взаимодействует с ионами РЗЭ с образованием комплексов составов 1:1, 1:2 и 1:3 [6]:



где $i=0\text{—}2$.

Сумму теплот реакций (4) на каждом участке (*j*) термограммы (Q_{sum}) определяли как

$$Q_{\text{sum}(j)} = Q_{\text{mix}(j)} - Q_{\text{dil}(j)} - Q_{\text{dis}(j)} = \Sigma Q_i ;$$

$$Q_{\text{dis}(j)} = \Delta_{\text{dis}} H \cdot ([\text{H}^+]_0 - [\text{H}^+]_j) \cdot V ;$$

$$Q_i = \Delta_r H_i [\text{LnBut}^{(3-i)+}] \cdot V ,$$

где Q_i , $\Delta_r H_i$ — теплоты и энтальпии образования комплексов 1:1, 1:2, 1:3; $Q_{\text{dis}(j)}$, $\Delta_{\text{dis}} H$ — теплота и энтальпия диссоциации *n*-масляной кислоты; $[\text{H}^+]_0$, $[\text{H}^+]_j$ — концентрации ионов H^+ до проведения опыта и после добавления *j*

порции титранта; V — объем реакционной системы.

Константа диссоциации n -масляной кислоты pK 4.61 (1.0 моль/л KCl) была взята из работы [7]. Энтальпия диссоциации n -масляной кислоты при ионной силе 1 моль/л KCl, отсутствующая в литературе, была определена дополнительной серией опытов и составила $\Delta_{dis}H = 3.51 \pm 0.38$ кДж/моль.

Установлено, что теплоты взаимодействия n -масляной кислоты для систем, содержащих совместно присутствующие ионы РЗЭ и Mg^{2+} , смещены в эндотермическую область относительно теплот взаимодействия для систем, содержащих только ионы РЗЭ. Концентрационные зависимости теплот взаимодействия (20—25 точек) в системах (2), (3) были обработаны с использованием статистического принципа максимального правдоподобия с учетом хлоридных комплексов ионов РЗЭ $LnCl_2^{2+}$, $LnCl_2^{+}$ [8] и бутиратных комплексов Mg^{2+} $lgK_1 = 1.56 \pm 0.10$ [4]. При этом не учитывали образование хлоридных комплексов ионов магния $MgCl^{+}$ вследствие их чрезвычайно низкой устойчивос-

ти [9]. Так как при pH 5.0 накопление гидроксоформ РЗЭ незначительно [10], то их также не учитывали.

Рассчитаны термодинамические функции и ступенчатые константы реакций (2), (3) (таблица). Распределение комплексных форм для систем (2), (3) представлено на рисунке.

Эндотермический характер полученных энтальпий образования монобутиратных комплексов РЗЭ (таблица) можно объяснить образованием преимущественно электростатической связи между высокозаряженными ионами РЗЭ и сильно отрицательными атомами кислорода карбоксильной группы, а положительное изменение энтропии в ходе реакции — замещением молекул воды из гидратной оболочки акваиона РЗЭ карбоксилатными анионами.

Анализ данных (таблица) позволяет сделать вывод, что образование комплексных соединений состава 1:2 определяется энтальпийным фактором, а образование комплексов составов 1:1 и 1:3 — энтропийным.

Инверсию знаков термодинамических функций при образовании комплексов разных соста-

Термодинамические характеристики комплексообразования n -масляной кислоты для систем (2), (3)

Система	lgK_1	lgK_2	lgK_3	ΔH_1	ΔH_2	ΔH_3	$T\Delta S_1$	$T\Delta S_2$	$T\Delta S_3$
				кДж/моль					
$Ce^{3+} + But^{-}$	2.77 ± 0.25	1.76 ± 0.17	1.25 ± 0.12	9.19 ± 0.15	-6.88 ± 0.18	15.10 ± 0.21	26.74 ± 0.43	3.14 ± 0.29	22.21 ± 0.21
$Ce^{3+} + But^{-}$ (Mg^{2+})	2.06 ± 0.18	1.36 ± 0.15	1.10 ± 0.11	15.05 ± 0.20	-13.00 ± 0.16	13.45 ± 0.17	26.77 ± 0.31	-5.26 ± 0.26	19.71 ± 0.19
$Nd^{3+} + But^{-}$	2.92 ± 0.27	1.92 ± 0.21	1.19 ± 0.15	12.65 ± 0.18	-11.80 ± 0.15	20.45 ± 0.28	29.27 ± 0.32	-0.87 ± 0.36	27.22 ± 0.27
$Nd^{3+} + But^{-}$ (Mg^{2+})	2.14 ± 0.24	1.73 ± 0.19	0.42 ± 0.12	11.14 ± 0.14	-8.20 ± 0.10	25.04 ± 0.30	23.32 ± 0.41	1.65 ± 0.33	27.43 ± 0.22
$Gd^{3+} + But^{-}$	2.92 ± 0.30	2.00 ± 0.25	0.94 ± 0.18	16.64 ± 0.17	-16.34 ± 0.20	31.96 ± 0.47	33.25 ± 0.51	-4.96 ± 0.42	35.88 ± 0.22
$Gd^{3+} + But^{-}$ (Mg^{2+})	2.24 ± 0.26	1.26 ± 0.18	0.69 ± 0.10	7.88 ± 0.10	-10.42 ± 0.15	23.05 ± 0.81	20.63 ± 0.44	-3.25 ± 0.31	28.40 ± 0.18
$Ho^{3+} + But^{-}$	2.01 ± 0.18	1.49 ± 0.12	0.54 ± 0.09	27.65 ± 0.30	-23.27 ± 0.31	17.83 ± 0.19	39.08 ± 0.32	-16.10 ± 0.31	20.90 ± 0.17
$Ho^{3+} + But^{-}$ (Mg^{2+})	1.64 ± 0.15	1.26 ± 0.14	0.21 ± 0.16	29.74 ± 0.31	-27.77 ± 0.28	19.66 ± 0.83	39.07 ± 0.27	-19.29 ± 0.27	20.85 ± 0.12
$Er^{3+} + But^{-}$	2.36 ± 0.28	1.38 ± 0.16	0.86 ± 0.10	18.16 ± 0.25	-16.58 ± 0.18	20.14 ± 0.20	31.59 ± 0.48	-8.72 ± 0.28	25.03 ± 0.18
$Er^{3+} + But^{-}$ (Mg^{2+})	1.96 ± 0.20	1.20 ± 0.13	0.64 ± 0.08	15.41 ± 0.19	-14.57 ± 0.17	23.28 ± 0.29	26.56 ± 0.34	-7.74 ± 0.23	26.92 ± 0.16
$Yb^{3+} + But^{-}$	2.44 ± 0.24	1.55 ± 0.12	1.13 ± 0.13	16.72 ± 0.18	-13.86 ± 0.16	21.54 ± 0.18	30.61 ± 0.34	-5.04 ± 0.21	27.97 ± 0.23

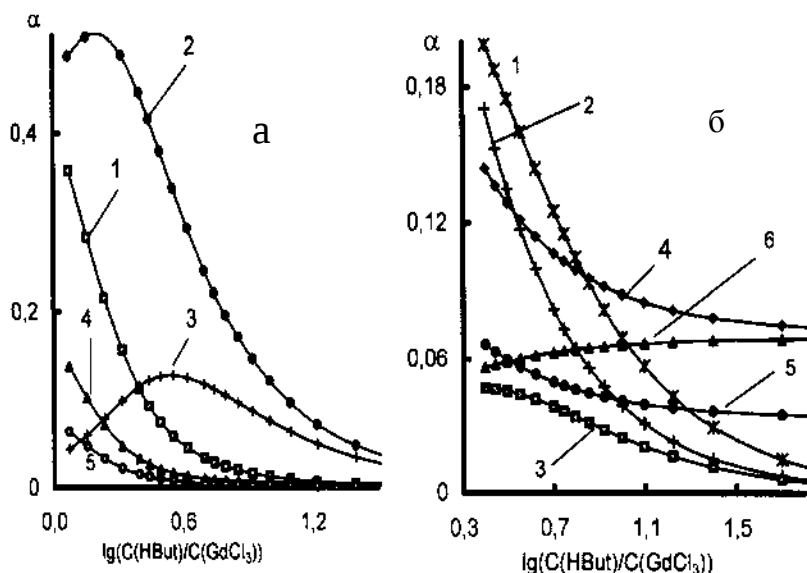


Диаграмма распределения комплексных форм в системе GdCl_3 — n -масляная кислота (а) и GdCl_3 — n -масляная кислота— MgCl_2 (б): 1 — GdBut^{2+} ; 2 — GdBut_2^+ ; 3 — GdBut_3 ; 4 — GdCl^{2+} ; 5 — GdCl_2^+ ; 6 — MgBut^+ .

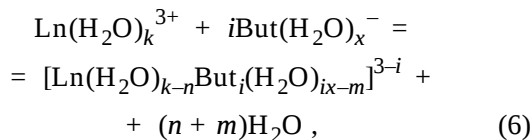
вов можно объяснить следующим образом. Известно, что монокарбоксилат-анионы координируются с акваионами РЗЭ моно- и бидентатно. При образовании монобутиратов РЗЭ имеет место бидентатная координация аниона, при этом энергия десольватации акваиона преобладает над энергией образования координационной связи, приводя к эндотермической энтальпии комплексообразования. Соответствующее изменение энтропии будет значительным за счет основного вклада трансляционных энтропий двух замещенных молекул воды из координационной сферы акваиона РЗЭ. При образовании бутиратных комплексов РЗЭ составов 1:2, на наш взгляд, реализуется монодентатная координация аниона кислоты. При этом энергия образования координационной связи преобладает над энергией замещения одной молекулы воды при менее значимом соответствующем изменении энтропии. Учитывая возможность формирования упорядоченной гидратной оболочки вокруг аниона монокарбоновой кислоты за счет водородных связей со свободным атомом кислорода карбонильной группы, изменение энтропии может иметь отрицательное значение. Обратная инверсия знака энтальпии и энтропии при образовании бутиратных комплексов РЗЭ составов 1:3 может быть вызвана формированием симметричной структуры трибутирата РЗЭ с тремя бидентатными

карбоксилатными анионами.

Представленные в таблице данные свидетельствуют о том, что, несмотря на учет конкуренции иона магния Mg^{2+} за лиганд при расчете констант устойчивости бутиратных комплексов ионов РЗЭ, соответствующие значения в присутствии иона магния Mg^{2+} оказались ниже, чем в его отсутствие.

На наш взгляд, уменьшение констант комплексообразования ионов РЗЭ с n -масляной кислотой в присутствии ионов Mg^{2+} может быть вызвано следующими причинами. Во-первых, уменьшением энтропийной составляющей и увеличением эндотермичности процессов десольватации акваионов РЗЭ и лигандов и координации лигандов в координационной сфере иона РЗЭ, что обусловлено большей упорядоченностью структуры растворителя — жидкой воды под действием аква-иона — структуратора $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

Во-вторых, рассматривая реакцию комплексообразования в водном растворе в общем виде



где $n, m = 1-6$ [1]; $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_k^{3+}$ — акваионы РЗЭ ($k = 8-9$) [1]; $i = 1-3$ с константой

$$\beta = \frac{a([\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_{k-n}\text{But}_i(\text{H}_2\text{O})_{ix-m}]^{3-i})}{a(\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_k^{3+}) \cdot \frac{a^{m+n}(\text{H}_2\text{O})}{a^i(\text{But}(\text{H}_2\text{O})_x)}}, \quad (7)$$

видно, что даже малое уменьшение активности воды, вызванное добавлением ионов Mg^{2+} , приводит к заметному уменьшению величины константы комплексообразования.

Таким образом, зафиксировано влияние ионов Mg^{2+} на термодинамические характеристики комплексообразования ионов РЗЭ с n -масляной кислотой, которое проявляется в том, что данные величины отличны от этих же параметров образования комплексов с совместно присутствующими катионами.

РЕЗЮМЕ. Методом калориметричного титрування визначено термодинамічні характеристики комплексоутворення іонів рідкісноземельних елементів (Ce^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) та йони Mg^{2+} з *n*-масляною кислотою при спільній і роздільній присутності у водних розчинах при 298 К, рН 5.0 і йонній силі 1.0 моль/л KCl. Зафіксовано вплив іонів Mg^{2+} на термодинамічні характеристики іонів рідкісноземельних елементів з *n*-масляною кислотою.

SUMMARY. The thermodynamic butyric complex formation parameters of REE ions (Ce^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) and Mg^{2+} ion were calculated at their joint and separate presence at aqueous solutions at 298 K, pH 5.0 and ionic strength 1.0 mol/l KCl by calorimetric titration method. The influence of Mg^{2+} ion on the thermodynamic parameters of complex formation of REE ions from a *n*-butyric acid was detected.

1. Rizkalla E.N., Choppin G.R. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: Lanthanides/Actinides Chemistry. -New York: Elsevier, 1994.
2. Котенко Г.А. Дисс. ... канд. хим. наук. -М.: МХТИ, 1974.
3. Sherry A.D., Yoshida C., Birnbaum E., Darnalt D.W. // J. Amer. Chem. Soc. -1973. -**95**, № 3. -P. 3011—3015.
4. Panyushkin V.T., Sukhno I.V., Arutyunyan M.M. // J. Mol. Liq. -2001. -**92/3**. -P. 235—249.
5. Сухно И.В., Панюшкин В.Т., Бузько В.Ю., Арутюнян М.М. // Журн. неорган. химии. -2003. -**48**, № 5. -С. 869—873.
6. Арутюнян М.М., Сухно И.В., Бузько В.Ю., Панюшкин В.Т. // Журн. физ. химии. -2003. -**77**, № 9. -С. 1557—1560.
7. Partanen J., Juusola P.M. // Fluid Phase Equilibria. -2000. -**173**. -P. 135—143.
8. Haas J.R., Shock E.L., Sassani D.C. // Geochim. Cosmochim. Acta. -1995. -**59**, № 21. -P. 4329—4350.
9. Fein J.B. // Ibid. -1991. -**55**, № 4. -P. 955—965.
10. Фиштик И.Ф., Ватаман И.И. Термодинамика гидролиза ионов металлов. -Кишинев: Штиинца, 1988.

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

Поступила 26.09.2003

УДК 541.128

В.К. Яцимирский, Ю.В. Максимов, И.П. Суздалев, Е.В. Ищенко, Н.И. Захаренко, С.В. Гайдай

АКТИВНОСТЬ Fe—Co—Cu ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО И ИХ СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПО ДАННЫМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Изучены каталитическая активность в реакции окисления СО и особенности структуры Fe—Co—Cu оксидных систем. Методом мессбауэровской спектроскопии показано, что для получения высокоактивных Fe—Co—Cu оксидных катализаторов благоприятно формирование кластеров Fe^{3+} (магн.)-2 (самых малых по размеру кластеров гематита H_{in} (27 °С) ~47.6 Т) без примеси "парамагнитной" и Fe^{3+} (магн.)-1 компонент.

Реакция окисления монооксида углерода — одна из важнейших реакций экологического катализа. Довольно известными катализаторами для данной реакции являются оксиды переходных металлов [1—6]. Модифицирование оксидных катализаторов добавками второго и третьего элемента является не только эффективным способом изменения химических, но также физических и механических свойств каталитической системы. Изучение состояния поверхности оксидных двухкомпонентных систем показало перспективность исследования Fe—Co—Cu оксидной трехкомпонентной системы в реакции окисления СО [8—10]. Поэтому целью данной работы было систематическое изучение

каталитической активности, структурных свойств и фазового состава оксидной Fe—Co—Cu системы.

Образцы готовились растворением в концентрированной азотной кислоте соответствующих металлов в заданных соотношениях с последующим высушиванием при 200 °С. Сначала были приготовлены десять образцов с различным соотношением металлов. Составы приведены в табл. 1. Затем после выяснения состава самого активного образца были приготовлены еще четыре образца (составы приведены в табл. 2). Образец 13 был прогрет при 300 °С в реакционной среде. В образцах 14 и 15 оставили такое же количество Fe, как и в самом активном

© В.К. Яцимирский, Ю.В. Максимов, И.П. Суздалев, Е.В. Ищенко, Н.И. Захаренко, С.В. Гайдай, 2005

Т а б л и ц а 1

Каталитическая активность (t^{100}) и мессбауэровские данные для оксидов Fe—Co—Cu системы

Образец	Fe	Co/Cu	$t_{\text{°C}}^{100}$	Компонента	IS	QS	Г	H_{in} , ± 0.5 T	Относительное содержание, ± 5 %
	% мас.				± 0.03 мм/с				
1	100	—	272	Fe ³⁺ (магн.)-1	0.35	0.19	0.34	50.8	71
				Fe ³⁺ (магн.)-2	0.38	0.21	0.76	48.3	29
				Co:Cu=5:95 % мас.					
2	5.0	4.75/90.25	102	Fe ³⁺ (магн.)	0.40	0.17	0.70	47.6	100
3	10.0	4.50/85.50	116	Fe ³⁺ (магн.)-1	0.39	0.21	0.42	48.1	47
				Fe ³⁺ (магн.)-2	0.33	0.19	0.78	45.8	53
4	15.0	4.25/80.75	121	Fe ³⁺ (магн.)-1	0.33	0.21	0.44	48.6	44
				Fe ³⁺ (магн.)-2	0.37	0.23	0.68	45.5	56
				Co:Cu=95:5 % мас.					
5	5.0	90.25/4.75	150	Fe ³⁺ (магн.)	0.37	0.17	0.52	50.0	88
				Fe ³⁺ (парамагн.)	0.27	0.56	0.36	—	12
6	10.5	85.00/4.50	116	Fe ³⁺ (магн.)-1	0.38	0.23	0.36	49.1	28
				Fe ³⁺ (магн.)-2	0.36	0.23	0.78	47.0	59
				Fe ³⁺ (парамагн.)	0.34	0.68	0.50	—	13
7	15.0	80.75/4.25	127	Fe ³⁺ (магн.)-1	0.38	0.19	0.37	49.5	41
				Fe ³⁺ (магн.)-2	0.35	0.23	0.75	46.3	54
				Fe ³⁺ (парамагн.)	0.30	0.65	0.44	—	5
8	20.0	76.00/4.00	158	Fe ³⁺ (магн.)-1	0.36	0.21	0.36	50.3	35
				Fe ³⁺ (магн.)-2	0.41	0.19	0.71	48.2	60
				Fe ³⁺ (парамагн.)	0.30	0.71	0.33	—	5
Co:Cu=50:50 % мас.									
9	5.00	47.50/47.50	139	Fe ³⁺ (магн.)-1	0.37	0.20	0.49	49.6	44
				Fe ³⁺ (магн.)-2	0.37	0.20	0.89	46.0	50
				Fe ³⁺ (парамагн.)	0.21	0.55	0.45	—	6
10	10.0	45.00/45.00	123	Fe ³⁺ (магн.)-1	0.36	0.16	0.37	49.4	23
				Fe ³⁺ (магн.)-2	0.36	0.17	0.82	47.5	71
				Fe ³⁺ (парамагн.)	0.29	0.62	0.45	—	6
11	20.00	40.00/40.00	127	Fe ³⁺ (магн.)-1	0.38	0.19	0.45	47.9	55
				Fe ³⁺ (магн.)-2	0.38	0.19	0.80	44.8	45
12	33.33	33.33/33.33	130	Fe ³⁺ (магн.)-1	0.39	0.19	0.37	50.0	37
				Fe ³⁺ (магн.)-2	0.36	0.21	0.70	47.5	60
				Fe ³⁺ (парамагн.)	0.23	0.45	0.30	—	2

П р и м е ч а н и е. IS — изомерный сдвиг относительно α -Fe; QS — квадрупольный сдвиг в спектрах с магнитным расщеплением или квадрупольное расщепление в спектрах с "парамагнитными" компонентами; Г — ширина линии; H_{in} — поле на ядре железа (Тесла).

образце, а соотношение Co и Cu изменили в сторону увеличения Co. Образец 16 получили раст-

ворением ацетатов железа и кобальта и карбонат-гидроксида меди в воде (соотношение меж-

Т а б л и ц а 2

Каталитическая активность (t^{100}) и мессбауэровские данные для оксидов Fe—Co—Cu системы второй серии

Образец	Состав, % мас.	$t^{100},$ °C	Компонента	IS	QS	Г	$H_{in},$ ± 0.5 Т	Относительное содержание, ± 5 %
				± 0.03 мм/с				
13	5Fe—4.75Co—90.25Cu *	160	Fe ³⁺ (магн.)-1	0.36	0.21	0.47	50.4	35
			Fe ³⁺ (магн.)-2	0.36	0.16	0.88	47.4	65
14	5Fe—10Co—85Cu	131	Fe ³⁺ (магн.)-1	0.34	0.19	0.43	50.4	100
15	5Fe—15Co—80Cu	143	Fe ³⁺ (магн.)-1	0.35	0.21	0.41	50.7	53
			Fe ³⁺ (магн.)-2	0.39	0.19	0.79	48.8	47
16	5Fe—4.75Co—90.25Cu **	147	Fe ³⁺ (парамагн.)	0.29	0.74	0.50	—	100

* Прогрет при 300 °C; ** образец, полученный через ацетаты.

ду металлами оставили равным соотношению во втором образце) и высушили при 200 °C.

Каталитическую активность изучали на установке проточного типа при атмосферном давлении с хроматографическим анализом реакционной смеси. Реакционная смесь составляла 20 % O₂, 2 % CO, 78 % He. Мерой каталитической активности была температура 100 %-го превращения CO в CO₂ (t^{100}).

Мессбауэровские спектры получали на установке электродинамического типа с источником ⁵⁷Co в матрице хрома при 27 °C. Изомерные сдвиги отсчитывали относительно α-Fe. Спектры обрабатывали по стандартным программам МНК для мессбауэровского перехода 3/2 → 1/2. Рентгеновский фазовый анализ проводился на автоматическом дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием фильтрованного CoK_α-излучения. Обработка дифракционных спектров (индексирование, фазовый анализ, определение периодов элементарных ячеек фаз) осуществлялась методом полнопрофильного анализа с использованием оригинального пакета прикладных программ [7].

Рентгенофазовый анализ показал, что образцы на основе одного из металлов представляют собой оксиды соответствующих элементов: Fe₂O₃, Co₃O₄ и CuO. Образцы с избытком меди — это CuO, с избытком кобальта — Co₃O₄, с равным соотношением кобальта и меди — это смесь Co₃O₄ и CuO. Исключение представляет образец 2, рентгенофазовый анализ которого показал, что он состоит из смеси двух фаз: 85 % Cu₂(OH)₃NO₃ (параметры решетки: $a=0.55941$, $b=0.69195$, $c=0.60871$ нм) и 15 % CuO ($a=0.46850$, $b=0.51320$, $c=0.34230$ нм). Увеличенные параме-

тры решеток свидетельствуют о частичном замещении атомов металла, который находится в избытке, на атомы металлов, находящиеся в образцах в небольших количествах.

В табл. 1 приведены составы образцов и температуры 100 %-го превращения CO в CO₂ (t^{100}). Наиболее активным оказался образец с содержанием Fe — 5.00 % мас., Co — 4.75 % мас., Cu — 90.25 % мас. (в перерасчете на чистые металлы), который уже при 102 °C полностью превращает CO в CO₂. Довольно активными оказались образцы с содержанием Fe около 10 % мас., у которых $t^{100} \approx 120$ °C. Увеличение концентрации Fe при сохранении постоянного соотношения Co и Cu уменьшает каталитическую активность образцов (табл. 1). Ранее для многих образцов при изучении оксидных систем Fe—Co, Co—Cu, Fe—Cu [8—10] на зависимостях степени превращения CO в CO₂ от температуры наблюдался гистерезис по температуре. Для данной системы Fe—Co—Cu гистерезисы наблюдаются не на всех изученных образцах. Причины появления гистерезиса на зависимости степени превращения от температуры эксперимента будут обсуждаться в последующих публикациях.

По данным мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции образец на основе железа (табл. 1) представляет собой оксид трехвалентного железа со структурой корунда, α-Fe₂O₃. Компьютерный анализ показал, что минимальному значению параметра среднеквадратичного отклонения отвечает модель с двумя системами линий магнитных сверхтонких структур (СТС), Fe³⁺(магн.)-1 и Fe³⁺(магн.)-2, характерных для структуры гематита. Компо-

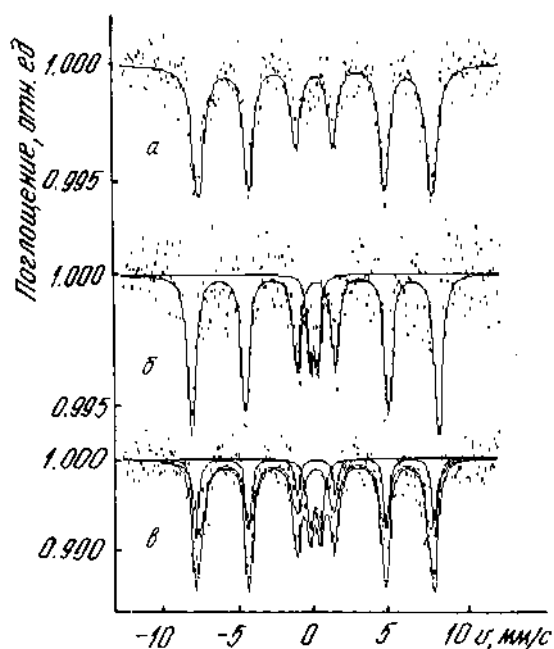


Рис. 1. Мессбауэровские спектры при 27 °С оксидов Fe—Co—Cu: *a* — 5 % мас. Fe—90.25 % мас. Cu—4.75 % мас. Co; *б* — 5 % мас. Fe—90.25 % мас. Co—4.75 % мас. Cu; *в* — 10.5 % мас. Fe—85 % мас. Co—4.5 % мас. Cu.

гематита с более узкими линиями, Fe^{3+} (магн.)-1, доминирует в спектре (рис. 1). Более детальный анализ ширины и формы линий магнитной СТС показал, что спектр образца скорее всего характеризует бимодальное распределение частиц гематита по размеру: для частиц большего размера, описываемых состоянием Fe^{3+} (магн.)-1, характерно более узкое распределение со значением сверхтонкого поля $H_{\text{in}} \sim 50$ Т, а для частиц меньшего размера, описываемых состоянием Fe^{3+} (магн.)-2, более широкое распределение кластеров по размеру с разбросом сверхтонких полей вблизи $H_{\text{in}} \sim 48$ Т. Действительно, оксиды, получаемые соосаждением и прокалкой соответствующих солей, содержат, как правило, кластеры различных размеров, в том числе весьма малые [11].

Для трехкомпонентной системы наблюдаются такие закономерности. Во-первых, в образцах, где доминирует кобальт, а содержание Fe не превышает 10 %, присутствует "парамагнитный" сигнал от кобальтита, допированного железом. Во-вторых, для двух наборов кластеров гематита, описываемых состояниями Fe^{3+} (магн.)-1 и Fe^{3+} (магн.)-2, в среднем характерны меньшие величины сверхтонких полей на ядре железа по сравнению с изученными ранее двой-

ными системами Fe—Co и Fe—Cu. Из этого следует, что в тройных системах средний размер кластеров несколько меньше, чем в двойных.

Наибольшей каталитической активностью обладает образец 2 трехкомпонентной системы с содержанием Fe 5 % мас. и соотношением Co : Cu=5:95 (рис. 1, *a*, табл. 1). По сравнению с другими образцами для него характерно присутствие только одного вида самых малых по размеру кластеров гематита (H_{in} (27 °С) ~ 47.6 Т).

Второй образец показал самую высокую каталитическую активность, и его структурные характеристики резко отличаются от всех изученных нами оксидов, поэтому нами была изучена вторая серия трехкомпонентных оксидных катализаторов. Данные об образцах второй серии представлены в табл. 2 и на рис. 2.

Значения каталитической активности для 14 и 15 образцов уменьшились ($t^{100}=131$ и 143 °С соответственно). Мессбауэровские спектры показали, что это, по-видимому, связано с изменением структуры образцов. У образца 14 появляются только кластеры Fe^{3+} (магн.)-1, а у образца 15 присутствуют кластеры обеих фаз:

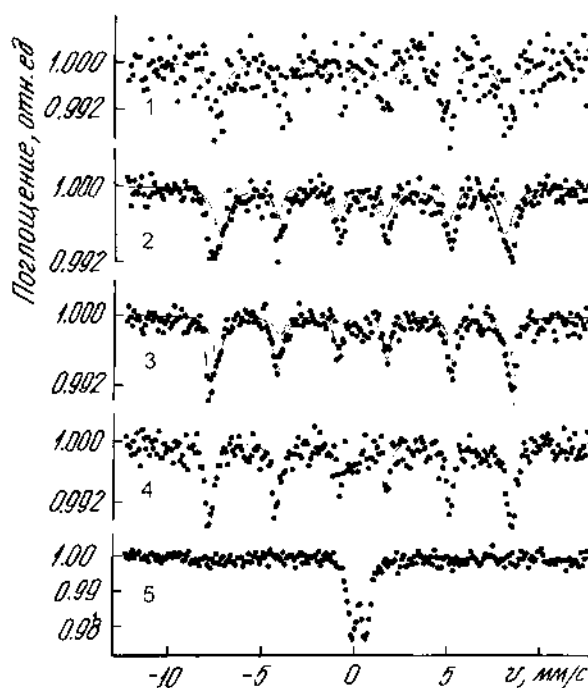


Рис. 2. Мессбауэровские спектры при 27 °С Fe—Co—Cu оксидных катализаторов: 1 — 5 % мас. Fe—4.75 % мас. Co—90.25 % мас. Cu; 2 — 5 % мас. Fe—4.75 % мас. Co—90.25 % мас. Cu (прогретый до 300 °С); 3 — 5 % мас. Fe—15 % мас. Co—80 % мас. Cu; 4 — 5 % мас. Fe—10 % мас. Co—85 % мас. Cu; 5 — 5 % мас. Fe—4.75 % мас. Co—90.25 % мас. Cu (полученный через ацетаты).

Fe^{3+} (магн.)-1 и Fe^{3+} (магн.)-2 (табл. 2).

Для образца 13 наблюдается уменьшение каталитической активности ($t^{100}=160\text{ }^{\circ}\text{C}$). Структура также изменилась — присутствуют кластеры двух фаз: Fe^{3+} (магн.)-1 и Fe^{3+} (магн.)-2 (табл.2). Образец 16 также показал уменьшение каталитической активности ($t^{100}=147\text{ }^{\circ}\text{C}$) и по мессбауэровским данным отмечен только "парамагнитный" сигнал, который можно отнести к суперпарамагнитным кластерам гематита (табл. 2).

Таким образом, высокой каталитической активности Fe—Co—Cu оксидных образцов способствует формирование кластеров Fe^{3+} (магн.)-2 (самых малых по размеру кластеров гематита $H_{\text{in}}(27\text{ }^{\circ}\text{C})\sim 47.6\text{ T}$) без примеси "парамагнитной" и Fe^{3+} (магн.)-1 компонент.

РЕЗЮМЕ. Вивчено каталітичну активність систем у реакції окиснення CO та особливості структури Fe—Co—Cu оксидних систем. Методом мессбауєрівської спектроскопії показано, що для отримання високої каталітичної активності Fe—Co—Cu оксидних зразків сприятливо формування кластерів Fe^{3+} (магн.)-2 (самих малих за розміром кластерів гематиту $H_{\text{in}}(27\text{ }^{\circ}\text{C})\sim 47.6\text{ T}$) без домішки "парамагнітної" і Fe^{3+} (магн.)-1 компоненти.

SUMMARY. Catalytic activity of Fe—Co—oxide system in CO oxidation and its structural properties

are studied. It is shown by Mossbauer spectroscopy that the formation of clusters of Fe^{3+} (magn.)-2 phase with $H_{\text{in}}(27\text{ }^{\circ}\text{C})\sim 47.6\text{ T}$ without impurity of "para-magnetic" and Fe^{3+} (magn.)-1 components is favourable for increasing the activity of Fe—Co oxides.

1. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. -К.: Наук. думка, 1977. -С. 360.
2. Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. -М.: Химия, 1981. -С. 288.
3. Водянкин А.Ю., Курина Л.Н., Попов В.Н. // Кинетика и катализ. -1999. -**40**, № 4. -С. 636.
4. Курина Л.П., Водянкин А.Ю. // Журн. прикл. химии. -1997. -**70**, № 8. -С. 1389.
5. Водянкин А.Ю., Галанов С.Н., Курина Л.Н. // Там же. -1995. -**68**, № 6. -С. 1021.
6. Субботин А.Н., Воробьева М.П., Гудков Б.С. и др. // Там же. -2002. -**75**, № 4. -С. 59.
7. Markiv V., Belyavina N. // Proc. 2nd Int. Sci. Conf. "Engineering and Functional Materials". -Lviv, 14–16 October, 1997. -P.260.
8. Яцимирский В.К., Ищенко Е.В., Болдырева Н.А и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2001. -**37**, № 5. -С. 310.
9. Яцимирский В.К., Ищенко Е.В., Болдырева Н.А и др. // Вестн. Донец. ун-та. Сер. А. Естественные науки. -2001. -№ 1. -С. 217.
10. Яцимирский В.К., Ищенко О.В., Гайдай С.В. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 4. -С. 98.
11. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Граник В.А. Физико-химические основы термической обработки ферритов. -М.: МГУ, 1973.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской
академии наук, Москва

Поступила 14.10.2003

УДК 541.13

Є.П. Ковальчук, О.В. Решетняк, В.Я. Сметанецкий

РОЗЧИНЕННЯ-ЙОНІЗАЦІЯ МІДІ В АЦЕТОНІТРИЛЬНИХ РОЗЧИНАХ ТЕТРАФТОРБОРАТУ ФЕНІЛДІАЗОНІО

Досліджено процеси, які відбуваються в ацетонітрильних розчинах тетрафторборату фенілдіазонію (ДАС) при їхньому контакті з металічною міддю. Встановлено, що каталітична активність щодо відновлення ДАС властива лужним металам, Mg, Zn, Fe та Cu. Вперше виявлено ефект розчинення-йонізації металів у результаті їхньої взаємодії з діазосіллю. На основі спектрального аналізу продуктів відновлення ДАС запропоновано механізм цього процесу.

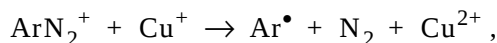
Добре відомо, що металічна мідь та сполуки міді (I) характеризуються каталітичними властивостями щодо розкладу солей арендіазо-

нію (ДАС) [1]. Однак досі механізм цієї реакції до кінця не з'ясований.

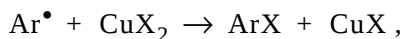
Хлорид та бромід міді (I) вперше викорис-

© Є.П. Ковальчук, О.В. Решетняк, В.Я. Сметанецкий, 2005

тав Зандмеєр для одержання галогенаренів [1]. Більшість дослідників дотримуються двостадійної схеми протікання даної реакції, запропонованої Кочі [2]. На першій стадії катіон арендіазонію відновлюється йонами міді (I):



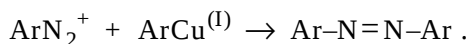
а на другій відбувається перенесення ліганду з утворенням продукту Зандмеєра:



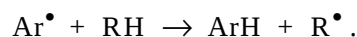
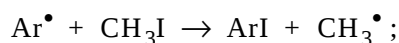
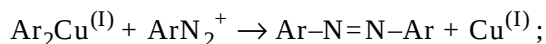
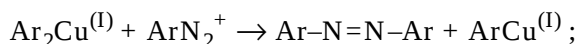
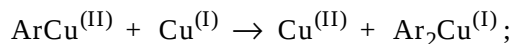
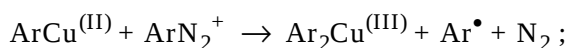
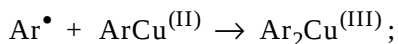
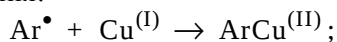
де $\text{X} = \text{Br}^-$ або Cl^- .

Для збільшення ефективності цієї реакції в реакційну суміш додають CuX_2 , який містить в координаційній сфері додатковий йон галогену, що сприяє протіканню другої стадії. Підтвердив можливість утворення радикальних інтермедіатів К. Галлі. Він припустив, що, якщо проміжним продуктом є вільнорадикальні частинки, а механізм реакції Зандмеєра вірно передається схемою Кочі, то конкуруючі реакції галогендедіазотування в присутності носіїв лігандів (CuCl_2 і CuBr_2) призводитимуть до утворення ArBr і ArCl у тому ж співвідношенні, яке відповідає відношенню взятих для реакції CuCl_2 і CuBr_2 , що й було підтверджено експериментально.

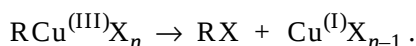
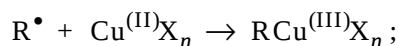
Відмінну реакційну схему запропонували Коен та Левін, які включили додаткову стадію утворення арилмідного інтермедіату [3]:



Ступінь окиснення міді в органометалічній сполуці може змінюватись в присутності окиснювачів і, зокрема, діазосолі, яка є ефективним окиснювачем [4]. Реакція відновлення *n*-нітробензендіазоній тетрафторбориду в присутності перхлорату тетраацетонітрил міді (I) $(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Cu}^+\text{ClO}_4^-$ у змішаному ацетон-водному розчиннику досліджена Коеном із співробітниками [5]. Основними продуктами каталітичного розкладу був 4,4'-динітроазобензен. При наявності в системі тетрагідрофурану чи йодистого метилу в продуктах розкладу було виявлено вуглеводні ArH і йодбензен. Детальна реакційна схема, яка добре узгоджується з експериментальними даними, містить наступні перетворення:



Одержані авторами дані чітко вказують на те, що арильні радикали при взаємодії з йонами міді утворюють мідь-органічні сполуки. Органічні радикали реагують з йонами перехідних металів у найнижчому ступені окиснення через стадію утворення органометалічних інтермедіатів. Наведена схема відображає той факт, що в результаті взаємодії органічних радикалів з йонами міді (II) можуть утворюватися металорганічні інтермедіати, в яких мідь має ступінь окиснення +3. Утворення сполук $\text{Cu}^{(III)}$ було виявлено також при взаємодії вільнорадикальних частинок із комплексними солями $\text{Cu}^{(II)}$ [6]:



Також відомо, що хлорбензен легко одержується з бензендіазоній хлориду в присутності порошкоподібної свіжоприготованої міді (реакція Гаттермана) [1]. Однак механізм цієї взаємодії вивчений недостатньо. Більше того, активність інших металів у подібних перетвореннях не досліджувалася взагалі. В той же час проведені нами попередні дослідження показали, що інші метали також активні щодо відновлення солей діазонію. Якісним індикатором активності металу може слугувати зміна кольору розчину ДАС в результаті його контакту з металевою фазою (таблиця). Оскільки початковий розчин $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$ має світло-жовте забарвлення, то можна стверджувати, що неактивними є лише металічні V, Pt, Au, Ag та In, про що свідчить незмінність забарвлення розчину. При залишенні їх на дві доби розчин змінив колір (на коричневий) лише у випадку срібла.

У зв'язку з цим метою даної роботи було детально дослідити процеси, які відбуваються в апротонних розчинах ДАС. Оскільки найактивнішим металом щодо розкладу ДАС є мідь, то власне вона використовувалася у більшій частині досліджень.

У роботі використовували реактиви марки х.ч. та ч.д.а. Тетрафторборат фенілдіазонію (ДАС)

Забарвлення 0.1 М ацетонітрильного розчину $C_6H_5N_2BF_4^*$ після контакту з металічними пластинками ($S=2\text{ см}^2$) протягом 4 год

Металічна фаза	Колір розчину	Металічна фаза	Колір розчину
Fe	Інтенсивний червоний	In	Світло-жовтий
V	Світло-жовтий	Ga	Зелений
Pd	Темно-жовтий	Mg	Оранжевий
Pt	Світло-жовтий	Al	Жовто-зелений
Ni	Рожевий	Na**	Темно-червоний
Ag	Світло-жовтий	Li**	Зелений
Au	Світло-жовтий	Ca	Червоний
Cr	Салатовий	Cu	Інтенсивний темно-червоний

* Забарвлення вихідного розчину — світло-жовте; ** інтенсивне виділення газу.

синтезували за відомою методикою [1]. Чистота міді становила 99.5 %. Потенціали вимірювали відносно насиченого хлорсрібного електроду. ІЧ- та УФВ-спектри продуктів відновлення ДАС знімали з використанням спектрофотометрів Specord M-80 та Specord M-40 відповідно. Перед одержанням ІЧ-спектрів досліджувані речовини попередньо висушували протягом доби у вакуумній шафі при 30°C і тиску 0.01 атм.

З метою одержання кількісної інформації про перетворення в системі розчин ДАС—метал проводили дослідження зміни величини

потенціалу міді та її маси в результаті контакту з розчином ДАС. Як видно з рис. 1, часова еволюція потенціалу мідного електрода відбувається в додатній області потенціалів. Спостережуване збільшення потенціалу пов'язане з утворенням малорозчинних продуктів розкладу ДАС, які відкладаються на поверхні міді і частково її блокують, що зафіксовано візуально. Проте замість очікуваного в результаті цього збільшення маси електрода, було зафіксовано її зменшення. Даний ефект, як і зміна з часом забарвлення розчину ДАС, було зафіксовано, окрім ацетонітрилу, також в інших апротонних розчинниках, а саме в N-метилпіролідіоні, ДМФА, ДМСО та ацетоні.

Як свідчать залежності маси мідної пластинки від часу її контакту з ацеонітрильним розчином ДАС, наведені на рис. 2, швидкість розчинення—йонізації міді збільшується у концентрованіших розчинах ДАС.

Більше того, швидкість корозії міді прямо пропорційна концентрації ДАС у другому ступені (рис. 3), що свідчить про другий порядок реакції йонізації за діазосіллю. При витримванні мідної пластинки масою $\sim 0.2\text{ г}$ в 0.1 М розчині ДАС протягом доби вона розчинялась повністю.

Ми співставили ІЧ-спектри нерозчинних продуктів каталітичного відновлення тетрафторборату фенілдіазонію на різних електродах і вихідної солі (рис. 4). Зокрема, інтенсивну смугу з максимумом при 2297 см^{-1} спершу було віднесе-

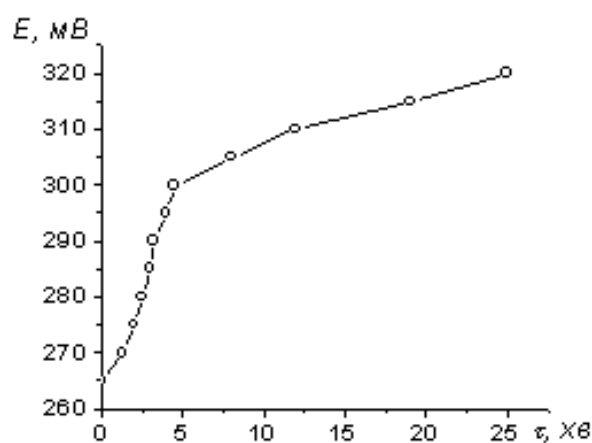


Рис. 1. Зміна з часом потенціалу мідного електроду в 0.1 М ацетонітрильному розчині ДАС.

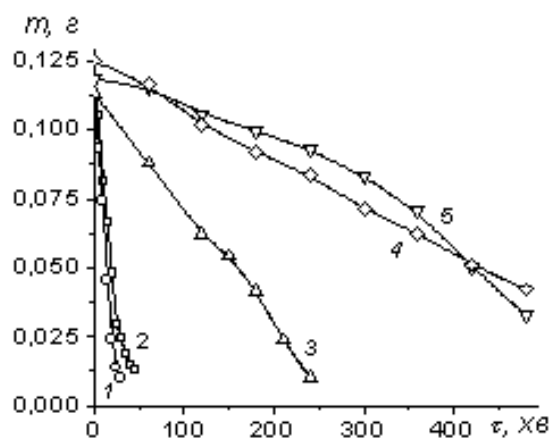


Рис. 2. Зміни з часом маси мідної пластинки ($S=2\text{ см}^2$) в ацетонітрильному розчині ДАС концентрацією, моль·л $^{-1}$: 1 — 0.25; 2 — 0.2; 3 — 0.15; 4 — 0.1; 5 — 0.05.

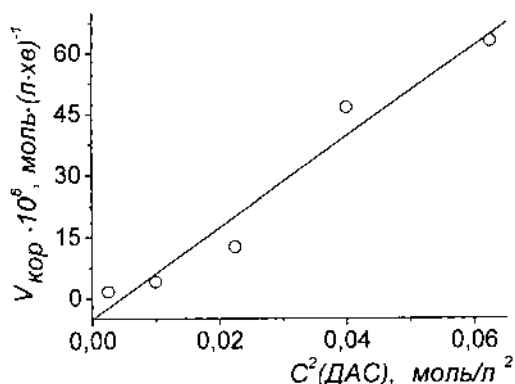


Рис. 3. Залежність швидкості корозії ($V_{\text{кор}}$) мідної пластинки ($S=2 \text{ см}^2$) в ацетонітрильному розчині ДАС від квадрату її концентрації.

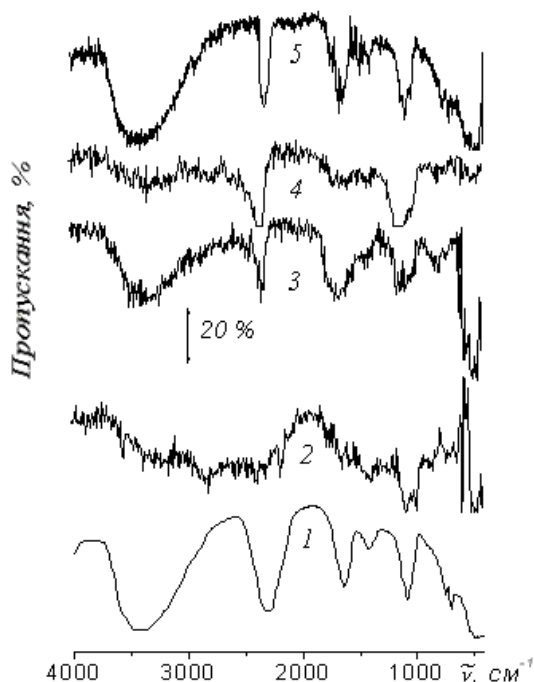


Рис. 4. ІЧ-спектри вихідного тетрафторборату фенілдіазонію (1) та продуктів його розкладу в ацетонітрильному розчині на поверхні металічних Li (2); Mg (3); Ag (4); Cu (5).

но до валентних коливань $\text{N}\equiv\text{N}^+$ -зв'язку похідних солей діазонію. Крім цього, у спектрах продуктів наявна інтенсивна смуга в області $1175\text{—}999 \text{ см}^{-1}$, яка відповідає валентним коливанням зв'язку C—N [7].

На основі цих результатів логічним є висновок, що у випадку металічних редуцантів першою стадією відновлення ДАС є адсорбція діазокатіонів на поверхні металу з утворенням

комплексу з перенесенням заряду. Коли відновником є мідь, то утворення такого комплексу можливе в результаті вертикальної або паралельної орієнтації ДАС (рис. 5). Паралельна орієнтація фенільного кільця у поверхневому

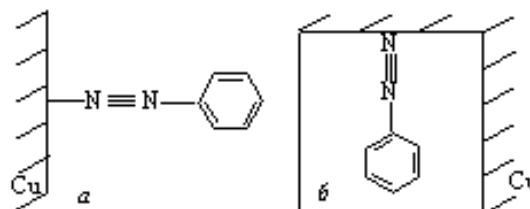


Рис. 5. Вертикальна (а) та паралельна (б) орієнтації діазокатіону відносно поверхні міді.

комплекси мідь—арендіазоній катіон є імовірніша, оскільки його енергія внаслідок взаємодії π -електронів з поверхневими атомами є менша. Фактично відбувається утворення двовимірного шару на поверхні металу, тобто модифікування його поверхні, як це має місце в результаті гомолітичної декомпозиції ДАС на поверхні одностінних вуглецевих нанотрубок [8], скловуглецевих електродів [9], пористого графіту [10], заліза [11] чи тетрафторетилену [12]. Однак, якщо електрохімічно нанесені тонкі полімерні шари товщиною від 10 до 2000 нм є ефективний засобом антикорозійного захисту металевих виробів [13], зокрема заліза, то в даному випадку, як відмічено вище, йонізація металу не припиняється.

Однак детальніший аналіз смуги поглинання при $2220\text{—}2375 \text{ см}^{-1}$, зокрема її форми, засвідчив, що вона не є індивідуальна. Зокрема, в цій області, окрім поглинання, пов'язаного з валентними коливаннями $\text{N}\equiv\text{N}^+$ -зв'язку ($2260 \pm 20 \text{ см}^{-1}$), простежується також характеристична смуга при $2300\text{—}2040 \text{ см}^{-1}$, яка відповідає валентним коливанням азидів і азосполук [14]. Тому не можна також відкидати можливість утворення на поверхні металу полімерних продуктів шляхом окиснення вихідною сіллю проміжних продуктів каталітичного відновлення арендіазонію, як це було показано в роботі [15] у випадку ртутного електроду.

Аналіз розчинених продуктів каталітичного розкладу проводили спектроскопічно в УФ і видимій частинах спектру. На рис. 6, 7 наведено спектри вихідної солі і їхня еволюція залежно від тривалості контакту ДАС з металічною міддю. В УФ-області спектру простежу-

ється смуга поглинання при 263 нм, яка зменшується зі збільшенням тривалості експозиції міді в досліджуваному розчині і вже через ~9 хв відповідний максимум зникає, що свідчить про зменшення в часі концентрації ДАС (рис. 6). Водночас у видимій частині спектра виникає смуга поглинання з максимумом при 432 нм, інтенсивність якої зростає із збільшенням тривалості контакту розчину ДАС з металічною міддю (рис. 7). Встановлено, що виникнення даної смуги поглинання і зміна її інтенсивності залежать від концентрації арендіазоній тетрафторборату і свідчить про генерування нового продукту внаслідок каталітичного відновлення ДАС.

Дослідження електрохімічного і хімічного від-

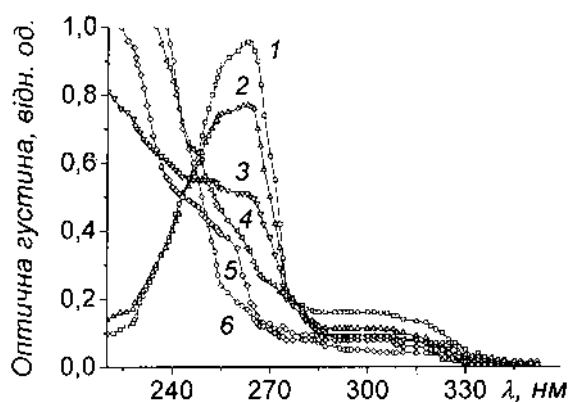


Рис. 6. Спектр поглинання $5 \cdot 10^{-4}$ М розчину ДАС в ацетонітрилі в області 220—350 нм при тривалості контакту з металічною міддю, хв: 1 — 0; 2 — 1.0; 3 — 5.5; 4 — 9.1; 5 — 26.1; 6 — 55.0.

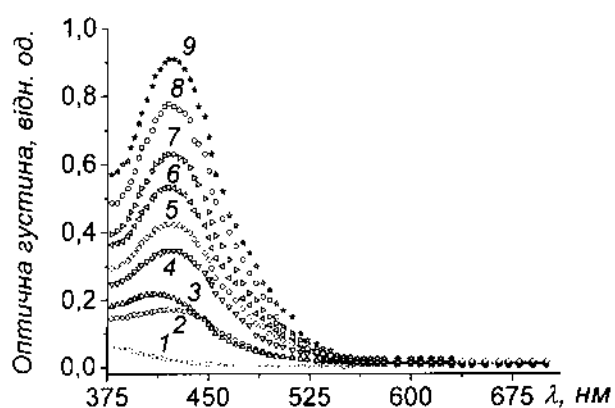
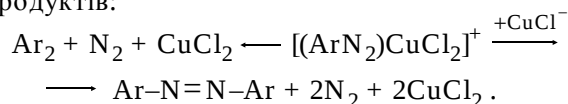
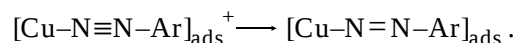


Рис. 7. Спектр поглинання 0.1 М розчину ДАС в ацетонітрилі в області 350—700 нм при тривалості контакту з металічною міддю, хв: 1 — 0; 2 — 8.2; 3 — 12.1; 4 — 21.2; 5 — 26.0; 6 — 30.4; 7 — 36.5; 8 — 43.2; 9 — 49.0.

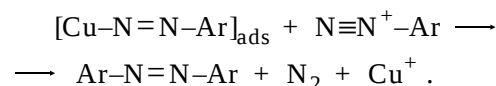
новлення арендіазонієвих солей показало, що вони досить легко приєднують електрон з утворенням радикальних інтермедіатів [16—18]. Переважна більшість дослідників схиляється до того, що відновлення відбувається гомолітично перенесенням електрона на атом азоту біля фенільного кільця, на якому локалізований найбільший додатний заряд, який рівний однак не +1, а, як це слідує із квантовомеханічних розрахунків, +0.679. Очевидно, це є наслідком електродонорних властивостей фенільного ядра. Існує точка зору, що в процесі відновлення ДАС сполуками міді (I) утворення радикальних інтермедіатів не відбувається. При відновленні йонами Cu (I) утворюється комплекс, який може розкладатись або взаємодіяти з комплексною сіллю CuCl_2 з утворенням кінцевих продуктів:



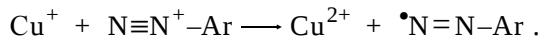
Однак, на нашу думку, внаслідок внутрішньосферного перерозподілу електронів у додатньо зарядженому поверхневому комплексі мідь-органічна сполука втрачає додатний заряд:



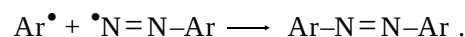
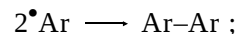
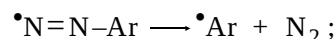
У присутності сильного окисника, яким є сіль арендіазонію або феніл-мідь (I), вона легко перетворюється в азодифеніл з виділенням азоту і переходом йону міді в розчин:



Утворені йони міді (I) можуть далі відновлювати катіон арендіазонію:

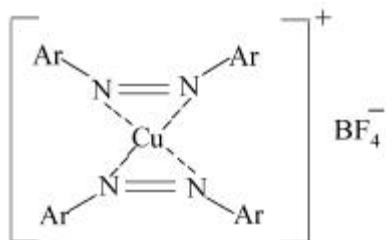


Арендіазонієвий радикал далі зазнаватиме наступних перетворень:



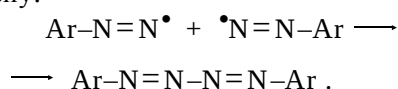
На відміну від існуючих схем, запропонованих Коеном із співробітниками [5], дана схема не включає утворення ковалентного зв'язку Cu—C, який є у мідьарилатах. Однак розчин азобензену має жовтий колір, а не малиново-червоний, який спостерігається при контакті розчинів солі фенілдіазонію з металічною міддю. Виникнення червоного кольору може бути зу-

мовлена утворенням комплексів, зокрема комплексів однозарядної міді з азобензеном:



Непрямим доказом можливості утворення комплексу є також відмінності у забарвленні розчину ДАС після контакту з різними металами (див. таблицю).

Крім того, не виключена можливість рекомбінації нітренових радикалів з утворенням біс-азобензену:



Наявна система спряжених зв'язків призводить до батохромного зсуву і виникнення червоного забарвлення.

Розчинення-іонізація металу зафіксована нами також у випадку інших металів, зокрема заліза. Тому при розгляді електрохімічних процесів, які відбуваються на неінертних електродах в апротонних розчинах ДАС, слід обов'язково приймати до уваги можливість утворення металоорганічних сполук або комплексів металів з продуктами чи інтермедіатами розкладу солей діазонію.

РЕЗЮМЕ. Исследованы процессы, происходящие в ацетонитрильных растворах тетрафторбората фенилдиазония (ДАС) при их контакте с металлической медью. Установлено, что каталитическую активность при восстановлении ДАС проявляют щелочные металлы, Mg, Zn, Fe и Cu. Впервые установлен эффект растворения-ионизации металлов в результате их взаимодействия с диазосолью. На основании спектрального анализа продуктов восстановления ДАС предложен механизм этого процесса.

SUMMARY. The processes which take place in the acetonitrile solutions of phenyldiazonium tetrafluoroborate (DAS) during their contact with a metallic copper were studied. It was determined that the catalytic activity under the diazonium salts reduction possesses the alkaline metals, Mg, Zn, Fe and Cu. In the first time the effect of the metal dissolution-ionization in the result of their interaction with the diazonium salt has been determined. The mechanism of this process has been proposed on the base of the spectral analysis of the products of DAS reduction.

1. Несмеянов А.Н., Кочешков К.А. Методы элементоорганической химии. -М.: Наука, 1965.
2. Kochi J.K. // Tetrahedron. -1962. -**18**, № 4. -P. 483—497.
3. Cohen T., Lewin A.H. // J. Amer. Chem. Soc. -1966. -**88**, № 19. -P. 4521, 4522.
4. Eloffson R.M., Gadallah F.F. // J. Org. Chem. -1969. -**34**, № 4. -P. 854—857.
5. Cohen T., Lewarchik R.J., Tarino J.Z. // J. Amer. Chem. Soc. -1974. -**96**, № 25. -P. 7753—7760.
6. Cotton F.A., Wilkinson G. Advances inorganic chemistry. -New York: Wiley Interscience, 1972.
7. Anand J., Palaniappan S., Sathyanarayana D.N. // J. Polym. Science. Pt A: Polym. Chem. -1988 -**36**. -P. 2291—2299.
8. Bahr J.L., Yang J., Kosynkin D.V. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2001. -**123**, № 27. -P. 6536—6542.
9. Saby C., Ortiz B., Champagne G.Y. et al. // Langmuir. -1997. -**13**, № 25. -P. 6805—6813.
10. Harnisch J.A., Gazda D.B., Anderegg J.W. et al. // Analyt. Chem. -2001. -**73**, № 16. -P. 3954—3959.
11. Chausse A., Chehimi M.M., Karsi N. et al. // Chem. Mat. -2002. -**14**, № 1. -P. 392—400.
12. Combellas C., Kanoufi F., Mazouzi D. et al. // Polymer. -2003. -**44**, № 1. -P. 19—24.
13. Ковальчук Е.П., Аксментьева Е.И., Томилов А.П. Электросинтез полимеров на поверхности металлов. -М.: Химия, 1991.
14. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. -М: Мир, 1965.
15. Koval'chuk E.P., Kozłowska Z.E., Jozwiak L. et al. // Polish J. Chem. -2000. -**74**. -P. 67, 78.
16. Лунд Х. // Органическая электрохимия. Кн. 1 / Под ред. В.А. Петросяна, Л.Г. Феоктистова. -М.: Химия, 1988. -С. 313.
17. Ковальчук Е.П., Ганущак Н.И., Обушак Н.Д., Крупак И.Н. // Укр. хим. журн. -1983. -**49**, № 2. -С. 161—164.
18. Ковальчук Е.П., Ганущак Н.И., Присяжний В.М., Обушак Н.Д. // Там же. -1982. -**48**, № 5. -С. 491—493.

УДК 621.794.42:546.56

В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова, В.С. Кублановский

ГРАНИЧНАЯ ДИФФУЗИЯ ГЕТЕРОКАТИОНОВ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СЛОЕ CuCl *

Различными физико-химическими методами изучено изменение свойств поверхностных солевых слоев, образующихся на меди при ее химическом и электрохимическом травлении. Показано, что в результате диффузии металло-ионов Fe(III) и Cu(II) по границам зерен поликристаллического пассивного слоя CuCl происходит уплотнение его структуры и повышение электропроводности. Установлено, что одной из причин уплотнения поверхностной фазы является "залечивание" структурных дефектов. Определены пределы изменения коэффициента граничной диффузии ионов Fe(III) $(0.133\text{—}2.4) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Химическое и электрохимическое размерное травление меди широко используется при изготовлении плат печатного монтажа в радиоэлектронной и приборостроительной отраслях промышленности. Повышение качества обработки металла находится в прямой зависимости от уменьшения количества малорастворимых соединений на поверхности меди. Возможна модификация физико-химических свойств пассивирующих слоев, например, при различных видах диффузии ионов из раствора в твердую фазу, что также определяет скорость и качество травления. Так, при образовании пленки CuCl возможен захват присутствующих в растворе катионов (Fe^{3+} и Cu^{2+}), а также их диффузия в твердофазный слой, что может усилить полупроводниковые свойства CuCl — полупроводника n -типа [1, 2]. Согласно исследованиям В.В. Исаева с соавторами [2], возможно частичное протекание травления по твердофазному механизму, которое облегчается образованием катионных дефектов при внедрении в пленку CuCl ионов меди (II), что увеличивает ионную проводимость CuCl . Зафиксировано также повышение проводимости слоя CuCl при его длительной выдержке в растворах FeCl_3 [3].

Мнения о том, каким образом посторонние катионы проникают в твердые слои CuCl , в литературе расходятся. Однако для поликристаллических тел коэффициент диффузии по границам зерен будет намного превышать коэффициент диффузии в объем зерна. Границы зер-

на обычно имеют однородную толщину, и концентрация продиффундировавшего вещества одинакова по этой толщине. Роль границ зерен в случае само- и гетеродиффузии различна. При растворении атома, имеющего отличающийся радиус, вокруг него создается поле упругих напряжений и избыточная энергия. Поэтому разница между состоянием атома внутри и на границе зерна уменьшается, чего не наблюдается при самодиффузии [4]. С этой точки зрения эффект границ должен быть более четким в случае самодиффузии. Кроме того, примеси, находясь на границе зерна, могут "залечивать" дефекты и уменьшать структурные различия между телом зерна и его границей [4].

В настоящей работе изучена диффузия ионов Fe(III) в слое CuCl , образующемся при химическом растворении меди в смешанных растворах FeCl_3 и CuCl_2 , методами радиоактивных индикаторов с меткой ^{59}Fe и поляризационных кривых в потенциодинамическом режиме. Проводили два вида экспериментов, различающихся по условиям образования слоя CuCl . В одном из них CuCl формировался предварительно в растворе FeCl_3 , после чего электрод выдерживали в смешанном растворе, содержащем Fe^*Cl_3 и CuCl_2 (звездочкой обозначен радиоактивный изотоп). В другом — медный электрод сразу погружали в растворы, содержащие смесь Fe^*Cl_3 и CuCl_2 . При обработке полученных результатов между собой сравнивали те, которые относятся к равному времени выдержки.

Толщину слоев CuCl (h) определяли мето-

* Работа выполнена при финансовой поддержке ГФФИ МОН Украины, проект 03.07/117.

дом катодного восстановления по формуле

$$h = \frac{MQ}{zF\rho S},$$

где M — молекулярная масса, 99 г·моль^{-1} ; $z=1$; ρ — плотность, 3.53 г·см^{-3} ; F — постоянная Фарадея; Q — количество электричества, прошедшего на восстановление слоя CuCl ; S — площадь электрода, см^2 . Толщина осадков CuCl колебалась в зависимости от состава раствора и времени выдержки от 5 до 85 нм.

На рис. 1 представлены зависимости изменения толщины слоев CuCl во времени. Видно, что осадок CuCl в первые часы погружения име-

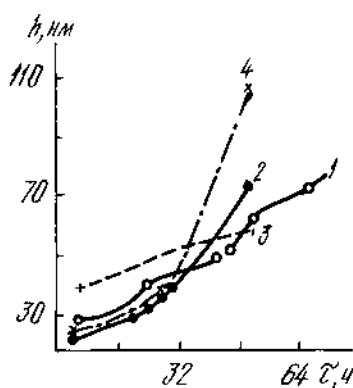


Рис. 1. Зависимость толщины слоя CuCl от времени. Компоненты раствора и их концентрации, моль·л^{-1} : 1, 3 — $0.23 \text{ FeCl}_3 + 0.74 \text{ CuCl}_2$; 2, 4 — $0.72 \text{ FeCl}_3 + 0.25 \text{ CuCl}_2$; 3, 4 — предварительная выдержка электрода в течение 20 ч в 0.71 моль·л^{-1} растворе FeCl_3 .

ет большую толщину в растворах с преобладающим содержанием CuCl_2 (кривые 1, 3). По мере увеличения времени выдержки (приблизительно после 36 ч) происходит значительное утолщение осадков CuCl , которые сформировались в растворе, содержащем $0.72 \text{ моль·л}^{-1} \text{ FeCl}_3$ и $0.25 \text{ моль·л}^{-1} \text{ CuCl}_2$, то есть с преобладанием железа (III). Это наблюдение относится и к непосредственному наращиванию слоя CuCl в железо-медно-хлоридном растворе (кривые 1, 2), и к случаю, когда предварительно перед выдержкой в указанных растворах электрод на 20 ч погружали в 0.71 моль·л^{-1} раствор FeCl_3 (кривые 3, 4). Так, при равном времени выдержки в растворе толщина пленки всегда больше в случае изначального погружения в железо-хлоридный раствор (рис. 1, кривые 1—4).

Для поликристаллических тел диффузия происходит главным образом по границам зе-

рен. В условиях настоящего эксперимента объемной диффузией можно пренебречь в силу следующих обстоятельств: низкой температуры (как известно, объемная диффузия становится ощутимой лишь в условиях обжига); наличия множества микроискажений, разветвленной сетки границ между элементами макро- и микроструктуры, пор и микротрещин, что характерно для осадков, кристаллизующихся из раствора по механизму растворения—осаждения, вдоль таких границ диффузия происходит значительно быстрее, чем в объеме зерна. Оценить коэффициент граничной диффузии ($D_{\text{гр}}$) можно по формуле $D_{\text{гр}} = h^2/\tau$, где τ — время диффузии. По толщине пленки CuCl , предварительно образованной в 0.71 моль·л^{-1} растворе FeCl_3 за 20 ч (равной 18.7 нм), рассчитаны пределы изменения коэффициента граничной диффузии $(0.133\text{—}2.4) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при изменении времени диффузии в экспериментах от 4 до 72 ч. За это время ионы Fe (III) проникали из раствора до металлического основания электрода, что подтверждалось последовательным снятием слоев CuCl и измерением радиоактивного излучения.

Используя связь между $D_{\text{гр}}$ и коэффициентом объемной диффузии D_v [5]

$$\frac{D_{\text{гр}} \cdot d}{D_v} = \frac{0.37}{\sqrt{D_v \tau} \cdot (\text{tg} \alpha)^2},$$

можно рассчитать D_v по известной величине $D_{\text{гр}}$:

$$D_v = \frac{D_{\text{гр}}^2 \cdot d^2 \cdot \tau \cdot (\text{tg} \alpha)^4}{0.37^2},$$

где d — толщина границы зерна ($5 \cdot 10^{-6} \text{ см}$); τ — время (4–72 ч); $\text{tg} \alpha$ — наклон зависимости $\lg C-h$, в нашем случае $\lg J-h$, где J — радиоактивность слоев ($\text{tg} \alpha = 12.71$). Расчеты дают разброс значений D_v $0.121 \cdot 10^{-26} \div 0.711 \cdot 10^{-23} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. По величине D_v определяется поток объемной диффузии Q_v из постоянного источника для полуограниченного тела:

$$Q_v = \frac{N_0}{\sqrt{\pi}} \cdot 2\sqrt{D_v \tau},$$

где N_0 — объемная плотность вакансий, принимается соответственно [6] равной минимально 10^{19} см^{-3} . Величина Q_v изменяется от $4.95 \cdot 10^{14}$ до $8.9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, поэтому в дальнейшем обсуждении под диффузией подразумевается только граничная диффузия.

Изменение радиоактивности (J) внутренних

и поверхностно-адсорбированных слоев CuCl представлено на рис. 2. Для предварительно сформированных слоев CuCl (кривые 1, 5) активность внутренних слоев увеличивается во времени. Для слоев, непосредственно образующихся в указанных растворах (кривые 2, 6), такое увеличение характерно только для раствора, содержащего $0.23 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{Fe}^*\text{Cl}_3$ и $0.74 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{CuCl}_2$ (кривая 6). Однако в рассматриваемом случае суммарная радиоактивность ($\text{имп} \cdot \text{с}^{-1}$) не дает объективной информации. Более правильно использовать удельную радио-

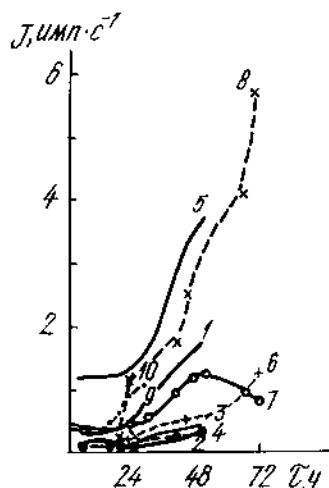


Рис. 2. Зависимость суммарной радиоактивности слоев CuCl от времени: 1, 2, 5, 6, 9 — внутренние слои CuCl ; 3, 4, 7, 8, 10 — поверхностные слои CuCl . Компоненты раствора и их концентрации, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$: 1–4 — $0.72 \text{ Fe}^*\text{Cl}_3 + 0.25 \text{ CuCl}_2$; 5–8 — $0.23 \text{ Fe}^*\text{Cl}_3 + 0.74 \text{ CuCl}_2$; 9, 10 — $0.71 \text{ Fe}^*\text{Cl}_3$. 1, 3, 5, 7 — предварительная выдержка электрода течение 20 ч в $0.71 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ растворе FeCl_3 .

активность ($\text{имп} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$) с учетом толщины образующихся слоев CuCl (рис. 3). Данная величина будет уменьшаться при быстром наращивании слоя в растворах с преобладанием хлорида железа (III) (рис. 3, кривые 1, 2). Таким образом, наращивание слоя происходит столь быстро, что плотность распределения радиоактивных ионов в результате диффузии уменьшается во времени. Для растворов, в которых больше доля компонента CuCl_2 (рис. 3, кривые 3, 4), удельная радиоактивность увеличивается во времени, так как осадки CuCl в подобных условиях растут медленнее, чем в растворах FeCl_3 . Для представленных кривых характерна одна особенность, сохраняющаяся и для суммарной, и для удельной радиоактивно-

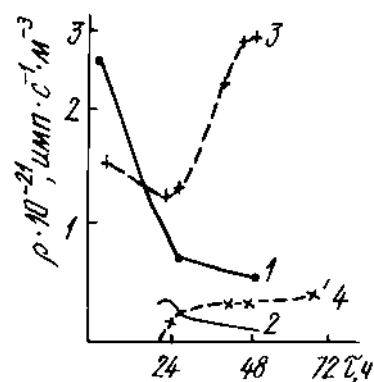


Рис. 3. Зависимость удельной радиоактивности внутренних слоев CuCl от времени. Компоненты раствора и их концентрации, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$: 1, 2 — $0.72 \text{ Fe}^*\text{Cl}_3 + 0.25 \text{ CuCl}_2$; 3, 4 — $0.23 \text{ Fe}^*\text{Cl}_3 + 0.74 \text{ CuCl}_2$. 1, 3 — предварительная выдержка электрода в течение 20 ч в $0.71 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ растворе FeCl_3 .

сти J : радиоактивность внутренних слоев для предварительно сформированного слоя CuCl превышает радиоактивность внутренних слоев для CuCl , непосредственно образующегося из раствора (рис. 2, кривые 1, 2; 5, 6 и рис. 3, кривые 1–4). Во втором случае слои CuCl формируются сразу с радиоактивными включениями ионов $\text{Fe}(\text{III})$ из раствора, которые пренебрежимо малы. Уменьшение диффузии во внутренние слои происходит из-за встречной диффузии ионов $\text{Cu}(\text{I})$ и конкурентной диффузии ионов $\text{Cu}(\text{II})$. Для слоя CuCl , заранее сформированного в растворе FeCl_3 , эти факторы отсутствуют, поэтому диффузия ионов $\text{Fe}^*(\text{III})$ облегчена, повышается градиент диффузии.

Примеси, находясь на границе зерна, могут "залечивать" дефекты, уменьшая этим разветвленность сетки границ. Подобный эффект увеличивается при диффузии ионов с большим радиусом. Так как $r_{\text{Cu}^{2+}}, r_{\text{Cu}^+} > r_{\text{Fe}^{3+}}$, то можно предположить более эффективное "залечивание" дефектов ионами меди обеих степеней окисления, что значительно снизит диффузию $\text{Fe}^*(\text{III})$ во внутренние слои для пленок CuCl , кристаллизующихся непосредственно из растворов, содержащих смесь Fe^*Cl_3 и CuCl_2 . К подобным выводам можно прийти и на основании сравнения радиоактивности внутренних и поверхностных слоев CuCl (рис. 2). Интенсивность излучения внешней поверхности CuCl значительно выше для случая выдержки в смешанных растворах, содержащих $0.23 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{Fe}^*\text{Cl}_3$ и $0.74 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{CuCl}_2$ (рис. 2, кривые 7, 8). Так как

диффузия ионов Fe^* (III) во внутренние слои CuCl затруднена по перечисленным выше причинам, то значительная их часть скапливается у поверхности. То же относится и к сравнению радиоактивности внутренних и внешних слоев CuCl , образованных предварительно или параллельно с диффузией меченых атомов. Так, интенсивность внутренних слоев выше, чем поверхностных, для растворов с преобладанием компонента FeCl_3 при предварительном формировании слоя (рис. 2, кривые 1, 3). В случае наращивания слоев CuCl без предварительной обработки, сразу в радиоактивном растворе, наблюдается обратная зависимость (рис. 2, кривые 6, 8; 4, 2). При этом для растворов со значительной долей CuCl_2 этот эффект более ярко выражен (кривые 6, 8). Таким образом, диффузия ионов Fe^{3+} по границам зерен слоя CuCl определяется условиями кристаллизации CuCl из раствора. Установлено, что для пленки CuCl , полученной предварительным наращиванием в растворе FeCl_3 , граничная диффузия облегчена, в то время как при непосредственном формировании слоя CuCl в растворе, содержащем меченые атомы Fe^* (III), диффузия ионов железа (III) затрудняется по мере увеличения доли компонента CuCl_2 в растворе в результате конкурентной диффузии ионов меди (II) и встречной диффузии ионов меди (I). Слои CuCl имеют большую толщину при наращивании в растворах FeCl_3 .

С целью разделения влияния ионов Fe (III) и Cu (II) на свойства пассивирующих осадков были проведены электрохимические измерения. На рис. 4 и 5 представлены зависимости токов пассивации (j_p) и полной пассивации ($j_{пп}$) от концентрации растворов FeCl_3 и CuCl_2 , построенные по данным циклических вольтамперограмм. Ранее [7] нами было установлено наличие на анодной ветви j , E -кривой меди в кислых хлорид-содержащих растворах двух пиков AI и AII, которым соответствует один пик катодного восстановления. Анодные пики отвечают формированию соединения CuCl различной структуры и реакционной способности. Зависимости $j_{пAI}$ от концентрации растворов имеют различный вид для FeCl_3 и CuCl_2 (рис. 4 и 5, кривые 1). Этот эффект объясняется тем, что диффузия гетерокатионов по границам зерен имеет два следствия: "залечивание" границ зерен и последующий рост проводимости пленки CuCl при достаточной концентрации

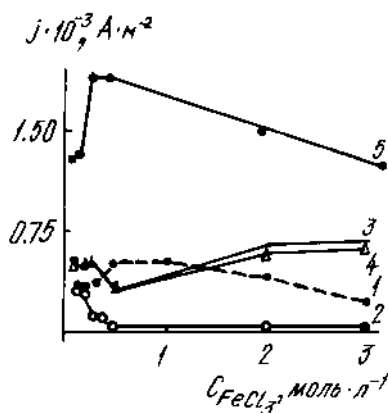


Рис. 4. Зависимость токов пассивации $j_{пAI}$ (1), $j_{пAII}$ (3), $j_{ппAI}$ (2), $j_{ппAII}$ (4) и полной пассивации $j_{ппAI}$ (2), $j_{ппAII}$ (4) от концентрации растворов FeCl_3 по данным цикловольтамперограмм, снятых при скорости развертки потенциала $6.66 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.

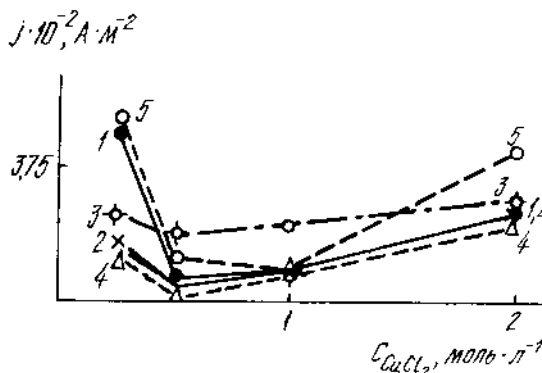


Рис. 5. Зависимость токов пассивации $j_{пAI}$ (1), $j_{пAII}$ (3), $j_{ппAI}$ (2), $j_{ппAII}$ (4) и полной пассивации $j_{ппAI}$ (2), $j_{ппAII}$ (4) от концентрации растворов CuCl_2 по данным цикловольтамперограмм, снятых при скорости развертки потенциала $3.33 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.

включений ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} в твердую фазу. "Залечивание" границ граней на разделе раствор—пассивирующий слой происходит при любых значениях анодного потенциала, причем более эффективно для ионов Cu^{2+} . Встречная диффузия Cu^{2+} -ионов от границы раздела металл—пассивирующий слой в глубь фазы CuCl происходит только при высоких анодных потенциалах, когда достигаются условия ионизации меди до ионов Cu^{2+} . Исходя из этого, можно объяснить зависимости $j_{пAI}$ — $C_{\text{раствора}}$. Более эффективное "залечивание" границ граней CuCl ионами меди (II) приводит к уменьшению $j_{пAI}$ при $C_{\text{CuCl}_2} \leq 0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, то есть пассивация наступает быстрее. Для растворов

FeCl_3 подобное уплотнение слоя CuCl характерно только для высоких концентраций FeCl_3 . Рост $j_{\text{ПАI}}$ при $C_{\text{CuCl}_2} = 1.0\text{--}2.0$ моль·л⁻¹ объясняется повышением² проводимости слоя CuCl в результате высокой концентрации включений Cu^{2+} -ионов. Слой CuCl при этом достаточно плотный, на цикловольтамперограммах доля заряда пика AI, отвечающего за формирование рыхлого первичного осадка CuCl , с ростом C_{CuCl_2} уменьшается по сравнению с долей пика AII, отражающего процесс уплотнения поверхностного слоя. С ростом C_{FeCl_3} отмечены противоположные изменения [8], а именно: первоначально растет заряд пика AI, при средних C_{FeCl_3} (0.3—1.8 моль·л⁻¹) пик AII исчезает, но вновь появляется при $C_{\text{FeCl}_3} = 2.0$ моль·л⁻¹. Ход зависимости $j_{\text{ПАII}}\text{—}C_{\text{раствора}}$ аналогичен зависимости $j_{\text{ПАI}}\text{—}C_{\text{раствора}}$ для растворов FeCl_3 и CuCl_2 .

Зависимости тока полной пассивации первого процесса $j_{\text{ппAI}}$ для растворов CuCl_2 и FeCl_3 также противоположны друг другу, а для FeCl_3 — соответствующей предыдущей зависимости $j_{\text{ПАI}}\text{—}C_{\text{раствора}}$.

Ток пассивации во втором процессе AII мало зависит от C_{CuCl_2} (рис. 5, кривая 3), вероятно, из-за предварительного уплотнения слоя CuCl в процессе AI. Для растворов FeCl_3 заметно повышение проводимости слоя CuCl с ростом C_{FeCl_3} , $j_{\text{ПАII}}$ при этом увеличивается (рис. 4, кривая 3).

На зависимости $j_{\text{ппAII}}\text{—}C_{\text{раствора}}$ изменение концентрации растворов сказывается на повышении $j_{\text{ппAII}}$, причем наклоны зависимостей для FeCl_3 и CuCl_2 соответственно равны $1.2 \cdot 10^2$ и $1.3 \cdot 10^2$ А·л·моль⁻¹·м⁻² (рис. 4, 5, кривые 4). В растворах CuCl_2 идет более глубокое "залечивание", концентрация гетерокатионов в слое значительно выше, чем при формировании CuCl в растворе FeCl_3 . Потенциал процесса AII лежит на границе с областью ионизации меди до Cu^{2+} , что создает благоприятные условия для встречной диффузии ионов Cu^{2+} от межфазной границы Cu/CuCl к раствору. Кроме того, удельная электропроводность растворов CuCl_2 выше, чем у FeCl_3 той же

концентрации, причем это различие растет с концентрированием [9]. Отсюда можно понять более резкий рост проводимости слоя CuCl в растворах CuCl_2 по сравнению с FeCl_3 .

РЕЗЮМЕ. Різними фізико-хімічними методами вивчено зміну властивостей поверхневих сольових шарів, що утворюються на міді при її хімічному та електрохімічному травленні. Показано, що в результаті дифузії метало-йонів Fe (III) і Cu (II) по границям зерен полікристалічного пасивного шару CuCl відбувається ущільнення його структури і підвищення електропровідності. Встановлено, що однією з причин ущільнення поверхневої фази є "заліковування" структурних дефектів. Визначено межі зміни коефіцієнта граничної дифузії йонів Fe (III) $(0.133\text{--}2.4) \cdot 10^{-12}$ см²·с⁻¹.

SUMMARY. The grain boundary diffusion of Cu (II) and Fe(III) ions in CuCl solid phase has been registered. The structural compaction and increase of conduction of CuCl surface layer are the results of this diffusion. The diffusion of Fe (III) heterocations in inner CuCl layers decreases during the cross grain boundary diffusion of Cu (I) particles and competitive diffusion of Cu (II) ions. The limits of change of grain boundary diffusion coefficient of Fe (III) ions $(0.133\text{--}2.4) \cdot 10^{-12}$ cm²·s⁻¹ have been determined.

1. Кучеренко В.И., Сигал Л.Н., Флеров В.Н. Электрохимия. -1970. -6, № 11. -С. 1694—1698.
2. Исаев В.В., Шмелев Ю.А., Кучеренко В.И. и др. Изв. вузов. Химия и хим. технол. -1977. -20, № 8. -С. 1247—1249.
3. Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. Журн. прикл. химии. -1991. -64, № 4. -С. 785—789.
4. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. -М.: Металлургия, 1974.
5. Герурикен С.Д., Дехтяр И.Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. -М.: Изд-во физ.-мат. литературы, 1960.
6. Hurlen T., Simon C., Wilhelmsen W. et al. // Electrochim. Acta. -1989. -34, № 4. -Р. 519—524.
7. Хоботова Э.Б., Ларин В.И. Укр. хим. журн. -1996. -62, № 10. -С. 107—112.
8. Хоботова Э.Б., Горобец С.Д., Баумер В.Н. Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1992. -35, № 2. -С. 90—95.
9. Справочник по электрохимии / Под. ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.

Научно-исследовательский институт химии при Харьковском национальном университете им. В.Н. Каразина
Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, Киев

Поступила 29.10.2003

М.В. Уминский, Ф.В. Макордей, И.П. Колесникова, Р.И. Макордей, А.В. Колесников

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИДОВ КОБАЛЬТА И МАРГАНЦА

Синтезирован и исследован сложный оксид шпинельного типа MnCo_2O_4 при различном соотношении металлов. Синтез проведен соосаждением гидроксидов Co и Mn из растворов нитратов двухвалентных металлов 10 %-м раствором аммиака с последующей термообработкой при 300—600 °С на воздухе в течение 6 ч. Проведен рентгенофазовый анализ, измерена удельная электропроводность и энергия активации электропроводности. По модельной реакции гетерогенного разложения пероксида водорода в щелочной среде определена каталитическая активность. Исследованы газодиффузионные электроды как воздушные в реакции электровосстановления кислорода. Определены оптимальные условия синтеза и соотношения металлов.

Известно применение кобальт-марганцевой шпинели в качестве катализатора реакции электровосстановления кислорода [1]. Однако при высокой температуре синтеза (800 °С) происходит значительное уменьшение удельной поверхности и изменение фазового состава всей системы. Поэтому представляет интерес подобрать условия шпинелеобразования при низких температурах.

В настоящем сообщении приводятся результаты влияния термической обработки системы CoO—MnO в интервале температур 300—600 °С на ее физико-химические и электрохимические свойства. Систему оксидов кобальта и марганца готовили из соответствующих гидроксидов [24]. В качестве исходных реактивов использовали азотнокислые соли соответствующих металлов, из которых готовили растворы определенной концентрации. Соосаждение гидроксидов проводили раствором гидроксида аммония с массовой долей 10 % при комнатной температуре и тщательном перемешивании при pH 8. Гидроксиды промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при температуре 80 °С в течение 8—10 ч до постоянной массы. Состав системы оксидов был задан следующий: 20, 40, 60, 80, 100 % ат. кобальта по отношению к марганцу. Полученные гидроксиды размельчали и подвергали обработке при температурах 300, 400, 500 и 600 °С в течение 6 ч на воздухе. Оптимальный режим термообработки определяли по данным рентгенографического анализа. Для исследования электропроводности оксидных систем из полученных порошков прессовали образцы в виде цилиндрических столбиков (давление прессования $7 \cdot 10^5$ кПа). С целью уменьшения контактного сопротивления торцы образцов серебрили нанесением пасты из Ag_2CO_3 ,

канифоли и этанола с последующей термообработкой при 300 °С. Измерение сопротивления проводили с помощью моста УПИП-60М. Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ. Рентгенографические исследования проводили на установке УРС-50ИМ, излучение FeK . Данные рентгенофазового исследования оксидов кобальта и марганца, полученных из совместно осажденных гидроксидов металлов, свидетельствуют, что в зависимости от заданного состава и температуры отжига образуются различные многофазные системы. В оксидной системе, содержащей 100 % Co, при температуре 300—400 °С образуется шпинель Co_3O_4 , которая при дальнейшем увеличении температуры прокаливания разлагается на простые оксиды CoO и Co_2O_3 . На рис. 1 приведены штрихдиаграммы образцов шпинели MnCo_2O_4 , заданный состав которых характеризуется избытком трехзарядных катионов кобальта относительно стехиометрического состава кобальтита марганца. На приведенных штрихдиаграммах четко наблюдается совпадение значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей полученных образцов с табличными значениями этой фазы [5]. В системе оксидов, содержащей 70 % ат. Co и 30 % ат. Mn, образуется нормальная шпинель MnCo_2O_4 , а при содержании 66.6 % ат. Mn и 33.4 % ат. Co — обратная шпинель CoMn_2O_4 . Для температуры отжига 300 °С характерным является образование фаз Co_3O_4 , Mn_2O_3 . Стабилизация фазового состава при всех температурах достигается прокаливанием оксидных систем в течение 5—6 ч. Температура 400 °С является наиболее оптимальной для процесса шпинелеобразования в заданном интервале соотношений кобальта и марганца.

Дальнейшее повышение температуры отжи-

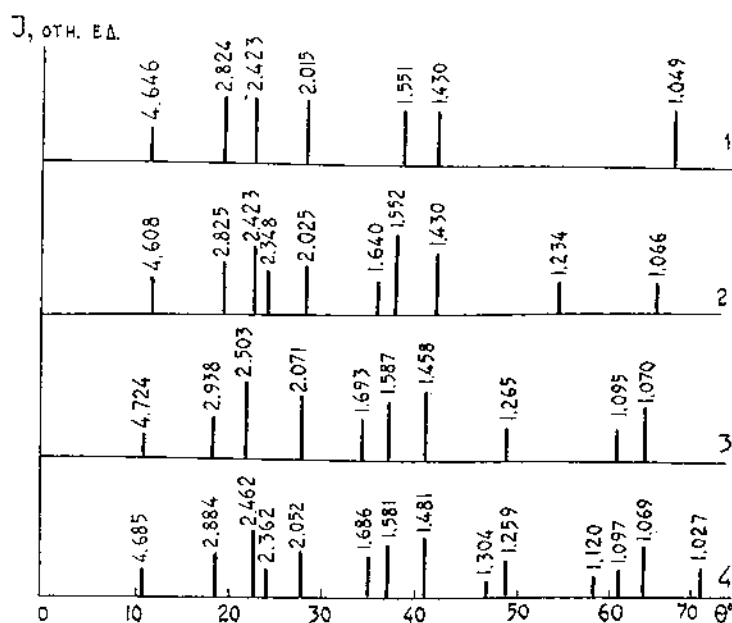


Рис. 1. Штрихдиаграммы образцов MnCo_2O_4 с соотношением $\text{Mn} : \text{Co} = 30:70$, прокаленных при различных температурах: 1 — 300; 2 — 400; 3 — 500; 4 — 600 °C.

га до 500 °C и выше приводит к снижению содержания шпинели. Очевидно, с увеличением температуры отжига происходит распад шпинели на простые оксиды двух- и трехзарядных катионов.

На рис. 2 представлены зависимости удельной электропроводности системы оксидов

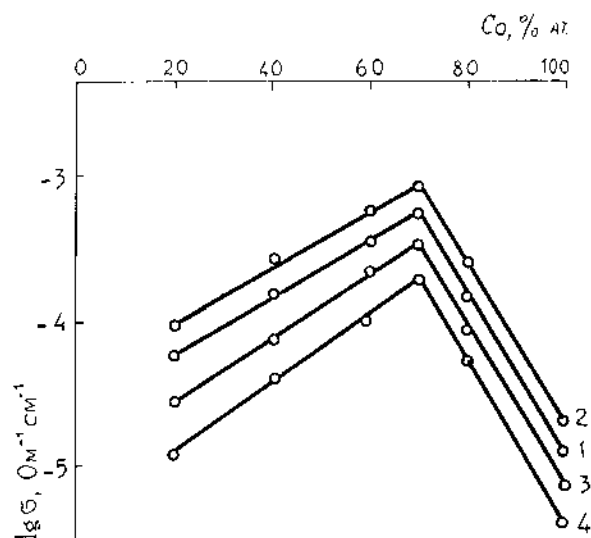


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности системы оксидов CoO-MnO от содержания Co в системе при различных температурах прокаливании: 1 — 300; 2 — 400; 3 — 500; 4 — 600 °C.

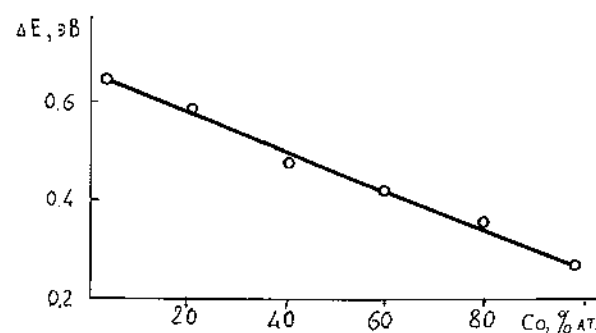
Рис. 3. Зависимость энергии активации электропроводности системы оксидов CoO-MnO , термообработанной при температуре 400 °C, от содержания Co .

CoO-MnO от содержания кобальта в системе при различных температурах прокаливания. Значения электропроводности для различных образцов приведены при температуре 100 °C.

Как следует из рис. 2, величина электропроводности растет с увеличением содержания кобальта, достигая максимального значения при расчетном содержании кобальта 66.6 % ат., что соответствует образованию шпинели MnCo_2O_4 . Наибольшей электропроводностью обладают образцы, термообработанные при температуре 400 °C. С увеличением температуры прокаливания электропроводность MnCo_2O_4 уменьшается, поскольку происходит распад шпинели на простые оксиды, электропроводность которых значительно ниже.

На рис. 3 представлена зависимость энергии активации электропроводности системы оксидов CoO-MnO , термообработанной при температуре 400 °C, от содержания общего количества Co в оксидной системе. Как следует из приведенного рисунка, энергия активации электропроводности с увеличением содержания кобальта уменьшается.

Каталитическую активность образцов системы оксидов CoO-MnO определяли по модельной реакции разложения пероксида водорода. Объем выделившегося кислорода определяли газовольюметрическим методом с контролем потенциала катализатора, навязываемого взвесью оксидов в электролите неподвижному платиновому электроду при интенсив-



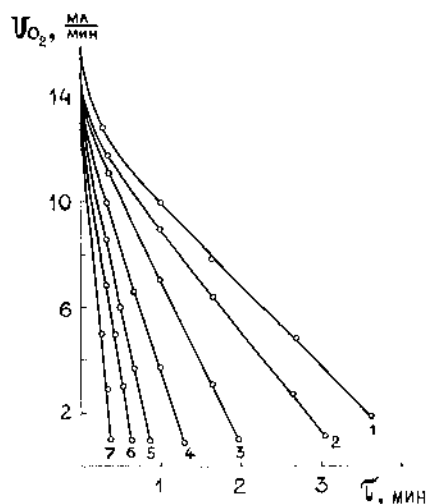


Рис. 4. Кинетические кривые разложения пероксида водорода оксидной системой CoO—MnO , отожженной при температуре 400°C , содержащей различные количества кобальта: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 40; 5 — 50; 6 — 60; 7 — 70 % ат. Co .

ном перемешивании. Навеска катализатора во всех опытах была постоянна и составляла 50 мг. Это количество катализатора помещали в раствор 1 н. гидроксида калия объемом 5 мл. Концентрация пероксида водорода в растворе составляла 0.2 М. Все опыты проводили при температуре 30°C . На рис. 4 представлены кинетические кривые разложения пероксида водорода на оксидной системе CoO—MnO , отожженной при температуре 400°C , содержащей различные количества кобальта. Из приведенного рисунка следует, что выделение газа начинается сразу после введения в реакционный сосуд пероксида водорода. С увеличением содержания кобальта в системе оксидов CoO—MnO скорость разложения пероксида водорода увеличивается (рис. 4, кривые 1–7) и является максимальной для соединения MnCo_2O_4 , содержащего 33.4 % ат. Mn и 66.6 % ат. Co .

Электрохимическую активность шпинели исследовали в реакции электровосстановления кислорода на двуслойных гидрофобизированных электродах диаметром 50 мм в полуэлементах. Удельная поверхность шпинели MnCo_2O_4 , отожженной при температуре 400°C , составляет $46\text{ м}^2/\text{г}$. Для приготовления электродной массы шпинель MnCo_2O_4 смешивали с 20 % вес. разбавленной суспензии фторопласта Ф-4Д. Затем электродную массу сушили на воздухе при температуре 80°C , дробили и просеивали

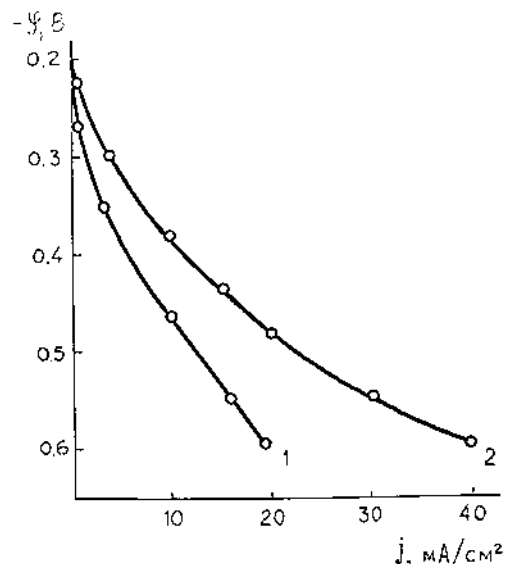


Рис. 5. Поляризационные характеристики воздушных гидрофобных электродов на основе MnCo_2O_4 : 1 — 25°C ; 2 — 50°C .

через сито 400 мкм. Для гидрозатворного слоя использовали порошок фторопласта Ф-4. Электроды готовили одновременным прессованием активной массы, никелевой сетки и затворного слоя. Напрессованные гидрофобизированные электроды термообработывали на воздухе при температуре 350°C в течение 15 мин [2]. Испытания воздушных электродов проводили в специальной ячейке в 30 %-м растворе КОН. В качестве вспомогательного электрода использовали никелевый электрод. Потенциал электрода измеряли относительно окисно-серебряного электрода сравнения. Испытания воздушных электродов проводили при температурах 25 и 50°C . На рис. 5 представлены поляризационные характеристики гидрофобных воздушных электродов на основе шпинели MnCo_2O_4 при различных температурах. Как следует из рисунка, электрохимическая активность электродов в реакции электровосстановления кислорода с увеличением температуры испытаний возрастает, что свидетельствует об ускорении реакции электровосстановления кислорода.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано та досліджено складний оксид шпінельного типу MnCo_2O_4 . Синтез проведено соосадженням гідроксидів Co та Mn 10 %-м розчином аміаку з наступною термообробкою при $300\text{—}600^\circ\text{C}$ на повітрі протягом 6 год. Проведено рентгенофазовий аналіз, виміряно питому електропровідність та

енергію активації електропровідності. По модельній реакції гетерогенного розкладу H_2O_2 у лужному електроліті визначено каталітичну активність. Виготовлено та досліджено газодифузійні електроди у реакції електровідновлення кисню. Визначено оптимальні умови синтезу та співвідношення металів.

SUMMARY. Complex oxide spinels type MnCo_2O_4 was synthesized and studied. The synthesis was made by co-precipitation of metal hydroxides with different relation Co and Mn 10 % ammonia spirit, precipitate was dried and heated at 300—600 °C 6 hours in air. X-Ray analysis of this compounds, measuring of specific conductivity and conductivity energy of activation were made. Catalytic activity was determined in reaction of heterogeneous decomposition of H_2O_2 in 1 N KOH. These compounds have been investigated as cathode

materials for chemical current sources. Gas-diffusive electrodes were made and researched in reaction of oxygen electroreduction. Optimal synthesis conditions and metal relation in oxides were determined.

1. *Ruch J., Koenig I.F., Brenet J.* // Abstr. 23 rd Meeting of the Int. Soc. Electrochem., Stocholm, 1972.
2. *A.с. 458324 СССР* // Открытия. Изобретения. -1975. -№ 4.
3. *Уминский М.В., Макордей Ф.В., Ткаченко Н.М., Макордей Р.И.* // Укр. хим. журн. -1996. -**62**, № 10. -С. 83—85.
4. *Уминский М.В., Макордей Ф.В., Иванова Т.А., Ленков С.В.* // Там же. -1997. -**63**, № 6. -С. 118—122.
5. *Миркин Л. И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. -Изд-во физ.-матем. лит., 1961.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 17.04.2003

УДК 543.3:535.379

О.В. Зуй, В.В. Гончарук

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ СЕГОДНЯ И ЗАВТРА

Приведен краткий исторический очерк возникновения и развития хемилюминесцентного анализа, дана оценка уровня современного развития этой перспективной области аналитической химии следов элементов и задачи, тенденции исследований на ближайшее будущее.

Хемилюминесценция — свечение, возникающее в процессе химической реакции, является основой, на которой развивается высокочувствительный хемилюминесцентный анализ. По чувствительности он сопоставим с нейтронно-активационным, атомно-абсорбционным, атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой, масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой, а в ряде случаев превосходит их, достигая пико-, фемто- и атто-молей ($1 \cdot 10^{-12}$, $1 \cdot 10^{-15}$, $1 \cdot 10^{-18}$ М). В связи с этим хемилюминесцентный метод уже более 40 лет широко применяется в аналитической химии, в контроле ряда производственных, биологических и других процессов. Хемилюминесцентный анализ быстро развивается, являясь простым, дешевым и высокочувствительным средством определения целого ряда разнообразных соединений [1, 2]. Благодаря новым инструментам и новейшей технике, возникшим в последние годы, хемилюминесценция в настоящее время применяется для решения каждодневных задач качественного обнаружения и количественного определения различных веществ.

Краткий исторический очерк и современный уровень развития. Хотя явление "холодного свечения" было впервые описано еще Р. Бойлем в 1667—1668 гг. (свечение фосфора [3]), лишь в конце XIX — начале XX века был обнаружен ряд органических соединений, при окислении которых излучается значительно более яркий свет — люминол, лофин, люцигенин, силоксен, эфиры щавелевой кислоты и др.

В 30—40-е годы прошлого века в России и одновременно в других странах были проведены работы по изучению теоретических основ хемилюминесцентных (ХЛ) процессов. Сравнительное изучение ряда соединений, излучающих

свет в процессе химических реакций, позволило определить наиболее активные из них, названные хемилюминесцентными индикаторами. Известно [4, 5], что при окислении циклических гидразидов, полученных как из жирных, так и ароматических дикарбоновых кислот, наблюдается хемилюминесценция. Однако окисление гидразидов с шестичленным кольцом сопровождается более интенсивной хемилюминесценцией [6—8]. Одним из лучших ХЛ индикаторов этого класса соединений, который и в настоящее время наиболее широко используется в анализе, является люминол (гидразид 3-аминофталевой кислоты), хотя позже было установлено, что высокой ХЛ активностью обладают и некоторые его производные. Так, разработаны методики определения микроколичеств Pb, Cu, V (IV), Co с использованием 4-диэтиламинофталгидразида [9—14].

Механизм окисления люминола сложен. Этому вопросу посвящены многочисленные исследования ученых разных стран в течение десятилетий, еще со времени его открытия [1, 2, 6—8, 15—17]. Ранние работы по изучению хемилюминесцентных свойств люминола, люцигенина, лофина, силоксена обобщены и критически охарактеризованы в монографии [1].

Хемилюминесценцию в аналитической химии начали применять в 30—50-х годах прошлого века в Германии (методы качественного обнаружения неорганических и органических соединений по свечению [15, 18]), затем в Венгрии (титриметрические методы, основанные на хемилюминесценции [19]). С 1952 года начались систематические исследования ХЛ реакций гидразидов замещенных фталевой кислоты во Львове под руководством профессора А.А. Пономаренко [20]. Предложена индикаторная смесь для

© О.В. Зуй, В.В. Гончарук, 2005

титрования кислот щелочью. Позже львовской школой разработаны методики определения микроколичеств фенола, пирокатехина, резорцина и других органических веществ, основанные на ослаблении хемилюминесценции люминола с пероксидом водорода в присутствии аммиака меди. Исследованы ХЛ реакции люминола для количественного определения Sb (V), Co (III), Ni (II), Cu (II), Hg (II), Fe (III) как катализаторов реакции люминола с пероксидом водорода [21]. В качестве окислителей часто использовались органические пероксиды [22—24]. Развитие хемилюминесцентного метода анализа во Львовском университете и Львовской коммерческой академии продолжается и в настоящее время. Изучаются хемилюминесцентные реакции люминола (H_2L) с пероксикислотами, хемилюминесценция производных акридиния и механизм этих реакций [25—32]. Разработаны высокочувствительные методики определения Fe (III), Mn (II), H_2O_2 , показана возможность определения нанограммовых количеств гидразина.

С 1958 года в Киеве под руководством академика УССР А.К. Бабко, а затем академика АНУ А.Т. Пилипенко разрабатывались методы количественного определения следов элементов и их соединений в водных и неводных растворах [21]. В 1966 году опубликована первая монография по хемилюминесцентному анализу [1], что стимулировало широкое развитие ХЛ анализа и за рубежом. Школой академика А.К. Бабко проведены работы по изучению роли комплексообразования в ряде хемилюминесцентных реакций [33—38]. Изучено комплексообразование в системах H_2L —Cu— H_2O_2 [33—35], H_2L —Mn—оксихинолин— H_2O_2 [36]. Исследовано действие катализаторов в реакциях люминола и его аналогов с пероксидом водорода — солей железа, кобальта, никеля, осмия, рутения, палладия; с персульфатом — солей серебра, никеля; с периодатом — солей никеля, рутения, родия, иридия; с феррицианидом — солей серебра, кобальта, никеля, кадмия [21, 39—41]. Определены квантовые выходы хемилюминесценции при окислении H_2L рядом окислителей [42—45]. Так, найден квантовый выход хемилюминесценции при окислении H_2L феррицианидом, гипохлоритом и смесями H_2O_2 с феррицианидом, с солью кобальта и карбонатом натрия, с солью железа и ацетилацетоном и с ацетоуксусным эфиром. Для реакций с участием пероксида водорода квантовый выход соответст-

вует $(6—7) \cdot 10^{-3}$, а в остальных случаях — $10^{-4}—10^{-5}$ фотон/мол [42]. Эти данные сопоставлены с результатами других исследователей [46, 47]. Изучен также квантовый выход хемилюминесценции в реакциях окисления люминола персульфатом и периодатом в присутствии катализаторов — солей никеля (II) и родия (III) соответственно [43]. При окислении H_2L персульфатом в оптимальных условиях выход света составил $(5.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$, а в реакции H_2L с периодатом, также в оптимальных условиях, — $(1.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$ фотон/мол. Изучалась хемилюминесценция в реакциях замещенных фталевых гидразидов — аминфталевых и оксифталевых ($R = 3NH_2$, $4NH_2$, $3OH$, $4OH$) при использовании различных окислителей — феррицианида, галогенов, пероксида водорода [38, 44]. В реакциях с H_2O_2 применяли в качестве катализаторов гемин, комплексы марганца с *o*-фенантролином, смешанные комплексы марганца с *o*-фенантролином и цитратом. Показано, что способность фталевых гидразидов к хемилюминесценции определяется как природой и положением заместителя в бензольном кольце, так и природой окислителя, условиями окисления. Изучены константы ионизации отдельных хемилюминесцентных индикаторов [48, 49]. Разработаны высокочувствительные методики определения многих компонентов с использованием каталитических хемилюминесцентных реакций, реакций прямого окисления-восстановления с применением в качестве окислителей феррицианида, галогенов, гетерополиоксидов, висмутата и др. Исследованы хемилюминесцентные реакции с применением процессов активирования [50—53], двойного активирования [54, 55]. Изучено ингибирование ХЛ реакций люминола неорганическими и органическими соединениями (соединения серы, амины, нафтолы, аминокислоты и некоторые другие) [21, 56—59]. Исследование механизма ингибирования ХЛ реакций показало, что уменьшение скорости взаимодействий, сопровождающихся хемилюминесценцией, связано с изменением химического (комплексного, валентного) состояния неорганических компонентов вследствие их реакций с ингибиторами. Изучение ингибиторов некаталитической реакции H_2L с персульфатом позволило авторам [58] предположить, что тушение хемилюминесценции этанолом объясняется взаимодействием последнего с ион-радикалами $SO_4^{\cdot-}$, которые образуются при разложении персульфата и расходуются в конкурирующих реакциях с H_2L и с

ингибитором, а в случае ингибитора 2-аминофенола последний реагирует с ион-радикалами $O_2^{\cdot-}$, образующимися в ходе реакционного процесса. С 1980-х годов начаты исследования по изучению ХЛ реакций в гетерогенных системах (газ—жидкость, жидкость—твердое тело) и по использованию их в анализе [60—63]. Развитие хемилюминесцентного анализа в Украине до 1980 года описано в книге [21]. Проведенные работы позволили в определенной степени пролить свет на механизм ряда хемилюминесцентных реакций.

В 60—70-е годы исследованию механизма хемилюминесцентных реакций посвящен ряд работ, выполненных и в других научных центрах [64—70]. Из-за сложности вопроса изучение деталей механизма хемилюминесценции во многих реакциях продолжается и в настоящее время [71—74]. Выявлена роль радикальных процессов и, особенно, роль супероксидных и карбонатных ион-радикалов в хемилюминесценции люминола.

Все приведенные в настоящей статье ХЛ методики определения ультрамикрокомпонентов, в том числе и методики [75, 76], могут быть использованы в анализе питьевых, природных вод. В публикациях [77, 78] подытожены работы о ХЛ методах, широко используемых в мониторинге вод.

Изучение газофазных хемилюминесцентных реакций началось в 70-е годы [79—81] и активно развивается в настоящее время [2]. Разработанные методики важны для анализа воздуха, контроля отдельных производств.

В журнале "Analytical Chemistry" систематически публикуются обзоры по хемилюминесцентным методам анализа.

В настоящее время наряду с применением классических хемилюминесцентных реакций предложены новые стратегии, использующие не только действие окислителей, восстановителей, катализаторов, активаторов или ингибиторов, но также применение сопряженных реакций [2], методов разрешения во времени [82], а также межфазный анализ (детектирование на границе раздела фаз газ—жидкость и жидкость—твердая поверхность [60, 61, 83—98]). Разработаны методы, сочетающие реакционную динамическую газовую экстракцию с хемилюминесцентным детектированием раствором люминола на границе фаз газ—жидкость. Высокие значения коэффициентов диффузии в газах по сравнению со значениями таковых в жидких средах обус-

ловливают быстрое возникновение "отклика" (в виде хемилюминесцентного сигнала) в ходе реакционного процесса. Этот вариант хемилюминесцентного анализа использован для определения микроколичеств анионов в водах: Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , ClO^- , BrO_3^- , ClO_3^- , IO_3^- [60, 61, 83—92]. Определяемый анион превращают в хемилюминесцентно активный продукт (I_2 , Br_2 , Cl_2 , NO_2), который далее извлекают из водного раствора инертным газом и детектируют раствором люминола по излучению света. Методы высокочувствительны (ПрО ~ 1 мкг/л) и экспрессны, время анализа — 3–5 мин. Для определения PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , GeO_3^{2-} , SiO_3^{2-} разработаны высокочувствительные хемилюминесцентные методы с предварительным сорбционным концентрированием гетерополиоксидов или их ионных ассоциатов с катионными ПАВ на бумажных фильтрах [93—98]. Предел обнаружения (ПрО) составляет ~ 1 мкг/л. Характерной чертой обоих вариантов хемилюминесцентного метода является возможность сочетать реакции, протекающие при различных значениях pH. Так, образование хемилюминесцентно активных газообразных продуктов, как и получение гетерополиоксидов в водных растворах, происходит лишь в кислых средах, в то время как детектирование раствором люминола, как известно, возможно лишь при pH 10—13. Методы не сложны в выполнении, не требуют использования токсичных органических растворителей и дорогой аппаратуры. Это новое направление в хемилюминесцентном анализе, позволяющее сочетать концентрирование микрокомпонентов с хемилюминесцентным детектированием, перспективно для определения и других компонентов.

Число хемилюминесцентных реакций, применяемых в аналитических целях, с каждым годом возрастает, удваиваясь за 15 лет, и их использование расширяется. Например, применение пероксиоксалатной хемилюминесценции в сочетании с различными флуорофорами значительно расширяет область применения этого сравнительно нового метода детектирования. В фармацевтике хемилюминесцентный анализ стал мощным инструментом благодаря открытию новых хемилюминесцентных систем, основанных на прямом окислении молекул различными окислителями не только в щелочной, но и в кислой среде [99].

После открытия важной роли аденозинтрифосфата (АТФ) в биолюминесцентных реакциях (свечение светлячков) были разработаны

простые и очень чувствительные методы определения АТФ, которые применяются в медицине, биологии, сельском хозяйстве, промышленности и в анализе окружающей среды [100]. Применение хемилюминесценции в последнее время расширяется в биомедицинской области в связи с бурным развитием генной технологии на молекулярном уровне. Хемилюминесцентные метки с успехом заменили радиоизотопы в иммуноанализе, обладая преимуществами как с точки зрения чувствительности, так и безопасности в обращении. Производные изолюминола и эфиров акридиния являются основой промышленно производимых наборов для клинической диагностики [101].

Хемилюминесцентное свечение используют для детектирования в проточно-инжекционном анализе [102—104], в газовой и жидкостной хроматографии [105]. Хемилюминесцентное детектирование компонентов в потоке после их хроматографического разделения применяется для анализа различных биологических и фармацевтических препаратов. Для детектирования используются пероксиоксалаты, люцифераза светлячков, люцигенин и люминол. Для постколоночного детектирования в высокоэффективной жидкостной хроматографии чаще всего используются пероксиоксалаты.

Проведены исследования по применению хемилюминесцентного детектирования в капиллярном электрофорезе. При этом достигнута высокая чувствительность ($\sim 10^{-17}$ М) и селективность, что позволяет идентифицировать и количественно определять различные компоненты в сложных смесях [106—108]. Надежность и удобство капиллярно-электрофоретического разделения в сочетании с высочайшей чувствительностью хемилюминесцентных реакций делает комбинацию этих методов многообещающей для применения во многих областях, включая анализ окружающей среды, биомедицину, геологию и др. Для совершенствования метода необходимо создание электрофоретических схем на чипах с миниатюризированной капиллярной геометрией на планарной подложке. Такие суперминиатюризированные системы обеспечат лучшее сочетание разделения с детектированием.

Благодаря развитию микроэлектроники и оптоэлектроники, устройств с сопряжением заряда, волоконной оптики и робототехники разработаны хемилюминесцентные приборы нового поколения с улучшенными техническими характеристиками. Нынешнее поколение люмино-

метров представляет собой цифровые инструменты, управляемые компьютерами или микропроцессорами, что приводит к повышению чувствительности и точности. В настоящее время разработаны камеры хемилюминесцентных приборов, включающие устройства с сопряжением заряда (CCD-cameras). Они позволяют получать изображения светящейся поверхности [2].

В последние десятилетия проводятся работы по созданию хемилюминесцентных сенсоров. Хемилюминесцентный сенсор — это аналитическое устройство, включающее активный материал и передатчик с целью детектирования в постоянном режиме концентрации химических веществ в пробах разного типа с использованием хемилюминесцентного излучения. Важным преимуществом хемилюминесцентных сенсоров по сравнению с люминесцентными и другими сенсорами является отсутствие источника внешнего возбуждающего света, что уменьшает фоновое свечение. Первый хемилюминесцентный сенсор был сконструирован в 1978 году [109] для определения содержания пероксида водорода. Позже были созданы сенсоры для мониторинга газовой фазы на содержание O_2 , O_3 , оксидов азота, аммиака, следов органических растворителей, а также для мониторинга вод на содержание хлора, меди, аммиака, кобальта, цианида, сульфита, оксалата [2], фосфата [110]. Создание хемилюминесцентных сенсоров затруднено недостаточной устойчивостью используемых растворов реагентов.

Дальнейшее совершенствование хемилюминесцентных сенсоров должно быть направлено на увеличение времени жизни хемилюминесцентных реагентов и на повышение селективности тщательным выбором применяемых хемилюминесцентных систем.

Задачи и перспективы. Известно, что стимулы развития аналитической химии связаны с условиями развития общества (требования производства, здравоохранения, экологии, геологии, биологии, медицины). В аналитической химии существует все возрастающая потребность в быстрых, чувствительных, дешевых и селективных методах детектирования. Хемилюминесцентный анализ отвечает многим из этих требований, в связи с этим он интенсивно развивается.

В настоящее время представляется возможным предсказывать хемилюминесцентные свойства органических соединений на основании математически выведенных функциональных зависимостей хемилюминесцентных свойств от

структуры соединений [111]. В связи с этим к перспективному направлению дальнейшего развития хемилюминесцентного анализа необходимо отнести исследование новых хемилюминесцентных систем, пригодных для создания высокочувствительных методов анализа конкретных объектов. Не менее важно дальнейшее развитие области применения классических хемилюминесцентных систем, таких, как люминольная, расширение применения известных хемилюминесцентных реакций.

Весьма важными будут новые сведения о механизме протекающих хемилюминесцентных реакций, о составе образующихся соединений.

Для повышения селективности хемилюминесцентного анализа, для обеспечения его многокомпонентности и экспрессности перспективно сочетание его с хроматографическими методами разделения — ионной, высокоэффективной жидкостной хроматографией, капиллярным электрофорезом, а также использование хемилюминесцентного детектирования в проточно-инжекционном анализе.

Значительный научный и практический интерес будут представлять дальнейшие исследования хемилюминесцентных реакций в гетерогенных системах. Новые сведения в области реакционной газовой экстракции с хемилюминесцентным детектированием, твердофазной хемилюминесценции будут способствовать более глубокому пониманию механизма реакций, протекающих на границе раздела фаз, и расширению области применения хемилюминесцентного анализа. Актуальным является также изучение новых гибридных методов, сочетающих предварительное концентрирование и разделение компонентов с хемилюминесцентным детектированием.

Детектирование при дискретном вводе проб выполняется при использовании простейших дешевых приборов. Сочетание хемилюминесцентного детектирования с предварительным разделением компонентов требует использования соответствующего оборудования с хемилюминесцентным детектированием в потоке. В связи с этим важными задачами являются также:

- интенсификация приборостроения, конструирование миниатюрных люминометров, в том числе пригодных для использования на месте отбора проб;

- автоматизация химического контроля, основанная на использовании хемилюминесцентного детектирования;

- создание надежных в эксплуатации хемилюминесцентных сенсоров.

Развитие названных исследований будет основой для более широкого внедрения хемилюминесцентных методов анализа: при определении следовых количеств супертоксикантов в объектах окружающей среды, анализе веществ особой чистоты, контроле производства и др. Нет сомнения в том, что хемилюминесцентный анализ, являясь весьма перспективным в решении многих задач аналитической химии, будет и впредь интенсивно развиваться.

РЕЗЮМЕ. Наведено короткий історичний нарис виникнення та розвитку хемілюмінесцентного аналізу, подано оцінку рівня сучасного розвитку цієї перспективної галузі аналітичної хімії мікрокількостей елементів та завдання, тенденції досліджень на найближче майбутнє.

SUMMARY. The paper gives short historical essay of emergence and evolution of chemiluminescence analysis, evaluation has been done of the level of contemporary development of this promising branch of analytical chemistry of element traces as well as trends, tendencies of research for the nearest future.

1. Бабко А.К., Дубовенко Л.И., Луковская Н.М. Хемилюминесцентный анализ. -Киев: Техніка, 1966.
2. *Chemiluminescence in Analytical Chemistry* / Ed. A.M. Garcia-Campana, W.R.G. Baeyens. -New York; Basel: Marcel Dekker, 2001.
3. Свешников Б.Я. // Изв. АН СССР. -1945. -№ 9. -С. 314—317.
4. Вассерман Е.С., Миклухин Г.П. // Журн. общей химии. -1939. -9, № 7. -С. 606—619.
5. Вассерман Е.С., Миклухин Г.П. // Там же. -1940. -10, № 3. -С. 202—206.
6. Drew H.D.K. // Trans. Faraday Soc. -1939. -35. -Р. 207—211.
7. Drew H.D.K., Hatt H.H. // J. Chem. Soc. -1937. -33, № 1. -Р. 16—26.
8. Drew H.D.K., Pearman F.H. // Ibid. -1937. -33, № 1. -Р. 26—33.
9. Пилипенко Л.А., Дубовенко Л.И. // Журн. аналит. химии. -1977. -32, № 3. -С. 478—481.
10. Пилипенко Л.А., Запорожец О.А. // Там же. -1989. -44, № 1. -С. 73—79.
11. Дубовенко Л.И., Запорожец О.А., Степанюк С.Ф. // Там же. -1985. -40, № 6. -С. 1016—1018.
12. Запорожец О.А., Дубовенко Л.И. // Вісн. Київ. ун-ту. Сер. хім. -1988. -№ 29. -С. 19—23.
13. Сухан В.В., Запорожец О.А. // Журн. аналит. химии. -1991. -46, № 12. -С. 2342—2348.
14. Linnik R.P., Zaporozhets O.A. // Anal. Bioanal. Chem. -2003. -375, № 8. -Р. 1083—1088.
15. Albrecht H.O. // Z. Phys. Chem. -1928. -136, № 5. -S. 321—330.

16. Свешников Б.Я. // Журн. физ. химии. -1938. -**8**. -С. 441—450.
17. Свешников Б.Я. // Там же. -1938. -**11**, № 5. -С. 720—732.
18. Specht W. // Angew. Chem. -1937. -**50**, № 8. -S. 155—157.
19. Erdey L., Buzas I. // Acta chim. Acad. Scient. Hung. -1955. -**6**, № 1—4. -P. 93—115.
20. Пономаренко А.А., Маркарян Н.А., Комлев А.И. // Докл. АН СССР. -1952. -**86**, № 1. -С. 115, 116.
21. Развитие аналитической химии на Украине / Под ред. А.Т. Пилипенко. -Киев: Наук. думка, 1982.
22. Зинчук В.К., Комлев О.И. // Вісн. Львівськ. ун-ту. Сер. хім. -1968. -№ 10. -С. 118—121.
23. Скоробогатий Я.П. // Там же. -1976. -№ 8. -С. 43—45.
24. Скоробогатий Я.П., Зинчук В.К. // Журн. аналит. химии. -1975. -**30**, № 4. -С. 819—821.
25. Зинчук В.К., Стадничук Е.Н. // Там же. -2001. -**56**, № 10. -С. 1050—1051.
26. Заверуха О.М., Скоробогатий Я.П., Зинчук В.К. // Докл. АН Украины. Сер. А. -1991. -№ 12. -С. 94—97.
27. Зинчук В.К. // Журн. аналит. химии. -2001. -**56**, № 12. -С. 1274—1277.
28. Гута О.М., Пацай І.О. // Укр. хім. журн. -2000. -**66**, № 3. -С. 39—42.
29. Гута О.М., Мідяний С.В., Василечко В.О. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. -1994. -№ 33. -С. 73—76.
30. Гута О.М., Мідяний С.В., Пацай І.О. // Там же. -1996. -№ 36. -С. 76—79.
31. Скоробогатий Я.П., Зарічний І.М., Зинчук В.К. // Укр. хім. журн. -1996. -**62**, № 5. -С. 26—29.
32. Зарічний І.М., Скоробогатий Я.П. // Там же. -2002. -**68**, № 6. -С. 96—100.
33. Бабко А.К., Луковская Н.М. // Там же. -1962. -**28**, № 7. -С. 862—865.
34. Бабко А.К., Луковская Н.М. // Там же. -1962. -**28**, № 8. -С. 968—972.
35. Бабко А.К., Луковская Н.М. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1962. -№ 5. -С. 619—621.
36. Калиниченко И.Е., Матвеева Е.Я., Пилипенко А.Т. // Кинетика и катализ. -1985. -**26**, № 2. -С. 304—307.
37. Калиниченко И.Е. // Журн. общей химии. -1995. -**65**, № 11. -С. 1805—1811.
38. Калиниченко И.Е., Баровский В.А., Пилипенко А.Т. // Там же. -1983. -**53**, № 8. -С. 1783—1788.
39. Луковская Н.М., Богословская Т.А. // Журн. аналит. химии. -1981. -**36**, № 5. -С. 961—967.
40. Луковская Н.М., Терлецкая А.В., Богословская Т.А. // Там же. -1974. -**9**, № 11. -С. 2268—2270.
41. Луковская Н.М., Терлецкая А.В., Куцевская Н.Ф. // Там же. -1978. -**33**, № 4. -С. 750—753.
42. Калиниченко И.Е. // Укр. хім. журн. -1967. -**33**, № 7. -С. 749—753.
43. Калиниченко И.Е., Куцевская Н.Ф., Пилипенко А.Т. // Там же. -1985. -**51**, № 4. -С. 402—404.
44. Калиниченко И.Е., Пилипенко А.Т., Баровский В.А. // Там же. -1977. -**43**, № 10. -С. 1102—1106.
45. Калиниченко И.Е., Пилипенко А.Т., Ангелова Г.В. // Там же. -1974. -**40**, № 8. -С. 859—862.
46. Bremer T. // Bull. Soc. Chim. Belges. -1953. -**62**. -P. 569—573.
47. Lee J., Seliger H.H. // Symposium on Chemiluminescence. -Durham, NC. -1965. -P. 129—138.
48. Бабко А.К., Дубовенко Л.И. // Укр. хім. журн. -1963. -**29**, № 5. -С. 479—483.
49. Калиниченко И.Е., Пилипенко А.Т., Баровский В.А. // Журн. общей химии. -1978. -**48**, № 2. -С. 334—338.
50. Дубовенко Л.И., Пилипенко Л.А. // Журн. аналит. химии. -1973. -**28**, № 3. -С. 468—472.
51. Пилипенко А.Т., Калиниченко И.Е., Матвеева Е.Я. // Там же. -1978. -**33**, № 8. -С. 1612—1616.
52. Матвеева Е.Я., Калиниченко И.Е., Пилипенко А.Т. // Там же. -1983. -**38**, № 4. -С. 710—714.
53. Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В., Богословская Т.А., Луковская Н.М. // Там же. -1983. -**38**, № 5. -С. 807—810.
54. Пилипенко А.Т., Калиниченко И.Е., Матвеева Е.Я. // Там же. -1977. -**32**, № 10. -С. 2014—2017.
55. Калиниченко И.Е. // Укр. хім. журн. -1968. -**34**, № 3. -С. 307, 308.
56. Пилипенко А.Т., Луковская Н.М. // Журн. аналит. химии. -1970. -**25**, № 11. -С. 2077—2084.
57. Луковская Н.М., Богословская Т.А. // Там же. -1974. -**29**, № 4. -С. 674—681.
58. Калиниченко И.Е., Шевченко И.Н. // Укр. хім. журн. -1996. -**62**, № 3. -С. 40—43.
59. Луковская Н.М., Чмиленко Ф.А. // Там же. -1973. -**39**, № 6. -С. 603—609.
60. Pilipenko A.T., Zui O.V., Terletskaia A.V. // Fresenius' Zeitschrift fur Analyt. Chem. -1989. -**335**, № 1. -P. 45—48.
61. Пилипенко А.Т., Зуй О.В., Терлецкая А.В. // Химия и технол. воды. -1990. -**12**, № 1. -С. 29—42.
62. Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В., Зуй О.В. // Там же. -1988. -**10**, № 6. -С. 533—535.
63. Пилипенко А.Т., Зуй О.В., Терлецкая А.В. // Журн. аналит. химии. -1989. -**44**, № 9. -С. 1585—1588.
64. Русин Б.А., Роцин А.Л., Лексин А.Л. // Докл. АН СССР. -1978. -**241**, № 2. -С. 412—415.
65. Биохемилюминесценция / Под ред. А.И. Журавлева. -М: Наука, 1983.
66. Васильев В.И., Васильев Р.Ф. // Химия высоких энергий. -1974. -**8**, № 5. -С. 465, 466.
67. Васильев Р.Ф., Вичутинский А.А. // Докл. АН СССР. -1962. -**142**, № 3. -С. 615—618.
68. Васильев Р.Ф., Русина И.Ф. // Там же. -1964. -**156**, № 6. -С. 1402—1405.
69. Лексин А.Н., Русин Б.А., Розынов Б.В. // Журн. аналит. химии. -1982. -**37**, № 12. -С. 2239—2244.
70. Seitz W.R. // J. Phys. Chem. -1975. -**79**, № 2. -P. 101—106.
71. Hadd A.G., Birks J.W. // Selective Detectors for Chemical Analysis: Environmental and Biological Applications / Ed. R.E. Sievers. -New York: John Wiley and Sons, 1995. -P. 209—240.
72. Merenyi G., Lind J., Eriksen T.E. // J. Biolumin. Chemilumin. -1990. -**5**, № 2. -P. 53—56.
73. Xiao C., Palmer D.A., Wesolowski D.J. et al. // Anal. Chem. -2002. -**74**, № 9. -P. 2210—2216.
74. Rose A.L., Waite T.D. // Ibid. -2001. -**73**, № 24. -P. 5909—5920.
75. Гончарук В.В., Зуй О.В., Терлецька Г.В., Куцевська Н.Ф. // Мат-ли наук.-практ. конф. II Міжнар. водн. форуму Аква Україна. -Київ, 2004. -С. 286, 287.

76. Гончарук В.В., Терлецька Г.В., Богословська Т.О., Зуй О.В. // Там же. -С. 174—176.
77. Набиванець Б.И., Линник П.Н., Калабина Л.В. Кинетические методы анализа природных вод. -Киев: Наук. думка, 1981.
78. Пилипенко А.Т., Запорожец О.А. // Химия и технол. воды. -1989. -11, № 4. -С. 321—329.
79. Pat. 3881869 USA, МКИ G01 N021/22 / R.M. Neti, G.J. Reeves. -Publ. 06.05.1975.
80. Stevens R.K. // Anal. Chem. -1973. -45, № 4. -Р. 443А—449А.
81. Степанова А.Г., Божевольнов Е.А. // Тр. ВНИИ хим. реактивов и особо чистых хим. веществ. -1973. -35. -С. 187—190.
82. Kamidate T., Tani T., Watanabe H. // Anal. Sci. -1998. -14, № 4. -Р. 725—729.
83. А.с. 1394101 СССР, МКИ G01 N1/28 / А.Т. Пилипенко, О.В. Зуй, А.В. Терлецкая, Н.В. Онопа. -Опубл. 07.05.88.
84. Пилипенко А.Т., Зуй О.В. // Химия и технол. воды. -1991. -13, № 3. -С. 230—234.
85. Пилипенко А.Т., Зуй О.В., Терлецкая А.В. // Там же. -1991. -13, № 9. -С. 847—851.
86. Пилипенко А.Т., Зуй О.В., Терлецкая А.В., Богословская Т.А. // Там же. -1993. -15, № 6. -С. 443—451.
87. Зуй О.В. // Там же. -1998. -20, № 6. -С. 592—597.
88. Зуй О.В. // Там же. -2000. -22, № 3. -С. 268—273.
89. Zui O.V., Terletskaia A.V. // Fresenius' J. Anal. Chem. -1995. -351. -Р. 212—215.
90. Zui O.V. // Fresenius' J. Anal. Chem. -1995. -351. -Р. 209—211.
91. Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В., Зуй О.В. // Завод. лаборатория. -1991. -57, № 5. -С. 4—6.
92. Пилипенко А.Т., Зуй О.В., Терлецкая А.В. // Мат-лы XV Менд. съезда по общей и прикладной химии. -Минск, 1993. -2. -С. 22, 23.
93. Гончарук В.В., Зуй О.В., Максим В.И. // Химия и технол. воды. -2003. -25, № 1. -С. 69—74.
94. Пат. 55841А Украины, МКИ G01 N21/76 / В.В. Гончарук, О.В. Зуй, В.И. Максим. -Опубл. 15.04.03.
95. Зуй О.В. // Химия и технол. воды. -2004. -26, № 4. -С. 387—394.
96. Zui O.V., Birks J. W. // Anal. Chem. -2000. -72, № 7. -Р. 1699—1703.
97. Пат. 60643А Украины, МКИ G01 N21/76 / О.В. Зуй. -Опубл. 15.10.03.
98. Зуй О.В. // Междунар. форум "Аналитика и аналитики". Каталог рефератов и статей. -2. -Воронеж, 2003. -С. 360.
99. Abbott R.W., Townshend A. // Anal. Proc. -1986. -23, № 1. -Р. 25—26.
100. Lundin A. // Clinical and Biochemical Luminescence / Ed. L.J. Kricka, T.J.N. Carter. -New York: Marcel Dekker, 1982. -Р. 43—74.
101. Kricka L.J. // Anal. Chim. Acta. -2003. -500, № 1—2. -Р. 279—286.
102. Yagoob M., Nabi A., Worsfold P.J. // Ibid. -2004. -519, № 2. -Р. 137—142.
103. Yagoob M., Nabi A., Worsfold P.J. // Ibid. -2004. -510, № 2. -Р. 213—218.
104. Цаплев Ю.Б. // Журн. аналит. химии. -2004. -59, № 2. -С. 182—184.
105. Chemiluminescence and Photochemical Reaction Detection in Chromatography / Ed. Birks J.W. -New York: VCH Publ., 1989.
106. Huang X.-J., Fang Z.-L. // Anal. Chim. Acta. -2000. -414, № 1—2. -Р. 1—14.
107. Liu E.-B., Liu Y.-M., Cheng J.-K. // Ibid. -2002. -456, № 2. -Р. 177—181.
108. Liu E.-B., Liu Y.-M., Cheng J.-K. // Ibid. -2001. -443, № 1. -Р. 101—105.
109. Freeman T.M., Seitz W.R. // Anal. Chem. -1978. -50, № 9. -Р. 1242—1246.
110. Morais I.P.A., Miro M., Manera M. et al. // Anal. Chim. Acta. -2004. -506, № 1. -Р. 17—24.
111. Zamora L.L., Mestre Y.F., Duart M.J. et al. // Anal. Chem. -2001. -73, № 17. -Р. 4301—4306.

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

Поступила 19.10.2004

УДК 543.621:543.242.3:546.66:546.22

Н.А.Чивирева, Н.Н.Голик, В.П.Антонович, В.Ф.Зинченко, И.В.Стоянова

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗНОВАЛЕНТНЫХ ФОРМ КОМПОНЕНТОВ В СУЛЬФИДАХ И СУЛЬФОФТОРИДАХ ЛАНТАНИДОВ ПО СООТНОШЕНИЮ СОДЕРЖАНИЙ ОБЩЕЙ СЕРЫ И СУММЫ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ

По результатам определения содержания общей серы (гравиметрически в виде BaSO₄) и суммы восстановителей — сульфид-иона и лантанида (II) (иодометрически) предложено обнаруживать и устанавливать соотношение разновалентных форм лантанидов в их сульфидах, а также иных форм серы (кроме сульфидной) в сульфотторидах редкоземельных элементов.

© Н.А.Чивирева, Н.Н.Голик, В.П.Антонович, В.Ф.Зинченко, И.В.Стоянова, 2005

Халькогениды и халькогалогениды редкоземельных элементов, в том числе сульфиды и сульфотриориды (фторсульфиды, тиотриориды) лантанидов (Ln) широко применяют для получения различных функциональных материалов (полупроводниковых, магнитных, люминесцентных) [1, 2].

Механические, магнитные, электрические, оптические свойства таких материалов существенно зависят от химического и фазового состава используемых веществ, присутствия и количественного соотношения в них разновалентных форм основных и примесных компонентов. В системе химико-аналитического контроля качества функциональных материалов проблемы обнаружения, идентификации и количественного определения элементов в разных степенях окисления относятся к актуальным и трудным задачам [3]. Для их решения, в частности, для определения разновалентных форм лантанидов в неорганических соединениях применяют прецизионные химические методы в сочетании с ЭПР- и мессбауэровской спектроскопией, различными видами рентгеноспектрального анализа [4—7], включая абсорбционные [4, 5] и эмиссионные [6] варианты, рентгеноэлектронные спектры [7], рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы.

Использование физических методов анализа предусматривает предварительную градуировку соответствующей аппаратуры по стандартным образцам состава с аттестованным (надежно установленным безэталонным методом) содержанием химической формы определяемого компонента. На этом акцентировано внимание при разработке методики определения содержания хрома и железа в различных степенях окисления по смещению эмиссионных линий *K*-серий рентгеновских спектров этих элементов [8].

Разработаны методики титриметрического определения Eu (II) в алюминатах и галогенборатах щелочноземельных элементов, S^{2-} в сульфидах и сульфотриоридах РЗЭ, основанные на реакциях окисления единственного восстановителя системы солями V (V) и элементарным иодом соответственно [9—11]. Однако эти методики нельзя применить к анализу сульфидов и сульфотриоридов европия, самария, иттербия, в которых, кроме S^{2-} , возможно образование других химических форм серы и Ln^{2+} [12].

В данной работе показана возможность косвенного определения химических форм основных компонентов в сульфидах и сульфотриори-

дах лантанидов по данным о содержаниях общей серы и суммы восстановителей.

В работе использовали титрованные растворы тиосульфата натрия, иода и ЭДТА с мольной концентрацией эквивалента, соответственно, 0.1, 0.1 и 0.05 моль/л, а также 10 %-й раствор $BaCl_2$ и растворы соляной, азотной, серной и борной кислот, пероксида водорода и гидроксида натрия различной концентрации. Комплексонометрическое определение лантанидов проводили в среде ацетатного буферного раствора с pH 5.2—5.8 с ксиленоловым оранжевым в качестве индикатора. Все использованные реактивы были квалификации не ниже ч.д.а.

Значения pH растворов контролировали с помощью пары стеклянного и хлорсеребряного электродов на потенциометре pH-121.

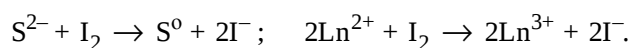
Анализировали образцы прокаленных при 1000 °С сульфидов иттербия и европия (предположительного по условиям синтеза состава YbS , Yb_3S_4 и EuS), а также высушенный при 100 °С сульфид европия EuS и остатки после термического испарения в вакууме сульфотриоридов неодима и тулия.

Для определения элементной серы использовали методику, основанную на извлечении S^0 в процессе кипячения (1 ч) измельченного образца с CCl_4 [13].

Содержание общей серы определяли гравиметрически в форме $BaSO_4$ [14] после перевода всех присутствующих в образце форм серы в сульфаты в процессе разложения сульфидов лантанидов концентрированным раствором $NaOH$ в присутствии H_2O_2 [15]. При таком вскрытии на результатах анализа не должно сказываться образование труднорастворимых $LnSO_4$, так как в окислительных условиях Ln^{2+} переходит в Ln^{3+} .

Суммарное содержание восстановителей (Ln^{2+} и S^{2-}) находили иодометрически, обрабатывая образцы избытком титрованного раствора иода в присутствии разбавленной H_2SO_4 с последующим титрованием избытка иода тиосульфатом натрия с крахмалом в качестве индикатора.

При обработке образца раствором иода должны протекать следующие реакции:



Объем раствора иода, ушедшего на окисление суммы восстановителей ($V_{I_2(\Sigma S^{2-} + Ln^{2+})}$), рассчитывали по обычной формуле обратного ти-

трования. На основании полученных значений $V_{I_2(\Sigma S^{2-} + Ln^{2+})}$ рассчитывали концентрацию суммы восстановителей в массовых долях сульфид-иона, условно названную "сульфидной" серой.

Во всех исследуемых образцах элементная сера не была обнаружена, что позволяет предположить равенство концентрации сульфид-иона в сульфидах лантанидов содержанию общей серы. Ранее это предположение было подтверждено при определении общей (гравиметрически) и сульфидной (иодометрически) серы в Y_2S_3 [10]. Поэтому, определив из отдельных навесок исследуемых образцов содержание общей серы, равное концентрации сульфид-ионов, можно рассчитать количество иода, израсходованного на окисление только сульфид-иона.

В случае превышения содержания суммы восстановителей по сравнению с массовой долей сульфид-иона (общей серы) можно рассчитать массовую долю второго восстановителя (Ln^{2+}):

$$C_{Ln(II)} = \frac{(V_{I_2(\Sigma S^{2-} + Ln^{2+})} - V_{I_2(S^{2-})}) C_{I_2} M_{Ln}}{m_{нав} \cdot 10} (\%) ,$$

где $V_{I_2(\Sigma S^{2-} + Ln^{2+})}$ — объем раствора иода, пошедшего на окисление суммы восстановителей, мл; $V_{I_2(S^{2-})}$ — рассчитанный объем раствора иода, израсходованного на окисление только сульфид-иона, мл; C_{I_2} — молярная концентрация эквивалента раствора иода.

Общее содержание лантанида устанавливали комплексонометрически после кислотного разложения образцов [10], после чего по разности рассчитывали массовую долю Ln (III).

Изложенные подходы были использованы при анализе образцов сульфидов иттербия и европия. Соответствующие результаты приведены в таблице.

Данные о содержаниях Ln (II) и Ln (III) в изученных образцах удовлетворительно согласуются с результатами рентгенофазового анализа.

Значительные содержания Eu (III) и Yb (III) в образцах LnS, очевидно, обусловлены отклонениями от стехиометрии за счет избыточной серы в процессе синтеза материалов, а также частичным окислением Ln (II) кислородом воздуха в процессе хранения образцов и их механической обработки (растирания) при подготовке к анализу. Возможно, по этим же причинам в образце Yb_3S_4 практически не обнаружен Yb (II).

На основании приведенных в таблице данных можно заключить, что при равенстве содержаний общей и "сульфидной" серы в образцах сульфидов лантанидов отсутствует Ln (II). На его наличие указывает положительная разность между "сульфидной" и общей серой, а содержание Ln (II) тем выше, чем больше эта разность.

Разработанные методические приемы определения общей и "сульфидной" серы применили к анализу образцов сульфотридов лантанидов. Появление в растворах ионов F^- после вскрытия образцов не должно мешать определению общей серы осаждением $BaSO_4$, так как произведение растворимости $BaSO_4$ ($1.1 \cdot 10^{-10}$) много меньше, чем в случае BaF_2 ($1.1 \cdot 10^{-6}$).

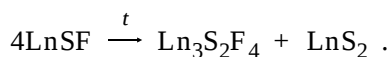
Расчеты показывают, что в условиях осаждения $BaSO_4$ произведение $[Ba^{2+}][F^-]^2 < IP_{BaF_2}$,

Результаты определения массовых долей компонентов в сульфидах иттербия и европия (массы навесок 0.025—0.100 г; $n=4-5$; $P=0.95$)

Образец сульфида	Массовая доля серы, %		Массовая доля лантанида, %		
	Общая (равная S^{2-})	$(S^{2-} + Ln^{2+})$ в пересчете на S^{2-}	Общая	Ln (II)	Ln (III)
YbS прокаленный	14.07 ± 0.67 $S_r = 0.020$	19.03 ± 0.18 $S_r = 0.012$	82.93 ± 0.12 $S_r = 0.001$	54.85 ± 0.85 $S_r = 0.015$	28.08
Yb ₃ S ₄ прокаленный	17.13 ± 0.26 $S_r = 0.013$	17.19 ± 0.28 $S_r = 0.014$	79.56 ± 0.25 $S_r = 0.003$	—	79.56
EuS высушенный	15.96 ± 0.33 $S_r = 0.013$	22.37 ± 0.24 $S_r = 0.013$	79.55 ± 0.40 $S_r = 0.004$	61.45 ± 0.63 $S_r = 0.010$	18.10
EuS прокаленный	15.15 ± 0.05 $S_r = 0.002$	20.68 ± 0.19 $S_r = 0.011$	80.61 ± 0.26 $S_r = 0.003$	51.31 ± 0.95 $S_r = 0.012$	29.30

кроме того, условия промывки сульфата бария делают невозможным загрязнение последнего BaF_2 из-за его довольно высокой растворимости (160 мг/100 мл воды при 20 °C). В модельных экспериментах с растворами Na_2SO_4 и NaF при концентрациях, близких к концентрациям SO_4^{2-} и F^- в растворах после разложения проб сульфотригидов лантанидов, при осаждении BaSO_4 не обнаружено завышения результатов определения сульфатов в их смеси с фторид-ионами.

При анализе остатков сульфотригидов неодайма и тулия после их вакуумного напыления найдено существенное превышение содержания общей серы ($(19.21 \pm 0.33) \%$; $S_r = 0.017$ для NdSF и $(15.16 \pm 0.44) \%$; $S_r = 0.030$ для TmSF) по сравнению с "сульфидной" ($(14.82 \pm 0.28) \%$; $S_r = 0.020$ для NdSF и $(12.02 \pm 0.28) \%$; $S_r = 0.020$ для TmSF соответственно). Этот факт можно объяснить присутствием в образцах полисульфидов лантанидов, образовавшихся в результате реакции:



На частично полисульфидный характер серы в изученных образцах косвенно указывает тот факт, что при их кислотном растворении едва ощутим запах сероводорода и отчетливо фиксируется осаждение элементной серы, что характерно для полисульфидов металлов.

Предложенный критерий оценки содержаний различных химических форм компонентов сульфидов и сульфотригидов лантанидов, основанный на сопоставлении результатов йодометрического определения суммы восстановителей ("сульфидной" серы) и гравиметрического определения содержания общей серы, позволяет обнаруживать и определять соотношение разновалентных форм лантанидов в их сульфидах, фиксировать образование иных, кроме сульфидной, форм серы в сульфотригидах.

РЕЗЮМЕ. За результатами визначення вмісту загального сульфуру (гравиметрично у формі BaSO_4) та суми відновників — сульфід-йона та лантаніду (II) (йодометрично) запропоновано виявляти та встанов-

лювати співвідношення різновалентних форм лантанідів в їхніх сульфідах, а також інших форм сульфуру (крім сульфідного) в сульфотригидах рідкісноземельних елементів.

SUMMARY. It has been proposed to detect and establish the ratio of mixvalent forms of lanthanides in their sulfides as well as other forms of sulfur (except sulfide form) in sulfofluorides of rare earth elements by the results of determination of the contents of total sulfur (by gravimetric method in BaSO_4 form) and sum of the reducers of sulfide ion and lanthanide(II) (by iodometric method).

1. Кост М.Е., Шилов А.Л., Михеева В.И. др. Соединения редкоземельных элементов. Гидриды, бориды, карбиды, фосфиды, пниктиды, халькогениды, псевдогалогениды. -М.: Наука, 1983.
2. Рустамов П.Г., Алиев О.М., Эйнуллаев А.В., Алиев И.П. Хальколантанаты редких элементов. -М.: Наука, 1989.
3. Киселев Ю.М. // Журн. неорганической химии. -1998. -**43**, № 12. -С. 2010—2019.
4. Ефремова Н.Н., Финкельштейн Л.Д., Самсонова Н.Д., Немновое С.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. -1976. -**40**, № 2. -С. 420—426.
5. Финкельштейн Л.Д., Самсонова Н.Д. // Журн. неорганической химии. -1987. -**32**, № 10. -С. 2595, 2596.
6. Сумбаев О.И. // Успехи физ. наук. -1978. -**124**, № 2. -С. 281—306.
7. Тетерин Ю.А., Тетерин А.Ю. // Успехи химии. -2002. -**71**, № 5. -С. 403—441.
8. Калинин Б.Д., Плотников Р.И., Костиков Ю.П. // Журн. прикл. химии. -2001. -**74**, № 11. -С. 1825—1828.
9. Stoyanova I.V., Antonovich V.P., Efrushina N.P. // Functional Materials. -2001. -**8**, № 2. -Р. 404—406.
10. Chiviryo N.A., Lasovskaja O.N., Antonovich V.P. et al. // Functional Materials. -2001. -**8**, № 3. -Р. 555—559.
11. Білявіна Н.М., Зінченко В.Ф., Єфрушина Н.П. та ін. // Фізика і хімія тв. тіла. -2002. -**3**, № 4. -Р. 625—632.
12. Руководство по неорганическому синтезу / Ред. Г. Брауэр. -М.: Мир, 1985. -Т. 4. -С. 1191.
13. Антонович В.П., Стоянова И.В., Винарова Л.И. и др. // Журн. аналит. химии. -1994. -**49**, № 7. -С. 764—768.
14. Бусев А.И., Симонова Л.И. Аналитическая химия серы. -М.: Наука, 1975.
15. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. -М.: Химия, 1994.

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

Поступила 07.10.2003

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ НАУКИ (по материалам конференции по аналитической химии PITTCON 2004)

55-я Питсбургская конференция и выставка по аналитической химии (PITTCON 2004) проходили в Чикаго (США, штат Иллинойс) с 7 по 12 марта 2004 года. Это самый крупный и авторитетный международный форум по аналитике, который собирает ежегодно около 30 тысяч специалистов со всего мира. Идея конференции — поиск стратегических путей развития аналитической химии. Это осуществляется посредством общения ученых, аналитиков-практиков, разработчиков и продавцов приборов на едином пространстве — в лекционных и выставочных залах Питсбургской конференции. В связи с такой задачей каждая Питсбургская конференция рассматривается как рубикон в развитии аналитической химии. Поэтому на них докладываются самые интересные и важные для развития науки и практики результаты, демонстрируются последние разработки в приборостроительной отрасли. На конференции 2004 года более 1000 компаний и фирм представляли свое оборудование, химические реактивы, новинки компьютерного обеспечения. Было зарегистрировано более тысячи устных и более 600 стендовых докладов, в том числе 3 из Украины (2 устных и один стендовый).

Техническая программа конференции состояла из 260 сессий. Специализированные доклады были сгруппированы в 66 симпозиумов (секций). Анализ тематик секций позволяет выявлять наиболее актуальные проблемы аналитической науки на данном этапе, а характер их изменения на конференциях разных лет — прогнозировать тенденции развития аналитической химии. Тематика основных секций Питсбургских конференций 2002–2004 годов представлена в таблице.

Для выявления устойчивых научных направлений нами было рассчитано среднее число сессий для каждого симпозиума за три года. Как видно из таблицы, лидерство биоаналитики безусловно, а это значит, что назрела необходимость конкретизации этого направления аналитической науки и ее структурирования. Скорее всего, структурирование приведет к дальнейшему возрастанию объемов научных исследований. Интересно, что увеличение роли биологического направления в химии нашло свое отражение в только что утвержденном новом названии Европейской федерации химических обществ (F ECS). Теперь эта организация в дословном переводе называется: Европейская ассоциация химических и молекулярных наук (EuCheMS) (<http://www.chemsoc.org/networks/enc/fecs.htm>).

В тройку лидеров устойчивого развития входят: метод анализа — жидкостная хроматография, в том числе с масс-селективным и диодноматричным детек-

тором, и объект анализа — природная среда.

Судя по Питсбургским конференциям 2002–2004 годов, вторым по значимости объектом анализа являются фармацевтические и биологически-активные препараты. Активное развитие нанотехнологий обусловило возникновение нового аналитического направления — анализа наноматериалов и объектов, интерес к которому в 2004 году, по-видимому, стабилизировался. Затем, со значительным отставанием, следуют новые материалы, ген-модифицированные биообъекты и продукты питания, анализ поверхности. Устойчивый интерес к последним способствовал включению в Европейский общеобразовательный стандарт (евробакалавр по аналитической химии) раздела анализ поверхности (R. Salzer. Eurocurriculum II for Analytical chemistry approved by the Division of Analytical Chemistry of FECS // Anal Bioanal Chem. -2004. № 378. -Р. 28—32).

Из методов анализа приблизительно одинаково активно исследуются масс-спектрометрия (видимо, как инструмент в гибридных методах анализа), ИК- и Рамановская спектроскопии, сенсоры (оптические и электрохимические). Научный интерес к новым разработкам в газовой хроматографии (включая ГХ–МС), по-видимому, постепенно снижается, приближаясь к таковому в спектроскопии и электрохимии.

Качество анализа, валидация, лабораторный менеджмент — вот три главных направления развития в области обеспечения аналитических измерений. Не менее, а скорее более важное значение вопросы качества анализа имеют в Украине. Чтобы в этом убедиться, достаточно ознакомиться с результатами межлабораторных испытаний.

Устойчивые тенденции развития судя по существенному возрастанию числа докладов, имеют такие направления, как биоаналитика (50 %-е увеличение числа докладов ежегодно!), судебная химия, антитерроризм, анализ сельскохозяйственной продукции и агротерроризм. Понятно, что возрастание интереса к последним временно. Наблюдается также рост числа докладов для следующих объектов анализа: новые материалы, анализ поверхности, анализ в нанотехнологии. Заметно некоторое уменьшение числа докладов, посвященных спектрофотометрии и люминесценции, электрохимии, вопросам пробоотбора и пробоподготовки.

Приведем основные особенности проведения Питсбургской конференции 2004 года. Открывали нынешнюю конференцию форумы — сессии конференции, на которых докладывались результаты апробаций новых разработок и идей. Например, компания Waters выставила на рынок первую модель

Основные секции, включенные в техническую программу Питсбургских конференций 2002–2004 годов

Секция	Количество сессий в секции				Секция	Количество сессий в секции			
	В среднем за 3 года	2004 г.	2003 г.	2002 г.		В среднем за 3 года	2004 г.	2003 г.	2002 г.
Биоаналитика	43	61	41	26	Лабораторный менеджмент и информатика	7.7	8	10	5
Жидкостная хроматография и ЖХ–МС	24	26	15	21	Анализ поверхности	6.7	10	5	5
Анализ объектов окружающей среды	22	27	24	15	Капиллярный электрофорез	6.3	6	8	5
Фармацевтика	17	16	18	17	Пробоотбор и пробоподготовка	5.7	—	6	11
Масс-спектрометрия	16	15	13	20	Антитерроризм	5.6	8	7	2
ИК- и Рамановская спектроскопии	14	15	13	14	Лаборатории на чипах	5.3	—	12	4
Сенсоры	14	11	19	12	Образование	5	11	2	2
Нанотехнологии	12	13	17	6	Судебная химия	5	8	3	4
Газовая хроматография и ГХ–МС	10.7	9	11	12	Сельское хозяйство	4.7	10	2	2
Атомная спектроскопия	10	10	9	10	Микроскопия	4.7	—	8	6
Электрохимия	10	4	16	10	Анализ пищевых продуктов	4	—	4	8
Характеристика материалов	9	19	4	5	Анализ нефтепродуктов и топлива	3	—	6	3
Анализ генетической информации	8	—	14	10	Ближняя ИК-спектроскопия	2.3	—	4	3
Качество анализа и валидация	8.3	13	8	4	Спектрофотометрия и люминесценция	2	—	4	2
					Хеометрика	1.7	—	3	2
					Вещественный анализ	0.7	—	—	2

хроматографа, в котором используются колонки, заполненные силикагелем с размером частиц до 1 мкм, и предложила новое название методу — Ультраэффективная жидкостная хроматография (UPLC) (<http://www.waters.com>). Как достижение в области биоаналитической химии (bio and life science innovations) представлялось оборудование для автоматической очистки белков (Amersham, Bioscience), их анализа в потоке с применением ВЭЖХ (Groton Biosystems), новые технологии экстракции нуклеиновых кислот, белков и молекул с низкой молекулярной массой из клеток (Gilson Inc, CombiSep Inc). На форуме, посвященном аналитической инструментальной технике, среди новинок привлекли внимание ИК-спектрометр для работы в ближней и средней областях с импульсным лазерным источником возбуждения (Bruker Optics и TeraView Ltd.; Wilks Enterprise Inc.) и волоконная оптика для спектрометров в ближней ИК-, видимой и УФ-областях (CeramOptec Industries). Наиболее массовыми были новые разработки в области масс-селективных детекторов. На форуме, посвященном успехам в анализе объектов ок-

ружающей среды, были представлены новые автоматические анализаторы воды (SEAL Analytical Inc.), самокалибрующиеся мини-анализаторы для анализа объектов на месте отбора проб (Lachat Instruments-Hach), переносной портативный масс-спектрометр для экологических лабораторий (Griffin Analytical Technologies).

Обычно пленарных докладов на Питсбургских конференциях очень мало. В 2004 году были две пленарные лекции. Одна из них была прочитана профессором Ларри Фолкнером, ректором университета штата Техас в Остине. Ее название — Good Chemical Measurements and Good Public Policies — можно перевести приблизительно так: "Надежные химические измерения для правильных государственных решений". Лекция была посвящена возросшей роли аналитической химии в жизни общества, оптимистическим перспективам на будущее, важности правильной интерпретации результатов аналитических измерений, их влиянию на общественные дебаты и формирование государственной политики. Поднимались вопросы вовлечения этой области науки в во-

спитание лидеров нового поколения и граждан современного общества.

Большой интерес вызвали лекции двух лауреатов Нобелевской премии по химии 2002 года — Коихи Танака (Koichi Tanaka, Япония) и Кюрта Вютриха (Kurt Wüthrich, Швейцария). Совместно с Джоном Фенном (J. Fenn, США) они получили премию за разработку методов анализа белков и макромолекул, включающих ионизацию электрораспылением и мягкую лазерную десорбцию с последующим масс-спектрометрическим детектированием, а также за использование ЯМР-спектроскопии для определения трехмерной структуры этих молекул.

Основная составляющая работы Питсбургской конференции — это секционные доклады (симпозиумы). В 2004 году среди методов аналитической химии наиболее широко рассматривались хроматографические и спектроскопические методы, в частности ИК- и КР-спектроскопии, масс-спектрометрия и лазерная спектроскопия.

На симпозиумах, посвященных новым разработкам в области масс-спектрометрии, рассматривались работы с применением индукционно-связанной плазмы и лазерной десорбции, а также другие достижения масс-спектрометрии и микроскопии (Imaging Mass Spectrometry).

Не были обойдены вниманием химические сенсоры. Был представлен ряд докладов по сенсорным покрытиям, содержащим ионофоры, которые применялись для модифицирования ион-селективных, угольных электродов и электродов, полученных по технологии печати (screen-printing), а также для получения оптодов. Модифицированные таким образом электроды использовались для амперометрического детектирования полиионов, например, белков или ДНК. Наиболее интересными оказались разработки сенсоров по изучению компонентов внутренней структуры клеток, строению биочастиц на наноуровне.

На симпозиуме по применению флуоресцентной и ИК-спектроскопии для исследования быстрых реакций рассматривались: анализ реакций в биологических системах методом остановленной струи, реакции на границе раздела жидкость—твердое тело.

Часть сессий и симпозиумов была посвящена разработке методов разделения биомолекул, анализу отдельных клеток, нейрохимии, применению спектроскопических, хроматографических и масс-спектрометрических методов в биоаналитике.

Были представлены доклады по применению аналитической химии в медицине, в частности для анализа ДНК методом масс-спектрометрии; по использованию методов аналитической химии в диагностике рака, применению микрочипов в медицинской диагностике.

В рамках симпозиума и сессий по анализу фармацевтических материалов обсуждались методы

пробоподготовки, применение волоконной оптики, методов электрохимии, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Отдельно освещались проблемы хирального анализа, были заслушаны доклады о разработке стандартов для фармацевтики.

На секции "Анализ объектов окружающей среды" наибольшее количество докладов касалось анализа летучих органических веществ, фенолов, органогалогенидов, органических суперэкоксикантов, изучения форм существования ионов металлов, в частности мышьяка и хрома в водах, анализа следов тяжелых металлов в воде, грунтах и воздухе. Наиболее широко в этой области анализа использовались методы молекулярной и атомной спектроскопии, хроматография, масс-спектрометрия с ИСП.

Отдельно были проведены четыре сессии по скринингу, использованию сенсоров в анализе объектов окружающей среды, а также экомониторингу.

На симпозиумах по образованию подчеркивалось, что будущее аналитического образования предполагает связь с различными областями науки, в первую очередь с биологией и медициной, а также развитие междисциплинарных наук (биогеохимии, нанотехнологии, биотехнологии), микроанализа, например, анализа единичных молекул, наук об окружающей среде. Отмечалась важность связи химического образования с проблемами региона. Один из докладов от Украины также был посвящен проблемам развития аналитической химии в Украине и проблемам преподавания.

На симпозиуме по управлению лабораториями поднимались вопросы валидации и аккредитации аналитических лабораторий, в частности лабораторий по анализу объектов окружающей среды, рассматривались подходы по профессиональному тестированию аналитических лабораторий, говорилось о необходимости объединения лабораторий, разработок общих программ, а также глобализации аналитических организаций.

Ряд симпозиумов был посвящен вручению премий выдающимся ученым. Так, Питсбургскую премию по аналитической химии получил профессор университета штата Миннесота Питер Карр (Peter Carr) за разработки в области электрохимии и хроматографии.

Следующая, 56-я Питсбургская конференция состоится в Орландо (США, штат Флорида) с 27 февраля по 4 марта 2005 года. Приоритетными направлениями будущей конференции станут: нанотехнологии, судебная медицина, антитерроризм, биоаналитика, науки о живом, анализ пищевых и фармацевтических продуктов, методы скрининга, анализ объектов окружающей среды.

В.Н. Зайцев, О.Ю. Наджафова,
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ НАУКИ (по материалам конференции по аналитической химии PITTCON 2004)

55-я Питсбургская конференция и выставка по аналитической химии (PITTCON 2004) проходили в Чикаго (США, штат Иллинойс) с 7 по 12 марта 2004 года. Это самый крупный и авторитетный международный форум по аналитике, который собирает ежегодно около 30 тысяч специалистов со всего мира. Идея конференции — поиск стратегических путей развития аналитической химии. Это осуществляется посредством общения ученых, аналитиков-практиков, разработчиков и продавцов приборов на едином пространстве — в лекционных и выставочных залах Питсбургской конференции. В связи с такой задачей каждая Питсбургская конференция рассматривается как рубикон в развитии аналитической химии. Поэтому на них докладываются самые интересные и важные для развития науки и практики результаты, демонстрируются последние разработки в приборостроительной отрасли. На конференции 2004 года более 1000 компаний и фирм представляли свое оборудование, химические реактивы, новинки компьютерного обеспечения. Было зарегистрировано более тысячи устных и более 600 стендовых докладов, в том числе 3 из Украины (2 устных и один стендовый).

Техническая программа конференции состояла из 260 сессий. Специализированные доклады были сгруппированы в 66 симпозиумов (секций). Анализ тематик секций позволяет выявлять наиболее актуальные проблемы аналитической науки на данном этапе, а характер их изменения на конференциях разных лет — прогнозировать тенденции развития аналитической химии. Тематика основных секций Питсбургских конференций 2002–2004 годов представлена в таблице.

Для выявления устойчивых научных направлений нами было рассчитано среднее число сессий для каждого симпозиума за три года. Как видно из таблицы, лидерство биоаналитики безусловно, а это значит, что назрела необходимость конкретизации этого направления аналитической науки и ее структурирования. Скорее всего, структурирование приведет к дальнейшему возрастанию объемов научных исследований. Интересно, что увеличение роли биологического направления в химии нашло свое отражение в только что утвержденном новом названии Европейской федерации химических обществ (F ECS). Теперь эта организация в дословном переводе называется: Европейская ассоциация химических и молекулярных наук (EuCheMS) (<http://www.chemsoc.org/networks/enc/fecs.htm>).

В тройку лидеров устойчивого развития входят: метод анализа — жидкостная хроматография, в том числе с масс-селективным и диодноматричным детек-

тором, и объект анализа — природная среда.

Судя по Питсбургским конференциям 2002–2004 годов, вторым по значимости объектом анализа являются фармацевтические и биологически-активные препараты. Активное развитие нанотехнологий обусловило возникновение нового аналитического направления — анализа наноматериалов и объектов, интерес к которому в 2004 году, по-видимому, стабилизировался. Затем, со значительным отставанием, следуют новые материалы, ген-модифицированные биообъекты и продукты питания, анализ поверхности. Устойчивый интерес к последним способствовал включению в Европейский общеобразовательный стандарт (евробакалавр по аналитической химии) раздела анализ поверхности (R. Salzer. Eurocurriculum II for Analytical chemistry approved by the Division of Analytical Chemistry of FECS // Anal Bioanal Chem. -2004. № 378. -Р. 28—32).

Из методов анализа приблизительно одинаково активно исследуются масс-спектрометрия (видимо, как инструмент в гибридных методах анализа), ИК- и Рамановская спектроскопии, сенсоры (оптические и электрохимические). Научный интерес к новым разработкам в газовой хроматографии (включая ГХ–МС), по-видимому, постепенно снижается, приближаясь к таковому в спектроскопии и электрохимии.

Качество анализа, валидация, лабораторный менеджмент — вот три главных направления развития в области обеспечения аналитических измерений. Не менее, а скорее более важное значение вопросы качества анализа имеют в Украине. Чтобы в этом убедиться, достаточно ознакомиться с результатами межлабораторных испытаний.

Устойчивые тенденции развития судя по существенному возрастанию числа докладов, имеют такие направления, как биоаналитика (50 %-е увеличение числа докладов ежегодно!), судебная химия, антитерроризм, анализ сельскохозяйственной продукции и агротерроризм. Понятно, что возрастание интереса к последним временно. Наблюдается также рост числа докладов для следующих объектов анализа: новые материалы, анализ поверхности, анализ в нанотехнологии. Заметно некоторое уменьшение числа докладов, посвященных спектрофотометрии и люминесценции, электрохимии, вопросам пробоотбора и пробоподготовки.

Приведем основные особенности проведения Питсбургской конференции 2004 года. Открывали нынешнюю конференцию форумы — сессии конференции, на которых докладывались результаты апробаций новых разработок и идей. Например, компания Waters выставила на рынок первую модель

Основные секции, включенные в техническую программу Питсбургских конференций 2002–2004 годов

Секция	Количество сессий в секции				Секция	Количество сессий в секции			
	В среднем за 3 года	2004 г.	2003 г.	2002 г.		В среднем за 3 года	2004 г.	2003 г.	2002 г.
Биоаналитика	43	61	41	26	Лабораторный менеджмент и информатика	7.7	8	10	5
Жидкостная хроматография и ЖХ–МС	24	26	15	21	Анализ поверхности	6.7	10	5	5
Анализ объектов окружающей среды	22	27	24	15	Капиллярный электрофорез	6.3	6	8	5
Фармацевтика	17	16	18	17	Пробоотбор и пробоподготовка	5.7	—	6	11
Масс-спектрометрия	16	15	13	20	Антитерроризм	5.6	8	7	2
ИК- и Рамановская спектроскопии	14	15	13	14	Лаборатории на чипах	5.3	—	12	4
Сенсоры	14	11	19	12	Образование	5	11	2	2
Нанотехнологии	12	13	17	6	Судебная химия	5	8	3	4
Газовая хроматография и ГХ–МС	10.7	9	11	12	Сельское хозяйство	4.7	10	2	2
Атомная спектроскопия	10	10	9	10	Микроскопия	4.7	—	8	6
Электрохимия	10	4	16	10	Анализ пищевых продуктов	4	—	4	8
Характеристика материалов	9	19	4	5	Анализ нефтепродуктов и топлива	3	—	6	3
Анализ генетической информации	8	—	14	10	Ближняя ИК-спектроскопия	2.3	—	4	3
Качество анализа и валидация	8.3	13	8	4	Спектрофотометрия и люминесценция	2	—	4	2
					Хеометрика	1.7	—	3	2
					Вещественный анализ	0.7	—	—	2

хроматографа, в котором используются колонки, заполненные силикагелем с размером частиц до 1 мкм, и предложила новое название методу — Ультраэффективная жидкостная хроматография (UPLC) (<http://www.waters.com>). Как достижение в области биоаналитической химии (bio and life science innovations) представлялось оборудование для автоматической очистки белков (Amersham, Bioscience), их анализа в потоке с применением ВЭЖХ (Groton Biosystems), новые технологии экстракции нуклеиновых кислот, белков и молекул с низкой молекулярной массой из клеток (Gilson Inc, CombiSep Inc). На форуме, посвященном аналитической инструментальной технике, среди новинок привлекли внимание ИК-спектрометр для работы в ближней и средней областях с импульсным лазерным источником возбуждения (Bruker Optics и TeraView Ltd.; Wilks Enterprise Inc.) и волоконная оптика для спектрометров в ближней ИК-, видимой и УФ-областях (CeramOptec Industries). Наиболее массовыми были новые разработки в области масс-селективных детекторов. На форуме, посвященном успехам в анализе объектов ок-

ружающей среды, были представлены новые автоматические анализаторы воды (SEAL Analytical Inc.), самокалибрующиеся мини-анализаторы для анализа объектов на месте отбора проб (Lachat Instruments-Hach), переносной портативный масс-спектрометр для экологических лабораторий (Griffin Analytical Technologies).

Обычно пленарных докладов на Питсбургских конференциях очень мало. В 2004 году были две пленарные лекции. Одна из них была прочитана профессором Ларри Фолкнером, ректором университета штата Техас в Остине. Ее название — Good Chemical Measurements and Good Public Policies — можно перевести приблизительно так: "Надежные химические измерения для правильных государственных решений". Лекция была посвящена возросшей роли аналитической химии в жизни общества, оптимистическим перспективам на будущее, важности правильной интерпретации результатов аналитических измерений, их влиянию на общественные дебаты и формирование государственной политики. Поднимались вопросы вовлечения этой области науки в во-

спитание лидеров нового поколения и граждан современного общества.

Большой интерес вызвали лекции двух лауреатов Нобелевской премии по химии 2002 года — Коихи Танака (Koichi Tanaka, Япония) и Кюрта Вютриха (Kurt Wüthrich, Швейцария). Совместно с Джоном Фенном (J. Fenn, США) они получили премию за разработку методов анализа белков и макромолекул, включающих ионизацию электрораспылением и мягкую лазерную десорбцию с последующим масс-спектрометрическим детектированием, а также за использование ЯМР-спектроскопии для определения трехмерной структуры этих молекул.

Основная составляющая работы Питсбургской конференции — это секционные доклады (симпозиумы). В 2004 году среди методов аналитической химии наиболее широко рассматривались хроматографические и спектроскопические методы, в частности ИК- и КР-спектроскопии, масс-спектрометрия и лазерная спектроскопия.

На симпозиумах, посвященных новым разработкам в области масс-спектрометрии, рассматривались работы с применением индукционно-связанной плазмы и лазерной десорбции, а также другие достижения масс-спектрометрии и микроскопии (Imaging Mass Spectrometry).

Не были обойдены вниманием химические сенсоры. Был представлен ряд докладов по сенсорным покрытиям, содержащим ионофоры, которые применялись для модифицирования ион-селективных, угольных электродов и электродов, полученных по технологии печати (screen-printing), а также для получения оптодов. Модифицированные таким образом электроды использовались для амперометрического детектирования полиионов, например, белков или ДНК. Наиболее интересными оказались разработки сенсоров по изучению компонентов внутренней структуры клеток, строению биочастиц на наноуровне.

На симпозиуме по применению флуоресцентной и ИК-спектроскопии для исследования быстрых реакций рассматривались: анализ реакций в биологических системах методом остановленной струи, реакции на границе раздела жидкость—твердое тело.

Часть сессий и симпозиумов была посвящена разработке методов разделения биомолекул, анализу отдельных клеток, нейрохимии, применению спектроскопических, хроматографических и масс-спектрометрических методов в биоаналитике.

Были представлены доклады по применению аналитической химии в медицине, в частности для анализа ДНК методом масс-спектрометрии; по использованию методов аналитической химии в диагностике рака, применению микрочипов в медицинской диагностике.

В рамках симпозиума и сессий по анализу фармацевтических материалов обсуждались методы

пробоподготовки, применение волоконной оптики, методов электрохимии, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Отдельно освещались проблемы хирального анализа, были заслушаны доклады о разработке стандартов для фармацевтики.

На секции "Анализ объектов окружающей среды" наибольшее количество докладов касалось анализа летучих органических веществ, фенолов, органогалогенидов, органических суперэкоксикантов, изучения форм существования ионов металлов, в частности мышьяка и хрома в водах, анализа следов тяжелых металлов в воде, грунтах и воздухе. Наиболее широко в этой области анализа использовались методы молекулярной и атомной спектроскопии, хроматография, масс-спектрометрия с ИСП.

Отдельно были проведены четыре сессии по скринингу, использованию сенсоров в анализе объектов окружающей среды, а также экомониторингу.

На симпозиумах по образованию подчеркивалось, что будущее аналитического образования предполагает связь с различными областями науки, в первую очередь с биологией и медициной, а также развитие междисциплинарных наук (биогеохимии, нанотехнологии, биотехнологии), микроанализа, например, анализа единичных молекул, наук об окружающей среде. Отмечалась важность связи химического образования с проблемами региона. Один из докладов от Украины также был посвящен проблемам развития аналитической химии в Украине и проблемам преподавания.

На симпозиуме по управлению лабораториями поднимались вопросы валидации и аккредитации аналитических лабораторий, в частности лабораторий по анализу объектов окружающей среды, рассматривались подходы по профессиональному тестированию аналитических лабораторий, говорилось о необходимости объединения лабораторий, разработок общих программ, а также глобализации аналитических организаций.

Ряд симпозиумов был посвящен вручению премий выдающимся ученым. Так, Питсбургскую премию по аналитической химии получил профессор университета штата Миннесота Питер Карр (Peter Carr) за разработки в области электрохимии и хроматографии.

Следующая, 56-я Питсбургская конференция состоится в Орландо (США, штат Флорида) с 27 февраля по 4 марта 2005 года. Приоритетными направлениями будущей конференции станут: нанотехнологии, судебная медицина, антитерроризм, биоаналитика, науки о живом, анализ пищевых и фармацевтических продуктов, методы скрининга, анализ объектов окружающей среды.

В.Н. Зайцев, О.Ю. Наджафова,
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко