

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 8

Том 81
август
2015

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- БУРЯК М.І. Синтез металевих наночастинок та наногетероструктур титану із сольватокон-
плексів Ti(III) в органічних розчинниках 81
- ГРИЩЕНКО Л.М., БЕЗУГЛА Т.М., ВАКАЛЮК Г.В., РАДКЕВИЧ В.З., МИСЧАНЧУК Б.Г., ДЮК В.С.,
ПІЩЕНКО О.В. Функціоналізація поверхневого шару вуглецевого волокна Br- та N-вмісними
функціональними групами 85
- РАКИТСЬКА Т.Л., КЮСЕ Т.А., ГОЛУБЧИК К.О. Вплив фазового складу трепелу на активність
купрум-паладієвого каталізатора окиснення монооксиду вуглецю 91
- МАСАЛОВИЧ О.О., САБОВ М.Ю., БАРЧІЙ І.С., СОЛОМОН А.М. Фазові рівноваги в системі Ti_2Se
 $-Ti_3BiSe_6-Ti_4SnSe_3$ 98
- ПОТАПЕНКО Е.В., АНДРЕСВ П.Ю., ПОГОРЕЛОВА І.П. Кінетика та механізм реакцій озону з аце-
татом Mn(II) у системі оцтова кислота—сильна кислота 101

Електрохімія

- КУБЛАНОВСЬКИЙ В.С., БЕРСІРОВА О.Л., ЯПОНЦЕВА Ю.С. Вплив етанолу на кінетику відно-
влення олова з цитратного електроліту 105
- ВАРЧЕНКО В.В., БЕЛКОВ К.М. Інверсійна вольтамперометрія вінпоцетину в присутності
іонів Ag^+ 110

Хімія високомолекулярних сполук

- КУЛИК Л.В., ГЛАДИР І.І., РОЖНОВА Р.А., ГАЛАТЕНКО Н.А. Новий біологічно активний по-
ліуретан з фолат-лактозою у своїй структурі: синтез і властивості 117
- БРАТИЧАК М.М., ЯЦІШИН О.І., МІТІНА Н.С., ЗАІЧЕНКО О.С. Кополімеризація монометакри-
латної похідної дигліциділового етеру діоксифенілпропану зі стиролом 122

Содержание

Неорганическая и физическая химия

- БУРЯК Н.И. Синтез металлических наночастиц и наногетероструктур титана из сольватокон-
плексов Ti(III) в органических растворителях 81
- ГРИЩЕНКО Л.Н., БЕЗУГЛАЯ Т.Н., ВАКАЛЮК А.В., РАДКЕВИЧ В.З., МИСЧАНЧУК Б.Г., ДЮК
В.С., ПИЩЕНКО Е.В. Функционализация поверхностного слоя углеродного волокна Br- и
N-содержащими функциональными группами 85
- РАКИТСКАЯ Т.Л., КЮСЕ Т.А., ГОЛУБЧИК К.О. Влияние фазового состава трепела на актив-
ность палладий-медного катализатора окисления монооксида углерода 91

МАСАЛОВИЧ Е.Е., САБОВ М.Ю., БАРЧИЙ И.Е., СОЛОМОН А.М. Фазовые равновесия в системе $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$	98
ПОТАПЕНКО Э.В., АНДРЕЕВ П.Ю., ПОГОРЕЛОВА И.П. Кинетика и механизм реакций озона с ацетатом $Mn(II)$ в системе уксусная кислота—сильная кислота	101

Электрохимия

КУБЛАНОВСКИЙ В.С., БЕРСИРОВА О.Л., ЯПОНЦЕВА Ю.С. Влияние этанола на кинетику восстановления олова из цитратного электролита	105
ВАРЧЕНКО В.В., БЕЛИКОВ К.Н. Инверсионная вольтамперометрия винпоцетина в присутствии ионов Ag^+	110

Химия высокомолекулярных соединений

КУЛИК Л.В., ГЛАДЫРЬ И.И., РОЖНОВА Р.А., ГАЛАТЕНКО Н.А. Новый биологически активный полиуретан, содержащий в своей структуре фолат-лактозу: синтез и свойства	117
БРАТЫЧАК М.Н., ЯЦИШИН О.И., МИТИНА Н.Е., ЗАИЧЕНКО А.С. Сополимеризация монометакрилатной производной диглицидилового эфира диоксифенилпропана со стиролом	122

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

BURYAK N.I. Synthesis of metal nanoparticles and nanoheterostructures of titanium from $Ti(III)$ solvatocomplexes in organic solvents	81
GRISHCHENKO L.N., BEZUGLAYA T.N., VAKALIUK A.V., RADKEVICH V.Z., MISCHANCHUK B.G., DIYUK V.Ye., ISHCHEKNO Ye.V. Functionalization of carbon fibre surface layer with Br- and N-containing functional groups	85
RAKITSKAYA T.L., KIOSE T.A., GOLUBCHIK K.O. The influence of the tripoli phase composition on the activity of palladium-copper catalysts for carbon monoxide oxidation	91
MASALOVICH Ye.Ye., SABOV M.Yu., BARCHII I.Ye., SOLOMON A.M. Phase equilibria in the $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$ system	98
POTAPENKO E.V., ANDREEV P.Yu., POGORELOVA I.P. Kinetics and mechanism of the reaction of ozone with acetate $Mn(II)$ in the system acetic acid—strong acid	101

Electrochemistry

KUBLANOVSKY V.S., BERSIROVA O.L., YAPONTSEVA Yu.S. The influence of ethanol on kinetics of tin (II) reduction from citrate electrolyte	105
VARCHENKO V.V., BELIKOV K.N. Stripping voltammetry of vinpocetine in the presence of silver (I) ions	110

Chemistry of High-Molecular Compounds

KULYK L.V., GLADYR I.I., ROZHNOVA R.A., GALATENKO N.A. New bioactive polyurethane, which contain folate-lactose in it's structure: synthesis and properties	117
BRATYCHAK M.N., YATSISHIN O.I., MITINA N.Ye., ZAICHENKO A.S. Copolymerization of monomethacrylate derivative of diglycidyl ether dioxidyphenylpropane with styrene	122

УДК 546.82(-022.532):543.42

М.І.Буряк

СИНТЕЗ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК ТА НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР ТИТАНУ ІЗ СОЛЬВАТОКОМПЛЕКСІВ Тi(III) В ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ

На основі спектроскопічних методів дослідження встановлено, що в етанолі та етиленгліколі утворюються сольваатокомплекси $Ti(III)$ — $[Ti(C_2H_6O)_6]^{3+}$ і $[Ti(C_2H_6O_2)_6]^{3+}$ квазіоктаедричної будови симетрії D_{4h} . При використанні відновника проведено деструкцію при 20 °С сольваатокомплексів $Ti(III)$ з одержанням металевих наночастинок Ti (8—20 нм) та наногетероструктур Ti з дрібнодисперсними оксидами SiO_2 і ZrO_2 розміром 20—40 нм.

ВСТУП. У зв'язку з широкою областю використання металевих наночастинок у різних областях сучасної хімії, технології і матеріалознавства для створення оптичних, наноелектронних і фотонних пристроїв, хімічних та біологічних сенсорів, каталізаторів, стекловидних з відбиваючими і поглинаючими властивостями [1] розвиваються препаративні методи їх синтезу [2]. Важливе значення у вирішенні цієї проблеми мають методи хімічного відновлення комплексних сполук металів у рідкому стані. Тому розробка способів синтезу наночастинок металів в органічних розчинниках із застосуванням комплексних сполук сприятиме розвитку нових технологій одержання наноматеріалів [3, 4].

У даній роботі синтезовано комплексні сполуки іонів титану в органічних розчинниках, ретельно досліджені їх властивості, будова за допомогою спектроскопії. Розроблені методи синтезу металевих наночастинок і наногетероструктур титану в рідкому середовищі із комплексних сполук можуть бути використані у вирішенні ряду технічних питань нанотехнологій.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Дослідження проведено з використанням електронної спектроскопії поглинання (ЕСП) (Specord UV-Vis), ІЧ-спектроскопії (Specord M-80), газової хроматографії (ЛХМ-80), рентгенофазового аналізу (ДРОН-3М), просвічуючої електронної мікроскопії (JEOL-100).

Електронна структура титану має вигляд $[Ar](3d)^2(4s)^2$. Цікавим є окиснення $Ti(III)$ з електронною конфігурацією $[Ar](3d)^1$. Для $Ti(III)$ характерно утворення комплексних сполук ква-

зіоктаедричної конфігурації. Основним термом вільного іона є 2D , а октаедричної структури — ${}^2T_{2g}$. Збудженим станом є 2E_g , який піддається спотворенню Яна–Теллера. З урахуванням тетрагонального спотворення до D_{4h} комплексних іонів $Ti(III)$, 2E_g буде розщеплюватися до ${}^2A_{1g} + {}^2B_{1g}$.

Нами вивчені комплексні сполуки $Ti(III)$ в органічних розчинниках (етанолі, етиленгліколі) методами електронної спектроскопії поглинання (ЕСП) при 20 °С та ІЧ-спектроскопії. В ЕСП при розчиненні солі $TiCl_3$ у спиртах зафіксовані смуги поглинання: в етанолі — 16000, 19800, етиленгліколі — 16000, 20000 cm^{-1} (рис. 1). Вид спектрів та частота поглинання, згідно з літературними даними [5, 6], характерні для комплексів $Ti(III)$ з утворенням центрального в'язла $[TiO_6]$

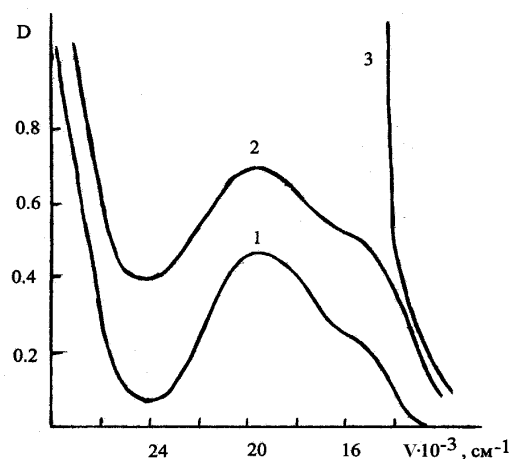


Рис. 1. ЕСП сольваатокомплексів $Ti(III)$ в етанолі (1) та етиленгліколі (2) при 20 °С, після внесення в систему відновника NaH_2PO_2 (3).

квазіоктаедричної будови. У відповідності до енергетичної схеми рівнів для $3d^1$ -електронної конфігурації дві смуги поглинання для хромофорів $[\text{TiO}_6]$ квазіоктаедричної симетрії порядку D_{4h} можуть бути віднесені до переходів ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ і ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$. Появу подвійного піка можна пояснити проявленням ефекта Яна–Тейллера у збудженому стані 2E_g , оскільки основний стан ${}^2T_{2g}$ розщеплюється на незначну величину порядку 400–800, в той час як для збудженого стану — на 1000–4500 см^{-1} [5].

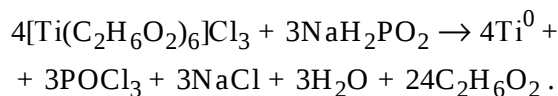
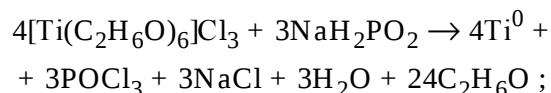
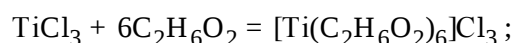
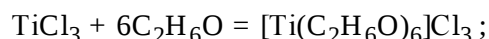
Якщо енергетична послідовність смуг поглинання має вигляд ${}^2A_{1g} < {}^2B_{1g}$, то в хромофорі $[\text{TiO}_6]$ існують чотири короткі і два довші зв'язки з лігандами, що відповідає симетрії D_{4h} . В такому випадку верхня компонента в спектрі дорівнює приблизно $10Dq$. В етанолі та етиленгліколі спектри Ti(III) ідентичні, тобто відбувається утворення хромофорів $[\text{TiO}_6]$ симетрії D_{4h} через існування сольватокompлексів $[\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_6]^{3+}$, де координація Ti(III) здійснюється молекулами етанолу та етиленгліколю з формуванням сольватокompлексів Ti(III) . Параметри електронної будови $10Dq$ для останніх становлять: в етанолі — 19800, а в етиленгліколі — 20000 см^{-1} , що підтверджує існування хромофорів $[\text{TiO}_6]$, за даними роботи [5] $10Dq = 20100 \text{ см}^{-1}$ для комплексів $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Відсутність атомів хлору в координаційній сфері комплексів Ti(III) у досліджуваних системах (етанолі та етиленгліколі) встановлювали по відпрацьованій методиці [7]. Додавання солі KCl (до насичення) у розчини не приводило до зміни в ЕСП комплексів Ti(III) , а при добавленні AgNO_3 до розчинів, які мають сольватокompлекси Ti(III) , випадав осад AgCl , що свідчить про існування іонів Cl^- у розчинниках і їх відсутність у координаційній сфері Ti(III) . Якщо зв'язок іонів Cl^- з комплексами Ti(III) був сильний, то осадження AgCl не відбувалося.

Запропоновано низькотемпературний метод перетворення сольватокompлексів Ti(III) у спиртах до наночастинок за допомогою відновника. Проведено пошук сполук, які б розчинялися в спиртах і відновлювали утворені там сольватокompлекси Ti(III) . Виявлено, що найбільше підходить до даної системи відновлення сольватокompлексів Ti(III) у спиртах гіпофосфіт натрію — NaH_2PO_2 .

При кімнатній температурі 20 °C для соль-

ватокompлексів Ti(III) в етанолі та етиленгліколі (рис. 1) при внесенні відновника NaH_2PO_2 в ЕСП зникають характерні смуги сольватокompлексів Ti(III) у спиртах і фіксується лише цілковите поглинання (рис. 1, крива 3). Це відбувається через руйнування сольватокompлексів $[\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_6]^{3+}$ та відновлення Ti(III) до Ti(0) . Передбачається, що сольватокompлекси Ti(III) відновлюються до Ti(0) у спиртах за наступними схемами:



У запропонованих процесах відновлення є отримані нами продукти реакції POCl_3 , H_3PO_4 , HCl . Підтвердженням цьому є зафіксовані в ІЧ-спектрах характерні смуги поглинання: POCl_3 — 486 см^{-1} $\nu_1(\text{PCl}_3)$, 1290 см^{-1} $\nu_2(\text{PO})$; H_3PO_4 — 1065

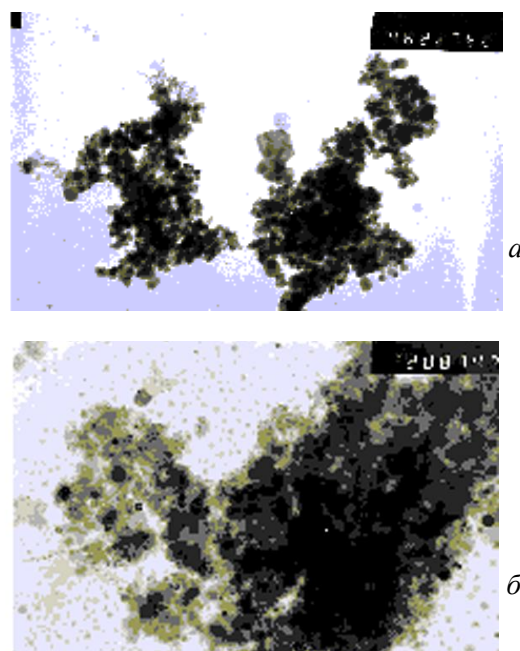


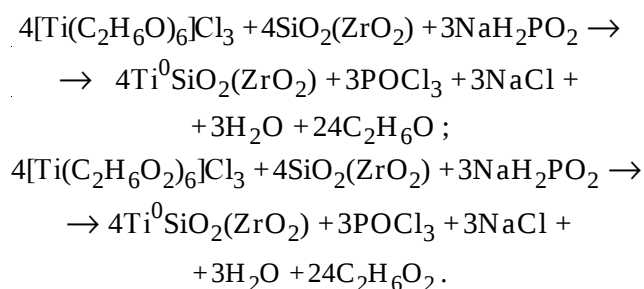
Рис. 2. Просвічуюча електронна мікроскопія наночастинок титану, отриманих відновленням $(\text{NaH}_2\text{PO}_2)$ сольватокompлексів: $[\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_6]^{3+}$ в етанолі — 10–20 (а); $[\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_4]^{3+}$ в етиленгліколі — 8–15 нм (б).

cm^{-1} $\nu_3(\text{PO})$, 567 cm^{-1} $\nu_4(\text{OPO})$; HCl — 2990 cm^{-1} , які співпадають з літературними даними [8].

Проведений рентгенофазовий аналіз осадів, виділених із досліджуваних систем, показав наявність металу титану. Величина частинок титану, оцінених по фізичному уширенню піків [9], становить $\sim 6 \text{ nm}$, що відповідає утворенню наночастинок [10, 11]. За результатами просвічуючої електронної мікроскопії підтверджено знаходження в спиртах наночастинок титану при відновленні сольватокмплесів Ti(III) сполукою NaH_2PO_2 з розмірами, що становлять: в етанолі — $10\text{--}20$, етиленгліколі — $8\text{--}15 \text{ nm}$ (рис. 2).

Виявлено також, що поряд з відновленням Ti(III) до Ti(0) відбувається окислення P^{1+} до P^{5+} і утворення хлористого фосфору POCl_3 з подальшою його взаємодією з H_2O до ортофосфорної кислоти ($\text{POCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{HCl}$).

Для одержання наногетероструктурних композитів наночастинки титану були нанесені на поверхню дрібнодисперсних неорганічних оксидів — SiO_2 та ZrO_2 у рідкому середовищі. При введенні в спиртові системи, які мають сольватокмплеси Ti(III) , дрібнодисперсних оксидів SiO_2 та ZrO_2 на їх поверхнях при деструкції відновником NaH_2PO_2 сольватокмплесів Ti(III) відбувається сорбція металевих наночастинок титану. Покриття оксидів SiO_2 та ZrO_2 здійснюється за наступною схемою:



Це підтверджено даними рентгенофазового аналізу осадів із досліджуваних систем і електронною мікроскопією зразків, де було встановлено утворення наногетероструктур титану з оксидами SiO_2 та ZrO_2 розміром $20\text{--}40 \text{ nm}$ (рис. 3).

Таким чином, розроблені методи синтезу металевих наночастинок та наногетероструктур Ti деструкцією сольватокмплесів Ti(III) за допомогою відновника при кімнатній температурі в етанолі і етиленгліколі дозволяють створювати нові наноматеріали для нанотехнологій.

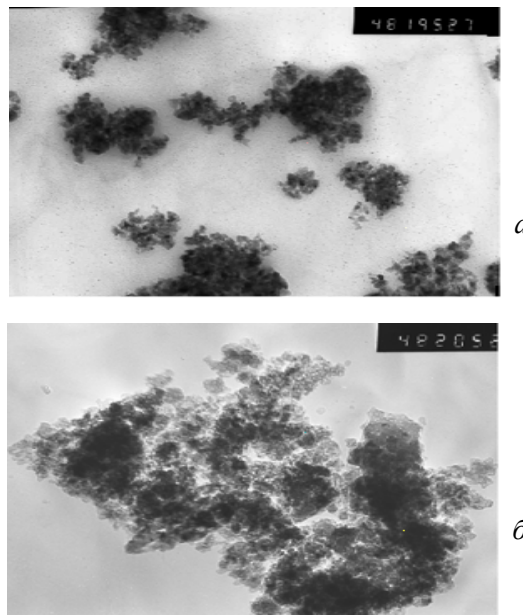


Рис. 3. Мікрофотографії наногетероструктурних композитів Ti з SiO_2 — $20\text{--}30$ (а) та ZrO_2 — $30\text{--}40 \text{ nm}$ (б), отриманих відновленням сольватокмплесів Ti(III) в етиленгліколі.

Синтезовані металеві наночастинки та наногетероструктури титану можуть бути використані при створенні нових активних та селективних каталізаторів, адсорбентів, у машинобудуванні, в електронних приладах, в медицині при виготовленні протезів та ін.

РЕЗЮМЕ. На основі спектроскопічних методів дослідження встановлено, що в етанолі і етиленгліколі утворюються сольватокмплеси Ti(III) — $[\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_6]^{3+}$ і $[\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_6]^{3+}$ квазіоктаедричного строєння симетрії D_{4h} . При використанні відновника здійснюється деструкція при 20°C сольватокмплесів Ti(III) з отриманням металічних наночастинок Ti ($8\text{--}20 \text{ nm}$) і наногетероструктур Ti з мелкодисперсними оксидами SiO_2 і ZrO_2 розміром $20\text{--}40 \text{ nm}$.

SUMMARY. It has been found by spectroscopic methods of investigation that solvatocomplexes Ti(III) — $[\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_6]^{3+}$ and $[\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_6]^{3+}$ of quasioctahedral configuration symmetry D_{4h} are formed in ethanol and ethylene glycol. Using a reductant, destruction of Ti(III) solvatocomplexes has been carried out at 20°C to obtain Ti metal nanoparticles ($8\text{--}20 \text{ nm}$) and Ti nanoheterostructures with finely divided SiO_2 and ZrO_2 oxides of $20\text{--}40 \text{ nm}$ size.

ЛІТЕРАТУРА

1. Белоглазкина Е.К., Мажуга А.Г., Ромашина Р.Б. и др. // Успехи химии. -2012. -**81**, № 1. -С. 65—90.
2. Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Там же. -2011. -**80**, № 7. -С. 535—662.
3. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. -М.: Физматлит, 2000.
4. *Nanotechnology: Shaping the World Atom by Atom* / Ed. M.C.Roco. -Washington: Amer. Chem. Soc., 2000.
5. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 1,2.
6. Волков С.В., Яцимирский К.Б. Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1997.
7. Буряк Н.И., Силюнская Т.А., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 2. -С. 73—77.
8. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
9. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. // Завод. лаборатория. -1994. -**12**, № 1. -С. 76—78.
10. Сергеев Г.Б. // Нанохимия. -М.: Изд-во МГУ, 2003.
11. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. -М.: ООО "Азбука-2000", 2006.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 11.03.2015

**Л.Н.Грищенко, Т.Н.Безуглая, А.В.Вакалюк, В.З.Радкевич,
Б.Г.Мисчанчук, В.Е.Диук, Е.В.Ищенко**

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА Br- И N-СОДЕРЖАЩИМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ *

Проведено бромирование углеродного волокна Бусофит и получены активные прекурсоры, в которых бром способен к дальнейшему замещению азотсодержащими функциональными группами. Установлено, что бромирование углеродного волокна жидким бромом приводит к введению в поверхностный слой до 1 ммоль/г брома. Изучены физико-химические свойства образцов. Показана возможность применения бромсодержащих прекурсоров для синтеза материалов с поверхностными азотсодержащими функциональными группами.

ВВЕДЕНИЕ. Углеродные волокна (УВ) благодаря развитой поверхности, пористой структуре, химической и механической устойчивости в различных средах являются перспективным материалом для получения селективных адсорбентов, катализаторов и носителей катализаторов [1, 2]. Кроме развитой удельной поверхности и пористости, для УВ характерно наличие поверхностных групп, состав и концентрация которых определяют его химические свойства. Физико-химические свойства углеродных материалов можно варьировать с помощью химического модифицирования поверхности [3–7]. Важной задачей является функционализация поверхностного слоя углеродного волокна группами, содержащими Hal-, N-, S- и другие гетероатомы. Эти поверхностные центры, в отличие от кислородсодержащих групп, изменяют кислотно-основные свойства поверхности в широком интервале и могут выступать более эффективными центрами адсорбции металлов и металлсодержащих соединений [8–10].

Одним из наиболее распространенных синтетических подходов, применяемых в органическом синтезе для получения N-содержащих производных, является первоначальное получение Hal-содержащего прекурсора, в котором атом галогена может быть замещен на другие функциональные группы [10–13]. Однако значительная часть литературных данных посвящена бромированию углеродных материалов в жестких ус-

ловиях (плазмохимическая обработка или модифицирование с помощью микроволнового излучения и т.д.), что требует сложного и дорого оборудования и специальных условий проведения реакции [8, 9, 14, 15]. Часто полученные материалы содержат бром в адсорбированной форме или в виде интеркалятов, не способных к дальнейшему замещению на другие типы функциональных групп [16–18]. Поэтому актуальным является применение метода бромирования, позволяющего получить химически закрепленный бром в существенной концентрации в мягких условиях проведения реакции. Кроме того, важным является модифицирование именно углеродных волокон, обладающих по сравнению с другими углеродными материалами рядом преимуществ (повышенная термическая устойчивость, возможность получения адсорбентов и катализаторов в виде тканей, меньшее влияние внутренне-диффузионных осложнений и т.д.), тем более, что модифицированию волокон в литературе уделяется недостаточно внимания.

Цель данной работы — синтез активных бромсодержащих прекурсоров на основе углеродного волокна в мягких условиях, способных к дальнейшему замещению брома на азотсодержащие группы, а также изучение их термодесорбционных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве исходного материала было использовано промышленное углеродное волокно Бусофит, полу-

* Работа выполнена при поддержке образовательной программы Кабинета Министров Украины “100+100+100” (постановление № 411 от 13.04.2011 г. и № 546 от 16.05.2011 г.).

чаемое при карбонизации и активации технической вискозной нити (ОАО СветлогорскХимволокно, Беларусь). Удельная поверхность и суммарный объем пор для него составляют: $S_{\text{ВЕТ}} = 1380 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_s = 0.63 \text{ см}^3/\text{г}$.

Бромирование жидким бромом проводили следующим образом. Образец волокна массой 5 г обрабатывали 100 мл жидкого Br_2 при комнатной температуре в течение 1 ч, а затем — 200 мл 10 %-го раствора оксалата калия до прекращения выделения углекислого газа, отфильтровывали, промывали водой до отсутствия в промывных водах ионов Br^- , сушили на воздухе при 393 К 10 ч. Полученные образцы обозначены как Бус/ Br_2 .

Для модифицирования бромированного волокна аминами образцы Бус/ Br_2 заливали избытком 20 %-го спиртового раствора амина и выдерживали при температуре 383—393 К в течение 15 ч в автоклаве. После этого волокно промывали водой, 0.1 н. соляной кислотой для удаления физически сорбированного амина, 1 %-м раствором соды для восстановления основного состояния аминогрупп и дистиллированной водой до нейтрального pH промывных вод. Образцы сушили на воздухе 10 ч при 393 К. Модифицирование проводили этилендиамином (En), диэтиламином (Et_2N), моноэтаноламином (MEA) и сульфоланилэтилендиамином (SuEn); полученные образцы обозначены как: Бус/ Br_2 /En, Бус/ Br_2 / Et_2N , Бус/ Br_2 /MEA и Бус/ Br_2 /SuEn.

Концентрацию брома в образцах устанавливали методом Фольгарда с предварительным переводом волокна в растворимую форму, сплавляя его со смесью NaOH и NaNO_3 [19]. Образцы волокна исследовали с использованием методов термогравиметрии (ТГА) и термопрограммируемой десорбционной масс-спектрометрии (ТПДМС) (скорость нагрева — 10 К/мин, температура — 303—1073 К).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Как видно из рис. 1, а, на поверхности исходного волокна присутствуют кислородсодержащие группы, которые разлагаются с образованием преимущественно монооксида углерода (m/z 28). Кислородсодержащие группы, деструкция которых осуществляется при достаточно высоких температурах (выше 873—973 К) с выделением CO, могут быть идентифицированы как фенольные [20]. Десорбция воды (m/z 18) и CO_2 (m/z 44) происходит при

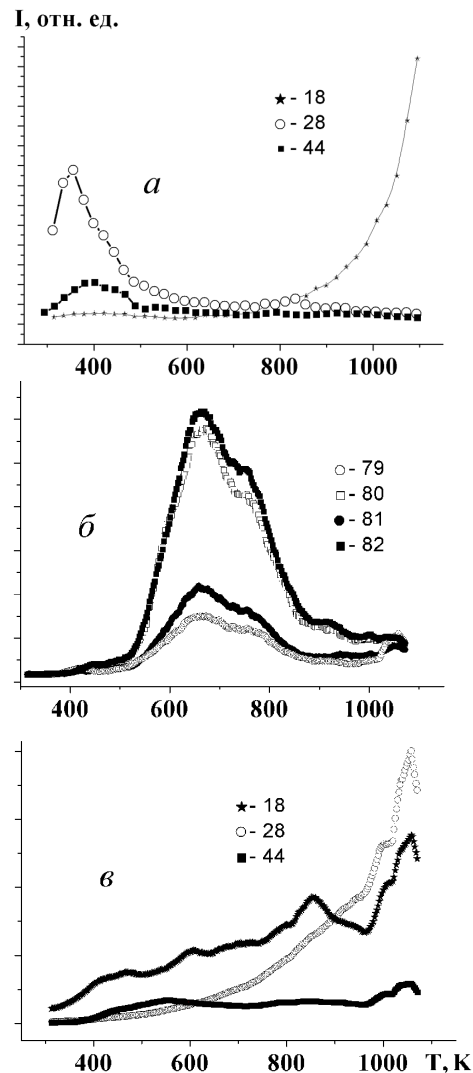


Рис. 1. ТПДМС-профили для образцов исходного волокна (а — m/z 18, 28, 44) и Бус/ Br_2 (б — m/z 79, 80, 81, 82; в — m/z 18, 28, 44). Интенсивность выделения CO_2 увеличена в 5 раз.

относительно низких температурах — большая часть их выделяется при температуре до 473 К, что свидетельствует о присутствии на поверхности исходного волокна в основном физически сорбированных форм воды и CO_2 .

В ТПДМС-спектре Бус/ Br_2 (рис. 1, б) обнаружены сигналы, отвечающие десорбции бромоводорода и атомарного брома с поверхности волокна. Фрагменты с m/z 80 и 82 (HBr) в продуктах десорбции присутствуют в равном количестве, что соответствует природному соотношению изотопов брома. Сигналы фрагментов с

m/z 79 и 81 (Br) значительно менее интенсивны и полностью синхронны с температурными зависимостями выделения HBr, что указывает на образование Br в результате диссоциации HBr в масс-спектрометре, а не из-за разложения бромсодержащих групп на поверхности волокна. Приведенные данные свидетельствуют о том, что HBr является единственным бромсодержащим продуктом десорбции с поверхности бромированного волокна. Десорбция бромоводорода происходит в достаточно широком температурном интервале, что говорит об энергетической неоднородности поверхностных центров, участвующих в бромировании (рис. 1, б). Температурный интервал десорбции брома с поверхности волокна составляет 423–883 К с максимумами при 663 и 753 К. Температуры десорбции брома являются достаточно высокими, это означает, что он химически закреплен на поверхности углеродного волокна. Химическим анализом было установлено, что бромирование приводит к введению в поверхностный слой до 1 ммоль/г брома.

При бромировании волокна жидким бромом углеродная матрица частично окисляется, о чем сигнализирует изменение формы и относительных интенсивностей выделения CO, CO₂, H₂O (ср. рис. 1, а и рис. 1, в). Вследствие параллельного окисления на поверхности Бус/Br₂ формируются новые низкотемпературные CO-центры. Анализ ТПДМС-спектров показывает существенную десорбцию CO в интервале температур 573–973 К, что соответствует разложению лактонных и ангидридных групп [20]. Значительной остается десорбция CO в высокотемпературной области, что указывает на существенное содержание фенольных групп на поверхности Бус/Br₂. Десорбция воды наблюдается во всем исследуемом интервале температур, особенно в области высоких температур (> 773 К), что связано с разрушением преимущественно OH-групп (гидроксильных и фенольных) и подтверждается значительным выделением CO в этих условиях. Интенсивность выделения CO₂ с поверхности и для исходного волокна, и для Бус/Br₂ гораздо ниже интенсивности выделения CO, что свидетельствует о наличии лишь небольшого количества кислородсодержащих групп, разлагающихся с выделением диоксида углерода. Таким образом, бромирование Бусофита не приводит к формированию поверхностных CO₂-центров.

Согласно данным ТГА (рис. 2, а), для исходного образца УВ наблюдается относительно небольшая (около 4.5 %) общая потеря массы во всем температурном интервале, что обусловлено присутствием незначительного количества поверхностных кислородсодержащих групп и согласуется с данными ТПДМС. Для бромированных образцов существенно увеличивается общая потеря массы (до 21 %) и в значительной мере изменяется форма дифференциальных кривых — появляется новый пик с максимумом при 503 К (рис. 2, б). На дифференциальных кривых бромированного волокна присутствуют, как правило, три температурных эффекта потери массы: первый — 303–453 К с максимумом при 393 К, что соответствует выделению сорбированной воды с поверхности образцов; второй — 453–713 К с максимумом при 503 К (выделение низкотемпературных форм брома, CO и CO₂); третий — 713–1123 К с максимумом при 993 К (выделение высокотемпературной формы брома и ок-

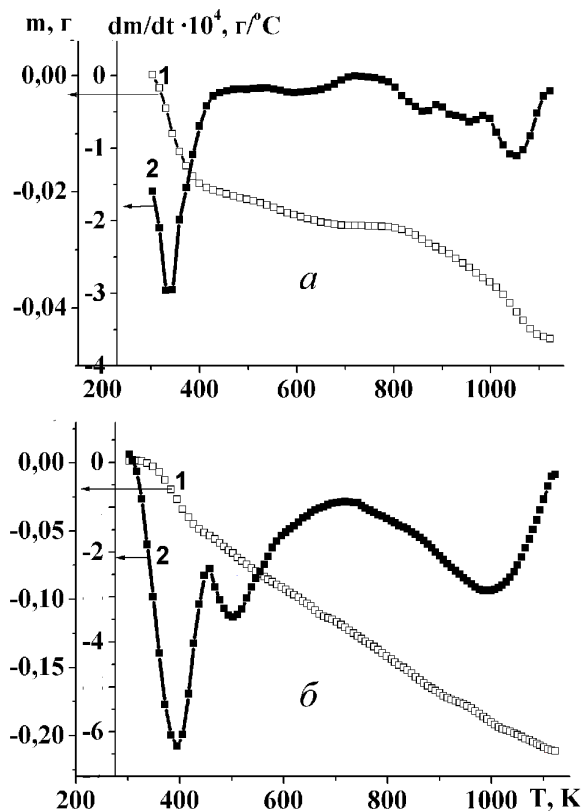


Рис. 2. Температурные зависимости потери массы в интегральной (1) и дифференциальной форме (2) для исходного волокна (а) и Бус/Br₂ (б).

сидов углерода). Поверхностная концентрация брома рассчитана по эффекту уменьшения массы во втором температурном интервале. При анализе кривых ТГА учтены относительные интенсивности и температурные интервалы выделения CO , CO_2 , полученные методом ТПДМС. Согласно данным ТГА, в низкотемпературной области десорбируется около 70 % брома от его общего содержания в образце, температура максимальной десорбции брома с поверхности волокна для образца Бус/ Br_2 составляет 503 К.

После обработки бромированного волокна спиртовыми растворами аминов наблюдается практически полное отсутствие брома в образцах, а на термодесорбционных кривых присутствуют сигналы, отвечающие фрагментам, образующимся при термодесорбции аминогрупп с поверхности волокна. Как известно, интенсивность пиков молекулярных ионов аминов очень мала вследствие высокой интенсивности процессов распада. Действительно, для использованных в данной работе аминов практически не регистрируются сигналы, соответствующие молекулярным ионам. В то же время присутствуют фрагментарные ионы так называемой “аминной серии” (с m/z 30, 44, 58, 72), образующиеся в результате α -разрывов связи $\text{C}-\text{C}$ с последующими перегруппировочными процессами. Десорбция с поверхности фрагментов амина (с m/z 30, 44, 58, 72) происходит в температурном интервале 453–573 К и характеризуется наличием двух эффектов — максимума при 503–523 К и пологого участка при $T > 523$ К (рис. 3, а).

На рис. 3, б приведены типичные термодесорбционные кривые, полученные при модифицировании бромсодержащего прекурсора аминами (на примере Бус/ Br_2/En). По результатам ТГА, после обработки бромированного волокна спиртовым раствором амина на кривых потери массы наблюдается пик в области 443–733 К, что согласуется с данными ТПДМС и подтверждает процесс замещения брома аминокруппами. Концентрация азотсодержащих групп, привитых к поверхности Бусофита, оценивалась по потере массы в указанном выше температурном интервале с учетом определенных количеств оксидов углерода, выделяющихся в этой же температурной области.

Согласно данным ТГА, в результате моди-

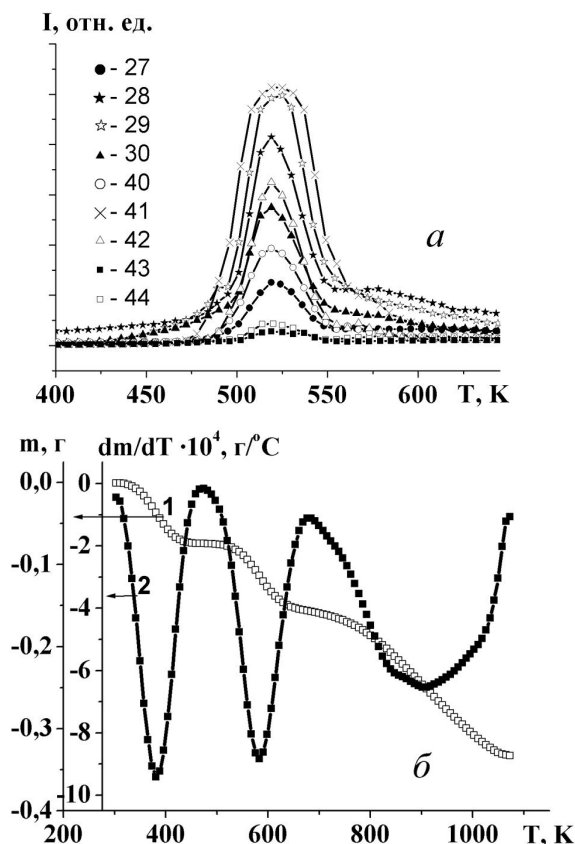


Рис. 3. ТПДМС-профили (а) и температурные зависимости потери массы в интегральной (1) и дифференциальной форме (2) для образца Бус/ Br_2/En (б).

фицирования на поверхности образцов волокна происходит образование аминокрупп в количестве 0.62–0.95 ммоль/г (таблица). Кроме существенного увеличения интенсивности потери массы в интервале 443–733 К, модифицирование бромированных образцов волокна аминоксоединениями приводит к смещению этого пика в высокотемпературную область на 55–115 К по сравнению с температурами десорбции брома. Высокотемпературный ($T > 823$ К) эффект потери массы для Бус/ Br_2/En (рис. 3, б) близок к соответствующему эффекту для Бус/ Br_2 и связан с термодеструкцией высокотемпературных кислородсодержащих центров, преимущественно фенольных групп.

В соответствии с температурами максимума десорбции аминированные волокна образуют ряд Бус/ $\text{Br}_2/\text{Et}_2\text{N}$ > Бус/ Br_2/En > Бус/ Br_2/MEA > Бус/ Br_2/SuEn . Поверхностные концентрации при-

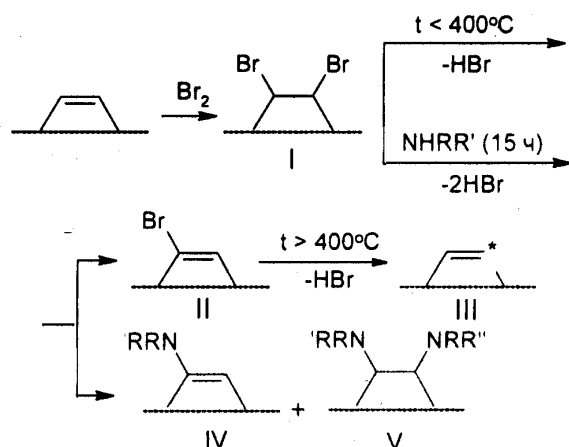
Данные ТГА аминированных образцов

Образец	Δm , г/г	$T_{\max}$, К	ΔT , К	C_N , моль/г
Бус/Br ₂ /En	0.33	583	473–678	0.87
Бус/Br ₂ /Et ₂ N	0.14	618	443–733	0.62
Бус/Br ₂ /MEA	0.34	573	443–688	0.95
Бус/Br ₂ /SuEn	0.38	558	463–678	0.66

П р и м е ч а н и я. Δm — общая потеря массы; $T_{\max}$ — температура максимума десорбции; ΔT — температурный интервал десорбции аминогрупп с поверхности волокна; C_N — концентрация N-содержащих групп.

витых аминов, как и температуры их деструкции, не зависят от природы амина и его молекулярной массы, что подтверждает ковалентное закрепление аминов на поверхности волокна. Разложение больших по размеру групп при более низких температурах (Бус/Br₂/SuEn) можно объяснить увеличением количества центров разложения (количество связей между атомами азота, углерода и серы) и, как следствие, возрастанием вероятности разрыва какой-либо связи в привитом остатке амина. Как правило, разрыв одной из связей влечет деструкцию всего привитого фрагмента. Большее количество привитого моноэтанолamina, вероятно, связано с его более прочной адсорбцией на полярных группах углеродного волокна.

Химические превращения поверхностного слоя при модифицировании бромсодержащих прекурсоров аминосоединениями можно обобщить следующей схемой:



При бромировании волокна происходит присоединение брома к двойной связи с образованием бромсодержащего прекурсора I. При незначительном нагревании бромированных УВ (продукт I) происходит отщепление одной молекулы HBr и образуется продукт II. Дальнейшее нагревание (выше температуры 673 К) сопровождается радикальными процессами и десорбцией второй молекулы HBr с поверхности с образованием продукта III.

При обработке бромированного УВ (I) аминосоединениями происходит отщепление молекулы HBr и замещение второго атома брома на аминогруппу (IV). Возможным является дальнейшее присоединение амина к продукту IV с образованием диаминопроизводного (V). Поскольку концентрация аминогрупп в полученных образцах несколько меньше, чем концентрация брома, аминированные образцы содержат смесь продуктов: 70–90 % IV и 10–30 % V. Неполное замещение брома на аминогруппы связано с возможным параллельным отщеплением второго атома брома в щелочной среде. Небольшие количества продукта V связаны с невысокой реакционной способностью двойной связи (IV) в процессе присоединения второй молекулы амина.

ВЫВОДЫ. Таким образом, проведено бромирование углеродного волокна и получены активные бромсодержащие прекурсоры, содержащие до 1 ммоль/г брома. Десорбция брома с поверхности волокна происходит в достаточно широком температурном интервале в виде двух форм — высоко- и низкотемпературной. Температуры десорбции брома являются достаточно высокими (максимумы при 663 и 753 К), что свидетельствует о химическом закреплении его на поверхности углеродного волокна. Показано, что при обработке бромированного волокна аминосоединениями бром замещается на аминогруппы, концентрация которых составляет 0.62–0.95 ммоль/г. Полученные образцы обладают достаточной термической стабильностью и могут быть использованы как матрицы для нанесения металлов. Катализаторы, полученные на основе галогенсодержащих прекурсоров, могут иметь повышенную активность за счет уменьшения размеров частиц нанесенного благородного металла и более равномерного их распределения на поверхности носителя.

РЕЗЮМЕ. Проведено бромовання вуглецевого волокна Бусофіт і отримані активні прекурсори, в яких бром здатний до подальшого заміщення на азотвмісні функціональні групи. Встановлено, що бромовання вуглецевого волокна рідким бромом приводить до введення в поверхневий шар до 1 ммоль/г броду. Вивчено фізико-хімічні властивості синтезованих зразків. Показано можливість застосування бромвмісних прекурсорів для одержання матеріалів з поверхневими азотвмісними функціональними групами.

SUMMARY. Carbon fibres Busofit were brominated and active precursors in which bromine is capable for further substitution by N-containing functional groups were obtained. It was found that bromination of carbon fibres by liquid bromine leads to the grafting up to 1 mmol/g of bromine onto the surface layer. Physicochemical properties of the samples obtained were investigated. The possibility of using the brominated precursors for the synthesis of materials with surface nitrogen-containing functional groups was shown.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zverev M.P. // *Fibre Chem.* -2002. -**34**, № 6. -P. 456—465.
2. Бекман И.Н., Балец В., Матушек Г., Кеттруп А. // *Вестн. Москов. ун-та. Сер. 2. Химия.* -2000. -**41**, № 5. -С. 338—342.
3. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. // *Activated carbon.* -Amsterdam: Elsevier, 2006.
4. Bansal R.C., Goyal M. *Activated carbon adsorption.* -Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.
5. Bandosz T.J. *Activated carbon surfaces in environmental remediation. Interface science and technology.* Vol. 7. -San Diego: Academ. Press, 2006.
6. Figueiredo J.L., Ribeiro M.F.R. // *J. Energy Chem.* -2013. -**22**. -P. 195—201.
7. Meng L., Cho Ki-S., Park S.-J. // *Carbon Lett.* -2009. -**10**, № 3. -P. 221—224.
8. Friedrich J.F., Wettmarshausen S., Hennecke M. // *Surf. Coat. Technol.* -2009. -**203**. -P. 3647—3655.
9. Friedrich J.F., Hidde G., Lippitz A., Unger W.E.S. // *Plasma Chem. Plasma Process.* -2013. -**34**, № 3. -P. 621—645.
10. Do Nascimento G.M., Hou T., Kim Y.A. et al. // *Nano Lett.* -2008. -**8**. -P. 4168—4172.
11. Georgakilas V., Otyepka M., Bourlino A.B. et al. // *Chem. Rev.* -2011. -**112**, № 11. -P. 6156—6214.
12. Salvagione H.J., Martinez G., Ellis G. // *Macromol. Rap. Commun.* -2011. -**32**. -P. 1771—1789.
13. Friedrich J.F., Wettmarshausen S., Hanelt S. et al. // *Carbon.* -2010. -**48**, № 13. -P. 3884—3894.
14. Wettmarshausen S., Kuhn G., Hidde G. et al. // *Plasma Processes Polym.* -2007. -**4**, № 9. -P. 832—839.
15. Friedrich J.F., Wettmarshausen S., Hennecke M. // *Surf. Coat. Technol.* -2009. -**203**, № 23. -P. 3647—3655.
16. Gaier J.R., Ditmars N.F., Dillon A.R. // *Carbon.* -2005. -**43**. -P. 189—193.
17. Jaworske D.A., Gayer J.R., Maciag C., Slabe M.E. // *Ibid.* -1987. -**25**. -P. 779—782.
18. Mathur R.B., Bahl O.P., Kannan A. et al. // *Ibid.* -1996. -**34**. -P. 1215—1220.
19. ISO 1841-1:1996.
20. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M. // *Carbon.* -1999. -**37**. -P. 1379—1389.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко
Институт физико-органической химии
НАН Беларуси, Минск
Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко
НАН Украины, Киев

Поступила 09.04.2015

Т.Л.Ракитская, Т.А. Киосе, К.О. Голубчик**ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ТРЕПЕЛА НА АКТИВНОСТЬ
ПАЛЛАДИЙ-МЕДНОГО КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА**

Методом РФА изучен фазовый состав трех образцов природного трепела (П–Тр). Установлено наличие фаз α -кварца, α -тридимита, α,β -кристобалита и кальцита, содержание которых определяется происхождением трепелов. ИК-спектральные исследования также подтвердили полифазовый характер природных минералов. В реакции окисления монооксида углерода кислородом тестировали катализаторы состава $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/П-Тр$, активность которых зависит от соотношения суммарного содержания фаз α -кварца и кальцита к суммарному содержанию фаз α -тридимита и α,β -кристобалита.

ВВЕДЕНИЕ. Анализ публикаций за последние 10 лет показал, что среди катализаторов низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом доля металлокомплексных катализаторов, закрепленных на различных носителях, составляет примерно 20 % и во всех случаях базовыми компонентами являются соединения палладия (II) и меди (II) [1]. Активность таких катализаторов регулируется за счет изменения состава прекурсоров палладия (II) и меди (II), введения дополнительных компонентов, влияющих в основном на состав координационной сферы названных металлов, а также природы носителей и способа получения катализатора [1, 2].

В отличие от работ, в которых применялись дорогостоящие носители, в нашей показана перспективность разработки и использования катализаторов на основе комплексов палладия (II) и меди (II), закрепленных на дешевых природных сорбентах Украины разного минералогического и химического состава, а именно, цеолитах [3], бентонитах [4], базальтовых туфах [3, 5] и дисперсных кремнеземах (трепел) [3]. Все перечисленные носители, кроме трепела, требуют предварительной активации кислотнo-термальным способом, в результате которой изменяются не только физико-химические и структурно-адсорбционные свойства, но и фазовый состав, и соотношение доминирующих фаз носителя. Так, с увеличением содержания аморфного кремнезема в составе бентонитов различного происхождения связывают возрастание адсорбционной способности по отношению к ионам металлов

[6, 7] и каталитической активности комплексов палладия (II) и меди (II) в реакции окисления монооксида углерода кислородом [4]. Отмечается [8–10], что максимальная активность композиции $ZnCl_2$ /бентонит в реакциях алкилирования достигается при оптимальном соотношении кислотнo-активированной фазы монтмориллонита и аморфного кремнезема. На примере базальтового туфа — полифазового минерала, содержащего преимущественно монтмориллонит, морденит и клиноптилолит, определен вклад каждой из фаз в суммарную каталитическую активность нанесенных медно-палладиевых комплексов в реакции окисления монооксида углерода кислородом [5].

Из данных работ [11–17] следует, что природные кремнеземы (трепелы, диатомиты), в зависимости от происхождения, характеризуются сложным фазовым составом и, наряду с α -кварцем, содержат другие формы оксида кремния, кальцит, клиноптилолит, монтмориллонит, полевой шпат, оксиды железа и других металлов; образцы отличаются кристалличностью и наличием либо отсутствием аморфной фазы SiO_2 . Природные кремнеземы главным образом применяются в качестве адсорбентов ионов металлов [11, 13, 16, 17–19] и практически не изучены в качестве носителей металлокомплексных катализаторов редокс-реакций с участием газообразных токсичных веществ.

Цель работы — установить связь между фазовым составом природного трепела разного происхождения и активностью $Pd(II)-Cu(II)/П-Тр$ катализатора окисления монооксида углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Использовались образцы природных трепелов из разных месторождений, усредненный химический состав которых по преобладающим оксидам SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 , а также равновесные значения pH суспензии (pH_s) и величины удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$), определенные по изотермам адсорбции паров воды, представлены в табл. 1.

Рентгенофазовый анализ образцов выполняли на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$), с графитовым монохроматором на вторичном пучке. Для регистрации дифрактограмм образцы после растирания в ступке помещали в стеклянную кювету с рабочим объемом $2 \times 1 \times 0.1 \text{ см}^3$. Дифрактограммы измерены в интервале углов $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$ с шагом 0.03° и временем накопления 60 с в каждой точке.

ИК-спектры таблетированных образцов получали на приборе Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Frontier ($400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$, с разрешением 4 см^{-1}). Смесь (1 мг вещества на 200 мг KBr) прессовали под давлением 7 т/см^2 в течение 30 с.

Образцы катализатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{--Cu}(\text{NO}_3)\text{--KBr/П--Тр}$ (П--Тр — П--Тр(К), П--Тр(З) или П--Тр(М--П)) с одинаковым содержанием компонентов готовили по следующей методике. 10 г носителя постоянного фракционного состава (0.75 мм) пропитывали 5 мл раствора с заданным соотношением компонентов. Полученную влажную массу сушили в воздушной среде при температуре 383 К до постоянной массы.

Кинетику низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом изучали в про-

точной по газу термостатированной при 293 К установке, в реакторе с неподвижным слоем катализатора, при начальной концентрации CO 300 мг/м^3 , линейной скорости газовоздушной смеси (ГВС) $U = 4.2 \text{ см/с}$ и постоянной относительной влажности ГВС $76 \text{ \%}$.

Скорость реакции рассчитывали по формуле:

$$W = \frac{w(C_{\text{CO}}^{\text{H}} - C_{\text{CO}}^{\text{K}})}{m_{\text{K}}}, \text{ моль/(\text{г}\cdot\text{с})},$$

где $w = 1.67 \cdot 10^{-2}$ — объемный расход ГВС, л/с; C_{CO}^{H} , C_{CO}^{K} — начальная и конечная концентрации CO , моль/л; m_{K} — масса образца катализатора, г.

На основании экспериментальных данных для стационарного режима рассчитывали константу скорости:

$$k_1 = \frac{1}{\tau'} \ln \frac{C_{\text{CO}}^{\text{H}}}{C_{\text{CO}}^{\text{K}}}, \text{ с}^{-1},$$

где $\tau' = 1.05 \text{ с}$ — время контакта ГВС с катализатором, рассчитанное как отношение высоты слоя катализатора к линейной скорости ГВС.

На рис. 1, а–в представлены дифрактограммы образцов П--Тр(К), П--Тр(З) и П--Тр(М--П), из которых следует, что трепелы из разных месторождений существенно отличаются своими рентгеноспектральными характеристиками, являясь кристаллическими, но с определенной степенью аморфизации.

Следует отметить, что в цитируемых работах [11–17, 22] очень скупо представлены результаты идентификации фазового состава природных кремнеземов и не табулированы рентгеноспектральные характеристики, что затрудняет анализ и применение этих данных для характе-

ристики образцов природного трепела из других месторождений. В табл. 2 для образцов П--Тр(К), П--Тр(З) и П--Тр(М--П) обобщены данные о фазовом составе и межплоскостных расстояниях. Достоверность идентификации фаз α -кварца, α , β -кристобалита, α -тридимита, а также кальцита доказывается хорошим, а во многих случаях идеальным совпадением экспериментальных и справочных [23]

Т а б л и ц а 1

Химический состав и некоторые физико-химические характеристики природных трепелов из разных месторождений

Носитель (месторождение)	Оксиды, % мас.			pH_s [20]	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$ [21]
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 + FeO		
П--Тр(К) (Коноплянское месторождение, Кировоградская обл., Украина)	82.1	6.8	4.5	8.75	60
П--Тр(З) (Зикеевское месторождение, Нижегородская обл., Россия)	89.2	6.5	2.5	8.75	64
П--Тр(М--П) (Могилев-Подольское месторождение, Винницкая обл., Украина)	92.0	3.0	0.9	9.22	31

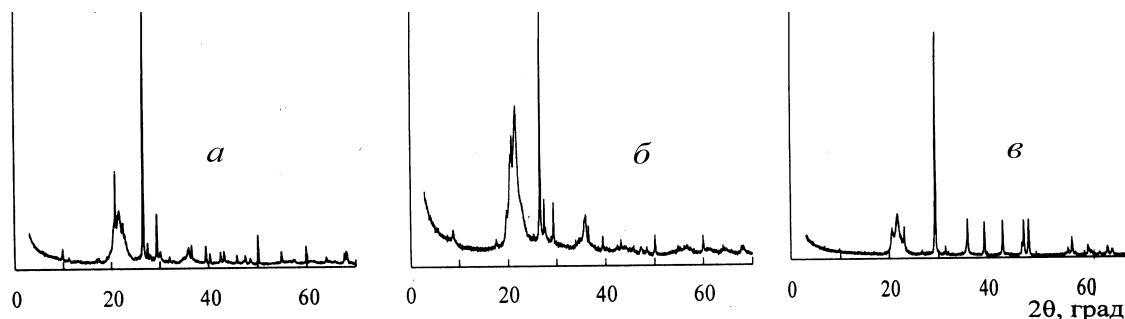


Рис. 1. Дифрактограммы образцов природного трепела: *a* — П-Тр(К); *б* — П-Тр(З); *в* — П-Тр(М-П).

Т а б л и ц а 2

Фазовый состав образцов природного трепела и межплоскостные расстояния

Фаза	Межплоскостные расстояния d , Å
П-Тр(К)	
α -SiO ₂ (α -кварц)	4.265 (4.25)*; 3.348 (3.35); 2.459 (2.45); 2.238 (2.23); 2.129 (2.12); 1.980 (1.97); 1.819 (1.82); 1.672 (1.66); 1.542 (1.54); 1.383 (1.383); 1.375 (1.375)
α -Тридимит	4.341 (4.30); 3.247 (3.21); 2.501 (2.49); 4.063 (4.08)
β -Кристаллит	4.164 (4.142); 2.532 (2.527); 2.078 (2.072)
α -Кристаллит	2.484 (2.48); 1.876 (1.87); 1.605 (1.61)
Кальцит	3.038 (3.035); 2.284 (2.285); 2.095 (2.095); 1.913 (1.913)
П-Тр(З)	
α -SiO ₂ (α -кварц)	4.225 (4.25); 3.341 (3.35); 2.457 (2.45); 2.282 (2.29); 2.236 (2.23); 2.128 (2.12); 1.980 (1.97); 1.818 (1.82); 1.672 (1.66); 1.541 (1.541); 1.382 (1.375); 1.374 (1.375)
α -Тридимит	4.319 (4.30); 4.016 (4.08); 3.949 (3.81; 4.08); 3.247 (3.35); 2.498 (2.49); 2.093 (2.08)
β -Кристаллит	4.102 (4.142); 2.517 (2.527); 2.078 (2.072)
α -Кристаллит	1.921 (1.93); 1.877 (1.87); 1.604 (1.61)
Кальцит	3.858 (3.86); 3.039 (3.035); 2.282 (2.285); 2.093 (2.095); 1.921 (1.913); 1.876 (1.875)
П-Тр(М-П)	
Кальцит	3.858 (3.86); 3.039 (3.035); 2.494 (2.495); 2.282 (2.285); 2.094 (2.095); 1.912 (1.913); 1.875 (1.875)
α -Тридимит	4.295 (4.30); 4.077 (4.08); 3.818 (3.81); 2.843 (2.80); 2.494 (2.49); 2.303 (2.305) 1.626 (1.635); 1.525 (1.53)
β -Кристаллит	4.141 (4.142); 2.522 (2.527); 2.079 (2.072)
α -Кристаллит	4.039 (4.04); 3.124 (3.13); 2.843 (2.85); 2.494 (2.48); 2.110 (2.11); 2.018 (2.02); 1.604 (1.61); 1.525 (1.53); 1.440 (1.43)
α -SiO ₂ (α -кварц)	4.265 (4.25); 3.345 (3.35); 2.468 (2.45); 1.819 (1.82); 1.452 (1.43)

* В скобках приведены справочные значения d , Å.

значений d . Анализ дифрактограмм показал, что в образцах П-Тр(К) и П-Тр(З) доминирует фаза α -кварца: на дифрактограммах (рис. 1, *a, б*) отмечается самое интенсивное отражение ($I_N = 1000$) при $2\theta = 26.606^\circ$ ($d = 3.348$ Å) и $2\theta = 26.656^\circ$ ($d = 3.341$ Å). В то же время на дифрактограмме образца П-Тр(М-П) отражение при $2\theta = 26.630^\circ$ ($d = 3.345$ Å) является очень слабым ($I_N = 12$); са-

мое интенсивное отражение ($I_N = 1000$) при $2\theta = 29.396^\circ$; $d = 3.036$ Å принадлежит доминирующей в нем фазе кальцита, что позволяет отнести его к карбонатным трепелам [11, 22]. Четкие пики на дифрактограмме образца П-Тр(М-П) при $2\theta > 29.396^\circ$ также приписаны кальциту. Авторы работ [16, 17] фиксировали в области 2θ от 20° до 25° широкую полосу, отнесенную ими к аморф-

Т а б л и ц а 3

Рентгеноспектральные характеристики образцов природного трепела в области 2θ от 20° до 30°

Фаза	П–Тр(К)		П–Тр(З)		П–Тр(М–П)	
	d , Å	I_N	d , Å	I_N	d , Å	I_N
α -Тридимит (1)	4.341	115	4.319	345	4.295	78
α -SiO ₂ (1)	4.265	274	4.255	404	4.265	73
β -Кристаллит (1)	4.164	146	4.102	561	4.141	123
α -Тридимит (2)	4.063	139	4.016	279	4.077	119
α -SiO ₂ (2)	3.348	999	3.341	999	3.345	12
Кальцит (1)	3.862	56	3.858	121	3.858	90
Кальцит (2)	3.038	142	3.039	137	3.036	1000

Т а б л и ц а 4

Содержание (ω , %) основных фаз в образцах природных трепелов

Образец	ω , %					Σ_1/Σ_2^*
	α -SiO ₂	α -Тридимит	β -Кристаллит	α -Кристаллит	Кальцит	
П–Тр(К)	58.3	21.1	6.7	3.2	10.7	2.23
П–Тр(З)	41.5	29.6	19.9	1.6	7.4	0.96
П–Тр(МП)	2.8	28.4	19.9	13.8	51.6	1.19
П–Тр(М–П)	0.6	16.2		35.5	47.3	0.93

* Σ_1 — суммарное содержание фаз α -кварца и кальцита; Σ_2 — α -тридимита и α , β -кристаллита.

ному кремнезему. Для исследуемых образцов трепела в области 2θ от 20° до 23° наблюдается сложная полоса, отдельные компоненты которой хорошо идентифицируются и принадлежат фазам α -тридимит, α -SiO₂, β -кристаллит (табл. 3). На область 2θ от 20° до 30° приходятся первое и второе отражения фаз α -тридимит, α -SiO₂ и кальцита, а также первое для фазы β -кристаллита. Независимо от происхождения трепела, порядок указанных отражений сохраняется, однако изменяется их относительная интенсивность:

П–Тр(К): α -SiO₂(2) >> α -SiO₂(1) >> β -кристаллит(1) > кальцит(2) > α -тридимит(2) > α -тридимит(1) > кальцит(1);

П–Тр(З): α -SiO₂(2) >> β -кристаллит(1) > α -SiO₂(1) > α -тридимит(1) > α -тридимит(2) > кальцит(1) > кальцит (2);

П–Тр(М–П): кальцит(2) >> β -кристаллит(1)

> α -тридимит(2) > кальцит(1) > α -тридимит(1) > α -SiO₂(1) > α -SiO₂(2).

С учетом интегральной интенсивности пиков однозначно идентифицированных фаз рассчитали их содержание в каждом образце (табл. 4). Видно, что по сравнению с другими образцами трепела в образце П–Тр(М–П) содержание кристаллической фазы α -SiO₂ — наименьшее (2.8 %), а фазы кальцита — наибольшее (51.6 %); заметно увеличено содержание фазы α -кристаллита. Повышенное содержание фаз α -тридимита и β -кристаллита установлено в образце П–Тр(З). Для образца П–Тр(М–П) расчет содержания фаз выполнен также по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [24]. Полученные двумя способами данные о содержании фаз находятся в хорошем соответствии.

На рис. 2 представлены фрагменты ИК-спектров трех образцов трепела в области от 1600 до 400 см⁻¹, в которой наблюдаются существенные отличия, а результаты отнесения максимумов полос поглощения обобщены в табл. 5. Можно отметить, что положение полос поглощения, характеризующих асимметричные ($\nu_{ас}$) и симметричные ($\nu_{сим}$) валентные, а также деформационные (δ) колебания мостиков Si–O–Si, совпадают. Полосы при 1427, 1401 и 1430 см⁻¹

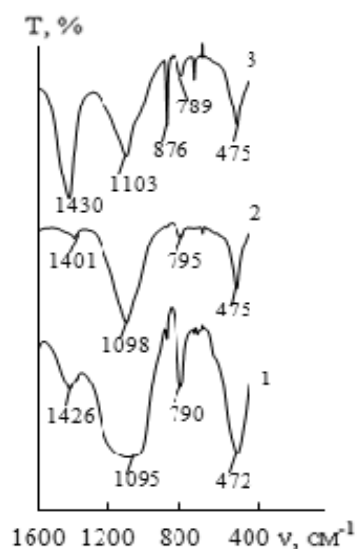


Рис. 2. ИК-спектры образцов природного трепела: 1 — П–Тр(К); 2 — П–Тр(З); 3 — П–Тр(М–П).

Т а б л и ц а 5

Волновые числа (ν , см^{-1}) максимумов полос поглощения в ИК-спектрах образцов природного трепела

Образец	$\nu_{\text{ОН}}$	$\delta_{\text{ОН}_2}$	Si—O—Si			CO_3^{2-}	Fe—Fe—ОН
			$\nu_{\text{ас}}$	$\nu_{\text{сим}}$	δ		
П—Тр(К)	3620 пл 3436	1633	1095 1012 пл	791	472	1427	875
П—Тр(3)	3625 пл 3435	1633	1098	795	475	1401	875 пл
П—Тр(М—П)	3620 пл 3436	1628	1103	789	475	1430	976

отнесены к валентным колебаниям в карбонате, что подтверждает наличие кальцита в образцах природного трепела. При этом следует отметить, что в ИК-спектре образца П—Тр(М—П), в котором доминирует фаза кальцита, полоса при 1430 см^{-1} более интенсивная, чем полоса, отнесенная к асимметричным валентным Si—O—Si-колебаниям. В спектрах всех трех образцов обнаруживается полоса средней интенсивности при 875 см^{-1} , которая отнесена к деформационным колебаниям ОН-группы в структурном фрагменте Fe—Fe—ОН и подтверждает наличие фазы Fe_2O_3 . Валентные ($\nu_{\text{ОН}}$) и деформационные ($\delta_{\text{ОН}_2}$) колебания адсорбированных молекул воды несколько ниже в случае П—Тр(3). Плечо при 3620 см^{-1} может быть отнесено к валентным колебаниям ОН-групп, связанных, вероятнее всего, с октаэдрическими катионами структурного фрагмента Al—Al—ОН.

Таким образом, трепелы разного происхождения являются полифазовыми с разным вкладом доминирующих фаз. В трепелах П—Тр(К) и П—Тр(3) доминирует фаза α -кварца, а в трепеле П—Тр(М—П) — фаза кальцита. При этом для трех образцов суммарное содержание фаз α -тридимита, α,β -кристобалита высокое и максимальное — для П—Тр(М—П) (табл. 4).

При получении методом импрегнирования катализаторов окисления монооксида углерода состава $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{—Cu(NO}_3)_2\text{—KBr/П—Тр}$ формирование медно-палладиевых комплексов на поверхности указанных носителей происходит на всех фазах. В этой связи каталитическая активность медно-палладиевых комплексов является суммарной, а вклад каждой фазы — разным. Дан-

ные, характеризующие окисление СО кислородом в присутствии комплексов палладия (II) и меди (II), закрепленных на образцах трепела с разным содержанием фаз, представлены на рис. 3 и в табл. 6. Профили кинетических кривых, отражающие изменение концентрации СО в ГВС после прохождения через слой катализаторов ($C_{\text{СО}}^{\text{к}}$), являются подобными — уменьшение $C_{\text{СО}}^{\text{к}}$ в течение 10–50 мин, а затем установление стационарного режима, в котором концентрация СО не изменяется в течение длительного времени

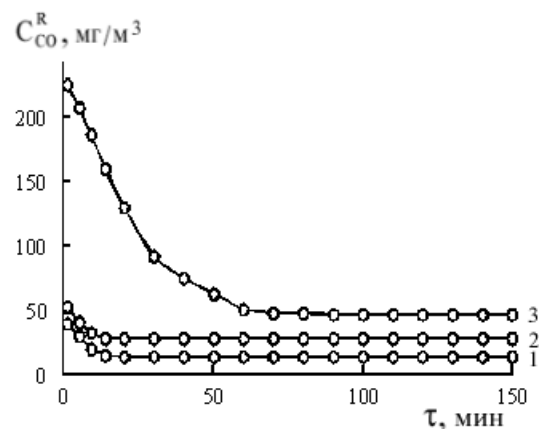


Рис. 3. Изменение $C_{\text{СО}}^{\text{к}}$ во времени при окислении СО кислородом в присутствии катализатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{—Cu(NO}_3)_2\text{—KBr/П—Тр}$: 1 — П—Тр(К); 2 — П—Тр(3); 3 — П—Тр(М—П). $C_{\text{Pd(II)}} = 3.05 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 8.8 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KBr}} = 1.02 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

Т а б л и ц а 6

Влияние природы носителя в составе катализатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{—Cu(NO}_3)_2\text{—KBr/П—Тр}$ на кинетические параметры реакции окисления СО кислородом

Носитель	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		$C_{\text{СО}}^{\text{к}}$, мг/м³	k_1 , с ⁻¹	$\eta_{\text{ст}}^*$, %
	$W_{\text{н}}$	$W_{\text{ст}}$			
П—Тр(К)	16.2	17.16	14	3.5	95
П—Тр(3)	15.9	16.3	28	2.3	91
П—Тр(М—П)	5.58	15.2	47	1.5	84

* Степень превращения СО в стационарном режиме.

(опыты прекращали через 150 мин). При этом следует отметить существенные отличия на начальном этапе реакции, в течение которого происходит формирование промежуточного медно-палладиевого комплекса с монооксидом углерода, подвергающегося внутрисферным редокспревращениям [2]. В случае носителя P—Tr(M—P) начальная скорость реакции (W_n) очень маленькая и выход на стационарный режим происходит через 50 мин пропускания ГВС, также низки параметры $W_{\text{ст}}$, k_1 , $\eta_{\text{ст}}$ (табл. 6), характеризующие реакцию в стационарном режиме. Наибольшую активность проявляет катализатор на основе трепела P—Tr(K) — при степени превращения CO в стационарном режиме, равной 95 %, обеспечивается очистка воздуха ниже ПДК для рабочей зоны (20 мг/м^3).

Поскольку в стационарном режиме показатель $\eta_{\text{ст}}$ для катализатора на основе P—Tr(M—P) всего на 11 % ниже, чем в случае прочих носителей, полученный результат нельзя связывать с резким снижением в P—Tr(M—P) содержания кристаллической фазы α -кварца и увеличением почти в 5 раз содержания фазы кальцита. Существенный вклад в активность катализаторов $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{—Cu(NO}_3)_3\text{—KBr/P—Tr}$ вносят также и другие кремнийсодержащие фазы, суммарное содержание которых составляет для P—Tr(K) — 31, P—Tr(3) — 51.7, P—Tr(M—P) — 45.7 % (табл. 3). При оценке отношения суммарного содержания фаз $\alpha\text{-SiO}_2$ и кальцита к суммарному содержанию α -тридимита, α,β -кристобалита получили, что для P—Tr(K) оно больше 2, а для двух других образцов трепела близко к единице. Следует обратить внимание на то, что образцы P—Tr(K) и P—Tr(3) характеризуются практически одинаковыми значениями rH_s и $S_{\text{уд}}$ (табл. 1), поэтому логично предположить, что различная активность катализаторов с применением этих носителей обусловлена отличающимися соотношениями указанных фаз, а именно заметным увеличением содержания α -тридимита и β -кристобалита в P—Tr(3) . Для носителя P—Tr(M—P) , по сравнению с другими образцами трепела, значение rH_s повышено, а значение $S_{\text{уд}}$ понижено почти в два раза, что более всего сказывается на начальном этапе формирования промежуточного активного комплекса, поэтому выход на стационарный режим наблюдается только через

50 мин пропускания ГВС через катализатор.

Таким образом, можно заключить, что медно-палладиевые комплексы формируются на всех кристаллических фазах ($\alpha\text{-SiO}_2$, α -тридимит, α,β -кристобалит, кальцит), оптимальное соотношение которых реализуется в образце P—Tr(K) .

РЕЗЮМЕ. Методом РФА вивчено фазовий склад трьох зразків природного трепелу (P—Tr). Встановлено наявність фаз α -кварцу, α -тридиміту, α,β -кристобаліту та кальциту, вміст яких визначається походженням трепелів. ІЧ-спектральні дослідження також підтвердили поліфазовий характер природних мінералів. У реакції окиснення монооксиду вуглецю киснем тестували катализатори складу $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{—Cu(NO}_3)_3\text{—KBr/P—Tr}$, активність яких залежить від співвідношення сумарного вмісту α -кварцу і кальциту до сумарного вмісту фаз α -тридиміту і α,β -кристобаліту.

SUMMARY. The phase composition of three natural tripoli (N—Tr) samples has been investigated by X-ray phase analysis. The presence of α -quartz, α -tridymite, α,β -cristobalite and calcite phases has been revealed. The content of each phase depends on a tripoli origin. The polyphase nature of these natural minerals is confirmed by IR spectral investigations. $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{—Cu(NO}_3)_3\text{—KBr/N—Tr}$ catalysts have been tested in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen. Their activity depends on the ratio of the total content of α -quartz and calcite phases to the total content of α -tridymite, and α,β -cristobalite phases.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. -Одесса: Экология, 2005.
2. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Эннан А.А. и др. // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. -2013. -18, вип. 2(46). -С. 5—15.
3. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я., Эннан А.А. // Энерготех. ресурсосбер. -2009. -№ 6. -С. 18—23.
4. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M. et al. // Solid State Phenomena. -2013. -200. -P. 299—304.
5. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Резник Л.И. // Хімія, фізика та технологія поверхні. -2012. -3, № 2. -С. 215—222.
6. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессе очистки вод. -Киев: Наук. думка, 1981.
7. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. -Киев: Наук. думка, 1988.
8. Komadel P., Schmidt D., Madejova J., Cícel B. // Appl. Clay Sci. -1990. -5. -P. 113—122.
9. Rhodes C.N., Brown D.R. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. -1992. -88, № 15. -P. 2269—2274.

-
10. Rhodes C.N., Brown D.R. // Ibid. -1993. -**89**, № 9. -P. 1387—1391.
 11. Шаикова И.Л., Ратько А.И., Мильвит Н.В. // Журн. приклад. химии. -2000. -**73**, № 6. -С. 915—919.
 12. Maxe L. // Lunar and Plan. Sci. -2005. -**36**. -P. 1386—1387.
 13. Al-Omari H. // Acta Chim. Slov. -2007. -**54**, №.6. -P. 611—616.
 14. Kaufhold S., Dohrmann R., Ulrichs Ch. // Appl. Clay Sci. -2005. - **41**, №. 3–4. -P. 158—164.
 15. Jia Y., Han W., Xiong G., Yang W. // Sci. Technol. Adv. Mater. -2007. -**8**, №. 1–2. -P. 106—109.
 16. Sheng G., Hu J., Wang X. // Appl. Radiation Izotopes. -2008. -**66**, № 10. -P. 1313—1320.
 17. Sljivic M., Smiciklas I., Pejanovic S., Plecas I. // Appl. Clay Sci. -2009. -**43**, № 1. -P. 33—40.
 18. Prasad M., Xu H., Saxena S. // J. Hazard. Materials. -2008. -**154**, № 1–3. -P. 221—229.
 19. Sheng G., Wang S., Hu J. et al. // Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. -2009. -**339**, № 1–3. -P. 159—166.
 20. Ракитська Т.Л., Труба А.С., Кюсе Т.О. та ін. // Вісн. Одеськ. націон. ун-ту. Хімія. -2012. -**17**, вип. 2 (42). -С. 12—17.
 21. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Эннан А.А., Длубовский Р.М. // Вопросы химии и хим. технологии. -2014. -№ 1(94). -С. 131—135.
 22. Shashkova I.L., Milvit N.V., Ratko A.I. // Russ. J. Appl. Chem. -2006. -**78**, № 11. -P. 1827—1831.
 23. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. -М.: Физматгиз, 1961.
 24. Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T. FullProf.98 and WinPLOT: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter. № 20 (May–August), Summer 1998.

Одесский национальный университет
им. И.И.Мечникова

Поступила 02.02.2015

УДК 546.683+546.817+546.22+546.23+544.015.3

О.О.Масалович, М.Ю.Сабов, І.Є.Барчій, А.М.Соломон

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_9\text{BiSe}_6-\text{Tl}_4\text{SnSe}_3$

Методами диференційного термічного (ДТА), рентгенівського фазового (РФА) та мікроструктурного (МСА) аналізів досліджено фазові рівноваги в системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_9\text{BiSe}_6-\text{Tl}_4\text{SnSe}_3$. Побудовано діаграму стану квазібінарного перерізу $\text{Tl}_9\text{BiSe}_6-\text{Tl}_4\text{SnSe}_3$, а також проекцію поверхні ліквідусу, ізотермічний переріз при 600 К та об'ємну діаграму стану квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_9\text{BiSe}_6-\text{Tl}_4\text{SnSe}_3$. Встановлено координати нонваріантних точок та границі твердих розчинів.

ВСТУП. Система $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_9\text{BiSe}_6-\text{Tl}_4\text{SnSe}_3$ реалізується в квазіпотрійній системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{SnSe}$ і обмежена квазібінарними перерізами $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_9\text{BiSe}_6$, $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_4\text{SnSe}_3$ та $\text{Tl}_9\text{BiSe}_6-\text{Tl}_4\text{SnSe}_3$ [1]. Сполуки Tl_2Se , Tl_9BiSe_6 , Tl_4SnSe_3 мають тетрагональну структуру і дуже близькі параметри елементарних комірок [2–4]. Тому закономірним є те, що діаграми стану систем $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_9\text{BiSe}_6$ та $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_4\text{SnSe}_3$ відносяться до І типу за Розебомом, тобто характеризуються утворенням неперервних рядів твердих розчинів без екстремальних точок на кривих ліквідусу та солідусу [5–7]. Літературних даних щодо фазових рівноваг на перерізі $\text{Tl}_9\text{BiSe}_6-\text{Tl}_4\text{SnSe}_3$ немає.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Для дослідження характеру фізико-хімічної взаємодії на квазібінарному перерізі $\text{Tl}_9\text{BiSe}_6-\text{Tl}_4\text{SnSe}_3$ було синтезовано 11 сплавів через 10 % мол. та додатково три сплави для уточнення координат нонваріантної точки та ширини граничних твердих розчинів. Синтез проводили прямим одотемпературним методом у вакуумованих до 0.133 Па кварцевих ампулах із попередньо синтезованих тернарних селенідів. Максимальна температура становила 850 К. Відпал здійснювали при температурі 600 К протягом 168 год, після чого сплави загартовували у льодяній воді.

Отримані сплави досліджували методами диференційного термічного (використовували хромель-алюмелеву термопару, лінійність нагрівання підтримували за допомогою терморегулятора РИФ-101), рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-4, CuK_α -випромінювання, Ni-фільтр) та мікроструктурного аналізів (металографічний мікроскоп Ломо Метам Р-1, травильний розчин — 3 %

H_2O_2 та концентрована HCl у співвідношенні 2:1), за результатами побудували діаграму стану системи $\text{Tl}_9\text{BiSe}_6-\text{Tl}_4\text{SnSe}_3$ (рис. 1).

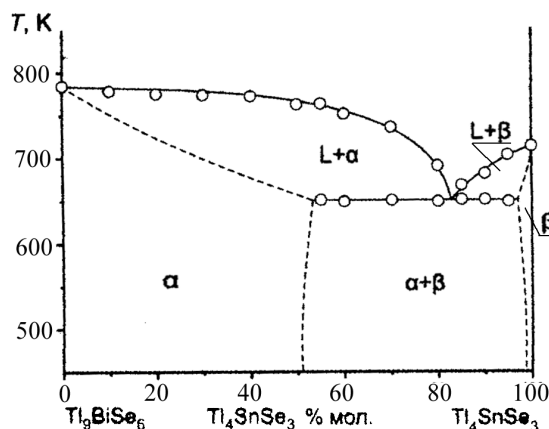
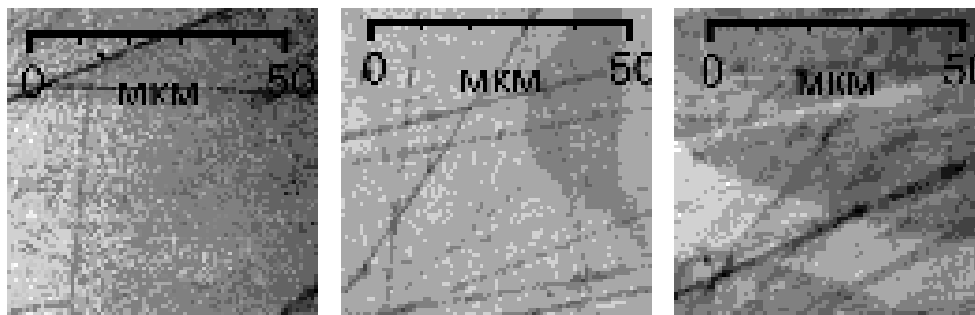


Рис. 1. Діаграма стану системи $\text{Tl}_9\text{BiSe}_6-\text{Tl}_4\text{SnSe}_3$.

Встановлено, що дана система відноситься до евтектичного типу (V тип за Розебомом). На перерізі утворюються граничні тверді розчини: α — на основі Tl_9BiSe_6 та β — на Tl_4SnSe_3 . Координати евтектичної точки (нонваріантний евтектичний процес $L \leftrightarrow \alpha + \beta$) становлять 83 % мол. Tl_4SnSe_3 , 650 К. Межі розчинності фаз при температурі відпалу, окрім РФА, визначали за даними мікроструктурного аналізу. Виявлено, що зразки з вмістом Tl_4SnSe_3 50 % мол. — однофазні, а 55 та 95 % мол. — двофазні (рис. 2). Таким чином, ширина граничних твердих розчинів на основі Tl_4SnSe_3 при температурі 600 К не перевищує 5, а на Tl_9BiSe_6 — 55 % мол.

На основі літературних даних щодо температур фазових переходів на перерізах $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_9\text{BiSe}_6(\text{Tl}_4\text{SnSe}_3)$, результатів досліджень системи $\text{Tl}_9\text{BiSe}_6-\text{Tl}_4\text{SnSe}_3$ і термічного аналізу спла-



50 % мол. Tl_4SnSe_3

55 % мол. Tl_4SnSe_3

95 % мол. Tl_4SnSe_3

Рис. 2. Мікроструктура деяких зразків системи Tl_9BiSe_6 — Tl_4SnSe_3 .

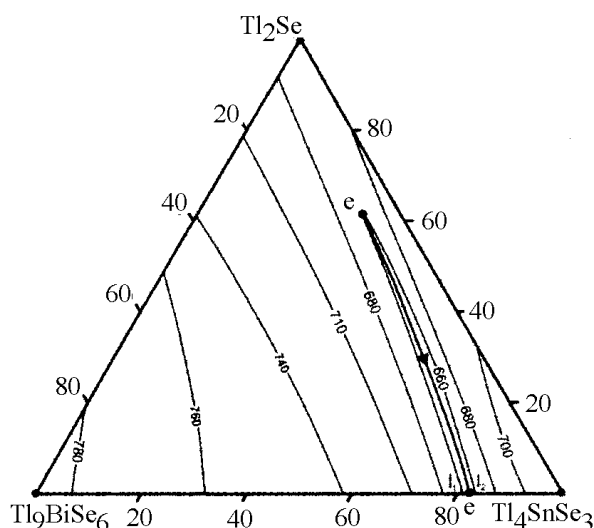


Рис. 3. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи Tl_2Se — Tl_9BiSe_6 — Tl_4SnSe_3 .

вів відповідного складу всередині системи Tl_2Se — Tl_9BiSe_6 — Tl_4SnSe_3 , із залученням методу рухомих симплексних трикутників [8], була побудована проекція поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник (рис. 3) та просторова діаграма системи Tl_2Se — Tl_9BiSe_6 — Tl_4SnSe_3 (рис. 4).

Квазіпотрійна система Tl_2Se — Tl_9BiSe_6 — Tl_4SnSe_3 характеризується евтектичним розривом розчинності на перерізі Tl_9BiSe_6 — Tl_4SnSe_3 . Поверхня ліквідусу складається з трьох поверхонь первинних виділень. Поверхня $l_1e_1l_1$ відповідає первинній кристалізації α -твердого розчину, $l_2e_1l_2$ — β -твердого розчину. Поверхні первинної кристалізації α (на основі Tl_9BiSe_6 та Tl_2Se) і β (на основі Tl_4SnSe_3 та Tl_2Se) граничних твердих розчинів перетинаються по евтектичній лінії e_1e — спільної кристалізації α - і

β -твердих розчинів (моноваріантний евтектичний процес $L \leftrightarrow \alpha + \beta$, координати нонваріантної точки e_1 : Tl_2Se — 61, Tl_4SnSe_3 — 32, Tl_9BiSe_6 — 7 % мол., 660 K). Склад обох твердих розчинів, які кристалізуються з розплаву e_1 , відповідає точці k (Tl_2Se — 65, Tl_4SnSe_3 — 28,

Tl_9BiSe_6 — 7 % мол., 660 K). За ізотермою $l_1e_1l_2$ поверхня ліквідусу відповідає неперервному ряду твердих розчинів і може бути представлена як поверхня початку кристалізації твердого розчину на основі α - та β -фаз. Об'єм спільного існування α - і β -твердих розчинів обмежується поверхнями $k_1ka_1a_2k_1$, $k_1kb_1b_2k_1$, ke_1ea_1k , ke_1eb_1k , $a_1eb_1b_2a_1$.

Дані про характер взаємодії на квазібінарних перерізах, фазовий аналіз додатково синтезованих потрійних зразків, що знаходяться на межах граничних твердих розчинів, дали змогу встановити фазові поля при температурі гомогенізуючого відпалу (600 K) (рис 5).

Ізотермічний переріз потрійної системи Tl_2Se — Tl_9BiSe_6 — Tl_4SnSe_3 складається з однофазного поля неперервних рядів твердих розчинів на основі α - та β -фаз і двофазної $\alpha + \beta$, що відмежова-

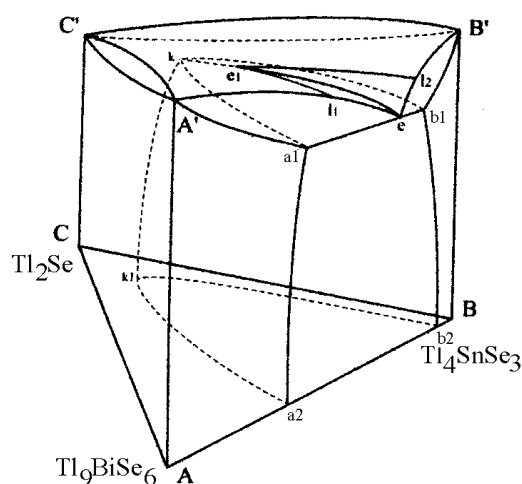


Рис. 4. Діаграма стану системи Tl_2Se — Tl_9BiSe_6 — Tl_4SnSe_3 .

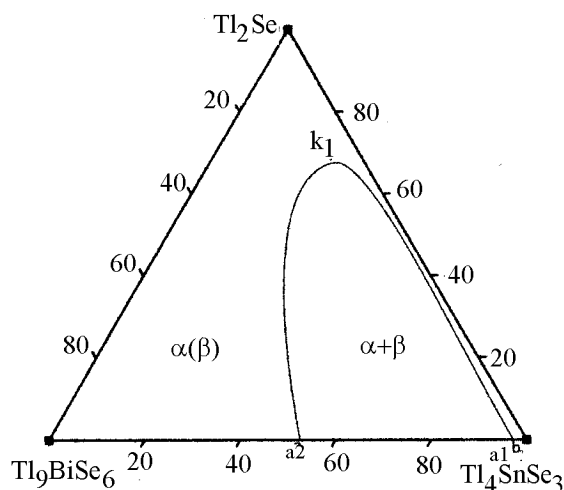


Рис. 5. Изотермичний переріз системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_9\text{BiSe}_6-\text{Tl}_4\text{SnSe}_3$ (600 K).

ні лінією abk_1 (склад точки k_1 : Tl_2Se — 68, Tl_4SnSe_3 — 24, Tl_9BiSe_6 — 8 % мол.) при 600 K.

РЕЗЮМЕ. Методами дифференциального термического (ДТА), рентгеновского фазового (РФА) и микроструктурного (МСА) анализов исследованы фазовые равновесия в системе $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_9\text{BiSe}_6-\text{Tl}_4\text{SnSe}_3$. Построена диаграмма состояния квазибинарного разреза $\text{Tl}_9\text{BiSe}_6-\text{Tl}_4\text{SnSe}_3$, а также проекция поверхности ликвидуса, изотермическое сечение при температуре 600 K и объемная диаграмма состояния квазитройной системы $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_9\text{BiSe}_6-\text{Tl}_4\text{SnSe}_3$. Ус-

тановлены координаты невариантных точек и границы твердых растворов.

SUMMARY. Phase equilibria in the $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_9\text{BiSe}_6-\text{Tl}_4\text{SnSe}_3$ system were studied by differential thermal analysis, X-ray powder diffraction, and microstructure analyses. Phase diagram of the $\text{Tl}_9\text{BiSe}_6-\text{Tl}_4\text{SnSe}_3$ quasibinary section, projection of the liquidus surface, isothermal section at 600 K and the phase diagram of $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_9\text{BiSe}_6-\text{Tl}_4\text{SnSe}_3$ quasiternary system were constructed. The coordinates of nonvariants points and solubility ranges of compounds were determined.

ЛІТЕРАТУРА

1. Масалович О.О., Рак Д.М., Сабов М.Ю. // Наук. вісн. Ужгород. націон. ун-ту. Сер. Хімія. -2011. -№ 26. -С. 13—15.
2. Stasova M.M., Vainshtein B.K. Kristallografiya. -1958. -3. -Р. 140—146.
3. Ворошилов Ю.В., Гурзан М.И., Куш З.З., Лада Л.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1988. -24, № 6. -С. 1479—1484.
4. Bradtmoeller S., Kremerr K., Boettcher P. Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie. -1994. -Р. 1073—1080.
5. Барчій І.Є., Козьма А.А. // Укр. хим. журн. -2011. -77, № 7. -С. 32—37.
6. Бабанлы М.Б., Поповкин Б.А., Замани И.С., Гусейнова Р.Р. // Журн. неорган. химии. -2003. -48, № 12. -С. 2091—2096.
7. Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Барчій І.Є., Переш Є.Ю. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 2. -С. 89—91.
8. Барчій І.Є. // Там же. -2001. -67, № 11. -С. 18—23.

Ужгородський національний університет

Надійшла 17.03.2015

Е.В.Потапенко, П.Ю.Андрєєв, І.П.Погорєлова

КІНЕТИКА ТА МЕХАНІЗМ РЕАКЦІЙ ОЗОНУ З АЦЕТАТОМ $Mn(II)$
У СИСТЕМІ ОЦТОВА КИСЛОТА—СИЛЬНА КИСЛОТА

Досліджено процес окиснення ацетату $Mn(II)$ озоном в оцтовій кислоті в присутності сильних кислот. Показано, що ступінь окиснення ацетату $Mn(II)$ залежить від природи сильної кислоти: в присутності H_2SO_4 або $HClO_4$ утворюється $Mn(III)$, а при використанні H_3PO_4 або CH_3COOH — $Mn(IV)$. Встановлено кінетичні параметри реакції та запропоновано механізм окиснення.

ВСТУП. У ряді робіт показано, що висока ефективність використання ацетату $Mn(II)$, як каталізатора окиснення алкілбензенів озоном, спостерігається при проведенні реакції в системі оцтова кислота—сильна кислота [1–3]. Однак ті нечисельні публікації, які мають місце в літературі, стосуються досліджень взаємодії озону зі сполуками мангану в оцтовій кислоті [4] або в розчинах сульфатної кислоти [5] і тому доцільним є вивчення впливу сильних кислот на кінетику та механізм озонування ацетату $Mn(II)$ в оцтовій кислоті.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Дослідження проводили в реакторі типу “каталітична качка”, в якому змішування газової і рідкої фаз досягалося за рахунок його струшування зі швидкістю, що дозволяє працювати в кінетичній області. Концентрацію озону на виході з реактору у газовій фазі визначали спектрофотометрично по поглинанню в області 254–259 нм. Константу швидкості взаємодії озону зі сполуками мангану встановлювали по методиці, описаній в роботі [6].

Проведені спектральні дослідження реакції озону з ацетатом $Mn(II)$ показали, що в оцтовій кислоті окиснення проходить з утворенням $Mn(IV)$ (рис. 1, крива 1), який починає накопичуватися за умов присутності в реакційній суміші $Mn(II)$, а $Mn(III)$ вдається зафіксувати лише на перших секундах реакції (крива 2). У присутності сильних кислот склад продуктів озонування ацетату $Mn(II)$ залежить від природи введеної кислоти. Так, при використанні сульфатної або хлорної кислот у концентрації $0.8\text{--}1.5\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ кінцевим продуктом реакції є $Mn(III)$ (рис. 1, крива 3), $Mn(IV)$ в цих умовах не утворюється. В присутності H_3PO_4 або CCl_3COOH (CF_3COOH) з концен-

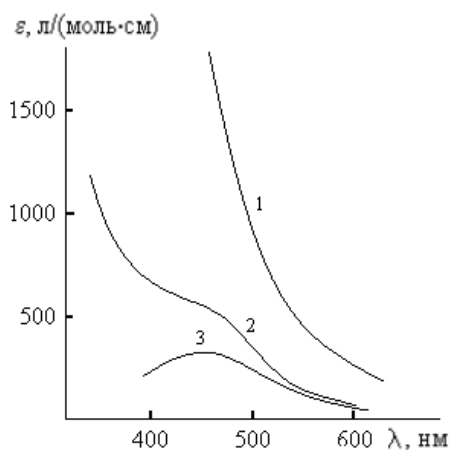


Рис. 1. Спектри поглинання сполук мангану в оцтовій кислоті. 1 — $Mn(III)$; 2 — суміш $Mn(II)$ і $Mn(III)$; 3 — $Mn(IV)$.

трацією $1.0\text{--}2.0\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ окиснення перебігає в два етапи, які чітко розмежовано у часі: на першому утворюється $Mn(III)$, а на другому $Mn(III)$ переходить у $Mn(IV)$. При цьому колір розчину змінюється з темно-бузкового, який має $Mn(III)$, на буро-коричневий, що відповідає кольору розчину $Mn(IV)$.

Незалежно від наявності та концентрації сильної кислоти швидкість витрачання озону в реакції з ацетатом $Mn(II)$ підпорядковується бімолекулярному закону і має перший порядок по кожній з реагуючих сполук:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k[Mn^{2+}][O_3].$$

На реакційну здатність ацетату $Mn(II)$ впливає природа сильної кислоти, константа швидкості знижується в ряду $CCl_3COOH > H_3PO_4 > H_2SO_4 > HClO_4$ (табл. 1).

Аналіз кінетичних кривих витрачання озо-

Т а б л и ц я 1

Кінетичні параметри реакцій озону зі сполуками мангану в присутності сильних кислот при 20 °С

Реакція	Кислота	$C_{\text{кисл}}, \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$k, \text{л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$	$E, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
$\text{O}_3 + \text{Mn}^{2+}$	—	—	$3.5 \cdot 10^3$	—
	H_2SO_4	0.8 ± 1.5	$1.3 \cdot 10^2$	24.2
	HClO_4	0.4 ± 1.5	$0.95 \cdot 10^2$	28.3
	CCl_3COOH	1.0 ± 2.0	$2.3 \cdot 10^3$	19.3
	CF_3COOH	1.0 ± 2.0	$1.4 \cdot 10^3$	—
	H_3PO_4	1.0 ± 1.5	$9.2 \cdot 10^2$	21.6
$\text{O}_3 + \text{Mn}^{3+}$	H_3PO_4	1.0 ± 1.5	12.3	22.6
	CCl_3COOH	1.0 ± 2.0	34.5	20.8
	CF_3COOH	1.0 ± 2.0	38.2	23.2

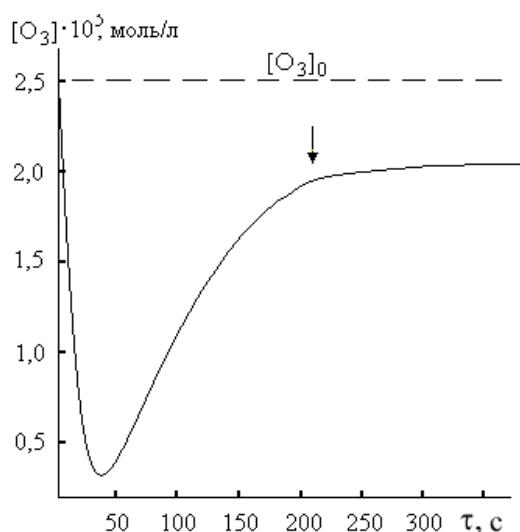
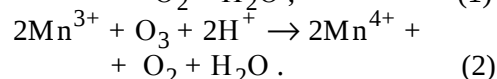
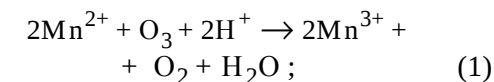


Рис. 2. Озонограма окиснення ацетату Mn(II) в оксальній кислоті в присутності H_3PO_4 при 20 °С. $[\text{Mn(II)}] = 1.0 \cdot 10^{-3}$, $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 1.0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

ну в реакції з ацетатом Mn(II) у присутності сильних кислот свідчить про стадійність його поглинання (рис. 2, 3). Дві стадії, які спостерігаються при озонуванні ацетату Mn(II) у присутності H_3PO_4 та CCl_3COOH , пов'язані з послідовними переходами $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{Mn(III)} \rightarrow \text{Mn(IV)}$ (рис. 2) і є наслідком відмінності в реакційній здатності Mn(II) та Mn(III) (табл. 1). Кількість озону, яка прореагувала на кожній стадії, є приблизно однаковою і складає близько 0.6 моль озону на моль

металу і відповідає наступним стехіометричним рівнянням:



У присутності сульфатної (або хлорної) кислоти, після переходу мангану (II) в тривалентний стан, також має місце подальше повільне поглинання озону на другому етапі (рис. 3). Характерно, що швидкість витрачання озону на першій ділянці залежить переважно від температури (рис. 3,а), а на другій — від температури і від концентрації сильної кислоти (б), яка, до речі, суттєво впливає і на стехіометричний коефіцієнт

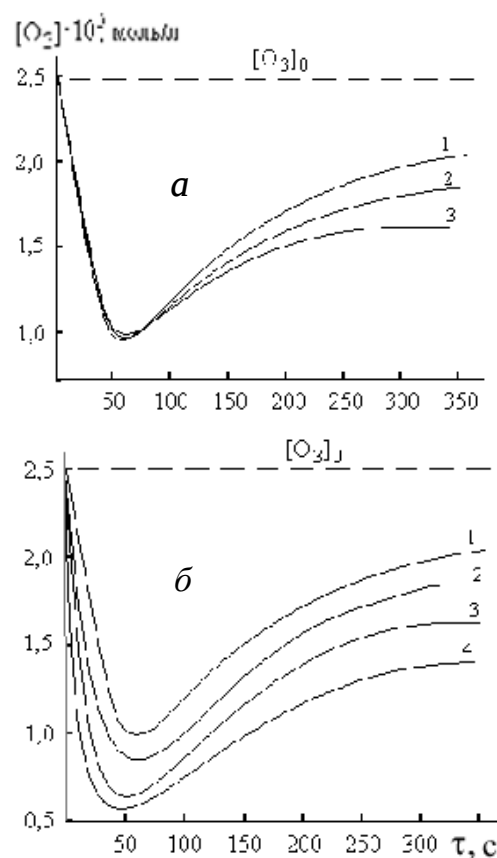


Рис. 3. Озонограми окиснення ацетату Mn(II) в оксальній кислоті: а — при різних концентраціях H_2SO_4 $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$: 1 — 1.0; 2 — 1.2; 3 — 1.5. $[\text{Mn(II)}] = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, 20 °С; б — різних температурах, °С: 1 — 20; 2 — 30; 3 — 40; 4 — 50. $[\text{Mn(II)}] = 1.5 \cdot 10^{-3}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

озону. Так, при $[H_2SO_4] = 0.8\text{--}1.5\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ він колюється в межах $0.85\text{--}1.25\text{ моль}$ озону на моль ацетату мангану (II) відповідно. Причому ці результати добре корелюють з кінетикою накопичення Mn (III) (рис. 4) — з ростом концентрації H_2SO_4 швидкість накопичення Mn(III) та вихід окисованої форми мангану падає.

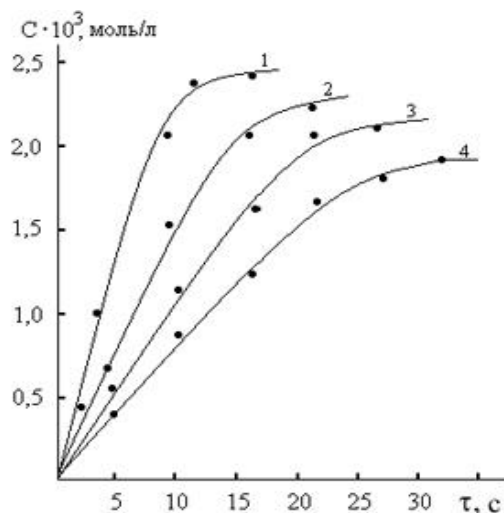


Рис. 4. Кінетика накопичення Mn(III) при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ і різних концентраціях H_2SO_4 , $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$: 1 — 0.8; 2 — 1.0; 3 — 1.2; 4 — 1.5. $[Mn(II)] = 2.5 \cdot 10^{-3}$, $[O_3] = 3.5 \cdot 10^{-5}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$.

Т а б л и ц я 2

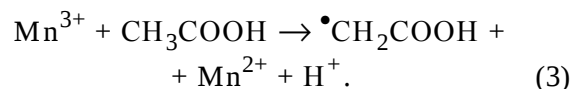
Вплив концентрації сильних кислот на здатність Mn (III) відновлюватися в оцтовій кислоті ($[Mn(III)] = 8.5 \cdot 10^{-2}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $V_p = 30\text{ мл}$)

$t, ^{\circ}\text{C}$	Кислота	$C_{\text{кисл}}, \text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$	$\tau_{\text{окисн}}, \text{хв}$	Mn(III)*, %
20	—	—	120	—
70	—	—	90	—
20	H_2SO_4	0.8	25	1.5
20	H_2SO_4	1.2	20	4.0
20	H_2SO_4	1.5	20	6.3
20	$HClO_4$	0.4	35	—
20	$HClO_4$	1.0	15	4.1
20	$HClO_4$	1.5	15	7.2
60	$HClO_4$	1.5	15	10.3

* Кількість відновленого Mn(III).

Отже, причиною повільного витрачання озону після вичерпного окиснення Mn(II) у Mn(III) (рис. 3) є здатність окисованої форми мангану

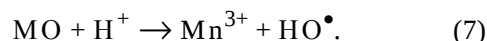
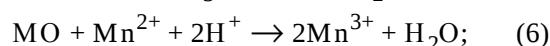
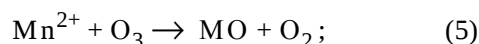
відновлюватися по реакції з оцтовою кислотою (1), що підтверджується і результатами досліджень, які наведено в табл. 2:



Для “чистоти експерименту” було досліджено стехіометрію реакції за відсутності сильних кислот. При концентраціях ацетату Mn(II) $(1.2\text{--}7.4) \cdot 10^{-4}$ та O_3 $(2.1\text{--}8.5) \cdot 10^{-5}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ кількість поглинутого озону не залежить від концентрації реагуючих сполук і становить при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ $1.1\text{ моль } O_3$ на моль ацетату Mn(II), за умови, що кінцевим продуктом реакції є Mn(IV):



На підставі отриманих результатів можна припустити перенос двох електронів при взаємодії в одному елементарному окисно-відновному акті [7–10] та запропонувати схему окиснення ацетату Mn(II) озоном в оцтовій кислоті, яка включає проміжне утворення реакційного інтермедіату (МО), ступінь окиснення металу в якому на дві одиниці вище, ніж у вихідному стані [7]. Останній у присутності сильних кислот здатен швидко відновлюватися по реакції з Mn(II) або генерувати гідроксильні радикали [7]:



Реалізація цієї схеми передбачає суттєвий вплив кислотності середовища на стехіометричний коефіцієнт озону. Отже, відповідно до запропонованого механізму, зміни концентрацій озону та Mn(II) описуються наступними кінетичними рівняннями:

$$W_1 = -\frac{d[O_3]}{d\tau} = k_5[O_3][Mn^{2+}]; \quad (8)$$

$$W_2 = -\frac{d[Mn^{2+}]}{d\tau} = k_5[O_3][Mn^{2+}] + k_6[MO][Mn^{2+}]. \quad (9)$$

За умов стаціонарності концентрація МО становить:

$$[MO] = \frac{k_5[O_3][Mn^{2+}]}{k_6[O_3][Mn^{2+}] + k_7[H^+]}$$

Враховуючи, що стехіометричний коефіцієнт озону $n = W_1/W_2$, отримуємо рівняння:

$$n = \frac{w_1}{W_2} = \frac{k_6[\text{Mn}^{2+}] + k_7[\text{H}^+]}{2k_6[\text{Mn}^{2+}] + k_7[\text{H}^+]}, \quad (10)$$

його аналіз свідчить, що при $k_6[\text{Mn}^{2+}] \gg k_7[\text{H}^+]$ n дорівнює 0.5, а у випадку, якщо $k_7[\text{H}^+] \gg k_6[\text{Mn}^{2+}]$, стехіометричний коефіцієнт озону стає близьким до 1.

Однак збільшення n у присутності сильних кислот спостерігається тільки для сульфатної та хлорної кислот. Очевидно, на імовірність реалізації реакції (7) визначальний вплив має сила кислоти. Таким чином, проведені дослідження показали, що окиснення ацетату Mn(II) перебігає в рамках двохелектронного механізму, на реакційну здатність Mn(II) та ступінь окиснення мангану значний вплив має природа сильної кислоти.

РЕЗЮМЕ. Исследован процесс окисления ацетата Mn(II) озоном в уксусной кислоте в присутствии сильных кислот. Показано, что степень окисления ацетата Mn(II) зависит от природы сильной кислоты: в присутствии H_2SO_4 или HClO_4 образуется Mn(III) , а при использовании H_3PO_4 или CHAl_3COOH — Mn(IV) . Установлены кинетические параметры реакции и предложен механизм окисления.

SUMMARY. Study of the process of oxidation acetate Mn(II) with ozone in acetic acid in the presence of strong acids. It is shown that the degree of oxidation acetate Mn(II) depends on the nature of the strong acid: in the presence of H_2SO_4 or HClO_4 formed Mn(III) , and when using H_3PO_4 or CHAl_3COOH — Mn(IV) . Installed the kinetic parameters of the reaction and the mechanism of oxidation.

ЛІТЕРАТУРА

1. Потапенко Э.В., Андреев П.Ю., Погорелова И.П. // Вопросы химии и хим. технологии. -2010. -№ 6. -С. 27—30.
2. Потапенко Э.В., Андреев П.Ю. // Журн. прикл. химии. -2011. -**84**. -Вып.6. -С. 960—963.
3. Потапенко Э.В. // Журн. общ. химии. -2012. -**82**, № 6. -С. 982—987.
4. Переплетчиков М.Л., Тарунина В.Н., Тарунин Б.И., Александров Ю.А. // Там же. -1985. -**55**, № 3. -С. 487—491.
5. Тюпало Н.Ф., Якоби В.А. // Журн. неорган. химии. -1980. -**25**, № 6. -С. 1557—1560.
6. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. -М.: Наука, 1974.
7. Тюпало Н.Ф. Дисс. ... докт. хим. наук. -М.: МХТИ, 1987.
8. Козлов Ю.Н., Пурмаль А.П. // Тр. Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. -М.: Наука. 1978. -Т. 2. -С. 82—89.
9. Микитина Г.П., Иванов Ю.Е., Егорова В.П. // Кинетика и катализ. -1974. -**15**, № 4. -С. 873—878.
10. Conocchioli T.J., Hamilton E.J., Sutin N. // J. Amer. Chem. Soc. -1965. -**87**, № 4. -Р. 926—927.

Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В.Дала

Надійшла 27.03.2015

УДК 541.136.88

В.С.Кублановский, О.Л.Берсирова, Ю.С.Японцева**ВЛИЯНИЕ ЭТАНОЛА НА КИНЕТИКУ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОЛОВА ИЗ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ***

Для управления процессом электровосстановления комплексов Sn^{2+} методом стационарной вольтамперометрии изучена кинетика выделения олова из цитратного электролита в присутствии этилового спирта в зависимости от его содержания в растворе ($0.075\text{--}0.6\text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$). Показано, что в электролите, содержащем этанол, при pH 8 в роли электроактивного комплекса (ЭАК) выступает $[\text{SnCit}]^{2-}$, а лимитирующей стадией разряда является перенос второго электрона, как и в случае отсутствия спирта. Это свидетельствует о том, что этанол в электролите не меняет природу лимитирующей стадии и механизм реакции. Введение этилового спирта приводит к увеличению перенапряжения разряда олова (II), некоторому уменьшению выхода по току, а также к значительному улучшению качества осаждаемого покрытия.

ВВЕДЕНИЕ. Одним из приоритетных направлений развития научно-технического прогресса является энергосбережение и альтернативная энергетика. Работы по альтернативной энергетике во многих странах относятся к главным направлениям социально-экономического развития и находят поддержку как со стороны государства, так и бизнеса [1]. Ведется активный поиск путей перевода многих энергоемких отраслей промышленности, включая транспорт, на экологически чистое и дешевое топливо в электрохимических генераторах на основе топливных элементов (ТЭ).

Прямое окисление спиртов, многомасштабное производство которых уже есть и будет расширяться и в дальнейшем, исходя из прогнозов развития мировой экономики, способно решить две основные проблемы, которые пока не под силу электрохимическим системам преобразования энергии, использующим в качестве топлива водород: упростить систему подачи топлива благодаря высокой удельной энергии жидких спиртов; обеспечить замыкание экологически чистого цикла трансформации энергии в природном масштабе, так как ряд спиртов, и, прежде всего этанол, могут быть воспроизводимы в биосистемах в нелимитированном количестве [2—8]. Эти преимущества являются потенциальными и для

их практической реализации необходимо проведение значительного объема фундаментальных и прикладных исследований.

Олово и его сплавы являются перспективным анодом для литий-ионных аккумуляторов в связи с низким разрядным потенциалом и высокой теоретической удельной емкостью ($991\text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$) [9]. По этим параметрам тонкие электролитические пленки олова и его сплавов могут выступать в качестве возможной альтернативы углеродным материалам, обеспечивающим в современных моделях литий-ионных аккумуляторов более тысячи заряд-разрядных циклов, и даже конкурировать с ними [10].

Одним из наиболее простых способов получения покрытий оловом, позволяющих контролировать их структуру и функциональные свойства, является электрохимическое осаждение из водных растворов комплексных соединений [10, 11]. Так, на основании предыдущих наших исследований, для осаждения электролитического олова с минимальным содержанием посторонних примесей, было решено использовать комплексный цитратный электролит. Ранее, изучая электровосстановление цитратных комплексов олова $[\text{SnCit}]^{2-}$, мы установили, что электроактивным комплексом при $\text{pH} > 6.0$ выступа-

* Работа выполнена в рамках Целевой комплексной программы фундаментальных исследований “Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства”, договор № 8-14.

ет $[\text{SnCit}]^{2-}$, лимитирующей стадией разряда является перенос второго электрона [12–14].

Интерес к исследованию процесса электроосаждения олова в присутствии этилового спирта обоснован тем, что, во-первых, адсорбция органических веществ способствует образованию более мелкокристаллического осадка формируемого металлического покрытия, а также его уплотнению; во-вторых, на поверхности олова имеют возможность концентрироваться вещества, имеющие потенциалы ионизации 9^{-10} эВ (у этанола — 10.65 эВ); и, в-третьих, спирты улучшают смачиваемость поверхности.

Поэтому изучение электрохимической системы олово (II)—цитрат—этанол для разработки управляемого синтеза таких материалов является важной и актуальной задачей.

Цель данной работы — исследование влияния этанола на перенапряжение разряда олова (II) в цитратном электролите, выход по току, природу лимитирующей стадии и механизм реакции, а также взаимосвязи между содержанием этилового спирта в растворе и качеством электролитического покрытия.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для изучения кинетики выделения олова из цитратного электролита, содержащего этанол, исследование вели в цитратном электролите, содержащем 0.1 M Sn^{2+} , пятикратный избыток цитрата, и 0.5 M Na_2SO_4 при pH 8.0. Спирт добавляли в базовый электролит в широком диапазоне концентраций от 0.075 до 0.6 г·л⁻¹.

Рабочим электродом служила плоская платиновая пластина, площадь которого составляла 0.2 см². Все измерения потенциалов осуществляли относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Поляризационные кривые получали на потенциостате ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8 в термостатированной ячейке ЯСЕ-2 в условиях естественной конвекции при скорости развертки 0.1 мВ·с⁻¹. Стационарные вольт-амперные кривые для определения основных кинетических характеристик процесса электровосстановления олова (наклонов, токов обмена) обрабатывались в координатах Тафеля.

Величину адсорбции спирта оценивали по зависимости рассчитанной степени заполнения поверхности молекулами спирта от концентрации этанола в объеме электролита. Для провер-

ки влияния этанола на качество и количество осадка олова, осаждение проводили на плоский платиновый электрод в условиях естественной конвекции.

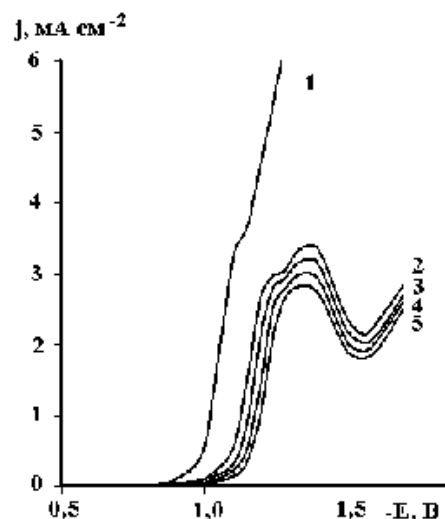


Рис. 1. Стационарные поляризационные кривые электровосстановления олова (II), полученные в цитратном электролите без (1) и при добавлении различных концентраций этанола, г·л⁻¹: 0.15 (2); 0.30 (3); 0.45 (4), 0.60 (5).

Экспериментальные вольт-амперные кривые, полученные при различных концентрациях этилового спирта, представлены на рис. 1. Показано, что при добавлении в электролит этилового спирта увеличивается участок начального торможения при том же значении стационарного потенциала электрода. Присутствие спирта увеличивает поляризацию электрода, и чем больше концентрация спирта, тем дальше сдвигается кривая в область отрицательных потенциалов. При этом абсолютная величина сдвига потенциала уменьшается при увеличении концентрации спирта и можно предположить, что рост содержания спирта более 0.7 г·л⁻¹ уже не приведет к дальнейшему сдвигу потенциала.

При добавлении этилового спирта увеличивается поляризация процесса тем больше, чем выше концентрация спирта и предельный ток имеет форму пика (рис. 1). Значительный сдвиг потенциала при добавлении спирта обусловлен не только его адсорбцией на поверхности электрода, но и тем, что олово находится в растворе не в виде простых сольватированных ионов, а достаточно объемного цитратного комплекса, кото-

рый также адсорбируется на поверхности электрода. Таким образом, имеет место конкуренция за активные адсорбционные центры на поверхности электрода.

Различие в величине, на которую возрастает перенапряжение разряда, зависит и от длины углеродной цепи, и от пространственной конфигурации молекулы спирта.

Для того чтобы проверить, влияет ли присутствие спирта на кинетику процесса разряда, экспериментальные поляризационные кривые были представлены в тафельских координатах с учетом величины предельного тока. (рис. 2). Видно, что добавление этилового спирта в электролит не изменяет величину наклона, то есть не влияет на природу лимитирующей стадии, а лишь увеличивает перенапряжение процесса разряда и тем самым уменьшает ток обмена.

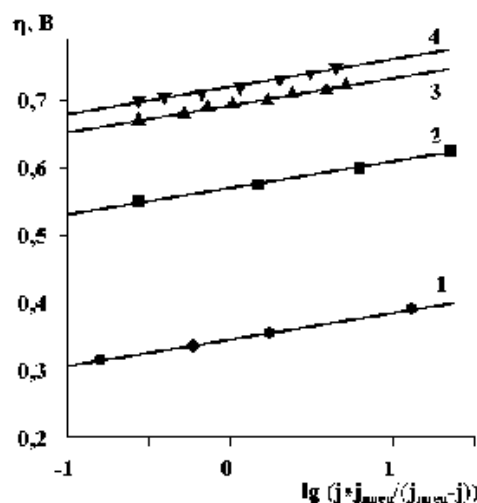


Рис. 2. Тафельские прямые электровосстановления олова (II), полученные в цитратном электролите без (1) и при добавлении различных концентраций этанола, г·л⁻¹: 0,15 (2); 0,30 (3); 0,45 (4).

Зависимость выхода по току олова от плотности поляризующего тока при восстановлении олова из цитратного комплекса, а также в присутствии этилового спирта приведена на рис. 3. Из рисунка следует, что при добавлении этилового спирта в электролит снижается выход по току олова. Необходимо также отметить улучшение качества осадка при добавлении этанола — по визуальной оценке покрытие более светлое и мелкокристаллическое.

Для оценки адсорбции спирта был произве-

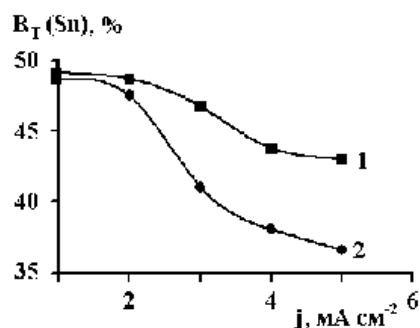


Рис. 3. Зависимость выхода по току (B_T) олова при электровосстановлении из цитратного электролита (1); в присутствии 0,45 г·л⁻¹ этилового спирта (2).

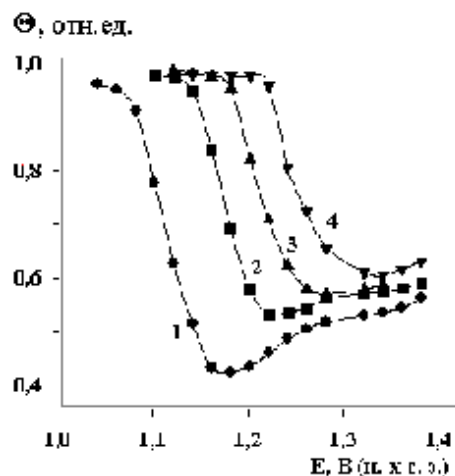


Рис. 4. Зависимости степени заполнения поверхности от потенциала электровосстановления олова (II), полученные в цитратном электролите при различных концентрациях этилового спирта, г·л⁻¹: 0,15 (1); 0,30 (2); 0,45 (3), 0,60 (4).

ден расчет степени заполнения поверхности молекулами спирта в зависимости от концентрации спирта в объеме электролита. Степень заполнения рассчитывали при постоянном потенциале по формуле:

$$1 - \theta = j_2 / j_1, \quad (1)$$

где j_1 — плотность тока на поляризационной кривой, полученной в цитратном электролите при электровосстановлении олова; j_2 — плотность тока, взятая при том же потенциале на поляризационных кривых, полученных в электролитах с различными концентрациями этилового спирта.

Степень заполнения поверхности в зависимости от потенциала при различных концентрациях этилового спирта представлена на рис. 4. Заполнение поверхности изменяется от величи-

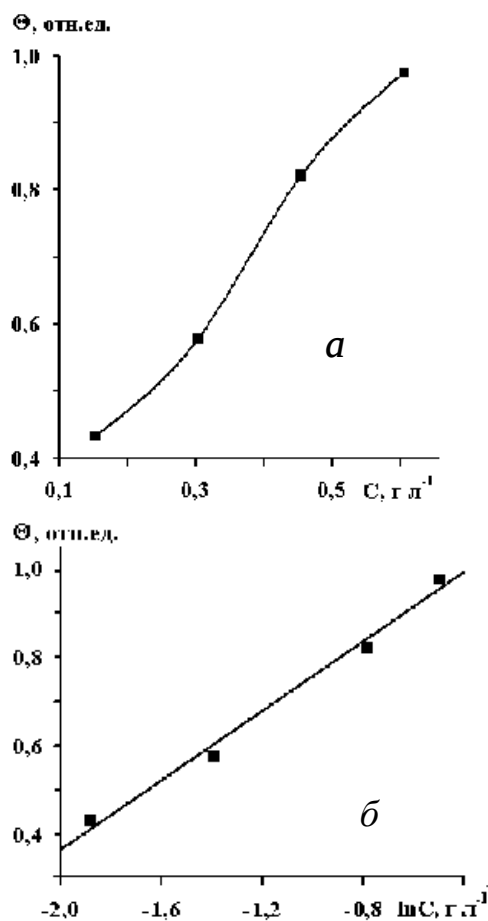


Рис. 5. Прямая (а) и полулогарифмическая (б) зависимость степени заполнения поверхности от концентрации этанола в объеме цитратного раствора.

ны при потенциале начала выделения олова до потенциала достижения предельного тока более, чем в два раза. Данный факт объясняется тем, что на активных центрах поверхности электрода адсорбируются комплексные частицы цитрата олова с последующим их разрядом, вытесняя тем самым молекулы спирта, а также адатомы и молекулы водорода, которые тоже блокируют часть поверхности. Тем не менее молекулы спирта все же выполняют роль выравнивающих добавок, если судить по качеству осадка.

Величину адсорбции в данном случае можно оценить по зависимости степени заполнения поверхности от концентрации адсорбирующего вещества (рис. 5). Как видно из рис. 5, а, величина степени заполнения возрастает с уве-

личением концентрации адсорбирующегося вещества, достигая предельной величины, близкой к единице. По форме такая зависимость напоминает логарифмическую изотерму Темкина. Для определения параметров адсорбции она была перестроена в полулогарифмических координатах (рис. 5, б). Зависимость в полулогарифмических координатах является линейной, а значит, отвечает уравнению изотермы Темкина:

$$\theta = g + \frac{1}{f} \ln C; \quad (2)$$

$$g = \frac{1}{f} \ln B_0, \quad (3)$$

где f — коэффициент неоднородности поверхности, B_0 — адсорбционный коэффициент или соотношение скоростей адсорбции и десорбции.

Рассчитанные из построенных зависимостей параметры адсорбции, согласно (2) и (3), для этанола составляют: $g = 1.147$, $f = 2.564$, $B_0 = 18.93 \text{ л. г.}^{-1}$.

ВЫВОДЫ. Показано, что при добавлении в электролит этилового спирта увеличивается участок начального торможения при том же стационарном потенциале электрода. Присутствие спирта увеличивает поляризацию электрода и уменьшает ток обмена. Чем больше концентрация спирта, тем более сдвигается кривая в область отрицательных потенциалов. Введение этанола в электролит не изменяет величину наклона, то есть не влияет на природу лимитирующей стадии, и приводит к снижению выхода по току олова. При добавлении этилового спирта отмечается измельчение осадка.

РЕЗЮМЕ. Для управління процесом електровідновлення комплексів Sn^{2+} методом стаціонарної вольтамперометрії вивчено кінетику виділення олова з цитратного електроліту у присутності етилового спирту залежно від його вмісту в розчині ($0.075\text{—}0.6 \text{ г. л.}^{-1}$). Показано, що в електроліті, який містить етанол, при pH 8 в ролі електроактивного комплексу (ЕАК) виступає $[\text{SnCit}]^{2-}$, а лімітуючою стадією розряду є перенесення другого електрону, як і у разі відсутності спирту. Це свідчить про те, що присутність в електроліті етанолу не змінює природу лімітуючої стадії і механізм реакції. Введення етилового спирту призводить до збільшення перенапруження розряду олова (II), деякого зменшення виходу за струмом, а також до значного поліпшення якості осадженого покриття.

SUMMARY. For the process control of the Sn^{2+} complexes electroreduction the kinetics of tin reduction from a citrate electrolyte in presence an ethanol depending on ethanol concentration in solution ($0.075\text{--}0.6\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) is studied by stationary voltammetry method. It is shown that in an electrolyte containing an ethanol, at pH 8 in a role of electroactive complex (EAC) is $[\text{SnCit}]^{2-}$, and the transfer of the second electron is the limiting stage of discharge, as well as in the case of electrolyte without of ethanol. It goes to show that the presence in the electrolyte of ethanol does not change nature of limiting stage and mechanism of reaction. Additive of ethanol to solution results in the increase of discharge of tin (II) overvoltage, some decrease of a current efficiently, and also to the considerable improvement of quality of the deposited coating.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кублановский В.С., Берсирова О.Л. // III Международ. научно-метод. семинар "Наука и образование" (13–20 декабря 2011): Тр. конф. -Дубай, ОАЭ. -С. 80—83.
2. Тарасевич М.Р., Корчагин О.В., Кузов А.В. // Успехи химии. -2013. -**82**. -С. 1047.
3. Tarasevich M.R., Kuzov A.V. // Int. Scien. J. Alt. Energy and Ecology. -2010. -№ 7. -Р. 87.
4. Цивадзе А.Ю., Тарасевич М.Р., Андреев В.Н. и др. // Альтернативная энергетика и экология. -ISJAEE. -2007. -№ 4. -С. 64.
5. Тарасевич М.Р., Кузов А.В., Ключев А.Л., Титова В.Н. // Там же. -2007. -№ 4. -С. 113.
6. Lee C.-G., Baek J.-S., Seo D.-J. et al. // J. Korean Electrochem. Soc. -2010. -**13**, №. 4. -Р. 240—245.
7. Lee C.-G., Ojima H., Umeda M., Uchida I. // Electrochemistry. -2008. -**76**. -Р. 1—7.
8. Wang G., Takeguchi T., Zhang Y. et al. // J. Electrochem. Soc. -2009. -№ 7. -Р. 156.
9. Courtney I.A., Dahn J.R. // Ibid. -1997. -**144**. -Р. 2045—2052.
10. Hadsoun J., Pacero S., Scrosati B. // J. Power Sourc. -2006. -**160**. -Р. 1336—1341.
11. Глоба Н.И., Присяжный В.Д., Никитенко В.Н., Кублановский В.С. // Доп. НАН України. -2013. -№ 4. -С. 110—115.
12. Японцева Ю.С., Кублановский В.С. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 3—4. -С. 80—83.
13. Японцева Ю.С. // Там же. -2002. -**68**, № 3—4. -С. 33—34.
14. Японцева Ю.С., Берсирова О.Л., Кублановский В.С. // Металлофизика и новейшие технологии. -2006. -**28**, спец. вып. -С. 91—96.

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

Поступила 16.04.2015

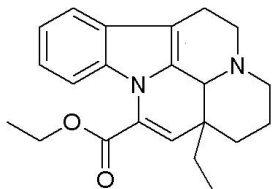
УДК 543.552:544.63

В.В.Варченко, К.Н.Беликов

ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ВИНПОЦЕТИНА В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ Ag^+

Изучены электрохимические свойства винпоцетина на угольно-пастовых электродах в присутствии ионов Ag^+ . Установлено, что окисление происходит по СЕС-механизму с участием реакции комплексообразования, причем винпоцетин и его комплекс окисляются в близкой области потенциалов. Показано, что предварительное совместное электрохимическое накопление на электроде винпоцетина и серебра приводит к увеличению сигнала по сравнению с сигналом для винпоцетина в отсутствие серебра. Предел обнаружения винпоцетина составил $3 \cdot 10^{-8}$ М при концентрации ионов серебра $1.2 \cdot 10^{-4}$ М, диапазон линейности градуировочного графика — $1 \cdot 10^{-7}$ — $9 \cdot 10^{-6}$ М.

ВВЕДЕНИЕ. Винпоцетин (vp), этиловый эфир (3 α ,16 α)-эбурнаменин-14-карбоксилевой кислоты, является производным алкалоида винками-



на. Применяется при нарушениях мозгового кровообращения, атеросклерозе. Ранее [1] нами было изучено его электрохимическое поведение на угольно-пастовых электродах. Винпоцетин проявляет электрохимическую активность, однако чувствительность его определения на немодифицированных угольно-пастовых электродах недостаточна для анализа биологических жидкостей (предел обнаружения составляет $3 \cdot 10^{-6}$ М [1]). Поэтому актуальной проблемой является дополнительное улучшение характеристик вольт-амперометрического определения винпоцетина.

Известно, что совместное накопление некоторых металлов с органическими соединениями на поверхности электрода может повысить вольт-амперометрический сигнал последних [2—5]. Предварительные исследования показали, что наибольшее увеличение чувствительности наблюдается при совместном осаждении винпоцетина и серебра. Также было отмечено, что изменение вида вольтамперограмм свидетельствует о взаимодействии между ионами серебра и молекулами винпоцетина в растворе.

Вольтамперометрия позволяет получить цен-

ную информацию о кинетике и термодинамике подобных процессов. При этом существует несколько различных подходов к анализу электрохимических данных: сравнение с теоретическими критериями, что позволяет установить последовательность химических (С) и электрохимических (Е) стадий окисления/восстановления, а также их константы скорости [6—8]; наблюдение изменений в электрохимическом поведении системы после введения лиганда (“hard-modelling”) [9, 10]; хеометрический анализ вольтамперограмм (“soft-modelling”) [10—14].

Цель данной работы — изучение механизма комплексообразования винпоцетина с ионами серебра (как с предварительным накоплением веществ на электроде, так и без), а также оценка возможности использования этих взаимодействий в аналитических целях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Винпоцетин был предоставлен Украинским научным фармакопейным центром (Харьков). Раствор винпоцетина с концентрацией 2 г/л получали растворением навески вещества в 96 %-м этиловом спирте и хранили без доступа света при 4 °С. Использовали стандартный раствор нитрата серебра с массовой концентрацией ионов серебра 1 мг/мл (МСО 0348:2002). Рабочие растворы готовили каждый раз перед измерениями, разбавляя стандартные растворы фоновым электролитом. Универсальный буферный раствор (смесь борной, уксусной и ортофосфорной кислот (ос.ч.)) готовили так, чтобы концентрация каждой из кислот составляла 0.04 моль/л. Необходимое значение рН буферного раствора создавали добав-

лением раствора гидроксида натрия (Merck) с концентрацией 1 моль/л. Для всех водных растворов применяли деионизированную воду.

Тритолилфосфат (99 %, смесь изомеров, ABCR) и угольный порошок для спектрального анализа (Мега Сиб Групп, Киев) использовали для приготовления электродов.

Все вольт-амперометрические измерения проведены на вольт-амперометрическом анализаторе 797VA-Computrace (Metrohm, Швейцария) с программным обеспечением версии 1.3. Применяли трехэлектродную ячейку, состоящую из угольно-пастового рабочего электрода, хлорсеребряного электрода сравнения и платинового вспомогательного электрода. Фоновым электролитом служил универсальный буферный раствор с необходимым значением pH. В ячейку с помощью пипетки вносили 10 мл буферного раствора, продували азотом в течение 120 с. Затем микропипеткой добавляли необходимые объемы растворов винпоцетина и серебра. Вольтамперограммы записывали в двух различных режимах — циклическом и дифференциально-импульсном (амплитуда импульса — 0.09 В; время импульса — 0.01 с; скорость развертки 0.02 В/с).

Угольный порошок для электродов подготавливали следующим образом. К навеске порошка массой около 1 г добавляли 10 мл 30 %-й перекиси водорода, тщательно перемешивали и оставляли на 12 ч. Затем порошок отфильтровывали, несколько раз промывали водой и высушивали при комнатной температуре.

Для приготовления угольно-пастового электрода определенное количество угольного порошка смешивали с тритолил фосфатом и растирали в ступке до пастообразного состояния. Соотношение угольный порошок : связующее вещество составляло 70:30 по массе. Полученной пастой заполняли полиэтиленовую трубку с внутренним диаметром 3 мм, а в качестве токосъемника использовали серебряную проволоку, которую вставляли в пасту. Для очищения поверхности электрода небольшой слой пасты выдавливали из трубки и срезали, а поверхность шлифовали фильтровальной бумагой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На циклических вольтамперограммах винпоцетина наблюдается только один пик А1 при потенциале 1.2 В (рис. 1, а), что свидетельствует о необратимости процесса [1]. В присутствии ионов Ag^+ по-

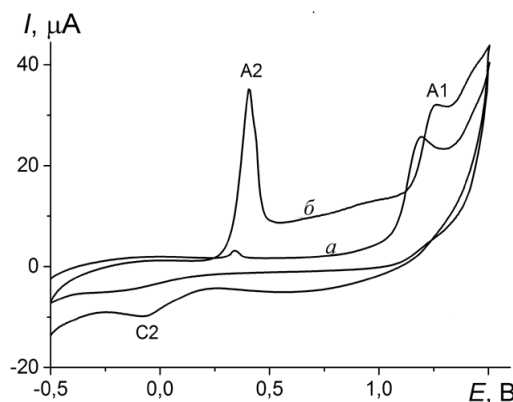


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы винпоцетина в отсутствие (а) и в присутствии ионов серебра (б): $c(\text{vp}) = 1.1 \cdot 10^{-4}$, $c(\text{Ag}^+) = 2.0 \cdot 10^{-4}$ М.

тенциал пика А1 смещается в сторону положительных потенциалов. Кроме того, появляется пара пиков А2/С2, соответствующая окислительно-восстановительной паре Ag/Ag^+ (рис. 1, б) [15].

Введение ионов серебра концентрацией $5 \cdot 10^{-5}$ М к раствору, содержащему винпоцетин ($1 \cdot 10^{-4}$ М), приводит к уменьшению высоты пика, а его потенциал смещается в анодном направлении. При увеличении концентрации ионов серебра до $2 \cdot 10^{-4}$ М высота пика А1 начинает возрастать, а потенциал продолжает смещаться к более высоким положительным значениям (рис. 2).

С ростом концентрации винпоцетина при постоянной концентрации ионов серебра потенциал пика А2 смещается в катодном направлении, а сила тока уменьшается. С увеличением скорости развертки потенциал пика А1 смещается в анодном направлении, а его высота возрастает.

Из литературных данных известно о взаимодействии ионов серебра с ненасыщенными соединениями, содержащими двойную и тройную связи [16, 17] или алифатический атом азота [18]. В молекуле винпоцетина имеются двойные связи и третичный атом азота, что свидетельствует о возможности его взаимодействия с ионами серебра. Таким образом, в растворе могут сосуществовать свободный винпоцетин и его комплекс с серебром. Наличие только одного пика на вольтамперограммах может объясняться как близостью окислительно-восстановительных потенциалов винпоцетина и его комплекса, так и электролабильностью комплекса (за время измерения в диффузионном слое происходит быстрая ассоциация/диссоциация частиц).

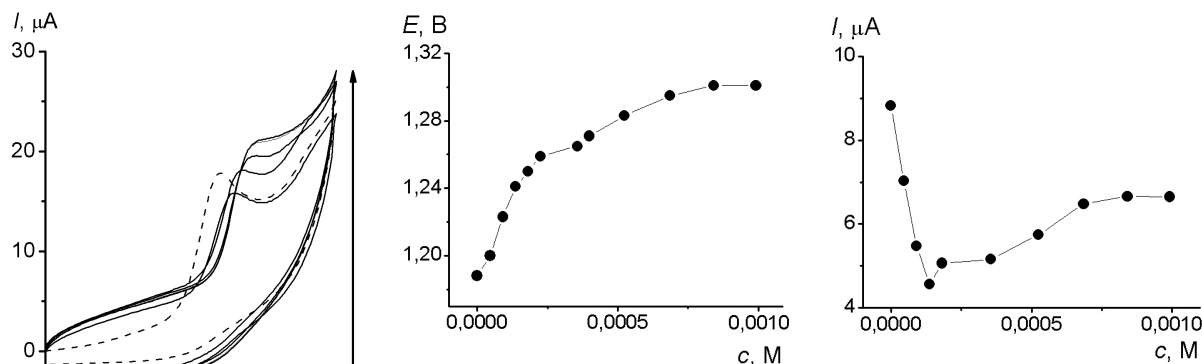
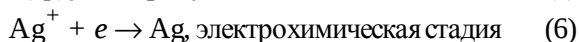
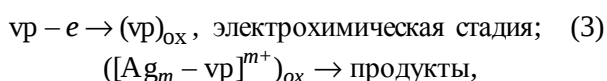
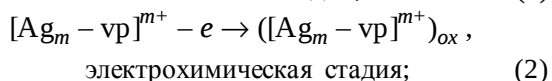
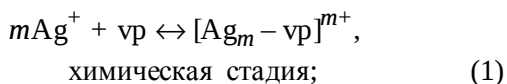


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы системы винпоцетин—серебро, в зависимости от концентрации ионов серебра: $c(vp) = 1.1 \cdot 10^{-4}$, $c(Ag^+) = 0—1 \cdot 10^{-3}$ М; штриховая линия — винпоцетин в отсутствие Ag^+ .

Электрохимическое окисление несвязанного в комплекс винпоцетина происходит, вероятнее всего, по атому азота и осложнено последующей химической реакцией [1].

Моделирование окисления винпоцетина в присутствии ионов серебра и сравнение с экспериментальными данными проводили следующим образом. Учитывая полученные экспериментальные данные, происходящие процессы можно представить так:

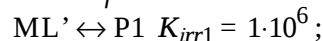
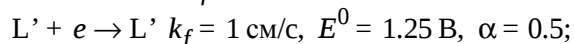
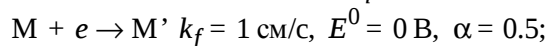
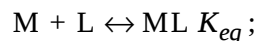


(индекс “ox” — окисленная форма винпоцетина или его комплекса с серебром).

Вначале происходит химическая реакция (1), затем электрохимическая ((2), (3)) и снова химическая ((4), (5)). Наиболее точно подобную систему описывает СЕС-модель для двух электроактивных частиц с близкими потенциалами окисления (в случае электроинертного комплекса, который не претерпевает превращений в диффузионном слое за время измерения). В случае электролабильного комплекса происходящие на электродах процессы можно условно представить как окисление свободного винпоцетина и

винпоцетина, поступающего в результате диссоциации комплекса.

В отличие от СЕ- и ЕС-механизмов, которые хорошо описаны в литературе, СЕС-механизм упоминается лишь в нескольких работах [7, 19—21]. Нами было выполнено моделирование СЕС-механизма для уравнений (1)–(5) с помощью программы DigiElch 4.0. Модель можно представить следующими уравнениями:



. Полученные результаты приведены в таблице. Значение K_{irr} выбрано таким образом, чтобы вторая химическая реакция была необратима при всех исследуемых скоростях развертки; K_{eq} для первой химической реакции достаточно высокое (>100 [22]) и соответствует диффузионно-контролируемому электродному процессу.

В рамках СЕС-модели для двух электроактивных частиц (в близкой области потенциалов) при низких скоростях развертки равновесие устанавливается и вклад в аналитический сигнал вносят оба электроактивных компонента. При высоких скоростях развертки, аналогично обычному СЕС-процессу, равновесие не успевает устанавливаться и ток уменьшается (рис. 3).

При низких значениях K_{eq} концентрация комплекса очень маленькая, вклад дает только не-

Модельные характеристики СЕС-механизма

Параметр, условия	Наблюдаемый эффект
Скорость развертки, v , $K_{eq} = 2000$	С увеличением скорости развертки потенциал пика смещается в сторону более высоких значений
Концентрация реагентов, $c = 10^{-4} - 10^{-2}$ М, $K_{eq} = 2000$	С ростом концентрации потенциал пика смещается в сторону более высоких значений
Соотношение концентраций, $Z = c(M)/c(L)$, $K_{eq} = 2000$	При низких и при высоких значениях является величиной постоянной, с увеличением Z потенциал пика смещается в сторону более высоких значений; сила тока проходит через минимум
$K_{eq} = 2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{10}$	При низких значениях K потенциал пика не смещается, а затем резко начинает возрастать, сила тока проходит через минимум
$I/v^{1/2}$ от v	Рис. 3

П р и м е ч а н и е. М — металл; L — лиганд; Р — продукт; K — константа равновесия химической реакции; *irr* — необратимый процесс, *eq* — обратимый; k_f — константа скорости переноса электрона; E^0 — стандартный окислительно-восстановительный потенциал; α — коэффициент переноса электрона.

связанный винпоцетин, поэтому потенциал пика не смещается. С увеличением K_{eq} концентрация комплекса увеличивается, что приводит к изменению потенциала.

С увеличением концентрации Ag^+ и соотношения $c(Ag^+)/c(vp)$ потенциал пика А1 смещается в сторону более высоких значений (таблица, рис. 2). Высота сигнала уменьшается при переходе от чистого винпоцетина к системе винпоцетин—серебро, а затем начинает возрастать с увеличением концентрации серебра (рис. 3).

На рис. 4 представлены нормированные циклические вольтамперограммы для системы вин-

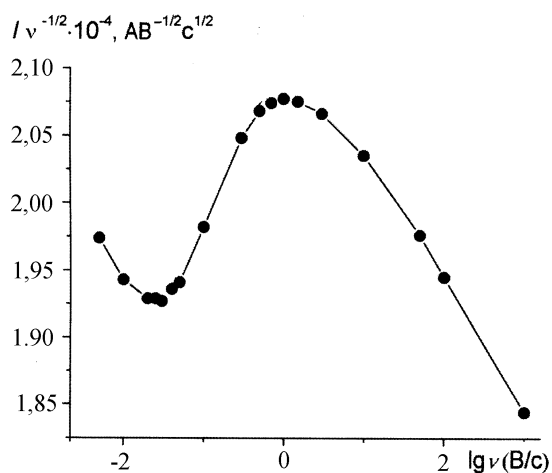


Рис. 3. Зависимость $I/v^{1/2}$ от $\lg v$.

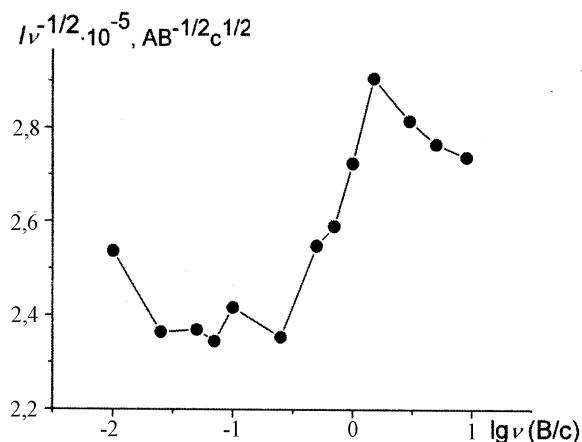


Рис. 4. Нормированные значения силы тока для системы винпоцетин—серебро при различных скоростях развертки (от 0.01 до 9 В/с), $c(vp) = 1.1 \cdot 10^{-4}$ М, $c(Ag^+) = 3.2 \cdot 10^{-4}$ М.

поцетин—серебро. Потенциал пика смещается в сторону более высоких значений с увеличением v . Для системы винпоцетин—серебро зависимость $\lg I$ от $\lg v$ линейна с наклоном 0.5, что указывает на диффузионный характер процесса. С увеличением скорости развертки функция $I/v^{1/2}$ уменьшается, затем увеличивается, а при скоростях выше 1 В/с снова уменьшается.

Следовательно, результаты моделирования соответствуют экспериментальным данным, что подтверждает СЕС-механизм.

Винпоцетин является слабым основанием и в водной среде протонируется по алифатическому атому азота, $\lg K_H$ составляет 7.69 [23]. Влияние pH раствора на потенциал и высоту пика A1 показано на рис. 5.

Высота пика увеличивается с увеличением pH как для винпоцетина, так и для винпоцетина в присутствии серебра. Потенциал пика уменьшается с увеличением pH для винпоцетина на всем исследуемом интервале, а для винпоцетина в присутствии ионов серебра — для pH выше 3. При pH 2 высота пика винпоцетина и его потенциал одинаковы и в присутствии ионов серебра, и без них. Кроме того, при pH 2 при добавлении винпоцетина к раствору, содержащему серебро, не наблюдается уменьшение высоты пика A2,

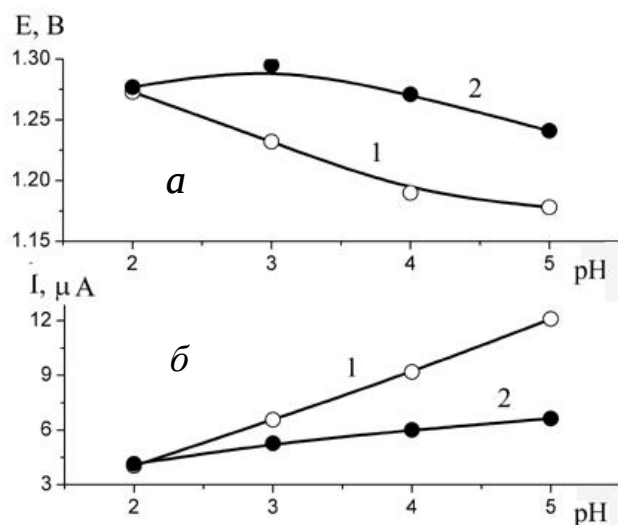


Рис. 5. Влияние pH раствора на потенциал (а) и высоту пика (б) для винпоцетина (1) и системы винпоцетин—серебро (2).

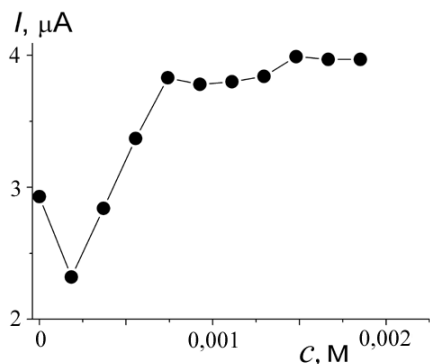


Рис. 6. Зависимость высоты пика A1 от концентрации ионов серебра после накопления.

как при более высоких pH. Следовательно, комплексообразование не происходит при pH около 2. Винпоцетин находится при этом значении pH преимущественно в протонированной форме и отсутствие комплексообразования может свидетельствовать о взаимодействии винпоцетина с ионами серебра по алифатическому атому азота.

Для изучения влияния предварительного электрохимического осаждения серебра осаждали при потенциале -0.2 В в течение 30 с из растворов, содержащих различные концентрации ионов серебра и $1 \cdot 10^{-5}$ М винпоцетина. При данном потенциале винпоцетин также накапливался на электроде. Зависимость тока пика A1 на инверсионных циклических вольтамперограммах от концентрации ионов серебра представлена на рис. 6.

Значения токов выше по сравнению с полученными без накопления, кроме того, высота пика A1 при высоких концентрациях серебра больше по сравнению с винпоцетином в случае использования предварительного накопления, в то время как при отсутствии накопления пик A1 всегда ниже, чем для винпоцетина в отсутствие серебра (рис. 2, б).

Для установления роли ионов серебра в растворе и серебра, осажженного на поверхности электрода, провели также следующие эксперименты. Винпоцетин накапливали на угольно-пастовом электроде в отсутствие серебра, а серебро вводили непосредственно перед измерениями. Во втором случае винпоцетин и ионы серебра вводили одновременно и накапливали на электроде совместно. В первом случае высота пика окисления комплекса на инверсионной дифференциальной импульсной вольтамперограмме в 1.6 раз ниже, чем во втором. При электрохимическом восстановлении на поверхности электрода избытка ионов Ag^+ образуются наноагрегаты металла, которые катализируют процесс окисления [24].

Поверхность электрода была исследована после осаждения серебра при потенциале -0.2 В в течение 30 с в отсутствие винпоцетина с помощью сканирующей электронной микроскопии. Наблюдалось образование частиц диаметром 50–100 нм (рис. 7).

Исследовано влияние времени и потенциала накопления на высоту сигнала. С увеличением времени накопления ток окисления на диф-

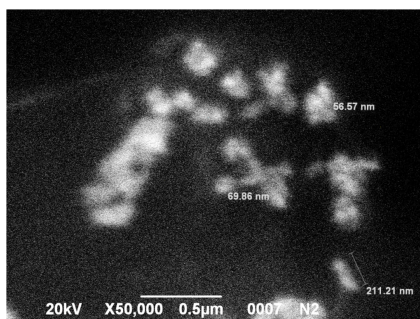


Рис. 7. Изображение поверхности угольно-пастового электрода после электрохимического осаждения серебра, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии.

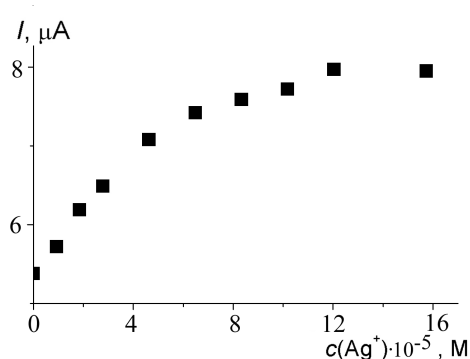


Рис. 8. Зависимость тока окисления А1 от концентрации ионов серебра.

ференциально-импульсных вольтамперограммах вначале возрастает, а при значениях больших, чем 90 с, достигает максимального постоянного значения. Потенциал накопления был выбран -0.2 В .

Влияние концентрации ионов Ag^+ на высоту пика А1 изучено с помощью дифференциально-импульсной вольтамперометрии. С возрастанием концентрации серебра высота увеличивается до $c(\text{Ag}^+)/c(\text{vp}) = 6$, а при дальнейшем росте концентрации остается практически постоянной (рис. 8).

Линейное возрастание сигнала А1 наблюдается в диапазоне концентраций винпоцетина $1 \cdot 10^{-7} - 9 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ ($E_{\text{acc}} = -0.2 \text{ В}$, $t_{\text{acc}} = 30 \text{ с}$), предел обнаружения составляет $3 \cdot 10^{-8} \text{ М}$ ($E_{\text{acc}} = -0.2 \text{ В}$, $t_{\text{acc}} = 30 \text{ с}$). Концентрация ионов серебра составляла $1.2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, избыток создавали для смещения равновесия (1) вправо и осаждения на поверхности электрода наночастиц. Однако следует

обратить внимание на то, что введение серебра увеличивает фоновый ток и при слишком большой концентрации ток окисления может быть скрыт фоновым током.

ВЫВОДЫ. Установлено, что окисление винпоцетина в присутствии ионов Ag^+ происходит по СЕС-механизму, при этом винпоцетин и его комплекс с серебром окисляются в близкой области потенциалов. Найдены критерии СЕС-механизма, в котором две частицы электрохимически активны в близкой области потенциалов. Предварительное совместное электрохимическое накопление на электроде винпоцетина и серебра приводит к увеличению сигнала по сравнению с сигналом для винпоцетина. Предел обнаружения винпоцетина на угольно-пастовом электроде, который модифицирован электрохимически осажденным серебром, составляет $3 \cdot 10^{-8} \text{ М}$.

РЕЗЮМЕ. Вивчено електрохімічні властивості вінпоцетину на вугільно-пастових електродах у присутності іонів Ag^+ . Встановлено, що в цьому випадку окиснення відбувається відповідно до СЕС-механізму за участю реакції комплексоутворення, причому вінпоцетин та його комплекс окиснюються у близькій області потенціалів. Показано, що попереднє сумісне електрохімічне накопичення на електроді вінпоцетину і срібла приводить до збільшення сигналу в порівнянні з сигналом для вінпоцетину за відсутності срібла. Межа виявлення вінпоцетину складала $3 \cdot 10^{-8} \text{ М}$ при концентрації іонів срібла $1.2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, діапазон лінійності градувального графіка — $1 \cdot 10^{-7} - 9 \cdot 10^{-6} \text{ М}$.

SUMMARY. Electrochemical properties of vinpocetine in the presence of Ag^+ at carbon paste electrodes were studied. In this case oxidation was found to occur according to CEC-mechanism comprising complex formation with vinpocetine and its complex oxidizing at similar potentials. Preliminary simultaneous accumulation of vinpocetine and silver at the electrode was shown to lead to the signal growth as compared with vinpocetine signal in absence of silver. The detection limit of vinpocetine was $3 \cdot 10^{-8} \text{ М}$ with silver ion concentration being $1.2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ and the linear working range was $1 \cdot 10^{-7} - 9 \cdot 10^{-6} \text{ М}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Varchenko V.V., Bryleva E.Y., Belikov K.N., Kalchenko V.I. // J. Electrochem. Soc. -2014. -**161**, № 6. -P. G43—G47.
2. Househam B.C., Van den Berg C.M., Riley J.P. // Anal. Chim. Acta. -1987. -**200**. -P. 291—303.

3. *Le Gall A.-C., van den Berg C.M.G.* // *Analyst.* -1993. -**118**, № 11. -P. 1411.
4. *Forsman U.* // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* -1980. -**111**, № 2-3. -P. 325—335.
5. *Forsman U.* // *Anal. Chim. Acta.* -1984. -**156**. -P. 43—49.
6. *Rafiee M., Nematollahi D.* // *Electrochim. Acta.* -2008. -**53**, № 6. -P. 2751—2756.
7. *Rafiee M., Nematollahi D., Salehzadeh H.* // *Ibid.* -2011. -**56**, № 27. -P. 9946—9952.
8. *Salehzadeh H., Nematollahi D.* // *Ibid.* -2013. -**111**. -P. 909—915.
9. *Crow D.R.* *Polarography of metal complexes.* - London; New York: Academ. Press, 1969.
10. *Diaz-Cruz M.S., Diaz-Cruz J.M., Mendieta J et al.* // *Anal. Biochem.* -2000. -**279**, № 2. -P. 189—201.
11. *Diaz-Cruz M., Mendieta J., Tauler R., Esteban M.* // *J. Inorg. Biochem.* -1997. -**66**, № 1. P. 29—36.
12. *Grabaric B.S., Grabaric Z., Tauler R. et al.* // *Anal. Chim. Acta.* -1997. -**341**, № 2-3. -P. 105—120.
13. *Torres M., Diaz-Cruz J.M., Arino C. et al.* // *Ibid.* -1998. -**371**, № 1. -P. 23—37.
14. *Diaz-Cruz J. M., Tauler R., Grabaric B.S. et al.* // *J. Electroanal. Chem.* -1995. -**393**, № 1-2. -P. 7—16.
15. *Singh P., Parent K.L., Buttry D.A.* // *J. Amer. Chem. Soc.* -2012. -**134**, № 12. -P. 5610—5617.
16. *Trueblood K.N., Lucas H.J.* // *Ibid.* -1952. -**74**, № 5. -P. 1338—1339.
17. *Dorsey W.S., Lucas H.J.* // *Ibid.* -1956. -**78**, № 8. -P. 1665—1669.
18. *Fleischmann M., Korinek K., Pletcher D.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* -1972. -№ 10. -P. 1396.
19. *Mellado J.M.R., Montoya M.R.* // *Electroanalysis.* -1994. -**6**, № 11-12. -P. 1132—1135.
20. *Mellado J.M.R., Montoya M.R.* // *J. Electroanal. Chem.* -1994. -**365**, № 1-2. -P. 71—78.
21. *Nekrassova O., Lawrence N.S., Compton R.G.* // *Electroanalysis.* -2003. -**15**, № 19. -P. 1501—1505.
22. *Lavagnini I., Antiochia R., Magno F.* // *Ibid.* -2004. -**16**, № 6. -P. 505—506.
23. *Mazak K., Nemes A., Noszal B.* // *Pharm. Res.* -1999. -**16**, № 11. -P. 1757—1763.
24. *Welch C.M., Compton R.G.* // *Anal. Bioanal. Chem.* -2006. -**384**, № 3. -P. 601—619.

НТК “Институт монокристаллов”
НАН Украины, Харьков

Поступила 17.04.2015

УДК 678.6:577.164.1:547.458.2

Л.В.Кулик, І.І.Гладир, Р.А.Рожнова, Н.А.Галатенко

**НОВИЙ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИЙ ПОЛІУРЕТАН
З ФОЛАТ-ЛАКТОЗОЮ У СВОЇЙ СТРУКТУРІ: СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ**

На основі діізоціанатного форполімеру і фолат-лактози синтезовано новий біологічно активний гідрофільний поліуретан, в якому фолієва кислота іммобілізована через азометиновий зв'язок. Структуру отриманої фолат-лактози підтверджено з допомогою ^1H ЯМР-спектроскопії. Методом ІЧ-спектроскопії досліджено можливість введення фолат-лактози до структури поліуретанового носія на прикладі її модельної реакції з фенілізоціанатом. Одержаний поліуретан характеризується покращеними фізико-механічними і фізичними властивостями порівняно з поліуретаном, модифікованим *D*-лактозою.

ВСТУП. У медичній практиці широко використовують біологічно активні полімерні матеріали на основі поліуретанів (ПУ) завдяки їхнім експлуатаційним характеристикам, біосумісності та здатності до зміни властивостей залежно від складу, умов синтезу та модифікації [1–3].

Основними підходами при створенні біологічно активних полімерних матеріалів є надання біологічної активності за рахунок введення лікарської речовини як наповнювача, шляхом зв'язування препарату з полімерною матрицею ковалентними зв'язками або іммобілізації лікарської форми через біодеградабельний спейсер.

Біологічно активні фолатовмісні поліуретаносечовини (ПУС) запропоновані як плівкові матеріали для лікування ран та опіків [4], в яких фолієва кислота введена до структури полімерного матеріалу через амідний зв'язок за рахунок взаємодії аміногрупи фолієвої кислоти (ФК) з НСО-групами полімерної матриці. У складі ПУС також присутня частина ФК, що іммобілізована фізично і забезпечує біологічну активність розробленого матеріалу.

Відомі ПУС, які містять у своєму складі фолат-кон'югований фєроцен і проявляють біологічну активність в умовах тканинної культури і при імплантації дослідним тваринам [5].

Актуальною є розробка нових шляхів іммобілізації фолієвої кислоти на поліуретановому носії, одним із яких є модифікація фолієвої кислоти дисахаридом через біодеградабельний іміновий зв'язок. Це дозволить підвищити гідрофільність полімерної матриці за рахунок введення

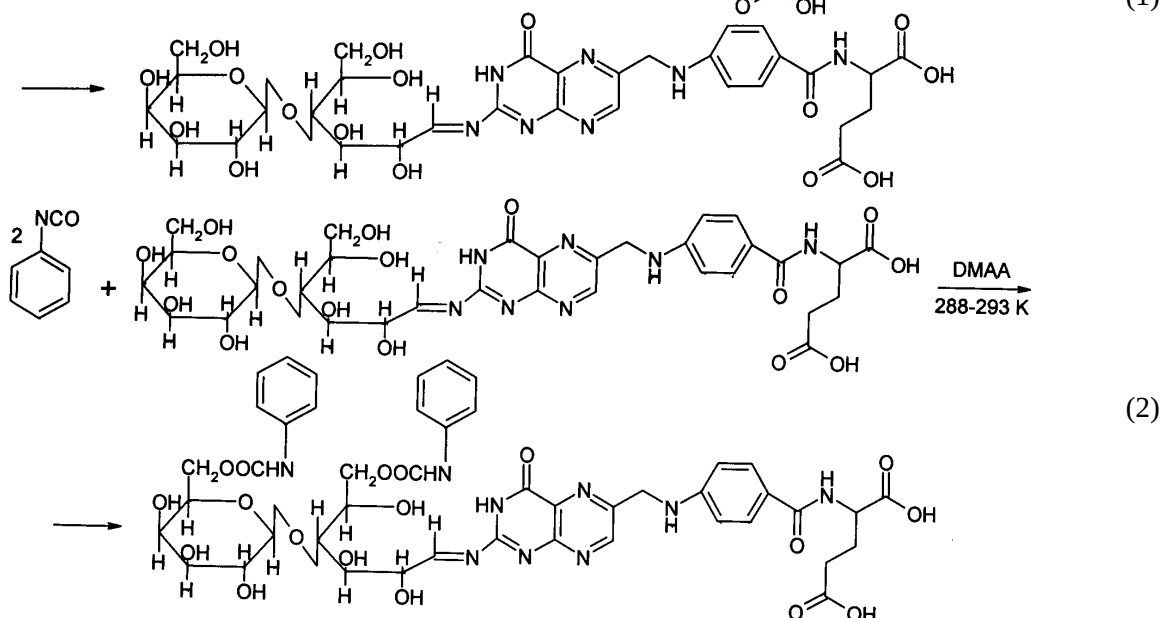
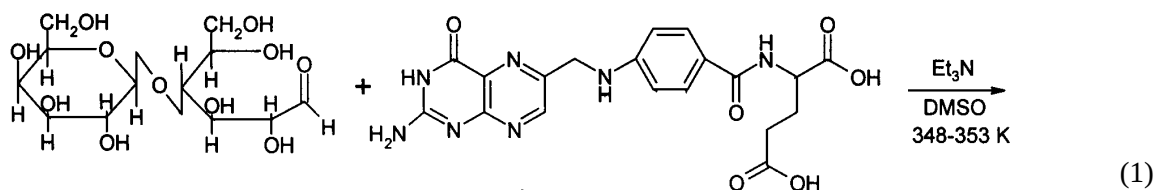
до полімерного носія гідрофільного компоненту природного походження та надасть можливість подовжити період пролонгованого вивільнення лікарської речовини у місце тканинного ушкодження та зберегти її необхідну концентрацію за рахунок гідролізу азометинового зв'язку [6].

Таким чином, метою роботи є синтез нового поліуретану, який містить у своїй структурі фолат-лактозу (ФЛ), і дослідження фізико-механічних і фізико-хімічних властивостей отриманого полімеру.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Вихідні речовини для синтезу — фолієву кислоту (ФК) (Acros, 96.6 %, $T_{\text{розкл}} = 523 \text{ K}$) і *D*-лактозу (ч.д.а., $T_{\text{пл}} = 476 \text{ K}$), безпосередньо перед синтезом сушили за температури 398 K протягом 3 год. Для блокування кислотних груп ФК використовували триетиламін (Merck, 99.9 %).

Синтез полімерів здійснювали на основі поліоксипропіленгліколю (ПОПГ) (Rokopol, $M = 1000$) і 2,4-;2,6-толуїлендіізоціанату (ТДІ 80/20, Merck). У роботі застосовували розчинники: диметилсульфоксид (ДМСО) (фарм., 99.8 %), $\text{N,N}'$ -диметилацетамід (ДМАА) (Merck, 99.8 %), діетилетер (фарм.), хлороформ (фарм.), ацетон (х.ч.).

Фолат-лактозу отримували (реакція (1)) на основі ФК (0.0068 моль), яку розчиняли у 30 мл ДМСО за температури $353 \pm 5 \text{ K}$. До розчину прибавляли триетиламін за мольного співвідношення $\text{ФК} : \text{Et}_3\text{N} = 1:2$. Еквімолярну кількість *D*-лактози додавали до розчину ФК і перемішували реакційну суміш за температури $353 \pm 5 \text{ K}$ протягом 4 год. Цільовий продукт виділяли висаджу-

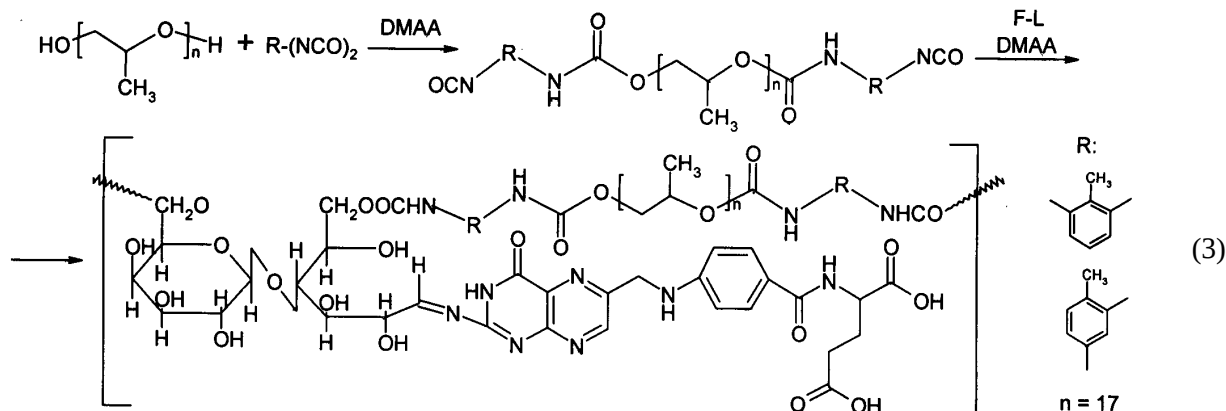


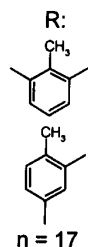
ванням у хлороформ (200 мл), внаслідок чого розчин набував яскравого жовтого кольору. Робочий розчин відфільтровували, осад промивали ацетоном і сушили у сушильній шафі за температури 323 К до сталої ваги. Продуктом реакції (1) є кристали жовтого кольору з температурою розкладання 478–483 К, розчинні у ДМСО і ДМАА.

Модельну реакцію між ФЛ і ФІЦ (реакція (2)) проводили за участю триетиламіну за мольного співвідношення компонентів ФЛ : ФІЦ : Et₃N = 1:2:2 у середовищі ДМАА (20 мл). Хід реакції контролювали методом ІЧ-спектроскопії за змі-

стом NCO-груп до їх повної конверсії (~5 хв). Продукт реакції отримували висаджуванням у діетиленгліцерин, з подальшим фільтруванням і виділенням у воду. Відфільтровували і залишили сушитися за кімнатної температури. Цільовий продукт — порошок коричневого кольору з $T_{\text{розкл}} = 459\text{--}461\text{ К}$, розчинний в амідних розчинниках.

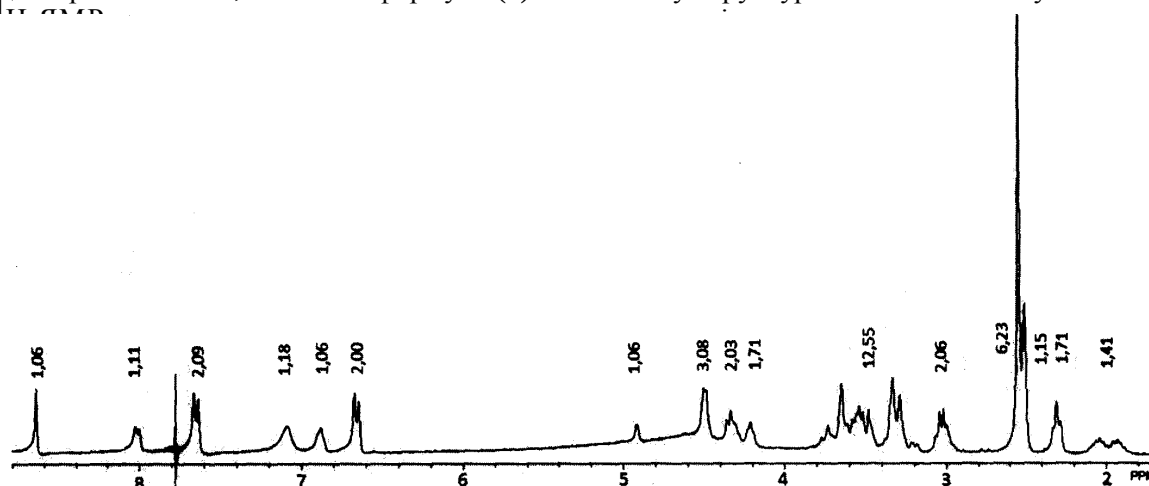
Синтез поліуретану (реакція (3)) на основі діізоціанатного форполімеру (ДФП) і ФЛ проводили у 2 стадії. На першій синтезували ДФП на основі ПОПГ і ТДІ за мольного співвідношення ПОПГ : ТДІ = 1:2 ($\text{NCO}_{\text{ввл}} = 6.23\%$, визначали





(5)

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Лактоза є дисахаридом, який складається із залишків молекул глюкози і галактози. Саме за рахунок наявності у структурі лактози залишку глюкози во-



119

но у роботі [14]. Спостерігали виділення сірого осаду металічного срібла.

Враховуючи наведене, можна провести модифікацію ФК лактозою шляхом взаємодії альдегідної групи відкритої форми лактози з аміногрупою фолієвої кислоти. Хімічну будову продукту реакції фолієвої кислоти з лактозою досліджували методом ^1H ЯМР-спектроскопії (рис. 1).

^1H ЯМР-спектр фолат-лактози характеризується наявністю сигналів протонів фолієвої кислоти [15]: 1.91–2.05 — метильна група (2H), 2.31 — метильна група (2H), 4.34 — метильна група (1H), 4.49 — $-\text{NH}-\text{CH}_2-$ (2H), 6.65 — $-\text{Ar}-$ (2H), 7.08 — $-\text{NH}-\text{CH}_2-$ (1H), 7.65 — $-\text{Ar}-$ (2H), 8.02 — $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$ (1H), 8.65 — птеройловий залишок (1H); сигналів протонів *D*-лактози (м.ч.) [16, 17]: 2.51 — OH_2 , 3.02 — H_4 , 3.04 — H_4' , 3.22 — H_3' , 3.32 — H_{6a}' , 3.35 — H_{6a} , 3.43–3.51 — OH_3 , OH_5 , OH_2' , OH_3' , OH_4' , 3.58 — H_5 , 3.61–3.69 — OH_6 , OH_6' , 3.73 — H_2' , 3.78 — H_5' , 4.18 — H_{6b}' , 4.24 — H_{6b} , 4.36 — H_3 , 4.51 — H_2 , 4.92 — H_1' . На рисунку також присутній сигнал диметилсульфоксиду (2.54 м.ч.). На спектрі відсутній сигнал первинної аміногрупи фолієвої кислоти при 6.8–7.0 м.ч. (2H) і сигнал протону H_1 *D*-лактози при 6.34 м.ч. Поява нового сигналу 6.88 м.ч. — $\text{HC}=\text{N}$ (1H) з високим ступенем вирогідності свідчить про утворення азометинового зв'язку між *D*-лактозою і фолієвою кислотою.

З метою дослідження можливості хімічної взаємодії та встановлення умов перебігу реакції між гідроксильними групами ФЛ та NCO -групами діізоціанатного форполімеру було проведено модельну реакцію між ФЛ і фенілізоціанатом. ІЧ-спектр продукту реакції фолат-лактози з ФІЦ (рис. 2, крива 2). характеризується відсутністю коливань ν_{NCO} при 2270 см^{-1} , зменшенням інтенсивності смуги деформаційних коливань δ_{OH} при $1020\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ первинних спиртових груп, появою нових смуг $\delta_{\text{C-O-C}}$ при 1190 і 1230 см^{-1} , $\delta_{\text{N-C}}$ при 1645 см^{-1} і плеча смуги $\nu_{\text{C=O}}$ при 1730 см^{-1} уретанової природи. З'являється нова широка смуга валентних коливань ν_{NH} при $3020\text{--}3120\text{ см}^{-1}$, яка накладається на смугу ν_{OH} при $3100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, і, ймовірно, відповідає утвореній уретановій групі. Такі зміни профілю ІЧ-спектрів підтверджують проходження реакції між фолат-лактозою і фенілізоціанатом.

За результатами модельної реакції було розроблено метод синтезу плівкового матеріалу на

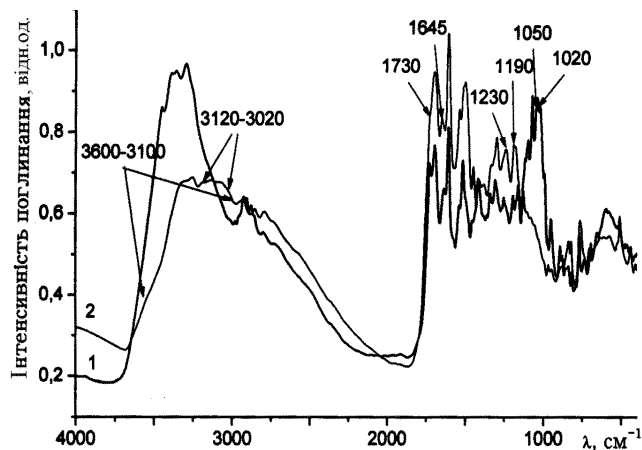


Рис. 2. ІЧ-спектри: 1 — фолат-лактоза; 2 — продукт реакції ФЛ з ФІЦ.

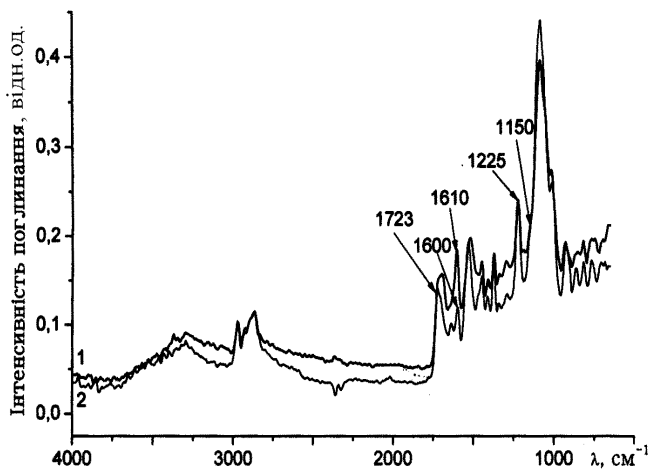


Рис. 3. ІЧ-спектри: 1 — ДФП-ФЛ; 2 — ДФП-Л.

основі діізоціанатного форполімеру та фолат-лактози. Паралельно синтезовано плівковий матеріал складу ДФП-Л з метою його використання як контрольного зразку при дослідженні впливу фолат-лактози на зміну властивостей полімерного матеріалу. Отримані полімери досліджували методом ІЧ-спектроскопії (рис. 3).

ІЧ-спектр полімеру на основі ДФП і фолат-лактози (рис. 3, крива 1) характеризується наявністю смуг $\nu_{\text{C=O}}$ при 1723 , $\delta_{\text{C-N}}$ при 1610 , $\delta_{\text{C-O-C}}$ при 1225 і 1150 см^{-1} уретанової природи. На ІЧ-спектрі лактозовмісного поліуретану (рис. 3, крива 2) смуга деформаційних коливань $\delta_{\text{C-N}}$ зміщена в область вищих частот (1600 см^{-1}). Такий профіль смуг синтезованих матеріалів підтверджує структуру полімерів і характер протікання реакції, описаної вище.

З метою встановлення закономірностей впливу модифікації *D*-лактози фолієвою кислотою на експлуатаційні характеристики полімерних матеріалів проведені дослідження фізичних і фізико-механічних властивостей синтезованих поліуретанів. Результати наведені у таблиці.

Показники міцності при розриві, відносного подовження, характеристичної в'язкості і водопоглинання синтезованих ПУ

Зразок	$\eta_{\text{характ}}^{\text{'}}$ дл/г	σ , МПа	ϵ , %	X , %
ДФП-Л	0.10	1.65 ± 0.07	49.56 ± 5.58	8.69 ± 0.61
ДФП-ФЛ	0.18	10.24 ± 0.24	63.95 ± 4.85	13.12 ± 0.72

Значення міцності при розриві і відносного подовження зразків полімерного матеріалу з фолат-лактозою більші на 83 і 22 %, ніж відповідні фізико-механічні показники полімерного матеріалу з *D*-лактозою. Дані фізико-механічних досліджень корелюють з результатами віскозиметрії і дослідження гідрофільності — показники характеристичної в'язкості і водопоглинання ДФП-ФЛ вищі на 44 і 34 % за показники ПУ складу ДФП-Л.

РЕЗЮМЕ. На основі діізоціанатного форполимера і фолат-лактози синтезований новий біологічно активний гідрофільний поліуретан, в якому фолієва кислота іммобілізована по азотметинової зв'язі. Структура отриманого фолат-лактози підтверджена методом ^1H ЯМР-спектроскопії. Методом ІК-спектроскопії досліджена можливість введення фолат-лактози в структуру поліуретанового носителя на прикладі її моделі реакції з фенілізоціанатом. Синтезований полімерний матеріал характеризується покращеними фізико-механічними і фізичними властивостями, в порівнянні з поліуретаном, модифікованим *D*-лактозою.

SUMMARY. New bioactive hydrophilic polyurethane based on diisocyanate prepolymer and folate-lactose, in which folic acid was immobilized along azomethine bond, was obtained. The structure of folate-lactose was confirmed by ^1H NMR-spectroscopy studies. By

means of model reaction between folate-lactose and phenyl isocyanate the possibility of its chemical immobilization on polymeric carriers was investigated by IR-spectroscopy studies. Polymeric material with folate-lactose has better physical and mechanical properties than polyurethane, which was modified by *D*-lactose.

ЛІТЕРАТУРА

1. Pat. USA №4886866, Cl. C 08 G 18/10 U.S. Cl. 528/59 №312331. -Publ. 12.12.89.
2. Pat. USA №4935480, Cl. C 08 G 18/38 U.S. Cl. 528/28 №173892.-Publ. 20.06.89.
3. Ito Y., Iguchi Y., Imanishi Y. // Biomaterials. -1992. -13, № 3. -P. 131—135.
4. Пат. України на корисну модель №55891, МПК-2011.01, C 08 G 71/00, C 07 D 475/00, A 61 L 31/00. -Опубл. 27.12.2010; Бюл № 24.
5. Макеева Л.В., Гладир І.І., Рожнова Р.А. та ін. // Полімер. журн. -2014. -36, № 4. -С. 434—439.
6. Рожнова Р.А., Замуліна Л.І., Галатенко Н.А., Гладир І.І. // Доп. НАН України. -2005. -№ 11. -С. 182—186.
7. Сиги С., Ханна Д.Г. Количественный анализ по функциональным группам. -М.: Химия, 1983.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М., 1957.
9. Органикум. Практикум по органической химии / Под ред. Г.Беккер и др. -М.: Мир, 1979. -Т. 1.
10. ГОСТ 25.601-80. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания плоских образцов на растяжение при нормальной, повышенной и пониженной температурах -Введ. 1981—07—01. -М.: Изд-во стандартов, 1980.
11. Братичак М., Бжозовський З., Буковський А. та ін. Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів -Варшава: Вид-во Варшав. політехніки, 2002.
12. ГОСТ 4650-80. Пластмассы. Методы определения водопоглощения. -Введ. 1980-12-18. -М.: Изд-во стандартов, 1981.
13. Синельников Б.М., Храмов А.Г., Евдокимов И.А. и др. Лактоза и ее производные / Науч. ред. акад. РАСХН А.Г.Храмов. -СПб.: Профессия, 2007.
14. Сливкин А.И., Садчикова Н.П. Функциональный анализ органических лекарственных веществ / Под ред. акад. РАМН, проф. А.П.Арзамасцева. -Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 2007.
15. Rossi C., Donati A., Ulgiati S., Sansoni M.R. // Bull. Magnet. Res. -1992. -1, № 1-4. -P. 181—185.
16. Hyunsook Ko, Gyuchang Shim, Yangmee Kim. // Bull. Korean Chem. Soc. -2005. -26, № 12. -P. 2001—2006.
17. Jawad R., Elleman C., Vermeer L. et al. // Pharm. Res. -2012. -P. 511—524.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 20.03.2015

УДК 678.643

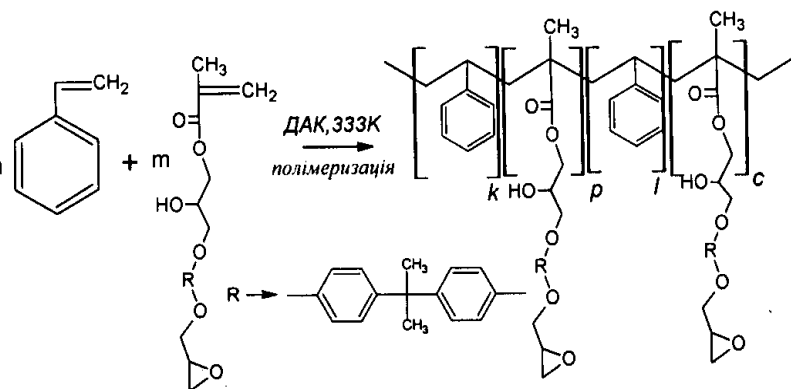
М.М.Братичак, О.І.Яцишин, Н.Є.Мітіна, О.С.Заїченко

КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ МОНОМЕТАКРИЛАТНОЇ ПОХІДНОЇ ДИГЛІЦИДІЛОВОГО ЕТЕРУ ДІОКСИДІФЕНІЛПРОПАНОУ ЗІ СТИРОЛОМ

Вивчено реакцію кополімеризації монометакрилатної похідної дигліциділового етеру діоксидифенілпропану зі стирилом за температури 333 К у середовищі толуолу з використанням як ініціатора динітрилу азо-біс-ізомасляної кислоти та різного мольного співвідношення вихідних мономерів. Встановлено швидкість реакції та розраховано константи кополімеризації і склад та мікроструктуру синтезованих кополімерів. Їх структуру підтверджено хімічними та ІЧ-спектроскопічними методами дослідження.

ВСТУП. Кополімеризація різних за природою мономерів дає можливість отримувати полімери із заданими експлуатаційними властивостями [1]. Включення в полімерний ланцюг ланок макромерів для одержання контрольованих гіперструктур дозволяє формувати продукти зі специфічними (заданими) параметрами, хімічна активність) [2–5]. Найбільш часто макромери використовують для отримання термопластичних еластомерів, саме через можливість поєднувати в одній полімерній структурі макромолекулярні ланцюги різної природи і гнучкості такі полімери застосовують як пластифікаторів-компетебілізаторів у композиційних матеріалах і змішанні полімерів з прогнозованими, оптоелектронними властивостями. У випадку, коли один із мономерів містить у своїй структурі, крім зв'язку, здатного до полімеризації, реакційноздатну функціональну групу, що може у подальшому вступати в хімічні реакції, цей кополімер буде слугувати вихідною сполукою для створення гребнеподібних полімерів [9]. Таким мономером може бути олігомер з ненасиченим метакрилатним зв'язком і епоксидною групою у своїй структурі [10]. Синтез олігомеру з вищеподаними групами проводять за реакцією метакрилової кислоти з епоксидною смолою ЕД-24, яка є фактично чистим дигліциділовим етером діоксидифенілпропану [10]. Завдяки метакрилатним групам у структурі олігомеру його можна використовувати як комономер у реакціях полімеризації зі збереженням епоксидної групи.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Нами вивчена кополімеризація монометакрилатної похідної дигліциділового етеру діоксидифенілпропану зі стирилом. Формування кополімеру з ланками макромеру в результаті радикальної полімеризації відбувається за схемою:



Кополімеризацію вивчали у розчині з використанням толуолу як реакційного середовища. Ініціатором реакції кополімеризації був динітрил азо-біс-ізомасляної кислоти (ДАК).

Монометакрилатну похідну дигліциділового етеру діоксидифенілпропану (ММПДЕДФП) синтезували за методом роботи [11], виходячи із 150 г дигліциділового етеру діоксидифенілпропану та 37.44 г метакрилатної кислоти, розчинених у 370 мл толуолу з використанням 8.04 г тетра-бутиламонію йодистого як каталізатора. Для ММПДЕДФП знайдено: молекулярна маса 420 г/моль (кріоскопія, діоксан), епоксидне число 10.8 %, бромне число 33.9 г Br₂/100 г продукту.

Стирол очищали промиванням лугом із наступною перегонкою за температури 322–323 К

та залишковому тиску 3–4 ГПа. Для нього знайдено: n_D^{20} 1.5463, d_4^{20} 0.9062. Тетра-бутиламоній йодистий і динітрил азо-біс-ізомаляної кислоти використовували марки ч.д.а. без додаткового очищення, толуол — марки х.ч.

Синтез кополімерів здійснювався радикальною кополімеризацією стиролу та ММПДЕДФП (епоксидного макромеру) в середовищі толуолу при 333 К. Як ініціатор застосовували ДАК, концентрація якого становила $5.6 \cdot 10^{-2}$ моль/л (2.95 % на мономерну суміш). Кінетику кополімеризації вивчали у суцільнопаяних каліброваних дилатометрах об'ємом від 15 до 50 мл з ціною поділки 0.05 мл. Дилатометри перед і після завантаження реагентів охолоджували, вакуумували, заповнювали аргоном та запаювали. Температуру процесу підтримували за допомогою водяного термостату з точністю ± 0.1 °С. Хід процесу контролювали за показами дилатометра. Для перевірки точності показів дилатометра додатково були проведені гравіметричні дослідження конверсії мономеру після охолодження дилатометра і вивантаження реакційної маси. Кополімери виділяли трикратним переосадженням в гексан, висушували спочатку за кімнатної температури, а потім під вакуумом до постійної маси [12].

Конверсію мономерів за показами дилатометра визначали з використанням формули [12]:

$$S = \frac{\Delta V}{V \cdot k} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

де V — початковий об'єм мономерів, мл; ΔV — зміна об'єму, мл; k — середній коефіцієнт контракції для мономерів (при даній температурі, за певний час) [13].

Швидкість полімеризації W_p (%/с) визначали за тангенсом кута нахилу дотичної до кривої залежності конверсії від часу на стаціонарній ділянці [12]. Похибка становила 5–7 %.

Конверсію мономеру додатково контролювали гравіметричним методом і розраховували за формулою:

$$S = (M_{\text{п}}/M_{\text{м}}) \cdot 100 \%, \quad (2)$$

де $M_{\text{п}}$ — маса полімеру, визначеного гравіметрично, г; $M_{\text{м}}$ — маса мономерів у вихідній суміші, перерахована на масу наважки, г.

Склад кополімеру визначали за вмістом карбону за методикою [12] при конверсії мономерів

10–15 %. Для проведення аналізу кополімер ретельно відмивали від мономерів, які не вступили в реакцію внаслідок переосадження з ацетону в ізопропіловий спирт (який є розчинником для епоксидного макромеру ММПДЕДФП). Вміст епоксидних груп в синтезованому кополімері визначали за відомою методикою [12].

Для розрахунку констант кополімеризації використовували метод Файнемана–Росса [12], згідно з яким рівняння складу кополімеру має вигляд:

$$\frac{m_1[M_1]}{m_2[M_2]} = \frac{[M_2] + r_1[M_1]}{[M_1] + r_2[M_2]}. \quad (3)$$

Позначивши $m_1/m_2 = f$, а $[M_1]/[M_2] = F$, рівняння можна записати так:

$$F(1-f) = F^2 f r_1. \quad (4)$$

Побудувавши графічну залежність $F(1-f)$ від $F^2 f$, знаходимо константи кополімеризації: тангенс кута нахилу прямої дорівнює r_1 , а відрізок, що відсікається на осі ординат, відповідає r_2 зі зворотним знаком.

Склад вихідної реакційної суміші (% мол.) при проведенні кополімеризації наведено нижче:

ММПДЕДФП	5	10	30	50	70	90
Стирол	95	90	70	50	30	10

Концентрація ДАК 2.95 % мас. від вмісту мономерів; температура кополімеризації 333 К; тривалість — 470 хв; реакційне середовище — толуол; сумарна концентрація мономерів у розчині становила 0.07 моль/л.

Отримані за наведеною вище методикою результати кополімеризації мономерів представлені на рис. 1, на якому видно дві чітко виражені ділянки, що відрізняються швидкостями полімеризації. Спрямлюючи одержані результати та використовуючи формули, наведені в роботі [12], визначаємо дві швидкості реакції кополімеризації, значення яких подані в табл. 1.

З рис. 1 і табл. 1 випливає, що чим більша кількість ММПДЕДФП у вихідній суміші, тим вища конверсія мономерів і швидкість кополімеризації. Це можна пояснити більшою реакційною здатністю ненасичених зв'язків метакрилового фрагменту, у порівнянні з подвійним зв'язком у молекулі стиролу. Отже, можна зробити висновки, що кополімер, отриманий за дослідом 6 (табл. 1), містить більше фрагментів ММПДЕ-

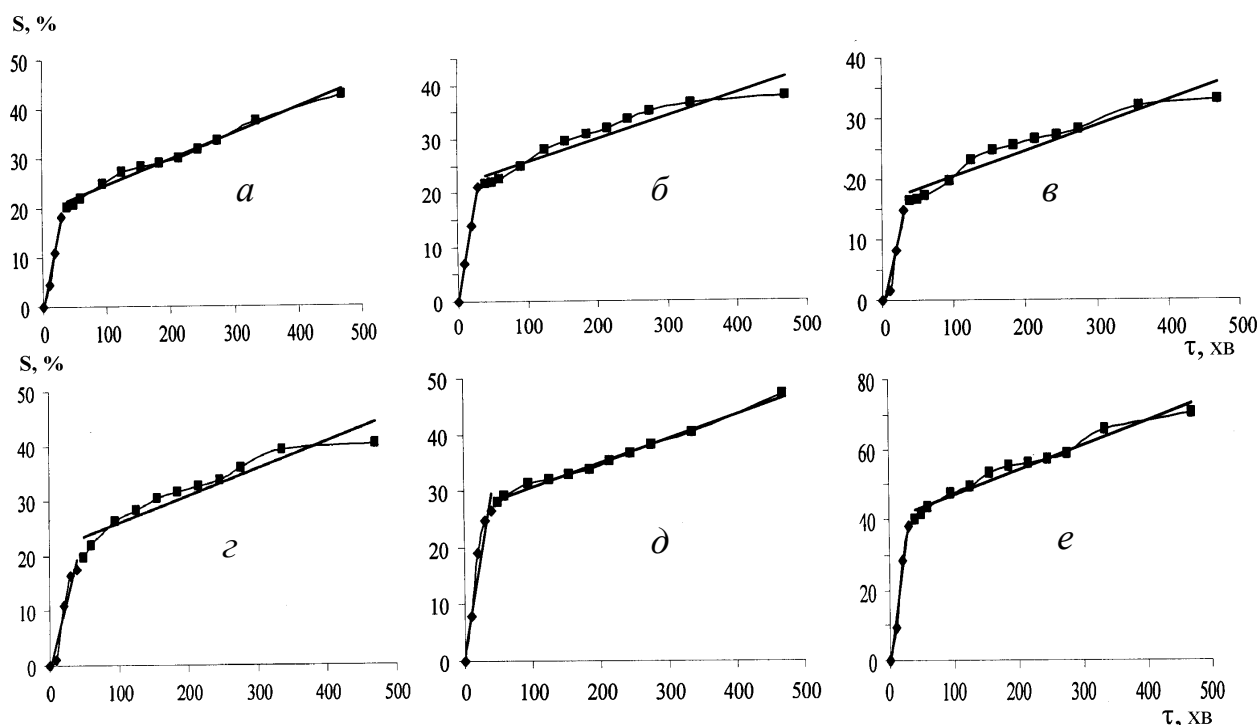


Рис. 1. Залежність конверсії мономерів від тривалості кополімеризації та вмісту ММПДЕДФП: 5, 10, 30, 50, 70 і 90 % мол. (а–е відповідно).

Т а б л и ц я 1

Швидкість кополімеризації (w) ММПДЕДФП зі стиролом

Дос- лід	ММПДЕДФП, % мол.	w_1	w_2
		% / хв	
1	5	0.6116	0.0526
2	10	0.7002	0.0423
3	30	0.5115	0.0415
4	50	0.5023	0.0492
5	70	0.7738	0.0386
6	90	1.3281	0.0706

ДФП. Зменшення кількості ММПДЕДФП у вихідній суміші значно знижує кількість цільового продукту і у випадку 5 % мол. такого мономеру конверсія мономерів за 470 хв не перевищує 40 %.

Графічна побудова значень швидкості полімеризації від вмісту ММПДЕДФП (рис. 2) вказує на те, що на початковій стадії відсутня лінійна залежність швидкості реакції (w_1) від співвідношення мономерів. Причому найбільше відхилення спостерігається у випадку 90 % мол.

ММПДЕДФП. Це вказує на те, що на початковій стадії кополімеризації кополімер збагачений ММПДЕДФП, який недостатньо розчинний у толуолі і тому в процесі синтезу випадає у вигляді осаду із реакційного середовища. З іншого боку, збільшення швидкості реакції можна пояснити, виходячи із міркування, що в цей період має місце гомогенна полімеризація молекул сти-

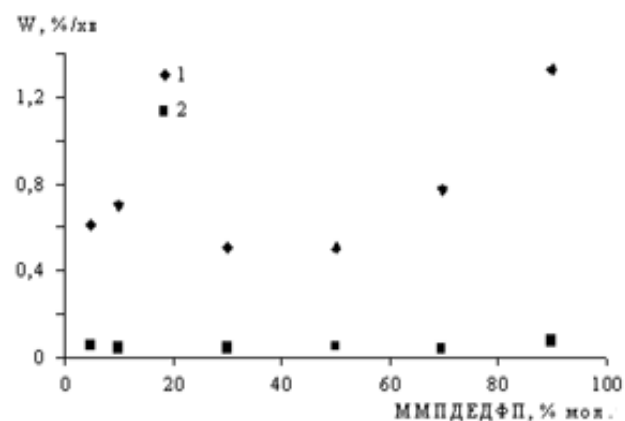


Рис. 2. Залежність швидкостей (w_1 , w_2) реакції кополімеризації стиролу з ММПДЕДФП від вмісту останнього у вихідній суміші.

Т а б л и ц я 2

Склад (% мол.) і мікроструктура синтезованих кополімерів

Вміст мономерів у вихідній суміші		Вміст ланок мономерів у кополімері		Характеристика мікроструктури		R
Стирол	ММПДЕДФП	Стирол	ММПДЕДФП	$l_{\text{стирол}}$	$l_{\text{ММПДЕДФП}}$	
95.00	5.00	93.85	6.15	15.25	1.01	12.3
90.00	10.00	88.60	11.40	7.75	1.01	22.7
70.00	30.00	74.75	25.25	2.75	1.04	51.4
50.00	50.00	78.53	21.47	1.75	1.10	64.4
30.00	70.00	78.95	21.05	1.32	1.23	76.8
10.00	90.00	77.55	22.45	1.08	1.90	83.4

П р и м і т к и. l — кількість ланок мономера в блоці; R — кількість блоків з однакових ланок на 100 ланок кополімеру.

ролу. Крім цього, з рис. 2 знаходимо, що на другій стадії кополімеризації константи швидкості (w_2) знаходяться на прямій лінії, що свідчить про вирівнювання реакції кополімеризації.

Розраховані за методом Файнемана–Росса [14] константи кополімеризації для системи сти́рол—ММПДЕДФП мають такі значення: $r_{\text{стирол}}$ 0.75, $r_{\text{ММПДЕДФП}}$ 0.1 і добуток $r_{\text{стирол}} \cdot r_{\text{ММПДЕДФП}}$ 0.075. Аналізуючи величини $r_{\text{стирол}} \cdot r_{\text{ММПДЕДФП}}$, можна зробити висновок, що така система схильна до утворення альтернатних, тобто чередуючих кополімерів.

Склад та мікроструктура синтезованих кополімерів встановлені за відомою методикою [15]. Середня довжина блоків та параметри блочності розраховувалися виходячи із даних про вміст мономерів у полімеризаційній суміші та відповідних констант кополімеризації (табл. 2).

Аналізуючи дані, наведені в табл. 2, знаходимо, що вміст ланок сти́ролу в кополімері у достатньо великій кількості спостерігається тільки у випадку великої кількості у вихідній суміші сти́ролу. За кількості сти́ролу, рівній 50, 30 і 10 % мол., не зважаючи на достатньо велике збільшення у вихідній суміші молекул ММПДЕДФП, кількість ланок ММПДЕДФП не перевищує 21.05—22.45 % мол. Отримані результати підтверджує діаграма складу бінарних кополімерів сти́рол—ММПДЕДФП (рис. 3).

З рівняння кополімеризації сти́ролу з ММПДЕДФП випливає, що утворення кополімеру відбувається внаслідок участі у реакції поліме-

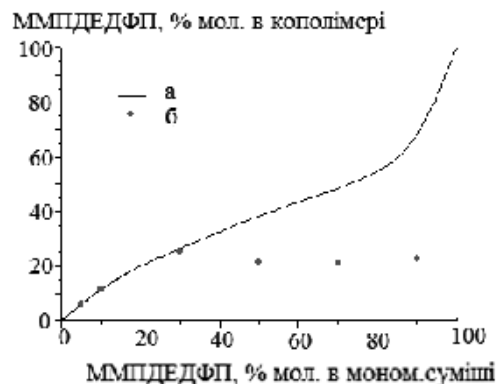


Рис. 3. Діаграма складу бінарних кополімерів сти́рол—ММПДЕДФП, отриманих кополімеризацією з використанням ДАК як ініціатора: 1 — теоретично розрахована залежність вмісту ланок ММПДЕДФП від початкової концентрації за формулою [14]; 2 — експериментально отримані результати.

ризації метакрилатних груп ММПДЕДФП зі збереженням епоксидних груп. Це вказує на те, що отримані кополімери повинні містити у своїй структурі вільні епоксидні групи. З метою встановлення кількості епоксидних груп у синтезованому кополімері в отриманому і очищеному за описаною вище методикою [12] продукті визначали їх вміст (результати наведені в табл. 3).

Як і слід було очікувати, чим більше у вихідній суміші ММПДЕДФП, тим більше епоксидних груп міститься у синтезованому кополімері. Присутність ланок ММПДЕДФП у такому кополімері також впливає і на в'язкість отримано-

Таблиця 3

Значення епоксидних чисел (е.ч.) у кополімерах

Вміст мономерів у вихідній суміші, % мол.		Е.ч., %
Стирол	ММПДЕДФП	
95	5	2.1
90	10	3.6
70	30	6.2
50	50	5.6
30	70	5.5
10	90	5.7

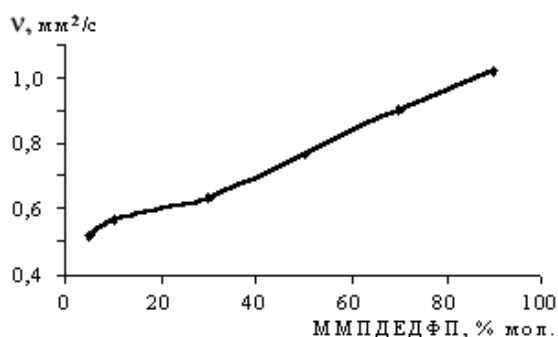
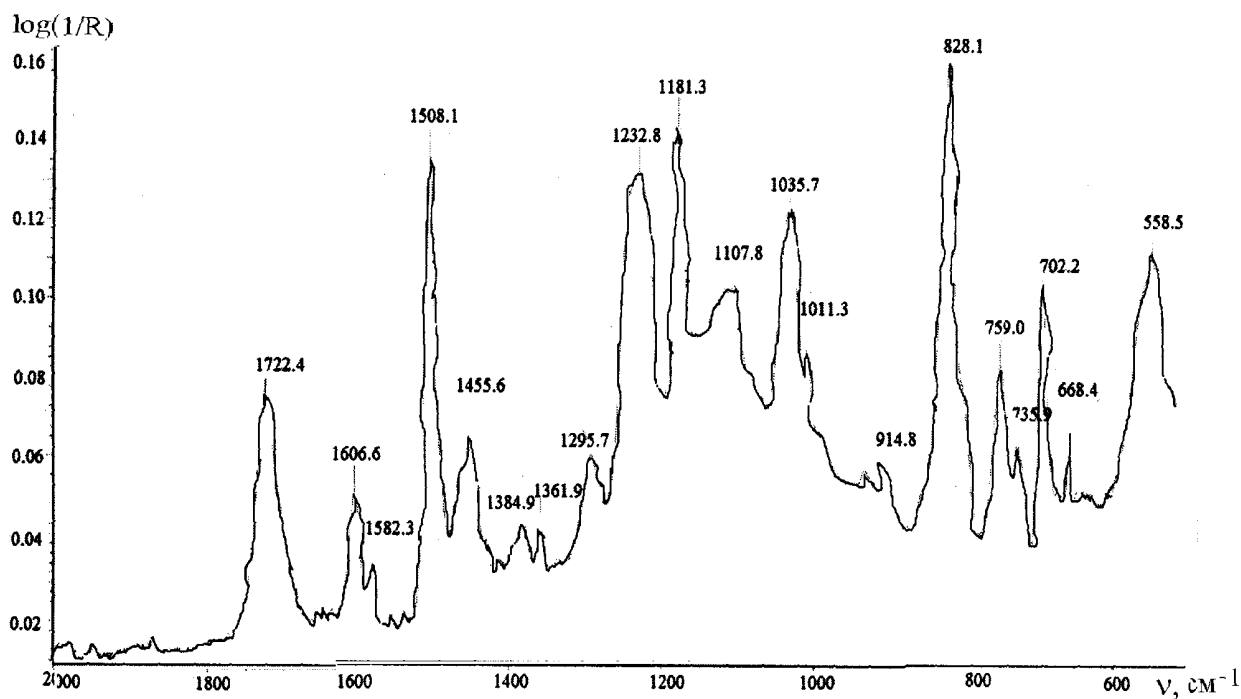


Рис. 4. Залежність в'язкості кополімеру від вмісту ММПДЕДФП у вихідній суміші.

Рис. 5. ІЧ-спектр кополімеру, отриманого за дослідом 6 (табл. 1), в області 2000—600 см^{-1} .

го продукту (рис. 4). Результати, наведені на рисунку, вказують на те, що зростання вмісту ММПДЕДФП у вихідній суміші від 5 до 90 % мол. збільшує в'язкість отриманого кополімеру практично на $0.5 \text{ мм}^2 \cdot \text{с}$.

Структура синтезованих кополімерів також підтверджена ІЧ-спектроскопічним методом. Для цього в областях пропускання $4000\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ були зняті ІЧ-спектри синтезованих кополімерів (рис. 5 і 6).

З рис. 5 видно, що в кополімері знаходяться епоксидні групи, про що свідчить смуга поглинання при 914 см^{-1} , яка характеризує валентні коливання епоксидного кільця. Присутність фрагментів ММПДЕДФП у синтезованому кополімері доведена також смугами поглинання при 1722 і 1238 см^{-1} , які відносяться до карбонільної групи в естері та естерної смуги відповідно. Гідроксильні групи в кополімері характеризуються валентними коливаннями при 3446 см^{-1} (рис. 6), бензольне кільце, що міститься в ММПДЕДФП — смугою поглинання при 1606 см^{-1} (рис. 5), фрагмент $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ — дублетом гем-диметильних коливань при 1384 і 1361 см^{-1} . Фрагменти стиролу у синтезованому кополімері підтверджені смугами поглинання при 1582 і 1455 см^{-1} ,

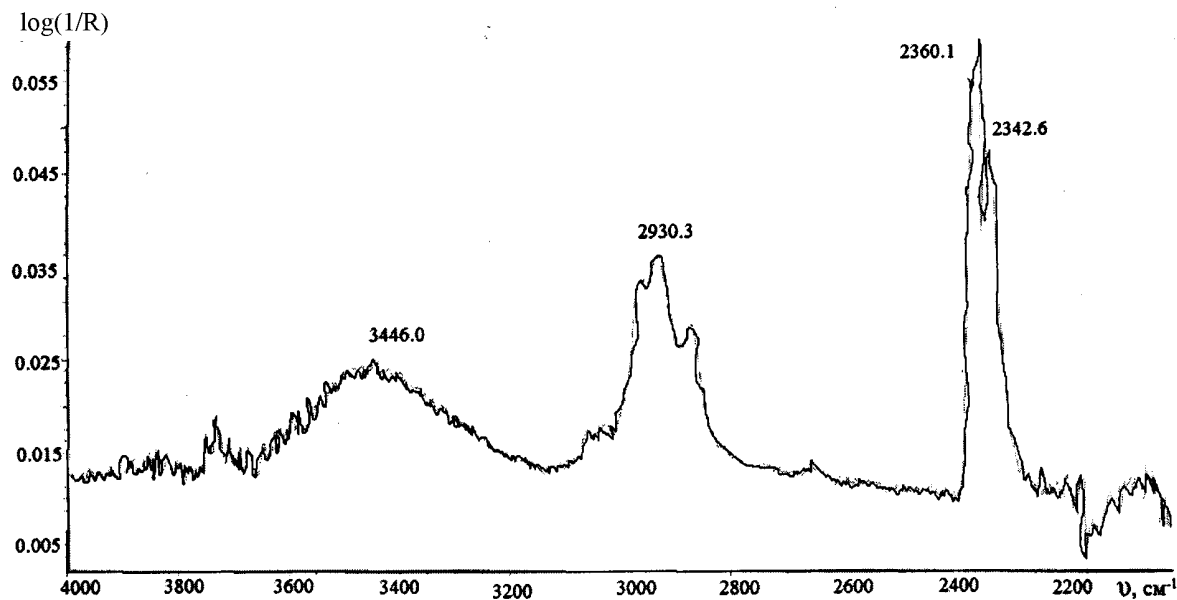


Рис. 6. ІЧ-спектр кополімеру, отриманого за дослідом 6 (табл. 1), в області 4000—2200 cm^{-1} .

які відносяться до валентних коливань бензольного кільця у стиролі.

ВИСНОВКИ. З використанням монометакрилатної похідної дигліциділового етеру діоксидифенілпропану (ММПДЕДФП) вивчена його кополімеризація зі стиролом (СТ) у середовищі толуолу у присутності як ініціатору динітрилу азо-біс-ізомасляної кислоти. За температури 333 К та різного співвідношення ММПДЕДФП : СТ розраховані дві швидкості реакції кополімеризації. Встановлено, що чим більше кількість ММПДЕДФП у вихідній суміші, тим вище конверсія мономерів та швидкість реакції кополімеризації. При кополімеризації утворюються альтернатні (чередуючі) кополімери. Встановлено, що у випадку вмісту у вихідній суміші до 50 % мол. кількість ланок ММПДЕДФП у синтезованому кополімері не перевищує 21.05—22.45 % мол. Структура та вміст епоксидних груп в отриманих кополімерах підтверджена ІЧ-спектроскопічними та хімічними методами дослідження.

РЕЗЮМЕ. Изучена реакция сополимеризации монометакрилатной производной диглицидилового эфира диоксидифенилпропана и стирола при температуре 333 К в среде толуола с использованием в качестве инициатора динитрила азо-бис-изомасляной кислоты, с различным мольным соотношением исходных мономеров. Установлены скорости реак-

ции, рассчитаны константы сополимеризации, состав и микроструктура синтезированных сополимеров. Их структура подтверждена химическими и ИК-спектроскопическими методами исследования.

SUMMARY. The copolymerization reaction with styrene monomethacrylate derivative of diglycidyl ether dioxydiphenylpropane has been studied at 333 K and different molar ratio of the initial monomers in toluene medium using azo-bis-iso-butyric acid as an initiator. The reaction rates have been determined and copolymerization constants have been calculated. The composition and microstructure of the synthesized copolymers were confirmed by chemical and IR-spectral methods.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Specialty Monomers and Polymers: Synthesis, Properties, and Applications* / Eds. K.O.Havelka, Ch.L.McCormick. -New York: Amer. Chem. Soc., 2000. -P. 254.
2. Ryuzo Asami, Mikio Takaki, Yasuyuki Moriyama // *Polymer Bull.* -1986. -16, № 2-3. -P. 125—130.
3. Ryuzo Asami, Mikio Takaki // *Die Makromolekulare Chemie.* -1985. -12, № 12. -P. 163—173.
4. Xiaoshu Dai, Xi Chen, Laura Yang et al. // *Acta biomaterialia.* -2011. -7(5). -P. 1965—1972.
5. *Pat. US 4,983,689, Current International Class: C08G 63/00; C08G 63/08; C08G 63/664; C08G 063/08; C08F 218/02.* -Publ. 8.01.1991.
6. *Pat. US 4,496,692, Current International Class: C08L 27/00; C08L 27/22; C08L 27/06; C08F 259/04; C08F 259/00.* -Publ. 29.01.1985.

7. Nicolson P.C., Vogt J. // Biomaterials. -2001. -**22**, № 24. -Р. 3273—3283.
8. US Pat. Appl. 20100047550. International Class:B32B 3/26 20060101 B32B003/26; C08J 9/16 20060101 C08J009/16. -Publ. 25.02.2010.
9. Percee V., Rinaldi P.L., Auman B. C. // Polymer Bull. -1983. -**10**, № 5—6. -Р. 215—222.
10. Jatsyshyn O., Astakhova O., Shyshchak O. et al. // Chemistry and Chem. Technol. -2013. -**7**, № 1. -Р. 73—77.
11. Братичак М.М., Яцишин О.І., Кочубей В.В. // Укр. хим. журн. -2012. -**78**, № 11. -С. 20—28.
12. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии высокомолекулярных соединений. -Л.: Химия, 1972.
13. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. -М.: Наука, 1974.
14. Алфрей Т., Борер Дж. Сополимеризация / Пер. с англ. Г.Марк. -М.: Изд-во иностр. лит., 1953.
15. Зильберман Е.Н. // Высокомолекуляр. соединения. -1979. -**21Б**, № 1. -С. 33—36.

Національний університет
„Львівська політехніка”

Надійшла 02.03.2015