НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. В. И. ВЕРНАДСКОГО
КИЕВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. ТАРАСА ШЕВЧЕНКО

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 8

Том 79
август
2013

Научный журнал | Основан в январе 1925 года | Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

КАРЯКА Н.С., ТРУШ В.А., СЛИВА Т.Ю., ТРАЧЕВСЬКИЙ В.В., АМІРХАНОВ В.М. Фотолюмінесценція деяких карбациламідофосфатних комплексів європію, сенсибілізована кетоном Міхлера . . . 77

ЧЕБОТАРЬОВ О.М., РАБОШВІЛЬ К.В., ЄФІМОВА І.С. Комплексоутворення селену (VI) з 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтолом-1 у розчинах . . . 85

МАЛИШЕВ В.В., КЛИМЕНКО С.В., КЛИМЕНКО В.С., РУДЕНКО В.М. Поліморфні перетворення полістронціосилоксанів за умов золь-гель процесу . . . 91

ДЮК В.Є., ГОРЛОВА А.О., ЧИГОРІН Е.М., САВИЦЬКА А.М., КОКОЗЕЙ В.М. Каталітична активність різнометалічних Co^{III}/Fe^{III} комплексних сполук з основами Шиффа в реакції розкладу пероксиду водню . . . 97

ГОЛОВАТА Н.В., МАРКІВ В.Я., БІЛЯВИНА Н.М. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd—Si—Ga при 800 °С . . . 102

Аналітична хімія

ЧИВІРЕВА Н.О., СТОЯНОВА І.В., ЗІНЧЕНКО В.Ф., МАГУНОВ І.Р., АНТОНОВИЧ В.П., СТОЯНОВ О.О. Визначення хімічних форм компонентів у продуктах взаємодії сульфофторидів лантанідів з оксидом магнію . . . 106

ФЕДОРЧУК О.І., КУЛЬЧЕНКО С.А. Модифіковані фази Triton X-100 для міцелярно-екстракційного концентрування анальгетиків . . . 111

Хімія високомолекулярних сполук

ГОРДІЄНКО В.П., МУСТЯЦА О.Н., КОВАЛЬОВА Г.М. Вплив нанорозмірного діоксиду титану та УФ-опромінення на структуру і властивості лінійного поліетилену . . . 117

СТЕЦИШИН Ю.Б., ЖОЛОБКО О.Ю., КОСТРУБА А.М., ДОНЧАК В.А., ГАРГАЙ Х.І., РІПАК Л.М., ВОРОНОВ С.А. Температурочутливі "non-fouling" наношари на основі полі(ω-етилтриетиленгліколь-α-метакрилату) . . . 123

Содержание

Неорганическая и физическая химия

КАРЯКА Н.С., ТРУШ В.А., СЛИВА Т.Ю., ТРАЧЕВСКИЙ В.В., АМИРХАНОВ В.М. Фотолюминесценция некоторых карбациламидофосфатных комплексов европия, сенсибилизированная кетоном Михлера . . . 77

ЧЕБОТАРЕВ А.Н., РАБОШВИЛЬ Е.В., ЕФИМОВА И.С. Комплексообразование селена (VI) с 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 в растворах . . . 85

© Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, 2013

МАЛЫШЕВ В.В., КЛИМЕНКО С.В., КЛИМЕНКО В.С., РУДЕНКО В.Н. Полиморфные превращения полистронциосилоксанов в условиях золь-гель процесса 91
ДИЮК В.Е., ГОРЛОВА А.А., ЧИГОРИН Э.Н., САВИЦКАЯ А.Н., КОКОЗЕЙ В.Н. Каталитическая активность разнометаллических Co^{III}/Fe^{III} комплексных соединений с основаниями Шиффа в реакции разложения пероксида водорода 97
ГОЛОВАТАЯ Н.В., МАРКИВ В.Я., БЕЛЯВИНА Н.Н. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Gd—Si—Ga при 800 °С 102

Аналитическая химия

ЧИВИРЕВА Н.А., СТОЯНОВА И.В., ЗИНЧЕНКО В.Ф., МАГУНОВ И.Р., АНТОНОВИЧ В.П., СТОЯНОВ А.О. Определение химических форм компонентов в продуктах взаимодействия сульфофторидов лантанидов с оксидом магния 106
ФЕДОРЧУК О.И., КУЛИЧЕНКО С.А. Модифицированные фазы Triton X-100 для мицеллярно-экстракционного концентрирования анальгетиков 111

Химия высокомолекулярных соединений

ГОРДИЕНКО В.П., МУСТЯЦА О.Н., КОВАЛЕВА Г.Н. Влияние наноразмерного диоксида титана и УФ-облучения на структуру и свойства линейного полиэтилена 117
СТЕЦИШИН Ю.Б., ЖОЛОБКО О.Ю., КОСТРУБА А.М., ДОНЧАК В.А., ГАРГАЙ Х.И., РИПАК Л.Н., ВОРОНОВ С.А. Температурочувствительные "non-fouling" нанослои на основе поли(ω-этилтриэтиленгликоль-α-метакрилата) 123

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

KARJAKA N.S., TRUSH V.A., SLIVA T.Yu., TRACHEVSKII V.V., AMIRKHANOV V.M. Photoluminescence of some carbacylamidophosphate europium complexes sensitised by Michle's ketone 77
CHEBOTARYOV A.N., RABOSHVIL' E.V., YEFIMOVA I.S. Complexation of selenium (VI) with 4-sulfo-2(4'-sulfonaphthalene-1'-azo)naphthol-1 in solutions 85
MALYSHEV V.V., KLIMENKO S.V., KLIMENKO V.S., RUDENKO V.N. Polymorphness transformations of polystrontiumosiloxanes in the conditions of sol-gel process 91
DIYUK V.E., GORLOVA A.A., CHIGORIN E.N., SAVITSKAYA A.M., KOKOZEY V.N. Catalytic activity of Co^{III}/Fe^{III} heterometallic complexes with ethylenediamine at reaction of hydrogen peroxide decomposition 97
GOLOVATAYA N.V., MARKIV V.Ya., BELYAVINA N.N. Isothermal section of the phase diagram of the Gd—Si—Ga system at 800 °C 102

Analitical Chemistry

CHIVIREVA N.A., STOYANOVA I.V., ZINCHENKO V.F., MAGUNOV I.R., ANTONOVICH V.P., STOYANOV A.O. Determination of the chemical forms of components in the products of interaction of lanthanides sulfofluorides with magnesium oxide 106
FEDORCHUK O.I., KULICHENKO S.A. Modified phases of Triton X-100 for micellar extraction concentration of analgesic drugs 111

Chemistry of High-Molecular Compounds

GORDIENKO V.P., MUSTYATSA O.N., KOVALEVA G.N. Nanometric titanium dioxide and UV-irradiation effect on linear polyethylene structure and properties 117
STETSYSHYN Yu.B., ZHOLOBKO O.Yu., KOSTRUBA A.M., DONCHAK V.A., HARGAY Kh.I., RIPAK L.M., VORONOV S.A. Temperaturesensitive "non-fouling" nanolayers based on poly(ω-ethyltriethylenglycol-α-methacrylate) 123

УДК 546.661 + 543.426

Н.С.Каряка, В.А.Труш, Т.Ю.Слива, В.В.Трачевський, В.М.Амірханов

ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ДЕЯКИХ КАРБАЦИЛАМІДОФОСФАТНИХ КОМПЛЕКСІВ ЄВРОПІЮ, СЕНСИБІЛІЗОВАНА КЕТОНОМ МІХЛЕРА

Синтезовані карбациламідофосфатні (КАФ) комплекси європію складу $EuL_3{\cdot}2H_2O$ та EuL_3Phen (L = диметил-N-бензоїламідофосфат, $C_6H_5CONHPO(OCH_3)_2$ (HL^1) або N-(дифенілфосфорил)бензамід, $C_6H_5CONHPO(C_6H_5)_2$ (HL^2), Phen = 1,10-фенантролін) — потенційні люмінофорні матеріали. На підставі даних методів ЯМР ^{31}P та кріоскопії доведено існування асоціатів у бензольних розчинах комплексу $EuL^1_3{\cdot}2H_2O$. В якості сенсибілізуючого люмінесценцію агента у неводних розчинах синтезованих координаційних сполук був застосований кетон Міхлера (КМ = біс[(4-диметиламіно)феніл]метанон, $((CH_3)_2NC_6H_4)_2CO$). Проаналізовано вплив природи розчинника та концентрації КМ на люмінесцентні властивості досліджених систем. Запропоновано оптимальні умови застосування кетону Міхлера з метою отримання покращених люмінесцентних характеристик.

ВСТУП. Пошук нових електролюмінесцентних (ЕЛ) матеріалів на основі комплексних сполук (КС) лантаноїдів та їх використання для створення електролюмінесцентних пристроїв (ЕЛ П) є актуальною задачею сучасної координаційної хімії та новітніх технологій. Комплекси рідкісноземельних елементів (РЗЕ) привертають увагу перш за все специфікою механізму люмінесценції, обумовленою *f-f* -переходами, яка дозволяє отримати монохроматичне випромінювання [1]. Застосування КС лантаноїдів для виготовлення ЕЛП започатковано більше 20 років тому, але залишається актуальним. Дослідження здебільшого сфокусовані на β-дикетонатних комплексах РЗЕ [2–4]. На нашу думку, не менш перспективними, але недостатньо вивченими в цьому напрямку є комплекси лантаноїдів із гетерозаміщеними структурними аналогами β-дикетонів — карбациламідофосфатами (КАФ-лігандами) — сполуками, що містять хелатуючий фрагмент C(O)NHP(O). Можливість утворення ацидоформ КАФ-лігандів за рахунок відщеплення при комплексоутворенні амідного протону та наявність PO-функціональної групи, що має вищу, ніж карбонільна, спорідненість до іонів лантаноїдів, дозволяють отримувати міцні внутрішньокомплексні сполуки РЗЕ. Наявність у складі КАФ-лігандів атома фосфору надає додаткові синтетичні можливості (в порівнянні з β-дикетонами) для введення функціональних груп — "антен", здатних транспортувати енергію світла у збудження електронів *f*-підрівня центрального атома.

Відомо [4], що для створення високоефективних ЕЛП в якості робочого шару мають бути використані КС, що задовольняють таким основним вимогам: повинні мати істотну електронну та діркову провідність; триплетний рівень ліганду має узгоджуватись з випромінюючим рівнем лантаноїду; сполука повинна утворювати однорідні, бажано аморфні, плівки.

Часто на практиці КС, що мають високі характеристики фотолюмінесценції, не відповідають вищезазначеним вимогам, наприклад, через високу здатність кристалізуватись або низьку провідність. Одним із ефективних способів компенсації цих недоліків може бути використання технології створення ЕЛП "гість–хазяїн", яка полягає у використанні в якості робочого шару суміші люмінесцентного полімеру із комплексною сполукою лантаноїду та передбачає поглинання комплексом випроміненого полімером світла і перетворення його у власну люмінесценцію у вигляді очікуваного монохроматичного світла [5]. Однак для ефективного переносу енергії від полімеру до КС необхідною умовою є перекривання спектрів поглинання комплексу та електролюмінесценції полімеру. Це накладає певне обмеження на сполуки, які можуть бути використані в даній технології, оскільки випромінюван-

© Н.С.Каряка, В.А.Труш, Т.Ю.Слива, В.В.Трачевський, В.М.Амірханов , 2013

ня полімерів знаходиться в області значень довжин хвиль вище 400 нм, а більшість лігандів як β-дикетонатного, так і КАФ-типу, поглинають світло в ультрафіолетовому діапазоні [6].

Раніше було помічено і описано явище батохромного зсуву смуги поглинання розчину кетону Міхлера (КМ) при координації його до деяких β-дикетонатних комплексів лантаноїдів [7]. Здійснено кілька спроб використання даного явища для створення ЕЛП на основі світловипромінюючих полімерів з диспергованими в них комплексами європію [6, 8]. Результати показали, що використання КМ дійсно дозволяє підвищити ефективність передачі енергії від полімеру до комплексу та роботи пристрою в цілому.

Основна мета представленої роботи — дослідження впливу кетону Міхлера на фотолюмінесцентні властивості КАФ-вмісних комплексів європію залежно від співвідношення компонентів та природи розчинника.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. N-(дифенілфосфорил)бензамід HL^2 отриманий за описаною раніше методикою [9]. Кристали ліганду одержано методом повільного випаровування його розчину у суміші метанол—ізопропанол (1:1).

Натрієву сіль NaL^2 отримували дією на HL^2 метилату натрію в метанолі [10]. Розчин (підігрітий до ~50 °С) 1 ммоль ліганду у 15 мл метанолу приливали до розчину 1 ммоль метилату натрію і швидко відганяли метанол у вакуумі. Продукт отримували у вигляді безбарвного аморфного порошку. Вихід ~90 %. NaL^2 — стійка на повітрі сполука, що при нагріванні розчиняється у метанолі, ацетоні, ацетонітрилі, ізопропанолі та воді, нерозчинна у хлороформі, дихлорметані та неполярних розчинниках. ІЧ (таблетки у KBr, $см^{-1}$) 1142 (ν, PO) та 1518 (ν, CO). У спектрі ^{31}P ЯМР у диметилсульфоксиді наявний нерозділений мультиплет, зміщений у сильне поле порівняно зі спектром HL^2 (16.8 та 17.2 м.ч. для солі та ліганду відповідно). У спектрі ПМР розчину натрієвої солі у дейтерованому DMSO відсутні сигнали амідного протону, а сигнали протонів фенільних замісників зміщені в порівнянні зі спектром ліганду (7.30, 7.93, 8.24 та 7.49, 7.86, 8.00 м.ч. для солі та ліганду відповідно). Отриманий продукт використовували для подальших синтезів без перекристалізації.

Координаційні сполуки складу $EuL^1_3{\cdot}2H_2O$ та EuL^1_3Phen (де $HL^1 = C_6H_5CONHPO(OCH_3)_2$ — диметил-N-бензоїламідофосфат; Phen = 1,10-фенантролін) отримано за раніше описаними нами методиками [10]. Комплекси $EuL^2_3{\cdot}2H_2O$ та EuL^2_3Phen (де $HL^2 = C_6H_5CONHPO(C_6H_5)_2$ — N-(дифенілфосфорил)бензамід) одержані з ізопропанольно-ацетонових розчинів за наступними аналогічними схемами:

$$Eu(NO_3)_3{\cdot}5H_2O + 3NaL \rightarrow EuL_3{\cdot}2H_2O + 3NaNO_3\downarrow + 3H_2O\ ;$$

$$Eu(NO_3)_3{\cdot}5H_2O + 3NaL + Phen \rightarrow EuL_3Phen + 3NaNO_3\downarrow + 5H_2O\ .$$

Розчини гідратованого нітрату лантаноїду (1 ммоль) у 10—15 мл ізопропанолу кип'ятили у присутності еквімолярної кристалізаційній воді кількості дегідратуючого реагенту — триетилортоформіату (ОЕФ). До отриманих розчинів додавали розчини 3 ммоль (1.0296 г) NaL^2 в 15 мл ацетону. При одержанні різнолігандного комплексу EuL^2_3Phen додавали ще 1 ммоль 1,10-фенантроліну. Розчини охолоджували до кімнатної температури, відфільтровували осад $NaNO_3$ та залишали фільтрат в ексикаторі над $CaCl_2$. Отримані після випаровування розчинників сполуки — безбарвні аморфні порошки, що світяться червоним світлом при опроміненні ультрафіолетом. Сполуки розчиняються в ацетоні, ацетонітрилі, метанолі, дихлорметані, бензолі, толуолі, диметилсульфоксиді, не розчинні в ізопропіловому спирті та воді. $EuL^2_3{\cdot}2H_2O$: вихід ~65 %; ІЧ-спектри (таблетки у KBr, $см^{-1}$) 1128 (ν, PO) та 1508 (ν, CO); аналіз на метал (трилонометричне титрування з індикатором ксиленовим помаранчевим): знайдено Eu 12.9, розраховано — 13.2 %, спектри поглинання (розчин в CH_2Cl_2, нм) λ_{max} = 240; $t_{пл}$ = 140 °С. EuL^2_3Phen: вихід ~70 %; ІЧ-спектри (таблетки у KBr, $см^{-1}$) 1131 (ν, PO) та 1510 (ν, CO); аналіз на метал: знайдено Eu 12.3, розраховано — 11.8 %; спектри поглинання (розчин в CH_2Cl_2, нм) λ_{max} = 243; $t_{пл}$ = 190 °С.

ІЧ-спектри синтезованих сполук записані в діапазоні 4000—400 $см^{-1}$ на Фур'є-спектрофотометрі FT-IR Spectrum BX-II Perkin Elmer (зразки у вигляді таблеток з KBr та розчини у толуолі та дихлорметані). Зйомку спектрів ЯМР ^{31}P (H_3PO_4 — зовнішній стандарт) здійснювали на спект-

рометрі AVANCE 400 фірми Bruker у неводних розчинниках — метанолі, ацетоні, бензолі, толуолі. Електронні спектри поглинання (ЕСП) розчинів координаційних сполук записували на приладі КСВУ-23 ЛОМО, адаптованому для IBM PC. Зйомку проводили при кімнатній температурі в дихлорметані у сантиметрових кварцевих кюветах.

Спектри люмінесценції та збудження люмінесценції розчинів у толуолі та дихлорметані записували на люмінесцентному спектрометрі LS 45 Perkin Elmer у сантиметрових кварцевих кюветах. При записі спектрів збудження люмінесценції реєстрували випромінювання довжиною хвилі 612 нм. Спектри люмінесценції записували, опромінюючи розчини монохроматичним світлом довжиною хвилі, що відповідає максимуму у спектрах збудження люмінесценції досліджуваного зразка.

Підготовку розчинників проводили за описаними у літературі методиками [12].

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Сполуки на основі диметил-N-бензоїламідофосфату були досліджені методом ЯМР ^{31}P спектроскопії. Значення хімічних зсувів у спектрах ЯМР ^{31}P розчинів ліганду HL^1 та деяких його солей в метанолі та ацетоні приведені у таблиці. У спектрах ЯМР ^{31}P ліганду HL^1 сигнал атома фосфору спостерігається у вигляді синглету, який при депротонуванні ліганду зміщується у слабке поле.

З таблиці видно, що положення сигналу ^{31}P у спектрах натрієвих та цезієвих солей є чутливим до природи розчинника: порівняно з розчинами в ацетоні, для розчинів у метанолі спостерігається зміщення в слабке поле, що, очевидно, спричинено більшою сольватуючою здатністю метанолу порівняно з ацетоном. Для комплексу лантану таке явище не характерне, бо конформація координованих лігандів є фіксованою і їх взаємодія з розчинником мінімальна.

Результати ЯМР-спектроскопічних досліджень комплексу $EuL^1_3{\cdot}2H_2O$ у неполярних ароматичних розчинниках (бензолі, толуолі та орто-ксилолі) виявились достатньо неочікуваними. Як відомо, наявність одного сигналу від атомів фосфору свідчить про їх еквівалентність у складі молекули. Для спектрів розчинів цього комплексу сполук в ацетоні та метанолі характерна наявність одного синглету, а спектри зазначеного комплексу у бензолі мають складний вигляд (рис. 1). Даний факт свідчить про можливість існування у розчині часточок різного складу, що узгоджується з раніше отриманими даними дослідження аналогічного комплексу неодиму методом електронної спектроскопії поглинання (ЕСП) [10]. Для комплексу $NdL^1_3{\cdot}2H_2O$ в розчинах у бензолі та толуолі було показано, що в області переходу $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ спостерігаються дві смуги поглинання з максимумами при 429.9 і 430.7 нм, що свідчить про наявність у розчині двох типів комплексних часток. З урахування положення смуг поглинання та співвідношення їх інтенсивностей в області надчутливого переходу нами була запропонована наступна схема рівноваги в розчині:

$$2NdL_3{\cdot}2H_2O \rightleftharpoons (NdL_3{\cdot}H_2O) + 2H_2O\ .$$

Положення сигналів ЯМР ^{31}P у спектрах деяких синтезованих сполук

Сполука	Розчинник	Δ ^{31}P, м.ч.	Розчинник	Δ ^{31}P, м.ч
HL^1	Ацетон	2.0	Метанол	3.3
NaL^1	”	14.7	”	15.1
CsL^1	”	15.2	”	16.1
LaL^1_3	”	13.3	”	13.3

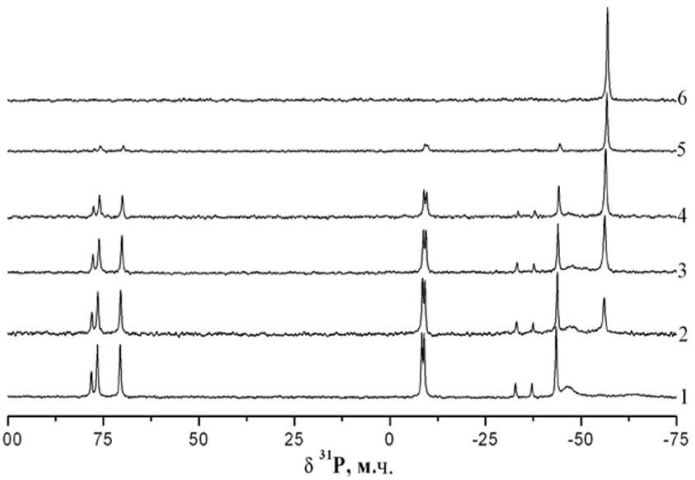


Рис. 1. Спектри ЯМР ^{31}P розчинів комплексу європію: *1* – $EuL^1_3{\cdot}2H_2O$; *2* – $EuL^1_3{\cdot}2H_2O$: Phen = 20:1; *3* – $EuL^1_3{\cdot}2H_2O$: Phen = 10:1; *4* – $EuL^1_3{\cdot}2H_2O$: Phen = 5:1; *5* – $EuL^1_3{\cdot}2H_2O$: Phen = 2:1; *6* – $EuL^1_3{\cdot}2H_2O$: Phen = 1:1.

Дослідження спектрів ЯМР ^{31}P комплексу $EuL^1_3 \cdot 2H_2O$ в бензольному розчині (рис. 1) свідчать про більш складний характер взаємодії речовини з розчинником та можливість утворення більше ніж двох типів часток (наприклад, за рахунок утворення ди- та тримерів з різною кількістю координованих молекул води). Таке припущення підтверджують дані кріоскопії $EuL^1_3 \cdot 2H_2O$ у бензолі — знайдена середня молекулярна маса комплексу у розчині становить 1807 г/моль, що фактично вказує на димер як переважаючу форму існування комплексу у бензолі.

Відомо, що комплекси лантаноїдів на основі карбациламідофосфатів, які містять додаткові ліганди, такі як 2,2-дипіридил та 1,10-фенатролін, є координаційно насиченими та зберігають координаційне оточення у розчинах [11]. Так і у випадку різнолігандних комплексів на основі ліганду HL^1 складу $LnL^1_3 \cdot nH_2O$ у спектрах їх розчинів у бензолі спостерігається один сигнал від атомів фосфору, що свідчить про їх магнітну еквівалентність у зазначених сполуках.

На рис. 1 показано зміну спектру ЯМР ^{31}P розчину $EuL^1_3 \cdot 2H_2O$ у бензолі при введенні до нього 1,10-фенантроліну: при зростанні концентрації додаткового ліганду спостерігаються підвищення інтенсивності сигналу з $\delta = -56.6$ м.ч., характеристичного для сполуки EuL^1_3Phen, та відповідне зменшення інтенсивності решти сигналів, спричинені зсувом рівноваги у бік утворення мономерного різнолігандного комплексу.

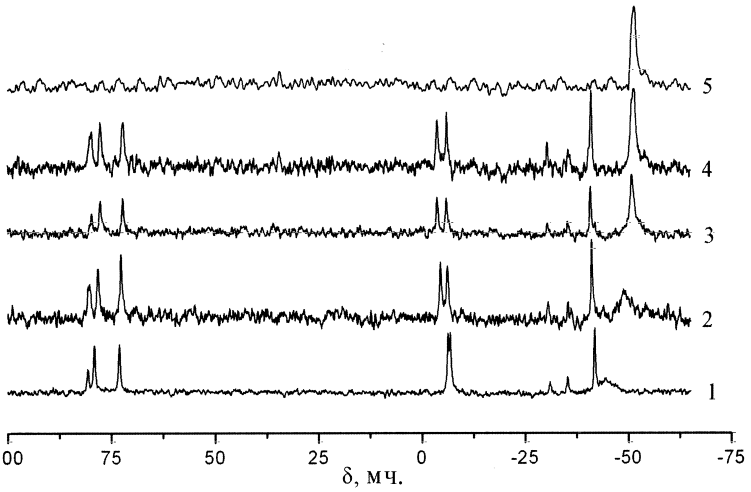


Рис. 2. Спектри ЯМР ^{31}P розчинів комплексу європію $EuL^1_3 \cdot 2H_2O$: *1* – у бензолі; *2* – у суміші розчинників (бензол : ацетон =4:1); *3* – бензол : ацетон =2:1; *4* – бензол : ацетон =1:2; *5* – в ацетоні.

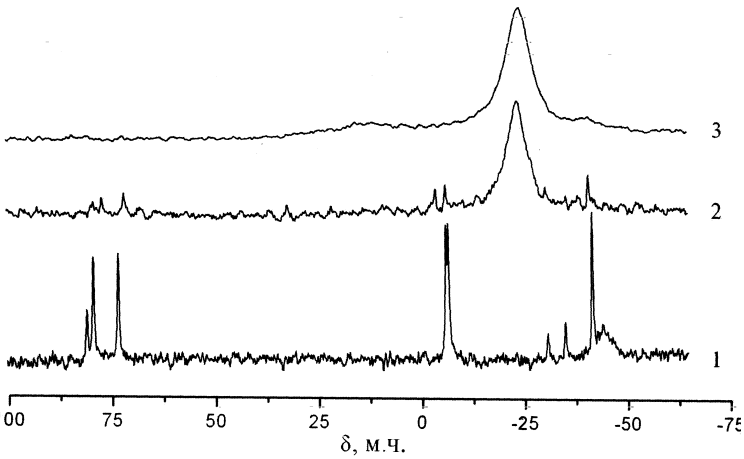


Рис. 3. Спектри ЯМР ^{31}P розчинів комплексу європію: *1* – $EuL^1_3 \cdot 2H_2O$; 2 – $EuL^1_3 \cdot 2H_2O : NaL^1 = 1:1$; *3* – $EuL^1_3 \cdot 2H_2O : NaL^1 = 1:2$.

Вплив природи розчиннику на склад комплексних часток у розчині продемонстровано на рис. 2. Дослідження серії зразків для виявлення особливостей сольватації EuL_3 у суміші розчинників (бензолу та ацетону) з їх різним співвідношенням показали, що збільшення частки сольватуючого розчинника (ацетону) спричиняє зсув рівноваги у бік утворення мономерного комплексу (зумовлює руйнування асоціатів).

Введення у розчин комплексу надлишку фосфорильного ліганду, у вигляді його натрієвої солі NaL^1, також призводить до руйнування асоціатів, очевидно, за рахунок утворення тетракіс-комплексу складу $NaEuL_4^1$, характерного для координаційних сполук лантаноїдів з КАФ-лігандами даного типу [15]. В експерименті натрієву сіль NaL^1 у вигляді концентрованого розчину в ацетоні додавали до розчину $EuL^1_3 \cdot 2H_2O$ у бензолі (рис. 3). Сигнали, характеристичні для вихідного комплексу, зникають повністю при додаванні надлишку натрієвої солі ліганду до співвідношення компонентів 1:2. Натомість у

спектрі ЯМР ^{31}P з'являється новий уширений сигнал з δ = –24 м.д.

Електронні спектри поглинання розчинів вихідних комплексів та їх сумішей з кетоном Міхлера наведено на рис. 4.

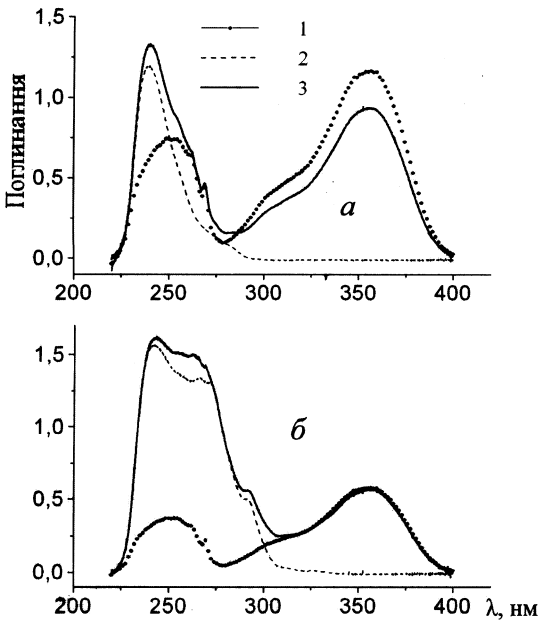


Рис. 4. Електронні спектри поглинання розчинів у дихлорметані кетону Міхлера, комплексу $EuL^1_3 \cdot 2H_2O$ та їх сумішей.

На відміну від результатів спектрофотометрії, отриманих для β-дикетонатів лантаноїдів [7, 8], батохромного зсуву смуги поглинання кетону Міхлера в присутності КАФ-вмісних комплексів європію не спостерігається. Але у системі $EuL^1_3 \cdot 2H_2O$—КМ відбувається зміна інтенсивності цієї смуги поглинання КМ при 360 нм (рис. 4, *а*), чого не відбувається у випадку системи з координаційно насиченим різнолігандним комплексом (EuL^1_3·Phen : КМ) (рис. 4, *б*). Цей факт може свідчити про можливість координації КМ до центрального атома європію у випадку координаційно ненасиченого комплексу $EuL^1_3 \cdot 2H_2O$ (та про відсутність координації КМ у випадку EuL^1_3·Phen).

Аналогічні результати отримані для комплексів, що містять N-(дифенілфосфорил)бензамід—$(L^2)^-$.

Дещо інша картина спостерігається у спектрах збудження люмінесценції досліджених систем (рис. 5, 7). Так, додавання КМ до розчинів комплексів європію приводить до появи у спектрі збудження люмінесценції нової смуги з максимумом в діапазоні 400—415 нм. Разом з тим спостерігається зменшення інтенсивності та гіпсохромний зсув смуги, що відповідає КАФ-ліганду (діапазон 270—290 нм). При додаванні надлишку кетону отриманий ефект посилюється — інтенсивність смуги при 400—415 нм зростає та зміщується в довгохвильову область, а смуга в області 270—290 нм надалі зменшується і зсувається в область коротких хвиль. Це явище проявляється більш ефективно в розчинах у толуолі, ніж у дихлорметані (рис. 5). Скоріше за все, ароматичні фрагменти молекул розчинника (толуола) сприяють передачі енергії збудження на центральний атом європію за рахунок стекінг-взаємодії.

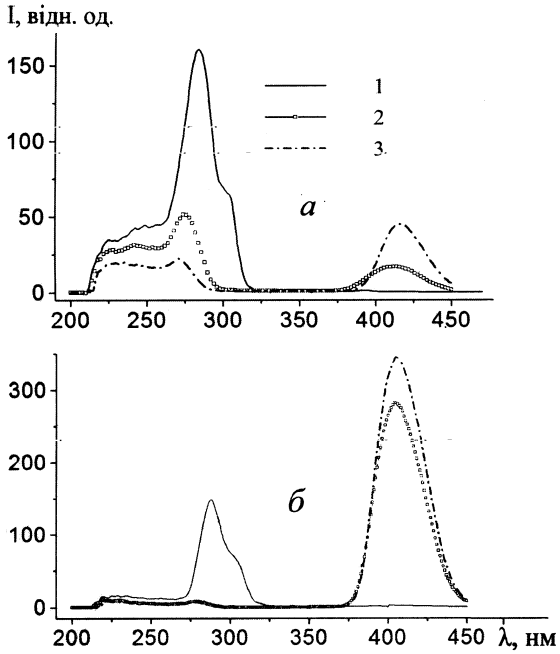


Рис. 5. Спектри збудження люмінесценції розчинів $EuL^1_3 \cdot 2H_2O$ та його сумішей з КМ у дихлорметані (*а*) та толуолі (*б*).

Аналогічна ситуація спостерігається і для $EuL^2_3 \cdot 2H_2O$, з тією лише відмінністю, що тут новоутворена смуга в області 410 нм одразу набуває більшої інтенсивності, а при додаванні надлишку кетону зростає менше, ніж у випадку комплексу $EuL^1_3 \cdot 2H_2O$. Це також можна пояснити участю ароматичних молекул розчинника у системі стекінг-контактів при передачі енергії збу-

дження. Наявність трьох ароматичних циклів у складі ліганду $(L^2)^-$ приводить до швидкого досягнення максимуму інтенсивності люмінесценції (ІЛ) (рис. 6).

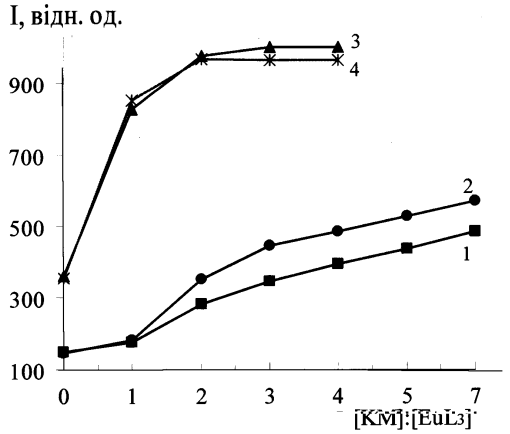


Рис. 6. Залежність інтенсивності люмінесценції європію від концентрації КМ у розчинах трискомплексів (моль КМ на 1 моль комплексу): *1* – $EuL^1_3{\cdot}2H_2O$; *2* – $EuL^1_3{\cdot}2H_2O$ з додаванням триетилортоформіату; *3* – $EuL^2_3{\cdot}2H_2O$; *4* – $EuL^2_3{\cdot}2H_2O$ з додаванням триетилортоформіату.

Оскільки до складу досліджених трискомплексів європію $EuL_3{\cdot}2H_2O$ входять молекули води, здатні гасити люмінесценцію та конкурувати з КМ за місце в координаційній сфері, було здійснено спробу зневоднення комплексів кип'ятінням їх розчинів з ОЕФ. З рис. 6 видно, що при додаванні у розчин КМ інтенсивність люмінесценції підвищується. У випадку комплексу європію на основі N-(дифенілфосфорил)бензаміду ($EuL^2_3{\cdot}2H_2O$) найбільше зростання інтенсивності люмінесценції спстерігається при додаванні до комплексу першої (еквімолярної) порції КМ. Далі зростання ІЛ відбувається менш інтенсивно і припиняється при співвідношенні $EuL^2_3{\cdot}2H_2O$: КМ = 1:3 (крива *3*) чи 1:2 (крива *4*). Розбіжності між максимальними значеннями кривих *3* і *4* знаходяться в межах допустимої похибки експерименту, тобто впливу на ступінь зневоднення комплексу на ІЛ не спостерігається.

Інший характер взаємодії реалізується для комплексу з диметил-N-бензоїламідофосфатом. Тут максимальне зростання ІЛ припадає на співвідношення $EuL^1_3{\cdot}2H_2O$: КМ = 1:2, але не припиняється і при подальшому додаванні КМ. Різниця у значеннях ІЛ для зразків 1 і 2 є достатньо великою. Очевидно, у випадку комплексу $EuL^1_3{\cdot}2H_2O$ взаємодія з ОЕФ призводить до втрати координованих до іона європію молекул води та сприяє входженню молекул КМ у координаційну сферу центрального атома.

Додавання КМ до розчинів координаційно насичених (інертних відносно приєднання додаткових лігандів) комплексів EuL^1_3Phen, EuL^2_3-Phen приводить до гасіння люмінесценції. У спектрі збудження люмінесценції таких систем з'являється нова смуга з максимумом при 385 нм, а смуга поглинання — в діапазоні 300—350 нм, притаманна комплексу з фенантроліном, при цьому зникає (рис. 7, *а*). Додавання надлишку КМ на інтенсивність смуги при 385 нм практично не впливає. Отже, КМ фактично блокує передачу енергії збудження від фенантроліну на центральний іон європію, що призводить до різкого зниження інтенсивності люмінесценції (рис. 7, *б*).

Спектри люмінесценції розчинів комплексів європію $EuL_3{\cdot}2H_2O$ з КМ у дихлорметані та толуолі наведено на рис. 8. Використання кетону Міхлера в якості сенсибілізуючого агента у випадку розчинів у толуолі дозволило збільши-

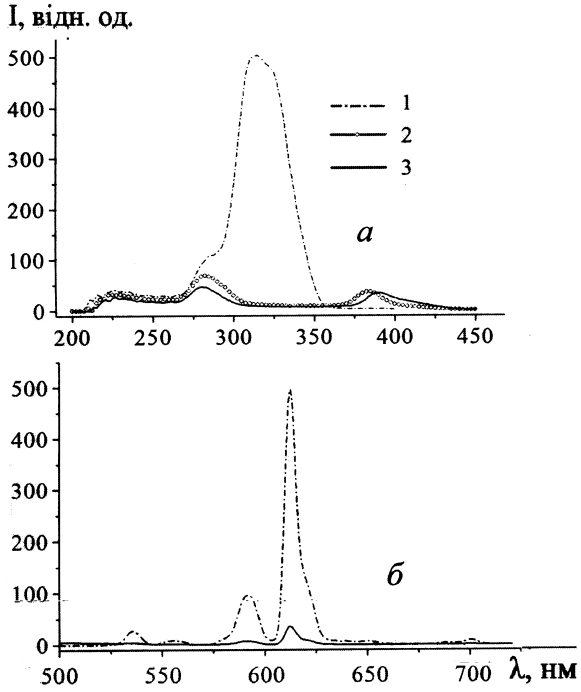


Рис. 7. Спектри збудження люмінесценції (*а*) та люмінесценції $\lambda_{зб}$ 395 нм (*б*) розчинів у толуолі різнолігандного комплексу EuL^1_3Phen з КМ: *1* – EuL^1_3Phen; *2* — EuL^1_3Phen : КМ = 1:1; *3* – EuL^1_3Phen : КМ = 1:3.

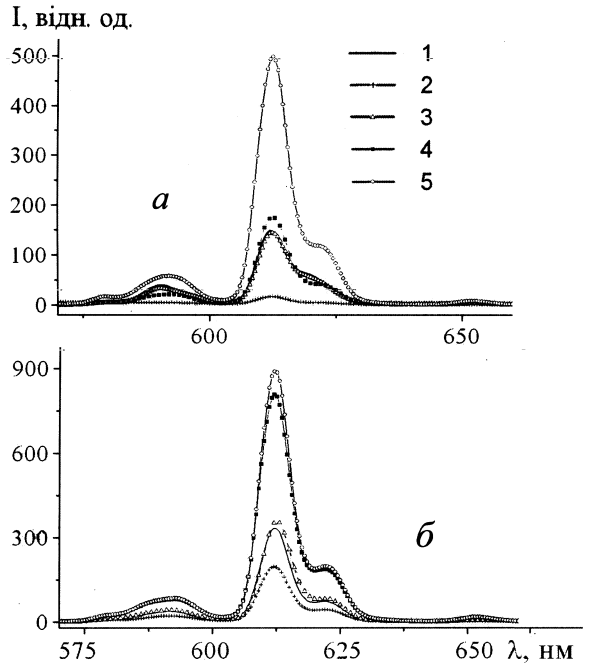


Рис. 8. Спектри люмінесценції розчинів комплексів європію та їх сумішей з КМ з диметил-N-бензоїламідофосфатом (*а*) та N-(дифенілфосфорил)бензамідом (*б*): *1* – $EuL_3{\cdot}2H_2O$ у дихлорметані; *2* – $EuL_3{\cdot}2H_2O$: КМ =1:1 у дихлорметані; *3* – $EuL_3{\cdot}2H_2O$ у толуолі; *4* – $EuL_3{\cdot}2H_2O$: КМ =1:1 у толуолі; *5* – $EuL_3{\cdot}2H_2O$ з $КМ_{надлиш}$ у толуолі.

ти інтенсивність люмінесценції європію майже втричі. У випадку розчинника неароматичної природи — дихлорметану — вплив КМ є незначним. Це свідчить про передачу енергії збудження з молекул КМ на центральний атом європію переважно за рахунок стекінг-взаємодії за участю молекул розчинника.

Таким чином, дослідження люмінесценції за участі комплексних сполук європію на основі карбациламідофосфатів у неводних розчинах показали, що використання кетону Міхлера є ефективним у розчинниках ароматичної природи. При цьому у системі спостерігається батохромний зсув смуг поглинання до межі області видимого світла та значне зростання інтенсивності люмінесценції порівняно з вихідними комплексами.

РЕЗЮМЕ. Синтезированы карбациламидофосфатные (КАФ) комплексы европия состава $EuL_3{\cdot}2H_2O$ и EuL_3Phen (L = диметил-N-бензоиламидофосфат, $C_6H_5CONHPO(OCH_3)_2$ (HL^1) или N-(дифенилфосфорил)бензамид, $C_6H_5CONHPO(C_6H_5)_2$ (HL^2), Phen = 1,10-фенантролин) — потенциальные люминофорные материалы. На основе данных методов ЯМР ^{31}P и криоскопии доказано существование ассоциатов в бензольных растворах комплексов $EuL^1_3{\cdot}2H_2O$. В качестве сенсибилизирующего люминесценцию агента в неводных растворах синтезированных координационных соединений был использован кетон Михлера (КМ = *бис*[(4-диметиламино)фенил]метанон, $((CH_3)_2NC_6H_4)_2CO$). Проанализировано влияние природы растворителя и концентрации КМ на люминесцентные свойства исследуемых систем. Предложены оптимальные условия использования кетона Михлера с целью получения улучшенных люминесцентных характеристик.

SUMMARY. Coordination compounds of lanthanides with general formulas $EuL_3{\cdot}2H_2O$ and EuL_3Phen, (L = dimethyl-N-benzoylamidophosphate, $C_6H_5CONHPO(OCH_3)_2$ (HL^1) or N-(diphenylphosphoryl)benzamide, $C_6H_5CONHPO(C_6H_5)_2$ (HL^2), Phen = 1,10-phenanthroline) — potential luminiferous materials — have been synthesized. Using NMR ^{31}P and cryoscopy the existence in benzene solution of $EuL^1_3{\cdot}2H_2O$ associates was established. As luminescence sensitizing agent Michler's ketone (KM = *bis*[4-(dimethylamino)phenyl]methanone, $((CH_3)_2NC_6H_4)_2CO$) was applied in nonaqueous solutions of synthesized coordination compounds. The influence of solvent nature and the KM concentration on luminescent properties of the investigated systems was analyzed. The optimal conditions of Michler's ketone usage for obtaining improved luminescence characteristics were proposed.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Bunzli J-C.G., Piguet C.* // Chem. Soc. Rev. -2005. -**34**, № 12. -P. 1048—1077.
2. *Kido J., Okamoto Y.* // Chem. Rev. -2002. -**102**, № 6. -P. 2357—2368.
3. *Eliseeva S.V., Bunzli J-C.G.* // Chem. Soc. Rev. -2010. -**39**, № 1. -P. 189—227.
4. *Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н.* // Успехи химии. -2005. -**74**, № 12. -С. 1193—1215.
5. *Giovanella U., Pasini M., Freund C. et al.* // J. Phys. Chem. C. -2009. -**113**, № 6. -P. 2290—2295.
6. *Kristensen P.K., Pedersen T.G., Zhu K., Yu D.* // Eur. Phys. J. Appl. Phys. -2007. -**37**, № 1. -P. 57—59.
7. *Werts M.H. V., Duin M.A., Hofstraat J.W., Verhoeven. J.*W. // Chem. Commun. -1999. -**35**, № 9. -P. 799—800.
8. *Wang J., Samuel I.D.W.* // J. Luminescence. -2005. -**111**, № 3. -P. 199—203.
9. *Garcia-Bueno R., Santana M.D., Sanchez G. et al.*

// J. Organomet. Chem. -2009. -**694**, № 3. -P. 316—322.

10. *Каряка Н.С., Слива Т.Ю., Трачевський В.В. та ін.* // Доп. НАН України. -2013. -№ 1. -С. 123—131.
11. *Овчинников В.А., Амирханов В.М., Домасевич К.В. и др.* // Журн. неорган. химии. -2001. -**46**, № 4. -С. 615—622.
12. *Беккер Г., Бергер В., Домшке Г. и др.* Органикум. Практикум по органической химии в 2-х т. -М.: Мир, 1992. -Т. 2.
13. *Milton H.L., Wheatley M.V., Slawin A.M.Z., Woollins J.D.* // Polyhedron. -2004. -**23**, № 16. -P. 2575—2585.
14. *Milton H.L., Wheatley M.V., Slawin A.M.Z., Woollins J.D.* // Ibid. -2004. -**23**, № 18. -P. 3211—3220.
15. *Sokolnicki J., Legendziewicz J., Amirkhanov W. et al.* // Spectrochim. Acta. Pt A. -1999. -**55**, № 2. -P. 349—367.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 14.03.2013

УДК 54-386:546.881.5:544.634.076.326:54-412.2:543

А.Н.Чеботарев, Е.В.Рабошвиль, И.С.Ефимова

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СЕЛЕНА (VI) С 4-СУЛЬФО-2(4'-СУЛЬФОНАФТАЛИН-1'-АЗО)НАФТОЛОМ-1 В РАСТВОРАХ

Изучены особенности комплексообразования селена (VI) с кармоазином в водно-этанольном растворе, сопровождающегося окислительно-восстановительной реакцией, а также основные физико-химические и химико-аналитические характеристики продукта такого взаимодействия методами электронной спектрофотометрии и потенциометрии. Предложены схема процесса комплексообразования, состав и строение полученного комплекса в растворе. Показано, что центральным ионом является селен (IV), а заряд комплексного соединения определяется внешнесферными сульфогруппами лиганда.

ВВЕДЕНИЕ. Известно, что селен является широко распространенным металлоидом, который используется в таких областях промышленности, как электроника (изготовление полупроводниковых термо- и фотоэлементов и т.д.) и металлургия (добавка к сплавам), а его соединения — в химическом производстве (катализаторы в органическом синтезе и переработке нефти, изготовлении печатной краски, смазочных материалов) и др. Однако информации о селене как центральном ионе-комплексообразователе в координационных соединениях с органическими лигандами недостаточно. Для селена характерно комплексообразование с азот- и кислородсодержащими органическими лигандами. Так, например, известные комплексные соединения (КС) с 2-замещенным бензимидазолом [1], 4-нитро-*о*-фенилендиамином [2], 1,1'-диантримидом [3] и др. Большинство известных КС селена с органическими реагентами (ОР), такими как 4,5-диамино-6-тиопиримидин [4], 6-амино-1-нафтол-3-сульфокислота [5], дитизон [6], 3,3'–диаминобензидин [7], 2,3-диаминонафталин [8], малахитовый зеленый и бриллиантовый синий [9], нашли свое применение в практике химического анализа. Однако характерной особенностью указанных КС является участие в процессе комплексообразования селена (IV). В то же время в литературе мало и противоречиво описаны реакции комплексообразования селена (VI) с лигандами различной природы [10, 11], а поэтому исследование процесса комплексообразования селена (VI) с ОР представляет интерес не только теоретический, но и практический.

Цель данной работы — изучение реакций комплексообразования селена (VI) с типичным представителем кислород-, азотсодержащих лигандов, проявляющим окислительно-восстановительные свойства в реакциях с металлами в высших степенях окисления, — 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 (кармоазином — КАН) в растворах, а также изучение физико-химических и химико-аналитических характеристик конечного продукта реакции. Ранее нами была показана возможность комплексообразования ряда металлов (М) в их высших степенях окисления — Cr(VI), Hg(II), Mn (VII), Ce(IV), V(V) — с КАН [12—15].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ. Исходные растворы Se(VI) готовили растворением точных навесок Na_2SeO_4 (х.ч.) в дистиллированной воде, подкисленной $HNO_{3(конц)}$ (pH 2). Исходные растворы КАН с концентрацией $1\cdot10^{-2}$ моль/дм^3 получали растворением навески сухого реагента (х.ч.) в дистиллированной воде [16]. Собственное светопоглощение водных растворов КАН характеризуется широкой, средней интенсивности полосой при $\lambda_{макс}$= 530 нм.

Для оптимизации условий проведения реакции комплексообразования водные растворы Se(VI) и КАН с концентрациями в интервале $1\cdot10^{-3}$—$1\cdot10^{-2}$ моль/дм^3 смешивали в разных мольных соотношениях Se(VI) : КАН в диапазоне кислотности от 3 М H_2SO_4 до pH 8 (ΔpH=1). Действие различных физических и химических факторов на кинетику реакции, а также состав и устойчивость ее продуктов изучали, нагревая реакционные смеси на водяной бане и обрабатывая микроволновым излучением (МВИ) (частота 2450 МГц), вводя различные объемы поляр-

© А.Н.Чеботарев, Е.В.Рабошвиль, И.С.Ефимова , 2013

ных растворителей (ПР) (до 25 % об. этанола, ацетона, диметилсульфоксида, ацетонитрила). Свеопоглощение полученных растворов КС регистрировали на спектрофотометре СФ-56 в диапазоне 200—700 нм при толщине поглощающего слоя l = 1 см, относительно водного раствора КАН соответствующей концентрации.

Редокс-метрическое исследование системы Se(VI)—КАН ($C_{Se(VI)} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм^3; $V_{Se(VI)}$ = 2 мл) проводили в термостатическом режиме (80 ± 2 °С) путем постепенного добавления водного раствора КАН (ΔV = 1 мл; $C_{КАН} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм^3) с непрерывным фиксированием изменения величины окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) реакционной смеси на иономере ЭВ-74 с платиновым электродом в качестве индикаторного.

Для доказательства наличия Se(IV) во вновь образованной химической системе вследствие ОВР использовали способ "перехвата" восстановленного Se(IV) введением в систему конкурирующих лигандов (к.л.) – лимонной или винной кислоты, реагирующих по кислотно-основному механизму [17]. Заряд КС определяли экстракционно-фотометрическим методом [12]; в качестве противоиона применяли катионное поверхностно-активное вещество (ПАВ) — цитилпиридиний хлорид (ЦПСl), а экстрагентом выступал бензонитрил (х.ч.).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Ранее [12—15] установлено, что для ряда металлов переменной валентности, способных связываться в КС с КАН, величина ОВП их редокс-пар является определяющей для осуществления реакции комплексообразования. Установлено [18], что селен (VI) относится к числу металлов, взаимодействующих с КАН по окислительно-восстановительному механизму, редокс-пара которого имеет значительную величину ОВП ($E^0(SeO_4^{2-}/SeO_3^{2-})$ = 1.15 В). В результате такого взаимодействия Se(VI) восстанавливается до Se(IV), а кармоазин окисляется до азоксисоединения — кармоазона (КАОН), при этом взаимодействие сопровождается гипсохромным сдвигом максимума основной полосы поглощения свободного КАН (530 нм) до 370 нм в КС.

Результаты спектрофотометрических исследований реакции комплексообразования в системе Se(VI)—КАН в зависимости от pH среды при длине волны $\lambda_{макс}$=370 нм, принятой за аналитическую, представлены на рис. 1. Из кривой зависимости $A = f$(pH) следует, что максимальное светопоглощение в системе наблюдается при pH –0.5 (3 М H_2SO_4).

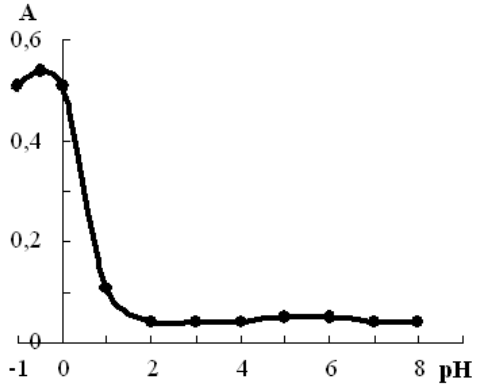


Рис. 1. Связь интенсивности светопоглощения КС с кислотностью среды в редокс-системе Se(VI)—КАН. $C_{Se(VI)}=1 \cdot 10^{-5}$, $C_{КАН}=4 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3.

Для однозначной интерпретации характера взаимодействия ионов Se(VI) с КАН, а также установления их мольного соотношения в результате реакции комплексообразования при pH –0.5 проведено редокс-метрическое титрование с участием указанных компонентов (рис. 2).

На кривой титрования наблюдается заметный скачок изменения потенциала системы (ΔE = 0.36 В) с ярко выраженной точкой эквивалентности при соотношении 1:4, что несомненно свидетельствует об окислительно-восстановительном механизме комплексообразования в системе Se(VI)—КАН.

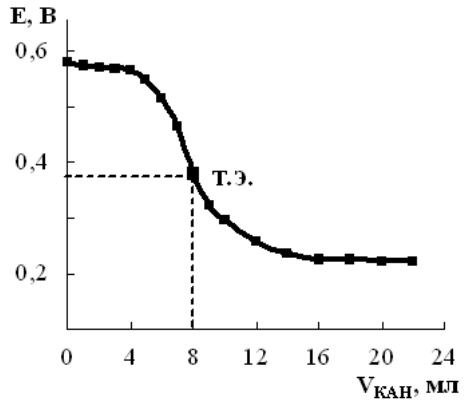


Рис. 2. Кривая редокс-метрического титрования раствора Se(VI) раствором КАН. $C_{Se(VI)} = C_{КАН} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм^3, $V_{Se(VI)}$ = 2 мл.

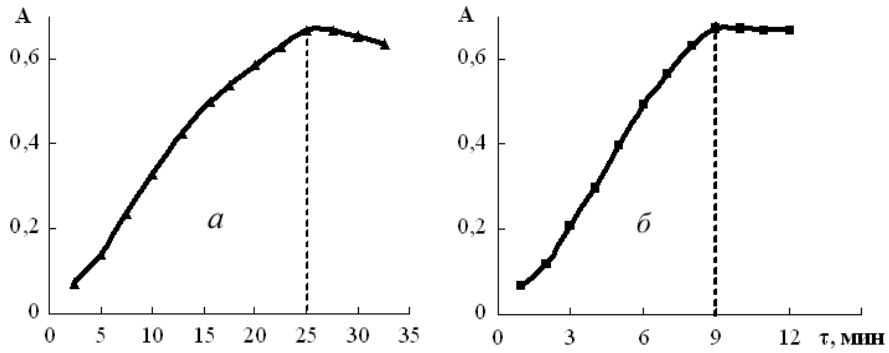


Рис. 3. Связь интенсивности светопоглощения КС с временем действия физического фактора: *а* – нагревание на водяной бане; *б* – МВИ. $C_{Se(VI)}$ = $=1\cdot10^{-5}$, $C_{КАН}=4\cdot10^{-5}$ моль/дм^3.

Установлено, что при комнатной температуре (18—20 °С) для полного взаимодействия реагирующих компонентов необходимо не менее 10 ч, а по окончании реакции комплексообразования наступает помутнение реакционной смеси и формирование хлопьевидной взвеси. Стабилизация водных растворов исследуемой системы осуществлялась поочередным введением в реакционную смесь различных объемов ПР, указанных выше. Из всех использованных растворителей только в случае 25 % об. этанола получен максимальный эффект долговременной (более недели) гомогенизации растворов, вследствие сольватации объемных молекул КС этанолом. Последующие физико-химические исследования целевого КС изучали в водно-этанольных растворах. Следует отметить, что добавки ПР выполняют только стабилизирующие функции и не активируют кинетику реакции комплексообразования.

С целью активации кинетики комплексообразования изучено влияние температуры и МВИ (рис. 3). Сравнительный анализ кривых на рисунке указывает на преимущество МВИ (9—10 мин) по сравнению с нагреванием на водяной бане (25—30 мин).

Для подтверждения состава КС использовали классические спектрофотометрические методы, которые оперируют равновесными концентрациями всех трех компонентов (М–ОР–КС), составляющих данную редокс-систему (рис. 4 — насыщение по металлу (*а*), изомолярные серии Остромысленского–Жоба (*б*) и метод ограниченного логарифмирования Бента–Френча (*в*)). Как видно, точки перегибов на кривых рис. 4, *а*,*б* и прямолинейная зависимость на рис. 4, *в* однозначно свидетельствуют об оптимальном соотношении в системе Se(VI) : КАН = 1:4.

Рассчитанный молярный коэффициент светопоглощения КС $\varepsilon_{370\ нм}=10000$ указывает на достаточную чувствительность реакции; константа устойчивости КС порядка $4.6\cdot10^3$ свидетельствует о его высокой устойчивости в растворе, что, несомненно, связано с эффек-

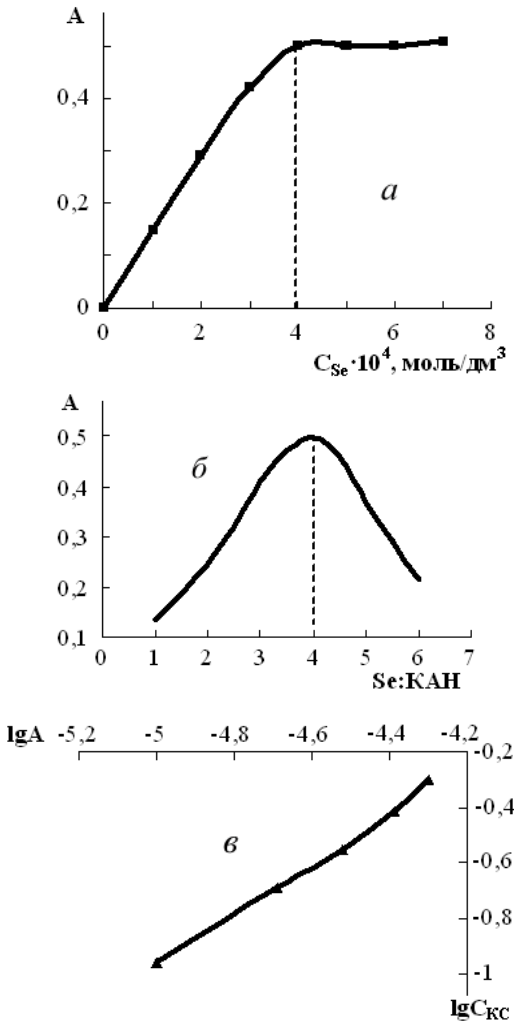


Рис. 4. Компонентный состав продукта взаимодействия в системе Se(VI)—КАН. $C_{Se(VI)}=1\cdot10^{-4}$, $C_{КАН}$ = $=4\cdot10^{-4}$ моль/дм^3.

том хелатирования в процессе комплексообразования. Данный факт подтверждается постоянством интенсивности светопоглощения при $\lambda_{макс}$=370 нм в течение длительного времени (более недели).

Подтверждением протекания ОВР в системе Se(VI)—КАН служит эксперимент по "перехвату" ионов Se(IV) в момент осуществления ОВР в присутствии дикарбоновых кислот, заключающийся в связывании восстановленных ионов Se(IV) указанными кислотами в бесцветные, хорошо растворимые комплексы, и, как следствие, в реакционной смеси заметно снижается величина светопоглощения основного КС (рис. 5, *а*).

Принимая во внимание установленный состав Se(IV) : КАОН = 1:4, а также наличие в молекуле лиганда не менее двух центров локализации химических связей (атомы кислорода и азота), можно предположить, что вокруг одного атома Se(IV) координируются четыре молекулы КАОН бидентатного характера, с внешнеобращенными ионизированными сульфогруппами лиганда, что в целом и обусловливает отрицательный заряд комплексного соединения. Учитывая исходную концентрацию КС $0.25\cdot10^{-5}$ моль/дм^3, можно говорить о моменте полной нейтрализации восьмизарядного анионного комплекса ($C_{ПАВ}$ = $2\cdot10^{-5}$ моль/дм^3; C(КС) : C(ПАВ) = $0.25\cdot10^{-5}$: $2\cdot10^{-5}$ = 1:8) (рис. 5, *б*), что подтверждается и расчетными данными, полученными с использованием метода предельного логарифмирования, которые однозначно указывают на заряд КС – "8$^-$".

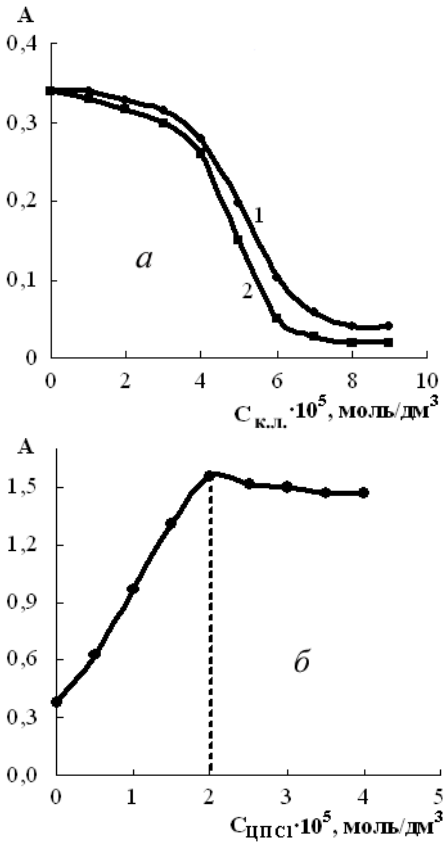
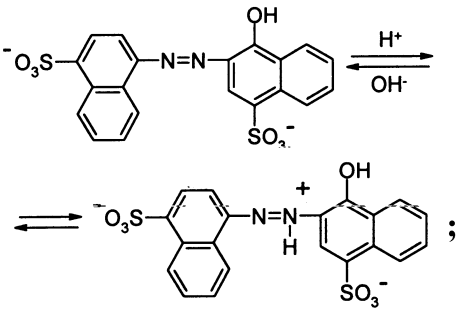


Рис. 5. Зависимость интенсивности светопоглощения: *а* — водно-этанольного раствора редокс-системы Se (VI)—КАН от концентрации конкурирующих лигандов (*1* – лимонная кислота, *2* – винная кислота, $C_{Se(VI)}=C_{КАН}=1\cdot10^{-2}$ моль/дм^3); *б* — экстракта ионного ассоциата КС·ЦПСl от концентрации ЦПСl, $C_{КС}=0.25\cdot10^{-5}$ моль/дм^3.

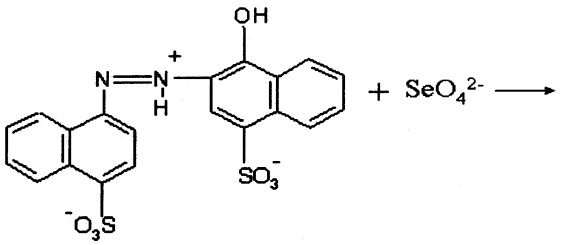
Подтверждением сказанного может служить способность КС сорбироваться на поверхности сильноосновного анионообменика АВ-17-8, что проявляется в полном обесцвечивании водного раствора комплекса, прошедшего через слой ионита. При аналогичном пропускании желтого раствора комплекса через слой сильнокислотного катионообменика КУ-2-8 обесцвечивание раствора не наблюдается.

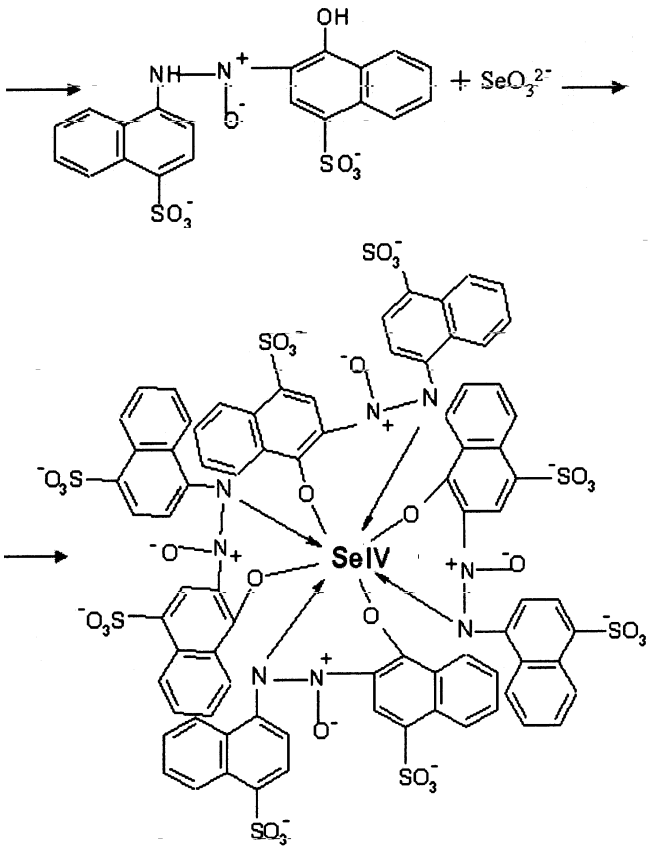
На основе полученных результатов протекающие процессы в данной редокс-системе можно описать в виде следующей схемы:

1 – протонизация КАН:



2 – взаимное окисление-восстановление и комплексообразование:





ВЫВОДЫ. Таким образом, в данной работе изучены особенности комплексообразования в редокс-системе селен(VI)—4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1, которое сопровождается ОВР и, как следствие, гипсохромным сдвигом основной полосы поглощения 530 нм до 370 нм. Определены состав, заряд, основные физико-химические и химико-аналитические характеристики продукта взаимодействия в водно-этанольном растворе. Изучено влияние физических (нагревание, МВИ) и химических (присутствие органических растворителей, кислотности) факторов на кинетику комплексообразования. Показано преимущество действия МВ-излучения на реакционную систему по сравнению с нагреванием на водяной бане. Установлено, что из числа рассмотренных ПР этанол выступает не в роли активатора реакции, а как стабилизатор химической системы в целом и устойчивости комплексного соединения в растворе в частности. Данная редокс-реакция может быть положена в основу при разработке селективных спектрофотометрических методик определения селена (VI) с использованием в качестве редокс-реагента кармоазина в сложных по составу объектах.

РЕЗЮМЕ. Вивчено особливості комплексоутворення селену (VI) з кармоазіном у водно-етанольному розчині, що супроводжується окисно-відновною реакцією, а також основні фізико-хімічні і хіміко-аналітичні характеристики продукту такої взаємодії методами електронної спектрофотометрії та потенціометрії. Запропоновано схему процесу комплексоутворення, склад і будову отриманого комплексу в розчині. Показано, що центральним іоном є селен (IV), а заряд комплексної сполуки визначається зовнішньосферними сульфогруппами ліганду.

SUMMARY. The complexation features of selenium (VI) with karmoazinom in water-ethanol solution, accompanied by a redox reaction and the main physico-chemical and chemical-analytical product characteristics of this interaction were studied using electron spectrophotometry and potentiometry methods. A scheme for the complexation process, the composition and structure of the resulting complex in solution were proposed. It is shown that the central ion is selenium (IV), and the charge of the complex is determined by the outer-sulfonic acid compound ligand.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Biradar N.S., Aminabhavi T.M., Patil C.S.* // Inorg. Chim. Acta. -1983. -**78**. -P. 47—50.
2. *Donaldson E.M.* // Talanta. -1988. -**35**, № 8. -P. 633—639.
3. *Langmyhr F.J., Omang S.H.* // Anal. Chim. Acta. -1960. -**23**. -P. 565—568.
4. *Frank L. Chan* // Talanta. -1964. -**11**, № 7. -P. 1019—1029.
5. *Ramachandran K.N., Kawhwar R., Gupta V.K.* // Talanta. -1993. -**40**, № 6. -P. 781—784.
6. *Campbell A.D., Yahaya A.H.* // Anal. Chim. Acta. -1980. -**119**. -P. 171—174.
7. *Чибисова Н.В.* Практикум по экологической химии: Учебное пособие. -Калининград: Изд-во Калининград. ун-та., 1999.
8. *ГОСТ 19413-89*. Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации селена.
9. *Амелин В.Г., Королева О.В.* // Журн. аналит. химия. -2009. -**64**, № 12. -С. 1304—1308.
10. *El-Shahawi M.S., El-Sonbati M.A.* // Talanta. -2005. -**67**, № 4. -P. 806—815.
11. *Saygi K.O., Melek E., Tuzen M., Soylak M.* // Ibid. -2007. -**71**, № 3. -P. 1375—1381.
12. *Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Гузенко Е.М., Щер-*

бакова Т.М. // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 7. -С. 7—12.

13. *Чеботарев А.Н., Ефимова И.С.* // Вісн. Харків. ун-ту. -2008. -Вип. 16(39), № 820. -С. 136—141.
14. *Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Хомутова М.Н.* // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 12. -С. 106—110.
15. *Чеботарев А.Н., Ефимова И.С.* // Методы и объекты химического анализа. -2010. -**5**, № 3. -С. 172—178.
16. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -М.: Наука, 1964.
17. *Пятницкий И.В., Сухан В.В.* Маскирование и демаскирование в аналитической химии. -М.: Наука, 1990.
18. *Чеботарев А.Н, Рабошвиль Е.В., Ефимова И.С.* // Тез. доп. річної сесії наук. ради НАН України з проблеми "Аналітична хімія", 3–10 червня 2012. -Гурзуф (Крим), 2012. -С. 120.

Одесский национальный университет
им. И.И.Мечникова

Поступила 24.04.2013

УДК 546.287

В.В.Малишев, С.В.Клименко, В.С.Клименко, В.М.Руденко

ПОЛІМОРФНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПОЛІСТРОНЦІОСИЛОКСАНІВ ЗА УМОВ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ ПРОЦЕСУ

Встановлено вплив природи органічного розчинника (протонодонорних спиртів, протоноакцепторних кетонів і неполярного диметилформаміду) на склад, структуру і поліморфні перетворення полістронціосилоксанів, що утворюються за умов золь–гель процесу з тетраетоксисилану і стронцій хлориду. За допомогою ІЧ-спектроскопії знайдено, що природа органічного розчинника визначає напрям подальших перетворень первинних полістронціосилоксанів за умов високих температур. Методом рентгенофазного аналізу доведено, що термообробка ксерогелей при високих температурах переважно приводить до кварцевої фази. Згідно з даними кількісного аналізу показано, що вплив розчинника на ступінь кристалізації визначається його нуклеофільністю, електрофільністю і просторовою будовою.

ВСТУП. Нині для створення якісно нових матеріалів з тонкорегульованими властивостями широко залучають методи золь–гель процесу з використанням алкоголятів металів та їхніх солей [1]. Перевагою таких методів є можливість добування кристалічних або аморфних оксидів, що мають високу дисперсність на рівні нанометрової шкали. Порівняно з існуючими традиційними технологіями це дозволяє за умов мінімальних енерговитрат та екологічного ризику досягти максимальної гомогенності оксидних матеріалів, що утворюються [2]. До того ж, можна регулювати топологічні особливості поліметалосилоксанових структур, які утворюються у разі гідролітичної полісоконденсації тетраалкоксисиланів із солями металів у неводних розчинниках [3].

У той же час, з огляду на загальну екологічну ситуацію, актуальною є проблема утилізації різноманітних продуктів техногенного походження. Особливо це стосується рідких радіоактивних відходів АЕС. Найбезпечнішим методом утилізації таких продуктів є їхня іммобілізація з наступним захороненням і зберіганням у затверділому стані. З цією метою створюються різноманітні неорганічні матриці, серед яких — алюмофосфатні та алюмоборосилікатні стекла, базальт та базальтоподібні матеріали, уран-хромітні та уран-ніобатні системи, пористі матеріали (метали, оксиди, карбіди), цеоліти [4—13].

Головною умовою утилізації радіоактивних відходів є неприпустимість попадання радіоактивних елементів у біосферу в концентраціях, вищих за допустимі. Для цього прийнятий бар'єрний принцип захисту. Так, основними бар'єрами є: фізико-хімічна форма відходів (з міцно закріпленим радіонуклідом) і геологічна формація. Проміжними бар'єрами на обмежений початковий період можуть бути пакування та інженерні споруди.

Однак зазначені методи нерентабельні через складні технології, високу вартість та значні енерговитрати. Перспективними є ті, що поєднують багатофункціональність, достатню ефективність, простоту реалізації, економічну доцільність.

Таким потенційно ефективним є фізико-хімічний метод переробки, який передбачає проміжне перетворення розчинних небезпечних сполук у нерозчинну або малорозчинну силікатну форму з наступним компактуванням. З цих міркувань одним з перспективних уявляється золь–гель метод на основі алкоголятів силіцію, зокрема, тетраетоксисилану. Основними перевагами цього методу є можливість впливати на реакції силікатоутворення на молекулярному й іонному рівнях, низькі енергетичні витрати, реалізація модульного принципу переробки. До того ж, у реакції гідролітичної полісоконденсації тетраетоксисилану з розчинними солями металів утворюються ендо- та екзоскелетні гетеросилоксанові структури (металокремнеземи), які за умовами термообробки переходять у кристалічний стан.

Управляти процесом гідролізу з утворен-

© В.В.Малишев, С.В.Клименко, В.С.Клименко, В.М.Руденко , 2013

ням кінцевих продуктів заданої будови і певними властивостями достатньо складно [14]. Одним із чинників, що дозволяє контролювати перебіг процесу, є природа органічного розчинника [15]. Вплив розчинника визначається його характеристиками, такими як просторова будова, донорно-акцепторні властивості, діелектрична проникність, здатність витискати молекулу води із сольватної оболонки протону або аніону OH^-, сорбованність кремнеземним гелем тощо. Варіювання цих параметрів дозволяє спрямовано змінювати енергію активації процесу гідролітичної полісоконденсації, склад, структуру і властивості оксидних фаз, що формуються на ранніх стадіях золь–гель процесу. Сукупність цих чинників і визначає цінні властивості кінцевого продукту реакції.

Одними з найнебезпечніших складових рідких радіоактивних відходів АЕС є ізотопи стронцію у розчинному і колоїдному станах [16].

Однак неорганічні полістронціосилоксани (ПСС), які побудовані з фрагментів –Si–O–Sr–O– (разом із стронцій силікатами), дотепер не синтезовані. Достатня увага приділяється лише їхнім органічним аналогам, що мають біля атомів силіцію вуглеводневий залишок [17, 18]. Такі сполуки синтезовані конденсацією фенілтрихлорсилану з стронцій ацетатом [19] або у разі взаємодії триметилетоксисилану зі стронцій ацетатом [20, 21]. Проте такі технології для зазначеної мети не придатні.

Отже, враховуючи актуальність проблеми, моделювання процесів силікатоутворення у відповідних системах має теоретичний і практичний інтерес.

Мета роботи — визначити вплив природи органічного розчинника на склад, структуру і поліморфні перетворення ППС, які утворюються у разі гідролітичної полісоконденсації тетраетоксисилана із стронцій хлоридом за умов основного каталізу (NH_4OH).

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Вихідними сполуками були частково гідролізований тетраетоксисилан (промисловий етилсилікат-40) і гексагідрат стронцій хлориду $SrCl_2 \cdot 6H_2O$. Ця сіль вибрана для синтезу полігетеросилоксанів (металокремнеземів) відповідно до поставленої мети.

Як розчинник досліджували ацетон, метилетилкетон, 2-пропанол, 2-етоксиетанол, а також диметилформамід, що активно контролює дегідратаційні процеси в силоксанових системах. Мольне співвідношення етилсилікат : вода : розчинник дорівнювало 1:8:12, температура реакції та її тривалість складали 35 °С і 1 год відповідно. Кінцеві продукти золь–гель процесу висушували до стану ксерогелю протягом 30 год при температурі 120 ± 0.5 °С і випалювали протягом 3.5 год. при 900 °С.

Будову кінцевих продуктів досліджували за допомогою ІЧ-спектроскопії (спектрофотометр Spekord IR-75, таблетки з KBr), рентгенофазового методу (DPOH-3, порошковий метод) і кількісного методу хімічного аналізу (після кип'ятіння в 7 %-му водному розчинні NaOH протягом 2 год).

В ІЧ-спектрах кінцевих продуктів спостерігаються характеристичні смуги поглинання структур Si–O і органоксигруп. Це дозволяє припустити, що реакції полісоконденсації етилсилікату з стронцій хлоридом за умов основного каталізу (NH_4OH) приводять до утворення полімерних сполук, які містять фрагменти Si–O–Sr–O (а також залишкові етокси- й інші органоксигрупи, що утворилися в реакції переестерифікації). На таку ж думку наводить і порівняльний аналіз ІЧ-спектрів полістронційалкоксисилоксанових і кремнеземних ксерогелей. Так, в ІЧ-спектрах полістронційалкоксисилоксанових ксерогелей спостерігається зміщення характеристичної смуги валентних коливань ν(Si–O) відносно поглинання кремнеземних ксерогелей [ν(Si–O) = 1093 $см^{-1}$]. Величина цього зміщення залежить від природи органічного розчинника і температури.

Так, в ІЧ-спектрах полістронційалкоксисилоксанових ксерогелей, які зазнали термічну обробку при 120 °С, спостерігається зміщення характеристичної смуги ν(Si–O) у бік менших частот. Залежно від розчинника, який використовували в реакції утворення полімерних сполук, таке зміщення коливається в діапазоні 20—27 $см^{-1}$ порівняно з відповідною смугою поглинання кремнегеля ν(Si–O) = 1093 $см^{-1}$.

Термообробка при 900 °С прискорює взаємодію стронцій хлориду, який не прореагував, із полісилоксановою матрицею, що приводить до утворенням внутрішньоскелетних угрупувань Si–O–Sr–O–Si. Це підтверджується різким

збільшенням величини зміщення характеристичної смуги ν(Si–O) в бік менших частот. Так, в ІЧ-спектрах стронціосилоксанів, синтезованих в ацетоні і метилетилкетоні, має місце зміщення смуги поглинання до 40 $см^{-1}$ і відповідно до 34 $см^{-1}$ (27 $см^{-1}$ при 120 °С), синтезованих в 2-пропанолі — до 27 $см^{-1}$ (20 $см^{-1}$ при 120 °С).

На відміну від розглянутих розчинників диметилформамід і 2-етоксиетанол сприяють лише стабілізації проміжних структур. Таке припущення підтверджується зниженням величини зміщення смуги валентних коливань ν(Si–O) з 20 і 27 $см^{-1}$ (при 120 °С) до 13 $см^{-1}$ (табл. 1). Останнє спостереження може свідчити і про вірогідність утворення, окрім ендоскелетних, також і екзоскелетних угруповань.

Оскільки величина зміщення смуги поглинання ν(Si–O) пов'язана з кількістю стронцію, вбудованого в скелет, то можна припустити, що такі розчинники, як ацетон, метилетилкетон і 2-пропанол сприяють не тільки зв'язуванню атомів стронцію в металосилоксанові структури за умов синтезу (35 °С) і сушіння (120 °С), але і їхньому проникненню в полісилоксановий скелет при високих температурах (900 °С).

Т а б л и ц я 1

Зміни оптичних характеристик смуги поглинання ν(Si–O) відносно смуги 1093 та 800 $см^{-1}$ в ІЧ-спектрах полістронціоетоксисилоксанових ксерогелей після термообробки

Розчинник	Відносно смуги 1093 $см^{-1}$			Відносно смуги 800 см–1		
	Δν	$\Delta\nu_{1/2}$	*D*	Δν	$\Delta\nu_{1/2}$	*D*
	$см^{-1}$			см–1		
Температура термообробки 120 °С						
Ацетон	27	103	0.65	40	26	0.06
Метилетилкетон	27	96	0.52	40	30	0.03
2-Пропанол	20	106	0.67	40	30	0.06
Диметилформамід	20	93	0.39	27	30	0.03
2-Етоксиетанол	27	100	0.44	40	30	0.08
Температура термообробки 900 °С						
Ацетон	40	83	0.34	30	20	0.08
Метилетилкетон	34	86	0.37	27	20	0.10
2-Пропанол	27	103	0.61	27	20	0.13
Диметилформамід	13	100	0.49	34	26	0.07
2-Етоксиетанол	13	100	0.44	40	40	0.04

П р и м і т к и. Δν – Зміщення смуги поглинання у бік низьких частот відносно 1093 $см^{-1}$ та низьких відносно 800 $см^{-1}$; $\Delta\nu_{1/2}$ – напівширина; *D* – оптична густина.

Слід також відмітити, що висока температура для спиртів і кетонів сприяє перебудові структури досліджуваних полімерів у напрямі від просторово-зшитої до циклолінійної (підтверджується зниженням напівширини $\Delta\nu_{1/2}$ і оптичної густини *D*, що характеризує ступінь просторової зшивки). І навпаки, під впливом диметилформаміду, який регулює дегідратаційні процеси в силоксанових структурах, спостерігається зворотна тенденція, а саме: структура полістронціосилоксанів перебудовується з циклічної в просторово-зшиту (розширення $\Delta\nu_{1/2}$ і підвищення інтенсивності *D* смуги поглинання ν(Sr–O) в ІЧ-спектрах відповідних продуктів після їхньої обробки при 900 °С) (табл. 1).

Структурні зміни, які переважно відбуваються з фрагментами Si–O–Si, оцінювалися за характером смуги поглинання ν_s(Si–O) 800 $см^{-1}$, що відповідає повносиметричним валентним коливанням тетраедра SiO_4, які змішуються ще з двома типами коливань у цій області. Положення цієї смуги в ІЧ-спектрах полістронційсилоксанів більшою мірою залежить від температури, ніж від природи органічного розчинника (табл. 1). Так, після термообробки при 120 °С зміщення цієї смуги в ІЧ-спектрах значної більшості полімерів складає 40 $см^{-1}$, а після термообробки при 900 °С величина Δν різко зменшується. І навпаки, у разі використання як розчинника диметилформаміду, значення Δν зростає з 27 до 34 $см^{-1}$ і залишається без змін при застосуванні 2-етоксиетанолу. Такі спостереження свідчать про те, що за високих температур матрична силоксанова структура більшості синтезованих ксерогелей активно перебудовується з переважно циклолінійної в просторово-зшиту, яка містить полісилоксанові ланцюги однакової довжини, розмір яких залежить від температурної обробки. На це вказує змінення напівширини і оптичної густини смуги ν_s (Si–O) 800 $см^{-1}$.

Отже, результати спектрального дослідження свідчать про те, що утворення полістронціо-

силоксанів відбувається на стадії гідролітичної полісоконденсації етилсилікату з $SrCl_2$ у рідкій фазі за низьких температур. Ступінь проникнення атомів стронцію в полісилоксановий скелет і еволюція ксерогелю залежить від природи розчинника і температури термообробки. Утворення первинних структур полістронціосилоксанів та їхня подальша перебудова суттєво регулюються як протонодонорними (спирти), так і протоноакцепторними (кетони) розчинниками, а також неполярним диметилформамідом.

Вплив природи розчинника на процеси гелеутворення і кристалізації полістронціосилоксанів досліджувався за допомогою методів рентгенофазного і кількісного хімічного аналізів. Було встановлено, що на ступінь кристалізації (завершальній стадії формування стронціосилоксанової структури) і на її кінцеву будову суттєво впливає природа органічного розчинника вже на початковій стадії формування поліметалосилоксана.

Під час термообробки при 900 °С протягом 3.5 год на більшості рентгенівських дифрактограм з'являються чіткі лінії кварцу (*d*, нм: 0.424, 0.334, 0.245, 0.228, 0.223, 0.212, 0.197), α- кристобаліту (*d*, нм: 0.292, 0.253, 0.217, 0.207), β-кристобаліту (*d*, нм: 0.313, 0.283, 0.192) і γ-тридиміту (*d*, нм: 0.408), що ідентифіковано нами відповідно з попередніми даними [11].

Інтенсивності дифракційних максимумів (I/I_0, %), що є найхарактернішими для дослідженої системи кварцевої фази новоутворень, залежно від природи розчинника, знижуються в ряду: ацетон (100 %) > метилетилкетон (97.9 %) > диметилформамід (92.9 %) > 2-пропанол (70.7 %) > 2-етоксиетанол (10.6 %) (табл. 2).

За даними кількісного аналізу вміст нерозчинної (кристалічної) фази в синтезованих полістронціосилоксанах після термообробки при 900 °С з подальшим кип'ятінням у 7 %-му водному розчині NaOH, залежно від природи розчинника, зменшується в ряду (% мас.): ацетон (78.93) > метиетилкетон (72.54) > 2–пропанол (50.82) > диметилформамід (37.23) > 2-етоксиетанол (23.16).

Т а б л и ц я 2

Зміна інтенсивностей характеристичних максимумів (I/I_0, %) на дифрактограмах полістронціосилоксанів після термообробки при 900 °С (3.5 год)

*d**, нм	Мінерал	I/I_0, %				
		Ацетон	Метилетилкетон	2-Пропанол	Диметилформамід	2-Етоксиетанол
0.424	Кварц	25	23.1	22.4	16.4	2.2
0.408	γ-Тридиміт	4.0	12.0	7.4	2.2	—
0.334	Кварц	100.0	97.2	70.7	92.4	10.6
0.313	β-Кристобаліт	—	2.0	2.0	3.2	0.8
0.292	”	4.8	5.0	5.0	4.0	—
0.283	”	—	—	—	—	3.6
0.245	Кварц	8.4	8.4	8.2	6.0	—
0.228	”	8.2	8.6	7.6	6.2	—
0.223	”	3.6	4.0	3.6	2.4	—
0.212	”	7.6	6.4	6.0	4.2	—
0.197	”	3.8	3.8	3.4	3.0	—
0.181	”	14.0	14.6	13.6	9.6	1.4
0.166	”	4.8	4.6	4.2	3.0	0.6
0.153	”	9.0	9.6	8.6	6.0	1.4
0.137	”	9.1	9.8	9.2	6.8	—
0.128	”	2.4	2.0	2.4	1.6	—
0.125	”	2.4	3.0	2.2	1.8	—
0.119	”	2.8	3.2	2.6	2.2	—

* Міжплощинна відстань.

Відповідно до цього, більш розчинними у водному NaOH є полістронціосилоксани, синтезовані в 2-етоксиетанолі.

Найбільшу кількість нерозчинної кристалічної фази містять полістронціосилоксани, синтезовані в ацетоні (78.93% мас.) і метилетилкетоні (72.54 % мас.). Різниця між мінімальним і максимальним значеннями такого показника в ряду досліджених розчинників досягає 340 %.

Наведений ряд свідчить про те, що зміненя кислотно-основних властивостей розчинників (перехід електрофільних спиртів до нуклеофільних кетонів) дозволяє підвищити вміст нерозчинної фази до 340 %. А максимальний вміст розчинної фази у разі використання 2-етоксиетанолу можна пояснити переестерифікацією цим розчинником залишкових етоксигруп у продуктах, що утворюються на початкових стадіях золь–гель процесу.

У цілому, наведені вище дані про вплив природи розчинника на процес кристалізації полістронціосилоксанів, які отримані двома різними методами, добре корелюють між собою.

Узагальнюючи отримані дані, можна констатувати, що поліморфні перетворення полістронціосилоксанів пов'язані із загальною високою чутливістю гетероксилоксанових систем до впливу реакційного середовища і температури на всіх стадіях золь–гель процесу. Не можна залишити поза увагою той факт, що структуризація кремнезему, яка приводить до утворення дрібнокристалічного кварцу, суттєво залежить від ступеня гідратації самого аморфного кремнезему [11, 12]. Це підтверджується тим, що в атмосфері сухого повітря або у вакуумі кристалізація дегідратованого кремнезему не спостерігається [13]. У наших дослідженнях роль органічного розчинника зводиться до зневоднення і вилучення гідроксильних груп з полістронціосилоксанів на початку їхнього утворення.

Отже, ступінь кристалізації і фазовий склад первинної аморфної структури полістронціосилоксанів за високих температур можна контролювати підбором органічного розчинника відповідної природи.

ВИСНОВКИ. Методом ІЧ-спектроскопії показано, що природа органічного розчинника (протонодонорних спиртів, протоноакцепторних кетонів і неполярного диметилформаміду) визначає напрям подальших перетворень при високих температурах первинних полістронціосилоксанів, добутих золь–гель методом з етилсилікату-40 і $SrCl_2 \cdot 6H_2O$. За допомогою рентгенофазного аналізу доведено, що термообробка ксерогелей при 900 °С протягом 3.5 год переважно приводить до кварцевої фази. Дані кількісного аналізу свідчать, що вплив розчинника на ступінь кристалізації визначається його нуклеофільністю, електрофільністю і просторовою будовою. Відповідно до цього доведено, що вміст кристалічної фази полістронціосилоксанів зменшується в ряду: ацетон > метиетилкетон > 2-пропанол > диметилформамід > 2-етоксиетанол.

РЕЗЮМЕ. Определено влияние природы органического растворителя (протонодонорных спиртов, протоноакцепторных кетонов и неполярного диметилформамида) на состав, структуру и полиморфные превращения полистронциосилоксанов, образованных в условиях золь–гель процесса с тетраэтоксисиланом и стронций хлоридом. С помощью ИК-спектроскопии найдено, что природа органического растворителя определяет направление дальнейших превращений первичных полистронциосилоксанов при высоких температурах. Методом рентгенофазового анализа доказано, что термообработка ксерогелей при высоких температурах преимущественно образует кварцевую фазу. Данные количественного анализа показали, что влияние растворителя на степень кристаллизации определяется его нуклеофильностью, электрофильностью и пространственным строением.

SUMMARY. There is considered the question of the influence of electronic nature of organic solvent (proton donor alcohols, proton acceptor ketones and nonpolar dimetyl formamide) on the composition, structure and polymorphness transformations of polystrontiumosiloxanes, which have been obtained by reacting tetraethoxysilane with strontium chloride in the sol-gel process conditions. By IR-spectroscopy there is demonstrated that electronic nature of organic solvent determines the direction of subsequent conversations of primary polystrontiumosiloxanes at high temperatures. On the basis of X-ray phase analysis it is proved that xerogels forms quartz phase mainly at heat treatment (900 °C). According to the experimental data of quantitative analysis it is shown, that electronic nature of solvent (nucleophilic, electrophilic and space structure) influences on extent of crystallization of primary polystrontiumosiloxanes.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Sakka S*. Hardbook of Sol-gel Science and Technology. -Boston: Kluwer Academ. Publ., 2005.
2. *Турова Н.Я., Яновская М.И.* // Неорган. материалы. -1983. -**19**, № 3. -С. 693—707.
3. *Свидерский В.А., Воронков М.Г., Клименко В.С., Клименко С.В.* // Журн. прикл. химии. -1996. -**69**, № 6. -С. 951—957.
4. *Bradiay D.I., Frank C.W., Mikerin Y.* // Physies today. -1996. (April). -P. 40.
5. *Brezhneva N.E., Minaew A.A., Oziraner S.N.* // Symp. on Science Underlying Radioactive Waste Management. Mat. Res. Soc. Annual Meeting (Boston. USA. November 28 – Desember 1, 1978). -New-York. -P. 43.
6. *Zakharov M.A.* // Mendeleev Commun. -1991. -P. 62.
7. *Захаров М.А., Потемкина Т.И., Козарь А.А.* // Неорган. материалы. -1993. -**29**, № 3. -С. 379.
8. *Пирогова Г.Н., Воронин Ю.В., Прибылов А.А. и др.* // Атомная энергия. -1993. -**74**, № 1. -С. 84
9. *Никифоров А.С., Захаров В.А., Козарь А.А.* // Там же. -1991. -**70**, № 3. -С. 188.
10. *Кудрявцева С.П., Гелис В.М.* // Третья Российск. конф. по радиохимии "Радиохимия-2000". Тез. докл. (Санкт-Петербург, 8 ноября – 1 декабря 2000 г.).

-СПб.: Оргкомитет конференции, 2000. -С. 143.
11. *Novosad I., Iande I., Woolins I.D.* //. J. Radioanal. and Nucl. Chem Lett. -1992. -**165**, № 5. -P. 287—294.
12. *Hlozek K.P., Foldesova M., Lukas P.* // Ibid. -1992. -**165**, № 3. -P. 175—183.
13. *Бобонич Ф.М., Князева Е.Е., Ильин В.Г. и др.* // Журн. прикл. химии. -1998. -**71**, № 4. -С. 588—591.
14. *Воронков М.Г., Химич Е.Н., Химич Н.Н.*// Там же. -2008. -**81**, № 8. -С. 1333—1336.
15. *Свидерский В.А., Воронков М.Г., Клименко С.В., Клименко В.С.* // Там же. -1999. -**72**, № 10. -С. 1600—1607.
16. *Руденко Л.Н., Скляр В.Я., Хан В.Е.* // Доп. НАН України. -1999. -№ 2. -С. 1247—1251.
17. *Воронков М.Г., Малетина Е.А., Роман В.К.* Гетеросилоксаны. -Новосибирск: Наука, 1984.
18. *Voronkov M.G., Maletina E.A., Roman V.K.* Heterosiloxanes Derivatives of Non-Biogenic Elements. -London: Harwood Academ. Publ., 1988. -Vol. 1.
19. *Дамаева А.Д.* // Высокомолекуляр. соединения. -1982. -**24А**, № 4. -С. 884—890.
20. *Кириченко Э.А., Дамаева А.Д., Костылев И.М., Лыкова Т.С.* // Там же. -1976. -**18А**, № 7. -С. 1508.
21. *Дамаева А.Д., Кириченко Э.А., Ермакова А.И.* // Там же. -1981. -**23Б**, № 7. -С. 494.
22. *Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г.* Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. -М.: Высш. шк., 1981.
23. *Данчевская М.Н., Крейсберг В.А., Ракчеев В.Р. и др.* // Неорган. материалы. -1999. -**35**, №10. -С. 1243—1246.
24. *Шарпатая Г.А., Панасюк Г.П., Будова Г.П. и др.* // Там же. -1999. -**35**, № 10. -С. 1247—1251.

Відкритий міжнародний університет розвитку людини “Україна”, Київ

Надійшла 30.10.2012

УДК 541.49:542.97

В.Е.Диюк, А.А.Горлова, Э.Н.Чигорин, А.Н.Савицкая, В.Н.Кокозей

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ РАЗНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Co^{III}/Fe^{III} КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Показано, что разнометаллические соединения $[Co_4Fe_2O(L^1)_8]\cdot 4ДМФА\cdot H_2O$ (1) и $[Co_2Fe_2(L^2)_6]\cdot 4ДМФА$ (2) являются эффективными катализаторами реакции разложения пероксида водорода. Активность этих соединений во время реакции уменьшается, что объясняется их разложением под действием реакционной среды. Установлено, что добавление в реакционную смесь ДМФА существенно повышает устойчивость исследованных комплексных соединений к дезактивации и степень разложения H_2O_2. Рассчитаны основные кинетические характеристики процессов, а также их энергии активации.

ВВЕДЕНИЕ. Повышенный интерес к разнометаллическим комплексным соединениям (РКС) вызван их магнитными, электрохимическими и биологическими свойствами [1—3]. Эти соединения могут использоваться в качестве гомогенных катализаторов окислительно-восстановительных реакций, а также выступать прекурсорами при получении гетерогенных катализаторов с заданным распределением металлических или оксидных центров на поверхности носителей [4—6]. Ранее при изучении каталитических свойств РКС на основе меди была установлена их высокая каталитическая активность в биологически важных реакциях, таких как разложение пероксида водорода и окисление аскорбиновой кислоты [7, 8]. Однако при разложении пероксида водорода активность РКС на основе меди существенно изменяется со временем, что вызвано их необратимой дезактивацией [9].

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В настоящей работе приведены результаты исследования разложения пероксида водорода в присутствии разнометаллических комплексных соединений $[Co_4Fe_2O(L^1)_8]\cdot 4ДМФА\cdot H_2O$ (1) и $[Co_2Fe_2(L^2)_6]\cdot 4ДМФА$ (2), содержащих основания Шиффа, строение которых приведено на рис. 1. Данные РКС синтезированы, как описано в работе [10].

Реакцию разложения пероксида водорода изучали газометрическим методом [11] в интервале температур 298—313 К. Температуру реакционной смеси определяли с точностью ± 0.1 К, окружающей среды — ± 0.2 К, объем выделяющегося при реакции кислорода — с точностью ± 0.05 мл. Начальная концентрация H_2O_2 составляла 0.197—0.788 моль/л, а РКС — $1.62\cdot 10^{-4}$ моль/л. Концентрацию исходных растворов H_2O_2 периодически контролировали методом перманганатометрического титрования. Данные РКС плохо растворимы в воде, но растворимы в диметилформамиде (ДМФА), поэтому реакцию разложения пероксида водорода проводили в смесях вода—ДМФА.

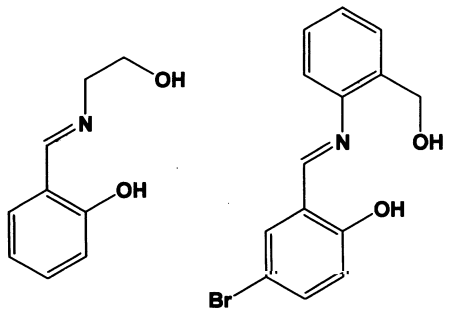


Рис. 1. Строение лигандов H_2L^1 (*а*) и H_2L^2 (*б*).

Предварительные исследования показали, что растворы исходных комплексов устойчивы во времени и не разлагаются на свету при длительном механическом перемешивании. Некаталитический маршрут разложения пероксида не учитывали, поскольку скорость этого процесса незначительна. Также было установлено, что каталитическая активность солей железа и, особенно, солей кобальта значительно меньше активности исследованных металлокомплексов.

© В.Е.Диюк, А.А.Горлова, Э.Н.Чигорин, А.Н.Савицкая, В.Н.Кокозей , 2013

Концентрацию пероксида водорода в любой момент времени определяли по формуле:

$$c_{H_2O_2} = \frac{2\Delta V}{V_p}\frac{P}{RT}, \qquad (1)$$

где $\Delta V = V_{O_2\,max} - V_{O_2}$ — разница максимального и текущего объема выделившегося кислорода соответственно; V_p — объем реакционной смеси (15.5 мл); P — атмосферное давление; R — универсальная газовая постоянная; T — температура окружающей среды.

На рис. 2 приведены типичные кинетические кривые разложения H_2O_2 в присутствии исследованных РКС. Особенностью данной реакции является неполное разложение пероксида водорода, причем добавление ДМФА в реакционную смесь существенно увеличивает степень прохождения реакции. Без добавления ДМФА степень превращения H_2O_2 при τ =300 мин (α_{300}) составляет лишь 31.9 % для соединения 1 и 25.6 % — для 2. С увеличением концентрации ДМФА в реакционной смеси до ~12 моль/л степень превращения пероксида водорода увеличивается до 49.8 и до 44.5 % соответственно (табл. 1).

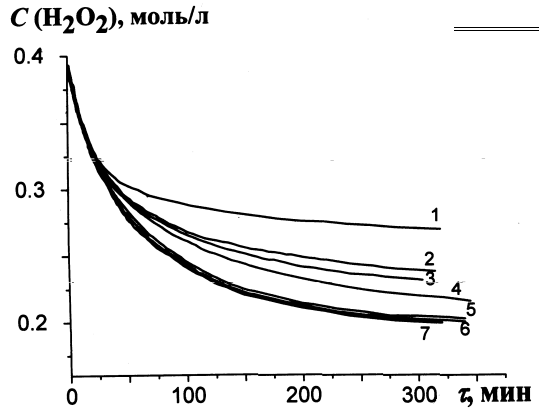


Рис. 2. Кинетические зависимости разложения пероксида водорода в присутствии соединения (1). Концентрация ДМФА: *1* – 0; *2* – 3.75; *3* – 4.79; *5* – 6.46; *6* – 7.71; *7* – 11.88 моль/л. $c(1) = 3.25\cdot10^{-4}$ моль/л, T =298 К.

Таблица 1

Кинетические параметры разложения пероксида водорода в присутствии соединений 1 и 2 ($c = 3.25\cdot10^{-4}$ моль/л) **при различных начальных концентрациях H_2O_2 и ДМФА**

c, моль/л	k_{1i}/c_0, л/моль·мин	$k_d\cdot10^2$, мин$^{-1}$	k_{1k}/c_0, л/моль·мин	$k_{1i}/k_d c_0\cdot10^{-3}$, л/моль	$\sigma\cdot10^4$	α_{300}, %	n
c(ДМФА)		$[Co_4Fe_2O(L^1)_8]\cdot4ДМФА\cdot H_2O$ (1)					
0	65.3	3.84	2.1	1.70	1.70	31.9	775
3.75	64.0	2.77	3.2	2.31	1.77	39.8	970
4.79	64.1	2.71	3.9	2.37	1.72	41.6	1010
5.63	58.4	2.22	4.0	2.63	2.21	44.7	1085
6.46	57.2	1.73	2.7	3.31	3.21	48.6	1180
7.71	59.5	1.68	2.8	3.54	2.25	49.2	1195
11.88	61.8	1.69	3.3	3.66	1.55	49.8	1210
c(ДМФА)		$[Co_2Fe_2(L^2)_6]\cdot4ДМФА$ (2)					
0	52.8	3.34	2.6	1.58	1.86	25.6	620
3.75	51.9	2.71	3.0	1.92	1.96	33.1	805
4.79	51.1	2.65	2.9	1.93	2.65	35.5	865
5.63	50.8	2.21	3.1	2.30	2.32	39,8	965
6.46	51.2	1.71	3.9	2.99	1.31	44.0	1070
7.71	50.3	1.65	2.9	3.05	3.51	44.3	1075
11.88	51.6	1.66	3.6	3.11	2.59	44.5	1080
$c(H_2O_2)$		$[Co_4Fe_2O(L^1)_8]\cdot4ДМФА\cdot H_2O$ (1)					
0.197	63.9	1.56	5.9	4.10	2.32	72.0	875
0.591	59.1	1.99	3.7	2.97	2.44	48.2	1760
0.788	57.8	2.11	4.2	2.74	3.59	42.8	2080
$c(H_2O_2)$		$[Co_2Fe_2(L^2)_6]\cdot4ДМФА$ (2)					
0.197	54.3	1.49	5.7	3.64	3.12	59.2	720
0.591	48.9	1.93	4.6	2.53	1.96	45.3	1650
0.788	46.5	2.06	5.5	2.26	3.44	38.9	1890

Дезактивация РКС происходит при незначительной степени протекания реакции (первые 50—100 мин), а образующийся продукт разложения РКС имеет небольшую каталитическую активность, которая приблизительно совпадает с активностью солей железа. Таким образом, кинетика разложения H_2O_2 осложняется необратимым ингибированием катализатора (дезактивация под действием H_2O_2). Кинетическое описание такого сложного процесса требует привлечения адекватных математических моделей, основанных на представлениях о существовании в реакционной среде начальной и конечной форм катализатора различной активности [12].

Процесс каталитического разложения пе-

роксида водорода можно описать, используя следующую кинетическую схему (2):

$$H_2O_2 + Z \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ZH_2O_2 \xrightarrow{k_2} H_2O + O_2 + Z\ ,$$

$$\downarrow$$

продукты разложения РКС

где Z — свободный катализатор; ZH_2O_2 — комплекс пероксида водорода с катализатором.

Для описания каталитической реакции первого порядка, сопровождающейся образованием промежуточного соединения между катализатором и реагентом, справедливо кинетическое уравнение:

$$r = -\frac{dc_{H_2O_2}}{d\tau} = \frac{k_2 K_M^{-1} c_c c_{H_2O_2}}{1 + K_M^{-1} c_{H_2O_2}}, \qquad (3)$$

где $c_{H_2O_2}$ — концентрация пероксида водорода; c_c — концентрация катализатора; k_2 — константа скорости второй стадии схемы (2); K_M — константа Михаэлиса–Ментен.

В зависимости от соотношения слагаемых в знаменателе уравнения (3), которое определяется устойчивостью комплекса катализатора с реагентом (ZH_2O_2), а также с учетом необратимой дезактивации катализатора

$$c_i \xrightarrow{k_d} c_f\ , \qquad (4)$$

кинетические уравнения принимают вид:

$$c_{H_2O_2} = c^0_{H_2O_2} - k_2' c_0 \tau - \frac{c_0(k_2 - k_2')}{k_d} \cdot +$$

$$+ \frac{c_0 (k_2 - k_2')}{k_d} \cdot e^{-k_d \tau} = c^0_{H_2O_2} - k_{0f}\tau - \frac{k_{0\,i} - k_{0f}}{k_d} +$$

$$+ \frac{k_{0\,i} - k_{0f}}{k_d} \cdot e^{-k_d \tau}\ ; \qquad (5)$$

$$\ln c_{H_2O_2} = \ln c^0_{H_2O_2} - \frac{k_2' K_M'^{-1} c_0}{1 + K_1 c_1} \tau -$$

$$- \frac{k_2 K_M^{-1} c_0 - k_2' K_M'^{-1} c_0}{k_d(1 + K_1 c_1)} + \frac{k_2 K_M^{-1} c_0 - k_2' K_M'^{-1} c_0}{k_d(1 + K_1 c_1)} \cdot$$

$$\cdot e^{-k_d \tau} = \ln c^0_{H_2O_2} - k_{1f}\tau - \frac{k_{1i} - k_{1f}}{k_d} + \frac{k_{1i} - k_{1f}}{k_d} \cdot e^{-k_d \tau}, \qquad (6)$$

где k_{0i}, k_{1i} и k_{0f}, k_{1f} — эффективные константы, которые могут быть использованы для сравнения каталитической активности РКС, поскольку характеризуют активность начальной и конечной форм катализатора соответственно.

Обработку экспериментальных данных по уравнениям (5) и (6) проводили нелинейным методом НК в программе Matlab. Параметром минимизации служило среднеквадратическое отклонение экспериментальных данных от рассчитанных по уравнениям (5) и (6), а критерием адекватности математической модели выступала его величина, отнесенная к общему количеству точек на кривой (σ). Необходимо отметить, что для исследованных РКС как в водной среде, так и в смеси ДМФА—H_2O, уравнение (6) лучше удовлетворяет экспериментальным данным, чем уравнение (5).

Кинетические параметры, характеризующие активность начальной (k_{1i}/c_0) и конечной (k_{1k}/c_0) форм катализатора, а также процесс его дезактивации (k_d), приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что увеличение концентрации ДМФА в реакционной среде (начальная концентрация пероксида 0.394 моль/л) ведет к уменьшению константы дезактивации катализатора (k_d) в 2–2.3 раза, при этом константа, характеризующая активность исходной формы катализатора (k_{1i}/c_0), существенно не изменяется. Следовательно, увеличение концентрации ДМФА ведет к увеличению отношения $k_{1i}/k_d c_0$ и, соответственно, степени разложения пероксида (α_{300}) в 1.6–1.7 раза. Значения $k_{1i}/k_d c_0$ находятся в интервале 1.70–3.66 для соединения 1 и 1.58–3.11 — для 2 и несколько превышают данный параметр для исследованных ранее разнометаллических комплексных соединений меди [7, 13]. Рассчитанная величина n, показывающая количество превращенных молекул пероксида одной молекулой РКС, также увеличивается при добавлении ДМФА в реакционную смесь. Для исследованных соединений значение параметра n находится в пределах 620—2080, что существенно (в 2–3 раза) превосходит аналогичный показатель для водорастворимых РКС на основе меди [7].

Константа k_{1k}/c_0, характеризующая активность конечной формы катализатора, гораздо ниже k_{1i}/c_0, что свидетельствует о правильности сделанных допущений об активности форм катализатора при дальнейшем выводе уравнений (10), (11). Изменение величины k_{1k}/c_0 не имеет монотонной зависимости от концентрации ДМФА,

что может быть связано с более сложным изменением каталитической активности конечной формы катализатора в зависимости от концентрации H_2O_2, ДМФА, соотношения $c_{H_2O_2}/c_0$, экспериментальных условий и т.д.

Таким образом, присутствие неводного растворителя (ДМФА) не вызывает увеличения эффективной константы скорости разложения пероксида и каталитическая активность РКС не изменяется (k_{1i}/c_0 практически одинаковы). Однако ДМФА существенно повышает устойчивость РКС к дезактивации, что приводит к значительному увеличению степени превращения пероксида и количества молекул H_2O_2, превращенных одним каталитическим центром. Механизм стабилизации РКС, по-видимому, связан с сольватацией молекулами ДМФА каталитически активной формы, что замедляет ее разложение.

Т а б л и ц а 2

Характеристики разложения пероксида водорода при различных температурах в присутствии РКС

T, К	$[Co_4Fe_2O(L^1)_8]\cdot 4ДМФА\cdot H_2O$		$[Co_2Fe_2(L^2)_6]\cdot 4ДМФА$	
	k_{1i}/c_0, л/моль·мин	$k_d\cdot 10^2$, $мин^{-1}$	k_{1i}/c_0, л/моль·мин	$k_d\cdot 10^2$, $мин^{-1}$
298	61.8	1.69	51.6	1.66
303	90.8	2.05	87.3	1.95
308	144.3	2.26	156.6	2.09
313	241.4	2.71	208.5	2.57
E_a, кДж/моль	70 ± 4	23 ± 2	74 ± 6	21 ± 3
$\Delta S^{\#}$, Дж/моль·К	–9 ± 1		3 ± 1	
R *	0.99	0.99	0.98	0.98

* R — коэффициент корреляции.

Изменение начальной концентрации пероксида (начальная концентрация ДМФА 11.88 моль/л) также влияет на кинетические параметры его разложения (табл. 1). Так, при увеличении начальной концентрации пероксида с 0.197 до 0.788 уменьшается в 1.5–1.7 раза его степень превращения за счет увеличения константы дезактивации катализатора k_d. Уменьшение α_{300} при увеличении начальной концентрации пероксида подтверждает участие пероксида в процессе дезактивации катализатора. Вместе с тем величина α_{300} не может однозначно характеризовать эффективность катализатора в исследуемой реакции. Более адекватным в данном случае является использование параметра n. Как видно (табл. 1), величина n сильно увеличивается (от 720—875 до 1890—2080) при возрастании концентрации H_2O_2. Этот факт свидетельствует о том, что равновесие первой стадии схемы (2) смещено в сторону "свободной" формы катализатора, а увеличение концентрации пероксида повышает концентрацию ZH_2O_2 и скорость реакции в целом. Данная зависимость косвенно подтверждает правомерность использования уравнения (6) для обработки экспериментальных данных.

Значения k_{1i}/c_0 и константы дезактивации катализатора, полученные для температурного интервала 288—303 К, а также энергии и энтропии активации, определенные из зависимостей $\ln(k_{1i}/c_0) = f(1/T)$ и $\ln(k_d) = f(1/T)$, приведены в табл. 2. Для исследованных РКС эффективные энергии активации, характеризующие разложение пероксида водорода, имеют значения на 10—30 кДж/моль больше, чем полученные для РКС на основе меди, исследованные ранее [7, 13]. Определенные эффективные энтропии активации близки к нулю (табл. 2). Большие значения E_a в данном случае можно объяснить сложностями, возникающими при координации пероксида из-за стерических затруднений, вызванных присутствием объемных лигандов. Однако такие затруднения, по-видимому, способствуют увеличению устойчивости каталитически активной формы. Для исследованных РКС характерны меньшие значения константы дезактивации, причем она увеличивается всего в 1.5–1.6 раза, в то время как k_{1i}/c_0 возрастает в 3.9–4 раза (табл. 2). Полученные результаты позволяют говорить о большем увеличении k_{1i}/c_0 по сравнению с k_d за счет стабилизации каталитически активной формы молекулами ДМФА. Симбатное поведение рассмотренных констант свидетельствует о параллельности процессов дезактивации комплекса и разложения H_2O_2, катализируемого этим комплексом, что подтверждает правильность представления о дезактивации как о процессе, проходящем во время каталитического акта.

Как следует из анализа литературных данных, для комплексных соединений железа и ко-

бальта [14—17] и собственных данных для комплексных соединений меди [7, 13], кажущаяся энергия активации разложения пероксида увеличивается с увеличением размера (сложности) лиганда. Энтропии активации при увеличении размеров лигандов также возрастают и в некоторых случаях становятся положительными [14—17]. Таким образом, при прочих равных условиях, увеличение скорости реакции с ростом температуры будет тем значительней, чем больше (объемнее) лиганд в комплексном соединении. Этот факт также объясняется значительным влиянием температуры на доступность центрального атома в случае больших лигандов.

Невысокие энергии активации, характеризующие процесс разложения исследованных РМС, также являются эффективными и, по сути, указывают на незначительный прирост скорости разложения РМС с увеличением температуры за счет их дополнительной стабилизации молекулами ДМФА.

Примерно одинаковую каталитическую активность тетра- и гексаядерного комплексов можно объяснить тем, что в масс-спектрах их растворов в ДМФА обнаружены частицы подобного состава.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что присутствие ДМФА увеличивает устойчивость РКС к дезактивации (или каталитически активной формы к дезактивации) в реакции разложения пероксида водорода. С помощью предложенной математической модели описана полная кинетическая кривая разложения H_2O_2, найдены константы, характеризующие как основной, так и параллельный процесс необратимой дезактивации РКС.

РЕЗЮМЕ. Показано, що різнометалічні сполуки $[Co_4Fe_2O(L^1)_8]\cdot 4$ДМФА$\cdot H_2O$ і $[Co_2Fe_2(L^2)_6]\cdot 4$ДМФА є ефективними каталізаторами реакції розкладу пероксиду водню. Активність цих сполук упродовж реакції суттєво зменшується, що пояснюється їх розкладом під дією реакційного середовища. Встановлено, що додавання в реакційну суміш ДМФА суттєво підвищує стійкість досліджених комплексних сполук до дезактивації та ступінь перебігу реакції розкладу H_2O_2. Розраховано основні кінетичні характеристики процесів, а також їх енергії активації.

SUMMARY. Compounds $[Co_4Fe_2O(L^1)_8]\cdot 4DMF\cdot H_2O$ and $[Co_2Fe_2(L^2)_6]\cdot 4DMF$ are shown as effective catalysts at reaction of hydrogen peroxide decomposition. Activity of these compounds during the reaction are considerably decreasing, that can be explained by theirs decomposition at reaction medium. It is shown, that the addition of DMF in the reaction medium significantly increases the stability of the investigated compounds to decomposition and the conversion level of the H_2O_2. Constants of processes and theirs activation energies have been calculated.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kahn O.* Molecular Magnetism. -New York: VCH, 1993.
2. *Zanello P., Tamburini S., Vigato P.A., Mazzocchin G.A.* // Coord. Chem. Rev. - 1987. -**77**. -P. 165—273.
3. *Kaim W., Schwederski B.* Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life. -Chichester: Wiley, 1995.
4. *Мастерс К.* Гомогенный катализ переходными металлами. -М.: Мир, 1983.
5. *Wostek-Wojciechowska D., Jeszka J.K., Amiens C. et al.* // J. Coll. Interf. Sci. -2005. -**287**, № 1. -P. 107—113.
6. *Girardon J.S., Lermontov A.S., Gengembre L. et al.* // J. Catal. -2005. -**230**, № 2. -P. 339—352.
7. *Диюк В.Е., Горлова А.А., Маханькова В.Г. и др.* // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, №12. -С. 96—101.
8. *Яцимирский В.К., Герасева В.Г., Безуглая Т.Н., Диюк В.Е.* // Там же. -2009. -**75**, № 3–4. -С. 43—48.
9. *Диюк В.Е., Горлова А.А., Маханькова В.Г., Кокозей В.Н.* // Там же. -2010. -**76**, № 3–4. -С. 36—41.
10. *Chygorin E.N., Nesterova O.V., Rusanova J.A. et al.* // Inorg. Chem. -2012. -**51**, № 1. -P. 386—396.
11. *Практикум* по физической химии / Под ред. И.В.Кудряшова. -М.: Высш. шк., 1986.
12. *Шмид Р., Сапунов В.Н.* Неформальная кинетика. -М.: Мир, 1985.
13. *Диюк В.Е., Шевченко Д.В., Безуглая Т.Н. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. -2005. -**41**, № 1. -С. 17—23.
14. *Prasad R.V., Thakkar N.V.* // J. Molecular Catal. -1994. -**92**, № 1. -P. 9—20.
15. *Oliveira S.F., Espinola J.G.P., Lemus W.E.S. et al.* // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. -1998. -**136**, № 1–2. -P. 151—154.
16. *El-Sheikh M.Y.* // Colloids and Surfaces. -1991. -**60**, № 1. -P. 97—106.
17. *Salem I.A.* // J. Molecular Catal. -1994. -**87**, № 1. -P. 25—32.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 28.12.2012

УДК 669.018.1:862’782’87

Н.В.Головата, В.Я.Марків, Н.М.Білявина

ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ Gd—Si—Ga ПРИ 800 °С

Методом рентгенівського фазового та рентгеноструктурного аналізів досліджено відпалені при 800 °С сплави системи Gd—Si—Ga. Встановлено існування двох потрійних сполук $GdSi_{0.94–0.6}Ga_{1.06–1.4}$ (структура типу α-$ThSi_2$) і $GdSi_{0.9–0.6}Ga_{0.1–0.4}$ (CrB), а також протяжних твердих розчинів на основі більшості подвійних силіцидів і галідів гадолінію. В повному концентраційному інтервалі побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd—Si—Ga при 800 °С.

ВСТУП. Серед потрійних систем рідкісноземельних металів (РЗМ) з галієм та кремнієм у повному концентраційному інтервалі досліджені лише системи {Ce, Pr, Nd, Sm, Y}—Si—Ga. Авторами [1–6] показано, що взаємодія кремнію та галію з РЗМ веде до утворення незначної кількості потрійних сполук (переважно ізоструктурних) (табл. 1) та протяжних твердих розчинів на основі більшості силіцидів та галідів РЗМ, області гомогенності яких витягнені вздовж відповідних ізоконцентрат РЗМ.

Мета даної роботи — дослідження характеру фазових рівноваг у системі Gd—Si—Ga при 800 °С та вивчення кристалічної структури потрійних сполук, які в ній утворюються.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Сплави виготовлено методом електродугової плавки в середовищі очищеного аргону з гадолінію марки ГдМ-1 (99.85 %), кремнію (99.99 %) та галію марки ГЛ000 (99.999 %). Зливки сплавів запаювали в вакуумовані та заповнені аргоном кварцеві ампули і відпалювали у муфельних печах протягом 1400 год при 800 °С. Після відпалу сплави гартували в холодній воді без розбивання ампул.

Фазовий склад виготовлених сплавів, а також кристалічну структуру одержаних сполук дослі-

Таблиця 1

Кристалографічні дані потрійних сполук систем РЗМ—Si—Ga

Сполука	Склад, % ат.		Тип структури	Періоди гратки, нм			Література
	РЗМ	Ga		*a*	*b*	*c*	
$LaSi_{1.50–0.82}Ga_{0.50–1.18}$	33.3	17–39	α-$ThSi_2$	0.42998–0.43162	—	1.44691–1.40911	[1]
$CeSi_{1.35–0.70}Ga_{0.65–1.30}$	33.3	22–43	α-$ThSi_2$	0.42510–0.42536	—	1.42949–1.41241	[2]
$PrSi_{1.33–0.7}Ga_{0.67–1.30}$	33.3	22–43	α-$ThSi_2$	0.42184–0.42208	—	1.43757–1.40768	[3]
$NdSi_{1.08–0.68}Ga_{0.92–1.32}$	33.3	31–44	α-$ThSi_2$	0.42033–0.41919	—	1.44146–1.43002	[4]
$NdSi_{1.32–1.14}Ga_{0.68—0.86}$	33.3	23–29	α-$GdSi_2$	0.421572–0.42073	0.419796–0.42040	1.41025–1.40781	[4]
$SmSi_{1.35–1.05}Ga_{0.65–0.95}$	33.3	22–32	α-$GdSi_2$	0.41777–0.41720	0.41464–0.41429	1.4112–1.41003	[5]
$SmSi_{1.0–0.6}Ga_{1.0–1.4}$	33.3	33–47	α-$ThSi_2$	0.41641–0.41429	—	1.43859–1.42259	[5]
$SmSi_{0.8}Ga_{0.2}$	50	10	CrB	0.436086	1.07934	0.390797	[5]
$Sm_{37.5}Si_{17.5}Ga_{45}$	37.5	45	—	—	—	—	[5]
$GdSi_{0.9–0.6}Ga_{1.1–1.4}$	33.3	33–47	α-$ThSi_2$	0.40920–0.41338	—	1.4228–1.4311	*
$GdSi_{0.9–0.5}Ga_{.0.1–0.5}$	50	5–20	CrB	0.43162–0.43436	1.0666–1.0766	0.38761–0.39156	*
$YSi_{1.85–1.40}Ga_{0.15–0.60}$	33.3	5–20	α-$GdSi_2$	0.4068	0.4004	1.362	[6]
$YSi_{0.5}Ga_{1.5}$	33.3	50	α-$ThSi_2$	0.41012	—	1.4290	[6]
$Y_{1.11}Si_{1.52}Ga_{0.37}$	37	12	AlB_2	0.39214	—	0.4123	[6]

* Результати даного дослідження.

© Н.В.Головата, В.Я.Марків, Н.М.Білявина , 2013

джували методом порошку. Дифрактограми сплавів записували в мідному фільтрованому випромінюванні на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 [7] у дискретному режимі: крок сканування 0.05°, час експозиції в кожній точці 3–5 с.

Первинну обробку дифракційних даних виконували за методом повнопрофільного аналізу. При цьому положення центрів ваги піків визначали з похибкою ± (0.001—0.005 °), а інтегральні інтенсивності — ± (5–15 %).

Рентгенофазовий аналіз для кожного з досліджених сплавів проводили за оригінальним комплексом програм з використанням банку еталонних дифракційних даних [7]. Еталонні дифрактограми готували шляхом розрахунку з використанням літературних даних про кристалічну структуру подвійних сполук систем Gd—Si і Gd—Ga (табл. 2) та чистих металів.

З літератури відомо, що система Si—Ga – проста, евтектичного типу [8], а подвійні базисні системи Gd—Si та Gd—Ga, які обмежують потрійну систему Gd—Si—Ga, характеризуються утворенням значної кількості інтерметалічних сполук (табл. 2). Дані про наявність та кристалічну структуру подвійних силіцидів та галідів гадолінію перевірені і підтверджені нами дослідженням 10 литих та відпалених при 800 °С сплавів, склади яких відповідають складам інтерметалідів гадолінію.

Виходячи з даних про подвійні інтерметаліди гадолінію (табл. 2), у системі Gd—Si—Ga виготовлено та термічно оброблено 93 сплави, склади яких переважно розташовані на ізоконцентратах 33.3, 50, 55, 60 та 62.5 % ат. Gd (рис. 1,*а*). Результати дослідження фазового складу цих сплавів вказують на існування в системі Gd—Si—Ga протяжних твердих розчинів на основі більшості силіцидів і галідів гадолінію, границі розчинності яких визначені за концентраційними залежностями періодів їх граток.

У результаті рентгенівського дослідження показано, що серед силіцидів гадолінію найбільшу кількість третього компоненту розчиняє

Т а б л и ц я 2

Кристалографічні характеристики інтерметалідів систем Gd—Si та Gd—Ga

Фаза	*T*, °С та спосіб утворення *	Тип структури	Періоди гратки, нм			Література
			a	*b*	*c*	
Gd_5Si_3	*P*, 1748	Mn_5Si_3	0.8503	—	0.6401	[9, 10]
Gd_5Si_4	*P*, 1774	Sm_5Ge_4	0.7500	1.4730	0.7749	[9, 10]
GdSi	*L*, 1835	FeB	0.7980	0.3854	0.5749	[9, 10]
β-$GdSi_{1.5}$	*P*, 1625	—	—	—	—	[9, 10]
α-$GdSi_{1.5}$	*S*, 700	AlB_2	0.6869	—	0.4173	[9, 10]
β-$GdSi_{2-x}$ (x=0.28–0.11)	*P*, 1590	α-$ThSi_2$	0.4100	—	1.361	[9, 10]
α-$GdSi_{2-x}$ (x=0.28–0.11)	*S*, 425–700	α-$GdSi_2$	0.4067–0.40808	0.39966–040041	1.3482–1.3442	[9, 10]
Gd_5Ga_3	*P*, 1090	Cr_5B_3	0.7726	—	1.4170	[11]
Gd_3Ga_2	*P*, 1110	Gd_3Ga_2	1.1666	—	1.5061	[11]
GdGa	*P*, 1195	CrB	0.4337	1.0977	0.4104	[11]
$GdGa_2$	*L*, 1400	AlB_2	0.4224–0.4270	—	0.4140–0.4210	[11]
$GdGa_6$	*P*, 405	$PuGa_6$	0.5946	—	0.7601	[11]

* Фаза утворюється конгруентно (*L*), за перитектичною реакцією (*P*), у твердому стані (*S*).

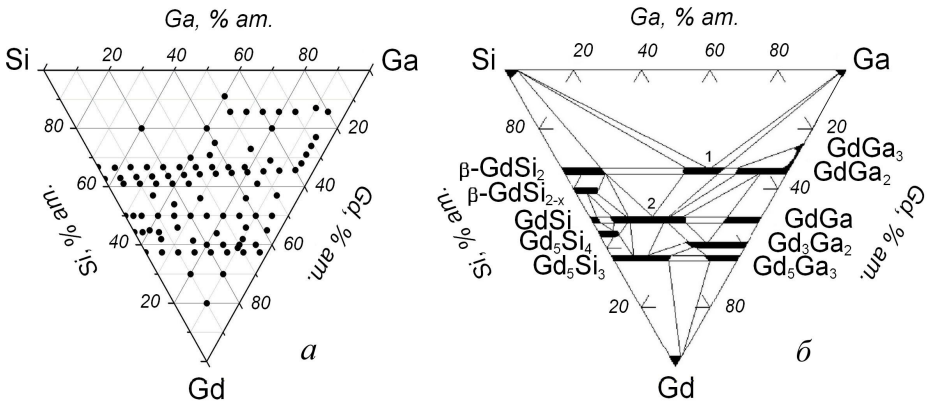


Рис. 1. Склади досліджених сплавів (*а*) та ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd—Si—Ga при 800 °С (*б*).

Gd_5Si_3 (~15 % ат. Ga, граничні значення періодів граток a = 0.8554 нм, c = 0.6499 нм). Помітну кількість галію розчиняють також сполуки складів $GdSi_{1.5}$ і $GdSi_{2-x}$ (5 й 15 % ат. відповідно). Але, незважаючи на гартування у холодній воді, високотемпературні β-модифікації силіцидів $GdSi_{1.5}$ і $GdSi_{2-x}$ (~700 °C) у відпалених при 800 °C потрійних сплавах $GdGa_ySi_{1.5-y}$ та $GdGa_ySi_{2-x-y}$ зафіксовано не було. За даними фазового аналізу ці сплави містять α-модифікації зазначених вище сполук, що певною мірою можна пояснити близькістю температур розпаду β-модифікації $GdSi_{1.5}$ і $GdSi_{2-x}$ (табл. 2) та температури відпалу сплавів. Виходячи з цього, розчинність галію в існуючих при 800 °C β-$GdSi_{1.5}$ і β-$GdSi_{2-x}$ приведена нами на основі отриманих даних про розчинність галію в низькотемпературних α-$GdSi_{1.5}$ і α-$GdSi_{2-x}$ (5 й 15 % ат. Ga відповідно).

Розчинність кремнію в галідах гадолінію значна і складає (% ат.): ~19 ($GdGa_2$, граничні значення періодів граток a = 0.4154, c = 0.4118 нм), ~15 (GdGa, a = 0.4329, b = 1.0913, c = 0.4033 нм), ~16 (Gd_3Ga_2, a = 1.1597, c = 1.4935 нм) та ~12 (Gd_5Ga_3, a = 0.7675, c = 1.4030 нм). Залежності періодів граток твердих розчинів $Gd(Ga,Si)_2$ і $Gd_5(Si,Ga)_3$ від концентрацій Si та Ga представлені на рис. 2.

Окрім зазначених вище твердих розчинів на основі подвійних інтерметалідів гадолінію, в системі Gd—Si—Ga ідентифіковано дві потрійні сполуки, які мають протяжні області гомогенності, витягнені вздовж ізоконцентрат 33.3 та 50 % ат. Gd. Дифрактограма сплаву складу $GdSi_{0.9}Ga_{1.1}$, який належить області гомогенності першої сполуки (33.3 % ат. Gd, 37–47 % ат. Ga), добре індексується в тетрагональній сингонії з періодами гратки a = 0.41269(4) нм, c = 1.4295(1) нм. Характерне розташування дифракційних піків та співвідношення їх інтенсивностей дають можливість допустити належність кристалічної структури сполуки 1-$GdSi_{0.9}$-$Ga_{1.1}$ до структурного типу α-$ThSi_2$. Відповідні структурні розрахунки підтвердили це припущення. Уточнені значення параметрів кристалічної структури сполуки 1-$GdSi_{0.9}$- $Ga_{1.1}$ наведені в табл. 3.

Область існування другої потрійної сполуки $2GdSi_{0.9-0.5}Ga_{0.1-0.5}$ (50 % ат. Gd,

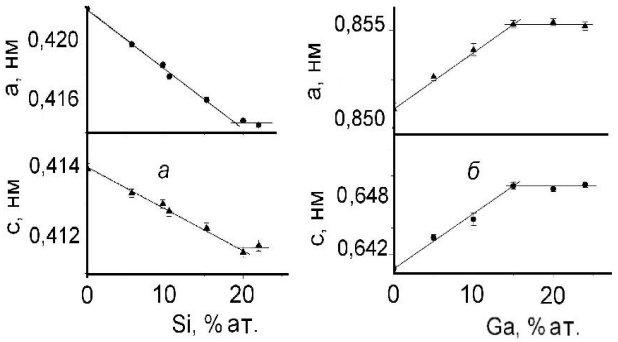


Рис. 2. Концентраційні залежності періодів граток твердих розчинів $Gd(Ga,Si)_2$ (*а*) та $Gd_5(Si,Ga)_3$ (*б*).

від ~3 до ~25 % ат. Ga) безпосередньо прилягає до подвійного силіциду GdSi (структура типу FeB). Дифрактограма сплава складу ~$GdSi_{0.8}$-$Ga_{0.2}$ добре індексується в ромбічній сингонії з періодами гратки a = 0.4313(1), b = 1.0679(4), c = = 0.3883(1) нм. Виходячи з отриманих даних про метрику та симетрію цієї фази, а також з подібності її дифактограми до дифрактограми подвійного галіду GdGa (табл. 2), розрахунок кристалічної структури сполуки $GdSi_{0.8}Ga_{0.2}$ було проведено в моделі структурного типу CrB. Результати, отримані після уточнення параметрів цієї

Т а б л и ц я 3

Кристалографічні дані потрійних фаз системи Gd—Si—Ga

Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z
		1-$GdSi_{0.9}Ga_{1.1}$			
Gd	4*a*	1.00(1)	0	0.75	0.125
0.45Si + 0.55 Ga	8*e*	1.00(1)	0	0.75	0.5433(4)
Просторова група		$I4_1/amd$ (№ 141)			
Періоди кристалічної гратки, нм		a = 0.41269(4), c = 1.4295(1)			
Температурна поправка, нм^2		$B = 3.62(3)\cdot10^{-2}$			
Незалежні відбиття		75			
Фактор недостовірності		R_I = 0.075			
		2$GdSi_{0.8}Ga_{0.2}$			
Gd	4*c*	1.00(1)	0	0.1388(8)	0.25
0.8Si + 0.2Ga	4*c*	1.00(1)	0	0.436(2)	0.25
Просторова група		*Cmcm* (№ 63)			
Періоди кристалічної гратки, нм		a = 0.4313(1), b = 1.0679(4), c = 0.3883(1)			
Температурна поправка, нм^2		$B = 0.91(1)\cdot10^{-2}$			
Незалежні відбиття		44			
Фактор недостовірності		R_I = 0.045			

структури даної сполуки (табл. 3), підтвердили правильність зробленого припущення.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd—Si—Ga при 800 °C, побудований за участю двох, синтезованих вперше, потрійних сполук та твердих розчинів на основі подвійних інтерметалідів гадолінію, наведено на рис. 1,*б*.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Таким чином, вперше в повному концентраційному інтервалі побудовано ізотермічний переріз (800 °C) діаграми стану системи Gd—Si—Ga та досліджено кристалічну структуру сполук, які в ній утворюються. Отримані дані доповнюють наявні в літературі відомості про характер взаємодії Ga та Si з РЗМ. Досліджені на даний час системи {Ce, Pr, Nd, Sm, Y, Gd}—Si—Ga за характером фазових рівноваг та за кристалічними структурами потрійних сполук подібні і характеризуються перш за все утворенням протяжних твердих розчинів на основі бінарних інтерметалідів, області гомогенності яких витягнені вздовж відповідних ізоконцентрат РЗМ. Існування протяжних твердих розчинів перешкоджає утворенню потрійних фаз. Тому в системах РЗМ—Si—Ga зафіксовано лише незначну кількість сполук, що, як правило, містять 33.3 та 50.0 % ат. РЗМ і мають кристалічні структури, ізоструктурні подвійним галідам та силіцидам РЗМ (табл. 1).

Встановлений характер фазових рівноваг у системі Gd—Si—Ga добре корелює з вивченими раніше концентраційними залежностями ентальпій змішування сплавів цієї системи, які було досліджено методом високотемпературної ізопериболічної калориметрії в роботі [12]. Показано, що інтегральні ентальпії змішування компонентів як у системі Gd—Si—Ga [12], так і в системі Y—Si—Ga [13] (до 40 % ат. Gd або Y) при заміні галію на кремній практично не змінюються, проте суттєво зростають при збільшенні у сплаві вмісту гадолінію (ітрію). Саме цей факт вказує, що характер взаємодії компонентів у потрійних системах {Gd, Y}—Si—Ga (а також вочевидь і в інших системах РЗМ—Si—Ga) значною мірою визначається взаємодією компонентів у подвійних базисних системах РЗМ—Si та РЗМ—Ga, при цьому вплив взаємодії компонентів у системі з силіцієм переважає.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 26.02.2013

РЕЗЮМЕ. Методом рентгеновского фазового и рентгеноструктурного анализов исследованы отожженные при 800 °C сплавы системы Gd—Si—Ga. Установлено существование двух тройных соединений $GdSi_{0.94–0.6}Ga_{1.06–1.4}$ (структура типа α-$ThSi_2$) и $GdSi_{0.9–0.6}Ga_{0.1–0.4}$ (тип CrB), а также протяженных твердых растворов на основе большинства двойных галлидов и силицидов гадолиния. В полном концентрационном интервале построено изотермическое сечение диаграммы состояния системы Gd—Si—Ga при 800 °C.

SUMMARY. The annealed at 800 °C alloys of the Gd—Si—Ga system have been studied by means of X-Ray powder diffraction. Two $GdSi_{0.94–0.6}Ga_{1.06–1.4}$ (α-$ThSi_2$-type structure) and $GdSi_{0.9—0.6}Ga_{0.1–0.4}$ (CrB-type structure) ternary compounds as well as extended solid solutions on the base of binary compounds was shown to exist. The plot of the isothermal section (800 °C) of the Gd—Si—Ga system was build.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Tokajchuk Ya.O., Fedorchuk A.A., Mokra I.R.* // Polish J. Chem. -2000. -**74**. -P. 745—748.
2. *Токайчук Я.О., Федорчук А.О., Мокра І.Р., Бодак О.І.* // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. -2002. -**41**. -С. 40—45.
3. *Токайчук Я.О., Федорчук А.О., Мокра І.Р.* // Там само. -2000. -**39**. -С. 25—29.
4. *Tokaychuk Ya.O., Fedorchuk A.O., Bodak O.I., Mokra I.R.* // J. All. Comp. -2004. -**367**. -P. 64—69.
5. *Токайчук Я.О., Федорчук А.О, Мокра І.Р* . // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. -1999. -**38**. -С. 31—33.
6. *Спека М.В., Бєлявіна Н.М., Марків В.Я.* // Вісн. КДУ. Сер. Фіз.-мат. науки. -1998. -**2**. -С. 455—463.
7. *Марків В.Я., Бєлявіна Н.М.* Тез. доп. ІІ міжнар. конф. “КФМ 97”. -Львів: Вид-во наук. тов. Шевченка, 1997. -С. 260—261
8. *Диаграммы* состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П.Лякишева. -М.: Машиностроение, 2001. -Т. 2.
9. *Еременко В.Н., Мелешевич К.А., Буянов Ю.И., Марценюк П.С.* // Укр. хим. журн. -1991. -**57**, № 10. -С. 1047—1054.
10. *Okamoto H.* // J. Phase Eq. and Diff. -2009. -**30**, № 2. -P. 213—214.
11. *Palenzona A., Cirafici S.* // Bull. Alloy Phase Diagr. -1990. -**11**, № 1. -P. 57—72.
12. *Kanibolotsky D.S., Golovataya N.V., Bieloborodova O.A., Lisnyak V.V.* // J. Chem. Therm. -2005. -**37**, № 5. -P. 449—457.
13. *Dubyna V.M., Bieloborodova O.A., Zinevich T.M., Kotova N.V.* // J. All. Comp. -2004. -**367.** -P. 36—40.

УДК 543.62:543.618:564.650:546.46

Н.А.Чивирева, И.В.Стоянова, В.Ф.Зинченко, И.Р.Магунов, В.П.Антонович, А.О.Стоянов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ КОМПОНЕНТОВ В ПРОДУКТАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУЛЬФОФТОРИДОВ ЛАНТАНИДОВ С ОКСИДОМ МАГНИЯ

Предложена схема вещественного анализа продуктов взаимодействия оксида магния с сульфофторидами лантана, самария и тулия, которая позволяет устанавливать наличие и оценивать содержания различных химических форм серы, рассчитывать массовые доли лантанид- и магнийсодержащих оксосоединений. Полученные данные химического анализа подтверждают эффективность использования сульфофторида тулия в качестве легирующей добавки к материалу на основе фторида магния для устранения в нем кислородсодержащих примесей.

ВВЕДЕНИЕ. Оксид магния считается основной кислородсодержащей примесью в оптических материалах на основе MgF_2, ухудшающей функциональные свойства последнего, особенно механическую прочность. Для устранения мешающего влияния MgO предложено использовать в качестве кислородотнимающих (и одновременно дофторирующих) реагентов сульфофториды лантанидов (LnSF) [1], которые являются бифункциональными соединениями, способными также досульфидировать материалы на основе сульфидов металлов (в частности ZnS) [2]. При взаимодействии MgO с LnSF термодинамически возможно протекание нескольких реакций:

$$3MgO + 6LnSF \rightarrow 3MgF_2 + Ln_2O_3 + 2Ln_2S_3; \quad (1)$$

$$3MgO + 3LnSF \rightarrow 3MgS + Ln_2O_3 + LnF_3; \quad (2)$$

$$2MgO + 2LnSF \rightarrow MgF_2 + Ln_2O_2S + MgS; \quad (3)$$

$$MgO + 2LnSF \rightarrow MgF_2 + Ln_2OS_2. \quad (4)$$

С помощью рентгенофазового анализа (РФА) было установлено, что в продуктах взаимодействия MgO с сульфофторидами самария и тулия (SmSF, TmSF) преобладают фазы Ln_2O_2S и MgF_2 с деформированной кристаллической решеткой, а в продукте взаимодействия MgO с сульфофторидом лантана (LaSF) присутствуют фазы LaSF, MgO и MgF_2 (деформированный). Во всех образцах методом РФА фиксировалось небольшое количество неизвестных X-фаз, но не MgS [1]. Таким образом, можно было предположить, что устранение кислородсодержащей примеси MgO в материале на основе MgF_2 протекает преимущественно по схеме (3) в случае использования сульфофторидов самария и тулия.

Направление протекания реакций и полноту взаимодействия между оксидом магния и сульфофторидами лантанидов необходимо проверять химическими методами.

Цель настоящей работы — установление безэталонными химическими методами и расчет содержаний форм компонентов в системах MgO—TmSF, MgO—SmSF и MgO—LaSF, подтверждение влияния природы сульфофторида лантанида на полноту протекания целевой реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Сульфофториды лантанидов и продукты взаимодействия MgO—LnSF получали в отделе химии функциональных неорганических материалов ФХИ НАН Украины. Использовали оксид магния квалификации ос.ч. (ТУ 6-09-1546-64), предварительно высушенный при 180 °С в вакууме.

Для анализа применяли реактивы квалификации не ниже ч.д.а. Растворы титрантов готовили и стандартизировали по известным прописям [3]. Определение содержаний металлов проводили последовательным комплексонометрическим титрованием после жесткого вскрытия азотной кислотой по методике [4]. Концентрацию фторид-ионов устанавливали прямой потенциометрией с ионселективным электродом ИСЭ-F-01 в присутствии буферного раствора

© Н.А.Чивирева, И.В.Стоянова, В.Ф.Зинченко, И.Р.Магунов, В.П.Антонович, А.О.Стоянов , 2013

(БРУИС) с высокими содержаниями ЭДТА, хлорид- и ацетат-ионов. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод ЭДЛ-1М3. Потенциалы измеряли на промышленном pH-метре-милливольтметре pH-121.

Для определения серусодержащих компонентов использовали разработанный ранее подход (так называемое "сульфидное тестирование"), основанный на различном взаимодействии с раствором иода сульфидсодержащих соединений различной растворимости [5, 6]. Для предварительного заключения о возможности применения этого подхода в вещественном анализе продуктов взаимодействия MgO с LnSF использовали полученные нами ранее [5–7] и литературные [8, 9] данные о растворимости Ln_2O_2S, Ln_2S_3, LnSF, MgF_2 и MgS. Так, в частности, установлено [5–7], что при комнатной температуре с раствором иода взаимодействуют Ln_2S_3 и LnSF, но не прошедший высокотемпературную обработку Ln_2O_2S, а последний вскрывается концентрированными растворами азотной кислоты при нагревании. По данным работ [8, 9] pПР для MgS и MgF_2 составляют –2.4(–5.06) и 7.04 (8.26) соответственно. Очевидно, что сульфид-ионы, входящие в MgS, должны взаимодействовать с иодом в мягких условиях, так как $pПР_{MgS} << pПР_{Ln_2S_3}$. $pПР_{MgF_2}$ меньше, чем соответствующие величины для LnF_3 ($pПР_{LnF_3}$ –17.6(–20.5)) [10], что позволило предположить возможность ионометрического определения F^--ионов в MgF_2 после его вскрытия солями железа (III) в кислой среде. Данный подход ранее был успешно использован для анализа образцов LnF_3 [11]. Это предположение проверено экспериментально на образце фторида магния, прошедшего высокотемпературную обработку. Установлено, что навеска 0.025 г MgF_2 при вскрытии смесью 0.1 M $FeCl_3$ и HNO_3 (1:3) в течение 4.5 ч. полностью не растворяется. В раствор переходит лишь ~15 % MgF_2, но продукты взаимодействия MgO с LnSF в такой смеси (навески 0.025—0.050 г) практически полностью растворяются в выбранных условиях. Следовательно, данный подход может быть использован для определения фторид-ионов в исследуемых объектах.

На основании полученных данных предложены схемы определения форм компонентов в продуктах взаимодействия MgO с сульфофторидами лантанидов:

1. "Сульфидный тест" в "мягких" условиях — иодометрическое определение S^{2-}, входящих в LnSF (Ln_2S_3) и MgS, при комнатной температуре в среде разбавленной H_2SO_4. Позволяет судить о полноте взаимодействия легирующих (LnSF) и примесных (MgO) компонентов.

2. "Сульфидный (полисульфидный) тест" в "жестких" условиях — иодометрическое определение суммы S^{2-} в LnSF (Ln_2S_3), MgS и S_n^{2-} (могут присутствовать в непрореагировавших LnSF [5]) в среде 6 M HCl при нагревании. Позволяет судить о наличии в исследуемых материалах полисульфидов лантанидов.

3. "Оксосульфидный тест" — гравиметрическое определение всех форм серы, включая $Ln_xO_yS_z$ (после их переведения в сульфаты смесью Br_2 и HNO_3), в виде $BaSO_4$. Позволяет рассчитывать содержание оксосульфидной серы в образцах.

4. Комплексонометрическое определение общих содержаний магния и лантанидов.

5. Ионометрическое определение фторид-ионов.

Расчетные содержания компонентов в возможных продуктах взаимодействия LnSF и MgO по схемам 1–4 представлены в табл. 1.

Результаты химического анализа образцов приведены в табл. 2. Правильность определения компонентов контролировали методом варьирования навесок и методом добавок (в случае определения F^--ионов). Для системы MgO—LaSF сульфидный тест в "жестких" условиях не проводили, так как известно, что для сульфофторидов РЗЭ, не склонных к изменению степени окисления, образование полисульфидов не характерно [12].

Полученные данные указывают на отклонение найденных содержаний компонентов от расчетных. Содержания металлов, установленные экспериментально, как и следовало ожидать, близки к расчетным для реакции (3), однако для магния во всех образцах они занижены, а для лантанидов (Sm,Tm) завышены. Мы предположили, что содержание магния в исходном MgO может быть ниже стехиометрического из-за наличия влаги и карбонатов. В образце оксида магния ч.д.а. нами комплексонометрически установлено содержание магния, равное 48.67 % (80.70 % от теоретического), а в образце, прокаленном 5 ч при 800 °C, — 56.17 % (93.14 % от

Таблица 1

Расчетные содержания компонентов в возможных продуктах взаимодействия LnSF и MgO по схемам 1–4

Система	Схема	Содержание компонентов, % мас.											
		MgF_2	Ln_2O_3	Ln_2O_2S	Ln_2OS_2	Ln_2S_3	LnF_3	MgS	Mg	Ln	S	O	F
MgO+LaSF	1	14.83	25.84	—	—	59.33	—	—	5.78	66.11	15.26	3.81	9.04
	2	—	47.16	—	—	—	28.36	24.48	10.56	60.32	13.93	6.95	8.25
	3	13.53	—	74.23	—	—	—	12.24	10.56	60.32	13.93	6.95	8.25
	4	14.83	—	—	85.17	—	—	—	5.87	66.11	15.26	3.81	9.04
MgO+SmSF	1	14.06	26.23	—	—	59.71	—	—	5.49	67.86	14.47	3.61	8.57
	2	—	48.08	—	—	—	28.59	23.32	10.06	62.20	13.27	6.62	7.86
	3	12.89	—	75.45	—	—	—	11.66	10.06	62.20	13.27	6.62	7.86
	4	14.06	—	—	85.96	—	—	—	5.49	67.86	14.47	3.61	8.57
MgO+TmSF	1	12.97	26.78	—	—	60.25	—	—	5.06	70.34	13.35	3.33	7.91
	2	—	49.41	—	—	—	28.93	21.66	9.34	64.90	12.32	6.15	7.30
	3	11.97	—	77.20	—	—	—	10.83	9.34	64.90	12.32	6.15	7.30
	4	12.97	—	—	87.03	—	—	—	5.06	70.34	13.35	3.33	7.91

Таблица 2

Результаты химического анализа продуктов взаимодействия MgO с LnSF (m = 0.025–0.050 г, n = 3–5, P = 0.95)

Образец	Найденное содержание компонентов, % (S_r)					
	$S^{2-}_{мягк}$	$S^{2-}_{жест}$	$S_{общ}$	Mg^{2+}	$Ln_{общ}$	F^-
MgO+LaSF	9.76 ± 0.59 (0.04)	—	13.20 ± 0.24 (0.01)	9.11 ± 0.08 (0.01)	59.52 ± 0.56 (0.01)	7.81 ± 0.20 (0.02)
MgO+SmSF	3.26 ± 0.09 (0.02)	Следы	9.24 ± 0.19 (0.01)	9.32 ± 0.24 (0.02)	62.51 ± 0.29 (0.01)	7.26 ± 0.27 (0.02)
MgO+TmSF	Практически нет	Следы	7.48 ± 0.29 (0.02)	8.20 ± 0.10 (0.01)	65.39 ± 0.59 (0.01)	6.42 ± 0.28 (0.03)

теоретического). В MgO, использованном для синтеза изучаемых систем, ранее методом ИК-спектроскопии зафиксировано наличие примесей гидроксо- и карбонатных групп. "Недостаток" магния в изучаемых системах приводит к увеличению относительного содержания в них лантанидов.

Существенно расхождение "сульфидного теста" в "мягких" условиях для продуктов взаимодействия MgO с сульфофторидами разных лантанидов.

Отрицательный тест для системы MgO—TmSF свидетельствует о том, что весь сульфофторид тулия вступил в реакцию, а также подтверждает отсутствие MgS в образце. Относительно невысокое содержание $S^{2-}_{мягк}$ для системы MgO—SmSF указывает на то, что большая часть сульфофторида самария прореагировала с оксидом магния. Для системы MgO—LaSF найдено высокое содержание $S^{2-}_{мягк}$, что подтверждает данные РФА о неполном протекании целевой реакции.

Отрицательный "сульфидный тест" в "жестких" условиях для изученных систем свидетельствует об отсутствии в них полисульфидов.

Найденные содержания общей серы занижены по сравнению с расчетными значениями. Это можно объяснить наличием в исходных сульфофторидах оксосульфидных фаз (содержащих S^{2-} меньше, чем LnSF) или/и образованием в ходе взаимодействия MgO с LnSF летучих серусодержащих продуктов. В пользу такого предположения свидетельствует тот факт, что разница между расчетными и найденными содержания-

ми серы возрастает по мере увеличения полноты протекания целевой реакции в ряду дофторирующих реагентов LaSF(Δ = 0.73 %) → SmSF (Δ = 4.03 %) → TmSF(Δ = 4.84 %).

Аналогичная картина наблюдается и для фторид-ионов: их содержания меньше расчетных, причем разница между теоретическими и экспериментально найденными значениями концентраций фторид-ионов возрастает по мере увеличения полноты протекания целевой реакции MgO с LnSF в ряду LaSF(Δ = 0.44 %) → SmSF (Δ = 0.60 %) → TmSF(Δ = 0.88 %).

Исходя из данных химического анализа, рассчитывали содержания основных компонентов в продуктах взаимодействия оксида магния с сульфофторидами лантанидов.

Система MgO—TmSF. Содержания магния и фтора, найденные в продукте взаимодействия оксида магния и сульфофторида тулия, соответствуют не формуле MgF_2, а MgF. С химической точки зрения существование такого соединения в конденсированном состоянии невозможно. Однако известна способность магния образовывать галогениды, в состав которых входит катион $(–Mg–O–Mg)^{2+}$ [13]. Поэтому высказано предположение, что в анализируемом объекте в значительном количестве присутствует оксофторид магния Mg_2OF_2, который идентифицируется РФА как MgF_2 с деформированной кристаллической решеткой.

Поскольку в системе отсутствуют TmSF и MgS, можно считать, что весь тулий и вся сера входят в состав оксосульфида, однако расчет $C_{Tm_2O_2S}$ по сере дает существенно завышенное значение (93.73 %). Очевидно, что в анализируемом образце присутствует смесь оксосульфидов, где, кроме Tm_2O_2S, наиболее вероятно наличие оксосульфида Tm_2OS_2, который может образоваться в результате реакции:

$$2MgO + 2TmSF \longrightarrow Mg_2OF_2 + Tm_2OS_2 .$$

Поэтому рассчитывали содержания основных компонентов — Mg_2OF_2, Tm_2O_2S, Tm_2OS_2. По $C_{F_{общ}}$ находили содержание оксофторида ($C_{Mg_2OF_2}$). Результат расчета $C_{Mg_2OF_2}$ по $C_{Mg_{общ}}$ совпадает с расчетом по фтору. Расчетным путем установлено, что из всех параметров для смесей Tm_2O_2S и Tm_2OS_2 с различным соотношением оксосульфидов линейно коррелируют $C_{Tm_2O_2S}(x)$ и $\lg C_{Tm}/C_S(y)$. Соответствующее уравнение имеет вид: $y = 0.003x + 0.7137$ ($R^2 = 0.9946$). По $C_{Tm\ общ}$ и $C_{S\ общ}$ рассчитывали $y = 0.9415$ и по уравнению находили $C_{Tm_2O_2S}$ — относительное содержание данного оксосульфида в оксосульфидной смеси (%). По $C_{Tm_2O_2S}$ рассчитывали относительное содержание тулия (%) и по данной величине и общему содержанию тулия находили C_{Tm/Tm_2O_2S} абсолютное. Из C_{Tm/T_2O_2S} рассчитывали $C_{Tm_2O_2S}$. По разности $C_{Tm\ общ}$ и C_{Tm/Tm_2O_2S} находили C_{Tm/Tm_2OS_2}, а из последнего рассчитывали $C_{Tm_2OS_2}$.

Системы MgO—SmSF и MgO—LaSF. Положительный "сульфидный тест" в "мягких" условиях для продуктов взаимодействия MgO с сульфофторидами самария и лантана указывает на наличие в данных системах непрореагировавших LnSF и MgO.

Поскольку во всех изученных системах РФА не обнаруживает фазу MgS и фиксирует искажение параметров кристаллической решетки MgF_2, для данных объектов рассчитывали содержания основных компонентов: Mg_2OF_2, MgO, LnSF, Ln_2O_2S, Ln_2OS_2, где Ln = Sm, La. По содержанию $S^{2-}_{мягк}$ рассчитывали C_{LnSF}, а из этой величины находили $C_{Ln/LnSF}$ и $C_{F/LnSF}$. По разности между общими содержаниями компонентов и их содержаниями в сульфофторидах самария и лантана рассчитывали C_{Ln} и C_S в сумме оксосульфидов, а также C_{F/Mg_2OF_2}. Из C_{F/Mg_2OF_2} находили $C_{Mg_2OF_2}$. Из $C_{Mg_2OF_2}$ рассчитывали C_{Mg/Mg_2OF_2}. По разности $C_{Mg_{общ}} - C_{Mg/Mg_2OF_2}$ находили $C_{Mg/MgO}$ и по данной величине рассчитывали C_{MgO}.

Было установлено, что из параметров смеси оксосульфидов Ln_2O_2S и Ln_2OS_2 (как и в случае оксосульфидов тулия) линейно коррелируют $C_{Ln_2O_2S}(x)$ и $\lg C_{Ln_{общ}}/C_{S_{общ}}(y)$. Соответствующие уравнения имеют вид:

для MgO—SmSF

$y = 0.003x + 0.6606$ ($R^2 = 09949$); $y = 0.7843$;

для MgO—LaSF

$y = 0.003x + 0.6262$ ($R^2 = 0.9947$); $y = 0.7000$.

Относительные содержания Ln_2O_2S в смеси оксосульфидов, рассчитанные по соответствующим уравнениям, составляют 34.07 и 24.60 % для систем с Sm и La соответственно. Относительные содержания лантанидов (от их общего содержания в сумме оксосульфидов) равны 12.40 (Sm) и 19.98 % (La). Зная общие содержания лантанидов в сумме оксосульфидов, находили C_{Ln/Ln_2O_2S},

Таблица 3

Расчетные содержания основных компонентов (%) в продуктах взаимодействия MgO с LnSF

Образец	Mg_2OF_2	MgO	LnSF	Ln_2O_2S	Ln_2OS_2	Σ
MgO+TmSF	17.34	—	—	49.66	29.26	96.26
MgO+SmSF	10.88	6.91	34.57	15.04	27.04	94.44
MgO+LaSF	5.64	10.68	57.89	4.06	17.90	96.17

а из данных величин рассчитывали $C_{Ln_2O_2S}$. По разности $C_{Ln/LnxOySz} - C_{Ln/Ln_2O_2S}$ находили C_{Ln/Ln_2OS_2}, а из последнего рассчитывали $C_{Ln_2OS_2}$.

Расчетные содержания основных компонентов в изученных системах приведены в табл. 3.

Полученные данные показывают, что по мере увеличения полноты протекания целевой реакции (в ряду LaSF $\rightarrow$ SmSF $\rightarrow$ TmSF) в продуктах взаимдействия MgO с LnSF уменьшаются содержания MgO и сульфофторида лантанида (в системе MgO—TmSF оксид магния и сульфофторид тулия не фиксируются); возрастает содержание суммы оксосульфидов (26.02; 42.08 и 78.92 % соответственно) и соотношение содержаний $Ln_2O_2S : Ln_2OS_2$ (0.18 $\rightarrow$ 0.56 $\rightarrow$ 1.7 соответственно).

ВЫВОДЫ. Таким образом, предложенная схема вещественного анализа продуктов взаимодействия MgO с различными сульфофторидами лантанидов, основанная на "сульфидном тестировании" в сочетании с определением катионов и F^--ионов, позволяет устанавливать наличие и оценивать содержания различных форм серы, рассчитывать массовые доли различных лантанид- и магнийсодержащих оксофаз. Данные химического анализа подтверждают лучшую (в ряду LaSF $\rightarrow$ SmSF $\rightarrow$ TmSF) кислородотнимающую способность сульфофторида тулия, который может быть рекомендован в качестве легирующей добавки к материалам на основе MgF_2.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано схему речовинного аналізу продуктів взаємодії оксиду магнію із сульфофторидами лантану, самарію, тулію, яка дозволяє встановлювати наявність та оцінювати вміст хімічних форм сульфуру, розраховувати масові частки різних лантанід- і магнійвмісних оксосполук. Дані хімічного аналізу підтверджують ефективність використання сульфофториду тулію в якості легуючої добавки до матеріалу на основі фториду магнію для усунення з нього оксигенвмісних домішок.

SUMMARY. It was proposed the scheme of speciation analysis of the products of interaction of magnesium oxide with lanthanum, samarium, and thulium sulfofluorides, which makes possible to fix and to assess the content of sulfur forms, and to calculate mass parts of various lanthanide- and magnesium-containing oxo-compounds. The chemical analysis data confirm the effectiveness of thulium sulfofluoride as an alloying additive to material based on magnesium fluoride for elimination of oxygen-containing admixtures.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Тімухін Є.В., Кривда М.Ю.* // Фізика і хімія тв. тіла.-2011. -**12**, № 4.-С. 974—979.
2. *Зінченко В.Ф., Магунов І.Р, Стоянова І.В. та ін.* // Там же. -2011. -**12**, № 3. -С. 676—683.
3. *Сусленникова В.М., Киселева Е.К.* Руководство по приготовлению титрованных растворов. -Л.: Химия, 1968.
4. *Юрист И.М., Талмуд М.М.* Селективное комплексонометрическое титрование. -М.: Наука, 1993.
5. *Антонович В.П., Стоянова И.В., Чивирева Н.А. и др.* // Річна сесія наук. ради НАН України з проблеми “Аналітична хімія”, 25–30 травня 2009 р., -Київ. -2009. -С. 6.
6. *Чивирева Н.А., Стоянова И.В., Магунов И.Р. и др.* // Укр. хим. журн. -2012. -**78**, № 4. -С. 120—124.
7. *Антонович В.П., Чивирева Н.А., Стоянова И.В. и др.* // Журн. аналит. химии. -2003. -**58**, № 11. -С. 1165—1171.
8. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1989.
9. *Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А.* Произведения растворимости. -Новосибирск: Наука, 1983.
10. *Itoh H., Hachiya H., Tsuchiya M. et al.* // Bull. Chem. Soc. Japan. -1984. -**57**. -P. 1689—1690.
11. *Чивирева Н.А., Сахарова О.А., Антонович В.П. и др.* // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 7. -С. 59—64.
12. *Чивирева Н.А., Голик Н.Н., Антонович В.П. и др.* // Там же. -2005. -**71**, № 1. -С. 67—70.
13. *Краткая* химическая энциклопедия в 5-ти томах. -М.: Изд-во Советская энциклопедия, 1990. -Т. 2.

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

Поступила 10.04.2013

УДК 543.2+543.054+611.185.1

О.И.Федорчук, С.А.Куличенко

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФАЗЫ TRITON X-100 ДЛЯ МИЦЕЛЛЯРНО-ЭКСТРАКЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ АНАЛЬГЕТИКОВ

Изучено влияние добавок лекарственных веществ на параметры фазового расслоения системы Triton X-100—салициловая кислота. Исследовано влияние pH растворов и гидрофобности анальгетиков на параметры их извлечения мицеллярно-экстракционной системой. Показана специфика концентрирования субстратов кислотной и основной природы.

ВВЕДЕНИЕ. На сегодняшний день мицеллярно-экстракционное концентрирование фазами неионных поверхностно-активных веществ (НПАВ) представляется одним из эффективных методов выделения, разделения и концентрирования органических и неорганических соединений различной природы [1—3]. Важными параметрами мицеллярной экстракции выступают температура помутнения ($T_п$) в системе и лиофильные свойства принимающей фазы [4]. Оба этих взаимосвязанных параметра определяют рациональный ассортимент извлекаемых субстратов и природу анализируемых проб.

Помутнение растворов неионных ПАВ достигается нагреванием и/или введением индуцирующих добавок, которые понижают температуру помутнения и изменяют лиофильные свойства формирующейся мицеллярной фазы [4—7]. Такое снижение $T_п$ растворов неионных ПАВ создает условия для эффективного концентрирования субстратов из биологических проб (кровь, моча, слюна). Рациональным подбором модификаторов можно достичь заданной $T_п$ и гидрофобности фаз-коллекторов. Целенаправленное применение таких систем в методах анализа предполагает изучение влияния добавок разной природы на параметры фазообразования в растворах НПАВ и показатели мицеллярно-экстракционного извлечения субстратов индуцированными фазами.

Сочетание особенностей и потенциальных возможностей индуцированной мицеллярной экстракции предопределяет выбор лекарственных веществ (ЛВ) как наиболее интересных и важных объектов анализа. Их низкое содержание в биожидкостях обусловливает необходимость предварительного концентрирования. При этом невысокая термоустойчивость значительной группы фармакологических средств делает актуальным применение низкотемпературных индуцированных систем. Однако данные литературы по влиянию модификаторов на параметры мицеллярно-экстракционного извлечения лекарственных веществ немногочисленны; закономерности межфазового распределения таких субстратов не изучены, а рекомендации по созданию и рациональному использованию мицеллярно-экстракционных систем отсутствуют.

В работе проведена оценка влияния добавок салициловой и бензойной кислот и фармацевтических средств ряда ненаркотических анальгетиков на температуру помутнения и эффективность извлечения субстратов индуцированными фазами НПАВ.

В качестве модельных субстратов применяли субстанции группы ненаркотических анальгетиков. Их выбор был обусловлен распространенностью соответствующих лекарственных средств в медицинской практике, сложностью определения малых концентраций (10^{-4}—10^{-5} моль/л) в биожидкостях. Использовали фармацевтические субстанции ненаркотических анальгетиков (ЗАО Борщаговский фармацевтический завод), с содержанием основного вещества ≥ 99.5 %. Выбор представителей группы обусловливался их различной гидрофобностью (коэффициент распределения в системе вода—*н*-октанол, lg$P$), величиной индекса молекулярного связывания первого порядка (строение субстратов, χ^1), а также с учетом их кислотно-основных свойств (pK_a). Изучены закономерности межфазового распределения парацетамола (lg$P$ = 0.46, pK_a = 9.38, χ^1 = 5.37), ацетилсалициловой кислоты (АСК; lg$P$ = 1.19, pK_a = 3.48, χ^1 = 5.63), ново-

© О.И.Федорчук, С.А.Куличенко , 2013

каина (lg$P$ =3.01, pK_a =7.18, χ^1 =8.19), лидокаина (lg$P$ =2.36, pK_a =8.01, χ^1 =8.1), индометацина (lg$P$ =4.27, pK_a =4.5, χ^1 =11.93) и ибупрофена (lg$P$ =3.72, pK_a =4.41, χ^1 =7,02).

В качестве НПАВ использовали полиоксиэтилированный алкилфенол Triton X-100 фирмы Merck с содержанием основного вещества >99.0 %. Выбор Triton X-100 обусловлен его широким применением в методе мицеллярной экстракции, хорошей растворимостью в воде, компактностью и высокой вязкостью образующихся мицеллярных фаз, что позволило отделять водную фазу декантацией. Салициловая и бензойная кислоты были квалификации х.ч. Исходные растворы субстанций готовили растворением их точного количества в 1 %-м растворе Triton X-100. Кислотность растворов измеряли с помощью pH-метра pH-340 со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07.

Растворы Triton X-100, содержащие все необходимые компоненты, помещали в калиброванные мерные цилиндры объемом 10 мл. Температуру растворов контролировали с помощью термометров, погруженных в цилиндры и непосредственно в баню. Температуру помутнения растворов регистрировали при появлении характерной опалесценции. После фазового расслоения оценивали объем образованной мицеллярной фазы. Контроль межфазового распределения препаратов осуществляли pH-метрическим титрованием водной и мицеллярной фазы раствором KOH.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Зависимость температуры помутнения растворов НПАВ в присутствии салициловой или бензойной кислоты от pH имеет восходящий характер с перегибом при pH ≈ pK_a кислоты. Причины такого хода зависимости обсуждены в работе [8]. При введении лекарственных веществ в систему НПАВ—кислота наблюдается повышение $T_п$ в кислых растворах и снижение параметра в щелочной области по сравнению с соответствующей зависимостью для двухкомпонентной системы НПАВ—кислота (рис. 1, 2). Полученные при этом зависимости $T_п$=f(pH) также имеют восходящий характер, однако увеличение $T_п$ происходит более плавно, что объясняется диссоциацией индуцирующей добавки и субстрата. При pH>pK_a субстрата температуры помутнения логично приближаются к показателям фазообразования в двухкомпонентной системе.

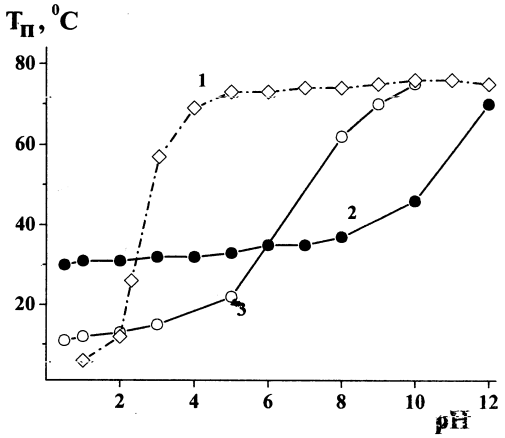


Рис. 1. Зависимость температуры помутнения растворов Triton X-100 в присутствии салициловой кислоты (*1–3*), парацетамола (*2*) и ибупрофена (*3*) от pH. $C_{НПАВ}$ =$C_{НА}$ =0.015 моль/л (*1–3*), $C_{СУБ}$ =0.02 (*2*), 0.005 моль/л (*3*).

Примечательно, что введение в систему салициловая кислота—НПАВ гидрофильного парацетамола приводит к существенному повышению $T_п$ растворов Triton X-100 (рис. 1). При этом во всем диапазоне pH величина $T_п$ в присутствии парацетамола почти не изменяется.

В присутствии индометацина в области pH 1–3 температура помутнения в системе Triton X-100—бензойная кислота минимальна и при увеличении pH растворов увеличивается. В таких системах $T_п$ обусловлена, в основном, наличием субстрата. При этом наблюдается нивелирование индуцирующего действия бензойной кислоты и значение $T_п$ возрастает (рис. 2). Однако при

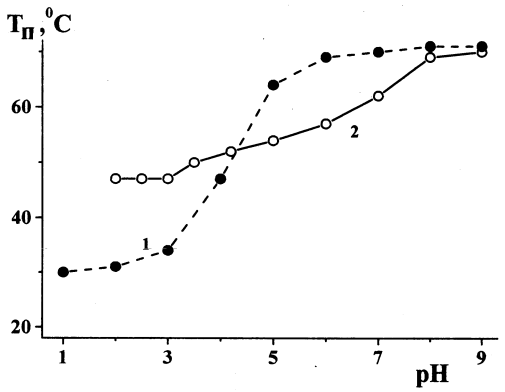


Рис. 2. Зависимость температуры помутнения растворов Triton X-100 от pH в присутствии бензойной кислоты (*1, 2*) и индометацина (*2*). $C_{НПАВ}$= $C_{НА}$ =0.03, $C_{СУБ}$ = 0.01 моль/л.

pH>pK_a температура помутнения растворов в присутствии субстрата ниже, чем для системы Triton X-100—бензойная кислота. Только при увеличении pH до ~9 значения $T_п$ приближаются к показателям двухкомпонентной системы, что связано с присутствием в растворе солевых форм субстрата и добавки.

Таким образом, для систем Triton X-100—субстрат—кислота характерно антагонистическое влияние модификатора и субстрата на $T_п$ в кислых растворах и аддитивное влияние при pH>pK_a кислот. При этом ход зависимости $T_п$= = f(pH) определяется диссоциацией как препарата, так и добавки.

Характер влияния модификаторов и субстратов кислотной природы на $T_п$ в кислых растворах НПАВ коррелирует со значениями lg$P$ и pK_a субстратов. Так, при уменьшении lg$P$ препарата температура помутнения трехкомпонентной системы в присутствии кислоты повышается и более гидрофильный субстрат нивелирует влияние добавки в большей мере. Возрастание pK_a препаратов приводит к повышению $T_п$ и индуцирующее действие кислот также ослабляется.

Извлечение субстратов индуцированными фазами. Зависимость степени извлечения парацетамола от pH мицеллярной фазой в присутствии салициловой кислоты имеет ниспадающий характер (рис. 3). Значение pK_a парацетамола выше, чем модификатора, а ход зависимостей R= =f(pH) обусловлен присутствием в системе разных форм кислоты. Наибольшее извлечение субстрата наблюдается в области pH существования молекулярной формы салициловой кислоты, однако значительно ниже показателей извлечения индивидуальными фазами НПАВ в аналогичных условиях. Это связано с гидрофобизацией принимающей фазы под действием модификатора [8].

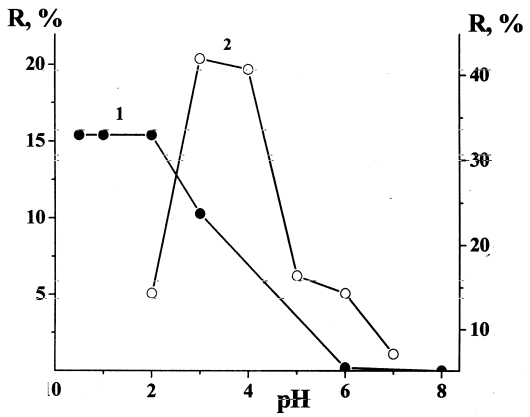


Рис. 3. Зависимость степени извлечения парацетамола индуцированными салициловой (*1*) и бензойной (*2*) кислотами мицеллярными фазами Triton X-100 от pH. $C_{НПАВ}$ =C_{HSal} = 0.015, C_{PhCOOH} = 0.03, $C_{СУБ}$ = = 0.01 моль/л.

Зависимость R=f(pH) для парацетамола в присутствии бензойной кислоты характеризуется наличием максимума при pH 3–4 (рис. 3). Однако максимальная степень извлечения в присутствии добавки существенно ниже, чем для индивидуальных фаз НПАВ, что связано с увеличением гидрофобности принимающей мицеллярной фазы. Дальнейшее снижение эффективности извлечения парацетамола с увеличением pH связано с образованием солевой формы ЛВ, не способной эффективно извлекаться индуцированными мицеллярными фазами. Снижение эффективности извлечения гидрофильного парацетамола при pH 2 обусловлено частичным протонированием субстрата и увеличением его гидрофильности.

Таким образом, на эффективность индуцированного мицеллярно-экстракционного концентрирования влияет как форма субстрата, так и форма добавки в растворе. При этом для субстратов кислотной природы максимальное извлечение наблюдается в кислых растворах, при pH< pK_a субстрата и добавки.

Зависимость степени извлечения ибупрофена и индометацина в присутствии салициловой и бензойной кислот от pH имеет ниспадающий характер (рис. 4). В области pH<4 при введении салициловой кислоты наблюдается верхнее плато и количественное извлечения препаратов (рис. 4, кривые *2, 3*). При увеличении pH степень извлечения ибупрофена и индометацина в такой системе уменьшается и при pH 10 приблизительно равна 10 % для обоих препаратов. Максимальная степень извлечения ибупрофена в присутствии бензойной кислоты наблюдается при pH 2 и составляет 95 % (рис. 4, кривая *1*). Уменьшение извлечения субстратов в нейтральных и слабощелочных растворах обусловлено образованием солевых форм ЛВ и добавки. Из-за близкого значения pK_a кислот и субстратов влияние их анионных форм на извлечение ЛВ проследить не удалось.

Следует отметить, что использование инди-

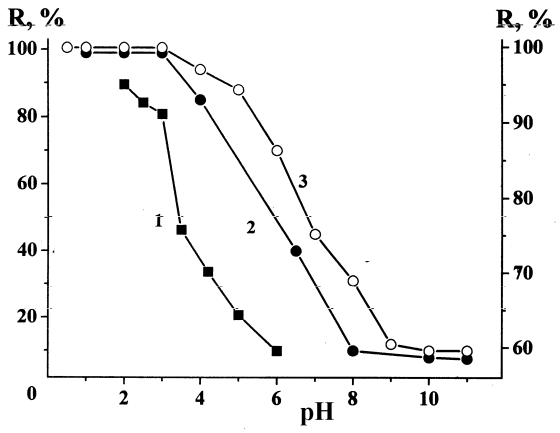


Рис. 4. Зависимость степени извлечения ибупрофена (*1*, *3*) и индометацина (*2*) индуцированными бензойной (*1*) и салициловой (*2*, *3*) кислотами мицеллярными фазами Triton X-100 от pH. *1* — $C_{НПАВ}$= C_{PhCOOH} =0.03; *2*,*3* — $C_{НПАВ}$ = C_{HSal}=0.015 моль/л; $C_{СУБ}$=0.01 (*1*), 0.0025 (*2*), 0.005 (*3*) моль/л.

видуальных фаз Triton X-100 обеспечивает аналогичную эффективность извлечения субстратов [9], а необходимость добавки кислот в систему заключается в обеспечении удобства процедуры концентрирования за счет снижения температуры фазообразования.

Зависимость $R=f$(pH) для новокаина и лидокаина в присутствии салициловой кислоты, в отличие от аналогичных зависимостей для субстратов кислотной природы, имеет восходящий характер и с возрастанием pH степень извлечения увеличивается (рис. 5). Перегиб зависимостей коррелирует с кислотно-основными свойст-

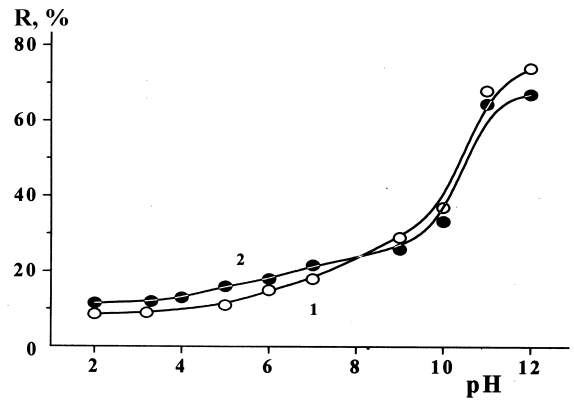


Рис. 5. Зависимость степени извлечения лидокаина (*1*) и новокаина (*2*) индуцированными салициловой кислотой мицеллярными фазами Triton X-100 от pH. $C_{НПАВ}$=0.015, $C_{СУБ}$=0.01, $C_{НА}$=0.015 моль/л

вами ЛВ и максимальное извлечение субстратов наблюдается при pH>pK_a, в условиях существования их молекулярной формы, что также обеспечивает снижение температуры помутнения в системе.

Примечательно, что в нейтральных растворах возможно образование электронейтральных ассоциатов аниона салициловой кислоты с протонированной формой субстрата. Однако молекулярные формы новокаина и лидокаина экстрагируются индуцированными мицеллярными фазами лучше, чем их соли. При этом высокое значение pK_a препаратов не позволяет достичь плато максимального извлечения молекулярной формы лидокаина и новокаина.

Для всех исследованных препаратов показано увеличение степени их извлечения при уменьшении концентрации субстратов в растворе и увеличении концентрации неионного ПАВ, что объясняется гидрофобным связыванием субстрата и фазы НПАВ. С другой стороны, увеличение количества Triton X-100 в исходном растворе приводит к возрастанию солюбилизационной емкости системы и объему принимающей мицеллярной фазы.

При разработке гибридных методик анализа важным параметром выступает коэффициент концентрирования субстрата (K) мицеллярными фазами НПАВ. Оценку коэффициентов концентрирования для изученных мицеллярно-экстракционных систем (МЭС) проводили с использованием бензойной кислоты в качестве добавки и ибупрофена как модельного субстрата. В эксперименте изменяли концентрацию НПАВ и препарата с учетом возможного влияния последнего на степень извлечения и объем мицеллярной фазы. Предполагалось также улучшение параметров концентрирования при увеличении объема пробы с использованием разбавленных растворов Triton X-100.

Коэффициент концентрирования в МЭС определяется эффективностью извлечения субстрата и соотношением объемов водной и мицеллярной фазы. Для ибупрофена степень извлечения составляет 99 %, а коэффициент концентрирования зависит только от соотношения объема фаз. В табл. 1 представлены значения K, полученные в оптимальных условиях концентрирования. Данные таблицы подтверждают увеличение коэффициента концентрирования субстрата при уме-

Таблица 1

Коэффициент концентрирования ибупрофена мицеллярными фазами Triton X-100 в присутствии бензойной кислоты ($C_{НА}$ =30 ммоль/л, pH 2, R>0.99)

$C_{НПАВ}$	$C_{СУБ}$	$V_{пробы}$, мл	$K=R\cdot V_{ВФ}/V_{МФ}$
ммоль/л			
30	10	10	9
15	5.0	20	16
8.0	2.5	40	99
8.0	2.5	60	66
8.0	2.5	80	79

ньшении содержания НПАВ в исходном растворе и показывают возможность улучшения параметра при варьировании объема исходного раствора. Коэффициент концентрирования принимает максимальное значение при использовании 8.0 ммоль/л растворов НПАВ при объеме исходного раствора 40 мл. Такой объем пробы представляется удобным при определении содержания субстратов в физиологических жидкостях, в частности в моче. Полученные данные использованы при разработке методик ВЭЖХ определения лекарственных препаратов в моче с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием индуцированными фазами НПАВ.

Влияние гидрофобности анальгетиков на их распределение в индуцированных МЭС. Параметры концентрирования органических субстратов индуцированными мицеллярными фазами зависят от природы модифицирующей добавки и условий экстракции. При разработке систем рекомендаций для рационального выбора МЭС в работе сопоставили параметры извлечения анальгетиков мицеллярными фазами, в присутствии салициловой и бензойной кислот, а также индивидуальными фазами Triton X-100. Степень извлечения измеряли в унифицированных условиях: $C_{НПАВ}$ =0.015 моль/л, pH 2 для протолитов и pH 11 для основных субстратов при оптимальной концентрации индуцирующей добавки.

Установлено, что при возрастании гидрофобности молекулярных форм субстратов степень их извлечения индуцированными мицеллярными фазами увеличивается с выходом на плато (рис. 6). Примечательно, что, в сравнении с индивидуальными фазами НПАВ, извлечение

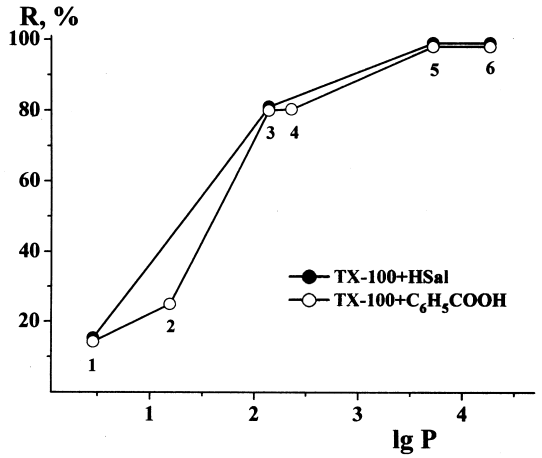


Рис. 6. Степень извлечения молекулярных форм субстратов от константы их межфазового распределения в системе вода—октанол: *1* — парацетамол; *2* — АСК; *3* — новокаин; *4* — лидокаин; *5* — ибупрофен; *6* — индометацин. $C_{НПАВ}$=0.015, $C_{СУБ}$=0.01, C_{HSal}=0.015, C_{PhCOOH}=0.03 моль/л.

гидрофильных ЛВ в модифицированные фазы снижается. С другой стороны, извлечение умеренно гидрофобных субстратов с lg$P$ >3.7 модифицированными фазами максимально (R >98%) и практически не изменяется.

Высокая эффективность извлечения гидрофобных индометацина и ибупрофена важна для их концентрирования. Параметры извлечения этих анальгетиков близки к параметрам для немодифицированных фаз, однако преимущество индуцированных систем заключается в значительном снижении температуры фазообразования, что позволяет проводить концентрирование этих субстратов из лабильных проб (биожидкостей).

Более информативным параметром процессов концентрирования выступает коэффициент распределения (lg$D$). В связи с этим представлялось логичным провести корреляции измеренных значений lg$D$ с константой межфазового распределения препаратов в системе вода—октанол. Поскольку при высоких степенях извлечения (R >95 %) точность измерения и расчетов коэффициента распределения субстрата резко снижается, для индометацина и ибупрофена расчет значений lg$D$ не проводили (табл. 2). Логично, что для изученных мицеллярных фаз минимальные значения lg$D$ характерны для солевых форм новокаина и лидокаина, что объясняется их высокой гидрофильностью. При этом извле-

Таблица 2

Коэффициенты распределения некоторых ненаркотических анальгетиков в мицеллярно-экстракционных системах Triton X-100 ($C_{НПАВ} = C_{HSal} = 0.015$, $C_{PhCOOH} = 0.03$, $C_{СУБ} = 0.01$ моль/л)

Субстанция	lg*D*		
	TX-100*	TX100+HSal	TX100+PhCOOH
Парацетамол	1.2	0.78	0.44
Ацетилсалициловая кислота	0.98	—**	0.90
Новокаин (основа)	1.9	1.9	2.0
Новокаин гидрохлорид	0.47	0.52	0.50
Лидокаин (основа)	1.7	1.2	1.1
Лидокаин гидрохлорид	0.40	0.75	0.64

* Данные работы [9]; ** из-за близости значений pK_a индуцирующей добавки и субстрата измерить степень извлечения не удалось.

чение парацетамола максимально в индивидуальную фазу Triton X100.

Для изученных мицеллярно-экстракционных систем наблюдается возрастание коэффициента распределения при увеличении значения lg*P* лекарственных веществ.

ВЫВОДЫ. Показано совместное влияние протолитических свойств субстрата и индуцирующей добавки на температуру помутнения растворов Triton X-100. Для двухкомпонентных систем НПАВ—кислота наблюдается максимальное извлечение молекулярных форм анальгетиков в присутствии молекулярной формы добавок. При этом параметры извлечения улучшаются с увеличением гидрофобности субстрата. Найденная специфика индуцированного межфазового распределения коррелирует с параметрами лиофильности принимающих фаз [10] и согласуется с задекларированным в работе [11] эффектом гидрофобного соответствия субстрата и принимающей фазы НПАВ. Полученные данные могут быть использованы для разработки гибридных методик определения лекарственных субстанций с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием индуцированными фазами НПАВ из биологических жидкостей.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 21.11.2012

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив добавок лікарських засобів на параметри фазового розшарування системи Triton X-100—саліцилова кислота. Досліджено вплив pH вихідних розчинів та гідрофобності анальгетиків на параметри їх вилучення міцелярно-екстракційною системою. Показано специфіку концентрування субстратів кислотної та основної природи.

SUMMARY. The influence of the drugs addition on the phase separation parameters of Triton X-100—salicylic acid system was determined. The influence of solutions pH value and hydrophobic properties of the substances on the concentration parameters was investigated. The specificity of concentration of the substrates different nature was shown.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Quina F.H., Hinze W.L.* // Ind. Eng. Chem. Res. -1999. -**38**, № 11. -P. 4150—4168.
2. *Hinze W.L., Pramauro E.* // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. -1993. -**24**, № 2. -P. 133—177.
3. *Кущевская Н.Ф., Горбачевский А.Н., Дорощук В.А., Куличенко С.А.* // Химия и технол. воды. -2008. -**30**, № 5. -С. 521—543.
4. *Шенфельд Н.* Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. -М.: Химия, 1982.
5. *Coelho L.M.* // Spectrochim. Acta (Pt B Atomic Spectroscopy). -2005. - **60**, № 5. -P. 743—748.
6. *Goel S.K.* // J. Colloid Interface Sci. -1999. -**212,** № 2. -P. 604—606.
7. *Gu T.* // Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. -1995. -**104**, № 2–3. -P. 307—312.
8. *Федорчук О.И., Куличенко С.А.* // Доп. НАН України. -2010. -№ 10. -С. 124—130.
9. *Федорчук О.И., Куличенко С.А., Кочетов Г.М.* // Методы и объекты хим. анализа. -2010. -**5**, № 4. -С. 202—212.
10. *Doroschuk V.O., Kulichenko S.A., Lelyushok S.O.* // J. Colloid Interface Sci. -2005. -**291**, № 1. -P. 251—255.
11. *Куличенко С.А., Дорощук В.А., Федорчук О.И.* // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 2. -С. 111—116.

УДК 678.742.046:541.14

В.П.Гордиенко, О.Н.Мустяца, Г.Н.Ковалева

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА И УФ-ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА*

На примере крупнотоннажного термопласта (линейного полиэтилена), содержащего добавки наноразмерного диоксида титана, экспериментально показано, что термомеханическое и фотохимическое воздействие на полученные полимерные нанокомпозиты приводит к такому изменению молекулярной и надмолекулярной структуры полимера, при котором увеличивается прочность при повышенной температуре и теплостойкость материалов.

ВВЕДЕНИЕ. Известно, что изменения структуры кристаллизующихся полимеров на различных уровнях ее организации и их свойств можно достичь под влиянием термомеханической нагрузки [1, 2] и УФ-облучения [3]. Указанные воздействия усиливаются при введении в кристаллизующиеся полимеры твердых добавок неорганической природы [1, 3, 4]. В последнее время в качестве таких добавок используются наноразмерные дисперсные соединения, в том числе диоксид титана [5]. При этом за счет механохимических и фотохимических процессов происходит окисление, деструкция, сшивание и другие превращения макромолекул [1—4]. Некоторые из этих процессов происходят при введении и гомогенизации добавок в расплавах полимеров [1].

Образование химических связей между компонентами в полимерах с неорганическими добавками под влиянием термомеханического и фотохимического воздействия должно быть наиболее эффективно с точки зрения модифицирования свойств полимерных материалов. О возможности формирования таких связей были предположения, однако доказательства существования химических связей между макромолекулами и поверхностью неорганических добавок после термомеханической обработки и УФ-облучения этих систем приведены только для некоторых объектов [6—9].

Цель данной работы — показать влияние наноразмерного диоксида титана и УФ-облучения на термическую устойчивость кристаллической структуры и свойства линейного полиэтилена при повышенных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исследовали композиции на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭ) со средневязкостной молекулярной массой $9.5 \cdot 10^4$ и степенью кристалличности 54 %. В качестве добавки был использован диоксид титана, синтезированный по методике, изложенной в работе [10], с удельной поверхностью 77 $м^2/г$ и размером частиц 30—50 нм. Добавку в ПЭ вводили в количестве от 0.5 до 7.0 % об. Смешение компонентов проводили в виде сухих порошков и в расплаве полимера. Гомогенизацию добавки в расплаве полимера осуществляли в пластографе Брабендера в течение 40 мин при температуре 453 К. Такой режим совмещения ПЭ с диоксидом титана позволил получить величину среднего квадратичного отклонения распределения частиц добавки в полимере в пределах 0.85—0.90, что свидетельствует о высокой однородности композиций. По аналогичному режиму обрабатывали полимер, не содержащий добавки. Образцы для исследования представляли собой пленки толщиной 50 ± 5 и 200 ± 10 мкм, а также таблетки диаметром 10 мм и толщиной 30.1мм, полученные горячим прессованием под давлением 35 МПа при температуре 443 К в течение 20 мин. Образцы подвергали воздействию нефильтрованного излучения ртутно-кварцевой лампы ДРТ-1000 в атмосфере воз-

* Работа выполнена согласно договору о творческом сотрудничестве между Национальным транспортным университетом МОН Украины (Киев) и Институтом природно-технических систем РАН (Сочи).

© В.П.Гордиенко, О.Н.Мустяца, Г.Н.Ковалева , 2013

духа в течение 20—120 ч при температуре 298 ± 5 К при периодическом переворачивании, так же, как в работе [7].

ИК-спектроскопическое исследование структуры полученных образцов ПЭ проводили на спектрофотометре Specord M-80 с использованием дифференциального метода записи (ДМЗ) ИК-спектров, надежно зарекомендовавшим себя ранее для установления взаимодействия между дисперсными добавками и полимером [7—9]. Методика ДМЗ позволяет компенсировать состав композиционных материалов и проявлять только факторы воздействия на эти материалы (термомеханический, фотохимический). ИК-спектры регистрировали при комнатной температуре. Содержание гель-фракции и количества привитого полимера на частицах добавки определяли, экстрагируя несвязанные макромолекулы ПЭ и свободные наноразмерные частицы диоксида титана кипящим толуолом до постоянного веса остатка.

Рентгенографическое исследование кристаллической структуры образцов ПЭ осуществляли на дифрактометре ДРОН-3, снабженном нагревательной ячейкой. Оптико-микроскопическое исследование структуры образцов ПЭ проводили с помощью микроскопа МИН-8 в поляризованном свете с использованием нагревательного столика.

В качестве свойств композиционных материалов на основе ПЭ определяли разрушающее напряжение при растяжении (σ_p), теплостойкость по Вика (T_B). σ_p образцов ПЭ измеряли с помощью универсальной разрывной машины EZ-40, снабженной нагревательной камерой, при скорости движения зажима 50 мм/мин. T_B определяли по температуре размягчения термопластичных материалов при нагрузке 1 кг на индентор площадью 1 мм^2 и скорости нагревания 2 К/мин. Для расчета физико-механических характеристик композиций ПЭ использовали значения 7 параллельных образцов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. ИК-спектроскопическое исследование структуры композиций ПЭ—TiO_2 показало наличие новых полос поглощения, положение и интенсивность которых зависит от количества введенных добавок.

В ИК-спектрах ПЭ, содержащего наноразмерный TiO_2, отчетливо видны собственные полосы поглощения полимера, положение и интенсивность которых сохраняются, а также характерный фон в области 700—2000 см$^{-1}$, усиливающийся с увеличением содержания добавки. При содержании TiO_2 свыше 5 % становится заметным появление индивидуальной полосы при 1430 см$^{-1}$. Появление поглощения в данной области, как считают авторы работы [6], обусловлено хемосорбцией макромолекул ПЭ на поверхности частиц TiO_2, происходящей вследствие механохимических реакций на стадии получения композиций полимера с образованием связей Ti–O–C. Такая трактовка подтверждается поведением полосы поглощения при 1430 см$^{-1}$ в ИК-спектрах облученных ультрафиолетовым излучением композиций ПЭ с TiO_2. После удаления из облученной системы кипящим толуолом несвязанных макромолекул ПЭ и свободных наноразмерных частиц TiO_2 наблюдается характерный спектр добавки, в котором присутствует полоса при 1430 см$^{-1}$. Образовавшиеся на поверхности TiO_2 структуры, ответственные за поглощение в этой области, не только устойчивы к действию растворителя и УФ-облучения, но их относительное содержание повышается при увеличении времени облучения. По ИК-спектрам облученных УФ-композиций ПЭ с TiO_2 также можно фиксировать усиление поглощения в области 1000—1300 см$^{-1}$, что может быть обусловлено образованием связей типа Ti–C [11].

Таким образом, представленные выше данные свидетельствуют о том, что в процессе введения наноразмерного диоксида титана в расплав ПЭ вследствие термомеханического воздействия, а также при УФ-облучении указанных композиций происходит химическое взаимодействие макромолекул полимера с поверхностью добавок неорганической природы.

Результаты ИК-спектроскопического исследования химического взаимодействия макромолекул ПЭ с поверхностью наноразмерных частиц TiO_2 в процессе механохимического и фотохимического превращений подтверждаются при гель-золь-анализе указанной системы количеством привитого полимера и содержанием гель-фракции в зависимости от концентрации добавок и времени УФ-облучения исследованных композиций (таблица).

После сжигания гель-фракции композиций ПЭ при температуре 873 К установлено, что количество привитого полимера растет с повыше-

Влияние концентрации наноразмерного TiO_2 (φ, %), времени УФ-облучения ПЭ с 5 % добавки (τ, ч) на количество привитого полимера (*P*, %) и содержание гель-фракции (*G*, %) в композициях

φ	*P*	*G*	τ	*P*	*G*
0.5	5	3	40	17	15
1.0	7	5	80	19	18
3.0	11	9	120	21	20
5.0	14	11			
7.0	19	14			

нием концентрации наноразмерной добавки и увеличением времени УФ-облучения исследуемых композиций. Причем содержание гель-фракции во всех случаях меньше, чем количество привитого полимера на наноразмерных частицах добавки. Максимальные значения привитого полимера и гель-фракции (P=21 %, G=20 %) наблюдаются для ПЭ, содержащего 5 % TiO_2, при УФ-облучении в течение 120 ч. Повышение концентрации наноразмерной добавки в ПЭ до 7 % практически не привело к ощутимому увеличению количества привитого полимера и содержания гель-фракции. Для образцов композиций ПЭ, полученных методом смешения сухих порошков, описанные выше изменения молекулярной и надмолекулярной структуры были весьма незначительны.

Исходя из приведенного выше можно считать доказанным, что часть макромолекул ПЭ химически связана с поверхностью наноразмерных частиц TiO_2 после термомеханического и фотохимического воздействия на композиции полимера. Эти частицы, вероятно, также связаны с пространственной сеткой полимера. Очевидно также, что часть энергии УФ-излучения расходуется не на фотоокисление и фотодеструкцию полимера [3], а на фотосшивание макромолекул ПЭ и их химическую прививку к поверхности наноразмерных частиц TiO_2.

Структурообразование ПЭ, содержащего наноразмерные добавки, при охлаждении расплава полимера может начаться с кристаллизации макромолекул, химически связанных с поверхностью твердых наночастиц TiO_2. Такое предположение для ПЭ, содержащего высокодисперсный TiO_2, было сделано ранее [6] и вполне может быть реализовано в полимерных композициях с наноразмерным TiO_2. Причем индуцированная твердыми наночастицами диоксида титана кристаллизация полимера в условиях химической прививки макромолекул к поверхности этих частиц и пространственной сетки приводит к образованию кристаллической структуры ПЭ, устойчивой к действию повышенной температуры.

Рентгенографическое исследование образцов ПЭ при температуре 423 К показало (рис. 1), что структура облученного УФ исходного полимера в кристаллическом состоянии и содержащего наноразмерные частицы диоксида титана существенно различаются.

На дифрактограммах при температуре 423 К исходного ПЭ и облученного УФ полимера, не содержащего наноразмерных частиц TiO_2, наблюдается только диффузный максимум, отвечающий аморфному состоянию полимера, при угле рассеяния 2Θ, несколько смещенном в область меньших значений по сравнению с таким же максимумом при температуре 298 К, вершина которого соответствует $2\Theta = 19.5^{\circ}$ [12]. В то же время для облученного УФ полимера, содержащего наноразмерные частицы диоксида титана, кроме диффузного максимума, лежащего при тех же значениях 2Θ, на дифрактограммах видны (рис. 1) малоинтенсивные рефлексы кристаллических образований ПЭ от плоскостей 110 ($2\Theta = 21.5^{\circ}$) и 200 ($2\Theta = 23.8^{\circ}$).

Следует заметить, что температура 423 К превышает равновесную температуру плавления полиэтилена [13, 14], а остатки кристаллической

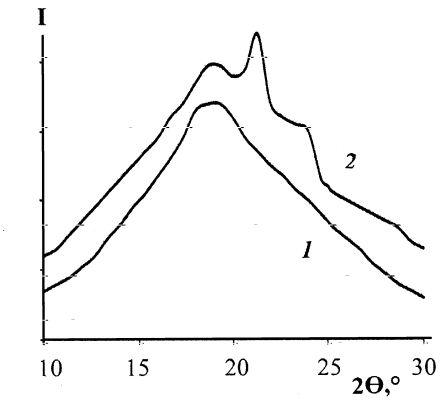


Рис. 1. Дифрактограммы при температуре 423 К исходного ПЭ (*1*) и содержащего 3 % наноразмерного оксида TiO_2 (*2*) при УФ-облучении в течение 120 ч.

структуры ПЭ при этой температуре устойчиво наблюдаются в полимере, содержащем наноразмерную добавку TiO_2, при УФ-облучении в течение 80—120 ч.

Таким образом, в расплаве частично сшитого УФ-облучением ПЭ, содержащем наноразмерные частицы TiO_2, присутствуют упорядоченные области полимера. Оценка степени кристалличности ПЭ при температуре 423 К показала, что для полимера, содержащего 3—5 % наноразмерного диоксида титана, при УФ-облучении композиций в течение 80—120 ч, значения этого параметра лежат в пределах 7—14 %, то есть могут достигать 25 % от величины степени кристалличности исходного ПЭ, которую он имеет при температуре 298 К.

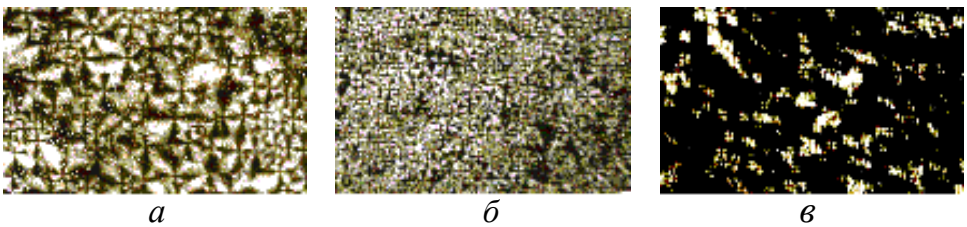
Такую термическую устойчивость кристаллических образований ПЭ следует, по-видимому, отнести за счет возможности перегрева кристаллитов полимера в условиях их стабилизации в результате химической прививки к поверхности наночастиц TiO_2 и образовавшейся пространственной сетки при УФ-облучении композиций.

Подтверждением того, что в ПЭ, содержащем наноразмерные частицы TiO_2 после УФ-облучения композиций сохраняются кристаллические образования при температуре, превышающей равновесную температуру плавления полимера, может служить непосредственное наблюдение в поляризованном свете двулучепреломляющих структур, напоминающих сферолиты. Аналогичную картину наблюдали в работе [15] для сшитого линейного ПЭ, которую авторы объяснили молекулярной упорядоченностью в жидком состоянии в условиях фиксации сшиванием кристаллической структуры полимера (рис. 2).

Необходимо также указать, что повышенная термическая устойчивость кристаллитов ПЭ может быть обусловлена напряженным состоянием “проходных” молекул полимера в аморфных областях. Присутствие наноразмерных частиц TiO_2 и межмолекулярных сшивок в полимере, локализованных в его аморфных областях, неизбежно приводит к повышению напряженности “проходных” цепей. В то же время известно [14], что ориентированные полимеры, находящиеся в напряженном состоянии, плавятся при более высоких температурах, чем ненапряженные образцы.

Перечисленные выше факторы способствуют термической устойчивости кристаллической структуры полимера. В результате в полимере образуются структурные области, которые сохраняют свою локальную упорядоченность при температурах, превышающих его равновесную температуру плавления. В данной работе этот эффект убедительно показан на примере линейного ПЭ, содержащего наноразмерные частицы TiO_2, после УФ-облучения.

Наличие высокоупорядоченных образований в расплаве облученного УФ полиэтилена, содержащем наноразмерные частицы TiO_2, должно оказывать упрочняющее действие при нагрузках на такие образцы композиционных материалов при температуре, превышающей равновесную температуру плавления полимера. Представляет интерес исследование прочности ПЭ при температуре 423 К и теплостойкости в зависимости от содержания наноразмерного диоксида TiO_2 и времени УФ-облучения. На рис. 3 видно, что разрушающее напряжение при температуре 423 К облученных УФ (120 ч) образцов ПЭ наиболее интенсивно повышается до содержания наноразмерного диоксида TiO_2 5 %, в дальнейшем увеличиваясь в меньшей степени. Кроме того, полимерсодержащий наноразмерный диоксид TiO_2 значительно превосходит по прочности исходный ПЭ при температуре, превышающей равновесную температуру плавления полимера. Так, в интервале 20—120 ч УФ-облучения ПЭ, содержащий 5 % наноразмерного диоксида TiO_2, имеет разрушающее напряжение при растяжении в 3—



а *б* *в*

Рис. 2. Оптико-микроскопическая структура исходного ПЭ (*а*) и содержащего 3 % наноразмерного TiO_2 (*б*, *в*) после 120 ч УФ-облучения (Х 500): *а*, *б* — при 298, *в* — при 423 К.

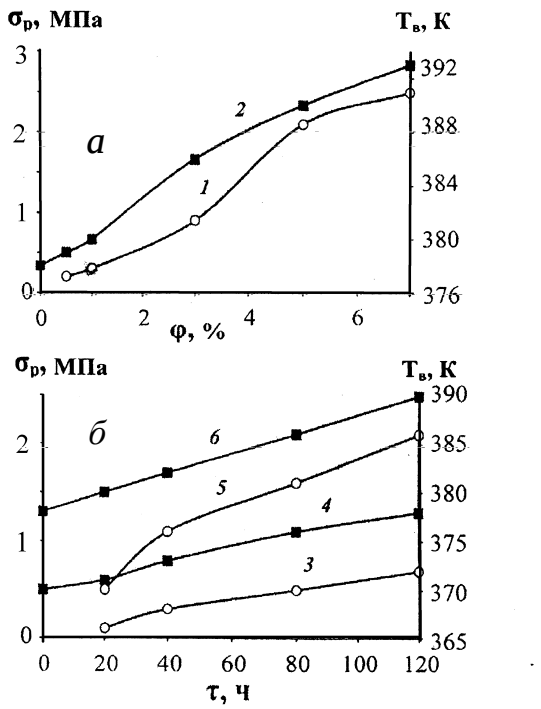


Рис. 3. Зависимость $\sigma_р$ полиэтилена при 423 К (*1, 3, 5*) и его $T_В$ (*2, 4, 6*) от содержания TiO_2 (φ) после 120 ч УФ-облучения (*а*), а также исходного ПЭ (*3, 4*) и содержащего 5 % TiO_2 (*5, 6*) от времени (τ) УФ-облучения (*б*).

5 раз выше, чем исходный полимер (рис. 3).

Анализ результатов, представленных в таблице и на рис. 3, свидетельствует о том, что повышение разрушающего напряжения при растяжении облученных УФ образцов ПЭ, содержащего наноразмерный диоксид TiO_2, при температуре 423 К в основном определяется локальной упорядоченностью полимера в расплаве. Такие устойчивые к температуре кристаллические образования, армирующие расплав полиэтилена, возникли в результате прививки макромолекул к поверхности частиц наноразмерного диоксида TiO_2 вследствие термомеханической обработки и УФ-облучения композиций, а также стабилизации упорядоченных областей полимера твердой поверхностью нанодобавки и пространственной сеткой.

Облученный УФ полиэтилен, содержащий наноразмерную добавку TiO_2, обладает также более высокой теплостойкостью по сравнению с исходным полимером. На рис. 3 приведена зависимость теплостойкости по Вика полиэтилена от содержания нанодобавки и времени УФ-облучения композиционных материалов. Видно, что температура размягчения исходного полиэтилена может быть повышена как за счет введения наноразмерного диоксида TiO_2, так и за счет УФ-облучения исходного полимера и содержащего нанодобавку. Введение до 7 % TiO_2 повышает теплостойкость полиэтилена на 10 К.

УФ-облучение исходного ПЭ незначительно повышает его температуру размягчения — при 120 ч облучения всего на 8 К. Аналогичный эффект можно достичь при введении в полиэтилен 5 % наноразмерного диоксида титана. При тех же условиях УФ-облучения теплостойкость системы ПЭ +7 % TiO_2 увеличивается на 23 К. Повышение теплостойкости полиэтилена при введении наноразмерных диоксидов, УФ-облучении исходного полимера и его композиций в основном коррелирует с изменением молекулярной и надмолекулярной структуры полимера.

ВЫВОДЫ. Проведенное исследование различных по характеру физико-механических свойств композиционных материалов на основе линейного полиэтилена показало, что введение наноразмерного диоксида TiO_2 в полимер с последующим УФ-облучением этих материалов является эффективным способом увеличения устойчивости нанокомпозитов к действию повышенных температур. Первичным фактором, определяющим устойчивость нанокомпозитов к повышенной температуре, служит образование химических связей между компонентами системы : макромолекулы полимера—наноразмерная добавка неорганической природы. Такие связи возникают под влиянием термомеханического воздействия при введении добавки в расплав полимера и действия УФ-облучения на нанокомпозиты. При этом УФ-облучение также обусловливает образование межмолекулярных сшивок и пространственной сетки в ПЭ. Такие превращения в структуре кристаллизующегося полимера приводят к термической устойчивости его упорядоченных образований и в итоге к повышенной прочности материала при температуре, превышающей равновесную температуру плавления полимера, а также к увеличению его теплостойкости.

РЕЗЮМЕ. На прикладі багатотонажного термопласту (лінійного поліетилену), який містить добавки нанорозмірного діоксиду титана, експериментально

доведено, що термомеханічний та фотохімічний вплив на отримані полімерні нанокомпозити приводить до такої зміни молекулярної і надмолекулярної структури полімера, при якій збільшується міцність при підвищеній температурі та теплостійкість матеріалів.

SUMMARY. Large-scale thermoplastics (linear polyethylene) with nanometric titanium dioxide additive as a case study shows that thermo mechanical and photochemical effect on polymeric nanocomposites obtained changes the molecular and over molecular polymeric structure what makes the materials stronger under higher temperature and increased heat distortion.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Носалевич И.М., Пахаренко В.П.* Химические процессы при переработке термопластов. -Харьков: Вищ. шк., 1981.
2. *Казале А., Портер Р.* Реакции полимеров под действием напряжений. -Л: Химия, 1983.
3. *Ренби Б., Рабек Я.* Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. -М.: Мир, 1978.
4. *Соломко В.П.* Наполненные кристаллизующиеся полимеры. -Киев: Наук. думка, 1980.
5. *Зейналов Э.Б. и др.* // Пластические массы. -2011. -№ 10. -С. 43—44.
6. *Акутин М.С., Озеров Г.М., Каргин В.А.* // Там же. -1966. -№ 12. -С. 32—33.
7. *Gordienko V.P., Dmitriev Yu.A.* // Polymer Degradation and Stability. -1996. -**53**, № 1. -P. 79—87.
8. *Гордиенко В.П., Дмитриев Ю.А.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. -1995. -**37**, № 5. -С. 900—901.
9. *Гордиенко В.П., Ковалева Г.Н.* // Энциклопедия инженера-химика. -М.: Наука и технологии. -2010. -№ 3. -С. 12—16.
10. *Коваленко И.В., Черненко Л.В., Хайнаков В.И. и др.* // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 3. -С. 52—54.
11. *Чумаевский Н.А.* // Успехи химии. -1963. -**32**, № 8. -С. 1152—1175.
12. *Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П.* Рентгенографические методы изучения полимерных систем. -Киев: Наук. думка, 1982.
13. *Романкевич О.В., Френкель С.Я.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1978. -**20**, № 11. -С. 2417—2426.
14. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. -М.: Мир, 1984. -Т. 3.
15. *Манделькерн Д.* Кристаллизация полимеров. - М.; Л.: Химия, 1966.

Национальный транспортный университет
МОНМС Украины, Киев
Институт природно-технических систем РАН, Сочи

Поступила 18.02.2013

УДК 541.183, 541.4, 678.02, 678.7

Ю.Б.Стецишин, О.Ю.Жолобко, А.М.Коструба, В.А.Дончак, Х.І.Гаргай, Л.М.Ріпак, С.А.Воронов

ТЕМПЕРАТУРОЧУТЛИВІ "NON-FOULING" НАНОШАРИ НА ОСНОВІ ПОЛІ(ω-ЕТИЛТРИЕТИЛЕНГЛІКОЛЬ-α-МЕТАКРИЛАТУ)

Показано можливість формування на поверхні скла прищеплених температурочутливих наношарів полі(ω-етилтриетиленгліколь-α-метакрилату). Їх структуру та температурочутливі властивості досліджено методами еліпсометрії та визначення контактних кутів змочування. Встановлено, що отримані наношари практично не адсорбують білки з водного розчину в температурному інтервалі 20—32 °С.

ВСТУП. Формування на твердих поверхнях ковалентно прищеплених полімерних наношарів зі специфічними властивостями є перспективним напрямком дизайну поверхні [1—3]. Одним із методів створення таких наношарів є полімеризація "від поверхні", суть якої полягає в тому, що спочатку на твердій поверхні локалізують центри радикалоутворення, за рахунок яких прищеплюють полімерні наношари. Центри радикалоутворення можна створити шляхом іммобілізації на поверхні полімерів або олігомерів, що містять реакційноздатні пероксидні групи, які при нагріванні генерують вільні радикали [4, 5]. У такий спосіб на поверхні скла були сформовані прищеплені наношари температурочутливих полімерів [6—8], поверхні яких здатні змінювати свою гідрофільність у відповідь на зміну температури [9, 10]. Найбільше дослідженими з них є наношари полі(*N*-ізопропілакриламіду) та його кополімерів [11—13].

Відомо, що полі(ω-етилтриетиленгліколь-α-метакрилат) (ПОЕГМА) також проявляє термочутливість і нижня критична температура його розшарування з водою становить близько 25 °С [14]. Проте, на відміну від полі(*N*-ізопропілакриламіду), він практично не сорбує білки, тобто належить до так званих "non-fouling" полімерів. Крім того, йому притаманні висока біосумісність та антиімуногенність, що важливо при використанні у біологічних системах [15—17].

Дана робота присвячена розробці методів формування на поверхні скла прищеплених наношарів ПОЕГМА, дослідженню їх термочутливості та здатності проявляти "non-fouling" властивості.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для формування прищеплених наношарів використовували силікатне скло (ДСТУ Б В.2.7-122:2009); поліетиленгліколь (Aldrich, M.W.=400), 3-амінопропіл(триетокси)силан фірми Merck Chemical Co., ω-етилтриетиленгліколь-α-метакрилат (Aldrich, Mr=246); органічні розчинники, очищені за методиками [18].

Олігопероксид одержували за методикою [7]. Характеристики: M_n=1400; кислотне число 211 мг КОН/г (розраховано 189.4 мг КОН/г); вміст активного кисню 1.9 % (розраховано 2.2 %); вміст активного хлору 5.4 % (розраховано 4.8 %).

Для формування на поверхні скла температурочутливого наношару скляні пластинки занурювали у 0.2 %-й розчин 3-амінопропіл(триетокси)силану в метанолі на 24 год. Ковалентно неприщеплений силан екстрагували метанолом в апараті Сокслета [19]. На наступному етапі амінovані скляні пластинки занурювали на 2 год у 1 %-й діоксановий розчин олігопероксиду. Неприщеплений до поверхні олігопероксид екстрагували діоксаном в апараті Сокслета протягом 4 год [4, 7]. Модифіковані олігопероксидом пластинки поміщали в ампули з 0.1 М водним розчином ПОЕГМА та продували ампули аргоном. Після запаювання ампули прогрівали за 90 °С протягом 30 год. Модифіковані пластинки виймали з ампул та екстрагували неприщеплені мономер та полімер водою в апараті Сокслета протягом 4 год.

Контактний кут змочування вимірювали наступним чином. На поверхню пластинки за допомогою мікрошприца наносили краплю рідини. Кювету з пластинкою термостатували протягом 10 хв, після чого заміряли контактний кут змочування поверхні. Кількість паралельних замірів для одного виду пластинок — не менше 12.

© Ю.Б.Стецишин, О.Ю.Жолобко, А.М.Коструба, В.А.Дончак, Х.І.Гаргай, Л.М.Ріпак, С.А.Воронов , 2013

Визначення сумарної вільної поверхневої енергії (λ_S) та її складових (Лівшиця–Ван-дер-Ваальса — λ_S^{LW}, кислотної — λ_S^-, основної — λ_S^+ та полярної — λ_S^{AB}) проводили за Лівшиц–Ван-дер-Ваальсовим кислотно-основним методом [20, 21]. Для цього вимірювали контактні кути змочування поверхні трьома рідинами (водою, дийодометаном та 1,2-етандіолом).

Топографію поверхонь модифікованого і немодифікованого скла досліджували за допомогою атомно-силової мікроскопії з використанням приладу CP Park Scientific Instruments (контактний метод), за звичайних умов в пульсаційно-силовому режимі, на площі заміру 0.5x0.5 мкм^2, щуп — Si_3N_4.

Товщину та оптичні параметри адсорбованих полімерних наношарів вивчали методом еліпсометрії *ex situ* за допомогою нуль-еліпсометра LEF-3M (Інститут напівпровідникової фізики, Новоросійськ, Росія), точність оптичного елементу 0.01°. Вимірювання проводили у дистильованій воді за температури від 17 до 36 °С.

Лентіл лектін з флуоресцеїн ізоціанатом (адсорбує синє світло, $\lambda_{абс}$ = 490 нм та випромінює зелене флуоресцентне світло $\lambda_{вип}$ = 525 нм) використовували як модельний білок для дослідження адсорбції за різних температур. Краплю розчину білка у фосфатному буфері (pH 7.4) наносили на поверхню пластинки та інкубували протягом 15 хв за відповідної температури. Змивали неадсорбований білок буфером та дистильованою водою, сушили у потоці азоту. Флуоресценцію

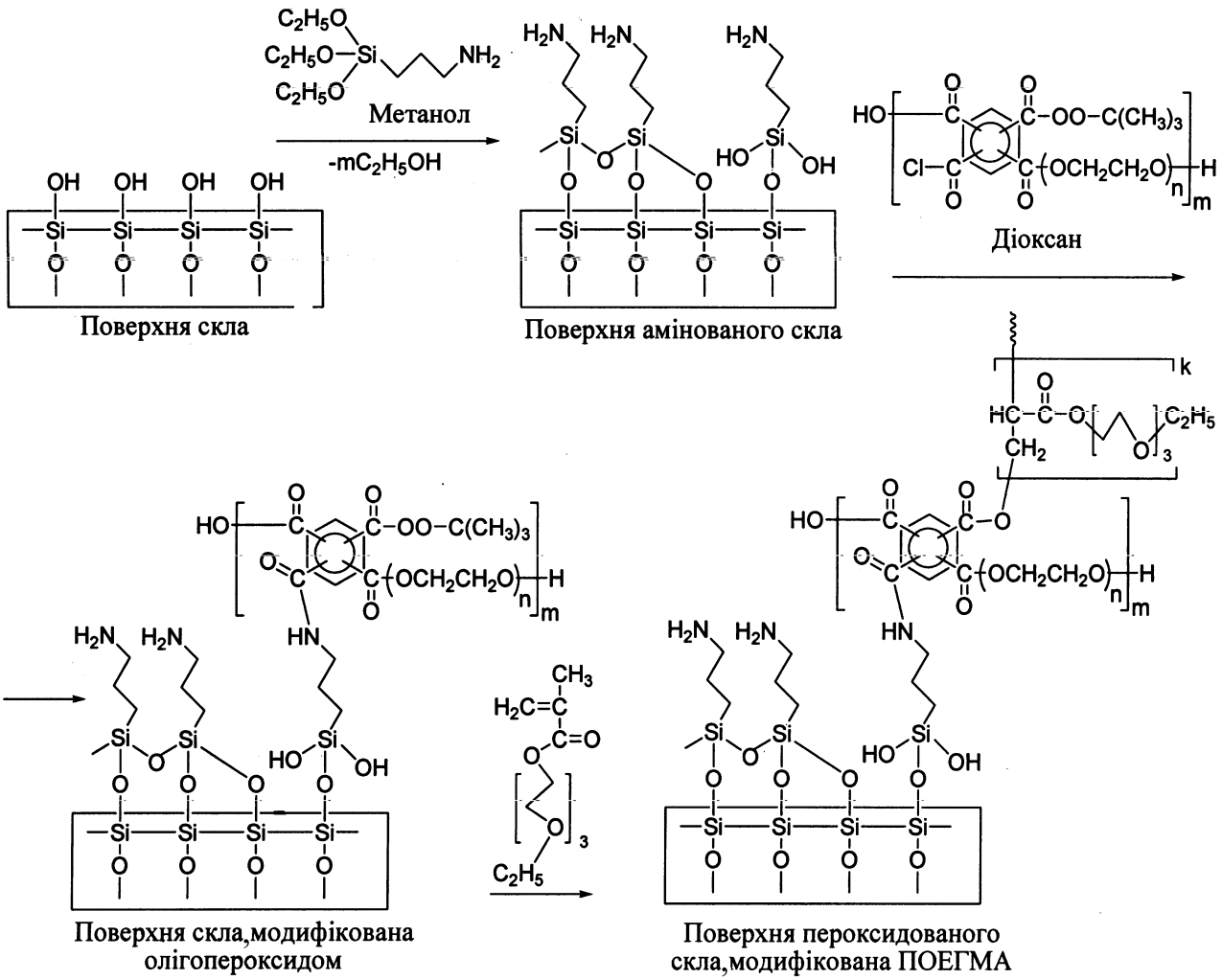


Рис. 1. Схема модифікації поверхні скла.

Значення контактних кутів змочування та величин вільної поверхневої енергії скляних поверхонь

Поверхня	Контактний кут змочування, град			Вільна поверхнева енергія, мН/м				
	H_2O	CH_2I_2	$C_2H_4(OH)_2$	λ_S^{LW}	λ_S^-	λ_S^+	λ_S^{AB}	λ_S
Скло	21 ± 3	30 ± 1.5	35 ± 2	44.1	69.7	0.3	9.3	53.4
Аміноване скло	64.8 ± 3	38 ± 3	4.05 ± 2	40.6	16.3	0.2	2.8	43.4
Модифіковане скло	73 ± 3	20 ± 3	45 ± 2	47.7	8.9	0.04	0.38	48.1

білків вивчали за допомогою оптичного мікроскопу Olympus BX51 з галогеновою лампою (100 Вт), фільтром U-MNG2 ($\lambda_{збуд}$ = 470—490 нм, $\lambda_{вип}$ >510 нм) та камерою DP72.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Формування ковалентно прищеплених наношарів ПОЕГМА проводили в три етапи (рис. 1). На першому — поверхню скла амінували за допомогою 3-амінопропіл-(триетокси)силану для функціоналізації первинними аміногрупами. На другому — до поверхні прищеплювали олігопероксид. Олігопероксид містить функціональні хлорангідридні групи, які у м'яких умовах взаємодіють з поверхневими аміногрупами, що забезпечує ковалентне зв'язування олігопероксиду з поверхнею скла. При термообробці та розриві –О–О– зв'язків у пероксидних фрагментах утворюються вільні радикали, які забезпечують на третьому етапі методом ініціювання "від поверхні" формування прищеплених наношарів ПОЕГМА.

Підтвердженням хімічного зв'язування олігопероксиду з поверхнею амінованого скла є зміна значень контактних кутів змочування та складових вільної поверхневої енергії немодифікованої та модифікованої скляної поверхні. Як видно з таблиці, амінування поверхні скла дещо зменшує її гідрофільність і сумарну вільну поверхневу енергію порівняно з нативним склом. Подальша модифікація амінованої поверхні скла олігопероксидом веде до значного зростання гідрофобності поверхні та зменшення полярної складової вільної поверхневої енергії (λ_s^{AB}).

Іншим методом, що підтверджує прищеплення олігопероксиду до поверхні амінованого скла, є атомно-силова мікроскопія (рис. 2). Видно, що

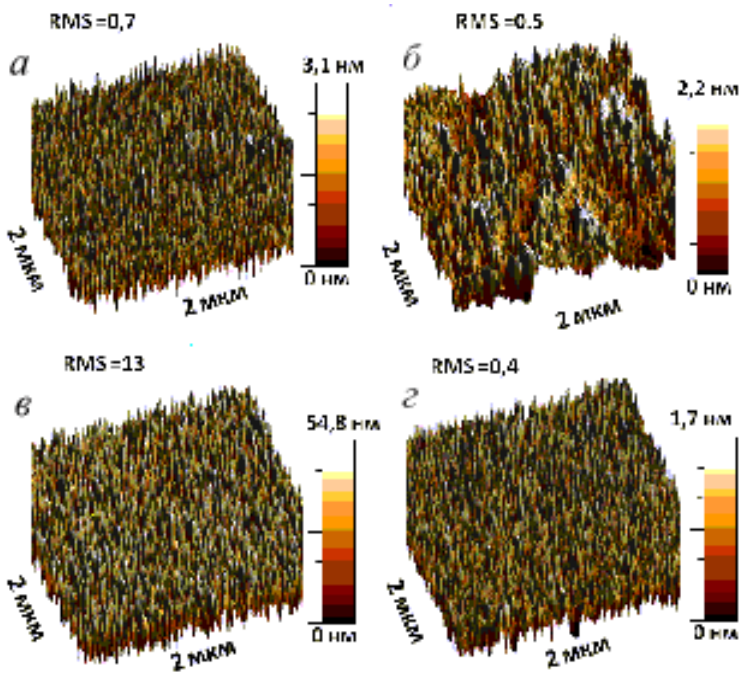


Рис. 2. АСМ мікрофотографії поверхні амінованого скла (*а*), пероксидованої поверхні скла (*б*) та з прищепленим наношаром полі(ω-етилтриетиленгліколь-α-метакрилату) при модифікації протягом 5 (*в*) та 28 год (*г*).

поверхні суттєво відрізняються за своєю структурою, так, RMS (середньо-квадратична шорсткість) поверхні амінованого скла становить 0.7 нм (рис. 2, *а*), а RMS поверхні амінованого скла з прищепленим шаром олігопероксиду — 0.5 нм (рис. 2, *б*). Крім того, при модифікації поверхні наношаром олігопероксиду змінюються величини максимального та середнього перепаду висот на поверхні. Максимальний перепад висот модифікованої поверхні становить 2.2 нм, тоді як амінованого скла — 3.1 нм.

Подальше прищеплення до модифікованої поверхні наношару ПОЕГМА також веде до змі-

ни її топографії, особливо на початкових стадіях процесу (рис. 2, *в*), і характеризується значним (у 26 раз) зростанням значення RMS у порівнянні з поверхнею, модифікованою олігопероксидом (рис. 2, *б*). Слід відмітити, що така топографічна неоднорідність поверхні характерна і для початкових стадій модифікації поверхні полімерами іншої природи, наприклад, полі(*N*-ізопропілакриламідом) [4]. По мірі формування наношару ПОЕГМА значення RMS зменшується до 0.4 нм (рис. 2, *г*). Це пояснюється "заповненням" усіх вільних ділянок поверхні прищепленими щітками ПОЕГМА.

Дослідження залежності контактних кутів змочування водою поверхонь, модифікованих наношарами олігопероксиду та олігопероксид-*графт*-ПОЕГМА, від температури показали, що поверхня, модифікована наношаром олігопероксиду, не змінює своєї змочуваності водою при зміні температури у досліджуваному діапазоні (рис. 3).

У той же час спостерігається значна зміна

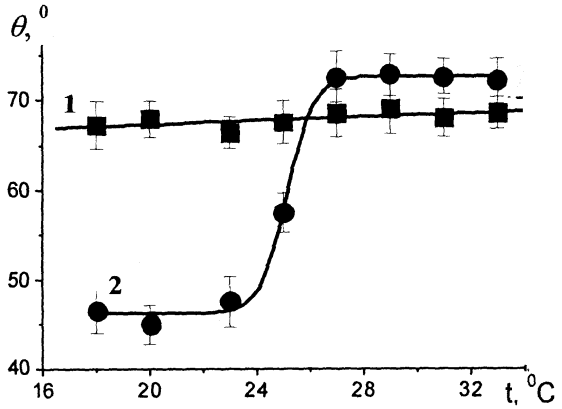


Рис. 3. Залежність контактних кутів змочування (θ) водою поверхонь, модифікованих наношарами олігопероксиду (*1*) та олігопероксид-*графт*-ПОЕГМА (*2*) від температури.

змочуваності поверхні, модифікованої наношаром олігопероксид-*графт*-ПОЕГМА в температурному діапазоні 23—27 °С. Причому різниця між кутами змочування є доволі суттєвою і становить майже 30 град.

Аналіз конформаційних переходів у структурі прищеплених наношарів під дією температури проводився методом еліпсометрії (рис. 4). З рисунку видно, що за температури 18 °С товщина наношару ПОЕГМА становить бли-

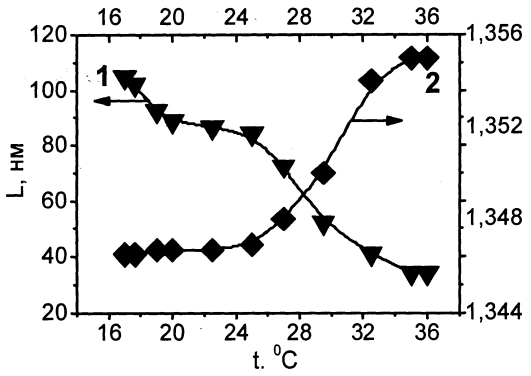


Рис. 4. Залежність висоти прищепленого наношару (*L*) полі(ω-етилтриетиленгліколь-α-метакрилату) (*1*) та індексу його рефракції (*2*) від температури.

зько 100 нм, а при підвищенні температури до 36 °С вона зменшується до 35 нм. Також відбувається зростання індексу рефракції (рис. 4), що також підтверджує утворення щільно упакованих структур.

Така здатність змінювати конформацію макромолекул пов'язана з тим, що при температурі, нижчій за критичну температуру розшарування, ланки ПОЕГМА утворюють водневі зв'язки з молекулами води (рис. 5), що надає поверхні

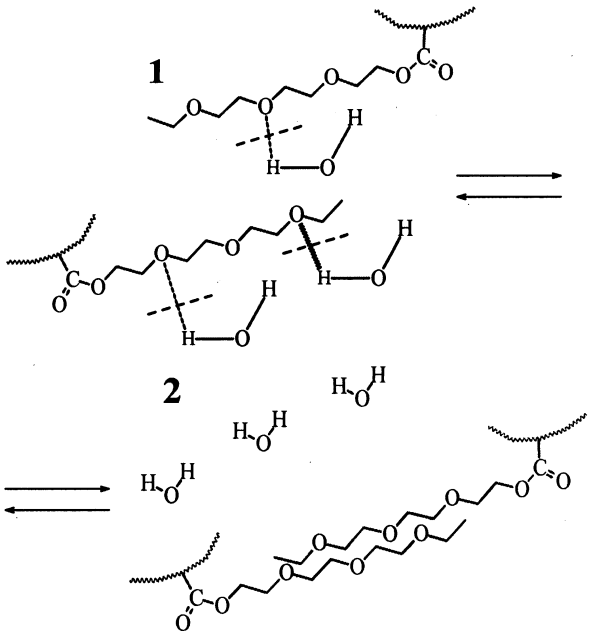


Рис. 5. Схеми утворення водневих зв'язків (*1*) та вандер-ваальсівських взаємодій (*2*) між ланками полі(ω-етилтриетиленгліколь-α-метакрилату) та молекулами води при температурі 20 (*1*) і 32 °С (*2*).

гідрофільності. При температурі, вищій за нижню критичну температуру розшарування, відбувається розрив цих зв'язків і конформацію макромолекул ПОЕГМА визначають ван-дер-ваальсівські взаємодії між їх фрагментами (рис. 5). Це веде до виштовхування молекул води з шару полімеру, він ущільнюється, його товщина зменшується і одночасно знижується гідрофільність поверхні [15]. Причому найвідчутніші конформаційні зміни у структурі прищепленого наношару ПОЕГМА відбуваються в температурному інтервалі 25—32 °С.

Адсорбція білків на модифіковані поверхні досліджувалась на прикладі білка сочевиці — лентіл лектину з флуоресцентною міткою. На рис. 6 наведені діаграми, що показують інтенсивність флуоресценції адсорбованого білка лентіл лектину на поверхнях нативного скла та скла, модифікованого прищепленим наношаром ПОЕГМА.

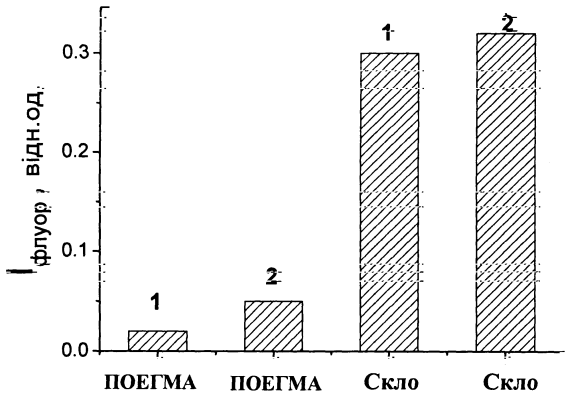


Рис. 6. Флуоресцентна інтенсивність ($I_{флуор}$) білка лентіл лектину, адсорбованого на поверхнях звичайного скла та скла, модифікованого прищепленим наношаром полі(ω-етилтриетиленгліколь-α-метакрилату) при температурі 20 (*1*) та 32 °С (*2*).

Інтенсивність флуоресценції лінійно зв'язана з кількістю адсорбованого протеїну. Адсорбцію проводили за температури 20 та 32 °С. З рис. 6 видно, що поверхня ПОЕГМА практично не адсорбує білок. В той же час, на поверхні скла спостерігається значна адсорбція білка.

ВИСНОВКИ. Розроблено метод формування на поверхні скла прищеплених термочутливих наношарів ПОЕГМА, які здатні суттєво змінювати гідрофільність поверхні в температурному інтервалі 23—27 °С. Показано, що така особливість поведінки наношарів зумовлена зміною конформації макромолекул ПОЕГМА за рахунок руйнування водневих зв'язків між його фрагментами та молекулами води при підвищенні температури. Отримані поверхні належать до так званих "non-fouling" поверхонь, тобто вони практично не адсорбують білки в температурному діапазоні 20—32 °С.

РЕЗЮМЕ. Показана возможность формирования на поверхности стекла привитых температурочувствительных нанослоев поли(ω-этилтриэтиленгликоль-α-метакрилата). Их структура и температурочувствительные свойства исследованы методами эллипсометрии и определения контактных углов смачивания. Установлено, что полученные нанослои практически не адсорбируют белки из водных растворов в температурном интервале 20—32 °С.

SUMMARY. In the present work we modified a peroxide glass surface with grafted macromolecules of the poly(ethyl ether triethylene oxide methacrylate). As result on the glass surface has been formed grafted nanolayer determined thick and structure. The structure and temperature sensitive properties of the obtained nanolayers have been investigated using ellipsometry and wetting methods. We have determined that obtained nanolayer really don't adsorb proteins from aquatic solution at different temperatures.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Halperin A, Tirrell M, Lodge T.P.* // Adv. Polym. Sci. -1992. -**100**, № 1. -P. 31—71.
2. *Sanchez I.C.* Physics of Polymer Surfaces and Interfaces. -Butterworth: London, 1992.
3. *Zhao B., Brittain W.* // J. Prog. Polym. Sci. -2000. -**25**, № 5. -P. 677—710.
4. *Стецишин Ю., Жолобко О., Дончак В., Гаргай Х.* // Вісн. Націон. ун-ту "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. -2010. -№ 667. -С. 351—355.
5. *Stetsyshyn Yu., Donchak V., Harhay Kh. et al.* // Polym. Int. -2009. -**58**, № 9. -P. 1034—1040.
6. *Stetsyshyn Y., Zemla J., Zolobko O. et al.* // J. Coll. Interf. Sci. -2012. -**387**, № 1. -P. 95—105.
7. *Стецишин Ю.Б., Жолобко О.Ю., Коструба А.М та ін.* // Докл. АН України. -2011. -№ 10. -С. 125—130.
8. *Стецишин Ю., Жолобко О., Бегей І. та ін.* // Вісн. Націон. ун-ту "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. -2011. -№ 700. -С. 387—391.
9. *Tokarev I., Minko S.* // Soft Matter. -2009. -**5**, № 3. -P. 511—524.