

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 2

Том 78
 февраль
 2012

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

МРЕДЮК М.Л., ЗНОВ'ЯК К.О., ФРИЦЬКИЙ І.О., ГАСНАР А.Б., ГЮТЛІХ Ф. Явище спінового перенесення в рідкокристалічному комплексі заліза (II) на основі ліганду триподанного типу	69
ПРАВЧЕНКО А.В., СТАРОДУБ В.О., МЕДВЕДЕВ В.В., ХОТКЕВИЧ А.В., КАЖЕВА О.М. Провідні іон-радикальні солі фульваленів з гексавольфрамат-аніоном	72
ГАМІСВА Н.М., БОЙЧЕНКО О.П., ІВАНОВ В.В., МАРКОВ В.В., ЛОГІНОВА Л.П. Кислотно-основні властивості та комплексоутворення алендронові кислоти у водно-етанольному середовищі та ультрамікрогетерогенному міцелярному середовищі Бридж 35	74
ІЗІЙ О.М., ПІДДУБНА О.І. Кислотно-основні властивості фосфоровмісних вуглецевих адсорбентів	80
АЛЕКСАНДРОВ В.Д., СОБОЛЕВ О.Ю., СОБОЛЬ О.В. Діаграма стану системи кристалогідратів $\text{CaCO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	88
СУДІН В.Г., КОБИЛІНЬСЬКА Н.Г., ШЕВЧЕНКО М.А., СУДАВЦОВА В.С. Фізико-хімічні властивості сплавів подвійних систем Y—B (Al, Ga, In)	93
ПІВЧЕНКО В.Ф., ТІМУХІН Є.В., ТАРАСЕНКО С.О., МОЗКОВА О.В., ГОРШТЕЙН Б.А., ВІТЮКОВА О.О. Взаємодія в системі $\text{BaF}_2 - \text{MgF}_2$ та її оптичні властивості	101

Електрохімія

СТЕЗЕРЯНСЬКИЙ Е.А., ГУРЬЯНОВА-ДОСКОЧ І.О., ОМЕЛЬЧУК А.О. Константа стійкості іонної пари $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$	106
ПЕЧИПОРУК В.В., БОЛОТІН О.В., КУМАНЬОВА М.О., ТКАЧ В.І. Методи математичного моделювання та оптимізація умов амперометричного визначення солей полігексаметилен-гуанідину	109

Органічна хімія

ПРАТЕНКО М.К., ПАНАСЕНКО Н.В., ВОВК М.В. Синтез 3-піразолілзаміщених 1-оксотетрагідроізохінолін-4-карбонових кислот	115
ШТЕЙНБЕРГ Л.Я., ДІБРОВА В.М., ШЕЙН С.М. Каталіз фосфористою кислотою в синтезі бензаніліду	119
КОЛАСВСЬКИЙ А.М., ІВЛЕСА Т.М., ВІНОГРАДОВ В.В. Закономірності розподілу фенольних сполук між органічною та водною фазами	124

Содержание

Неорганическая и физическая химия

СЕРЕДИОК М.Л., ЗНОВЬЯК Е.А., ФРИЦКИЙ И.О., ГАСПАР А.Б., ПЮТЛИХ Ф. Явление спинового перехода в жидкокристаллическом комплексе железа (II) на основе лиганда триподандного типа	69
КРАВЧЕНКО А.В., СТАРОДУБ В.А., МЕДВЕДЕВ В.В., ХОТКЕВИЧ А.В., КАЖЕВА О.Н. Проводящие катион-радикальные соли фульваленов с гексавольфрамат-анионом	72
КАМНЕВА И.И., БОЙЧЕНКО А.П., ИВАНОВ В.В., МАРКОВ В.В., ЛОГИНОВА Л.П. Кислотно-основные свойства и комплексообразование алендроновой кислоты в водно-этанольной среде и ультрамикрорегерогенной мицеллярной среде Бридж 35	74
ПУЗИЙ А.М., ПОДДУБНАЯ О.И. Кислотно-основные свойства фосфорсодержащих углеродных адсорбентов	80
АЛЕКСАНДРОВ В.Д., СОБОЛЕВ А.Ю., СОБОЛЬ О.В. Диаграмма состояния системы кристаллогидратов $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	88
КУДИН В.Г., КОБЫЛИНСКАЯ Н.Г., ШЕВЧЕНКО М.А., СУДАВЦОВА В.С. Физико-химические свойства сплавов двойных систем Y—В (Al, Ga, In)	93
ЗИНЧЕНКО В.Ф., ТИМУХИН Е.В., ТАРАСЕНКО С.А., МОЗГОВАЯ О.В., ГОРШТЕЙН Б.А., ВИТЮКОВА Е.О. Взаимодействие в системе $\text{BaF}_2 - \text{MgF}_2$ и ее оптические свойства	101

Электрохимия

СТЕЗЕРЯНСКИЙ Э.А., ГУРЬЯНОВА-ДОСКОЧ И.А., ОМЕЛЬЧУК А.А. Константа устойчивости ионной пары $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$	106
НЕЧИПОРУК В.В., БОЛОТИН А.В., КУМАНЕВА М.А., ТКАЧ В.И. Методы математического моделирования и оптимизация условий амперометрического определения солей полигексаметиленгуанидина	109

Органическая химия

БРАТЕНКО М.К., ПАНАСЕНКО Н.В., ВОВК М.В. Синтез 3-пиразолилзамещенных 1-оксотетрагидроизохинолин-4-карбоновых кислот	115
ШТЕЙНБЕРГ Л.Я., ДИБРОВА В.М., ШЕЙН С.М. Катализ фосфористой кислотой в синтезе бензанилида	119
НИКОЛАЕВСКИЙ А.Н., ИВЛЕВА Т.Н., ВИНОГРАДОВ В.В. Закономерности распределения фенольных соединений между органической и водной фазами	124

УДК 541.49:546.722 + 544.344

М.Л.Середюк, К.О.Знов'як, І.О.Фрицький, А.Б.Гаспар, Ф.Гютліх

ЯВИЩЕ СПІНОВОГО ПЕРЕХОДУ В РІДКОКРИСТАЛІЧНОМУ КОМПЛЕКСІ ЗАЛІЗА (II) НА ОСНОВІ ЛІГАНДУ ТРИПОДАНДНОГО ТИПУ *

Методами магнетохімії, ^{57}Fe месбауерівської спектроскопії та рентенофазового аналізу досліджено новий рідкокристалічний комплекс $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}](\text{PF}_6)_2$ на основі симетричного триподанда з С20-алкільними замісниками, похідного трис(2-аміноетил)аміну. Встановлено, що комплекс проявляє неповний спіновий перехід нижче 100 К, а при нагріванні зазнає плавлення з утворенням смектичної рідкокристалічної фази.

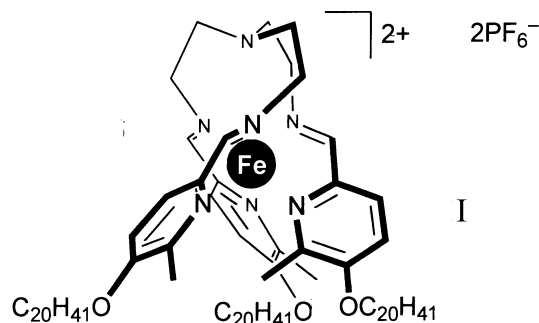
ВСТУП. Комплекси $3d^{4-7}$ іонів металів зі спіновим переходом (СП), сполуки з лабільною електронною конфігурацією, здатною перемикатися між високоспіновим (ВС) та низькоспіновим (НС) станами у відповідь на зовнішні чинники (температуру [1—5], тиск [6—9], опромінення світлом [10—13]), є одним з типів функціональних молекулярних матеріалів. У ВС та НС станах сполуки відрізняються за фізичними властивостями, зокрема за магнітними, діелектричними та оптичними характеристиками, що робить їх привабливими з точки зору можливого застосування в електронних пристроях [7—9, 14—17].

Дослідження явища СП є актуальним для розвитку сучасних технологій, зокрема для створення рідкокристалічних (РК) матеріалів [17]. Поєднання СП та РК-властивостей у металвмісних рідких кристалах (металомезогенах) може привести до ряду цінних наслідків, наприклад, можливості технологічно зручного формування тонких плівок, покращення характеристик СП, контрольованої зміни робочого температурного діапазону СП, досягнення фото- та термохромізму.

Нещодавно нами було повідомлено про моноядерні [18, 19], полімерні одновимірні [2, 20—22] та двовимірні металомезогени [23], які проявляють різні типи РК-фаз та СП-іонів заліза (II). На основі аналізу структурних та магнітних даних запропоновано три типи подібних систем: із взаємодією спінового та фазового переходів; з одночасним проявом спінового та фазового переходів в одному

температурному діапазоні; системи, в яких обидва переходи відбуваються в різних температурних інтервалах [17].

У даній роботі представлено дослідження нового моноядерного комплексу — $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}](\text{PF}_6)_2$ (I), де L = трис[3-аза-4-((5-ейкозилокси)-(6-метил)(2-піридил))бут-3-енил]амін, та вивчення його магнітних та РК-властивостей:



ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Комплекс було синтезовано за методикою, аналогічною описаній в літературі, з використанням 6-метил-5-(ейкозилокси)піколінальдегіду, трис(2-аміноетил)аміну, хлориду заліза (II) та гексафторофосфату тетрабутиламонію [18]. Елементний аналіз: для $\text{C}_{87}\text{H}_{153}\text{F}_{12}\text{FeN}_7\text{O}_3\text{P}_2$ розраховано: С 61.79; Н 9.12; N 5.80; знайдено С 61.48; Н 9.05; N 5.78.

Мас-спектрометричні вимірювання методом польової десорбції (FD) проводили на спектрометрі Finnegan MAT 95. Приведені піки відносяться до найбільш поширених ізотопів. ІЧ-спектри твердих зразків у вигляді таблеток з KBr ви-

* Роботу виконано при підтримці гранту Президента України для наукових досліджень молодих учених (№ Ф32/248-2011) ДФФД.

мірювали в діапазоні $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ на приладі Bruker Tensor 27 Spectrometer. Віднесення коливальних частот здійснювали на підставі літературних даних споріднених сполук. Магнітну сприйнятливість дрібнокристалічних зразків вимірювали в інтервалі температур $4\text{--}400\text{ К}$ на автоматичному магнетометрі Quantum Design MP-MS-2 SQUID при напруженості зовнішнього поля 1 Т та швидкості нагрівання/охолодження $2\text{ К}\cdot\text{хв}^{-1}$. Калібрування проводили з використанням металічного паладію, маса зразків для вимірювань складала $10\text{--}25\text{ мг}$. При перерахунку масової сприйнятливості на молекулярну враховували поправки на діамagnetизм (константи Паскаля) та температурно-незалежний парамагнетизм іонів $3d$ -металів. ^{57}Fe -месбауерівські вимірювання виконували з джерелом $^{57}\text{Co/Rh}$ та сцинтиляційним лічильником на зразку, вміщеному в плексигласову кювету. Для аналізу спектру використовували програму Recoil 1.03a. Термогравіметричний аналіз проводили в тандемі з ЕІ мас-спектроскопією на катіоні $[18]^+$ на приладі Mettler Toledo S851. Рентгенофазовий аналіз (РФА) здійснювали на дифрактометрі STOE STADI 2 з лінійним детектором STOE mini PSD, в інтервалі $2\theta = 2\text{--}30^\circ$ при $\text{CuK}\alpha$ -монохроматичному випромінюванні.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. На основі мас-спектрометричних досліджень було показано, що два найбільш інтенсивні піки відповідають молекулярному катіону з одним гексафлуорфосфатом ($m/z = 1546$) чи одним фторид-аніоном ($m/z = 1420$). Згідно з термогравіметричним вимірюванням сполука не містить сольватних молекул.

Відомо, що смуги поглинання $\nu_s(\text{CH}_2)$ та $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ є індикаторами конформації алкільних ланцюгів у РК-сполуках [24, 25]. Так, для розпрямлених ланцюгів з *транс*-метиленовими групами характеристичні смуги поглинання знаходяться в межах $2846\text{--}2850$ та $2915\text{--}2920\text{ см}^{-1}$, тоді як для розупорядкованих ланцюгів зі значною часткою *гауз*-метиленових груп — при $2854\text{--}2856$ та $2924\text{--}2928\text{ см}^{-1}$ [26]. Наявність смуг поглинання при 2850 та 2919 см^{-1} у спектрі сполуки I вказує на переважну *транс*-конформацію метиленових груп алкільних ланцюгів з відсутністю чи незначною часткою *гауз*-конформерів. Інформацію щодо типу упаковки ланцюгів надають маятникові коливання метиленових груп зі смугою близько 720 см^{-1} , яка спостерігається

у випадках з більш ніж чотирма послідовними CH_2 -групами [25], її форма залежить від просторового розташування ланцюгів [24]. У випадку орторомбічної підгратки існує розщеплення на дві компоненти однакової інтенсивності, у випадку ж гексагональної упаковки з одним типом ланцюгів розщеплення не відбувається. На основі цього зроблено висновок, що вузький синглет при 720 см^{-1} в спектрі сполуки I вказує на гексагональне упакування ланцюгів, в яких метиленові групи мають *транс*-конформацію.

Смуга при 1649 см^{-1} відповідає $\nu(\text{N}=\text{C})$ коливанням альдмінних груп ліганду та вказує на присутність ВС-комплексних молекул [27], а смуга при 836 см^{-1} — на присутність аніона PF_6^- .

Для сполуки I була досліджена залежність добутку $\chi_M T$ від температури у діапазоні $10\text{--}400$

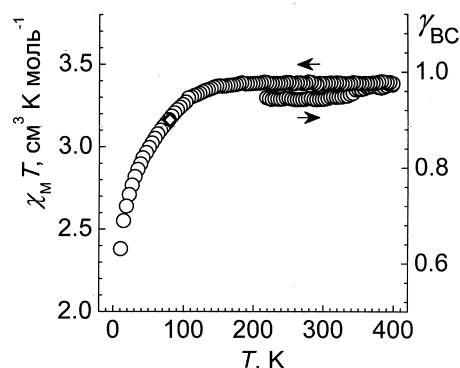


Рис. 1. Крива залежності добутку молярної магнітної сприйнятливості ($\chi_M T$) (O) від температури для сполуки I. Стрілками вказано напрямок зміни температури. Символ $\diamond$ відповідає значенню χ_{WS} , визначеному з ^{57}Fe -месбауерівського спектру при 80 К .

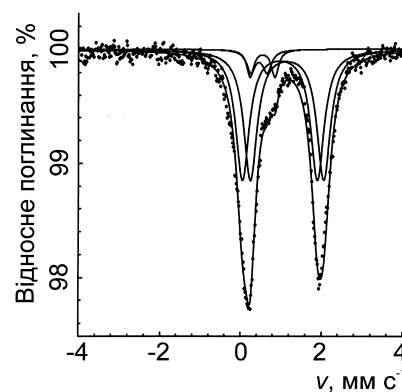


Рис. 2. ^{57}Fe -месбауерівський спектр сполуки I при 80 К .

Параметри уточнення ^{57}Fe -месбауерівського спектру сполуки I при 80 К *

СпінОВий стан	δ	ΔE_Q	$\Gamma_{1/2}$	A, % **
	мм·с ⁻¹			
НС1	0.46(0)	0.40(0)	0.11(1)	5
НС2	0.55(0)	0.61(0)	0.13(1)	5
BC1	0.98(1)	1.85(0)	0.20(0)	45
BC2	1.16(1)	1.81(0)	0.20(0)	45

* Ізомерний зсув (δ , відносно α -заліза), квадрупольне розщеплення (ΔE_Q), напівширина резонансної лінії ($\Gamma_{1/2}$) та відносне заселення дублетів (A) у ВС- та НС-станах; ** при апроксимації експериментальних точок величини були зафіксовані та не змінювались.

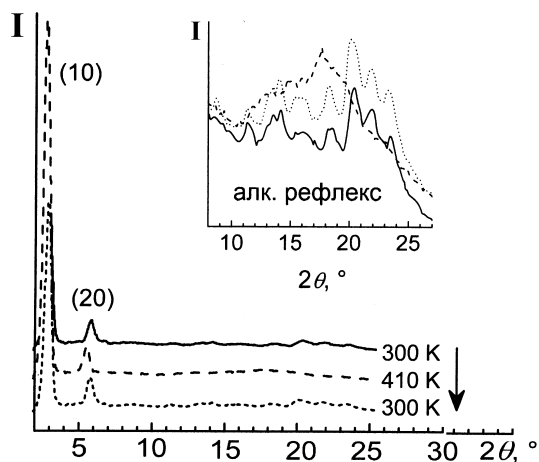


Рис. 3. Дифрактограми сполуки I при різних температурах. Вставка відповідає збільшеній області алкільного рефлекса.

К (рис. 1). Значення магнітної сприйнятливості при кімнатній температурі відповідає ВС-конфігурації іона Fe^{II} , причому при нагріванні до 400 К спостерігається незначне її підвищення внаслідок плавлення сполуки. При охолодженні добуток $\chi_M T$ залишається сталим до 100 К, а його зниження при подальшому охолодженні зумовлено СП незначної частки комплексних молекул у НС-стан та розщепленням у нульовому полі ВС-іонів Fe^{II} при температурі нижче 50 К.

^{57}Fe -месбауерівський спектр сполуки I при 80 К показано на рис. 2. Параметри уточнення, одержані апроксимацією експериментальних точок лоренцевими кривими за методом найменших

квадратів, представлені в таблиці. Спектр містить по два ВС- та НС-дублети, співвідношення сумарних площ яких відповідає співвідношенню комплексних молекул у ВС- та НС-стані відповідно. Одержане значення молярної частки ВС-фракції $\gamma_{\text{ВС}}$ співпадає з відповідними магнетохімічними даними (рис. 1). Також слід звернути увагу на виражене уширення дублетів, яке вказує на значний ступінь розупорядкування молекул, характерний для рідкого стану, що підтверджується РФА-вимірюваннями.

Дифрактограми сполуки I, виміряні при 300 та 410 К і повторно після охолодження до 300 К в області значень $2\theta = 2\text{--}30^\circ$, показано на рис. 3. При всіх температурах спостерігаються одиночні рефлекси (10) та (20) при низьких значеннях 2θ , які вказують на шарувату структуру сполуки. При нагріванні ці рефлекси зсуваються до нижчих значень 2θ . Рефлекс при $2\theta \approx 20^\circ$, що відповідає алкільним ланцюгам, також змінює інтенсивність та уширюється, що вказує на плавлення сполуки. Додаткові малоінтенсивні рефлекси вказують на порівняно високу кристалічність сполук, що зберігається навіть у РК-фазі і є, власне, типовим для шаруватих іонних металомезогенів [28, 29]. На основі РФА при 410 К встановлено утворення РК-фази смектичного типу. Міжшарова відстань d у сполуці I, обчислена за рівнянням Вульфа–Брега для рефлексу (10) у твердому та РК-станах, складає:

T, K	300 (вихідна)	410	300
d, Å:	32.0	30.4	30.4

Таким чином, на основі магнетохімічних вимірювань та месбауерівської спектроскопії на ізотопі ^{57}Fe встановлено, що комплекс I проявляє неповний СП при охолодженні до 100 К і нижче, а згідно з РФА при нагріванні до 410 К виявлено утворення смектичної РК-фази. Оскільки два явища відбуваються в різних температурних інтервалах, сполука I відноситься до третього типу за пропонуваної класифікації РК-комплексів зі СП.

РЕЗЮМЕ. Методами магнетохімії, ^{57}Fe -месбауерівської спектроскопії та рентгенофазового аналізу досліджено жидкокристалічний комплекс $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}](\text{PF}_6)_2$ на основі симетричного триподанда з С20-алкільними замісителями, производного трис(2-аміноетил)аміна. Найдено, що комплекс проявляє неповний спиновий перехід нижче 100 К, а при нагріванні

плавится с образованием смектической жидкокристаллической фазы.

SUMMARY. A novel liquid crystal complex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}]$ (PF_6)₂ based on a symmetric tripodand with C20-alkyl substituents, a derivative of tris(2-aminoethyl)amine was investigated magnetochemically, by ⁵⁷Fe Mossbauer spectroscopy, and powder X-ray diffraction. It was found, that the complex exhibits an incomplete spin transition below 100 K, and upon heating melts with the formation of a smectic liquid crystalline phase.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Top. Curr. Chem.* / Ed. by P. Gutlich, G. Goodwin. -Berlin: Springer, 2004. -Vol. 233–235.
2. *Gaspar A.B., Ksenofontov V., Serebyuk M., Gutlich P.* // *Coord. Chem. Rev.* -2005. -**249**, № 23. -P. 2661–2676.
3. *Real J.A., Gaspar A.B., Munoz M.C.* // *Dalton Trans.* -2005. -№ 12. -P. 2062–2079.
4. *Real J.A., Gaspar A.B., Niel V., Munoz M.C.* // *Coord. Chem. Rev.* -2003. -**236**, № 1–2. -P. 121–141.
5. *Gutlich P., Hauser A., Spiering H.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* -1994. -**33**, № 20. -P. 2024–2054.
6. *Gutlich P., Ksenofontov V., Gaspar A.B.* // *Coord. Chem. Rev.* -2005. -**249**, № 17–18. -P. 1811–1829.
7. *Galet A., Gaspar A.B., Munoz M.C. et al.* // *Adv. Mater.* -2005. -**17**, № 24. -P. 2949–2953.
8. *Kahn O., Martinez J.* // *Science*. -1998. -**279**. -P. 44–48.
9. *Kahn O., Krober C., Jay C.* // *Adv. Mater.* -1992. -**4**, № 11. -P. 718–728.
10. *Decurtins S., Gutlich P., Kohler C.P. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* -1984. -**105**, № 1. -P. 1–4.
11. *Trzop E., Cointe M.B.L., Cailleau H. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* -2007. -**40**. -P. 158–164.
12. *Letard J.F.* // *J. Mater. Chem.* -2006. -**16**, № 26. -P. 2550–2559.
13. *Bonhommeau S., Molnar G., Galet A. et al.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* -2005. -**44**, № 26. -P. 4069–4073.
14. *Agusti G., Ohtani R., Yoneda K. et al.* // *Ibid.* -2009. -**48**, № 47. -P. 8944–8947.
15. *Ohba M., Yoneda K., Agusi G. et al.* // *Ibid.* -2009. -**48**, № 26. -P. 4767–4771.
16. *Southon P.D., Liu L., Fellows E.A. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* -2009. -**130**, № 31. -P. 10998–11009.
17. *Gaspar A.B., Serebyuk M., Gutlich P.* // *Coord. Chem. Rev.* -2009. -**253**, № 19–20. -P. 2399–2413.
18. *Serebyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* -2008. -**130**, № 4. -P. 1431–1439.
19. *Serebyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* -2008. -**18**. -P. 2089–2101.
20. *Serebyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al.* // *Chem. Mater.* -2006. -**18**, № 10. -P. 2513–2519.
21. *Serebyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al.* // *Hyperfine Interact.* -2006. -**166**, № 1–4. -P. 385–390.
22. *Serebyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al.* // *Inorg. Chem.* -2008. -**47**, № 11. -P. 10232–10245.
23. *Serebyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al.* // *Ibid.* -2010. -**49**, № 21. -P. 10022–10031.
24. *Snyder R.G.* // *J. Mol. Spectrosc.* -1961. -**7**, № 1–6. -P. 116–144.
25. *Park S.-H., Lee C.E.* // *Chem. Mater.* -2006. -**18**, № 4. -P. 981–987.
26. *MacPhail R.A., Strauss H.L., Snyder R.G., Elliger C.A.* // *J. Phys. Chem.* -1984. -**88**, № 3. -P. 334–341.
27. *Nakamoto K.* *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Pt B.* -New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
28. *Marques E.F., Burrows H.D., da Miguel Graca M.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* -1998. -**94**, № 12. -P. 1729–1736.
29. *Binnemars K.* // *Chem. Rev.* -2005. -**105**, № 11. -P. 4148–4204.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
Інститут молекулярної науки університету Валенсії, Іспанія
Університет ім. Йоханеса Гутенберга, Майнц, ФРН

Надійшла 09.09.2011

УДК 544.6542

А.В.Кравченко, В.А.Стародуб, В.В.Медведев, А.В.Хоткевич, О.Н.Кажева

ПРОВОДЯЩИЕ КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ СОЛИ ФУЛЬВАЛЕНОВ С ГЕКСАВОЛЬФРАМАТ-АНИОНОМ

Изучены ИК-спектры катион-радикальных солей (КРС) бис(этилендитиоло)тетратиофульвалена (ЕТ), тетратиофульвалена (ТТФ) и тетраметилтетратиофульвалена (ТМТТФ) состава (ЕТ)₂W₆O₁₉, (ТТФ)₂W₆O₁₉ и (ТМТТФ)₂W₆O₁₉. На монокристаллах КРС измерена проводимость в широком температурном интервале. Соединения являются полупроводниками. Обсуждаются модели их проводимости и связь со структурой.

© А.В.Кравченко, В.А.Стародуб, В.В.Медведев, А.В.Хоткевич, О.Н.Кажева, 2012

плавится с образованием смектической жидкокристаллической фазы.

SUMMARY. A novel liquid crystal complex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}]$ (PF_6)₂ based on a symmetric tripodand with C20-alkyl substituents, a derivative of tris(2-aminoethyl)amine was investigated magnetochemically, by ⁵⁷Fe Mossbauer spectroscopy, and powder X-ray diffraction. It was found, that the complex exhibits an incomplete spin transition below 100 K, and upon heating melts with the formation of a smectic liquid crystalline phase.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Top. Curr. Chem.* / Ed. by P. Gutlich, G. Goodwin. -Berlin: Springer, 2004. -Vol. 233–235.
2. *Gaspar A.B., Ksenofontov V., Serebyuk M., Gutlich P.* // *Coord. Chem. Rev.* -2005. -**249**, № 23. -P. 2661–2676.
3. *Real J.A., Gaspar A.B., Munoz M.C.* // *Dalton Trans.* -2005. -№ 12. -P. 2062–2079.
4. *Real J.A., Gaspar A.B., Niel V., Munoz M.C.* // *Coord. Chem. Rev.* -2003. -**236**, № 1–2. -P. 121–141.
5. *Gutlich P., Hauser A., Spiering H.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* -1994. -**33**, № 20. -P. 2024–2054.
6. *Gutlich P., Ksenofontov V., Gaspar A.B.* // *Coord. Chem. Rev.* -2005. -**249**, № 17–18. -P. 1811–1829.
7. *Galet A., Gaspar A.B., Munoz M.C. et al.* // *Adv. Mater.* -2005. -**17**, № 24. -P. 2949–2953.
8. *Kahn O., Martinez J.* // *Science*. -1998. -**279**. -P. 44–48.
9. *Kahn O., Krober C., Jay C.* // *Adv. Mater.* -1992. -**4**, № 11. -P. 718–728.
10. *Decurtins S., Gutlich P., Kohler C.P. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* -1984. -**105**, № 1. -P. 1–4.
11. *Trzop E., Cointe M.B.L., Cailleau H. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* -2007. -**40**. -P. 158–164.
12. *Letard J.F.* // *J. Mater. Chem.* -2006. -**16**, № 26. -P. 2550–2559.
13. *Bonhommeau S., Molnar G., Galet A. et al.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* -2005. -**44**, № 26. -P. 4069–4073.
14. *Agusti G., Ohtani R., Yoneda K. et al.* // *Ibid.* -2009. -**48**, № 47. -P. 8944–8947.
15. *Ohba M., Yoneda K., Agusi G. et al.* // *Ibid.* -2009. -**48**, № 26. -P. 4767–4771.
16. *Southon P.D., Liu L., Fellows E.A. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* -2009. -**130**, № 31. -P. 10998–11009.
17. *Gaspar A.B., Serebyuk M., Gutlich P.* // *Coord. Chem. Rev.* -2009. -**253**, № 19–20. -P. 2399–2413.
18. *Serebyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* -2008. -**130**, № 4. -P. 1431–1439.
19. *Serebyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* -2008. -**18**. -P. 2089–2101.
20. *Serebyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al.* // *Chem. Mater.* -2006. -**18**, № 10. -P. 2513–2519.
21. *Serebyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al.* // *Hyperfine Interact.* -2006. -**166**, № 1–4. -P. 385–390.
22. *Serebyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al.* // *Inorg. Chem.* -2008. -**47**, № 11. -P. 10232–10245.
23. *Serebyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al.* // *Ibid.* -2010. -**49**, № 21. -P. 10022–10031.
24. *Snyder R.G.* // *J. Mol. Spectrosc.* -1961. -**7**, № 1–6. -P. 116–144.
25. *Park S.-H., Lee C.E.* // *Chem. Mater.* -2006. -**18**, № 4. -P. 981–987.
26. *MacPhail R.A., Strauss H.L., Snyder R.G., Elliger C.A.* // *J. Phys. Chem.* -1984. -**88**, № 3. -P. 334–341.
27. *Nakamoto K.* *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Pt B.* -New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
28. *Marques E.F., Burrows H.D., da Miguel Graca M.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* -1998. -**94**, № 12. -P. 1729–1736.
29. *Binnemars K.* // *Chem. Rev.* -2005. -**105**, № 11. -P. 4148–4204.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
Інститут молекулярної науки університету Валенсії, Іспанія
Університет ім. Йоханеса Гутенберга, Майнц, ФРН

Надійшла 09.09.2011

УДК 544.6542

А.В.Кравченко, В.А.Стародуб, В.В.Медведев, А.В.Хоткевич, О.Н.Кажева

ПРОВОДЯЩИЕ КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ СОЛИ ФУЛЬВАЛЕНОВ С ГЕКСАВОЛЬФРАМАТ-АНИОНОМ

Изучены ИК-спектры катион-радикальных солей (КРС) бис(этилендитиоло)тетратиофульвалена (ЕТ), тетратиофульвалена (ТТФ) и тетраметилтетратиофульвалена (ТМТТФ) состава (ЕТ)₂W₆O₁₉, (ТТФ)₂W₆O₁₉ и (ТМТТФ)₂W₆O₁₉. На монокристаллах КРС измерена проводимость в широком температурном интервале. Соединения являются полупроводниками. Обсуждаются модели их проводимости и связь со структурой.

© А.В.Кравченко, В.А.Стародуб, В.В.Медведев, А.В.Хоткевич, О.Н.Кажева, 2012

ВВЕДЕНИЕ. После открытия высокопроводящих ион-радикальных солей и комплексов с переносом заряда исследования новых низкоразмерных материалов привели к возникновению новой области химии твердого тела — химии синтетических металлов, сверхпроводников и полупроводников.

Перспективными донорами для синтеза КРС являются ТТФ и его производные. Они образуют различные типы слоистых структур, содержащих стопки катион-радикалов и анионные слои. Характер анионов в значительной степени определяет структуру и свойства КРС. Анионы полиметаллатов позволяют в широких пределах изменять эти параметры [1—4]. В этих анионах в результате переноса заряда степень окисления металла может снижаться, что приводит к смешанной валентности и возникновению проводимости в анионной подсистеме. Анионы полиоксометаллатов объединяют в себе как необычные теоретические, так и прикладные аспекты [3, 4]. При этом комплекс физических и спектральных характеристик КРС в значительной степени определяется атомом металла в анионе.

Особый интерес представляют КРС фульватенов с полиоксомолибдат- и полиоксовольфрамат-анионами, которые рассматриваются как новые перспективные функциональные материалы [3, 4]. Это обусловило выбор соответствующего аниона.

Цель работы — изучение проводящих и спектральных характеристик полученных ранее монокристаллов КРС $(\text{ET})_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ (I), $(\text{TTF})_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ (II) и $(\text{TMTTF})_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ (III).

Электросинтез КРС I—III и установление их структур описано нами в работе [5].

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Измерения электропроводности монокристаллов проведены по четырехконтактной схеме на переменном токе в температурном интервале 300—100 К. Контакты из золотой проволоки приклеивались к кристаллу серебряной пастой. При комнатной температуре удельная электропроводность составляет: для соединения I — $\sigma_{RT} = 0.76$, для II — $\sigma_{RT} = 0.28$, для III — $\sigma_{RT} = 2.1 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Все исследованные соединения имеют полупроводниковый характер проводимости. Температурная зависимость сопротивления КРС I—III показана на рис. 1.

Температурная зависимость электрического

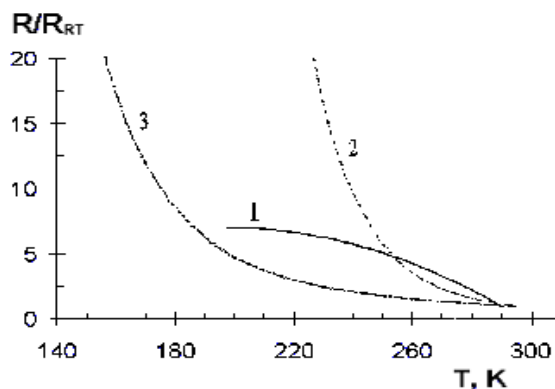


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления КРС I—III (1—3 соответственно).

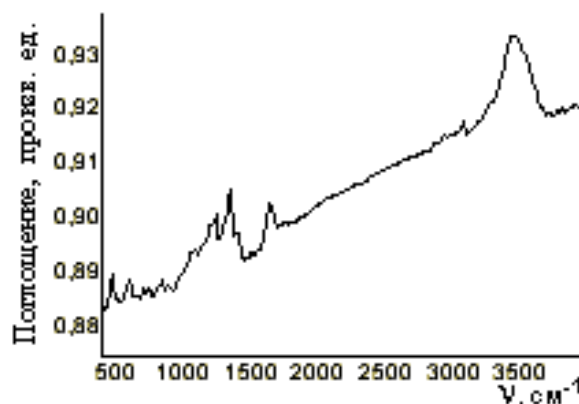


Рис. 2. ИК-спектр поглощения КРС I.

сопротивления КРС I с хорошим приближением адекватно не описывается в рамках обычных моделей. Температурная зависимость электрического сопротивления КРС II описывается моделью термически активированных прыжков переносной длины:

$$\ln(R/R_{RT}) = -22.9414 - \frac{390.85}{\sqrt{T}}$$

и свидетельствует о квазиодномерном характере проводимости полупроводника.

Температурная зависимость электрического сопротивления КРС III (рис. 1) описывается простой двухуровневой моделью:

$$\ln(R/R_{RT}) = -9.9691 + 2928/T.$$

Отсюда получаем ширину запрещенной зоны 0.5 эВ.

ИК-спектры поглощения КРС I—III на таблетках с KBr измерены в интервале волновых чисел 400—4000 см^{-1} .

В ИК-спектре КРС I (рис. 2) наблюдаются уширенные за счет электрон-фононного взаимодействия линии колебательной структуры в области 900—1400 см⁻¹ и непрерывное поглощение, обусловленное возбуждением электронов проводимости, начиная с 900 см⁻¹.

Это позволяет оценить для соединения ширину запрещенной зоны ≈ 0.11 эВ. Ее значение для КРС III, оцененное по началу непрерывного поглощения в ИК-спектре, несколько меньше значения, полученного из резистивных измерений, что может быть связано с влиянием материала контакта на измеряемую величину.

Несмотря на то, что полупроводниковые КРС I—III являются изоструктурными [5], их электрофизические свойства и модели проводимости существенно различны. При одинаковом типе слоистой упаковки кристаллов КРС фульваленов с гексавольфрамат-анионом проводимость немонотонно зависит от размеров катион-радикала и определяется также потенциалом ионизации и поляризуемостью донора [6].

РЕЗЮМЕ. Вивчено ІЧ-спектри катіон-радикальних солей (КРС) біс(етилентіоліоло)тетратіофульвалену (ЕТ), тетратіофульвалену (ТТФ) і тетраметилтетратіофульвалену (ТМТТФ) складу (ЕТ)₂W₆O₁₉, (ТТФ)₂W₆O₁₉

та (ТМТТФ)₂W₆O₁₉. На монокристалах КРС виміряна провідність у широкому температурному інтервалі. Сполуки є напівпровідниками. Обговорюються моделі їх провідності та зв'язок зі структурою.

SUMMARY. IR-spectra of radical-cation salts (RKS) bis (ethylenedithiolo) tetrathiafulvalene (ET), tetrathiafulvalene (TTF) and tetramethyltetrathiafulvalene (TMTTF) of composition (ET)₂W₆O₁₉, (TTF)₂W₆O₁₉ and (TMTTF)₂W₆O₁₉. Conductivity on RKS single crystals was measured in high temperature interval. The compounds are semiconductors. It's models of and conductivity and connection with structure are discussed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Coronado E., Clemente-Leon M., Galan-Mascaros J.R. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. -2000. -P. 3955—3961.
2. Lapinski A., Starodub V., Golub M. et al. // Synthetic Metals. -2003. -**138**, № 3. -P. 483—489.
3. Coronado E., Gimenez-Saiz C., Gomez-Garsia C.J. // Coord. Chem. Rev. -2005. -**249**. -P. 1776—1796.
4. Long D.-L., Cronin L. // Chem. Eur. J. -2006. -№ 12. -P. 3698—3706.
5. Кажева О.Н., Александров Г.Г., Дьяченко О.А. и др. // Вестн. Харьков. национ. ун-та. Химия. -2010. -Вып. 19(42). -С. 144—149.
6. Kazheva O.N., Alexandrov G.G., Kravchenko A.V. et al. // Inorg. Chem. -2011. -**50**. -P. 444—450.

Харьковский национальный университет им. В.Н.Каразина

Поступила 05.07.2011

УДК 544.183.25

Н.Н.Камнева, А.П.Бойченко, В.В.Иванов, В.В.Марков, Л.П.Логинова

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ АЛЕНДРОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОЙ СРЕДЕ И УЛЬТРАМИКРОГЕТЕРОГЕННОЙ МИЦЕЛЛЯРНОЙ СРЕДЕ БРИДЖ 35

Получены константы диссоциации 4-амино-1-гидроксипутилендифосфоновой (алендроновой) кислоты, а также константы устойчивости комплексов Ca²⁺ и Mg²⁺ с алендронатом в воде, мицеллярном растворе Бридж 35 и смешанном растворителе вода—этанол. Полуэмпирическими квантово-химическими методами доказана большая устойчивость цвиттер-ионной формы алендроновой кислоты, а также установлены места координации Ca²⁺. В мицеллярной среде сила алендроновой кислоты по всем исследованным ступеням диссоциации увеличивается, а в смешанном растворителе наблюдается рост рK_{а3} по сравнению с водным раствором. В среде вода—этанол возрастает устойчивость комплексов Ca²⁺ и Mg²⁺ с алендронатом. Выявленное влияние растворителей на протолитические и комплексообразующие свойства указывает на отсутствие простой аналогии между водно-органическими средами и ультрамикрорегетерогенными мицеллярными растворами неионногенных поверхностно-активных веществ.

© Н.Н.Камнева, А.П.Бойченко, В.В.Иванов, В.В.Марков, Л.П.Логинова, 2012

В ИК-спектре КРС I (рис. 2) наблюдаются уширенные за счет электрон-фононного взаимодействия линии колебательной структуры в области $900\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ и непрерывное поглощение, обусловленное возбуждением электронов проводимости, начиная с 900 см^{-1} .

Это позволяет оценить для соединения ширину запрещенной зоны $\approx 0.11\text{ эВ}$. Ее значение для КРС III, оцененное по началу непрерывного поглощения в ИК-спектре, несколько меньше значения, полученного из резистивных измерений, что может быть связано с влиянием материала контакта на измеряемую величину.

Несмотря на то, что полупроводниковые КРС I—III являются изоструктурными [5], их электрофизические свойства и модели проводимости существенно различны. При одинаковом типе слоистой упаковки кристаллов КРС фульваленов с гексавольфрамат-анионом проводимость немонотонно зависит от размеров катион-радикала и определяется также потенциалом ионизации и поляризуемостью донора [6].

РЕЗЮМЕ. Вивчено ІЧ-спектри катіон-радикальних солей (КРС) біс(етилентіоліо)тетратіофульвалену (ЕТ), тетратіофульвалену (ТТФ) і тетраметилтетратіофульвалену (ТМТТФ) складу $(\text{ET})_2\text{W}_6\text{O}_{19}$, $(\text{TTF})_2\text{W}_6\text{O}_{19}$

та $(\text{TMTTF})_2\text{W}_6\text{O}_{19}$. На монокристалах КРС виміряна провідність у широкому температурному інтервалі. Сполуки є напівпровідниками. Обговорюються моделі їх провідності та зв'язок зі структурою.

SUMMARY. IR-spectra of radical-cation salts (RKS) bis (ethylenedithiolo) tetrathiafulvalene (ET), tetrathiafulvalene (TTF) and tetramethyltetrathiafulvalene (TMTTF) of composition $(\text{ET})_2\text{W}_6\text{O}_{19}$, $(\text{TTF})_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ and $(\text{TMTTF})_2\text{W}_6\text{O}_{19}$. Conductivity on RKS single crystals was measured in high temperature interval. The compounds are semiconductors. It's models of and conductivity and connection with structure are discussed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Coronado E., Clemente-Leon M., Galan-Mascaros J.R. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. -2000. -P. 3955—3961.
2. Lapinski A., Starodub V., Golub M. et al. // Synthetic Metals. -2003. -**138**, № 3. -P. 483—489.
3. Coronado E., Gimenez-Saiz C., Gomez-Garsia C.J. // Coord. Chem. Rev. -2005. -**249**. -P. 1776—1796.
4. Long D.-L., Cronin L. // Chem. Eur. J. -2006. -№ 12. -P. 3698—3706.
5. Кажева О.Н., Александров Г.Г., Дьяченко О.А. и др. // Вестн. Харьков. национ. ун-та. Химия. -2010. -Вып. 19(42). -С. 144—149.
6. Kazheva O.N., Alexandrov G.G., Kravchenko A.V. et al. // Inorg. Chem. -2011. -**50**. -P. 444—450.

Харьковский национальный университет им. В.Н.Каразина

Поступила 05.07.2011

УДК 544.183.25

Н.Н.Камнева, А.П.Бойченко, В.В.Иванов, В.В.Марков, Л.П.Логинова

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ АЛЕНДРОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОЙ СРЕДЕ И УЛЬТРАМИКРОГЕТЕРОГЕННОЙ МИЦЕЛЛЯРНОЙ СРЕДЕ БРИДЖ 35

Получены константы диссоциации 4-амино-1-гидроксипутилендифосфоновой (алендроновой) кислоты, а также константы устойчивости комплексов Ca^{2+} и Mg^{2+} с алендронатом в воде, мицеллярном растворе Бридж 35 и смешанном растворителе вода—этанол. Полуэмпирическими квантово-химическими методами доказана большая устойчивость цвиттер-ионной формы алендроновой кислоты, а также установлены места координации Ca^{2+} . В мицеллярной среде сила алендроновой кислоты по всем исследованным ступеням диссоциации увеличивается, а в смешанном растворителе наблюдается рост $\text{pK}_{\text{a}3}$ по сравнению с водным раствором. В среде вода—этанол возрастает устойчивость комплексов Ca^{2+} и Mg^{2+} с алендронатом. Выявленное влияние растворителей на протолитические и комплексообразующие свойства указывает на отсутствие простой аналогии между водно-органическими средами и ультрамикрорегетерогенными мицеллярными растворами неионногенных поверхностно-активных веществ.

© Н.Н.Камнева, А.П.Бойченко, В.В.Иванов, В.В.Марков, Л.П.Логинова, 2012

ВВЕДЕНИЕ. Аминодифосфоновые кислоты (АДФК) содержат фрагмент со связью P–C–P, аналогичный пирофосфату, который является строительным материалом костной ткани и влияет на метаболизм кальция [1–3]. В настоящее время аминобисфосфонаты широко используются для лечения костных заболеваний [4]. Активность аминобисфосфонатов может быть связана с формированием комплексов с кальцием [5, 6], поэтому данные об их протолитических и комплексобразующих свойствах, а также строении кислот и металлокомплексов в растворах представляют особый интерес для изучения эффективности лекарств на основе аминодифосфоновых кислот [7, 8]. Однако свойства протолитов в водных растворах и ультрамикрорегетерогенных биологических системах могут значительно различаться, что стимулирует поиск простых и стабильных сред для исследования процессов ионизации, комплексообразования, агрегации и т.п. в условиях, имитирующих условия протекания реакций в биологических системах [9]. Организованные среды — мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) являются хорошими кандидатами на роль биомиметиков [10–12]. Так, например, растворы неионного ПАВ Бридж 35 широко используются для изучения равновесий и процессов распределения между внеклеточной жидкостью и мембраной по данным мицеллярной жидкостной хроматографии [13, 14]. Однако возникает вопрос об аналогии между влиянием мицеллярных сред на протолитические и комплексообразующие свойства веществ и влиянием смешанных водно-органических растворителей, которые часто используют в качестве среды-биомиметика [15].

Наиболее популярным препаратом второго поколения лекарственной группы бисфосфонатов является натриевая соль 1-гидрокси-4-аминобутилиден-1,1-дифосфоновой (алендроновой) кислоты. В настоящей работе изучено влияние мицеллярной среды Бридж 35 и водно-органической среды вода—этанол на константы диссоциации алендроновой кислоты и комплексообразование алендроната с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} ; полуэмпирическими квантово-химическими методами определены устойчивые конформеры кислоты и металлокомплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Фармакопейный стандарт субстанции алендроната натрия

тригидрат был предоставлен АТ Стома, Харьков. Исходный раствор хлороводородной кислоты с концентрацией 0.10 М готовили разбавлением концентрированного раствора HCl (х.ч., пл. 1.173 г/см³) и стандартизовали по навескам карбоната натрия. Исходный раствор KOH, свободный от карбонатов, готовили по методике [16, с. 27–29], а раствор NaOH — по методике [17]. Полученные растворы щелочей стандартизовали по навескам адипиновой кислоты. Рабочие растворы HCl, NaOH и KOH готовили разбавлением исходного раствора непосредственно перед титрованием. В качестве фонового электролита применяли KCl (ч.д.а., Донецкий завод химреактивов) или NaCl (фарм., Химлаборреактив). Для приготовления сред для титрования использовали неионогенное ПАВ Бридж 35 (Мерк, Германия) и спирт этиловый ректифицированный. Растворы солей CaCl_2 и MgCl_2 с концентрацией 0.10 М готовили по навескам их солей и стандартизовали комплексонометрически. Для приготовления всех растворов применялась свободная от карбонатов бидистиллированная вода.

Потенциометрические титрования выполнены при температуре 25.0 ± 0.1 °C. Ячейка состояла из стеклянного электрода ЭСЛ-63-07 и полужлемента сравнения ЭВЛ-1М3. рН-метрическую ячейку градуировали по стандартным буферным растворам с рН 3.56, 4.01, 6.86 и 9.18. Разность потенциалов измеряли по компенсационной схеме (потенциометр Р-307, нуль-инструмент рН-метр рН 121) со стандартным отклонением не выше 0.2 мВ. В качестве среды использовали мицеллярные растворы Бридж 35 с концентрацией 0.10 моль/л и смешанный растворитель вода—этанол с объемной долей последнего 50 %. Ионную силу 0.10 моль/л во всех растворах поддерживали добавками KCl или NaCl. Концентрация алендроната натрия в титруемых растворах составляла $1.00 \cdot 10^{-3}$ М, объем титруемого раствора — 20 мл. Для определения констант диссоциации раствор алендроната натрия титровали раствором KOH или NaOH с концентрацией $3.00 \cdot 10^{-3}$ М. При изучении комплексообразования методом конкурентной рН-метрии титруемый раствор содержал $1.00 \cdot 10^{-3}$ М алендроната натрия и $1.00 \cdot 10^{-3}$ М ионов кальция или магния.

Данные потенциометрических титрований обрабатывали по программе CLINP 2.1 (<http://www-chemo.univer.kharkov.ua>) [18]. Найденные в

Т а б л и ц а 1

Энергии и дипольные моменты для различных конформеров алендроновой кислоты и комплексов Ca^{2+} с алендронатом, рассчитанные различными полуэмпирическими методами

Метод	Алендроновая кислота (рис. 1,а)		Комплекс CaHL^-	Комплекс CaH_2L (рис. 1,б)	
	Молекулярная форма, конформер I	Цвиттер-ионная форма, конформер II		конформер III	конформер IV
MNDO	-3.0614 / 2.857 *	-3.0625 / 4.166 *	-3.3325	-3.3315	-3.3315
AM1	-3.2783 / .937	-3.2785 / 4.140	-3.3605	-3.2770	-3.2770
PM3	-3.0246 / 2.929	-3.0250 / 4.013	-3.0161	-3.0122	-3.0080
PM6	-3.0610 / 2.844	-3.0614 / 4.273	-3.0563	-3.0560	-3.0559

* Энергия, $\cdot 10^{-8}$ Дж/моль / дипольный момент, Д.

параллельных титрованиях значения показателей константы ионизации усредняли, применяя подход, предложенный в работе [19], учитывающий корреляцию значений констант, полученных из одного эксперимента, и их дисперсии. Подход реализован нами в виде модуля программы MATLAB 7.0 (<http://www.mathworks.com/>) [12]. Для построения диаграмм распределения по значениям констант диссоциации использовали программу HySS2009 (<http://www.hyperquad.co.uk/>), для полуэмпирических квантово-химических расчетов энергий и дипольных моментов молекул — программы МОРАС 2009 (<http://www.MORAS2009.com/>) [20] и HyperChem 6.0 (<http://www.hyper.com/>). Расчеты проводили с учетом среды с диэлектрической проницаемостью 56.15.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Согласно литературным данным, наиболее вероятной формой существования электронейтральных форм аминокислот является цвиттер-ион, который находится в равновесии с молекулярной формой [21]. Результаты квантово-химических расчетов, проведенные полуэмпирическими методами MNDO, AM1, PM3 и PM6, также указывают на большую устойчивость цвиттер-ионного конформера (табл. 1, рис. 1, а) даже без учета сольватации аминогруппы и фосфоновых групп молекулами воды. Стабилизация цвиттер-иона (конформер II, рис. 1, а) проходит за счет внутримолекулярной компенсации положительного заряда протонированной аминогруппы.

Таким образом, протолитические равновесия алендроновой кислоты в водных растворах

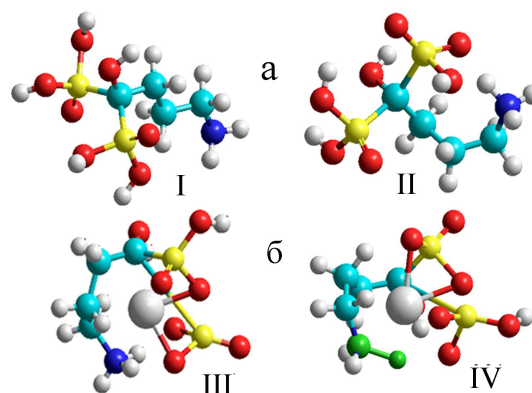
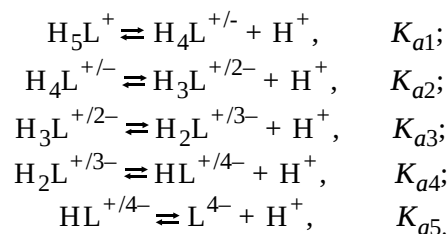


Рис. 1. Структура молекулярной (I) и цвиттер-ионной (II) формы алендроновой кислоты, а также комплекса CaH_2L , в котором ион кальция координирован по фосфоновым группам одного атома фосфора (III) и двум различным атомам фосфора (IV).

включают диссоциацию протонированной аминогруппы и двух фосфоновых групп в соответствии со следующей схемой:



При этом считается, что бетаинный протон АДФК отщепляется последним (K_{a5}) [21], а геминальная гидроксильная группа не диссоциирует до pH 13 [23]. Ранее нами были переопределены

константы диссоциации алендроновой кислоты в водных растворах и показана возможность ее количественного определения в лекарственных формах методом потенциометрического титрования [12]. В табл. 2 представлены показатели констант диссоциации алендроновой кислоты в воде, а также полученные нами данные для мицеллярной среды Бридж 35 и смешанного растворителя вода—этанол.

Показатели констант диссоциации, определенные в мицеллярной среде, называют кажущимися, так как рН измеряют в объеме водной фазы, а протолитические формы кислоты могут находиться как в водной фазе, так и в мицеллярной псевдофазе [24, 25]. Поскольку в литературе известны данные о комплексообразовании некоторых дифосфоновых кислот с ионами натрия [3, 26], представлялось интересным проверить, насколько зависят константы диссоциации от типа титранта (раствор NaOH и KOH). Анализ данных табл. 2 показывает, что значения pK_a в среде вода—этанол не зависят от природы катиона в составе щелочи, что согласуется с ранее установленной нами возможностью использовать раствор NaOH в качестве титранта при количественном определении алендроновой кислоты [12].

В мицеллярной среде неионогенного ПАВ Бридж 35 наблюдается усиление кислотности алендроновой кислоты (табл. 2). Увеличение pK_{a3} в водно-органическом растворителе по сравнению с водным раствором объясняется стабилизацией частицы с меньшим суммарным зарядом, то есть H_3L^{+2-} . При этом очевидно, что противоположный эффект среды в случае раствора неионогенного ПАВ должен рассматриваться как специфическое влияние ультрамикрорегерогенной среды. Интересно, что pK_{a4} уменьшается как в мицеллярной среде Бридж 35, так и в смешанном растворителе вода—этанол, хотя в первом случае эффект выражен гораздо сильнее. Аномальное увеличение силы кислоты в водно-органическом растворителе может быть связано с изменением порядка диссоциации протонов и отщеплением бетаинового протона на этой ступени, когда суммарный заряд продуктов диссоциации не меняется. На такую возможность указывается и в работе [21] для памидроновой кислоты. Однако значение pK_{a5} в водно-этанольной среде также уменьшается, что может объясняться только диссоциацией бетаинового протона. Поэтому факт умень-

Т а б л и ц а 2

Показатели констант диссоциации pK_{an} алендроновой кислоты в водной, мицеллярной среде Бридж 35 и смешанном растворителе вода—этанол

pK_{an}	Водный раствор 0.10 М KCl [12]*	Водный 0.10 М раствор Бридж 35, 0.10 М KCl*	Вода—этанол 50 % (по объему)	
			0.10 М KCl*	0.10 М NaCl**
pK_{a3}	6.38 ± 0.03	5.79 ± 0.05	7.4 ± 0.10	7.4 ± 0.02
pK_{a4}	10.68 ± 0.06	6.75 ± 0.05	9.4 ± 0.2	9.58 ± 0.04
pK_{a5}	11.4 ± 0.23	8.66 ± 0.04	10.5 ± 0.4	10.45 ± 0.07

* Титрант — раствор KOH, ** NaOH.

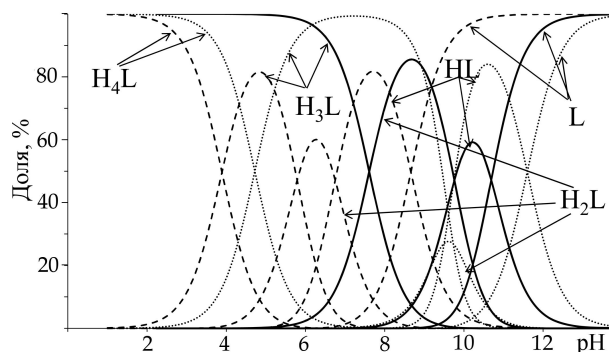


Рис. 2. Долевая диаграмма распределения протолитических форм алендроновой кислоты в водных растворах (точечная линия), мицеллярных растворах Бридж 35 (пунктирная линия) и в смешанном растворителе вода—этанол (сплошная линия).

шения значений pK_{a4} и pK_{a5} в водно-этанольной среде можно объяснить, предполагая, что конформеры HL^{+4-} и HL^{3-} находятся в равновесии, константа которого изменяется при переходе от водных растворов к водно-этанольным растворам и ультрамикрорегерогенной среде.

Сближение значений pK_{a3} — pK_{a5} приводит к сужению областей преобладания промежуточных протолитических форм. Кроме того, значительное уменьшение pK_{a5} в мицеллярной среде Бридж 35 способствует смещению областей преобладания всех протолитических форм алендроновой кислоты в область более низких значений pH (рис. 2).

Изучение комплексообразования ионов кальция и магния с алендроновой кислотой мето-

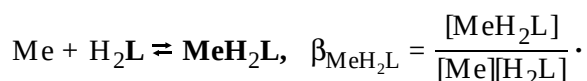
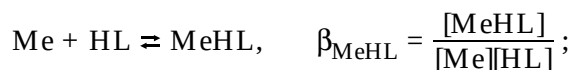
дами молекулярной спектроскопии затруднено отсутствием хромофоров и флуорофоров в ее молекуле. Поэтому для получения данных о модели комплексообразования и константах устойчивости комплексов ионов кальция и магния с алендронатом в воде, мицеллярных растворах Бридж 35 и среде вода—этанол нами был использован метод конкурентной рН-метрии. Комплексы MeHL , MeH_2L (заряды комплексов не приведены) образуются во всех изученных системах. Кроме того, в мицеллярных растворах Бридж 35 из-за преобладания депротонированного аниона L^{4-} уже при рН 8.6 зафиксировано образование комплексов MeL (рис. 3). Логарифмы констант устойчивости комплексов, соответствующие уравнениям реакций, приведенным ниже, представлены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Логарифм констант устойчивости комплексов кальция и магния с алендроновой кислотой в водных, мицеллярных растворах Бридж 35 и смешанном растворителе вода—этанол

Комп- лекс	Водный раствор 0.10 М KCl^*	Водный 0.10 М раствор Бридж 35, 0.10 М KCl^*	Вода—этанол 50 % (по объему)	
			0.10 М KCl^*	0.10 М NaCl^{**}
CaH_2L	2.35 ± 0.2	4.03 ± 0.10	5.2 ± 0.3	5.2 ± 0.1
CaHL	6.09 ± 0.11	5.29 ± 0.08	7.0 ± 0.4	6.6 ± 0.2
CaL	—	7.85 ± 0.06	—	—
MgH_2L	3.01 ± 0.15	3.59 ± 0.07	5.4 ± 0.2	5.1 ± 0.2
MgHL	6.62 ± 0.07	4.19 ± 0.07	6.9 ± 0.3	6.6 ± 0.3
MgL	8.29 ± 0.08	6.15 ± 0.05	—	—

* Титрант — раствор KOH , ** NaOH .



В смешанном растворителе вода—этанол наблюдается увеличение устойчивости комплексов кальция и магния с алендронатом, что согласуется

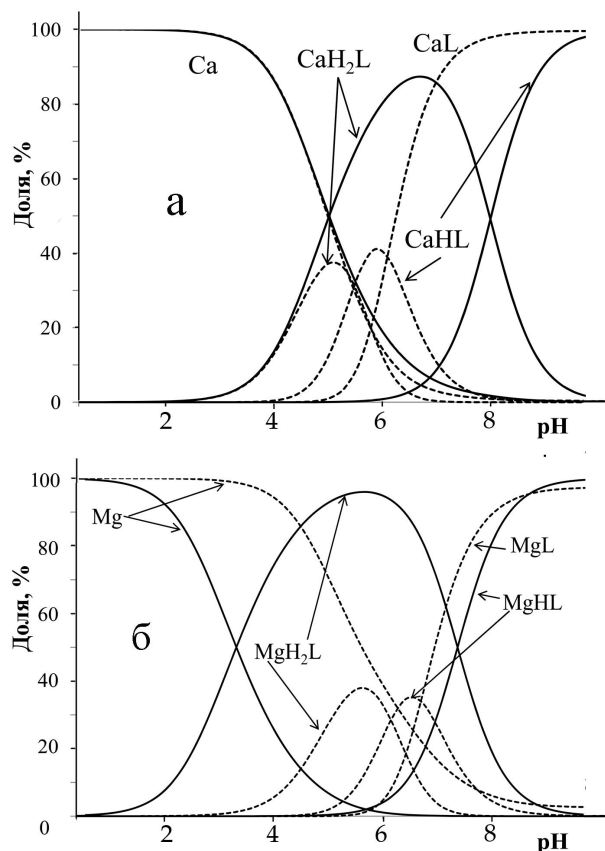


Рис. 3. Долевые диаграммы распределения комплексов ионов кальция (а) и магния (б) с алендронатом в мицеллярных растворах Бридж 35 (пунктирная линия) и в смешанном растворителе вода—этанол (сплошная линия). Концентрации Me и L — $1.00 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

с общими закономерностями влияния смешанных растворителей на комплексообразование металлов с анионами многоосновных органических кислот. В то же время в мицеллярной среде Бридж 35 наблюдается увеличение устойчивости комплекса MeH_2L и уменьшение устойчивости комплекса MeHL , что свидетельствует о специфике влияния ультрамикрорегогенной среды неионного ПАВ на комплексообразование.

Долевые диаграммы распределения ионов металлов и комплексов в мицеллярной и водно-этанольной среде значительно различаются. Так в водно-этанольной среде в диапазоне рН от 4.6 до 8.0 преобладает комплекс MeH_2L , в то время как в мицеллярной среде Бридж 35 области преобладания комплексов MeH_2L и MeHL очень узкие (рис. 3).

Результаты полуэмпирических квантово-химических расчетов (табл. 1) также подтверждают

большую устойчивость комплекса CaHL по сравнению с CaH_2L . Интересно также, что более выгодным является координация ионами кальция оксигрупп, которые соединены с различными атомами фосфора, вследствие чего образуется более устойчивая симметричная структура (рис. 1, б). Это согласуется с известными данными о координации дифосфоновых кислот другими металлами [27].

ВЫВОДЫ. Таким образом, данные о протолитических и комплексообразующих свойствах алендроновой кислоты в водно-этанольной среде и в мицеллярной среде Бридж 35 свидетельствуют об отсутствии простой аналогии между влиянием ультрамикрорегерогенной среды неионогенного ПАВ и смешанных растворителей на равновесия многоосновных кислот. В среде вода—этанол наблюдается рост $\text{pK}_{\text{a}3}$ алендроновой кислоты, а в мицеллярной среде Бридж 35 — уменьшение $\text{pK}_{\text{a}3}$ по сравнению с водными растворами. Во всех случаях эффект ультрамикрорегерогенной среды неионогенного ПАВ Бридж 35 выражен гораздо сильнее, чем смешанного растворителя вода—этанол, и требует дальнейшего изучения. В смешанном растворителе вода—этанол устойчивость комплексов ионов кальция и магния с алендронатом увеличивается по сравнению с водным раствором, что согласуется с представлениями о стабилизации менее заряженных форм при уменьшении диэлектрической проницаемости среды (при объемной доле этанола 50 % в смешанном растворителе диэлектрическая проницаемость составляет 56.15). В то же время в мицеллярной среде Бридж 35 устойчивость комплексов MeH_2L увеличивается, а комплексов MeHL — уменьшается, что приводит к сужению областей образования комплексов MeHL как для ионов кальция, так и для ионов магния.

РЕЗЮМЕ. Отримано константи дисоціації 4-аміно-1-гідроксибутилідендифосфонової (алендронової) кислоти, а також константи стійкості комплексів Ca^{2+} та Mg^{2+} з алендроновою кислотою у воді, мицеллярному розчині Бридж 35 та змішаному розчиннику вода—етанол. Напівемпіричними квантово-хімічними методами доведено більшу стійкість цвіттер-іонної форми алендронової кислоти, а також встановлено місця координації Ca^{2+} . У мицеллярному середовищі сила алендронової кислоти за всіма дослідженими ступенями дисоціації збільшується, а у змішаному розчиннику спостерігається збільшення $\text{pK}_{\text{a}3}$ у порівнянні з водним

розчином. Стійкість комплексів Ca^{2+} і Mg^{2+} з алендроновою кислотою зростає при переході від водного розчину до середовища вода—етанол. Виявлені ефекти впливу середовищ на протолітичні та комплексоутворюючі властивості свідчать про відсутність простої аналогії між водно-органічними розчинниками та ультрамикрорегерогенними мицеллярними розчинами неіонних ПАВ.

SUMMARY. Dissociation constants of 4-amino-1-hydroxybutylidenediphosphonic (alendronic) acid and stability constants of complex formation of Ca^{2+} and Mg^{2+} with alendronic acid in water, micellar solution of Brij 35 and mixed solvent water—ethanol were obtained. The higher stability of zwitterionic form of alendronic acid was proved and the places of Ca^{2+} coordination were determined by using the semi-empirical quantum-chemical methods. The strength of alendronic acid increases for all investigated steps of dissociation in micellar medium, but in mixed solvent the increasing of $\text{pK}_{\text{a}3}$ is observed in comparison with aqueous solution. In water—ethanol medium stability of complexes of Ca^{2+} and Mg^{2+} with alendronic acid is increased. The revealed effects of the solvents on protolytic properties and complex formation denote the absence of simple analogy between water-organic media and ultramicroheterogeneous micellar solutions of nonionic surfactants.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fleisch H., Graham R., Russell G., Francis Marion D. // Science. -1969. -**165**. -P. 1262—1264.
2. Francis Marion D., Graham R., Russell G., Fleisch Herbert // Ibid. -1969. -**165**. -P. 1264—1266.
3. Матковская Т.А., Попов К.И., Юрьева Э.А. Бисфосфонаты. Свойства, строение и применение в медицине. -М.: Химия, 2001.
4. Fleisch Herbert. Bisphosphonates in bone diseases. From the laboratory to the patient. -New York: Academic Press, 2000.
5. Russell R.G.G., Rogers M.J. // Bone. -1999. -**25**, № 1. -P. 97—106.
6. Grabenstetter R.J., Cilley W.A. // J. Phys. Chem. -1971. -**75**. -P. 676—682.
7. Cong H.Le., Boichenko A.P., Levin I.V. et al. // J. Mol. Liq. -2010. -**154**. -P. 76—81.
8. Матвеева А.Г., Пасечник М.П., Петровский П.В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -2000. -№ 6. -С. 1051—1063.
9. Treiner C. // J. Coll. Interf. Sci. -1983. -**93**, № 1. -P. 33—42.
10. Boichenko A.P., Dung L.T.K., Loginova L.P. // J. Sol. Chem. -2011. -DOI: 10.1007/s10953-011-9703-5.
11. Loginova L.P., Yakovleva E.Yu., Galat M.N., Boichenko A.P. // J. Mol. Liq. -2009. -**145**. -P. 177—181.
12. Boichenko A.P., Markov V.V., Kong H.Le et al. //

- Central European J. Chem. -2009. -7, № 1. -P. 8—13.
13. Bermudez-Saldana J.M., Escuder-Gilabert L., Medina-Hernandez M.J. et al. // J. Chromatogr. B. -2007. -852, № 1–2. -P. 353—361.
14. Torres-Cartas S., Martyn-Biosca Y., Villanueva-Camascas R.M. et al. // Eur. J. Med. Chem. -2007. -42, № 11–12. -P. 1396—1402.
15. Gustavo Gonzalez A., Herrador M. Angeles, Asuero A.G. // Int. J. Pharm. -1992. -84. -P. R1—R4.
16. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. -Л.: Химия, 1964.
17. Сусленикова В.М., Киселева Е.К. Руководство по приготовлению титрованных растворов. -Изд. 6-е, перераб. -Л.: Химия, 1978.
18. Холін Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000.
19. Бугаевский А.А., Никишина Л.Е., Мутин А.В. и др. // Укр. хим. журн. -1990. -56, № 7. -С. 775—778.
20. Rocha G.B. et al. // J. Comp. Chem. -2006. -№ 27(10). -P. 1101—1111.
21. Матвеева А.Г., Пасечник М.П., Петровский П.В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -2000. -№ 6. -С. 1051—1063.
22. Бойченко А.П., Марков В.В., Иващенко А.Л. и др. // Вісн. Харків націон. ун-ту. Сер. Хімія. -Вип. 15(38). -2007. -С. 62—69.
23. Popov K., Niskanen E., Ronkkomaki H., Lajunen H.J.L. // New J. Chem. -1999. -23. -P. 1209—1213.
24. Мchedlov-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. -Харьков: Изд-во ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004.
25. Mchedlov-Petrosyan N.O. // Pure Appl. Chem. -2008. -80, № 7. -P. 1459—1510.
26. Логинова Л.П., Левин И.В., Матвеева А.Г. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -2004. -№ 9. -С. 1919—1925.
27. Tsaryk N.V., Kozachkova A.N., Trachevskii V.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. -2008. -34, № 7. -P. 493—498.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

Поступила 05.07.2011

УДК 544.723.21

О.М.Пузій, О.І.Піддубна

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ФОСФОРОВІСНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ АДсорбЕНТІВ

Методом потенціометричного титрування досліджено кислотно-основні властивості фосфоровмісних вуглецевих адсорбентів, одержаних карбонізацією співполімеру стиролу та дивінілбензолу у присутності фосфорної кислоти. Показано, що потенціометричне титрування у поєднанні з розрахунками розподілення поверхневих груп за константами дисоціації є ефективним методом дослідження кислотно-основних властивостей вуглецевих адсорбентів. З використанням цього методу виявлено, що фосфоровмісні вуглецеві матеріали містять чотири типи поверхневих груп. У залежності від значення константи дисоціації поверхневі групи можуть бути віднесені до фосфоровмісних та сильноокислих карбоксильних; слабоокислих карбоксильних; фосфоровмісних (друга константа дисоціації) та лактонних або енольних та фенольних груп. При додатковому окисненні фосфоровмісного вугілля зростає загальна концентрація поверхневих груп та виникає новий різновид поверхневих груп лактонно-енольного типу.

ВСТУП. Активоване вугілля є найуживанішим адсорбентом загального призначення. Порувате вугілля використовують як адсорбент у харчовій промисловості, біотехнології, у сільському господарстві, для захисту органів дихання та у медицині. Вуглецеві адсорбенти застосовують для розділення речовин, зберігання метану та водню, як електродні матеріали у літій-йонних акумуляторах, суперконденсаторах та паливних елементах. Вугілля також здавна використову-

ють як носій каталітично активних речовин.

Відомо, що властивості вуглецевих адсорбентів визначаються їх поруваною структурою та хімією поверхні [1]. Так, наприклад, для фізичної адсорбції важливими є розмір та об'єм пор [2, 3], а для специфічної адсорбції, поверхневих реакцій та хемосорбції важливу роль відіграє хімія поверхні [3]. Легкість, з якою вуглець вступає у взаємодію з іншими елементами, визначає розмаїття модифікацій вуглецевих адсорбентів. Хімія по-

- Central European J. Chem. -2009. -7, № 1. -P. 8—13.
13. Bermudez-Saldana J.M., Escuder-Gilabert L., Medina-Hernandez M.J. et al. // J. Chromatogr. B. -2007. -852, № 1–2. -P. 353—361.
14. Torres-Cartas S., Martyn-Biosca Y., Villanueva-Camascas R.M. et al. // Eur. J. Med. Chem. -2007. -42, № 11–12. -P. 1396—1402.
15. Gustavo Gonzalez A., Herrador M. Angeles, Asuero A.G. // Int. J. Pharm. -1992. -84. -P. R1—R4.
16. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. -Л.: Химия, 1964.
17. Сусленикова В.М., Киселева Е.К. Руководство по приготовлению титрованных растворов. -Изд. 6-е, перераб. -Л.: Химия, 1978.
18. Холін Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000.
19. Бугаевский А.А., Никишина Л.Е., Мутин А.В. и др. // Укр. хим. журн. -1990. -56, № 7. -С. 775—778.
20. Rocha G.B. et al. // J. Comp. Chem. -2006. -№ 27(10). -P. 1101—1111.
21. Матвеева А.Г., Пасечник М.П., Петровский П.В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -2000. -№ 6. -С. 1051—1063.
22. Бойченко А.П., Марков В.В., Иващенко А.Л. и др. // Вісн. Харків націон. ун-ту. Сер. Хімія. -Вип. 15(38). -2007. -С. 62—69.
23. Popov K., Niskanen E., Ronkkomaki H., Lajunen H.J.L. // New J. Chem. -1999. -23. -P. 1209—1213.
24. Мchedlov-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. -Харьков: Изд-во ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004.
25. Mchedlov-Petrosyan N.O. // Pure Appl. Chem. -2008. -80, № 7. -P. 1459—1510.
26. Логинова Л.П., Левин И.В., Матвеева А.Г. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -2004. -№ 9. -С. 1919—1925.
27. Tsaryk N.V., Kozachkova A.N., Trachevskii V.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. -2008. -34, № 7. -P. 493—498.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

Поступила 05.07.2011

УДК 544.723.21

О.М.Пузій, О.І.Піддубна

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ФОСФОРОВІСНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ АДсорбЕНТІВ

Методом потенціометричного титрування досліджено кислотно-основні властивості фосфоровмісних вуглецевих адсорбентів, одержаних карбонізацією співполімеру стиролу та дивінілбензолу у присутності фосфорної кислоти. Показано, що потенціометричне титрування у поєднанні з розрахунками розподілення поверхневих груп за константами дисоціації є ефективним методом дослідження кислотно-основних властивостей вуглецевих адсорбентів. З використанням цього методу виявлено, що фосфоровмісні вуглецеві матеріали містять чотири типи поверхневих груп. У залежності від значення константи дисоціації поверхневі групи можуть бути віднесені до фосфоровмісних та сильноокислих карбоксильних; слабоокислих карбоксильних; фосфоровмісних (друга константа дисоціації) та лактонних або енольних та фенольних груп. При додатковому окисненні фосфоровмісного вугілля зростає загальна концентрація поверхневих груп та виникає новий різновид поверхневих груп лактонно-енольного типу.

ВСТУП. Активоване вугілля є найуживанішим адсорбентом загального призначення. Порувате вугілля використовують як адсорбент у харчовій промисловості, біотехнології, у сільському господарстві, для захисту органів дихання та у медицині. Вуглецеві адсорбенти застосовують для розділення речовин, зберігання метану та водню, як електродні матеріали у літій-йонних акумуляторах, суперконденсаторах та паливних елементах. Вугілля також здавна використову-

ють як носій каталітично активних речовин.

Відомо, що властивості вуглецевих адсорбентів визначаються їх поруватою структурою та хімією поверхні [1]. Так, наприклад, для фізичної адсорбції важливими є розмір та об'єм пор [2, 3], а для специфічної адсорбції, поверхневих реакцій та хемосорбції важливу роль відіграє хімія поверхні [3]. Легкість, з якою вуглець вступає у взаємодію з іншими елементами, визначає розмаїття модифікацій вуглецевих адсорбентів. Хімія по-

верхні активованого вугілля є результатом присутності різноманітних гетероатомів — таких як водень, кисень, азот, сірка, бор, фосфор, хлор тощо [3–5], які походять від вуглецевмісної сировини або активаційного агенту [2]. Гетероатоми також можна ввести у структуру вугілля модифікуванням вже готового вугілля [4]. Вони можуть бути включені у поліароматичні кільця графенових структур вугілля як гетероатоми (заміщення атома вуглецю) або перебувати у формі функціональних груп, аналогічних тим, що класифіковані в органічній хімії (приєднання до крайового атома вуглецю) [4, 6]. Вважається, що такі групи можуть розташовуватись на краях графітоподібних шарів.

Загальновідомо, що відносно чисте активоване вугілля, яке не містить сторонніх домішок та гетероатомів, має гідрофобну поверхню та проявляє основний характер у водних розчинах електролітів [4]. Гетероатоми змінюють кислотно-основні характеристики активованого вугілля, а також впливають на його електрохімічні та каталітичні властивості [3, 7]. Так, наприклад, відносно невелика кількість кисневмісних поверхневих груп приводить до появи гідрофільних центрів на поверхні вугілля та надає йому здатність до обміну катіонів у водних розчинах [8]. Включення азоту у структуру вугілля збільшує кількість основних груп та змінює поширення заряду у графітоподібних шарах [9]. Азотовмісне активоване вугілля проявляє підвищену здатність до обміну аніонів [10] та каталітичну активність в окисно-відновних реакціях [11]. Було показано, що наявність азоту у вугіллі підсилює його здатність поглинати сірководень [12] та двооксид сірки [13]. Активоване вугілля, що містить сірку, проявляє велику спорідненість до іонів ртуті [14].

У той час як роль таких гетероатомів як кисень та азот добре відома, вплив фосфору на властивості вуглецевих матеріалів ще мало досліджений. Відомо, що фосфоровмісне вугілля має кислий характер і тому проявляє здатність до обміну катіонів [15]. Незважаючи на те, що вуглецеві адсорбенти, які містять кислотні залишки, є перспективними щодо використання в адсорбційних та каталітичних процесах, немає систематичних досліджень фосфоровмісних вуглецевих адсорбентів.

Метою даної роботи є виявлення впливу модифікування активованого вугілля сполуками фо-

сфору на його кислотно-основні характеристики.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Фосфоровмісні вуглецеві адсорбенти одержували карбонізацією поруватого хлорметильованого та сульфатованого співполімеру стиролу та дивінілбензолу (Ст-ДВБ) у присутності фосфорної кислоти згідно з розробленим методом [16]. Співполімер Ст-ДВБ просочували 60 %-ю ортофосфорною кислотою до коефіцієнта просочення 0.8 та висушували на повітрі при 220–230 °С. Після цього матеріал карбонізували у кварцевому реакторі при температурах 400–1000 °С в атмосфері аргону. Після карбонізації вугілля відмивали від надлишку фосфорної кислоти гарячою водою в екстракторі Сокслета до нейтральної реакції промивних вод.

Потенціометричне титрування здійснювали безперервним методом, використовуючи одну наважку адсорбенту. Наважку адсорбенту (0.1 ± 0.0001 г) вкладали у титрувальну комірку, заливали 20 мл 0.1 М розчину NaCl і витримували не менше 8 год для встановлення рівноваги. Після цього проводили титрування розчином 0.1 М HCl або 0.1 М NaOH, застосовуючи титропроцесор 672 Titroprocessor (Metrohm, Herisau, Switzerland) у поєднанні з автоматичною бюреткою 655 Dosimat (Metrohm, Herisau, Switzerland). Концентрацію протонів вимірювали скляним рН-селективним електродом (Metrohm, Herisau, Switzerland). Безпосередньо перед титруванням скляний електрод калібрували до концентрації протонів холостим титруванням.

Первинні експериментальні дані титрування (об'єм доданого титранта та рН рівноважного розчину) перераховували на залежність сорбції протонів (поглинання або виділення) від рН рівноважного розчину, використовуючи рівняння матеріального балансу та теоретично розраховану криву титрування без адсорбенту. Кількість сорбованих протонів розраховували за рівнянням:

$$Q = \frac{V_0 + V_t}{m} ([H]_i - [OH]_i - [H]_e + [OH]_e), \quad (1)$$

де V_0 та V_t — відповідно об'єми фонового електроліту та доданого титранта, а m — маса адсорбенту. Індекси i та e відносяться до початкової та рівноважної концентрації. Розраховане за рівнянням (1) значення Q показує кількість асоційованих або дисоційованих протонів, а залежність кількості сорбованих протонів від їх концентрації (або рН) називається ізотермою сорбції протонів. За-

вдяки тому, що дисоціація або асоціація протонів викликає появу електричного заряду на молекулі або поверхні адсорбенту, кількість сорбованих протонів еквівалентна заряду в одиницях ммоль/г.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Кислотно-основні властивості вуглецевих адсорбентів визначаються кількістю поверхневих груп та константами їх дисоціації. Дослідження кислотно-основних властивостей вуглецевих адсорбентів, тобто кількісного та якісного складу функціональних поверхневих груп, ґрунтується на аналізі ізотерм сорбції протонів, розрахованих з первинних даних потенціометричного титрування згідно з рівнянням (1). При аналізі ізотерм сорбції протонів адсорбент моделювали ансамблем одноосновних поверхневих груп з притаманними їм константами дисоціації, а загальна експериментально виміряна сорбція протонів є лінійною комбінацією сорбції на окремих незалежних поверхневих групах [17–19]. Концепція лінійної комбінації незалежних адсорбційних центрів математично описується відомим інтегральним рівнянням адсорбції:

$$Q_t(pH) = \int_{pK_{\min}}^{pK_{\max}} Q_l(pH, pK) f(pK) dpK + Q_0, \quad (2)$$

де Q_t — експериментально виміряна сорбція протонів; Q_l — локальна ізотерма сорбції на поверхневій групі з константою дисоціації pK ; $f(pK)$ — функція розподілення поверхневих груп за константами дисоціації; $pK_{\min}$ і $pK_{\max}$ — межі інтегрування. До інтегрального рівняння (2) входить також сталий фоновий член Q_0 , що відповідає за дисоціацію поверхневих груп, константи дисоціації яких знаходяться далеко за межами експериментально виміряного діапазону рН. Функція розподілення $f(pK)$ описує концентрацію поверхневих груп як функцію констант їх дисоціації і є унікальною характеристикою адсорбційного матеріалу. Перевагою цього методу є одержання інформації про поверхневі групи дуже неоднорідного матеріалу (наприклад, вуглецевого адсорбенту) без попереднього знання про аналітичний вигляд функції розподілення та кількість типів поверхневих груп.

Для вирішення інтегрального рівняння адсорбції (2) відносно функції розподілення використовували метод CONTIN для обернення лінійних

операторів, що містять похибки [20], адаптований до задач сорбції протонів [22]. Для опису сорбції протонів на однорідній поверхневій групі, тобто аналітичний вид локальної ізотерми сорбції, застосовували рівняння Ленгмюра:

$$Q_l = \frac{K_H [H^+]}{1 + K_H [H^+]}, \quad (3)$$

де K_H — константа дисоціації; $[H^+]$ — концентрація протонів.

Для визначення надійності та роздільної здатності методу аналізу кислотно-основних властивостей поверхневих груп здійснювали верифікацію шляхом аналізу даних титрування простих хімічних сполук, для яких відомі константи дисоціації, таких як неорганічні та органічні кислоти, феноли тощо [23–25]. На рис. 1 показані ізотерми сорбції протонів, розраховані за даними потенціометричного титрування лимонної кислоти та гліцину в 0.1 М розчині NaCl. Як і очікувалось, ізотерма сорбції протонів лимонною кислотою ле-

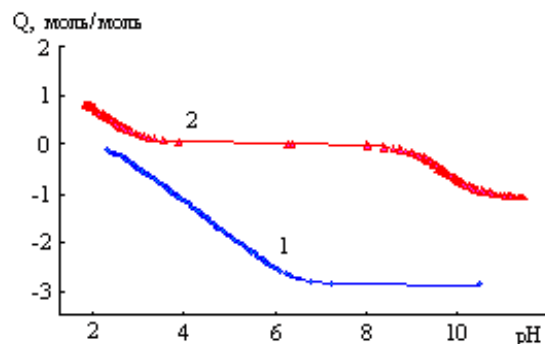
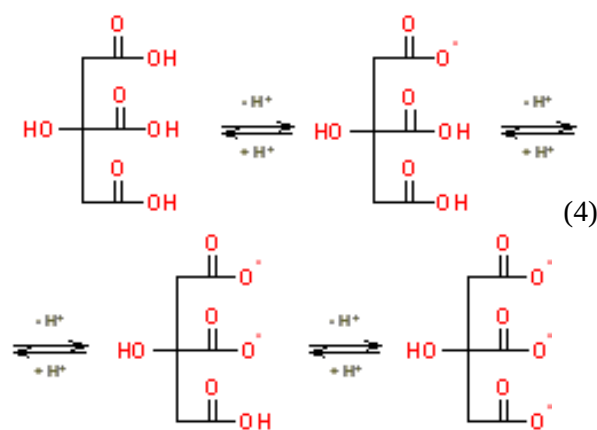
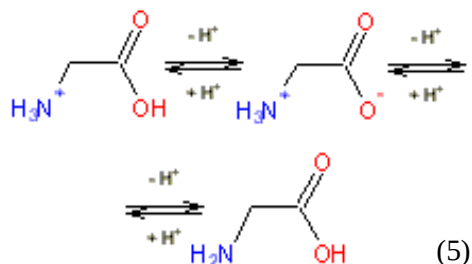


Рис. 1. Ізотерми сорбції протонів лимонною кислотою (1) та гліцином (2).



жить цілком у негативній області, що відповідає послідовному відщепленню трьох протонів від молекули трьохосновної кислоти, тобто відбувається тільки дисоціація протонів (рівняння (4)). Видно, що при низьких рН ізотерма практично виходить з нуля. При збільшенні рН ізотерма майже лінійно знижується без помітних перегинів до рН 6 і досягає значення 3 моля дисоційованих протонів на моль лимонної кислоти, що відповідає хімічній структурі трьохосновної кислоти. Плавне збільшення кількості дисоційованих протонів при зростанні рН пояснюється близькістю констант дисоціації карбоксильних груп лимонної кислоти.

Ізотерма сорбції протонів амфотерною речовиною — гліцином має дві частини — позитивну та негативну (рис. 1). Позитивна частина відповідає поглинанню або асоціації протонів, а негативна — десорбції або дисоціації протонів:



Незважаючи на плавний вигляд ізотерми сорбції протонів лимонною кислотою, вирішення інтегрального рівняння адсорбції (2) методом CON-TIN показує наявність трьох чітких, добре розділених піків (рис. 2), що відповідає трьом протогенним групам трьохосновної кислоти. Для гліцину одержані два піки (рис. 2), які відповідають асоціації і дисоціації протонів (рівняння (5)). У табл. 1 наведені уявні константи дисоціації цих та інших сполук, які розраховані з першого моменту розподілення, та термодинамічні значення констант, виправлені з урахуванням сольового ефекту [26]. Розраховані термо-

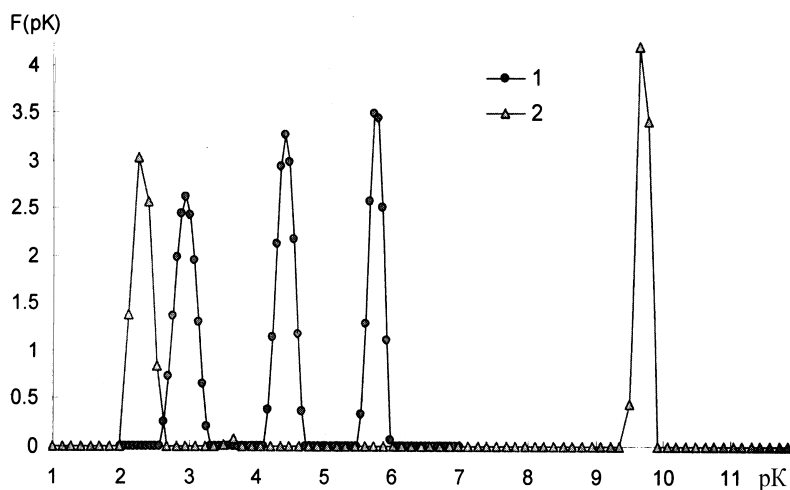


Рис. 2. Розподілення функціональних груп лимонної кислоти (1) та гліцину (2) за константами дисоціації.

Т а б л и ц я 1

Параметри безперервного розподілення функціональних груп деяких сполук за константами дисоціації, розраховані термодинамічні константи дисоціації та літературні дані

Речовина	Q_p моль/моль	Значення pK_i		
		Експериментальне	Виправлене	Дані робіт [23–25]
Лимонна кислота	$0.99 \pm 0.68 \%$	$3.00 \pm 1.6 \%$	3.12	3.128
	$1.06 \pm 0.68 \%$	$4.42 \pm 1.3 \%$	4.78	4.761
	$0.96 \pm 0.75 \%$	$5.77 \pm 1.1 \%$	6.37	6.396
Бензойна кислота	$0.96 \pm 0.26 \%$	$4.00 \pm 0.52 \%$	4.12	4.18
	$1.00 \pm 0.22 \%$	$1.85 \pm 0.68 \%$	1.97	2.12
	$1.03 \pm 0.44 \%$	$6.71 \pm 0.94 \%$	7.07	7.2
Гліцин	$1.01 \pm 1.3 \%$	$11.74 \pm 2.7 \%$	12.34	11.9
	$1.10 \pm 0.99 \%$	$2.30 \pm 2.0 \%$	2.18	2.35
	$1.11 \pm 0.37 \%$	$9.70 \pm 0.73 \%$	9.82	9.88
<i>n</i> -Нітрофенол	$1.01 \pm 0.09 \%$	$6.99 \pm 0.2 \%$	7.11	7.14
Резорцинол	$1.01 \pm 0.48 \%$	$9.26 \pm 1.0 \%$	9.38	9.44
	$1.03 \pm 0.67 \%$	$11.17 \pm 1.4 \%$	11.53	
Саліцилова кислота	$0.98 \pm 0.21 \%$	$2.78 \pm 0.5 \%$	2.90	3.00

динамічні константи дуже добре відповідають літературним значенням [23–25]. Одержані дані показують, що запропонований метод розрахунку безперервного розподілення поверхневих груп за константами дисоціації є надійним і може бути застосований в інших системах.

Т а б л и ц я 2

Кислотно-основні характеристики поверхневих груп досліджених вуглецевих адсорбентів

Вугілля	PZC	Q_{tot}	Сильно кислі карбоксильні та фосфоровмісні		Карбоксильні		Фосфоровмісні та енольні		Енольні або лактонні		Фенольні	
			Q_1	pK_1	Q_2	pK_2	Q_3	pK_3	Q_4	pK_4	Q_5	pK_5
SP800	1.55	3.05	1.22	2.30	0.28	4.74	0.80	6.75			0.75	10.52
SP800-Ox	1.47	5.86	1.46	2.14	0.75	4.17	0.97	5.69	0.83	7.77	1.85	10.18
SCS-Ox	1.82	2.13	0.38	2.71	0.15	4.98					1.60	9.68

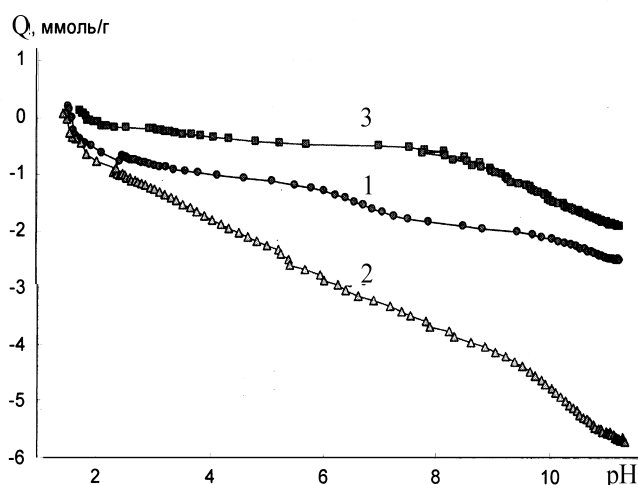
П р и м і т к и. PZC — точка нульового заряду; Q_i — у ммоль/г.

Рис. 3. Ізотерми сорбції протонів фосфоровмісним вугіллям SP800 (1), окисненим фосфоровмісним вугіллям SP800-Ox (2) та окисненим вугіллям SCS-Ox (3) із співполімеру Ст-ДВБ.

На рис. 3 наведені ізотерми сорбції протонів фосфоровмісним вугіллям SP800, одержаним карбонізацією при 800 °С співполімеру Ст-ДВБ у присутності фосфорної кислоти та додатково окисненим азотною кислотою фосфоровмісним вугіллям SP800-Ox [27]. Для порівняння на цьому рисунку наведена ізотерма сорбції протонів окисненим вугіллям SCS-Ox, отриманим карбонізацією того самого співполімеру Ст-ДВБ при 800 °С без додавання фосфорної кислоти з наступним окисненням азотною кислотою. Оскільки асоціація (адсорбція) або дисоціація (десорбція) протонів, яка відбувається при контакті вугілля з розчином електроліту, викликає появу поверхневого заряду, то ізотерми сорбції протонів також є залежністю поверхневого заряду від рН розчину. При

підвищенні рН заряд поверхні зменшується від позитивних (процес асоціації або адсорбції протонів) через точку нульового заряду (PZC) до негативних значень (процес дисоціації або десорбції протонів). Ізотерми сорбції протонів перетинають вісь рН у точці нульового заряду (PZC), де електричний заряд поверхні адсорбенту дорівнює нулю. Процесами, які відповідають за утворення позитивного заряду, є зв'язування протонів з основними кисневмісними поверхневими групами [3, 4], протонування π -електронної системи [28, 29] або електрохімічне відновлення розчиненого кисню [30, 31]. Негативний заряд поверхні утворюється внаслідок дисоціації кислих поверхневих груп, до яких належать карбоксильні, лактонні, енольні та фенольні [3, 4].

Ізотерми сорбції протонів показують, що всі вуглецеві адсорбенти мають близькі точки нульового заряду (PZC) біля рН 1.5 (рис. 3, табл. 2). У точці нульового заряду поверхня адсорбенту не має заряду внаслідок однакової кількості адсорбованих катіонів і аніонів. При рН < PZC поверхня адсорбенту заряджена позитивно внаслідок переважної адсорбції протонів, а ізотерма сорбції протонів розташована в позитивній області. При рН > PZC поверхня адсорбенту заряджена негативно внаслідок переважної дисоціації поверхневих груп, а ізотерма сорбції протонів знаходиться в негативній області. Рис. 3 показує, що фосфоровмісне вугілля SP800 має більшу катіонообмінну ємність (більш негативне значення сорбції протонів), ніж окиснене вугілля SCS-Ox при рН 3—10. Цей факт вказує на більш високий вміст поверхневих груп із константами дисоціації в кислій та нейтральній області у фосфоровмісному вугіллі SP800 порівняно з окисненим вугіллям SCS-

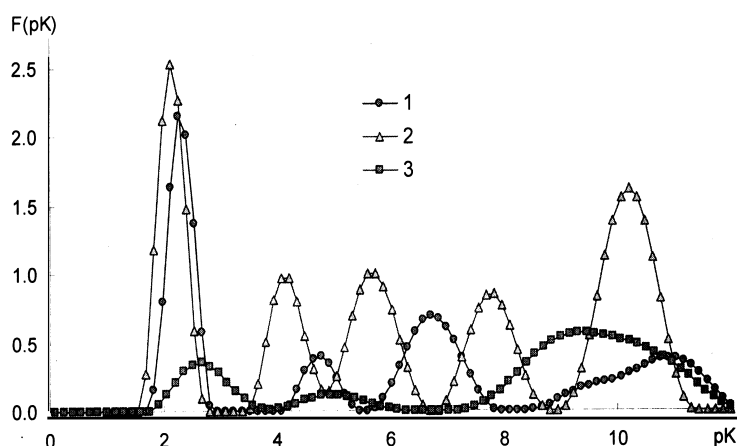


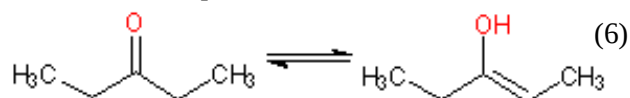
Рис. 4. Розподілення поверхневих груп за константами дисоціації для фосфоровмісного вугілля SP800 (1), окисненого фосфоровмісного вугілля SP800-Ox (2) та для окисненого вугілля (SCS-Ox) із співполімеру Ст-ДВБ.

Ох, виготовленим із того самого співполімеру. При окисненні фосфоровмісного вугілля азотною кислотою катіонообмінна ємність зростає й стає ще більшою (вугілля SP800-Ox, рис. 3).

Кількісний та якісний склад поверхневих груп досліджених вуглецевих адсорбентів аналізували по розподіленню поверхневих груп за константами дисоціації, розрахованими з ізотерм сорбції протонів методом CONTIN [18, 27, 17]. Розподілення поверхневих груп за константами дисоціації (рис. 4) показують, що досліджені вуглецеві адсорбенти в залежності від способу одержання мають від трьох до п'яти типів поверхневих груп з різними константами дисоціації. Загальноприйнята інтерпретація хімічної структури поверхневих груп ґрунтується на порівнянні експериментальних констант дисоціації з константами дисоціації простих хімічних сполук [32]. Проте слід відзначити, що така класифікація є умовною і не дає прямої інформації про хімічну будову поверхневих груп, тому що окремі типи сполук можуть мати константи дисоціації в широких діапазонах, які перекривають один одного. Так, наприклад, карбоксильні групи мають pK від 0.7 до 7.5, енольні — від 5.8 до 10.7, а фенольні — від 7.6 до 10.3 [23–25].

Розподілення поверхневих груп за константами дисоціації свідчить про наявність чотирьох типів поверхневих груп у фосфоровмісному вугіллі SP800 (рис. 4). Ґрунтуючись на подібності констант дисоціації поверхневих груп до конс-

тант дисоціації функціональних груп у простих сполуках найбільш кислу поверхневу групу (pK 2.30) фосфоровмісного вугілля SP800 можна віднести до сильноокислих карбоксильних або фосфоровмісних груп. Для порівняння pK першого ступеня дисоціації фосфорної кислоти pK_1 дорівнює 2.148 [24], а карбоксильні групи бензолгесакарбонової (мелітової) кислоти мають pK від 0.7 до 7.5 [24]. Другу за силою константу дисоціації фосфоровмісного вугілля SP800 з pK 4.74 можна віднести до карбоксильних груп. Для порівняння бензойна кислота має pK 4.204 [24]. Третю константу дисоціації з pK 6.75 можна віднести до другого ступеня дисоціації фосфоровмісних груп (для фосфорної кислоти pK_2 становить 7.199 [24]). До цієї ж групи можна віднести гідроксильні групи, які утворились з карбонільних сполук за реакцією (кет-енольна таутомерія). Підтвердженням цього є те, що діацетилацетон має pK 7.42 [23].



Четверту константу дисоціації поверхневих груп з pK 10.52 можна пояснити дисоціацією фенольних груп (для фенолу pK 9.99 [24]). Існування фосфоровмісних поверхневих груп пояснюється взаємодією фосфорної кислоти з вуглецевою сировиною при синтезі вугілля SP800 з утворенням сполук типу поліфосфатів. Наявність поліфосфатів була показана методами ІЧ- [27], рентген-фотоелектронної [33, 34] та ЯМР [34] спектроскопії.

При окисненні фосфоровмісного вугілля SP800 азотною кислотою зростає не тільки концентрація поверхневих груп, але й кількість їхніх типів (рис. 4, табл. 2). Так, загальна концентрація поверхневих груп збільшується майже вдвічі, а на розподіленні поверхневих груп відзначаються п'ять піків. Крім груп, притаманних фосфоровмісному вугіллі SP800, для фосфоровмісного окисненого вугілля характерна наявність ще й піку при pK 7.8, який можна віднести до енольних або лактонних груп.

Окиснене вугілля SCS-Ox, одержане зі співполімеру Ст-ДВБ з наступним окисненням азотною кислотою, має тільки сильноокислі карбоксильні (pK 2.7), слабоокислі карбоксильні (pK 5.0)

та фенольні групи (рК 9.7).

Таким чином, потенціометричним титруванням із застосуванням моделі безперервного розподілення поверхневих груп за константами дисоціації показана наявність фосфоровмісних та кисневмісних функціональних груп на поверхні фосфоровмісних вуглецевих адсорбентів.

Зміна кислотно-основних властивостей фосфоровмісних вуглецевих адсорбентів зі співполімеру Ст-ДВБ, отриманих в інертній атмосфері (аргоні) при збільшенні температури карбоніза-

ції показана на рис. 5. При підвищенні температури карбонізації до 800 °С катіонообмінна ємність вугілля збільшується, що позначається на зростанні негативного заряду поверхні (рис. 5). При подальшому підвищенні температури карбонізації катіонообмінна ємність зменшується внаслідок термічної деструкції фосфоровмісних та кисневмісних поверхневих груп. Втрата поверхневих груп особливо сильно позначається на зростанні точки нульового заряду вугілля, обробленого при 1000 °С (табл. 3).

Розподілення поверхневих груп за константами дисоціації (рис. 6) показують наявність 3–4 типів груп. Найбільш кислий тип груп із рК 2.1–2.8 можна віднести до фосфоровмісних та сильнокислих карбоксильних груп. На нашу думку, ці групи можна віднести до фосфоровмісних, оскільки температурна зміна концентрації цих груп збігається з температурною зміною вмісту фосфору [27]. Наступні за силою кислі поверхні групи з рК 3.9–4.7 можна віднести до слабокислих карбоксильних груп. Вони з'являються тільки у зразках вугілля, карбонізованого при 700–1000 °С, і утворюються внаслідок окиснювальної дії фосфорної кислоти при під-

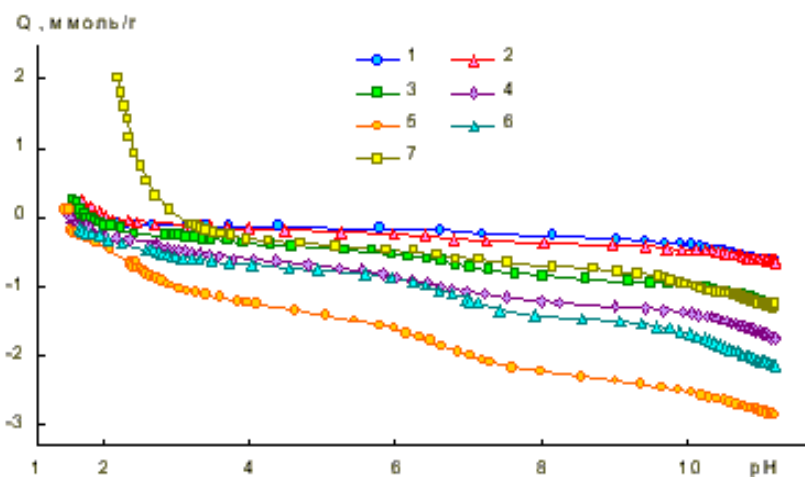


Рис. 5. Ізотерми сорбції протонів фосфоровмісними вуглецевими адсорбентами зі співполімеру Ст-ДВБ, одержаними карбонізацією в аргоні при 400 (1), 500 (2), 600 (3), 700 (4), 800 (5), 900 (6) та 1000 °С (7).

Т а б л и ц я 3

Кислотно-основні характеристики поверхневих груп фосфоровмісних вуглецевих адсорбентів, одержаних із співполімеру Ст-ДВБ в аргоні при різних температурах

$t, ^\circ\text{C}$	PZC	Q_{tot}	Сильнокислі карбоксильні та фосфоровмісні		Слабокислі карбоксильні		Фосфоровмісні, лактонні або енольні		Фенольні	
			Q_1	pK_1	Q_2	pK_2	Q_3	pK_3	Q_4	pK_4
400	1.87	0.76	0.16	2.26			0.13	6.72	0.47	10.58
500	1.98	0.79	0.20	2.76			0.20	6.60	0.39	10.86
600	1.79	1.48	0.42	2.74			0.46	6.60	0.60	10.86
700	1.55	2.25	0.61	2.39	0.12	4.20	0.60	6.76	0.92	10.92
800	1.55	3.05	1.22	2.30	0.28	4.74	0.80	6.75	0.75	10.52
900	1.54	2.41	0.65	2.10	0.14	4.30	0.69	6.79	0.93	10.67
1000	3.07	1.48			0.46	3.85	0.26	6.95	0.76	10.47

П р и м і т к и. $t, ^\circ\text{C}$ — температура карбонізації; PZC — точка нульового заряду; Q_i — у ммоль/г.

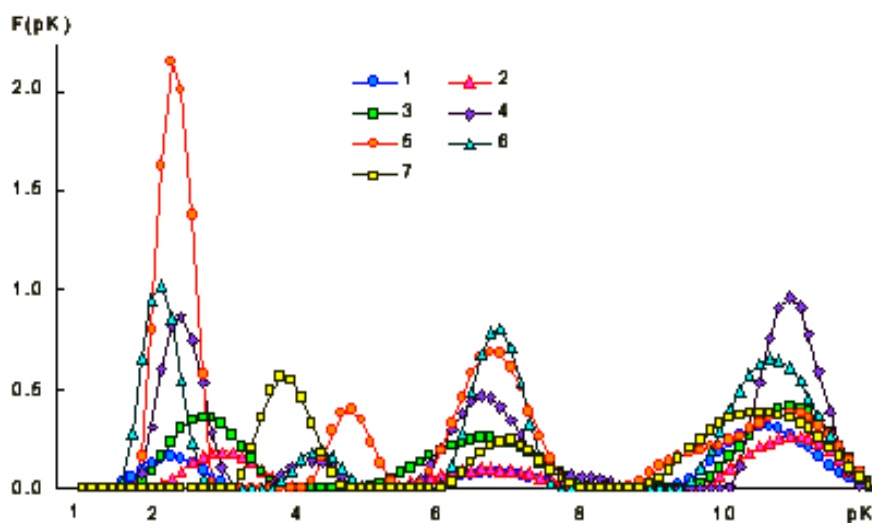


Рис. 6. Розподілення поверхневих груп за константами дисоціації для фосфоровмісних вуглецевих адсорбентів зі співполімеру Ст-ДВБ, отриманих карбонізацією в аргоні при 400 (1), 500 (2), 600 (3), 700 (4), 800 (5), 900 (6) та 1000 °C (7).

вищених температурах. Групи з pK 6.6–7.0 можна віднести до лактонних, енольних або фосфатних (pK_2) груп. Ці групи присутні в усіх зразках вугілля, а їх вміст змінюється з підвищенням температури карбонізації подібно до вмісту фосфору, проте не так виразно, як концентрація найбільш кислих груп. Фенольні групи з pK 10.5–10.9 також присутні в усіх вуглецевих адсорбентах, а їх вміст коливається в межах 0.4–0.9 ммоль/г.

ВИСНОВКИ. Таким чином, потенціометричне титрування у поєднанні з розрахунками розподілення поверхневих груп за константами дисоціації є ефективним методом дослідження кислотно-основних властивостей як індивідуальних хімічних речовин, так і твердих матеріалів. Потенціометричним титруванням індивідуальних хімічних сполук показано, що метод дозволяє чітко визначити константи дисоціації, що мають близькі значення (1.3–1.4 одиниці pH). Застосування методу потенціометричного титрування до фосфоровмісних вуглецевих адсорбентів показало наявність чотирьох типів поверхневих груп. У залежності від значення константи дисоціації поверхневі групи можуть бути віднесені до фосфоровмісних та сильнокислих карбоксильних (pK 2.1–2.8); слабокислих карбоксильних (pK 3.9–4.7); фосфоровмісних (друга константа дисоціації) та лактонних або фенольних (pK 6.6–7.0) і фенольних

груп (pK 10.5–10.9). При додатковому окисненні фосфоровмісного вугілля зростає загальна концентрація поверхневих груп та виникає новий різновид поверхневих груп лактонно-енольного типу (pK 7.8). На відміну від фосфоровмісного вугілля окиснене вугілля має тільки три типи поверхневих груп — сильнокислі карбоксильні групи (pK 2.7), слабокислі карбоксильні (pK 5.0) та фенольні (pK 9.7).

РЕЗЮМЕ. Методом потенціометрического титрования исследованы кислотно-основные свойства фосфорсодержащих углей, полученных карбонизацией сополимера стирола и дивинилбензола в присутствии фосфорной кислоты. Показано, что потенциометрическое титрование в сочетании с расчетами распределения поверхностных групп по константам диссоциации является эффективным методом исследования кислотно-основных свойств углеродных адсорбентов. Этим методом было обнаружено, что фосфорсодержащие углеродные материалы содержат четыре типа поверхностных групп: фосфорсодержащие и сильнокислые карбоксильные; слабокислые карбоксильные; фосфорсодержащие и лактонные или енольные фенольные группы. При дополнительном окислении фосфорсодержащих углей увеличивается концентрация поверхностных групп и возникает новая разновидность поверхностных групп лактонно-енольного типа.

SUMMARY. Acid-base properties of carbons obtained by carbonization of copolymer of styrene and divinylbenzene in presence of phosphoric acid were investigated using potentiometric titration method. It has been shown that potentiometric titration in combination with calculation of proton affinity distribution is powerful method for investigation of acid-base properties of carbonaceous adsorbents. Four types of surface groups in phosphorus-containing carbons were revealed. Depending on the value of dissociation constant the surface groups may be ascribed to phosphorus-containing and strong acidic carboxylic; weak acid carboxylic; phosphorus-containing (second dissociation constant) and lactonic or enol, and phenol groups. Additional oxidation of phosphorus-containing carbon increases concentration of surface groups and brings to existence new variety of surface group of lacton-enol type.

ЛІТЕРАТУРА

1. Van der Plas T. Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts. -London: Academ. Press, 1970.
2. Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli F. Active carbon. -New York: Marcel Dekker, 1988.
3. Leon y Leon C.A., Radovic L.R. / Ed. by P.A.Thrower. -New York: Marcel Dekker, 1994. -24. -P. 213—310.
4. Puri B.R. Chemistry and Physics of Carbon / Ed. by P.J.Walker Jr. -New York: M.Dekker, 1970. -6. -P. 191—282.
5. Cadenas-Perez A.F., Maldonado-Hodar F.J., Moreno-Castilla C. // Carbon. -2003. -41. -P. 473—478.
6. Fanning P.E., Vannice M.A. // Ibid. -1993. -31. -P. 721—730.
7. Matzner R., Boehm H.P. // Ibid. -1998. -36. -P. 1697—1709.
8. Fitzer E., Geigl K.H., Huttner W., Weiss R. // Ibid. -1980. -18, № 6. -P. 389—393.
9. Николаев В.Г., Стрелко В.В. Гемосорбция на активированных углях. -Киев: Наук. думка, 1979.
10. Кузин И.А., Лоскутов А.И. // Журн. прикл. химии. -1966. -39, № 1. -С. 100—104.
11. Щербішкий А.Б., Карпель Н.Т., Михаловский С.В. и др. // Адсорбция и адсорбенты. -1983. -№ 11. -С. 80—84.
12. Adib F., Bagreev A., Bandoz T.J. // Langmuir. -2000. -16. -P. 1980—1986.
13. Bagreev A., Bashkova S., Bandoz T.J. // Ibid. -2002. -18. -P. 1257—1264.
14. Calahorra C.V., Garcia A.M., Garcia A.B., Serrano V.G. // Carbon. -1990. -28, № 2—3. -P. 321—335.
15. Seron A., Benaddi H., Beguin F. et al. // Ibid. -1996. -34, № 4. -P. 481—487.
16. Пат. України №42910 А. -Опубл. 15-Лис-01; Бюл. № 10.
17. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Ritter J.A. et al. // Carbon. -2001. -39, № 15. -P. 2313—2324.
18. Puziy A.M., Poddubnaya O.I. // Materials Science Forum. -1999. -308. -P. 908—913.
19. Пузий А.М., Поддубная О.И., Ставицкая С.С. // Журн. прикл. химии. -2004. -77, № 8. -С. 1279—1283.
20. Provencher S.W. // Computer Physics Communications. -1982. -27. -P. 213—227.
21. Provencher S.W. // Ibid. -1982. -27. -P. 229—242.
22. Puziy A.M., Matynia T., Gawdzik B., Poddubnaya O.I. // Langmuir. -1999. -15. -P. 6016—6025.
23. Lange's Handbook of Chemistry / Ed. by John A. Dean, 15th edition. -New York: McGraw-Hill Inc., 1999. -Section 3. -P. 3.41.
24. Kortum G., Vogel W., Andrussov K. Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution. -London: Butterworth, 1961. -P. 189—536.
25. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. -Л.: Химия, 1978.
26. Stumm W., Morgan J.J. Aquatic Chemistry. -New York: John Wiley & Sons, 1996.
27. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. et al. // Carbon. -2002. -40, № 9. -P. 1493—1505.
28. Leon y Leon C.A., Solar J.M., Calemma V., Radovic L.R. // Ibid. -1992. -30, № 5. -P. 797—811.
29. Montes-Moran M.A., Menendez J.A., Fuente E., Suarez D. // J. Phys. Chem. B. -1998. -102. -P. 5595—5601.
30. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. -М: Наука, 1982.
31. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. -М: Наука, 1984.
32. Boehm H.P. // Advances in Catalysis / Eds. D.D.Eley, H.Pines, P.B.Weisz. -New York: Academ. Press, 1966. -16. -P. 179—274.
33. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Ziatdinov A.M. // Appl. Surf. Sci. -2006. -252. -P. 8036—8038.
34. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Socha R.P. et al. // Carbon. -2008. -46, № 15. -P. 2113—2123.

Інститут сорбції та проблем ендоекології
НАН України, Київ

Надійшла 26.04.2010

УДК 546.06

В.Д.Александров, А.Ю.Соболев, О.В.Соболь

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ *

Методами термического анализа построена диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ с метастабильными областями.

* Работа выполнена в рамках госбюджетной НИР по плану Министерства образования и науки Украины в области фундаментальных исследований.

© В.Д.Александров, А.Ю.Соболев, О.В.Соболь, 2012

ЛІТЕРАТУРА

1. Van der Plas T. Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts. -London: Academ. Press, 1970.
2. Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli F. Active carbon. -New York: Marcel Dekker, 1988.
3. Leon y Leon C.A., Radovic L.R. / Ed. by P.A.Thrower. -New York: Marcel Dekker, 1994. -24. -P. 213—310.
4. Puri B.R. Chemistry and Physics of Carbon / Ed. by P.J.Walker Jr. -New York: M.Dekker, 1970. -6. -P. 191—282.
5. Cadenas-Perez A.F., Maldonado-Hodar F.J., Moreno-Castilla C. // Carbon. -2003. -41. -P. 473—478.
6. Fanning P.E., Vannice M.A. // Ibid. -1993. -31. -P. 721—730.
7. Matzner R., Boehm H.P. // Ibid. -1998. -36. -P. 1697—1709.
8. Fitzer E., Geigl K.H., Huttner W., Weiss R. // Ibid. -1980. -18, № 6. -P. 389—393.
9. Николаев В.Г., Стрелко В.В. Гемосорбция на активированных углях. -Киев: Наук. думка, 1979.
10. Кузин И.А., Лоскутов А.И. // Журн. прикл. химии. -1966. -39, № 1. -С. 100—104.
11. Щербішкий А.Б., Карпель Н.Т., Михаловский С.В. и др. // Адсорбция и адсорбенты. -1983. -№ 11. -С. 80—84.
12. Adib F., Bagreev A., Bandoz T.J. // Langmuir. -2000. -16. -P. 1980—1986.
13. Bagreev A., Bashkova S., Bandoz T.J. // Ibid. -2002. -18. -P. 1257—1264.
14. Calahorra C.V., Garcia A.M., Garcia A.B., Serrano V.G. // Carbon. -1990. -28, № 2—3. -P. 321—335.
15. Seron A., Benaddi H., Beguin F. et al. // Ibid. -1996. -34, № 4. -P. 481—487.
16. Пат. України №42910 А. -Опубл. 15-Лис-01; Бюл. № 10.
17. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Ritter J.A. et al. // Carbon. -2001. -39, № 15. -P. 2313—2324.
18. Puziy A.M., Poddubnaya O.I. // Materials Science Forum. -1999. -308. -P. 908—913.
19. Пузий А.М., Поддубная О.И., Ставицкая С.С. // Журн. прикл. химии. -2004. -77, № 8. -С. 1279—1283.
20. Provencher S.W. // Computer Physics Communications. -1982. -27. -P. 213—227.
21. Provencher S.W. // Ibid. -1982. -27. -P. 229—242.
22. Puziy A.M., Matynia T., Gawdzik B., Poddubnaya O.I. // Langmuir. -1999. -15. -P. 6016—6025.
23. Lange's Handbook of Chemistry / Ed. by John A. Dean, 15th edition. -New York: McGraw-Hill Inc., 1999. -Section 3. -P. 3.41.
24. Kortum G., Vogel W., Andrussov K. Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution. -London: Butterworth, 1961. -P. 189—536.
25. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. -Л.: Химия, 1978.
26. Stumm W., Morgan J.J. Aquatic Chemistry. -New York: John Wiley & Sons, 1996.
27. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. et al. // Carbon. -2002. -40, № 9. -P. 1493—1505.
28. Leon y Leon C.A., Solar J.M., Calemma V., Radovic L.R. // Ibid. -1992. -30, № 5. -P. 797—811.
29. Montes-Moran M.A., Menendez J.A., Fuente E., Suarez D. // J. Phys. Chem. B. -1998. -102. -P. 5595—5601.
30. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. -М: Наука, 1982.
31. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. -М: Наука, 1984.
32. Boehm H.P. // Advances in Catalysis / Eds. D.D.Eley, H.Pines, P.B.Weisz. -New York: Academ. Press, 1966. -16. -P. 179—274.
33. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Ziatdinov A.M. // Appl. Surf. Sci. -2006. -252. -P. 8036—8038.
34. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Socha R.P. et al. // Carbon. -2008. -46, № 15. -P. 2113—2123.

Інститут сорбції та проблем ендоекології
НАН України, Київ

Надійшла 26.04.2010

УДК 546.06

В.Д.Александров, А.Ю.Соболев, О.В.Соболь

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ *

Методами термического анализа построена диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ с метастабильными областями.

* Работа выполнена в рамках госбюджетной НИР по плану Министерства образования и науки Украины в области фундаментальных исследований.

© В.Д.Александров, А.Ю.Соболев, О.В.Соболь, 2012

ВВЕДЕНИЕ. Кристаллогидраты сульфата и карбоната натрия находят широкое применение при создании термоаккумулирующих материалов (ТАМ) на основе периодических фазовых превращений типа плавление—кристаллизация [1—7]. Основными характеристиками ТАМ являются высокие значения энтальпий плавления ΔH_L , устойчивая стабильность эндо- и экзотермических эффектов при многократном термоциклировании, знание разновидностей кристаллизации и величин предкристаллизационных переохлаждений. Однако для полного анализа характеристик ТАМ в литературе практически отсутствуют сведения о диаграммах состояния бинарных кристаллогидратов. Имеются лишь данные об отдельных смесях этих кристаллогидратов, используемых в качестве ТАМ. В работах [8—11] при изучении кинетики кристаллизации в системах вода—карбонат натрия (Na_2CO_3), вода—сульфат натрия (Na_2SO_4) методом циклического термического анализа (ЦТА) были установлены величины предкристаллизационных переохлаждений и влияние различных факторов на них, найдены области метастабильности растворов, которые были нанесены на соответствующие диаграммы состояния [10] в части, ограниченной кристаллогидратами $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (СН-10) и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (КН-10). Однако для создания эффективных ТАМ важно знать диаграммы состояния смесей этих кристаллогидратов. Поэтому цель данной работы — построение диаграммы состояния СН-10—КН-10 и установление границ метастабильности относительно линий ликвидуса и солидуса.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА. Все смеси в системе СН-10—КН-10 изучали в условиях, в которых индивидуальные кристаллогидраты имели достаточное переохлаждение. Исследовали смеси, содержащие 0(І), 11 (ІІ), 22(ІІІ), 33(ІV), 43(V), 53 (VI), 63(VII), 72(VIII), 82(IX), 91(X), 100 (XI) % мол. СН-10. Образцы готовили по стандартной методике [8, 9]. Все образцы, имеющие одинаковые массы по 1 г, помещали в стеклянные пробирки с притертыми крышечками. Нагрев и охлаждение образцов осуществляли с помощью печи сопротивления в интервале температур от -15 до $+75$ °С. Для этого печь и образцы

помещали в морозильную камеру, работающую при температуре -20 °С. Скорости нагрева и охлаждения подбирали примерно одинаковыми и варьировали в диапазоне $0.15\text{—}0.2$ К/с. Запись кривых ЦТА и ДТА, а также управление процессами нагрева—охлаждения производили при помощи измерителя-регулятора ТРМ202 фирмы Овен и компьютера. Образцов каждого состава приготавливали не менее трех, количество термоциклов на каждом составе — не менее десяти.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На первом этапе образцы нагревали и охлаждали с целью определения температур ликвидуса T_L и солидуса T_S . Результаты средних значений этих величин представлены в табл. 1. По данным таблицы построены линии ликвидуса для системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\text{—}\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (жирные линии). Полученная диаграмма состояния показана на рис. 1. Линия, соответствующая температурам T_S , практически является прямой и, по-видимому, характеризует эвтектическую линию. Однако сплошная линия ликвидуса не характерна для сплавов эвтектического типа. Если при увеличении концентрации второго компонента как слева, так и справа на 30—35 % наблюдается уменьшение температуры ликвидуса, то в центральной части они

Т а б л и ц а 1

Составы образцов и соответствующие им средние температуры (°С) ликвидуса T_L , солидуса T_S , минимальных температур T_{min} переохлаждений ΔT_L^- и ΔT_S^- относительно температур T_L и T_S соответственно в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\text{—}\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Образец	Q	$\langle T_L \rangle$	$\langle T_L^{min} \rangle$	$\langle \Delta T_L^- \rangle$	$\langle \Delta T_S^- \rangle$	$\langle T_S^{min} \rangle$	$\langle \Delta T_S^- \rangle$
I	0	32.5	20	9.5	0	–2.0	2.0
II	11	29.0	19	9.0	–0.5	–3.0	2.5
III	22	26.0	13	7.0	–2.0	–4.0	2.0
IV	33	24.0	10	8.0	–2.0	–3.5	1.5
V	43	22.5	9	7.5	–1.5	–3.5	2.0
VI	53	21.5	11	6.5	–1.0	–3.4	2.4
VII	63	22.0	11	4.0	–0.9	–2.5	1.6
VIII	72	23.5	12	4.5	–0.8	–2.8	2.0
IX	82	25.0	14	5.0	–0.2	–2.6	2.4
X	91	29.0	17	8.0	–0.4	–2.0	1.6
XI	100	32.4	19	10.4	–0.8	–2.1	1.3

* Q — содержание КН-10 в СН-10, % мол.

не доходят до линии солидуса, а замыкаются в сплошную кривую с минимумом при температурах $\sim 15\text{--}16^\circ\text{C}$ и содержанием компонентов приблизительно 50 на 50 %. Если проэкстраполировать начальные точки (до 20 % как слева, так и справа) до линии солидуса, получим гипотетические линии ликвидуса ABE и A'B'E, сходящиеся в точке E с составом примерно 47 % $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — 53 % $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при температуре -2.9°C . Однако при дальнейшем увеличении

концентрации второго компонента свыше 20 % мол. линия ликвидуса начинает отклоняться и проходит по точкам ABCB'A' с минимумом в точке C, с тем же составом, что и в точке E.

Линия ликвидуса в системе двух кристаллогидратов описывается эмпирическим уравнением с минимумом при $x \approx 47\%$:

$$T_i = T_L + Ax + Bx^2, \quad (1)$$

где x — содержание $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в системе КН-10—СН-10, $A = -0.45$, $B = 0.48 \cdot 10^{-2}$.

Диаграмма на рис. 1 не характерна и для непрерывного ряда твердых растворов. Подобная диаграмма ранее была получена нами для системы кристаллогидратов $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [12]. К сожалению, в литературе отсутствуют сведения о диаграммах состояния бинарных кристаллогидратов. Наши исследования в этом направлении показали, что, например, в системах $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ образуются смеси классического эвтектического типа, объяснялось это либо различием строения кристаллических решеток, либо слишком большой разницей в параметрах решеток одинакового типа. В нашем случае для системы декагидрат сульфата натрия—декагидрат карбоната натрия при одинаковых сингониях (моноклинных) остальные кристаллографические па-

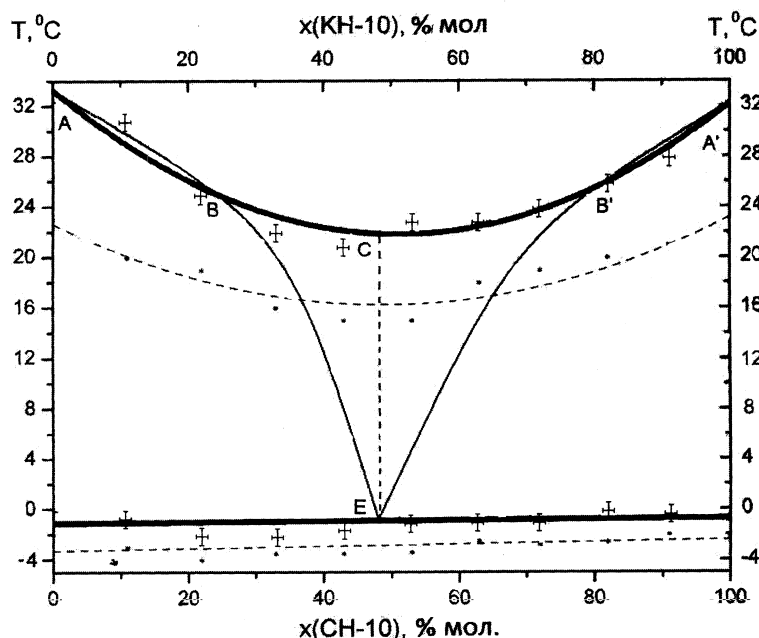


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Т а б л и ц а 2

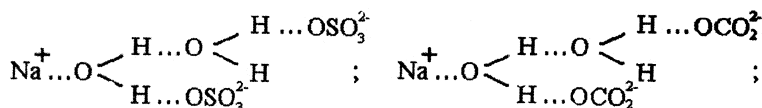
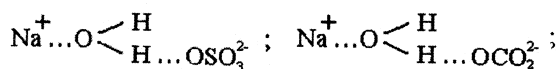
Кристаллохимические параметры кристаллогидратов КН-10—СН-10

Кристаллогидрат	Молярная масса, г/моль	Параметры решетки	Отношение осей a, b, c к b	Тип решетки	Объем ячейки, $\text{\AA}^3$	Плотность $\cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$
КН-10 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	286.14	$a = 12.830$, $b = 9.026$, $c = 13.440$, 1.42:1:1.48 $Z = 4$, $\beta = 123.00^\circ$	Моноклинная	1305.31	1.44	
СН-10 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	322.20	$a = 12.820$, $b = 10.350$, $c = 11.480$, 1.24:1:1.11 $Z = 4$; $\beta = 107.66^\circ$	Моноклинная	1451.46	1.49	
Разница параметров		0.010, 1.324, 1.960 0, 15.34°			146.15	0.05
Отличие параметров, %		0.78, 12.79, 14.58 0, 12.20°			10.7	3.35

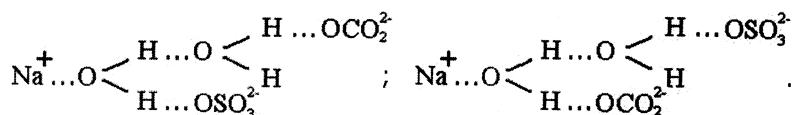
параметры отличаются незначительно (табл. 2).

Вид линии ликвидуса на рис. 1, возможно, связан с особенностями строения жидкого раствора, характеризующегося двумя типами водородных связей между молекулами воды, между водородом воды и кислородом, ионами SO_4^{2-} , CO_3^{2-} . По-видимому, близость параметров решеток СН-10 и КН-10 способствует непрерывному характеру растворимости этих кристаллогидратов в общей кристаллизационной воде при малых концентрациях одной из компонент.

В жидком состоянии молекулы $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ диссоциируют на ионы Na^+ , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , H_2O с близкими по характеру водородными связями с непрерывным чередованием анионов SO_4^{2-} и CO_3^{2-} [13]:



– однотипными



– разнотипными

Подобный порядок Н-связей с анионами может быть обусловлен тем, что энергия прочных водородных связей воды с анионами SO_4^{2-} (7.2—7.4 эВ) несколько меньше энергии подобной связи с анионами CO_3^{2-} (7.4—8.2 эВ) и с близостью менее прочных Н-связей: 4.5—4.7 эВ для Na^+ и 4.5—4.9 эВ для CO_3^{2-} .

При кристаллизации подобных растворов последовательность формирования кристаллогидратов, вероятно, будет происходить в порядке: $\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} + n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} + n\text{H}_2\text{O}$, так как энергии водородных связей в системе СН-10 больше, чем в системе КН-10 ($E_{\text{H}^+} > E_{\text{H}^-}$). При этом до концентраций ~50 % будут преобладать кристаллы СН-10, а выше 50% состава растворов — кристаллы КН-10. Наличие смешанных кристаллов, схожих по кристаллохимическим параметрам, скорее всего, приводит к тому, что линия ликвидуса имеет вид, представленный на рис. 1.

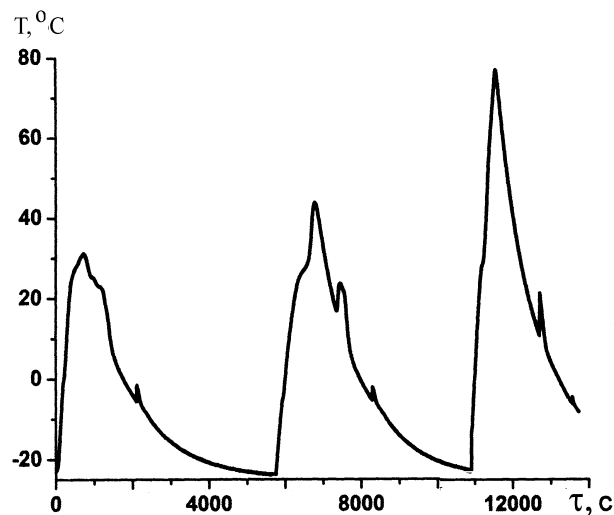


Рис. 2. Термограммы образца IV.

Линия солидуса характеризует, прежде всего, кристаллизацию остатков воды и не-закристаллизованных мелких кристаллогидратов обоего типа.

На втором этапе экспериментальных исследований изучали переохлаждения растворов двух кристаллогидратов относительно линий ликвидуса ΔT_L^- и солидуса ΔT_S^- . Данные по этим величинам приведены в табл. 1. В соответствии с этими результатами на диаграмме состояния СН-10—КН-10 показаны метастабильные зоны ниже линии ликвидуса и солидуса (рис. 1, пунктирные линии) в условиях наших экспериментов.

На рис. 2 в качестве примера приведены термограммы нагревания и охлаждения образца IV (30 % КН-10—70 % СН-10), характеризующие влияние перегрева образца на ход кристаллизации при охлаждении.

Во-первых, четко обозначены температуры ликвидуса ($\sim 24^\circ\text{C}$) и солидуса ($\sim -1^\circ\text{C}$) на всех трех термограммах. Во-вторых, наблюдается рост переохлаждения ΔT_L^- по мере увеличения перегрева ΔT_L^+ относительно температуры ликвидуса. При этом переохлаждения ΔT_S^- относительно T_S остаются неизменными. Кроме того, обнаружено, что при слабом нагреве до $\Delta T^+ \approx 5^\circ$ (термограмма 1) и охлаждении кристаллизация происходит квазиравновесно без переохлаждения, а

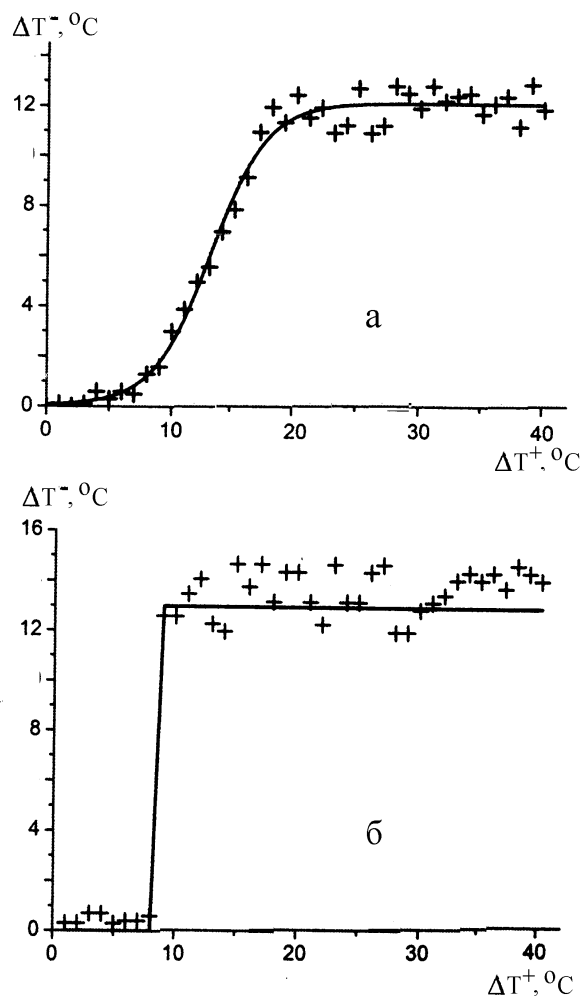


Рис. 3. Зависимость предкристаллизационных переохлаждений от предварительного перегрева для составов IV (а) и XI (б).

при увеличении перегрева ΔT_L^- характер кристаллизации меняется на неравновесно-взрывной с соответствующими переохлаждениями (термограммы 2 и 3).

На рис. 3, а для образца IV представлен обобщающий график зависимости ΔT_L^- от ΔT_L^+ . Подобная зависимость характерна для остальных смесей в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Согласно полученным термограммам, зависимости ΔT_L^- от ΔT_L^+ аппроксимируются функцией Больцмана, имеющей вид:

$$\Delta T^- = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(\Delta T^+ - x_0)/d}},$$

где $A_1 = 0$, $A_2 = 16$, $x_0 = 14.1$, $d = 2.71$.

Следует отметить, что перегревы того же образца выше T_L начиная с 16° и далее не влияют на среднюю величину предкристаллизационного переохлаждения.

Для сравнения на рис. 3, б приведена зависимость ΔT^- от ΔT^+ для чистого кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [11]. Видно, что для него зависимость является скачкообразной, описываемой функцией Хэвисайда:

$$\Delta T^- = 13^\circ \cdot \Theta(\Delta T^+ - 9^\circ),$$

где $\Theta = \{(0, \Delta T^+ < 9^\circ), (1, \Delta T^+ \geq 9^\circ)\}$.

Выбрав одинаковые температуры прогревов ($\sim 60^\circ\text{C}$) жидкой фазы для всех образцов в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, после которых наблюдаются достаточно хорошие переохлаждения, по минимальным температурам $T_{\min}$ на начало кристаллизации были получены соответствующие переохлаждения ΔT_L^- , которые были занесены в табл. 1. Там же приведены температуры $T_{\min}$, T_S и переохлаждения ΔT_S^- относительно T_S . Эти данные были использованы для определения метастабильных областей ниже T_L и T_S на диаграмме состояния СН-10—КН-10 (рис. 1, пунктирные линии). Из этого рисунка можно заключить, что переохлаждение ΔT_L^- незначительно уменьшается по мере увеличения концентрации второго компонента, а переохлаждения ΔT_S^- практически остаются постоянными.

ВЫВОДЫ. Таким образом, в данной работе методом термического циклического анализа (ЦТА) построена диаграмма состояния между двумя кристаллогидратами $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Установлен вид диаграммы состояния. На ней показаны предкристаллизационные переохлаждения, которые незначительно изменяются относительно линии ликвидуса и остаются приблизительно постоянными относительно линии солидуса.

РЕЗЮМЕ. Методами термічного аналізу побудовано діаграму стану системи $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ з метастабільними областями.

SUMMARY. By the methods of thermal analysis the equilibrium diagram of the system of crystal hydrates $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ including meta-

stable regions is build.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США. -Заявл. 01.11.82, № 438224.
 2. Пат. Япония. -Заявл. 21.12.81, № 56-207661.
 3. Заявка 646083, Япония, МКИ. C09K 5/06. -Опубл. 10.01.89.
 4. Заявка № 59-213789, Япония. -Заявл. 19.05.83.
 5. Пат. 4603003, США. -Опубл. 29.07.86.
 6. Kimura Hiroshi // Ind. and Eng. Chem. Fundam. -1980. -19, № 3. -Р. 251—253.
 7. Пат. США 4508632. -Заявл. 15.06.83, № 504601.
 8. Александров В.Д., Соболев О.В., Савенков М.В. // Фізика і хімія тв. тіла. -2007. -№ 4. -С. 1—5.
 9. Александров В.Д., Соболев О.В., Постніков В.А. // Там же. -2008. -№ 6. -С. 1—5.
 10. Киргинцев А.Н., Трушнікова Л.Н., Лаврентьева В.Г. // Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. -Л.: Химия, 1972.
 11. Александров В.Д., Соболев О.Ю., Фролова С.А. та ін. // Вісн. Донбас. націон. академії буд-ва і архітектури. -2009. -Вип. 1 (75). -С. 100—103
 12. Александров В.Д., Соболев О.В. // VI конф. по росту кристаллов. -М., 2010. -С. 132.
 13. Коулсон Ч. // Валентность. -М.: Мир, 1965.
- Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка
- Поступила 25.05.2011

УДК 536.7

В.Г.Кудин, Н.Г.Кобылинская, М.А.Шевченко, В.С.Судацова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ Y—B (Al, Ga, In)

Методом калориметрии при 1775 ± 5 К определены энтальпии смешения жидких сплавов двойных систем Y—Al(Ga), прогнозированы аналогичные данные для Y—B(In, Tl) из энтальпий образования промежуточных фаз и диаграмм состояния этих систем. Термодинамические свойства жидких сплавов двойных систем Y—Al(Ga) рассчитаны в полном концентрационном интервале с использованием модели идеального ассоциированного раствора (ИАР). Показано, что термодинамические активности компонентов расплавов двойных систем Y—Al(Ga) проявляют отрицательные отклонения от идеального поведения, а энтальпии смешения указывают на значительные экзотермические эффекты. Минимумы энтальпии смешения двойных систем Y—Al(Ga) составляют -40.8 ± 2.2 и -70.0 ± 3.2 кДж/моль.

ВВЕДЕНИЕ. Поскольку иттрий имеет сильное сродство к кислороду, сере, углероду и другим элементам, его можно применять как раскислитель, десульфуратор и т.п. Но из-за высокой агрессивности и химической активности его чаще всего используют в виде лигатур. Состав лигатур научно обоснованно находят с помощью диаграмм состояния иттрийсодержащих систем и их физико-химических свойств, среди которых важнейшими являются термодинамические.

Цель данной работы — определение термодинамических свойств жидких сплавов двойных систем Y—Al(Ga) и прогнозирование аналогичных данных для Y—B(In, Tl) по энтальпиям образования промежуточных фаз и диаграммам состояния систем, а также расчет термодинамических свойств по модели идеальных ассоциированных растворов (ИАР).

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Исследования проводили методом высокотемпературной изопериболической калориметрии при температуре 1775 ± 5 К в концентрационном интервале $0 < x_Y < 0.6$. Используемые материалы: алюминий марки АВ00, дистиллят иттрия ИтМД-2 (99.999 %) и галлий марки Гл 000 (99.99 %); эталонное вещество — вольфрам класса А2 (99.96 %). Исследование выполняли в атмосфере аргона высокой чистоты. Методика проведения экспериментов и обработки результатов подробно описаны в работах [1, 2]. Погрешность в определении парциальных энтальпий смешения компонентов ($\Delta \bar{H}_i$) составляла ± 10 %, интегральных (ΔH) — ± 1 %.

Вначале подробно опишем данные, полученные при исследовании жидких сплавов двойной системы Y—Al. Наиболее современная оптими-

stable regions is build.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США. -Заявл. 01.11.82, № 438224.
 2. Пат. Япония. -Заявл. 21.12.81, № 56-207661.
 3. Заявка 646083, Япония, МКИ. C09K 5/06. -Опубл. 10.01.89.
 4. Заявка № 59-213789, Япония. -Заявл. 19.05.83.
 5. Пат. 4603003, США. -Опубл. 29.07.86.
 6. Kimura Hiroshi // Ind. and Eng. Chem. Fundam. -1980. -19, № 3. -Р. 251—253.
 7. Пат. США 4508632. -Заявл. 15.06.83, № 504601.
 8. Александров В.Д., Соболев О.В., Савенков М.В. // Фізика і хімія тв. тіла. -2007. -№ 4. -С. 1—5.
 9. Александров В.Д., Соболев О.В., Постніков В.А. // Там же. -2008. -№ 6. -С. 1—5.
 10. Киргинцев А.Н., Трушнікова Л.Н., Лаврентьева В.Г. // Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. -Л.: Химия, 1972.
 11. Александров В.Д., Соболев О.Ю., Фролова С.А. та ін. // Вісн. Донбас. націон. академії буд-ва і архітектури. -2009. -Вип. 1 (75). -С. 100—103
 12. Александров В.Д., Соболев О.В. // VI конф. по росту кристаллов. -М., 2010. -С. 132.
 13. Коулсон Ч. // Валентность. -М.: Мир, 1965.
- Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка
- Поступила 25.05.2011

УДК 536.7

В.Г.Кудин, Н.Г.Кобылинская, М.А.Шевченко, В.С.Судацова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ Y—B (Al, Ga, In)

Методом калориметрии при 1775 ± 5 К определены энтальпии смешения жидких сплавов двойных систем Y—Al(Ga), прогнозированы аналогичные данные для Y—B(In, Tl) из энтальпий образования промежуточных фаз и диаграмм состояния этих систем. Термодинамические свойства жидких сплавов двойных систем Y—Al(Ga) рассчитаны в полном концентрационном интервале с использованием модели идеального ассоциированного раствора (ИАР). Показано, что термодинамические активности компонентов расплавов двойных систем Y—Al(Ga) проявляют отрицательные отклонения от идеального поведения, а энтальпии смешения указывают на значительные экзотермические эффекты. Минимумы энтальпии смешения двойных систем Y—Al(Ga) составляют -40.8 ± 2.2 и -70.0 ± 3.2 кДж/моль.

ВВЕДЕНИЕ. Поскольку иттрий имеет сильное сродство к кислороду, сере, углероду и другим элементам, его можно применять как раскислитель, десульфуратор и т.п. Но из-за высокой агрессивности и химической активности его чаще всего используют в виде лигатур. Состав лигатур научно обоснованно находят с помощью диаграмм состояния иттрийсодержащих систем и их физико-химических свойств, среди которых важнейшими являются термодинамические.

Цель данной работы — определение термодинамических свойств жидких сплавов двойных систем Y—Al(Ga) и прогнозирование аналогичных данных для Y—B(In, Tl) по энтальпиям образования промежуточных фаз и диаграммам состояния систем, а также расчет термодинамических свойств по модели идеальных ассоциированных растворов (ИАР).

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Исследования проводили методом высокотемпературной изопериболической калориметрии при температуре 1775 ± 5 К в концентрационном интервале $0 < x_Y < 0.6$. Используемые материалы: алюминий марки АВ00, дистиллят иттрия ИтМД-2 (99.999 %) и галлий марки Гл 000 (99.99 %); эталонное вещество — вольфрам класса А2 (99.96 %). Исследование выполняли в атмосфере аргона высокой чистоты. Методика проведения экспериментов и обработки результатов подробно описаны в работах [1, 2]. Погрешность в определении парциальных энтальпий смешения компонентов ($\Delta \bar{H}_i$) составляла ± 10 %, интегральных (ΔH) — ± 1 %.

Вначале подробно опишем данные, полученные при исследовании жидких сплавов двойной системы Y—Al. Наиболее современная оптими-

зированная диаграмма состояния с представлением экспериментальных данных о фазовых равновесиях этой системы приведена в работе [3]. Показано, что алюминий с иттрием образует пять стехиометрических соединений: YAl_3 , YAl_2 , YAl , Y_3Al_2 , Y_2Al , причем интерметаллиды YAl_2 и Y_3Al_2 плавятся конгруэнтно при температурах 1764 и 1377 К соответственно.

Т а б л и ц а 1

Парциальные энтальпии смешения иттрия при бесконечном разведении в расплавах системы $Al-Y$ (кДж/моль)

$-\Delta \bar{H}_Y^\infty$	T, K	Литература	$-\Delta \bar{H}_Y^\infty$	T, K	Литература
160.2	1873	[4]	153.7	1213	[7]
158.0	1100	[5]	182.9	1123	[8]
169.5	1000	[6]	168.0	1775	Наши данные

Термодинамические свойства расплавов системы $Al-Y$ исследованы методом калориметрии при 1873 К в широком концентрационном интервале [4]. Парциальные энтальпии смешения иттрия в жидком алюминии при бесконечном разведении ($\Delta \bar{H}_Y^\infty$) определены авторами работ [5–8] также методом калориметрии при различных температурах (табл. 1). Это свидетельствует о незначительной температурной зависимости энергии связи между Al и Y в расплавах этой системы.

По приведенным в таблице первым парциальным энтальпиям иттрия видно, что они согласуются в пределах ошибки калориметрического эксперимента (но с данными работы [8] — несколько хуже), хотя и получены при различных температурах.

Полученные нами парциальные энтальпии смешения иттрия в расплавах системы $Al-Y$ в интервале концентраций $0 < x_Y < 0.6$ при 1775 ± 5 К представлены на рис. 1. Видно, что образование расплавов иттрия с алюминием сопровождается значительным выделением теплоты, которое существенно уменьшается с ростом концентрации иттрия в жидком сплаве. При $x_Y > 0.62$ $\Delta \bar{H}_Y \rightarrow 0$, поэтому можно экстраполировать $\Delta \bar{H}_Y$ на всю область концентраций и аппроксимировать их функцией вида:

$$\Delta \bar{H}_Y = -167.7 + 56.1x_Y + 1611.7x_Y^2 -$$

$$-3398.6x_Y^3 + 2574.7x_Y^4 - 676.5x_Y^5.$$

На рис. 2 приведены наши и литературные первые парциальные энтальпии смешения Y ; интегральные и парциальные энтальпии смешения, рассчитанные из полученных нами парциальных энтальпий смешения Y ; энтальпии образования твердых соединений Al_2Y и Al_2Y_3 .

Интегральная энтальпия смешения расплавов $Al-Y$, по нашим данным, может быть описана

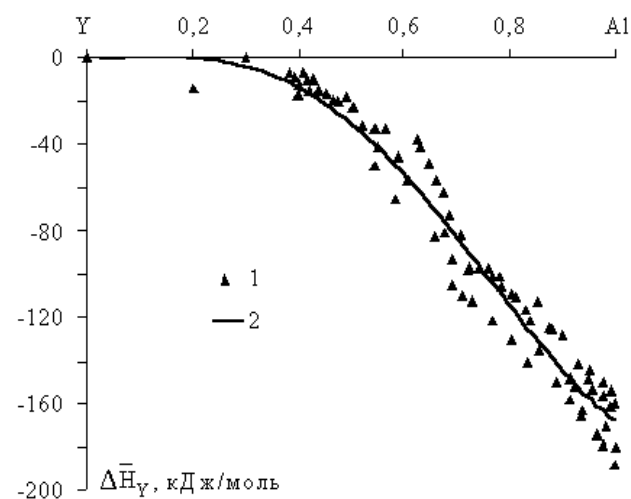


Рис. 1. Парциальные энтальпии смешения Y ($\Delta \bar{H}_Y$) в расплавах системы $Al-Y$ при 1775 ± 5 К: 1 — экспериментальные данные; 2 — аппроксимирующая кривая.

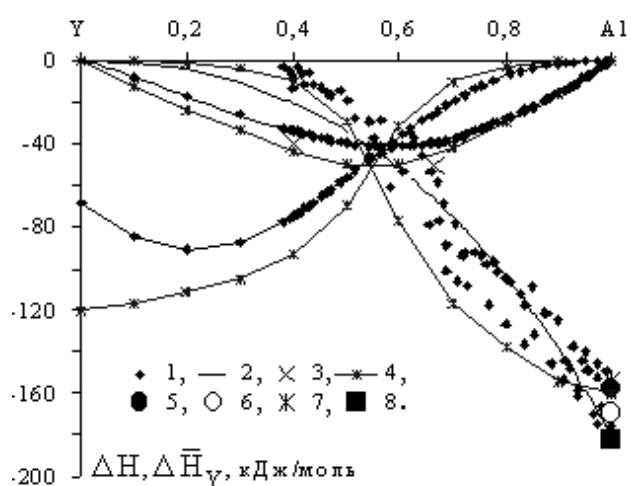


Рис. 2. Энтальпии образования жидких сплавов и интерметаллидов в системе $Al-Y$: 1 — наши данные (1775 ± 5 К); 2 — $\Delta \bar{H}_Y$ (рассчитанная из диаграммы состояния); 3 — $\Delta_f H(YAl_2, Y_3Al_2)$ [9]; 4 — данные [4]; 5–8 — $\Delta \bar{H}_Y^\infty$ (данные [5]–[8] соответственно).

на следующей функции:

$$\Delta H = -167.7x_Y + 28.0x_Y^2 + 546.6x_Y^3 - 576.4x_Y^4 + 169.1x_Y^5.$$

Как видно из рис. 2, согласно нашим данным, интегральная энтальпия смешения расплавов системы Al—Y имеет минимум -41 кДж/моль при $x_Y = 0.4$, то есть он смещен в сторону наиболее тугоплавкого соединения YAl_2 . Однако энтальпии образования соединений YAl_2 и Y_3Al_2 существенно больше по абсолютному значению (-50 и -40 кДж/моль соответственно), что можно объяснить значительной диссоциацией этих соединений при температуре опыта. Очевидно, что результаты работы [4], полученные при 1873 К, являются более экзотермичными, чем полученные нами. Для объяснения этих расхождений мы сопоставили интегральные энтальпии смешения, разности молярных объемов и энтальпий атомизации компонентов расплавов систем Al—IIIb—металл (табл. 2). Очевидно, что ΔH расплавов, разности молярных объемов и энтальпий атомизации компонентов двойных систем Al—Y(La,Sc,Ce) подобны. Это подтверждает достоверность установленных нами энтальпий смешения расплавов Al—Y, которые, в отличие от приведенных в работе [4], менее экзотермичны.

С целью дополнительного анализа термодинамических свойств расплавов Al—Y и сравнения их со свойствами расплавов Al—Sc(La,Ce) мы использовали полуэмпирическую модель Миедымы, приведенную и подробно проанализированную в работе [10]:

$$\Delta_m H = \frac{2f(x)(x_1 V_1^{2/3} + x_2 V_2^{2/3})}{n_1^{-1/3} + n_2^{-1/3}},$$

$$P \left\{ -(k_1 - k_2)^2 + Q(n_1^{1/3} - n_2^{1/3})^2 - \alpha R \right\},$$

где функция $f(x)$ для жидких сплавов имеет вид: $f(x) = x_1^S x_2^S$, $x_i^S = x_i V_i^{2/3} / (x_1 V_1^{2/3} + x_2 V_2^{2/3})$ — поверхностная молярная концентрация компонента i . Вкладом R учитываются эффекты гибридизации p - и d -электронов, коэффициент $\alpha = 0.73$ (для расплавов). Параметр P принимался равным 12.3 , коэффициент $Q = 9.4$. Для расчетов были использованы параметры теплот образования рас-

Т а б л и ц а 2

Первые парциальные РЗМ и минимумы интегральных энтальпий смешения, разности молярных объемов и энтальпий атомизации компонентов расплавов систем Al—Y(La,Sc,Ce), $D_f H$ соединений YAl_2 (La,Sc,Ce) ([9])

Сис- тема	$\overline{\Delta H}_Y^\infty$	$-\Delta H_{min}$	$\Delta_f H(Al_2M)$	$\frac{\Delta V}{\text{см}^3/\text{моль}}$	$\Delta(\Delta H_{ат.})$, кДж/моль
	кДж/моль				
Al—Sc	107.1	30.5	48.0	4.84	52
Al—Y	160.2 (165*)	50.5 (41*)	50.4	9.80	99
Al—La	135.5	43.0	49.0	12.55	105
Al—Ce	218.5	40.5		10.7	97

* Наши данные.

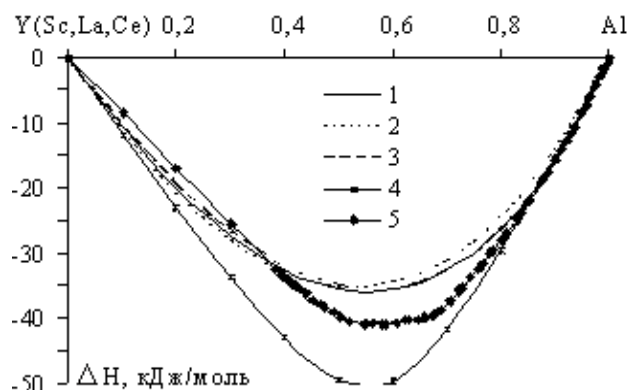


Рис. 3. Интегральные энтальпии смешения расплавов Al—Y(Sc,La,Ce), рассчитанные по методу Миедымы: 1 — Al—Y; 2 — Al—Sc; 3 — Al—La(Ce); 4 — Al—Y, данные [4]; 5 — Al—Y, наши данные.

плавов, полученные методом Миедымы и приведенные в работе [10]. Полученные интегральные энтальпии смешения этих расплавов представлены на рис. 3.

Рассчитанные по методу Миедымы интегральные энтальпии смешения расплавов Al—Y имеют минимум (-36 кДж/моль) при $x_Y = 0.44$, Al—Sc — -35.5 кДж/моль при $x_{Sc} = 0.47$, а Al—La и Al—Ce — -35.8 кДж/моль при $x_{Sc} = 0.43$. Видно, что предсказанные ΔH для этих систем очень близки. Известно, что метод Миедымы дает невысокую точность результатов ($\pm 20\%$), но, тем не менее, он подтверждает скорее наши результаты, чем данные работы [4].

В настоящее время для расплавов системы

Т а б л и ц а 3

Термодинамические характеристики сплавов Al—Y при 1233 и 1333 К [12]

Al, % мол.	a_{Al}		a_Y		$-\Delta G$		$-\Delta G^{изб}$		$-\Delta \overline{H}_{Al}$, Дж/моль
					Дж/моль				
	1233 K	1333 K	1233 K	1333 K	1233 K	1333 K	1233 K	1333 K	
94.70	0.4732	0.5684	$0.8 \cdot 10^{-14}$	$0.8 \cdot 10^{-14}$	23682	21830	22810	19530	25046
78.59	0.0357	0.0735	0.00034	0.00045	44397	41058	39055	35300	98422
68.09	0.0144	0.0294	0.0058	0.0075	46781	43924	40069	36968	97982
59.66	0.0037	0.0049	0.2762	0.2867	39566	40760	32644	32277	38182
46.01	0.0040	0.0048	0.2688	0.3084	33260	30884	26179	26585	24069

Al—Y имеется очень мало экспериментально определённых активностей компонентов. Термодинамические свойства расплавов на основе алюминия установлены методом ЭДС [11]. В работе [12] приведены результаты давления насыщенного пара над сплавами системы Al—Y, полученные интегральным вариантом метода Кнудсена в интервале температур 1220—1470 К. На основе значений давления паров алюминия рассчитаны активности компонентов, а также некоторые термодинамические функции сплавов (табл 3).

Ясно, что $\Delta \bar{H}_{Al}$ этих авторов менее экзотермичны, чем установленные нами, и определены с большой погрешностью, так как применяемый метод не является прямым, а температурный интервал слишком узкий.

Термодинамические свойства расплавов Al—Y в работе [13] определены методом распределения иттрия между Al и Bi при 972 К. Установлено, что активности компонентов характеризуются большими отрицательными отклонениями от идеальных растворов, что коррелирует с данными работ [11, 12] и термохимическими свойствами, определёнными в [4—8] и нами.

Таким образом, несмотря на большое количество исследований, термодинамические свойства расплавов системы Al—Y нуждаются в дополнительном изучении. Активности Al и Y установлены в узком концентрационном интервале при невысоких температурах (1220—1330 К).

Поскольку термодинамические свойства сплавов и диаграммы состояния систем тесно связаны между собой, поэтому для оценки активностей компонентов расплава целесообразно использовать координаты линии ликвидуса, которые для

большинства двойных систем и некоторых тройных надёжно определены.

Нами разработан следующий метод расчета активностей компонентов и энергий Гиббса смешения расплавов из координат линии ликвидуса диаграммы состояния для системы Al—Y.

Для участков концентраций $0 < x_Y < 0.03$ и $0.75 < x_Y < 1$, в которых имеется равновесие расплав — чистый твердый металл, справедливо уравнение $\mu_i^1 = \mu_i^{S_0}$ (химические потенциалы первого компонента в жидкой фазе и стандартном состоянии). Подставив выражения для μ_i , получим такие уравнения:

$$\mu_1^{10} + RT_p \ln a_1^1 = \left(\mu_1^{S_0} \right)_{T_p};$$

$$RT_p \ln \gamma_1^1 = (-\Delta G_{пл})_{1,T_p} - RT_p \ln x_1^1;$$

$$\Delta G_i = \Delta S_{пл}(T_{лиq} - T_{пл}); \quad a_i = e^{\frac{\Delta S_{пл}(T_{лиq} - T_{пл})}{T_{лиq}}}.$$

Ясно, что вывод этого уравнения строгий, поэтому из хорошо изученных координат линии ликвидуса диаграммы состояния можно вычислить точные значения активности компонента.

Итрий имеет аллотропный переход при 1478 °С, который можно учесть, используя $\Delta S_{пл} + \Delta S_{перех}$ вместо $\Delta S_{пл}$. По описанной выше методике рассчитаны активности Al и Y в интервалах составов $0 < x_Y < 0.03$ и $0.75 < x_Y < 1$ соответственно.

Для центральной части диаграммы, где имеется равновесие расплава с интерметаллическими соединениями, которые плавятся конгруэнтно ($0.03 < x_Y < 0.53$, $0.58 < x_Y < 0.7$), использовали уравнение Хауффе–Вагнера:

$$\Delta\mu_1(T, x_2) = \Delta S_{\text{пл}} \left\{ -\frac{x_2}{x_2 - y_2} \Delta T - y_2 \int_{y_2}^{x_2} \frac{\Delta T}{(x_2 - y_2)^2} dx_2 \right\}$$

где $\Delta\mu_1(T, x_2)$ — изменение химического потенциала компонента 1 при температуре T и концентрации второго компонента в расплаве состава x_2 (стандартное состояние — компонент в интерметаллиде; пересчет на чистый компонент выполняли по данным, полученным на предыдущем этапе); $\Delta S_{\text{пл}}$, $T_{\text{пл}}$ — энтропия и температура плавления интерметаллида; y_2 — мольная доля компонента 2 в интерметаллиде; $\Delta T = T_{\text{пл}} - T_{\text{лиқ}}$. Для соединений, которые плавятся инконгруэнтно ($0.53 < x_Y < 0.58$, $0.7 < x_Y < 0.75$), мы использовали такую экстраполяцию, чтобы на этих участках зависимость активности компонентов описывалась плавной кривой и коррелировала с данными для интервалов, в которых соединения, плавящиеся конгруэнтно, находятся в равновесии с расплавом.

Наконец, для участков с $0 < x_Y < 0.03$ и $0.75 < x_Y < 1$ активности Y и Al соответственно находим интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема, используя активности другого компонента, полученные на первом этапе расчетов:

$$x_{\text{Al}} d\ln(a_{\text{Al}}) + x_Y d\ln(a_Y) = 0.$$

Активности компонентов, полученные для температуры ликвидуса, можно пересчитать на другую температуру, используя модифицированное уравнение Клапейрона–Клаузиуса:

$$\frac{d\ln a_i}{dT} = \frac{\Delta H_i}{RT^2}.$$

Но точность почти не потеряется, если предположить, что $\Delta \bar{H}_i(T) \approx \text{const}$, а при увеличении температуры от $T_{\text{лиқ}}$ до T активности компонентов в расплаве вычисляются по уравнениям:

$$\ln a_i(T) = \ln a_i(T_{\text{лиқ}}) + \int_{T_{\text{лиқ}}}^T \frac{\Delta \bar{H}_i}{RT^2} dT;$$

$$\ln a_i(T) = \ln a_i(T_{\text{лиқ}}) + \frac{\Delta \bar{H}_i}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{лиқ}}} - \frac{1}{T} \right).$$

Проверка этой методики на различных системах в работе [14] показала, что рассчитанные активности компонентов расплавов всегда совпадают с известными достоверными литературными данными. Ясно, что погрешность определения

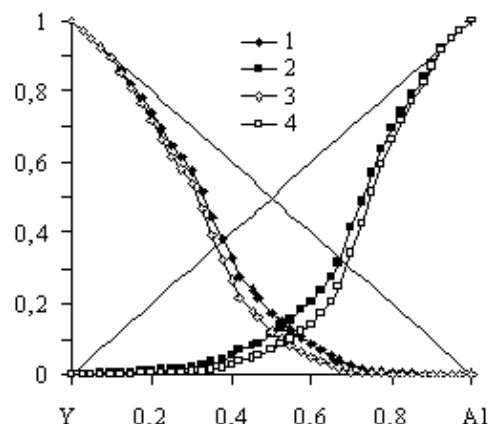


Рис. 4. Активности Y (1, 3) и Al (2, 4) при температуре 1770 (1, 2) и 1333 К (3, 4).

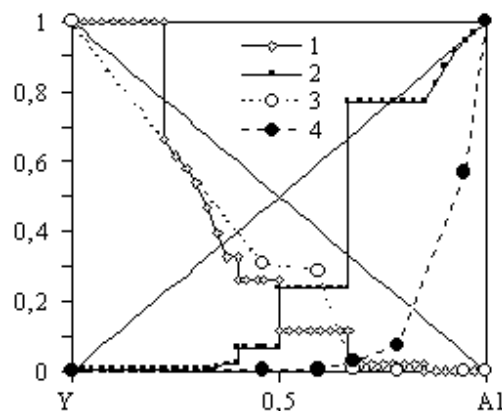


Рис. 5. Активности Y и Al, рассчитанные нами (1, 2) и измеренные методом эффузии при температуре 1333 К в работе [12] (3, 4).

активностей компонентов расплавов по описанной методике зависит от точности температур линии ликвидуса диаграммы состояния. Но для большинства исследованных систем диаграммы состояния построены настолько хорошо, что по ним активности компонентов и энергии Гиббса расплавов можно рассчитать с погрешностью не более 5–7 %.

На рис. 4 приведены активности компонентов расплавов системы Al–Y при температурах 1770 К и для переохлажденного расплава — при 1333 К, рассчитанные из диаграммы состояния.

Минимальное значение интегральной энергии Гиббса при 1770 К, по нашим расчетам, равно -30 кДж/моль при $x_Y = 0.46$.

Активности компонентов, определенные методом эффузии в работе [12] и рассчитанные нами

из диаграммы состояния для температуры 1333 К (с учетом областей гетерогенности), представлены на рис. 5.

Видно, что определенные методом эффузии активности Al при 1333 К имеют значительно большие отрицательные отклонения (особенно при $0.7 < x_{Al} < 1$), чем рассчитанные нами. В средней области концентраций два значения a_Y , полученные из a_{Al} интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема в работе [12], почти одинаковы, что соответствует наличию гетерогенной области в твердом состоянии при 1333 К. Активности Y в расплавах системы Al–Y также определены методом распределения Y между Al и Bi при 930 К в работе [13]. Они проявляют очень большие отрицательные отклонения от идеальности. Это обусловлено тем, что исследование проведено вблизи температуры плавления Al.

Полученные значения молярных интегральных и парциальных энтальпий и энергий Гиббса позволяют вычислить энтропии смешения расплавов. Избыточные парциальные и интегральные энтропии смешения расплавов в изученной системе приведены на рис. 6.

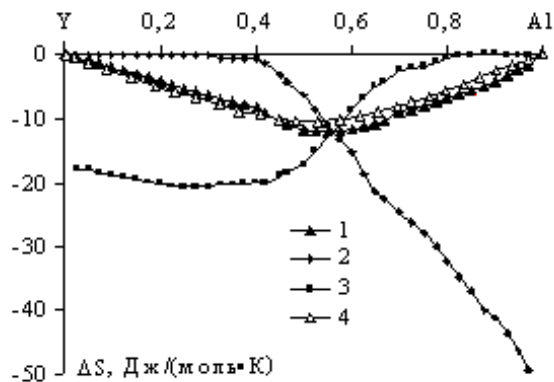


Рис. 6. Парциальные и интегральные избыточные энтропии смешения расплавов Al–Y, рассчитанные нами для температуры 1775 К и приведенные в работе [3]: 1 — $\Delta S^{\text{изб}}$; 2 — $\Delta S_Y^{\text{изб}}$; 3 — $\Delta S_{Al}^{\text{изб}}$; 4 — $\Delta S^{\text{изб}}$ [3].

Видно, что они отрицательны, а интегральная избыточная энтропия достигает минимума -12 Дж/(моль·К) при $x_Y = 0.45$. Это неплохо согласуется с литературными данными [3], согласно которым $\Delta S_{\min}^{\text{изб}} = -10.5$ Дж/(моль·К) при $x_Y = 0.47$ (получены путем оптимизации термодинамических свойств этой системы).

Мы также рассчитали термодинамические

Т а б л и ц а 4

Рассчитанные на основе ИАР свойства ассоциатов в системе Al–Y

Ассоциат	Жидкий сплав		Твердый сплав		Плавление	
	$-\Delta_f H_i^{\text{liq}}$	$-\Delta_f S_i^{\text{liq}}$	$-\Delta_f H_i^S$	$-\Delta_f S_i^S$	$\Delta_m H_i$	$\Delta_m S_i$
YAl ₃	43.9	14.6	42.8	8.3	11.1	4.7
YAl ₂	52.0	18.4	57.1	12.7	17.8	5.1
YAl	49.1	12.9	43.1	6.3	7.7	3.8
Y ₃ Al ₂	34.8	8.7	34.5	3.4	13.9	4.7
Y ₂ Al	17.8	2.6	28.7	2.8	25.4	10.1

П р и м е ч а н и е. Энтальпии смешения даны в кДж/моль, а энтропии — в Дж/(моль·К); все значения приведены к 1 моль сплава (Al+Y).

свойства системы Al–Y по модели идеальных ассоциированных растворов (ИАР). В качестве ассоциатов были выбраны все 5 соединений, присутствующие на диаграмме состояния. Это связано с тем, что специальная программа, по которой проводился расчет, подтвердила наличие всех этих ассоциатов в расплаве, так как их молярные доли достаточно велики (достигают нескольких процентов). Это обусловлено также тем, что выбранные ассоциаты содержат небольшое количество (не более 5) атомов обоих компонентов. Параметрами модели ИАР были энтальпии, энтропии образования и плавления ассоциатов. Оптимизацией (выполненной по специальной программе) были найдены следующие значения этих параметров (табл. 4), поскольку при их использовании наблюдается наиболее адекватное соответствие рассчитанных термодинамических свойств как с экспериментально найденными интегральными энтальпиями смешения, так и с диаграммой состояния.

Смоделированные активности ассоциатов и чистых компонентов представлены на рис. 7. Видно, что активности Al и Y практически совпадают с рассчитанными нами ранее другим методом (рис. 4, 1770 К). Наименьшего значения достигают активности ассоциата Y₃Al₂, состоящего из наибольшего (5) числа атомов, так как его образование сопровождается существенным уменьшением энтропии смешения расплава. Однако мы решили оставить его в совокупности используемых для расчета ассоциатов, потому что соот-

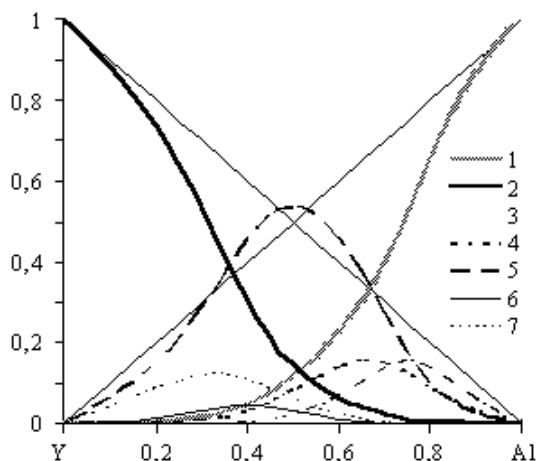


Рис. 7. Мольные доли ассоциатов и чистых компонентов в расплавах системы Al—Y при 1800 К: 1 — Al; 2 — Y; 3 — YAl₃; 4 — YAl₂; 5 — YAl; 6 — Y₃Al₂; 7 — Y₂Al.

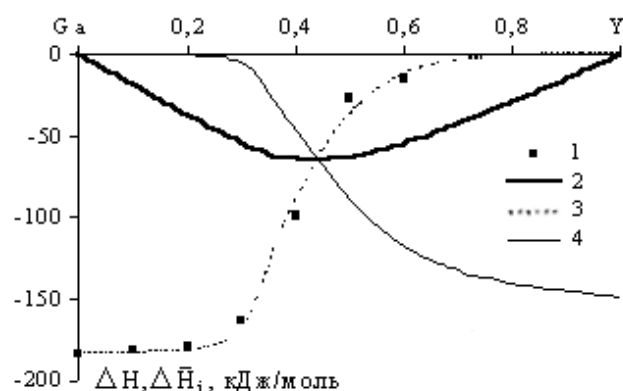


Рис. 8. ΔH и $\Delta \bar{H}_i$ расплавов системы Ga—Y при 1775 К: 1 — ΔH_Y , эксперимент; 2 — ΔH , расчет; 3 — $\Delta \bar{H}_Y$, расчет; 4 — $\Delta \bar{H}_{AlY}$, расчет.

ветствующий интерметаллид плавится конгруэнтно.

Исходя из этой модели, экстремальное значение интегральной энтальпии смешения должно равняться -41 кДж/моль при 1800 К и -38 кДж/моль при 2000 К, но для проверки этой температурной зависимости известных экспериментальных данных пока недостаточно.

Полученные нами данные для расплавов системы Ga—Y приведены на рис. 8. Следует отметить, что полученные нами ΔH и $\Delta \bar{H}_i$ сплавов системы Ga—Y практически совпадают с результатами, приведенными в

работе [15], что не удивительно, поскольку исследования выполнены по близким методикам. Полученные термодинамические величины образования ассоциатов (табл. 5) близки к таковым для соответствующих интерметаллидов.

Рассчитанные по ИАР энергии Гиббса и энтропии смешения расплавов системы Ga—Y при 1750 К равны -45.4 кДж/моль и -12.1 Дж/(моль·К). Эти величины коррелируют с установленными термохимическими свойствами расплавов данной системы.

Ясно, что процесс образования расплавов галлия с иттрием является термодинамически очень выгодным. Кроме того, согласно проведенным нами рентгеноструктурным исследованиям литых сплавов двойных систем Y—Al(Ga), установлено, что в них образуются интерметаллиды. Это свидетельствует о легкости образования соответствующих соединений.

Чтобы проанализировать, какие различия в свойствах компонентов вносят существенный вклад в энергетику сплавообразования двойных систем Y—IIIa-элемент, мы в табл. 6 приводим температуры плавления и энтальпии образования

Т а б л и ц а 5

Термодинамические функции образования ассоциатов галлия с иттрием при 1775 К

Ассоциат	T , К	$-\Delta_f H$, кДж/моль	$-\Delta_f S$, Дж/(моль·К)
YGa ₂	4012	185.9	37.2
YGa	198.234	149.5	41.5

Т а б л и ц а 6

Температуры плавления и энтальпии образования наиболее тугоплавких интерметаллидов, минимумы ΔH , разности мольных объемов и электроотрицательностей

Система	Соединение	$T_{\text{пл.}}$, К	$-\Delta_f H$	$-\Delta H_{\text{min}}$	ΔV , см ³ /моль	$\Delta \epsilon$
			кДж/моль			
B—Y	YB ₄	2800	28	(25)*	15.23	0.71
Al—Y	YAl ₂	1485	50	40	9.85	0.39
Ga—Y	YGa	1385	71	70	8.150	0.59
In—Y	YIn ₃	1100	40.8	(40)	4.24	0.56
Tl—Y	Y ₅ Tl ₃	1470	(52)	(48)	2.6	0.82

* В скобках — прогнозируемые значения.

наиболее тугоплавких интерметаллидов, минимумы ΔH , разности мольных объемов и электроотрицательностей компонентов.

Видно, что $\Delta_f H(YGa)$ и ΔH близкого к нему расплава приблизительно одинаковы. Такие же данные для YAl_2 и соответствующего жидкого сплава отличаются, но данных недостаточно, поэтому дальнейшие исследования могут опровергнуть этот факт. Итак, по усилению энергии взаимодействия между разноразмерными атомами рассмотренные нами системы можно расположить в ряд: $B-Y \rightarrow Al-Y \approx In-Y \rightarrow Tl-Y \rightarrow Ga-Y$.

Учитывая не слишком большое различие энтальпий образования твердых и жидких фаз, на основании одних данных можно прогнозировать другие. Так как $\Delta_f H$ определены для достаточно большого количества интерметаллидов, то целесообразно использовать их для предсказания ΔH соответствующих жидких сплавов, что и сделано нами для двойных расплавов $Y-B(In)$. Попробуем это обосновать значениями ΔV и $\Delta \epsilon$. Из табл. 6 ясно, что для расплавов $Y-B$ самый большой вклад имеет размерный фактор; что же касается $\Delta \epsilon$, то его значение ненамного превосходит такие же данные для других рассмотренных систем. Поэтому очень вероятно, что величина минимальной энтальпии смешения может быть близка к -25 кДж/моль. Но экспериментально это вряд ли будет подтверждено в ближайшее время из-за тугоплавкости бора и агрессивности иттрия.

Для расплавов системы $In-Y$ значение ΔV является наименьшим среди всех рассмотренных в данной работе (не считая $Tl-Y$), а $\Delta \epsilon$ занимает промежуточное положение между наибольшим и наименьшим. Поэтому вполне вероятно, что $\Delta H_{min} \approx -40$ кДж/моль. Что касается сплавов системы $Tl-Y$, то для них не определены энтальпии образования твердых и жидких фаз. В связи с этим, учитывая самый малый вклад ΔV и наибольшее значение $\Delta \epsilon$, мы считаем, что тепловые эффекты сплавообразования должны быть довольно большими (-52 и -48 кДж/моль).

Таким образом, зная ΔV и $\Delta \epsilon$, а также электронное строение компонентов, можно прогнозировать термодинамические свойства двойных сплавов.

РЕЗЮМЕ. Методом калориметрії при 1775 ± 5 К визначено ентальпії змішування рідких сплавів подвійних систем $Y-Al(Ga)$, прогнозовано аналогічні дані

для $Y-B(In,Tl)$ з ентальпій утворення проміжних фаз і діаграм стану цих систем. Термодинамічні властивості рідких сплавів подвійних систем $Y-Al(Ga)$ розраховано в повному концентраційному інтервалі з використанням моделі ідеального асоційованого розчину. Показано, що термодинамічні активності компонентів розплавів подвійних систем $Y-Al(Ga)$ виявляють від'ємні відхилення від ідеальних розчинів, а ентальпії змішування вказують на значні екзотермічні ефекти. Мінімуми ентальпій змішування подвійних систем $Y-Al(Ga)$ складають -40.8 ± 2.2 і -70.0 ± 3.2 кДж/моль.

SUMMARY. Enthalpies of mixing of the liquid alloys of the binary $Y-Al(Ga)$ systems were determined by the calorimetry method at 1775 ± 5 K. Analogous data for the $Y-B(In, Tl)$ were forecasted using the enthalpies of forming intermediate phases and the phase diagrams of these systems. Thermodynamic properties of liquid alloys of the binary $Y-Al(Ga)$ systems were calculated in the whole concentration interval using the theory of ideal associated solution. It was demonstrated that the thermodynamic activities of components of the binary $Y-Al(Ga)$ systems show negative deviations from the ideal behaviour, and the mixing enthalpies indicate significant exothermic effects. Minimum values of mixing enthalpies of the $Y-Al(Ga)$ binary systems are -40.8 ± 2.2 and -70.0 ± 3.2 kJ/mole.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Судацкова В.С., Кудин В.Г.* // Неорг. материалы. -2001. -**37**, № 4. -С. 396—398.
2. *Судацкова В.С., Кудин В.Г.* // Металлы. -2001. -№ 1. -С. 29—31.
3. *Kang Y.-B., Pelton A.D., Chartrand P., Fuerst C.D.* // Calphad. -2008. -**32**, № 2. -Р. 413—422.
4. *Рысс Г.М., Есин Ю.О., Строганов А.И., Гельд П.В.* // Журн. физ. химии. -1976. -**50**, № 4. -С. 985—986.
5. *Pasturel A., Hicter P., Cyrot-Lackmann F.* // J. Less-Common Metals. -1983. -**92**. -Р. 105—109.
6. *Colinet C., Pasturel A.A.* // Phys. Stat. Solidi (a). -1983. -**A. 80**. -K75—K79.
7. *Lee J.-J., Sommer F.* // Z. Metallkde. -1985. -**76**, № 11. -S. 750—754.
8. *Pisch A., Hodaj F., Chaudout P., Colinet C.* // J. Alloys Comp. -2001. -**319**. -Р. 210—213.
9. *Meschel S.V., Kleppa O.J.* // J. Alloys. Comp. -2001. -**321**, № 1. -Р. 183—200.
10. *Островский О.И., Григорян В.А., Вишкарёв А.Ф.* Свойства металлических расплавов. -М.: Металлургия, 1988.
11. *Кобер В.И., Ничков И.Ф., Распопин С.П., Науменко В.Н.* // Изв. вузов. Цвет. металлургия. -1979. -№ 5. -С. 99.
12. *Кулифеев В. К., Капленков В.Н.* // Науч. тр. Москов. ин-та стали и сплавов. -1981. -№ 131. -С. 110—112.

13. Петрашкевич С. Е., Дегтярь В. А., Внучкова Л. А., Серебренников В. В. Физико-химические исследования металлургических процессов. -Вып. 2. -Свердловск: Свердлов. ЦПИ, 1974.
14. Судавацова В.С., Макара В.А., Кудин В.Г. Термо-

динамика металлургических и сварочных расплавов. -Киев: Логос, 2005. -Ч. 3.

15. Zinevich T.M., Bieloborodova O.A., Kotova N.V., Dubyna V.M. // J. Alloys. Comp. -2003. -367, № 1-2. -Р. 36—40.

Институт проблем материаловедения
им. И.Н. Францевича, Киев
Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 21.07.2011

УДК 546.43-46'162

В.Ф.Зінченко, Є.В.Тімухін, С.О.Тарасенко, О.В.Мозкова, Б.А.Горштейн, К.О.Вітюкова ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМІ $\text{BaF}_2\text{—MgF}_2$ ТА ЇЇ ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ *

Досліджено характер твердофазної взаємодії між фторидами барію та магнію. Методами РФА та ІЧ-спектроскопії встановлено утворення нових фаз нез'ясованої структури. Виявлено факт зменшення вмісту кристалізаційної води у них порівняно з вихідними компонентами завдяки донорно-акцепторній взаємодії. Тонкоплівкові покриття, одержані термічним випаровуванням матеріалів у вакуумі, мають недостатню кліматичну стійкість. У той же час за оптичними та механічними властивостями покриття відповідають поставленим вимогам.

ВСТУП. Фториди металів (MgF_2 , YF_3 та ін.) є основою створення матеріалів для отримання тонкоплівкових покриттів в інтерференційній оптиці, що функціонує в широкій спектральній області – від ультрафіолетового до середнього інфрачервоного діапазону [1—3]. Головним недоліком фторидних матеріалів є їх недостатня механічна міцність та кліматична стійкість. Це обумовлено наявністю оксигенвмісних домішок (оксиди, карбонати) через гігроскопічність та гідроліз у вологому повітрі. Застосування фториду барію, який є перспективним матеріалом завдяки високій прозорості в ІЧ-діапазоні (аж до 13 мкм) є обмеженим через достатньо високу розчинність у воді.

Отже, зниження гігроскопічності та розчинності матеріалів на основі фторидів металів, зокрема, BaF_2 та MgF_2 є актуальною задачею. Вибір саме цих фторидів як компонентів складних фторидних матеріалів обумовлений тим, що вони мають дуже близькі умовні температури, тобто температури ефективного випаровування у вакуумі (1449 та 1439 К для BaF_2 та MgF_2 відпо-

відно [4]), що дозволяє сподіватися на конгруентний характер випаровування їх композицій. Крім того, утворення низки сполук між ними має суттєво знизити гігроскопічність і тим самим покращити експлуатаційні властивості покриттів з них.

ПРОГНОЗУВАННЯ ВЗАЄМОДІЇ У СИСТЕМІ $\text{BaF}_2\text{—MgF}_2$. У відповідності з концепцією електростатичної кислотності-основності [5] сполука з оптимальним співвідношенням („збалансованістю“) кислотних й основних параметрів, тобто амфотерна за суттю, повинна мати найнижчу гігроскопічність і розчинність у воді. У ряді фторидів лужно-земельних металів $\text{MgF}_2\text{—CaF}_2\text{—SrF}_2\text{—BaF}_2$ фторид магнію має переважно кислотні, а фторид барію — основні властивості. Звідси випливає, що CaF_2 має кисло-основні властивості, близькі до амфотерних. На жаль, механічні властивості фториду кальцію, особливо у покриттях, залишають бажати кращого, що й обмежує його застосування.

Слід очікувати, що відмінні за своїми кислот-

* Роботу виконано за рахунок бюджетних коштів, наданих як грант Президента України для підтримки наукових досліджень молодих учених на 2011 рік (GP/F32/051).

13. Петрашкевич С. Е., Дегтярь В. А., Внучкова Л. А., Серебренников В. В. Физико-химические исследования металлургических процессов. -Вып. 2. -Свердловск: Свердлов. ЦПИ, 1974.
14. Судавацова В.С., Макара В.А., Кудин В.Г. Термо-

динамика металлургических и сварочных расплавов. -Киев: Логос, 2005. -Ч. 3.

15. Zinevich T.M., Bieloborodova O.A., Kotova N.V., Dubyna V.M. // J. Alloys. Comp. -2003. -367, № 1-2. -Р. 36—40.

Институт проблем материаловедения
им. И.Н. Францевича, Киев
Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 21.07.2011

УДК 546.43-46'162

В.Ф.Зінченко, Є.В.Тімухін, С.О.Тарасенко, О.В.Мозкова, Б.А.Горштейн, К.О.Вітюкова ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМІ $\text{BaF}_2\text{—MgF}_2$ ТА ЇЇ ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ *

Досліджено характер твердофазної взаємодії між фторидами барію та магнію. Методами РФА та ІЧ-спектроскопії встановлено утворення нових фаз нез'ясованої структури. Виявлено факт зменшення вмісту кристалізаційної води у них порівняно з вихідними компонентами завдяки донорно-акцепторній взаємодії. Тонкоплівкові покриття, одержані термічним випаровуванням матеріалів у вакуумі, мають недостатню кліматичну стійкість. У той же час за оптичними та механічними властивостями покриття відповідають поставленим вимогам.

ВСТУП. Фториди металів (MgF_2 , YF_3 та ін.) є основою створення матеріалів для отримання тонкоплівкових покриттів в інтерференційній оптиці, що функціонує в широкій спектральній області – від ультрафіолетового до середнього інфрачервоного діапазону [1—3]. Головним недоліком фторидних матеріалів є їх недостатня механічна міцність та кліматична стійкість. Це обумовлено наявністю оксигенвмісних домішок (оксиди, карбонати) через гігроскопічність та гідроліз у вологому повітрі. Застосування фториду барію, який є перспективним матеріалом завдяки високій прозорості в ІЧ-діапазоні (аж до 13 мкм) є обмеженим через достатньо високу розчинність у воді.

Отже, зниження гігроскопічності та розчинності матеріалів на основі фторидів металів, зокрема, BaF_2 та MgF_2 є актуальною задачею. Вибір саме цих фторидів як компонентів складних фторидних матеріалів обумовлений тим, що вони мають дуже близькі умовні температури, тобто температури ефективного випаровування у вакуумі (1449 та 1439 К для BaF_2 та MgF_2 відпо-

відно [4]), що дозволяє сподіватися на конгруентний характер випаровування їх композицій. Крім того, утворення низки сполук між ними має суттєво знизити гігроскопічність і тим самим покращити експлуатаційні властивості покриттів з них.

ПРОГНОЗУВАННЯ ВЗАЄМОДІЇ У СИСТЕМІ $\text{BaF}_2\text{—MgF}_2$. У відповідності з концепцією електростатичної кислотності-основності [5] сполука з оптимальним співвідношенням („збалансованістю“) кислотних й основних параметрів, тобто амфотерна за суттю, повинна мати найнижчу гігроскопічність і розчинність у воді. У ряді фторидів лужно-земельних металів $\text{MgF}_2\text{—CaF}_2\text{—SrF}_2\text{—BaF}_2$ фторид магнію має переважно кислотні, а фторид барію — основні властивості. Звідси випливає, що CaF_2 має кисло-основні властивості, близькі до амфотерних. На жаль, механічні властивості фториду кальцію, особливо у покриттях, залишають бажати кращого, що й обмежує його застосування.

Слід очікувати, що відмінні за своїми кислот-

* Роботу виконано за рахунок бюджетних коштів, наданих як грант Президента України для підтримки наукових досліджень молодих учених на 2011 рік (GP/F32/051).

но-основними параметрами BaF_2 та MgF_2 мають взаємодіяти між собою з утворенням складних фторидів. Очевидно, кислотно-основні властивості останніх мають бути ближчими до амфотерних, ніж у кожному з компонентів, тобто в індивідуальних фторидах. Скоріш за усе, цей процес має бути найуспішнішим у випадку сполуки BaMgF_4 , в якій співвідношення між компонентами дорівнює 1:1. У роботі [6] повідомляється про утворення у системі $\text{BaF}_2\text{—MgF}_2$ трьох складних сполук складу BaMgF_4 , $\text{Ba}_2\text{Mg}_3\text{F}_{10}$ та BaMg_2F_6 . Перша зі згаданих сполук утворюється в інтервалі 600—700 °С, у той час як решта — за вищих температур і триваліший проміжок часу. Тому в літературі найбільш повні дані стосовно властивостей наведено саме для сполуки BaMgF_4 . За даними [7,8], ця сполука кристалізується в орторомбічній сингонії типу шаруватого перовскіту з параметрами решітки $a = 4.126$, $b = 14.518$, $c = 5.821$ Å. У роботі [9] повідомляється про можливість застосування монокристалів даної сполуки як середовища твердотілого лазера, здатного до функціонування у широкому спектральному діапазоні — від вакуумного УФ- до середнього ІЧ-діапазону. Дослідженню сегнетоелектричних властивостей покриттів з BaMgF_4 присвячено роботи [10,11]. Між тим оптичні властивості матеріалів на основі системи $\text{BaF}_2\text{—MgF}_2$ практично не досліджено, якщо не враховувати досить суперечливі дані для тонкоплівкових покриттів, наведені у роботі [12].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. В якості вихідних реагентів використано BaF_2 та MgF_2 високої чистоти виробництва СНВП „Нові матеріали і технології” (Одеса). За вмістом домішок важких металів вказані реактиви відповідали кваліфікації ос.ч. Вміст оксигенвмісних домішок у формі оксидів, гідроксидів, оксофторидів, карбонатів та ін. не нормувався. Зразки системи $\text{BaF}_2\text{—MgF}_2$, що відповідали складові Ba_2MgF_6 , BaMgF_4 , $\text{Ba}_2\text{Mg}_3\text{F}_{10}$ та BaMg_2F_6 , одержували твердофазним синтезом при температурі 800 °С в атмосфері гелію із застосуванням посудин з кварцевого скла.

Ідентифікацію синтезованих фторидів проводили методом рентгенівського фазового аналізу (РФА) на автоматизованій установці ДРОН-ЗМ (CuK_α -випромінювання). ІЧ-спектри відбиття в області 4000—400 см^{-1} записували на спектрометрі Shimadzu FT IR 8400S з Фур'є-пере-

творенням. Для запису спектра зразки подрібнювали з попередньо прожареним КВг кваліфікації ч.д.а. у співвідношенні 1:20.

Тонкоплівкові покриття фторидів наносили на нагріті до 200 °С плоскі підкладки з різних матеріалів (кварц, германій) і клинчасту (кут клина $\approx 12^\circ$) пластини з важкого скла марки ТФ4 або ТФ5 з показником заломлення $n = 1.73\text{—}1.75$ методом термічного (резистивний варіант) випаровування підготовлених таблеток у вакуумній установці ВУ-1А при залишковому вакуумі $3 \cdot 10^{-3}$ Па зі швидкістю нанесення 25—30 нм/хв. Оптична товщина покриттів nd (d — фізична товщина покриттів) становила 1900—2300 нм. Визначення n покриття проводили на мікроспектрофотометрі МСФУ, вимірюючи екстремальні значення коефіцієнта відбиття від клинчастої пластини (R) на інтерференційній картині. Коефіцієнт розсіювання встановлювали для покриття, нанесеного на підкладку з кварцевого скла, що було піддано глибокому шліфуванню і поліруванню. Вимір проводили на лазерному стенді із застосуванням He-Ne лазера ($\lambda = 682$ нм) шляхом визначення відносного дифузного відбиття від підкладки в сфері, вкритій MgO . Досліджено наступні експлуатаційні властивості покриттів: адгезію до підкладки, механічну міцність і кліматичну стійкість. Адгезію до підкладки визначали якісним шляхом, оцінюючи візуально стан покриття після нанесення й після протирання його серветкою зі спиртом; механічну міцність — на пристрої СМ-55 методом стирання покриття гумовим стрижнем, обгорненим батистовою тканиною, за кількістю обертів до руйнування покриття (до появи кільцеподібної подряпини). Кліматичну стійкість покриттів визначали в кліматичній камері при відносній вологості 98 % і температурі 25 °С.

Дані РФА вказують на повний перебіг реакції (окремих фаз BaF_2 та MgF_2 у продуктах реакції не виявлено) з утворенням фаз нез'ясованого складу.

ІЧ-спектри продуктів синтезу (рис. 1) суттєво відрізняються від таких для вихідних реагентів, хоча деякі спільні риси зберігаються. Слід зазначити, що як для простих (BaF_2 , MgF_2), так і складних фторидів на їх основі характерною є наявність широких, розмитих смуг поглинання в області 3000—3750 см^{-1} , що відповідають валентним коливанням О—Н зв'язків у молекулах кристалізаційної води, а також слабші смуги дефор-

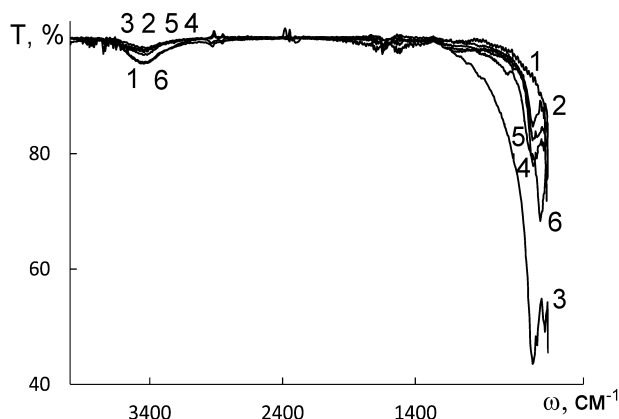


Рис. 1. ІЧ-спектри пропускання фторидів металів: 1 — BaF_2 ; 2 — Ba_2MgF_6 ; 3 — BaMgF_4 ; 4 — $\text{Ba}_2\text{Mg}_3\text{F}_{10}$; 5 — BaMg_2F_6 ; 6 — MgF_2 .

маційних коливань тих же зв'язків у діапазоні $1500\text{—}1750\text{ см}^{-1}$. Вузькі піки в області $400\text{—}550\text{ см}^{-1}$ відповідають, скоріш за все, власним коливанням ґратки (зв'язків метал–фтор) [13] з можливим накладанням валентних коливань оксигенвмісних домішок [14]. У випадку BaF_2 пік валентних коливань $\text{Ba}\text{—}\text{F}$ помітно зсунутий у бік нижчих частот порівняно з такими для MgF_2 .

Інтенсивності „гідратних” смуг у BaF_2 та MgF_2 є співмірними (дещо нижча у першому випадку), що є відображенням їх достатньо високої гігроскопічності. Зазначені „гідратні” смуги зберігаються і на ІЧ-спектрах складних фторидів, хоча їхня інтенсивність суттєво (у декілька разів) знижується, особливо у випадку сполуки BaMgF_4 .

Характер смуг коливань ґратки складних фторидів суттєво відрізняються від таких для бінарних сполук, що свідчить на користь утворення нових фаз з іншою системою зв'язків метал–фтор. При цьому кількість піків істотно зростає, вказуючи на якісну зміну структури зі зниженням її симетрії (BaF_2 відноситься до кубічної — типу флюориту — сингонії, а MgF_2 має тетрагональну структуру). Найбільш виразними за інтенсивністю є піки поглинання у BaMgF_4 , що вказує на найбільшу структурну сталість сполуки. Наявність „сходинок” в ІЧ-спектрі Ba_2MgF_6 є непрямим свідченням на користь гетерогенності зразка, тобто зазначена формула очікувано не відповідає стехіометрії сполуки (мабуть, це є суміш BaF_2 та BaMgF_4 або твердих розчинів на їх основі). Слід зазначити, що фази Ba_2MgF_6 та BaMgF_4 за характером смуг ґраткового поглинання в ці-

лому подібні і суттєво відрізняються від $\text{Ba}_2\text{Mg}_3\text{F}_{10}$ та BaMg_2F_6 . Цей факт є додатковим свідченням про істотну відмінність типів координації у структурах складних фторидів зазначеного складу. Очевидно, взаємодія у сполуці BaMgF_4 приводить до комплексоутворення з тетраедричною структурою внутрішньої сфери типу $[\text{MgF}_4]$ з високою координаційною насиченістю центрального атома (Mg^{2+}). Додаткова стабілізація такої структури має приводити до зниження координаційної здатності Mg^{2+} до молекул води, а отже, й гігроскопічності зразка (що має місце насправді).

ТОНКОПЛІВКОВІ ПОКРИТТЯ. Одержано тонкоплівкові покриття шляхом термічного випаровування у вакуумі матеріалів (таблеток) складу Ba_2MgF_6 та BaMgF_4 . Процес випаровування відбувався у спокійному режимі, без розбризкування; одержані покриття рівномірні й мають гладеньку, дзеркальну поверхню.

Про достатню високу оптичну однорідність покриттів свідчить характер кривих відбиття від клиноподібної пластини ТФ5 (рис. 2). Оптичні та

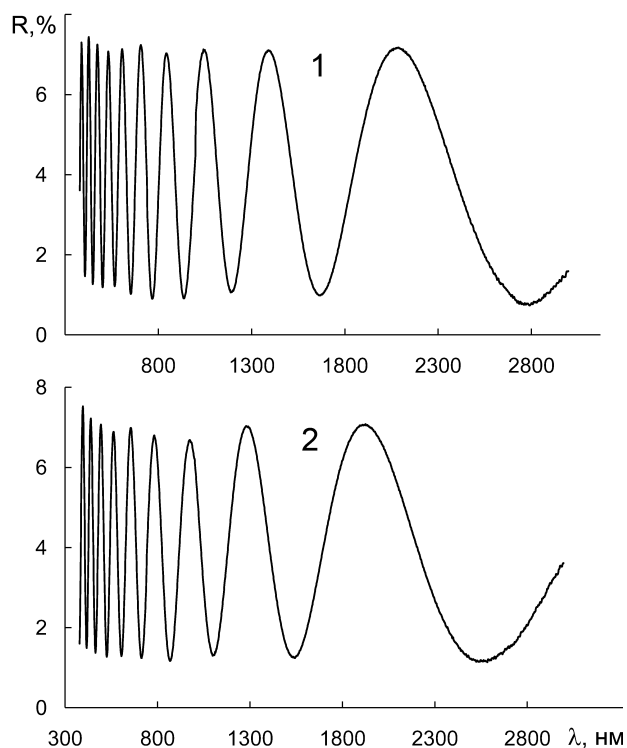


Рис. 2. Спектральні криві відбиття тонкоплівкових покриттів на клинастій пластині, одержаних термічним випаровуванням у вакуумі фторидних матеріалів: 1 — Ba_2MgF_6 ; 2 — BaMgF_4 .

Оптичні й експлуатаційні характеристики одношарових покриттів, одержаних термічним випаровуванням у вакуумі фторидних матеріалів

Параметри покриття	Склад вихідного матеріалу		
	Ba_2MgF_6	BaMgF_4	YF_3
Товщина оптична, нм	1969	2100	2266
Товщина фізична, нм	1326	1440	1610
Показник заломлення ($\lambda = 550$ нм)	1.48	1.46	1.49
Оптична неоднорідність, %	-2.2	-1.6	-4.0
Коефіцієнт розсіювання, %	0.064	0.078	0.11
Чистка салфеткою зі спиртом	Витримує	Витримує	Витримує
Механічна міцність, оберти	18000 (0 група)	18000 (0 група)	2000–3000 (1–0 група)
Кліматична стійкість, діб	<1 для підкладки з кварцу. Покриття зруйнувалося	<1 для підкладок з кварцу та германію. Покриття зруйнувалося	>3 для усіх підкладок
	>3 для підкладок з германію та скла ТФ5	>3 для підкладки зі скла ТФ5	>3 для усіх підкладок

експлуатаційні параметри покриттів зі складних фторидів барію–магнію у порівнянні з такими для стандартного матеріалу (YF_3) наведено у таблиці. Як випливає з наведених даних, при достатньо близьких значеннях товщини покриттів з різних фторидних матеріалів їхні характеристики суттєво відрізняються, особливо від таких для YF_3 . Так, через значно вищі значення показника заломлення BaF_2 порівняно з MgF_2 (1.47 та 1.38 відповідно), покриття з Ba_2MgF_6 має дещо вищі значення цього параметра порівняно з BaMgF_4 ; для обох матеріалів вони ближчі до BaF_2 , ніж до MgF_2 , що пов'язано зі значно вищим його вмістом через більшу молекулярну масу. Певний вплив на значення показника заломлення (та й інші параметри), ймовірно, чинить і склоутворення у тонкоплівковому стані [12]. Саме тому коефіцієнт розсіювання у покриттях з досліджуваних фторидних матеріалів у 1.5–2 рази нижчий, ніж у покриття з YF_3 . Цей фактор, можливо, сприяє й різкому підвищенню механічної міцності (не дуже характерної для фторидних покриттів), що сягає значень, властивих групі 0.

При співставленні спектральних характеристик в ІЧ-діапазоні покриттів на Ge з Ba_2MgF_6 та YF_3 (рис. 3) стає помітнішою значно вища прозорість першого з них у діапазоні від 2 до 17 мкм, а також більш суттєве просвітлення (зменшення відбиття в області оптичної прозорості)

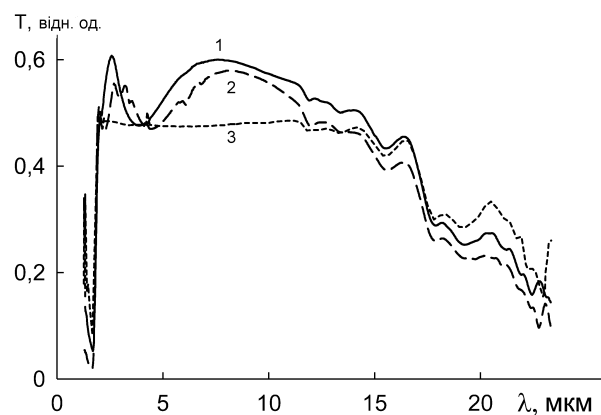


Рис. 3. Спектральні криві пропускання тонкоплівкових покриттів на підкладці з германію, одержаних термічним випаровуванням у вакуумі фторидних матеріалів: 1 — Ba_2MgF_6 ; 2 — YF_3 ; 3 — підкладка без покриття.

покриття. Ефект просвітлення покриття з Ba_2MgF_6 починає зникати лише в області понад 17 мкм, у той час як для YF_3 ця межа настає починаючи вже з 13 мкм.

Отже, покриття зі складних фторидів барію–магнію перевищують за оптичними й експлуатаційними (за винятком адгезії до підкладки та кліматичної стійкості) параметрами покриття зі стандартного матеріалу, YF_3 . Є усі підстави вважати, що подальша оптимізація складу і техно-

логічних умов нанесення дозволить одержати стабільні покриття зі складних фторидів барію — магнію.

РЕЗЮМЕ. Исследован характер твердофазного взаимодействия между фторидами бария и магния. Методами РФА и ИК-спектроскопии установлено образование новых фаз невыясненной структуры. Выявлен факт уменьшения содержания в них кристаллизационной воды по сравнению с исходными компонентами из-за донорно-акцепторного взаимодействия. Тонкопленочные покрытия, полученные термическим испарением материалов в вакууме, имеют недостаточную климатическую стойкость. В то же время по оптическим и механическим свойствам покрытия отвечают поставленным требованиям.

SUMMARY. Character of solid-phase interactions between fluorides of barium and magnesium is studied. By methods of the XRD analysis and IR spectroscopy it is established formation of new phases of the obscure structure. The fact of reduction of contents of crystallization waters in them compared with initial components due to donor-acceptor interaction is revealed. The thin-film coatings received by thermal evaporation of materials in vacuum have insufficient climatic stability. At the same time optical and mechanical properties of a coating meet the put requirements.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Окатов М.А., Антонов Э.А. и др.* Справочник технолога-оптика / Под ред. М.А.Окатова. -2-е

изд., перераб.и доп. -СПб.: Политехника, 2004.

2. *Абильситов Г.А., Голубев В.С., Гонтарь В.Г. и др.* Технологические лазеры. Справочник / Под общ. ред. Г.А.Абильситова. -М.: Машиностроение, 1991. -Т. 2.
3. *Handbook of Infrared Optical Materials* / Ed. by P. Klocek. -New-York; Basel; Hong Kong: Marcel Dekker Inc., 1991.
4. *Зінченко В.Ф., Кочерба Г.І., Тімухін Є.В. та ін.* // Вісн. УМТ. -2009. -№ 1 (2). -С. 66—86.
5. *Зінченко В.Ф., Соболев В.П., Кочерба Г.І., Тімухін Є.В.* // Фізика і хімія тв. тіла. -2007. -**8**, № 3. -С. 441—450.
6. *Коршунов Б.Г., Сафонов В.В.* // Галогениды. Диаграмма плавкости. Справочник. -М.: Металлургия, 1991.
7. *Shimamura K., Encarnacion G. Villora et al.* // J. Crystal Growth. -2005. -**275**. -P. 128—134.
8. *Gingl F.* // Z. anorg. allg. Chem. -1997. -**623**. -P. 705—709.
9. *Encarnacion G. Villora, Shimamura K., Sumiya K., Ishibashi H.* // Optics Express. -2009. -**17**, № 15. -P. 12362—12378.
10. *Sinharoy S., Buhay H., Burke M.G. et al.* // IEEE Trans. on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control. -1991. -**38**, № 6. -P. 663—671.
11. *Aizawa K., Ishiwara H.* // Jpn. J. Appl. Phys. -1992. -**31**, № 9B. -P. 3232—3234.
12. *Голота А.Ф., Хубиева З.К., Ходос М.Я., Фотиев А.А.* // Неорган. материалы. -1986. -**22**, № 12. -С. 2078—2080.
13. *Юрченко Э.Н., Кустова Г.Н., Бацанов С.С.* // Колебательные спектры неорганических соединений. -Новосибирск: Наука, 1981.
14. *Тімухін Є.В., Быков А.А., Зінченко В.Ф., Мешкова С.Б.* // Укр. хим. журн. -2011. -**77**, № 1. -С. 16—20.

Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського
НАН України, Одеса

Надійшла 23.09.2011

УДК 541.135

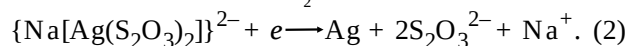
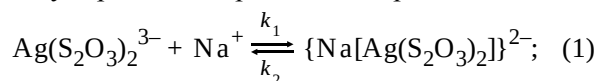
Э.А.Стезерянский, И.А.Гурьянова-Доскоч, А.А.Омельчук

КОНСТАНТА УСТОЙЧИВОСТИ ИОННОЙ ПАРЫ $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$

Методами гидродинамической вольтамперометрии и потенциометрии с Na^+ -селективным электродом изучено катодное восстановление тиосульфатных комплексов серебра в растворах с разной концентрацией катионов натрия. Электрохимически активной частицей при восстановлении тиосульфатных комплексов серебра является ионная пара (ИП) $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$, образование которой предшествует реакции переноса электрона. Константы скоростей образования и распада ИП, константа ее устойчивости K , равная 18.2 ± 2.2 , определены из зависимостей предельных токов от скорости вращения электрода. Значение $\lg K_0$ 1.96 рассчитано по методу Дэвиса при нулевой ионной силе раствора.

ВВЕДЕНИЕ. Изучение особенностей электродных процессов в тиосульфатных растворах представляет интерес в связи с применением тиосульфатных солей в качестве нетоксичного компонента выщелачивающих растворов в гидрометаллургии золота и серебра [1], а также разработкой технологии рациональной утилизации отработанных фотографических фиксажных растворов.

Электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра зависит от концентрации катионов натрия, введенных в раствор в качестве катионов фоновой электролиты [2–4]. Процесс катодного восстановления тиосульфатных комплексов серебра при соотношении $Ag : S_2O_3^{2-} 1:25$, где в объеме раствора преобладает комплекс $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$, изучен нами в растворах, содержащих диметилформамид и карбамид [3, 4]. Введение в водные растворы амидов изменяет структуру водных растворов и сольватацию ионов. Установлено, что электрохимически активной частицей при восстановлении тиосульфатных комплексов серебра является ионная пара (ИП) $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$, образование которой предшествует реакции переноса электрона:



Цель работы — определение константы устойчивости ионной пары $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$ в водном растворе методом гидродинамической вольтамперометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Рабочие растворы содержали $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} AgClO_4$, $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} Na_2S_2O_3$ (соотношение $Ag : S_2O_3 1:25$) и разное количество перхлората натрия $NaClO_4$. Аналитическая концентрация ионов Na^+ составляла $0.05—1.00 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Необходимое значение кислотности растворов ($pH 9.5 \pm 0.3$) создавали добавлением гидроксида натрия. Растворы готовили из реактивов квалификации ч.д.а. и бидистиллированной воды.

Исследование кинетики восстановления комплексов серебра проводили методом вращающегося дискового серебряного электрода с использованием потенциостата IPC-pro M и электрохимического датчика Модуль ЕМ-04 (НТФ Вольта, РФ). Управление потенциостатом и первичную обработку данных осуществляли персональным компьютером с помощью программы IPC-2000. Равновесную концентрацию ионов натрия Na^+ измеряли иономером И-160 МИ и натрий-селективным электродом ЭЛИС-112Na (Измерительная техника ИТ, РФ). Перед измерениями ион-селективный электрод выдерживали в $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ растворе $NaCl$ в течение 1 сут.

Диаметр дискового серебряного поликристаллического электрода 3 мм. Электрод сравнения — хлоридсеребряный с насыщенным раствором $NaCl$, вспомогательный электрод — платиновая проволока. Поляризационные кривые снимали в стеклянной термостатируемой ячейке при температуре $25 \pm 0.5 ^\circ C$ в атмосфере аргона. Скорость развертки потенциала $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

Особенности приготовления растворов, подготовки электродов и обработки поляризационных кривых (учет омических потерь IR) приведены в работах [3, 4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Поляризационные кривые восстановления тиосульфатных комплексов серебра, полученные в растворах с разной концентрацией катионов натрия, приведены на рис. 1. Катодные токи являются диффузионно-миграционными, рост предельных токов восстановления комплексов серебра при увеличении концентрации фонового электролита обусловлен уменьшением вклада миграционной составляющей.

Зависимости предельных токов восстановления комплексов серебра от скорости вращения электрода $\omega^{0.5}$ не проходят через начало координат (рис. 2), что свидетельствует о кинетических или адсорбционных осложнениях электродного процесса. В растворах с малой концентрацией катионов натрия — 50 и 69 ммоль·л⁻¹ (кривые 1, 2) электродная реакция восстановления тиосульфатных комплексов серебра протекает в кинетическом режиме — предельные токи не изменяются с ростом скорости вращения. На рис. 3 предельные токи восстановления представлены в координатах для предшествующей химической реакции $i_{\text{пр}}\omega^{-0.5}—i_{\text{пр}}$ [6, 7]. Для электродного процесса с предшествующей химической реакцией,

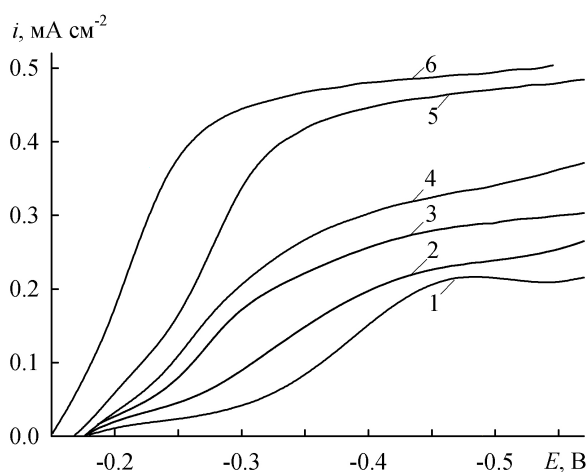


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления комплексов серебра в растворах, содержащих 1 ммоль·л⁻¹ AgClO₄, 25 ммоль·л⁻¹ Na₂S₂O₃ и разное количество NaClO₄, моль·л⁻¹: 1 — 0.050; 2 — 0.069; 3 — 0.092; 4 — 0.123; 5 — 0.249; 6 — 1.00. Скорость вращения 1000 об·мин⁻¹, $\nu = 5$ мВ·с⁻¹.

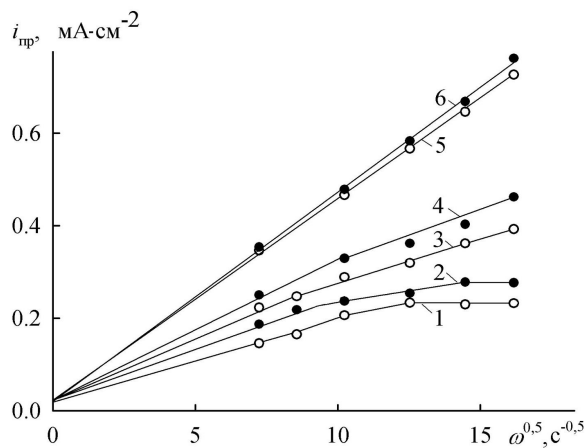


Рис. 2. Зависимости предельных токов $i_{\text{пр}}$ от $\omega^{0.5}$. Здесь и на рис. 3 обозначение растворов, как на рис. 1.

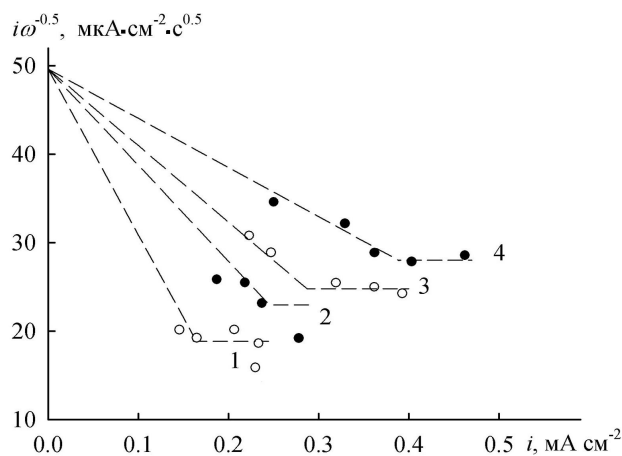


Рис. 3. Экспериментальные (точки) и расчетные (пунктир) зависимости $i_{\text{пр}}\omega^{-0.5}$ от плотности тока $i_{\text{пр}}$.

протекающей на вращающемся дисковом электроде, зависимость величины $i_{\text{пр}}\omega^{-0.5}$ от плотности тока $i_{\text{пр}}$ линейна и для реакции (1) описывается уравнением [7]:

$$\frac{i_{\text{пр}}}{\omega^{1/2}} = \frac{i_g}{\omega^{1/2}} - \frac{0.62(D/\nu)^{1/6}i_{\text{пр}}}{K[\text{Na}](k_1[\text{Na}] + k_2)^{1/2}}. \quad (3)$$

Здесь $i_{\text{пр}}$ — плотность предельного тока; i_g — гипотетическая плотность предельного тока восстановления $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$; k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной химической реакции; K — константа устойчивости ИП $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$; D — коэффициент диффузии; ν — кинематическая вязкость раствора; $[\text{Na}]$ — равновесная концентрация катионов натрия.

Зависимости $i_{\text{пр}}\omega^{-0.5} - i_{\text{пр}}$ линейны (рис. 3) и при экстраполяции на нулевое значение тока отсекают отрезок, равный $i_g\omega^{-0.5}$, который пропорционален общей концентрации тиосульфатных комплексов серебра. Наклоны этих зависимостей связаны с величинами K , k_1 и k_2 (уравнение (3)) и определяются концентрацией ионов Na^+ . В растворах, содержащих 0.05—0.124 моль·л⁻¹ ионов Na^+ , достигаются постоянные величины $i_{\text{п}}\omega^{-0.5}$, которые не зависят от плотности предельного тока (рис. 3, кривые 1, 3, 4). На основании этих значений и величины $i_g\omega^{-0.5}$ по уравнению [4]

$$K = \frac{1}{(i_g\omega^{-0.5} / i_{\text{п}}\omega^{-0.5} - 1) [\text{Na}]} \quad (4)$$

определены константы устойчивости ИП $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ (таблица). В расчетах использовали значения предельных токов $i_{\text{пр}}$ до перехода электродного процесса в кинетический режим (рис. 2).

Константы устойчивости определены в растворах с разной ионной силой. Концентрационная константа устойчивости β_c в общем случае зависит от ионной силы раствора I . Взаимосвязь концентрационной и термодинамической констант устойчивости β_0 описывается полуэмпирическим уравнением Дэвиса [8, 9]:

$$\lg \beta_c = \lg \beta_0 + \Delta z^2 A \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0.2I \right). \quad (5)$$

Здесь $A = 1.825 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$ моль^{-0.5}·л^{0.5}·K^{1.5} — константа уравнения предельного закона Дебая—Хюккеля; ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя. Для водных растворов при 25 °C $A = 0.509$ моль^{-0.5}·л^{0.5} [10]; Δz^2 — алгебраическая сумма квадратов зарядов ионов. Для реакции (1) $\Delta z^2 = 6 (-3^2 + 1^2 - (-2)^2)$.

Уравнение (5) можно записать в виде [8]:

$$\lg \beta_c - \Delta z^2 A \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} = \lg \beta_0 - 0.2 \Delta z^2 A I. \quad (6)$$

Экспериментальные зависимости константы устойчивости ИП $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$, пред-

Кинетические параметры электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра из растворов с разным содержанием катионов натрия

C_{Na}	$[\text{Na}^+]$	I	$D \cdot 10^6$, см ² ·с ⁻¹	$\frac{\partial (i_{\text{пр}}\omega^{-0.5})}{\partial i_{\text{пр}}}$	$\frac{i_g\omega^{-0.5}}{i_{\text{п}}\omega^{-0.5}}$	K , моль ⁻¹ ·л	k_1	k_2
ммоль·л ⁻¹							с ⁻¹	
50	27	0.076	4.8	-0.219	2.66	21.9	56.5	0.07
69	43	0.095	4.8	-0.114	2.14	20.4	67.5	0.14
92	55	0.118	6.0	-0.076	1.99	18.4	93.1	0.28
123	80	0.149	6.1	-0.055	1.78	15.9	73.6	0.37
249	168	0.275	7.5	-0.008	—	—	—	—
1001	862	1.027	7.7	-0.004	—	—	—	—
Среднее для $I = 0.09 - 0.15$:						18.2 ± 2.2	78.1	0.26

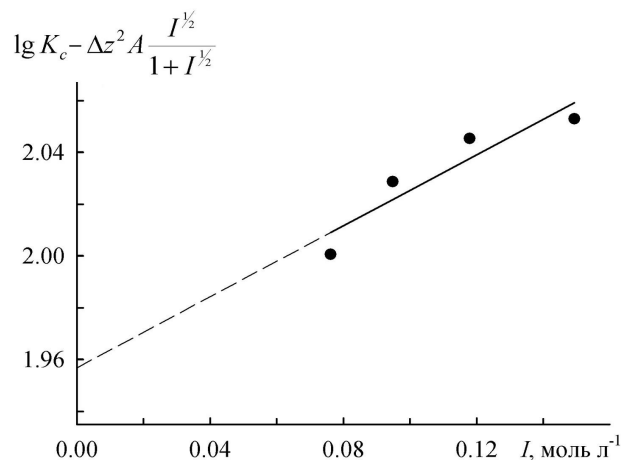


Рис. 4. Зависимость логарифмов концентрационных констант устойчивости внешнесферного ассоциата $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ от ионной силы раствора I .

ставленные в координатах $\lg \beta_c - \Delta z^2 A \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}}$ — ионная сила I , приведены на рис. 4. Зависимость линейна, значение константы устойчивости при нулевой ионной силе $\lg \beta_0 = 1.96$ определили при экстраполяции прямой на ось ординат ($I = 0$).

При ионной силе $I = 0.09 - 0.15$ моль·л⁻¹ усредненное значение константы устойчивости K составляет 18.2 ± 2.2 , константы скоростей образования (k_1) и распада (k_2) ИП $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ равны соответственно 78.1 и 0.26 с⁻¹ (таблица).

Зависимости, рассчитанные по уравнениям (3), (4) с использованием этих усредненных зна-

чений K , k_1 , k_2 (пунктир на рис. 3), удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными в интервале концентраций катионов натрия $C_{Na} = 0.05—0.123$ моль·л⁻¹.

РЕЗЮМЕ. Катодне відновлення тіосульфатних комплексів срібла з розчинів, що містять 1 ммоль·л⁻¹ $AgClO_4$, 25 ммоль·л⁻¹ $Na_2S_2O_3$ (співвідношення $Ag : S_2O_3^{2-} = 1:25$) і різну кількість перхлорату натрію ($C_{Na^+} = 0.05—1.00$ моль·л⁻¹) вивчено методами гідродинамічної вольтамперометрії і потенціометрії з Na^+ -селективним електродом. Електрохімічно активною часткою при відновленні тіосульфатних комплексів срібла є іонна пара (ІП) $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$, утворення якої передують реакції переносу електрона. Константи швидкостей утворення і розпаду ІП, константу її стійкості визначено із залежностей граничних струмів від швидкості обертання електрода. Величина константи стійкості іонної пари $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$ в інтервалі значень іонної сили розчину $I = 0.09—0.15$ моль·л⁻¹ K складає 18.2 ± 2.2 , константи швидкостей її утворення (k_1) і розпаду (k_2) дорівнюють 78.1 і 0.26 с⁻¹ відповідно. Значення $\lg K_0$ 1.96 при $I = 0$ розраховано за методом Девіса.

SUMMARY. The formation of an outer-sphere associate of silver thiosulfate complex $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ with sodium cation Na^+ , ion pair $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$, has been studied by hydrodynamic voltammetry and potentiometry with a Na^+ selective electrode. Solutions contained

1 mmol·L⁻¹ $AgClO_4$, 25 mmol·L⁻¹ $Na_2S_2O_3$ (ratio $Ag : S_2O_3^{2-} = 1:25$) and different amounts of sodium perchlorate ($C_{Na^+} = 0.05—1.00$ mol·L⁻¹). The value of the logarithm of stability constants at the zero ionic strength of the solution $\lg K_0 = 1.96$, has been determined by the Davis method. The value of the stability constant of the ion pair $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$ at the ionic strength $I = 0.09—0.15$ mol·L⁻¹, $K = 18.2 \pm 2.2$, the rate constants of its formation and decay $k_1 = 78.1$ and $k_2 = 0.26$ s⁻¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. Senanayake G. // Gold Bulletin. -2005. -**38**, № 4. -P. 170—179.
2. Ситниг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов. -М.: Металлургия, 1985.
3. Vandeputte S., Hubin A., Vereecken J. // Electrochim. Acta. -1997. -**42**, № 23—24. -P. 3429—3441.
4. Стезержанский Э.А., Гурьянова-Доскоц И.А., Омельчук А.А. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 1. -С. 34—39.
5. Стезержанский Э.А., Гурьянова-Доскоц И.А., Омельчук А.А. // Там же. -2011. -**77**, № 4. -С. 103—106.
6. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.
7. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.
8. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. -М.: Высш. шк., 1982.
9. Davies C.W. // J. Chem. Soc. -1938. -P. 2093—2098.
10. Справочник по электрохимии / Под. ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.

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

Поступила 03.08.2011

УДК 543.053

В.В.Нечипорук, О.В.Болотін, М.О.Куманьова, В.І.Ткач

МЕТОДИ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ УМОВ АМПЕРОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ СОЛЕЙ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНУ

З використанням методів математичного моделювання досліджено кінетику та механізм основних електроаналітичних процесів, які протікають під час амперометричного визначення органічних катіонів різних солей полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) та продукту їхньої деструкції — гексаметилендіаміну. Для теоретичного аналізу часової поведінки аналітичного сигналу в залежності від параметрів електрохімічної системи та виявлення основних факторів впливу на аналітичний ефект проведено узагальнення кінетичної моделі електроаналітичних процесів, яка розглядалась в наших попередніх роботах [10, 11], на випадок наявності n -проміжних продуктів. Запропоновано математичну модель динаміки електроаналітичних процесів, яка ґрунтується на системі звичайних диференціальних рівнянь з n -компонентами. На підставі аналітичних та чисельних досліджень математичної моделі

© В.В.Нечипорук, О.В.Болотін, М.О.Куманьова, В.І.Ткач, 2011

чений K , k_1 , k_2 (пунктир на рис. 3), удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными в интервале концентраций катионов натрия $C_{Na} = 0.05—0.123$ моль·л⁻¹.

РЕЗЮМЕ. Катодне відновлення тіосульфатних комплексів срібла з розчинів, що містять 1 ммоль·л⁻¹ $AgClO_4$, 25 ммоль·л⁻¹ $Na_2S_2O_3$ (співвідношення $Ag : S_2O_3^{2-} = 1:25$) і різну кількість перхлорату натрію ($C_{Na^+} = 0.05—1.00$ моль·л⁻¹) вивчено методами гідродинамічної вольтамперометрії і потенціометрії з Na^+ -селективним електродом. Електрохімічно активною часткою при відновленні тіосульфатних комплексів срібла є іонна пара (ІП) $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$, утворення якої передують реакції переносу електрона. Константи швидкостей утворення і розпаду ІП, константу її стійкості визначено із залежностей граничних струмів від швидкості обертання електрода. Величина константи стійкості іонної пари $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$ в інтервалі значень іонної сили розчину $I = 0.09—0.15$ моль·л⁻¹ K складає 18.2 ± 2.2 , константи швидкостей її утворення (k_1) і розпаду (k_2) дорівнюють 78.1 і 0.26 с⁻¹ відповідно. Значення $\lg K_0$ 1.96 при $I = 0$ розраховано за методом Девіса.

SUMMARY. The formation of an outer-sphere associate of silver thiosulfate complex $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ with sodium cation Na^+ , ion pair $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$, has been studied by hydrodynamic voltammetry and potentiometry with a Na^+ selective electrode. Solutions contained

1 mmol·L⁻¹ $AgClO_4$, 25 mmol·L⁻¹ $Na_2S_2O_3$ (ratio $Ag : S_2O_3^{2-} = 1:25$) and different amounts of sodium perchlorate ($C_{Na^+} = 0.05—1.00$ mol·L⁻¹). The value of the logarithm of stability constants at the zero ionic strength of the solution $\lg K_0 = 1.96$, has been determined by the Davis method. The value of the stability constant of the ion pair $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$ at the ionic strength $I = 0.09—0.15$ mol·L⁻¹, $K = 18.2 \pm 2.2$, the rate constants of its formation and decay $k_1 = 78.1$ and $k_2 = 0.26$ s⁻¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. Senanayake G. // Gold Bulletin. -2005. -**38**, № 4. -Р. 170—179.
2. Ситниг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов. -М.: Металлургия, 1985.
3. Vandeputte S., Hubin A., Vereecken J. // Electrochim. Acta. -1997. -**42**, № 23—24. -Р. 3429—3441.
4. Стезержанский Э.А., Гурьянова-Доскоц И.А., Омельчук А.А. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 1. -С. 34—39.
5. Стезержанский Э.А., Гурьянова-Доскоц И.А., Омельчук А.А. // Там же. -2011. -**77**, № 4. -С. 103—106.
6. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.
7. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.
8. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. -М.: Высш. шк., 1982.
9. Davies C.W. // J. Chem. Soc. -1938. -Р. 2093—2098.
10. Справочник по электрохимии / Под. ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.

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

Поступила 03.08.2011

УДК 543.053

В.В.Нечипорук, О.В.Болотін, М.О.Куманьова, В.І.Ткач

МЕТОДИ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ УМОВ АМПЕРОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ СОЛЕЙ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНУ

З використанням методів математичного моделювання досліджено кінетику та механізм основних електроаналітичних процесів, які протікають під час амперометричного визначення органічних катіонів різних солей полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) та продукту їхньої деструкції — гексаметилендіаміну. Для теоретичного аналізу часової поведінки аналітичного сигналу в залежності від параметрів електрохімічної системи та виявлення основних факторів впливу на аналітичний ефект проведено узагальнення кінетичної моделі електроаналітичних процесів, яка розглядалась в наших попередніх роботах [10, 11], на випадок наявності n -проміжних продуктів. Запропоновано математичну модель динаміки електроаналітичних процесів, яка ґрунтується на системі звичайних диференціальних рівнянь з n -компонентами. На підставі аналітичних та чисельних досліджень математичної моделі

© В.В.Нечипорук, О.В.Болотін, М.О.Куманьова, В.І.Ткач, 2011

сплановано лабораторні експерименти з визначення оптимального часу фіксації граничного струму після додавання титранту ($\tau_{\text{опт}}$) та розроблено методику амперометричного визначення солей полігексаметиленгуанідину.

ВСТУП. Солі полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) є високомолекулярними похідними гуанідину та використовуються як високоефективні біоцидні препарати широкого спектру дії [1]. За своїми дезінфікуючими властивостями ці речовини в 5—7 разів перевершують фенол, хлорамін та хлорне вапно і в той же час мають низьку токсичність.

Найбільш розповсюдженими методами кількісного визначення солей полігексаметиленгуанідину в промисловій продукції є фотометричні методи, що базуються на реакції взаємодії ПГМГ з йодом та барвниками сульфонітразо Р, еозином і бромпірогалоловим червоним та подальшого кількісного визначення ПГМГ за допомогою отриманих комплексів або асоціатів [1—4]. Недоліками цих методів є те, що методики визначення ПГМГ у вигляді сполук з барвниками потребують додаткової операції екстракційного чи сорбційного концентрування, іонні асоціати, які утворюються, є малорозчинними, що викликає нестійкість розчинів у часі.

З літературних даних відома також флуоресцентна методика визначення солей ПГМГ, яка базується на явищі гасіння флуоресценції при утворенні комплексу ПГМГ з іоном етидію [5]. Дана методика має високу чутливість визначення, але характеризується складністю виконання та використанням коштовної апаратури.

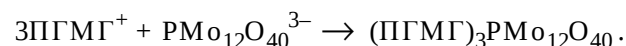
Таким чином, актуальною є розробка нових альтернативних методик для визначення солей полігексаметиленгуанідину, що є експресними та мають достатню чутливість і селективність. Вирішити зазначену аналітичну проблему можна за допомогою електрохімічних методів аналізу, наприклад, амперометричного титрування.

Катіони досліджуваних сполук — полігексаметиленгуанідін та продукт його деструкції — гексаметилендіамін (ГМДА) мають у своєму складі основний атом нітрогену, це робить можливим використання гетерополіаніонів (ГПА) структури Кегіна як аналітичних реагентів на органічні катіони полігексаметиленгуанідину та гексаметилендіаміну, що дає можливість використання даної реакції як аналітичної при амперометричному осаджувальному титруванні гуані-

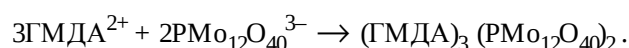
дінових сполук з фіксацією точки еквівалентності за різкою зміною граничного струму електровідновлення ГПА [6—8].

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА. За хімічною будовою солі полігексаметиленгуанідину є високомолекулярними похідними азотистої основи гуанідину, містять в своєму складі основний атом нітрогену, що протонується в слабкокислому водному розчині, в результаті чого кожна елементарна ланка являє собою однозарядний органічний катіон. Продукт деструкції солей ПГМГ — гексаметилендіамін — містить у своєму складі дві кінцеві аміногрупи та утворює в слабкокислому водному розчині двозарядний органічний катіон (ОК). Отже, можливими є реакції між ОК гуанідинових сполук та ГПА структури Кегіна, що приводить до утворення малорозчинних у воді іонних асоціатів.

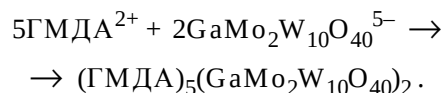
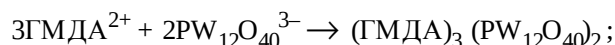
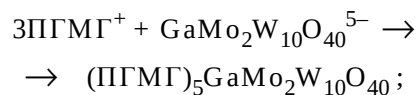
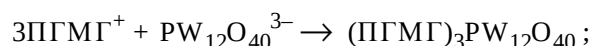
Найбільш розповсюдженою є реакція з використанням як протиіона ГПА 12-молібдофосфатної кислоти. Реакція з ОК ПГМГ з утворенням малорозчинного іонного асоціату відбувається у водному розчині при pH 9.0:



Аналогічна реакція проходить для ОК ГМДА при pH 5.0:

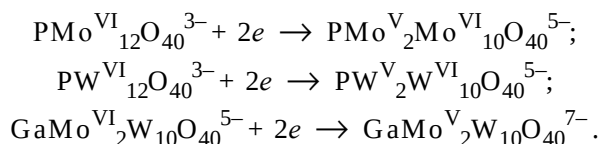


При використанні як протиіонів ГПА інших кислот структури Кегіна з центральними атомами W та Ga реакції протікають наступним чином:



З літературних даних відомо, що при катодній поляризації в інтервалі -0.5 — $+0.5$ В солі полігексаметиленгуанідину та гексаметилендіаміну не проявляють електрохімічної активності, в той час як гетерополіаніони структури

Кегіна в цих умовах дають чітку хвилю електровідновлення двох атомів молібдену в інтервалі +0.1 — +0.4 В або двох атомів вольфраму в інтервалі –0.4—0 В [6—8].:



Виходячи з того, що між досліджуваною речовиною та титрантом відбувається реакція з утворенням малорозчинної сполуки і титрант є електроактивним, можливим є амперометричне титрування гуанідинових сполук з індикацією точки еквівалентності за різкою зміною граничного струму електровідновлення гетерополіаніону.

Проведені попередні дослідження реакцій взаємодії між ОК досліджуваних речовин та ГПА методами УФ-, ІЧ-спектроскопії [6—8] показали, що оптимальним аналітичним реагентом на катіони гуанідинових сполук є 12-молібдофосфатна гетерополікіслота (МФК), що утворює з катіонами гуанідинових сполук малорозчинні йонні асоціати загального хімічного складу $(\text{Kat})_3\text{P-Mo}_{12}\text{O}_{40}$. Цей факт дозволяє використовувати реакцію між катіонами гуанідинових сполук і гетерополіаніоном МФК як аналітичну в амперометричному визначенні даних сполук.

УЗАГАЛЬНЕНА КІНЕТИЧНА МОДЕЛЬ ЕЛЕКТРОАНАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ ІЗ ЗВОРОТНИМ ЗВ'ЯЗКОМ. Для рішення задачі оптимізації амперометричного визначення солей ПГМГ було розглянуто узагальнений модельний механізм кінетики електроаналітичних процесів у вигляді послідовних реакцій першого порядку. Модельна система з n -поверхневими концентраціями $x_1, x_2, \dots, x_n$ для випадку, коли кінцевий продукт в послідовності електроаналітичних процесів інгібує перший, описується наступною системою диференціальних рівнянь у безрозмірній формі:

$$\left. \begin{aligned} dx_1/d\tau &= f(x_n) - k_1 x_1; \\ dx_r/d\tau &= x_{r-1} - k_r x_r, \quad r = 2, \dots, n. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

де k — позитивні константи, які є комбінацією кінетичних констант; $f(x_n)$ — функція інгібування аналітичного процесу кінцевим продуктом завдяки негативному зворотному зв'язку, що відповідає члену $(1 - x_n^m)^{-1}$; m — кількість молекул

кінцевого продукту, необхідних для заповнення поверхні мікроелектрода. Детальний алгоритм отримання рівнянь такого типу та перетворення їх до безрозмірних змінних, в яких вони тут записані, міститься в роботах [9—11].

Ця узагальнена математична модель, на наш погляд, поєднує в собі багато цінних якостей. Найважливішою є взаємозв'язок динамічної поведінки системи, яку аналізуємо, з кінетикою та механізмом електроаналітичних процесів. Тому вона може бути математичним образом багатьох реальних електроаналітичних систем, в яких виникнення динамічної нестійкості аналітичного сигналу пов'язано не тільки з гідродинамічними факторами, а й з особливостями адсорбції та кінетики на поверхні мікроелектрода.

Для отримання практичних рекомендацій амперметричного визначення ПГМГ детально розглянуто важливий частинний випадок системи диференціальних рівнянь (1) з трьома кінетичними змінними:

$$\left. \begin{aligned} dx/d\tau &= (1 - z^m)^{-1} - \alpha x; \\ dy/d\tau &= x - \beta y; \\ dz/d\tau &= y - \gamma z. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Дослідження математичної моделі (2) включало наступні етапи: встановлення кількості стаціонарних станів системи; визначення стійкості та топологічного типу стаціонарних станів; виявлення областей різних динамічних режимів; дослідження біфуркацій на межах областей; виявлення поведінки фазових траєкторій на нескінченності; чисельне інтегрування одержаної системи диференціальних рівнянь.

Усі ці етапи являються звичайними при дослідженні нелінійних систем методами якісної теорії диференціальних рівнянь [12—14], які дозволяють отримати уявлення про динаміку електрохімічної системи та можливих режимах її поведінки, а також виявити фактори, що впливають на стійкість та відтворюваність аналітичного сигналу, незважаючи на неможливість інтегрування рівнянь.

Якщо порівняти праві частини системи (2) до нуля, можна отримати три алгебраїчних рівняння, рішення яких буде відповідати режимам системи, що мають назву стаціонарні стани. Використовуючи перший метод Ляпунова та критерій Рауса–Гурвіца [12], можна показати, що

при $m=1$ єдиний стаціонарний стан завжди стійкий при будь-яких співвідношеннях кінетичних параметрів. Якщо ж $m>8$, завжди існують позитивні (біфуркаційні) значення α , β , γ , такі, що стаціонарний стан стає нестійким за типом коливань зростаючої амплітуди, але кооперативність, яка необхідна для її виникнення, настільки високого порядку, що досягнути її в будь-якій практичній ситуації малоймовірно.

Таким чином, отримані результати перебувають у гарній якійсній відповідності з експериментальними даними по вивченню часової поведінки аналітичного сигналу при амперометричному визначенні ПГМГ (рис. 1, 2).

Після отримання уявлення про характер стаціонарних станів системи диференціальних рівнянь та залежності їх типу від параметрів α , β , γ проводився аналіз поведінки електроаналітичної системи на моделі (2) у часі при різних початкових умовах. При цьому оптимальний часовий інтервал фіксації граничного струму після додавання титранту ($\tau_{\text{опт}}$) для низки значень параметрів α , β , γ було встановлено шляхом дослідження поведінки модельної системи електроаналітичних реакцій в динамічному просторі поверхневі концентрації проміжних продуктів — час за допомогою розрахункового експерименту. В першому наближенні ми припустили, що $\tau_{\text{опт}}$ за порядком величини повинно співпадати з часом встановлення стаціонарних значень поверхневої концентрації кінцевого продукту.

Результати обчислювальних експериментів показали, що значення $\tau_{\text{опт}}$ складає 30 с та істотно зростає при збільшенні кількості проміжних стадій n на одиницю.

Таким чином, теоретичний підхід, який використовується в нашій роботі, дозволяє дати оцінку порядку величини $\tau_{\text{опт}}$ і суттєво скоротити кількість експериментальної роботи по її визначенню і по розробці методик кількісного визначення азотвмісних органічних речовин амперометричним методом.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Визначення солей полігексаметиленгуанідину методом амперометричного титрування проводили за наступною методикою. Попередньо визначали еквівалентну молекулярну масу солей ПГМГ методом амперометричного титрування [8]. Точну наважку в межах 6.5—7.5 мг субстанції фосфату ПГМГ кількісно переносили в мірну колбу на 25.0

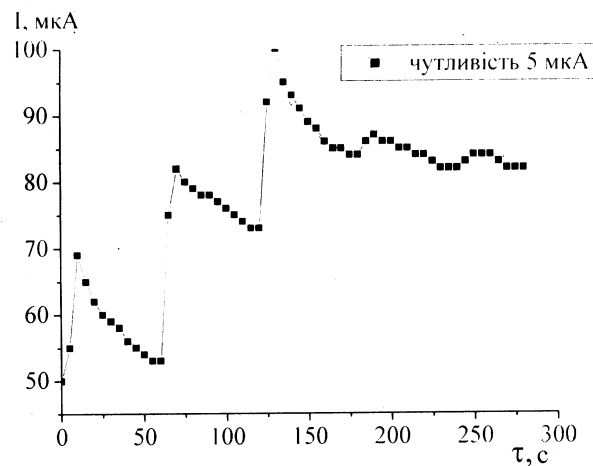


Рис. 1. Вплив послідовних добавок титранту на встановлення стаціонарного значення аналітичного сигналу при амперометричному титруванні фосфату ПГМГ із МФК. $m_{\text{нав}}=0.225$ г; $V_{\text{к}}=25.0$, $V_{\text{ал}}=1.0$ мл; $C_{\text{МФК}}=10^{-2}$ моль/л, рН 5.0.

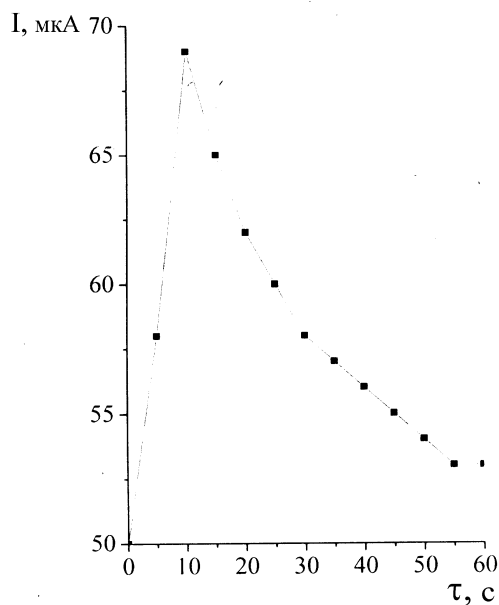


Рис. 2. Фрагмент кривої амперометричного титрування, зображеної на рис. 1.

мл, після повного розчинення солі додавали по краплях розчин $\text{NaOH}_{\text{розв}}$ до рН 9.0 та доводили до мітки дистильованою водою. Отриманий розчин переносили в електрохімічну комірку з системою електродів (індикаторний — торцевий графітовий електрод; електрод порівняння — насичений каломельний), накладали напругу +0.1 В і через 2 хв фіксували величину “нульового” струму. Досліджувані розчин титрували $1.0 \cdot 10^{-3}$ М

водним розчином 12-молібдофосфатної гетерополікислоти порціями по 0.2 мл. Величину сили граничного дифузійного струму фіксували через 30 с після додавання чергової порції титранту. Амперометричне титрування закінчували після різкого збільшення сили дифузійного струму. Об'єм титранту, який був використаний на титрування, визначали графічно по кривій амперометричного титрування (рис. 3).

Аналогічним чином було проведено амперометричне визначення продукту деструкції ПГМГ—ГМДА.

За результатами титрування було встановлено, що співвідношення реагуючих компонентів у реакції взаємодії між ПГМГ та МФК складає 3:1, тобто одна елементарна мономерна ланка ПГМГ взаємодіє з однією молекулою МФК та утворюється малорозчинний іонний асоціат складу $(\text{ПГМГ})_3\text{РМо}_{12}\text{О}_{40}$. Для реакції взаємодії ГМДА з МФК співвідношення реагуючих компонентів складає 3:2 та утворюється асоціат складу $(\text{ГМДА})_3(\text{РМо}_{12}\text{О}_{40})_2$. Подібні дослідження проводились і

Результати визначення співвідношення реагуючих компонентів та добуток розчинності отриманих асоціатів методом амперометричного титрування ($n=7$, $P=0.95$)

Асоціат	ОК:ГПА	Добуток розчинності
$(\text{ПГМГ})_3(\text{РМо}_{12}\text{О}_{40})$	$(3.05 \pm 0.01) : (1.00 \pm 0.02)$	$(1.25 \pm 0.12) \cdot 10^{-25}$
$(\text{ПГМГ})_3(\text{РW}_{12}\text{О}_{40})$	$(3.03 \pm 0.02) : (1.00 \pm 0.01)$	$(2.34 \pm 0.13) \cdot 10^{-26}$
$\text{ПГМГ}_5(\text{РМо}_2\text{W}_{10}\text{О}_{40})$	$(5.02 \pm 0.02) : (1.01 \pm 0.02)$	$(5.42 \pm 0.17) \cdot 10^{-33}$
$(\text{ГМДА})_3(\text{РМо}_{12}\text{О}_{40})_2$	$(3.01 \pm 0.01) : (2.01 \pm 0.02)$	$(1.74 \pm 0.15) \cdot 10^{-27}$
$(\text{ГМДА})_3(\text{РW}_{12}\text{О}_{40})_2$	$(3.01 \pm 0.01) : (2.02 \pm 0.01)$	$(3.25 \pm 0.12) \cdot 10^{-28}$
$(\text{ГМДА})_5(\text{GaMo}_2\text{W}_{10}\text{О}_{40})_2$	$(5.02 \pm 0.02) : (2.02 \pm 0.02)$	$(2.35 \pm 0.42) \cdot 10^{-35}$

для гетерополіаніонів інших кислот структури Кегіна: $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{GaMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}^{5-}$.

Важливою константою малорозчинних сполук, яка характеризує їх розчинність і поведінку в розчині, є добуток розчинності. Розроблена методика амперометричного титрування органічних катіонів полігексаметиленгуанідину та гексаметилендіаміну за допомогою гетерополіаніонів структури Кегіна дозволила визначити значення добуток розчинності отриманих асоціатів. Результати визначення добуток розчинності для асоціатів гуанідинових сполук із різними ГПА наведені в таблиці, з якої видно, що величина добутку розчинності отриманих сполук залежить від співвідношення реагуючих компонентів та природи ГПА в залежності від їхнього заряду та природи металу-комплексоутворювача.

ВИСНОВКИ. Теоретичні дослідження електроаналітичних процесів, які перебігають на поверхні мікроелектрода при амперометричному титруванні органічних катіонів, методами якісної теорії диференціальних рівнянь дозволили перейти від розрізнених емпіричних досліджень різноманітних аналітичних об'єктів до створення проблемно-орієнтованих математичних моделей для теоретичного дослідження динамічної поведінки аналітичного сигналу і цілеспрямовано планувати нові лабораторні дослідження на основі результатів обчислювального експерименту.

РЕЗЮМЕ. С использованием методов математического моделирования исследованы кинетика и механизм основных электроаналитических процессов, которые протекают во время амперометрического опреде-

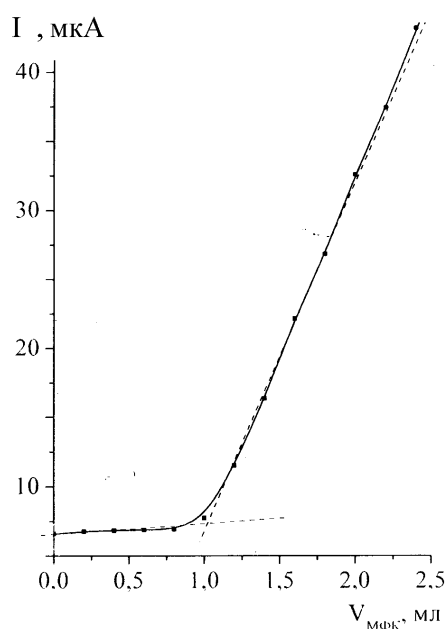


Рис. 3. Крива амперометричного титрування фосфату ПГМГ із МФК. рН 9.0; $C_{\text{МФК}} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $m_{\text{нав}} = 0.0792$ г.

ления органических катионов различных солей полигексаметиленгуанидина и продукта их деструкции — гексаметилендиамин. Для теоретического анализа временного поведения аналитического сигнала в зависимости от параметров электрохимической системы и определения основных факторов влияния на аналитический эффект проведено обобщение кинетической модели электроаналитических процессов, которая рассматривалась в наших предыдущих работах [10, 11], в случае n -промежуточных продуктов. На основе аналитических и численных исследований математической модели были спланированы лабораторные эксперименты по определению оптимального времени фиксации предельного тока после добавления титранта ($\tau_{\text{опт}}$) и разработана методика амперометрического определения солей полигексаметиленгуанидина.

SUMMARY. With the use of methods of mathematical design research of kinetics of mechanism of basis electro-analytical processes which flow during amperometric determination of organic cations of different salts of polyhexamethylenguanidine and product of their destruction — hexamethylenediamine is conducted. For the theoretical analysis of temporal conduct of analytical signal depending on the parameters of the electrochemical system and determination of basic factors of influence on an analytical effect generalization of kinetic model of electro-analytical processes, which was examined in our previous works, is conducted, in the case of n -intermediate products. On the basis of analytical and numeral researches of mathematical model laboratory experiments were planned on determination of optimum time of fixing of maximum current after addition of titrant (τ_{opt}) and the method of amperometric determination of salts of polyhexamethylenguanidine is developed.

ДВНЗ „Український державний хіміко-технологічний університет”, Дніпропетровськ
Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича

ЛІТЕРАТУРА

1. Бузланова М.М., Каранди І.В., Китаєва Д.Х. // Завод. лабораторія. Діагностика матеріалів. -2003. -63, № 4. -С. 18—19.
2. Крейнгольд С.У., Шестаков К.А. // Дезинфекционное дело. -2004. -№ 1. -С. 31—33.
3. Крейнгольд С.У., Кочетов А.Н., Шестаков К.А. // Там же. -2003. -С. 30—32.
4. Гончарук В.В., Терлецкая А.В., Иевлева О.С. и др. // Химия и технол. воды. -2006. -28, № 6. -С. 558—569.
5. Матюшина Г.П., Попков В.А., Краснюк И.И. и др. // Химико-фармацевт. журн. -2005. -№ 1. -С. 48—50.
6. Ткач В.І., Карандєєва Н.І., Циганок Л.П., Вишнікін А.Б. Використання гетерополіаніонів структури Кеггіна в аналізі органічних сполук. -Дніпропетровськ: УДХТУ, 2002.
7. Ткач В.І. Гетерополіаніони як аналітичні реагенти на азотвміщуючі органічні речовини. -Дніпропетровськ: ДДУ, 1995.
8. Куманьова М.О., Головей О.П., Малецький М.М., Ткач В.І. // Вопросы химии и хим. технологии. -2007. -№ 4. -С. 19—21.
9. Болотин А.В. Дис. ... канд. хим. наук. -Днепропетровск, 2008.
10. Болотин О.В., Толстенко Ю.В., Нечипорук В.В., Ткач В.І. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 10. -С. 109—114.
11. Болотин О.В., Нечипорук В.В., Ткач В.І. // Тези доп. другої міжнарод. наук.-практ. конф. “Комп’ютерне моделювання в хімії та технологіях і сталий розвиток”. -Київ, 2010. -С. 10—11.
12. Кольцова Э.М., Гордеев Л.С. Методы синергетики в химии и химической технологии. -М.: Химия, 1999.
13. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. -М.: Наука, 1988.
14. Слинько М.Г., Зеленьяк Т.И., Акрамов Т.А. и др. // Математическое моделирование. -1997. -9, № 12. -С. 87—109.

Надійшла 13.07.2011

УДК 547.833.9+547.775+547.415.3

М.К.Братенко, Н.В.Панасенко, М.В.Вовк

СИНТЕЗ 3-ПІРАЗОЛІЛЗАМІЩЕНИХ 1-ОКСОТЕТРАГІДРОІЗОХІНОЛІН-4-КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

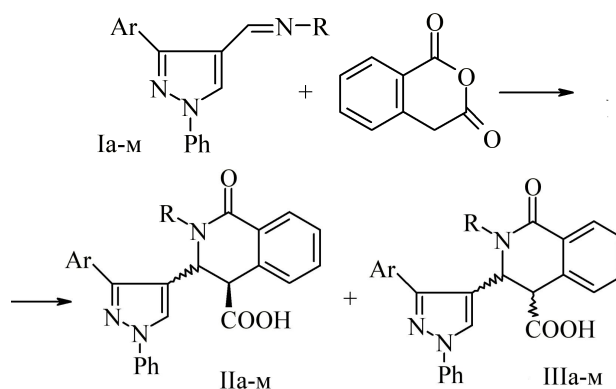
N-Заміщені іміни 4-піразолкарбальдегідів реагують з гомофталевим ангідридом з утворенням діастереомерних сумішей 3-(4-піразоліл)-1-оксотетрагідроізохінолін-4-карбонových кислот, із яких були виділені *транс*- і частково *цис*-ізомери.

ВСТУП. Тетрагідроізохінолонові кислоти та їх похідні привертають значну увагу дослідників завдяки фармакологічній дії, яка виражається у прояві психотропних, протиалергійних, протизапальних та протиконвульсійних властивостей [1—3]. Вони також є важливими попередниками в тотальному синтезі фенантридинових алкалоїдів природного походження [4, 5] та інденоізохінолінів [2—6], які відзначаються значною протипухлинною активністю. Окрім цього, тетрагідроізохінолонові кислоти є привабливими об'єктами для стереохімічних досліджень, оскільки можуть змінювати конформацію в залежності від параметрів замісників [7].

Для отримання тетрагідроізохінолін-4-карбонových кислот розроблено ряд методів, найефективнішим з яких є циклізація гомофталевого ангідриду з імінами ароматичних альдегідів, яка дозволяє в одну стадію добувати тризаміщені цільові сполуки [8—11]. При цьому використання імінів гетероциклічних альдегідів у такого типу реакції обмежене декількома прикладами [12—15], хоча видається досить ефективним для дизайну нових похідних ізохінолінових кислот із фармакофорними гетероциклічними фрагментами. Саме тому предметом нашої роботи стало вивчення взаємодії низки імінів 4-піразолкарбальдегідів із гомофталевим ангідридом.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Раніше в роботах [16, 17] було показано, що циклоприєднання гомофталевого ангідриду до N-заміщених ароматичних альдімінів, як правило, відбувається в термічних або каталітичних умовах і у більшості випадків приводить до суміші *цис*- і *транс*-діастереомерів з перевагою перших. Ми дослідили взаємодію N-заміщених

амінів 3-арил-1-феніл-4-піразолкарбальдегідів (I а–м) з гомофталевим ангідридом у різних експериментальних умовах: в хлороформі при кип'ятінні та при кімнатній температурі в присутності каталітичних добавок йоду, а також при кип'ятінні в толуолі. Встановлено, що у всіх випадках реакція приводить до утворення суміші *транс*- (II а–м) та *цис*- (III а–м) діастереомерів 3-піразолілтетрагідроізохінолінових кислот. З'ясовано, що стереохімічний результат процесу контролюється умовами його перебігу (полярність розчинника, температура, наявність каталізатора) і меншою мірою характером замісників в імінах I а–м. Співвідношення ізомерних продуктів II а–м та III а–м у реакційній суміші визначалось методом ЯМР ^1H спектроскопії і базувалось на величинах КССВ між протонами H^3 і H^4 тетрагідроізохінолінового циклу. Згідно з літературними даними



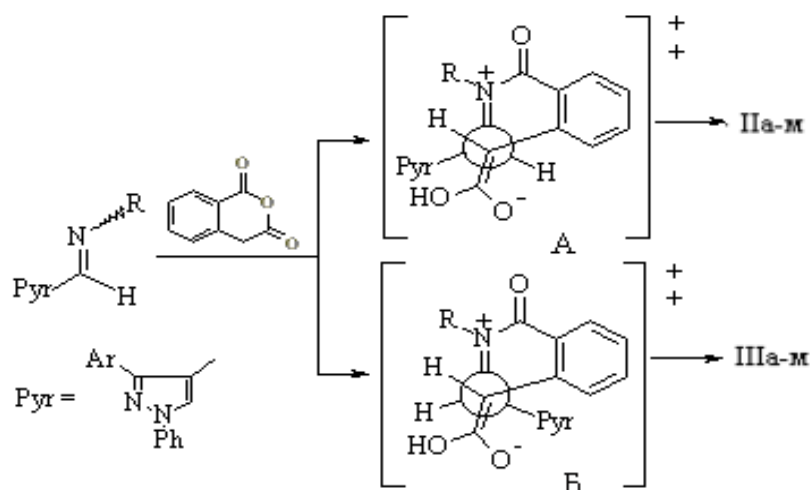
I—III: R = Me, Ar = 4-ClC₆H₄ (а), 4-MeC₆H₄ (б), 4-MeOC₆H₄ (в); R = CH₂Ph, Ar = Ph (г), 4-ClC₆H₄ (д), 4-MeC₆H₄ (е); R = (CH₂)₂NMe₂, Ar = Ph (є), 4-ClC₆H₄ (ж), 4-MeC₆H₄ (з), 4-MeOC₆H₄ (і), R = Ph, Ar = Ph (к), 4-ClC₆H₄ (л); 4-MeOC₆H₄ (м).

© М.К.Братенко, Н.В.Панасенко, М.В.Вовк, 2012

Т а б л и ц я 1

Співвідношення ізомерів II а–м : III а–м (%)

Сполука	Умови перебігу реакції		
	Хлороформ, 61 °С, 2 год	Хлороформ – I ₂ (10 % мол.), 20 °С, 6 год	Толуол, 110 °С, 2 год
II, III а	68:32	56:44	46:54
б	65:35	59:41	33:67
в	60:40	62:38	51:49
г	70:30	60:40	47:53
д	62:38	58:42	53:47
е	67:33	55:45	51:49
є	65:35	56:44	45:55
ж	68:32	57:43	44:56
з	70:30	62:38	40:60
і	62:38	64:36	45:55
к	60:40	62:38	29:71
л	64:36	54:46	32:68
м	61:39	50:50	56:44



[18] для *транс*-ізомерів її значення становить 0–2.0 Гц, а для *цис*-ізомерів — 4.0–6.0 Гц.

Отримані експериментальні результати наведені у табл. 1 і засвідчують, що при проведенні реакції у киплячому хлороформі або при кімнатній температурі у хлороформі в присутності йоду, на відміну від арилальдімінів [16, 19], переважають *транс*-ізомери II а–м. Натомість, у киплячому толуолі *цис*- та *транс*-ізомери утворюються в приблизно однакових кількостях і тіль-

ки у разі піразоліальдімінів (I б,є,л) домінуючими є *цис*-ізомери (III б,к,л). Із ізомерних сумішей із вмістом одного з ізомерів 60–70 % (проведення експерименту в киплячому хлороформі або толуолі) вдається виділити індивідуальні сполуки II а–м та III б,к,л з виходами 30–42 % за допомогою кристалізації. Спроби отримати в чистому вигляді ізомери III а,в–і,м методом розділення на колонці не привели до успіху.

Стереохімічна картина досліджуваної реакції вписується в кінетично контрольовану схему діастереоселективності, яка передбачає участь у процесі ацилювання гомофталевим ангідридом Z- та E-конфігурацій імінів I [16]. При цьому, на відміну від арилальдімінів, у яких більш стабільним є E-ізомер, наявність у положенні 3 піразольного циклу імінів I об'ємного ароматичного замісника значно знижує стабільність E-ізомера, внаслідок чого домінуючим стає перехідний стан А, хоча достатньо вагомим є вклад перехідного стану Б, за рахунок участі E-ізомера (схема).

Структура ізомерних 1-оксотетрагідроізохінолін-4-карбонових кислот II а–м та III б,к,л (табл.

2, 3) узгоджується з результатами їх фізико-хімічних вимірів. Зокрема, в ІЧ-спектрах наявні смуги поглинання груп C=O ізохінолінового циклу при 1715–1735 см⁻¹ та карбоксильних груп у діапазоні 2540–2860 см⁻¹, що вказує на їх димерний характер у твердому стані. В спектрах ЯМР ¹H *транс*-ізомерів II а–м найбільш характерними є синглети протонів Н⁴ та Н³ ізохінолінового ядра при 3.56–4.25 та 5.50–5.89 м.ч., а *цис*-ізомерів III б,к,л — дублети цих протонів при 4.62–4.94 та 5.27–5.93 м.ч. із КССВ 4.8–5.2 Гц. Утворення ізохінолінового ядра також наглядно підтверджується спектрами ЯМР ¹³C із типовими сигналами атомів вуглецю в діапазонах 161–162 (C¹), 53–57 (C³) та 48–50 м.ч. (C⁴).

ІЧ-спектри сполук у КВг записані на приладі UR-20 в таблетках КВг. Спектри ЯМР ¹H та ¹³C в DMSO-D₆ виміряні на приладі Bruker Avance DRX-500 (500.13, 125.75 МГц відповідно), внутрішній стандарт — ТМС. Хроматомас-спектри одержані на приладі PE SC-XAPI 150 EX, детектори UV (250 нм) та ELSOJ.

Т а б л и ц я 2

3-(3-Арил-1-феніл-1Н-піразол-4-іл)-2-Р-1-оксо-1,2,3,4-тетрагідро-4-ізохінолінкарбонові кислоти: *транс*- (II а–м) та *цис*-ізомери (III б,к,л)

Спо- лука	Вихід, %	$T_{\text{топл}}, ^\circ\text{C}$	Формула	Знайдено / розраховано, %			[M+1] ⁺
				С	Н	Н	
II а	42	273—275	C ₂₆ H ₂₀ ClN ₃ O ₃	68.51 / 68.20	4.27 / 4.40	9.00 / 9.18	458
б	38	285—287	C ₂₇ H ₂₃ N ₃ O ₃	73.84 / 74.13	5.39 / 5.30	9.74 / 9.60	438
в	39	264—266	C ₂₇ H ₂₃ N ₃ O ₄	71.24 / 71.51	4.95 / 5.11	9.42 / 9.27	454
г	32	198—200	C ₃₂ H ₂₅ N ₃ O ₃	77.22 / 76.94	4.88 / 5.04	8.55 / 8.41	500
д	37	244—247	C ₃₂ H ₂₄ ClN ₃ O ₃	71.64 / 71.97	4.43 / 4.53	7.95 / 7.87	532
е	30	274—277	C ₃₃ H ₂₇ N ₃ O ₃	77.42 / 77.17	5.18 / 5.30	8.93 / 8.18	514
є	35	249—252	C ₂₉ H ₂₈ N ₄ O ₃	72.16 / 72.48	6.02 / 5.87	11.42 / 11.66	481
ж	35	269—272	C ₂₉ H ₂₇ ClN ₄ O ₃	67.90 / 67.63	5.16 / 5.28	11.05 / 10.88	516
з	41	257—260	C ₃₀ H ₃₀ N ₄ O ₃	72.59 / 72.85	6.25 / 6.11	11.16 / 11.33	495
і	39	248—250	C ₃₀ H ₃₀ N ₄ O ₃	70.33 / 70.57	6.11 / 5.92	11.22 / 10.97	511
к	36	232—235	C ₃₁ H ₂₃ N ₃ O ₃	76.39 / 76.69	4.85 / 4.77	8.79 / 8.65	486
л	40	237—240	C ₃₁ H ₂₂ ClN ₃ O ₃	71.79 / 71.61	4.20 / 4.26	7.91 / 8.08	520
м	30	221—223	C ₃₂ H ₂₅ N ₃ O ₄	74.79 / 74.55	5.07 / 4.89	8.36 / 8.15	516
III б	36	262—265	C ₂₇ H ₂₃ N ₃ O ₃	74.41 / 74.13	5.22 / 5.30	9.79 / 9.66	438
к	39	224—225	C ₃₁ H ₂₃ N ₃ O ₃	76.40 / 76.69	4.81 / 4.77	8.40 / 8.65	486
л	41	218—220	C ₃₁ H ₂₂ ClN ₃ O ₃	71.68 / 71.61	4.40 / 4.26	8.35 / 8.08	520

Т а б л и ц я 3

Спектри ЯМР сполук II а–м та III б,к,л

Спо- лука	Спектри ЯМР ¹ H, δ , м.ч., J, Гц	Спектри ЯМР ¹³ C, δ , м.ч.
II а	3.11 с (3H, CH ₃ N), 3.95 с (1H, H ⁴), 5.61 с (1H, H ³), 7.19–7.94 м (13H _{Ar} +H ⁴ _{pyr}), 13.06 ш.с (1H, COOH)	31.01 (NCH ₃), 48.64 (C ⁴), 55.57 (C ³), 118.34, 119.33, 120.26, 126.74, 127.81, 128.50, 128.75, 129.42, 129.47, 129.55, 130.68, 131.31, 131.68, 133.12, 133.47, 138.83, 148.56 (C _{Ar} +C _{pyr}), 162.36 (C ¹), 171.64 (COOH)
б	2.41 с (3H, CH ₃), 3.09 с (3H, NCH ₃), 3.96 с (1H, H ⁴), 5.59 с (1H, H ³), 7.17–7.70 м (13H _{Ar} +H ⁵ _{pyr}), 7.95 д (1H _{Ar} , J=8.0), 13.14 ш.с (1H, COOH)	20.81 (CH ₃), 34.00 (NCH ₃), 48.60 (C ⁴), 55.65 (C ³), 118.22, 119.97, 126.33, 127.00, 127.16, 127.65, 127.81, 128.52, 129.31, 129.40, 129.57, 129.59, 131.68, 133.56, 137.75, 138.94, 149.76 (C _{Ar} +C _{pyr}), 162.36 (C ¹), 171.54 (COOH)
в	3.08 с (3H, CH ₃ N), 3.85 с (3H, CH ₃ O), 3.97 с (1H, H ⁴), 5.56 с (1H, H ⁵), 7.42–7.95 м (13H _{Ar} +H ⁵ _{pyr}), 13.07 ш.с (1H, COOH)	34.03 (NCH ₃), 48.58 (C ⁴), 55.17 (CH ₃ O), 55.69 (C ³), 114.17, 118.17, 119.79, 124.81, 126.28, 127.03, 127.62, 127.83, 128.53, 129.12, 129.42, 129.54, 131.71, 133.64, 138.98, 149.66, 159.3 с (C _{Ar} +C _{pyr}), 162.18 (C ¹), 171.43 (COOH)
г	4.01 с (1H, H ⁴), 4.22 д, 5.14 д (2H, CH ₂ Ph, J=15.0), 5.53 с (1H, H ⁵), 7.21–8.02 м (19H _{аром} +H ⁵ _{pyr}), 12.97 ш.с (1H, COOH)	49.07 (CH ₂), 49.19 (C ⁴), 53.97 (C ³), 118.32, 120.40, 126.46, 126.66, 126.95, 127.25, 127.84, 120.90, 128.05, 128.31, 128.63, 128.75, 129.43, 129.53, 130.11, 131.90, 132.30, 133.69, 137.25, 138.91, 149.85 (C _{Ar} +C _{pyr}), 162.71 (C ¹), 171.66 (COOH)
д	4.02 с (1H, H ⁴), 4.23 д (2H, CH ₂ Ph, J=15.0), 5.19 д, (2H, CH ₂ Ph, J=15.0), 5.54 с (1H, H ³), 7.22–8.03 м (18H _{Ar} +H ⁵ _{pyr}), 13.05 ш.с (1H, COOH)	49.14 (CH ₂), 49.23 (C ⁴), 53.76 (C ³), 118.40, 120.42, 126.51, 126.70, 126.93, 127.20, 127.85, 120.93, 128.17, 128.64, 128.70, 128.87, 129.20, 129.64, 130.17, 131.97, 132.50, 133.17, 137.44, 138.80, 149.54 (C _{Ar} +C _{pyr}), 162.51 (C ¹), 171.66 (COOH)

Сполука	Спектри ЯМР ¹ H, δ, м.ч., J, Гц	Спектри ЯМР ¹³ C, δ, м.ч.
II е	2.39 с (3H, CH ₃), 4.02 с (1H, H ³), 4.20 д, 5.18 д (2H, CH ₂ , J=14.8), 5.50 с (1H, H ₃), 7.22–7.68 м (17H _{Ar} +H ⁵ _{pyr}), 8.04 д (1H _{Ar} , J=7.6), 12.96 ш.с (1H, COOH)	20.80 (CH ₃), 49.07 (CH ₂), 49.21 (C ⁴), 54.05 (C ³), 118.26, 120.31, 126.35, 126.93, 127.23, 127.70, 127.88, 128.04, 128.76, 129.03, 129.20, 129.39, 129.45, 129.53, 131.87, 133.69, 137.27, 137.67, 138.93, 149.81 (C _{Ar} +C _{pyr}), 162.73 (C ¹), 171.69 (COOH)
е	2.67 с [6H, (CH ₃) ₂ N], 3.19–3.26 м (3H, CH ₂ +CH), 3.56 с (1H, H ⁴), 4.53–4.59 м (1H, CH), 5.60 с (1H, H ³), 7.10–7.87 м (14H _{Ar} +H ⁵ _{pyr}), 13.24 ш.с (1H, COOH)	40.34 (CH ₂ N), 42.70 [(CH ₃) ₂ N], 50.95 (C ⁴), 54.02 (C ³), 54.38 (CH ₂ N), 118.18, 121.27, 126.31, 126.33, 126.54, 126.60, 127.40, 127.66, 128.27, 128.73, 129.41, 129.72, 131.63, 132.76, 136.93, 138.98, 149.53 (C _{Ar} +C _{pyr}), 163.23 (C ¹), 171.38 (COOH)
ж	2.69 с [6H, (CH ₃) ₂ N], 3.18–3.27 м (3H, CH ₂ +CH), 3.56 с (1H, H ⁴), 4.52–4.58 м (1H, CH), 5.60 с (1H, H ³), 7.10–7.89 м (13H _{Ar} +H ⁵ _{pyr}), 13.09 ш.с (1H, COOH)	40.54 (CH ₂ N), 42.71 [(CH ₃) ₂ N], 50.96 (C ⁴), 53.91 (C ³), 54.39 (CH ₂ N), 118.23, 121.50, 126.41, 126.53, 126.62, 127.09, 127.44, 128.76, 129.38, 129.54, 129.69, 131.61, 132.99, 136.85, 138.90, 138.95, 148.24 (C _{Ar} +C _{pyr}), 163.21 (C ¹), 171.42 (COOH)
з	2.40 с (3H, CH ₃), 2.69 с [6H, (CH ₃) ₂ N], 3.17–3.25 м (1H, CH), 3.59 с (1H, H ⁴), 5.61 с (1H, H ³), 7.08–7.87 м (14H _{Ar} +H ⁵ _{pyr}), 13.18 ш.с (1H, COOH)	20.83 (CH ₃), 40.53 (CH ₂ N), 42.79 [(CH ₃) ₂ N], 50.90 (C ⁴), 54.03 (C ³), 54.44 (CH ₂ N), 118.12, 121.12, 126.21, 126.50, 126.58, 127.35, 127.57, 127.84, 129.32, 129.39, 129.70, 129.91, 131.62, 136.90, 137.61, 139.00, 149.56 (C _{Ar} +C _{pyr}), 163.25 (C ¹), 171.32 (COOH)
и	2.69 с [6H, (CH ₃) ₂ N], 3.16–3.24 м (3H, CH ₂ +CH), 3.58 с (1H, H ⁴), 3.84 с (3H, CH ₃ O), 4.53–4.56 м (1H, CH), 5.61 с (1H, H ³), 7.09–7.90 м (14H _{Ar} +H _{pyr}), 13.23 ш.с (1H, COOH)	40.64 (CH ₂ N), 42.64 [(CH ₃) ₂ N], 50.86 (C ⁴), 54.17 (C ³), 54.42 (CH ₂ N), 55.74 (CH ₃ O), 118.23, 121.39, 126.45, 126.64, 126.87, 127.23, 127.62, 127.91, 129.44, 129.45, 129.80, 129.96, 131.73, 136.95, 137.62, 139.17, 150.65 (C _{Ar} +C _{pyr}), 162.75 (C ¹), 171.44 (COOH)
к	4.23 с (1H, H ⁴), 5.87 с (1H, H ³), 7.17–7.94 м (19H _{Ar} +H ⁵ _{pyr}), 13.27 ш.с (1H, COOH)	49.47 (C ⁴), 57.25 (C ³), 118.56, 119.52, 125.94, 126.43, 126.75, 127.13, 127.90, 128.13, 128.25, 128.33, 128.64, 128.91, 129.15, 129.64, 132.87, 132.95, 134.16, 138.70, 140.84, 152.11 (C _{Ar} +C _{pyr}), 161.93 (C ¹), 170.62 (COOH)
л	4.25 с (1H, H ⁴), 5.80 с (1H, H ³), 7.21–7.89 м (19H _{Ar} +H ⁵ _{pyr}), 13.13 ш.с (1H, COOH)	48.98 (C ⁴), 56.73 (C ³), 118.10, 118.43, 126.50, 126.77, 127.75, 127.89, 128.01, 128.30, 128.43, 128.65, 128.99, 129.26, 129.60, 130.14, 131.45, 132.54, 132.80, 134.79, 138.90, 141.54, 150.73 (C _{Ar} +C _{pyr}), 162.47 (C ¹), 170.36 (COOH)
м	3.82 с (3H, CH ₃ O), 4.19 с (1H, H ⁴), 5.89 с (1H, H ³), 7.01–8.08 м (18H _{Ar} +H ⁵ _{pyr}), 13.31 ш.с (1H, COOH)	49.59 (C ⁴), 55.13 (CH ₃ O), 57.70 (C ³), 114.14, 118.25, 119.97, 124.49, 126.35, 126.75, 126.81, 127.67, 128.04, 128.35, 128.82, 128.90, 128.99, 129.40, 129.85, 132.22, 133.90, 138.95, 142.09, 149.26, 159.27 (C _{Ar} +C _{pyr}), 161.97 (C ¹), 171.83 (COOH)
III б	2.31 с (3H, CH ₃), 2.80 с (3H, CH ₃ N), 4.62 д (1H, H ⁴ , J=5.2), 5.27 д (1H, H ³ , J=5.2), 7.19–7.75 м (13H _{Ar} +H ⁵ _{pyr}), 7.98 (1H _{Ar} , J=8.0), 13.07 ш.с (1H, COOH)	20.94 (CH ₃), 34.12 (NCH ₃), 48.62 (C ⁴), 55.79 (C ³), 118.43, 119.79, 126.30, 127.09, 127.30, 127.62, 127.81, 128.56, 129.34, 129.42, 129.64, 129.70, 131.59, 133.60, 137.74, 138.97, 149.70 (C _{Ar} +C _{pyr}), 162.40 (C ¹), 171.42 (COOH)
к	4.89 д (1H, H ⁴ , J=4.8), 5.93 д (1H, H ³ , J=4.8), 7.14–8.09 м (19H _{Ar} +H ⁵ _{pyr}), 13.07 ш.с (1H, COOH)	48.68 (C ⁴), 55.43 (C ³), 117.90, 118.03, 118.19, 126.22, 126.58, 126.88, 127.70, 127.84, 127.96, 128.17, 128.25, 128.58, 128.73, 129.02, 129.59, 132.18, 132.33, 134.69, 138.91, 141.11, 152.44 (C _{Ar} +C _{pyr}), 162.45 (C ¹), 170.58 (COOH)
л	4.94д (1H, H ⁴ , J=4.8), 5.55 д (1H, H ³ , J=4.8), 7.12–8.09 м (18H _{Ar} +H ⁵ _{pyr}), 12.99 ш.с (1H, COOH)	48.40 (C ⁴), 55.37 (C ³), 118.05, 118.26, 126.42, 126.91, 127.66, 127.82, 128.14, 128.16, 128.23, 128.62, 128.84, 128.99, 129.60, 129.91, 131.07, 132.34, 132.83, 134.59, 138.81, 141.11, 151.18 (C _{Ar} +C _{pyr}), 162.39 (C ¹), 170.55 (COOH)

3-(3-Арил-1-феніл-1Н-піразол-4-іл)-2-*R*-1-оксо-1,2,3,4-тетрагідро-4-ізохінолінкарбонові кислоти [транс- (II а-м)] та [цис- (II б,к,л)] (табл. 2, 3). До суспензії 0.1 ммоль іміну I а-м в 10 мл хлороформу (у випадку сполук III а-м) або 10 мл толуолу (у випадку сполук III б,к,л) додавали 0.16 г (0.1 ммоль) гомофталевого ангідриду і кип'ятили впродовж 2 год. Розчинник випарювали, залишок кристалізували. У разі сполук II а-м розчинник випарювали, твердий залишок кристалізували із толуолу. У випадку сполук III б,к,л реакційну суміш охолоджували, осад відфільтровували і кристалізували із толуолу.

РЕЗЮМЕ. Циклизацией N-замещенных иминов 4-пиразолкарбальдегидов с гомофталевым ангидридом синтезированы транс- и цис-3-(4-пиразолил)-1-оксотетрагидроизохинолин-4-карбоновые кислоты.

SUMMARY. Trans- and cis-3-(4-pyrazolyl)-1-oxotetrahydroisoquinoline-4-carboxylic acids were synthesized by cyclization of 4-pyrazolcarbaldehydes N-substituted imines with homophthalic anhydride.

ЛІТЕРАТУРА

1. Gray N.M., Dappen M.S., Cheng B.K. et al. // J. Med. Chem. -1997. -**34**, № 4. -P. 1283—1292.
2. Bonnaud B., Carlessi A., Bigg D.C.H. // Ibid. -1993. -**30**, № 1-2. -P. 257—265.
3. Barreca M.L., Gitto R., Quartorone S. et al. // J.

- Chem. Inf. Comput. Sci. -2003. -**43**. -P. 651—655.
4. Cushman M., Chen J.K. // J. Org. Chem. -1987. -**52**, № 8. -P. 1517—1521.
5. Cushman M., Mohan P. // J. Med. Chem. -1985. -**28**, № 8. -P. 1031—1036.
6. Cushman M., Chen L. // J. Org. Chem. -1978. -**33**, № 2. -P. 286—288.
7. Stoyanova M.P., Angelova S.E., Kosev K.S. et al. // Tetrahedron Lett. -2006. -**47**, № 13. -P. 2119—2123.
8. Gonzalez-Lopez M., Shan J.T. // Chem. Rev. -2009. -**109**, № 1. -P. 164—189.
9. Haimova M.A., Mollov N.M., Ivanova S.C. et al. // Tetrahedron. -1977. -**33**, № 2. -P. 331—337.
10. Govindechari T.R., Cinnasamy P., Rajesvari S. et al. // Heterocycles. -1984. -**22**, № 3. -P. 585—655.
11. Yadav J.S., Reddy B.V.S., Raj S.K., Prasad A.R. // Tetrahedron. -2003. -**59**, № 10. -P. 1805—1809.
12. Yu N., Poulain R., Gesquiere J.-C. // Synlett. -2000. -№ 3. -P. 355—356.
13. Humphries P.S., Beulov J.W., Bonin P.D. et al. // Biolog. Med. Chem. Lett. -2008. -**19**, № 9. -P. 2400—2403.
14. Kondinska M.I., Kozekov I.D., Palomareva M.P. // Molecules. -2006. -**11**, № 6. -P. 403—414.
15. Karimi A.R., Roshzadeh R. // Synthesis. -2010. -№ 3. -P. 437—442.
16. Cushman M., Modaj E.I. // J. Org. Chem. -1987. -**52**, № 5. -P. 907—915.
17. Cushman M., Gentry J., Dekov F.V. // Ibid. -1977. -**42**, № 7. -P. 1111—1116.
18. Yu N., Boutel L., Deprez B., Gesquire J.-C. // Tetrahedron Lett. -1998. -**39**, № 8. -P. 829—832.
19. Yadav J.S., Reddy S.B.V., Reddy A.R., Narsaih A.V. // Synthesis. -2007. -№ 20. -P. 3191—3194.

Буковинський державний медичний університет, Чернівці
Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 01.09.2011

УДК 547.551 : 541.128.1 : 542.951.1

Л.Я.Штейнберг, В.М.Диброва, С.М.Шейн

КАТАЛИЗ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТОЙ В СИНТЕЗЕ БЕНЗАНИЛИДА

Изучено влияние концентрации катализатора — фосфористой кислоты — в реакции бензойной кислоты с анилином. Показано, что катализ эффективен в узком интервале концентраций фосфористой кислоты (от 2 до 5 % мол. от бензойной кислоты) при проведении реакции в *орто*-ксилоле при 145 °С. При дальнейшем увеличении концентрации катализатора возможно его связывание в соль с анилином, сопровождающееся снижением реакционной способности последнего по отношению к бензойной кислоте.

Ранее [1] показано, что фосфористая кислота в количестве 2 % мол. по отношению к бензой-

ной кислоте катализирует образование с высоким выходом бензанилида реакцией бензойной

© Л.Я.Штейнберг, В.М.Диброва, С.М.Шейн, 2012

3-(3-Арил-1-феніл-1Н-піразол-4-іл)-2-*R*-1-оксо-1,2,3,4-тетрагідро-4-ізохінолінкарбонові кислоти [транс- (II а-м)] та [цис- (II б,к,л)] (табл. 2, 3). До суспензії 0.1 ммоль іміну I а-м в 10 мл хлороформу (у випадку сполук III а-м) або 10 мл толуолу (у випадку сполук III б,к,л) додавали 0.16 г (0.1 ммоль) гомофталевого ангідриду і кип'ятили впродовж 2 год. Розчинник випарювали, залишок кристалізували. У разі сполук II а-м розчинник випарювали, твердий залишок кристалізували із толуолу. У випадку сполук III б,к,л реакційну суміш охолоджували, осад відфільтровували і кристалізували із толуолу.

РЕЗЮМЕ. Циклизацией N-замещенных иминов 4-пиразолкарбальдегидов с гомофталевым ангидридом синтезированы транс- и цис-3-(4-пиразолил)-1-оксотетрагидроизохинолин-4-карбоновые кислоты.

SUMMARY. Trans- and cis-3-(4-pyrazolyl)-1-oxotetrahydroisoquinoline-4-carboxylic acids were synthesized by cyclization of 4-pyrazolcarbaldehydes N-substituted imines with homophthalic anhydride.

ЛІТЕРАТУРА

1. Gray N.M., Dappen M.S., Cheng B.K. et al. // J. Med. Chem. -1997. -**34**, № 4. -P. 1283—1292.
2. Bonnaud B., Carlessi A., Bigg D.C.H. // Ibid. -1993. -**30**, № 1-2. -P. 257—265.
3. Barreca M.L., Gitto R., Quartorone S. et al. // J.

- Chem. Inf. Comput. Sci. -2003. -**43**. -P. 651—655.
4. Cushman M., Chen J.K. // J. Org. Chem. -1987. -**52**, № 8. -P. 1517—1521.
5. Cushman M., Mohan P. // J. Med. Chem. -1985. -**28**, № 8. -P. 1031—1036.
6. Cushman M., Chen L. // J. Org. Chem. -1978. -**33**, № 2. -P. 286—288.
7. Stoyanova M.P., Angelova S.E., Kosev K.S. et al. // Tetrahedron Lett. -2006. -**47**, № 13. -P. 2119—2123.
8. Gonzalez-Lopez M., Shan J.T. // Chem. Rev. -2009. -**109**, № 1. -P. 164—189.
9. Haimova M.A., Mollov N.M., Ivanova S.C. et al. // Tetrahedron. -1977. -**33**, № 2. -P. 331—337.
10. Govindechari T.R., Cinnasamy P., Rajesvari S. et al. // Heterocycles. -1984. -**22**, № 3. -P. 585—655.
11. Yadav J.S., Reddy B.V.S., Raj S.K., Prasad A.R. // Tetrahedron. -2003. -**59**, № 10. -P. 1805—1809.
12. Yu N., Poulain R., Gesquiere J.-C. // Synlett. -2000. -№ 3. -P. 355—356.
13. Humphries P.S., Beulov J.W., Bonin P.D. et al. // Biolog. Med. Chem. Lett. -2008. -**19**, № 9. -P. 2400—2403.
14. Kondinska M.I., Kozekov I.D., Palomareva M.P. // Molecules. -2006. -**11**, № 6. -P. 403—414.
15. Karimi A.R., Roshzadeh R. // Synthesis. -2010. -№ 3. -P. 437—442.
16. Cushman M., Modaj E.I. // J. Org. Chem. -1987. -**52**, № 5. -P. 907—915.
17. Cushman M., Gentry J., Dekov F.V. // Ibid. -1977. -**42**, № 7. -P. 1111—1116.
18. Yu N., Boutel L., Deprez B., Gesquire J.-C. // Tetrahedron Lett. -1998. -**39**, № 8. -P. 829—832.
19. Yadav J.S., Reddy S.B.V., Reddy A.R., Narsaih A.V. // Synthesis. -2007. -№ 20. -P. 3191—3194.

Буковинський державний медичний університет, Чернівці
Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 01.09.2011

УДК 547.551 : 541.128.1 : 542.951.1

Л.Я.Штейнберг, В.М.Диброва, С.М.Шейн

КАТАЛИЗ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТОЙ В СИНТЕЗЕ БЕНЗАНИЛИДА

Изучено влияние концентрации катализатора — фосфористой кислоты — в реакции бензойной кислоты с анилином. Показано, что катализ эффективен в узком интервале концентраций фосфористой кислоты (от 2 до 5 % мол. от бензойной кислоты) при проведении реакции в *орто*-ксилоле при 145 °С. При дальнейшем увеличении концентрации катализатора возможно его связывание в соль с анилином, сопровождающееся снижением реакционной способности последнего по отношению к бензойной кислоте.

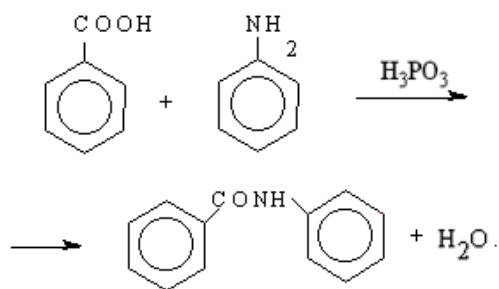
Ранее [1] показано, что фосфористая кислота в количестве 2 % мол. по отношению к бензой-

ной кислоте катализирует образование с высоким выходом бензанилида реакцией бензойной

© Л.Я.Штейнберг, В.М.Диброва, С.М.Шейн, 2012

кислоты с анилином. Известно получение амидов карбоновых кислот в присутствии различных фосфорсодержащих конденсирующих агентов [2—4], которые применяются в достаточно больших количествах: 30—50 % мол. по отношению к вводимым в реакцию карбоновым кислотам или аминам.

Цель работы — изучение влияния количества фосфористой кислоты на протекание реакции бензойной кислоты с анилином и выход бензанилида.



Очистку и применение бензойной кислоты, *орто*-ксилола, анилина, фосфористой кислоты; синтез бензанилида, а также анализ смесей и определение чистоты полученных веществ проводили, как в работе [1].

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Монофосфит анилина получали следующим образом. К 14 мл *орто*-ксилола добавляли 1.0 г фосфористой кислоты и различные количества анилина, массу перемешивали в течение 30 мин при 25 °С, отфильтровывали осадок, высушивали при 80 °С до постоянного веса. Получили 2.06—2.1 г белого осадка с т.пл. 246—250 °С.

ИК-спектры выделенных твердых продуктов записывали на приборе UR-20 в таблелках KBr.

При проведении кинетических измерений в колбу, снабженную насадкой Дина-Старка и обратным холодильником, загружали 3.90 г бензойной кислоты, 2.98 г анилина, 20 мл *орто*-ксилола. Колбу помещали в термостат, массу быстро нагревали до 140 °С, затем добавляли фосфористую кислоту, продолжали нагрев в течение 1—2 мин до 145 °С и выдерживали при кипении определенное время. Выход бензанилида определяли весовым методом [1] и с помощью методики потенциометрического неводного титрования, описанной в рабо-

те [5]. Точность кинетических измерений составляла ± 2 % абсолютных.

Предварительно установлено, что хранение смеси бензойной кислоты, анилина и фосфористой кислоты в *орто*-ксилоле при комнатной температуре не приводит к образованию бензанилида. Это позволило выделять бензанилид из конечной реакционной смеси или анализировать ее состав без дополнительного прерывания реакции, просто быстро охладив массу до комнатной температуры.

Для синтеза, как и ранее [1], использовали фосфористую кислоту, хранившуюся в течение месяца. При более длительном хранении ее каталитическая активность уменьшалась.

Ацилирование анилина бензойной кислотой в присутствии фосфористой кислоты проводили в воздушной атмосфере только при интенсивном кипении и без остановки в термостате с температурой 158 °С и точностью ± 0.1 °С.

На рис. 1 представлены кинетические кривые накопления бензанилида во времени в зависимости от количества фосфористой кислоты (здесь и далее его выражали в % мол. от бензой-

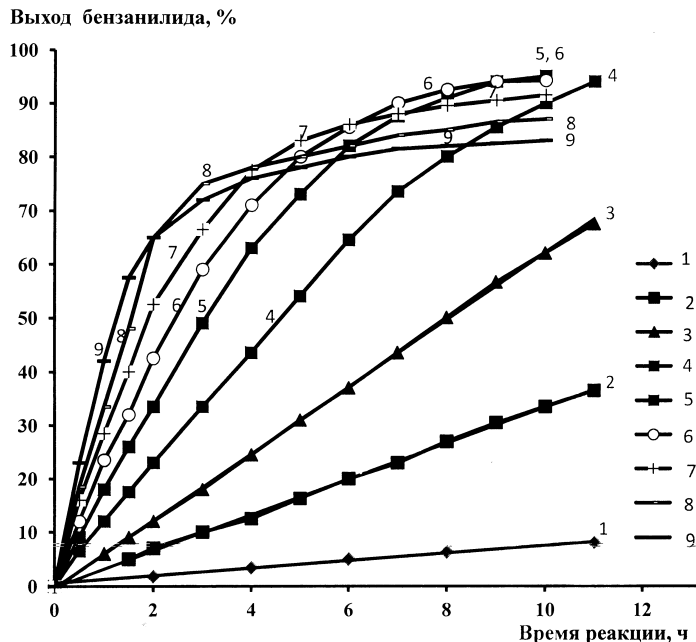


Рис. 1. Кривые накопления бензанилида (БА) во времени: 1 — 0; 2 — 0.5; 3 — 1; 4 — 2; 5 — 4; 6 — 6; 7 — 8; 8 — 10; 9 — 15 (H_3PO_3), % мол. от PhCOOH). Условия реакции: *орто*-ксилол, 145 °С, $[\text{PhCOOH}]_0 = [\text{PhNH}_2]_0 = 1.6$ моль/л.

ной кислоты). Как видим из рис. 1 (кривая 1), в отсутствие катализатора бензанилид образуется с низким выходом. Добавка даже небольшого количества фосфористой кислоты (0.5 %, кривая 2) существенно повышает выход целевого продукта. При увеличении концентрации фосфористой кислоты до 6 % мол. и до высокой степени превращения происходит монотонный рост выхода бензанилида (кривые 2–6) во всем временном интервале. Однако при концентрации катализатора более 6 % мол. (кривые 7–9) и времени протекания реакции 3–11 ч такая симбатность отсутствует. Более наглядно это показано на рис. 2, где на основании данных рис. 1 построена зависимость выхода бензанилида за определенное время от концентрации фосфористой кислоты.

Как видим, при времени реакции 1 ч (кривая 1) между ростом концентрации катализатора и увеличением значений выхода бензанилида имеется симбатность, носящая линейный характер в интервале 0–2 % фосфористой кислоты и нелинейный — при концентрации последней свыше 2 %. При увеличении времени протекания реакции свыше 1 ч характер кривых зависимости выхода бензанилида от количества использованной фосфористой кислоты меняется от нелинейного возрастания (рис. 2, кривая 2) до “колоколообразных” кривых (рис. 2, кривые 3–6).

Такую форму кривых можно связать с ассоциацией катализатора при наличии активности только у его мономера. Известно влияние подобной ассоциации на катализ фосфорсодержащими кислотами и другими соединениями фосфора в синтезе арилидов карбоновых кислот реакциями ароматических аминов с хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот [6, 7], где отмечена каталитическая активность только у фосфорсодержащих мономеров, но не у димеров.

“Колоколообразные” зависимости скорости накопления конечного продукта от количества катализатора известны для реакций ацилирования аминов и имидизации, катализируемых фосфорсодержащими кислотами [8] и протекающих в том же температурном интервале, что и обсуждаемый синтез бензанилида. Полагают, что это связано с образованием солей катализатора (фосфорорганические кислоты) с аминами с потерей последни-

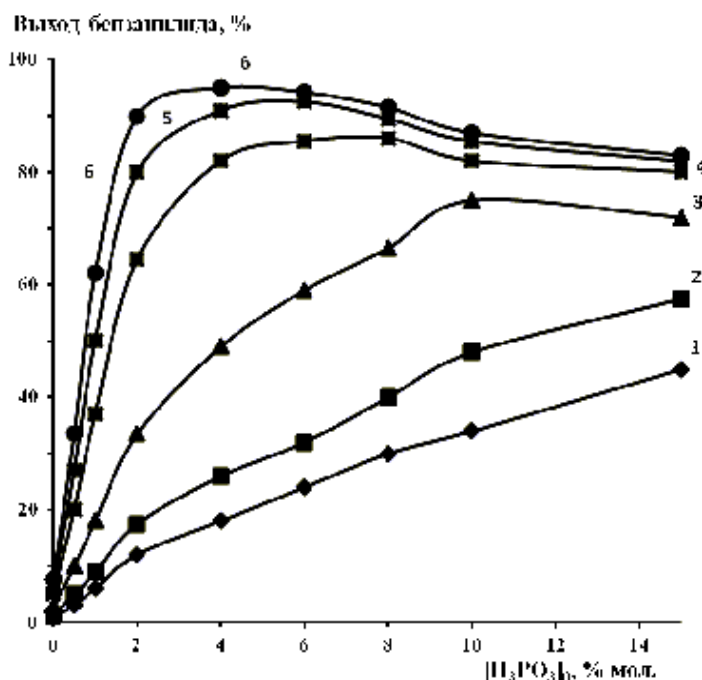


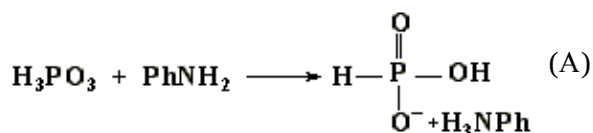
Рис. 2. Зависимость выхода бензанилида от концентрации фосфористой кислоты (H_3PO_3 , % мол. от $PhCOOH$) за определенное время: 1 — 1; 2 — 1.5; 3 — 3; 4 — 6; 5 — 8; 6 — 10 ч. Условия реакции, как на рис. 1.

ми реакционной способности по отношению к ацилирующему агенту.

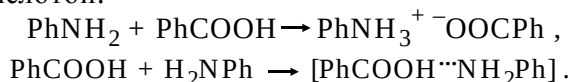
Известно также замедление ацилирования аминов производными карбоновых кислот (хлорангидридами, ангидридами, эфирами) за счет связывания аминов в соли и Н-комплексы с менее сильными, чем фосфорсодержащие, карбоновыми кислотами, выступающими в роли катализаторов [9].

Не исключено, что в процессе синтеза бензанилида также возможно связывание анилина в различные соли с потерей им реакционной способности по отношению к бензойной кислоте.

В реакционной смеси присутствуют две кислоты — бензойная и фосфористая. Судя по значениям pK_a (4.17 — для бензойной кислоты [10]; 1.3 (первая оксигруппа) и 6.7 (вторая оксигруппа) — для фосфористой кислоты [11]), в первую очередь возможно образование монофосфита анилина (А):



и далее — соли или Н-комплекса с бензойной кислотой:



Как показано в работе [12], связывание анилина бензойной кислотой с потерей им реакционной способности в синтезе бензанилида, проводимом при кипячении в *орто*-ксилоле, вряд ли будет иметь место.

Следует также отметить, что фосфористая кислота, в отличие от анилина и бензойной кислоты, не растворяется в *орто*-ксилоле. В то же время реакционная масса при получении бензанилида представляет собой гомогенный раствор. Поэтому отдельно изучены превращения фосфористой кислоты в ксилольном растворе.

Установлено, что ее смесь с бензойной кислотой не растворяется в *орто*-ксилоле даже при нагревании до 145 °С в течение часа. После отделения белого нерастворившегося осадка (фосфористой кислоты) фильтрацией из ксилольного фильтрата количественно выделена непрореагировавшая бензойная кислота.

При смешении в *орто*-ксилоле избытка анилина (от 1 до 4 моль) с фосфористой кислотой (1 моль) при 25 °С образуется суспензия. При ее разделении получен белый продукт. По массе выделенного из отдельных опытов осадка (несмотря на разное соотношение анилин : фосфористая кислота) он соответствует почти количественному образованию моноанилиниевой соли фосфористой кислоты (А). Строение продукта также подтверждено спектральным анализом.

Осадки, выделенные из опытов по смешению разных количеств анилина с фосфористой кислотой при 25 °С, имеют одинаковые ИК-спектры, в которых можно отметить полосы, см⁻¹: 3070, 1637–1610, 1550–1485 (NH₃⁺); 1650–1500 (C=C-группы ароматического кольца); 1100–1000 (H₂PO₃⁻, HPO₃²⁻); 900–1000 (фосфитная группа O–P–O); 1130 (P=O) [13]. Колебания NH₂-группы анилина в области 3500–3300 см⁻¹ проявляются слабо, что указывает на образование соли с фосфористой кислотой.

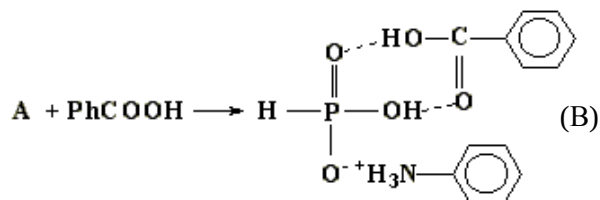
При смешении в *орто*-ксилоле избытка анилина (2 моль) с фосфористой кислотой (1 моль) при 25 °С и кипячении образовавшегося в массе монофосфита анилина также образуется суспензия. При ее разделении получен светло-фиолетовый

твердый продукт в количестве 1.95 г (близко к образованию монофосфита анилина), но с температурой плавления 157–160 °С.

ИК-спектр осадка похож на спектр монофосфита анилина, однако в нем нет пиков в области 1430–1400 см⁻¹.

По-видимому, при нагревании смеси анилина и фосфористой кислоты в условиях протекания реакции амидирования также образуются какие-то не растворимые в *орто*-ксилоле соли, которые не удается четко идентифицировать.

В то же время при нагревании монофосфита анилина в *орто*-ксилоле и добавлении в кипящую суспензию бензойной кислоты происходит растворение осадка. Не исключено, что при этом образуется тройной комплекс (В):



в котором фосфит анилина А связывается дополнительно за счет водородных связей с молекулой бензойной кислоты. Такой комплекс за счет наличия двух бензольных колец может обладать уже повышенной растворимостью в *орто*-ксилоле и далее участвовать в каталитических превращениях.

Показано, что отдельно приготовленный монофосфит анилина А (в количестве 2 % мол. от бензойной кислоты) эффективно катализирует образование бензанилида: выход целевого продукта составляет 58 % за 6.5 ч.

В работе [1] отмечалась возможность протекания каталитической реакции получения бензанилида через стадию образования пиропосфитов, легко переходящих при взаимодействии с бензойной кислотой в бензоилфосфит, далее атакуемый анилином. Не исключено образование пиропосфитов и при взаимодействии комплекса В с другой молекулой монофосфита анилина.

Возможна прямая атака анилином стабилизированной в комплексе В бензойной кислоты. Известно [6, 7], что фосфорсодержащие соединения, в том числе и фосфорсодержащие кислоты, при ацилировании аминов ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот играют

роль бифункциональных катализаторов и стабилизаторов подобных В циклических переходных комплексов.

Во всех этих случаях часть анилина, по-видимому, будет постоянно связана с фосфорсодержащим катализатором в соли, не способные к дальнейшему ацилированию. Об этом косвенно может свидетельствовать и тот факт, что по мере увеличения времени протекания реакции и степени превращения максимум значений выхода бензанилида все более смещается к началу координат (рис. 2, кривые 3–6) [9].

С практической точки зрения, интересно рассмотреть кривую 6 (рис. 2), где значения выхода целевого продукта наиболее близки к количественному. Как видно из рис. 2, для достижения такого высокого выхода лучше применять 2–5 % фосфористой кислоты. Использование ее в меньших дозировках приводит к резкому, почти линейному падению начальной скорости реакции и, соответственно, выхода бензанилида. При применении фосфористой кислоты в количестве более 5 % возможно связывание почти всего непрореагировавшего анилина в соли А и/или В, что приводит фактически к остановке реакции.

Следует также отметить, что предложенное объяснение замедления ацилирования за счет образования малореакционноспособных солей анилина не учитывает всего многообразия процессов ассоциации, протекающих в растворе при столь высоких концентрациях реагентов и катализатора. Известно, что в малополярных углеводородах карбоновые кислоты, в том числе и бензойная кислота, образуют димеры [14] и даже тетрамеры [15], а фосфорсодержащие кислоты и соли фосфористой кислоты также способны к олигомеризации (от димеров до гексамеров) [16] и образованию мицелл [11]. Поэтому вопросы ассоциации в системе бензойная кислота—анилин—фосфористая кислота требуют дальнейшего изучения.

Таким образом, показано, что фосфористая кислота является активным катализатором реакции бензойной кислоты с анилином, приводящей к образованию бензанилида. Катализ фосфористой кислотой эффективен в узком интервале концентраций последней (~ от 2 до 5 % мол. от бензойной кислоты). Дальнейшее увеличение концентрации катализатора при степени превращения свыше 80 % может вызывать связы-

вание фактически всего непрореагировавшего анилина в нереакционноспособную соль с фосфористой кислотой и сопровождается сильным замедлением процесса каталитического амидирования.

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив концентрації каталізатора — фосфористої кислоти — в реакції бензойної кислоти з аніліном. Знайдено, що вихід бензаніліду в орто-ксилолі при 145 °С за одну годину нелінійно зростає при збільшенні концентрації каталізатора. Для досягнення високого виходу бензаніліду фосфориста кислота використовується в кількості 2–5 % мол. від бензойної кислоти. При зростанні концентрації каталізатора вище верхнього рівня цього інтервалу і ступені перетворення 80 % подальше утворення бензаніліду не відбувається.

SUMMARY. The effect of the concentration of the catalyst — the phosphorous acid, on the of formation of benzanilide in the reaction of benzoic acid with aniline was investigated. It is shown that catalysis is effective in a narrow range of concentration functions of phosphorous acid (from 2 to 5 % mol. of benzoic acid), when the reaction is holding in *ortho*-xylene at 145 °C. With further increase in concentration of the catalyst, it may be binding in the salt with aniline, accompanied by a decrease in the reactivity of the latter with respect to benzoic acid.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штейнберг Л.Я., Бойко В.Д., Кондратов С.А. и др. // Журн. орган. химии. -1992. -28, № 5. -С. 1034—1038.
2. Кацарава Р.Д. // Успехи химии. -1989. -58, № 9. -С. 1549—1574.
3. Grimmel, Guenther A., Morgan J.F. // J. Amer. Chem. Soc. -1946. -68, № 4. -Р. 539—542.
4. Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. -М.: ГОНТИ ХЛ, 1955.
5. Штейнберг Л.Я., Кондратов С.А., Шейн С.М. // Журн. орган. химии. -1988. -24, № 9. -С. 1968—1972.
6. Тицкий Г.Д., Степко О.П., Литвиненко Л.М. // Там же. -1975. -11, № 5. -С. 1021—1026.
7. Литвиненко Л.М., Тицкий Г.Д., Степко О.П. // Докл. АН СССР. -1972. -202, № 5. -С. 1127—1134.
8. Жубанов Б.А., Бойко Г.И., Мухамедова Р.Ф. // Высокмолекуляр. соединения. Сер. В. -1988. -30, № 7. -С. 548—551.
9. Савелова В.А., Олейник Н.М. Механизмы действия органических катализаторов. Бифункциональный и внутримолекулярный катализ. -Киев: Наук. думка, 1990.
10. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. -М.;Л.: Химия, 1964.
11. Ван Везер. Фосфор и его соединения. -М.: Изд-во

- иностр. лит., 1962.
12. Штейнберг Л.Я., Маршалова В.В., Шейн С.М. // Журн. общ. химии. -2011. -**81**, № 9. -С. 1506—1510.
13. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1957.
14. Олейник Н.М., Литвиненко Л.М. Органические катализаторы и гомогенный катализ. -Киев: Наук. думка, 1981.
15. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. -Л.: Химия, 1990.
16. Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии. -М.: Мир, 1982.

Институт химической технологии
и промышленной экологии, Рубежное

Поступила 16.08.2011

УДК 544:547.56;54-185

А.М.Ніколаєвський, Т.М.Івлєва, В.В.Виноградов

ЗАКОНОМІРНОСТІ РОЗПОДІЛУ ФЕНОЛЬНИХ СПОЛУК МІЖ ОРГАНІЧНОЮ ТА ВОДНОЮ ФАЗАМИ

Досліджено закономірності розподілу фенольних сполук різної природи між органічною і водною фазами – фактору, з яким пов'язані особливості дії антиоксидантів у гетерогенних системах. Визначено коефіцієнти розподілу для ряду фенолів. Встановлено, що цей параметр не залежить від іонної сили розчину та температури, але зростає зі збільшенням діелектричної сталої (ϵ) органічного розчинника; у разі флавоноїдів, фенолкарбонових і оксикоричних кислот — збільшується зі зменшенням рН водної фази від 8.3 до 1.0, тоді як для пірокатехіну, гідрохінону, іонолу та його похідних він практично не змінюється, що пов'язано з особливостями кислотної дисоціації сполук у водних розчинах.

ВСТУП. Різні матеріали у процесі експлуатації або зберігання піддаються окиснювальній деградації. На практиці такі системи стабілізують за допомогою антиоксидантів (АО), найчастіше — фенольних сполук (ФС). Антиоксиданти залежно від умов ведуть себе неоднозначно: так, при переході від гомогенної системи до гетерогенної водно-органічної їх ефективність не зберігається. Тому для прогнозування поведінки фенольних сполук у таких системах необхідні дані про міжфазний розподіл антиоксидантів. Речовина, яка ефективно інгібує в одній емульсійній системі, може бути цілком неефективна в іншій. Процес окиснення етилбензолу є одною із найбільш досліджених модельних систем, на якій вивчені кінетичні закономірності дії багатьох антиоксидантів, визначені константи швидкості реакцій фенолів (k_7) із пероксирадикалами [1—4]. Відомо [5], що в емульсії механізм окиснення вуглеводнів суттєво не відрізняється від гомогенного рідкофазного окиснення. У зв'язку з цим доцільно використовувати реакцію окиснення етилбензолу в емульсії в якості модельної при досліджен-

ні гетерофазних процесів.

Метою даної роботи є вивчення розподілу фенольних антиоксидантів різної природи у водно-органічних системах, а також виявлення факторів, які впливають на цей показник.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Етилбензол (ЕТБ) очищали за стандартною методикою з перегонкою під вакуумом. Для стабілізації емульсії етилбензолу в систему додавали поверхнево-активну речовину (ПАР) — додецилсульфат натрію (ДДС), який очищали за методикою [6]. Галову кислоту, етиловий ефір галової кислоти, кавову кислоту, кверцетин, гідрохінон, пірокатехін, фенозан-23, іонол очищали шляхом перекристалізації із метилового спирту з подальшою сублімацією.

Окиснення етилбензолу киснем повітря проводили в емульсії прямого типу масло — вода при співвідношенні фаз 1:4 у реакторі барботажного типу. Емульсію готували додаванням етилбензолу з розчиненим у ньому ініціатором до заздалегідь приготованого розчину емульгатора (додецилсульфата натрію) з подальшим інтенсивним

- иностр. лит., 1962.
12. Штейнберг Л.Я., Маршалова В.В., Шейн С.М. // Журн. общ. химии. -2011. -**81**, № 9. -С. 1506—1510.
13. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1957.
14. Олейник Н.М., Литвиненко Л.М. Органические каталитизаторы и гомогенный катализ. -Киев: Наук. думка, 1981.
15. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. -Л.: Химия, 1990.
16. Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии. -М.: Мир, 1982.

Институт химической технологии
и промышленной экологии, Рубежное

Поступила 16.08.2011

УДК 544:547.56;54-185

А.М.Ніколаєвський, Т.М.Івлєва, В.В.Виноградов

ЗАКОНОМІРНОСТІ РОЗПОДІЛУ ФЕНОЛЬНИХ СПОЛУК МІЖ ОРГАНІЧНОЮ ТА ВОДНОЮ ФАЗАМИ

Досліджено закономірності розподілу фенольних сполук різної природи між органічною і водною фазами – фактору, з яким пов'язані особливості дії антиоксидантів у гетерогенних системах. Визначено коефіцієнти розподілу для ряду фенолів. Встановлено, що цей параметр не залежить від іонної сили розчину та температури, але зростає зі збільшенням діелектричної сталої (ϵ) органічного розчинника; у разі флавоноїдів, фенолкарбонових і оксикоричних кислот — збільшується зі зменшенням рН водної фази від 8.3 до 1.0, тоді як для пірокатехіну, гідрохінону, іонолу та його похідних він практично не змінюється, що пов'язано з особливостями кислотної дисоціації сполук у водних розчинах.

ВСТУП. Різні матеріали у процесі експлуатації або зберігання піддаються окиснювальній деградації. На практиці такі системи стабілізують за допомогою антиоксидантів (АО), найчастіше — фенольних сполук (ФС). Антиоксиданти залежно від умов ведуть себе неоднозначно: так, при переході від гомогенної системи до гетерогенної водно-органічної їх ефективність не зберігається. Тому для прогнозування поведінки фенольних сполук у таких системах необхідні дані про міжфазний розподіл антиоксидантів. Речовина, яка ефективно інгібує в одній емульсійній системі, може бути цілком неефективна в іншій. Процес окиснення етилбензолу є одною із найбільш досліджених модельних систем, на якій вивчені кінетичні закономірності дії багатьох антиоксидантів, визначені константи швидкості реакцій фенолів (k_7) із пероксирадикалами [1—4]. Відомо [5], що в емульсії механізм окиснення вуглеводнів суттєво не відрізняється від гомогенного рідкофазного окиснення. У зв'язку з цим доцільно використовувати реакцію окиснення етилбензолу в емульсії в якості модельної при досліджен-

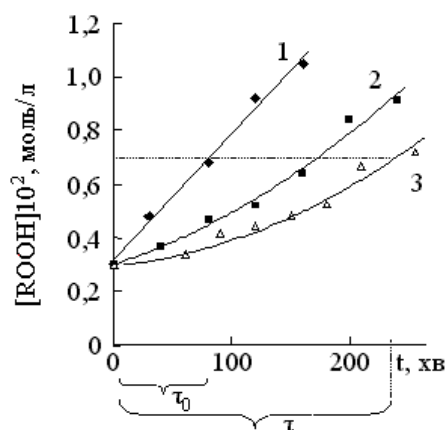
ні гетерофазних процесів.

Метою даної роботи є вивчення розподілу фенольних антиоксидантів різної природи у водно-органічних системах, а також виявлення факторів, які впливають на цей показник.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Етилбензол (ЕТБ) очищали за стандартною методикою з перегонкою під вакуумом. Для стабілізації емульсії етилбензолу в систему додавали поверхнево-активну речовину (ПАР) — додецилсульфат натрію (ДДС), який очищали за методикою [6]. Галову кислоту, етиловий ефір галової кислоти, кавову кислоту, кверцетин, гідрохінон, пірокатехін, фенозан-23, іонол очищали шляхом перекристалізації із метилового спирту з подальшою сублімацією.

Окиснення етилбензолу киснем повітря проводили в емульсії прямого типу масло — вода при співвідношенні фаз 1:4 у реакторі барботажного типу. Емульсію готували додаванням етилбензолу з розчиненим у ньому ініціатором до заздалегідь приготованого розчину емульгатора (додецилсульфата натрію) з подальшим інтенсивним

струшуванням протягом 5 хв. Кінетику процесу окиснення контролювали за накопиченням пероксидних сполук (ПС), вміст яких визначали йодометричним методом. Концентрацію ПС розраховували на об'єм вуглеводневої фази. Швидкість накопичення ПС ($W_{\text{ПС}}$) визначали за тангенсом кута нахилу дотичних до початкових ділянок кінетичних кривих. Антиоксиданти попередньо розчиняли в спорідненій фазі.



Кінетичні криві накопичення перекисних сполук при ініційованому окисненні етилбензолу в емульсії (1:4) без (1) та в присутності $5.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л галової кислоти (2) і фенозану-28 (3). $T = 343 \text{ K}$; $C_{\text{АІБН}} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{\text{ПАР}} = 3.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Практично всі досліджені фенольні сполуки в емульсії етилбензол—вода (1:4) виявляють більш низьку антиоксидантну активність у порівнянні з гомогенними системами, не даючи чітко вираженого періоду індукції (рисунок). Тому за період індукції було обрано час, необхідний для досягнення в емульсії концентрації перекисних сполук $7.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. У якості параметра, який характеризує ефективність фенольних сполук в емульсії, було обрано відношення періодів індукції в присутності антиоксиданту (τ) к періоду індукції за його відсутності (τ_0).

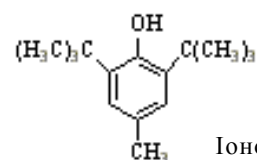
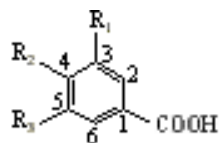
Показано, що в гетерогенній системі, на відміну від гомогенної, більш ефективними є ліпофільні фенольні сполуки, тоді як гідрофільні виявили низьку антиоксидантну активність чи виступали навіть у якості прооксидантів (кверцетин) (табл. 1). Причиною значного зниження ефективності гідрофільних фенольних сполук в емульсіях може бути їх розподіл між водною та органічною фазами.

Т а б л и ц я 1

Значення t/t_0 при окисненні етилбензолу в емульсії (1:4) в присутності фенольних антиоксидантів та константи швидкості реакції взаємодії фенольних сполук із пероксирадикалами етилбензолу (k_7)

Антиоксидант	τ/τ_0	k_7 , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹ [2]
Іонол	3.2	$1.3 \cdot 10^4$
Фенозан-28	3.8	$1.5 \cdot 10^4$
Галова кислота	2.0	$4.0 \cdot 10^5$
Етиловий ефір галової кислоти	2.3	$4.8 \cdot 10^5$
Гідрокінон	2.5	$1.5 \cdot 10^5$
Кавова кислота	1.7	$8.9 \cdot 10^4$
Кверцетин	0.8	$7.4 \cdot 10^4$

У зв'язку з цим були визначені коефіцієнти розподілу ряду фенольних сполук різних класів:



Іонол

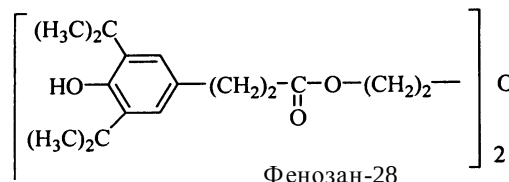
Оксибензойні кислоти:

$R_1=R_2=R_3=\text{OH}$ – галова,

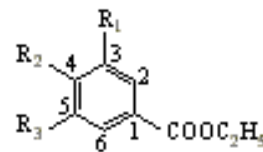
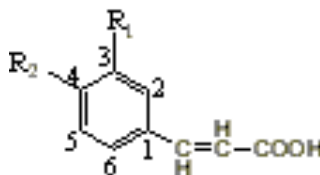
$R_1=R_2=\text{OH}, R_3=\text{H}$ – протокатехова,

$R_1=R_3=\text{OCH}_3, R_2=\text{OH}$ – бузкова,

$R_1=\text{OCH}_3, R_2=\text{OH}, R_3=\text{H}$ – ванілінова;



Фенозан-28

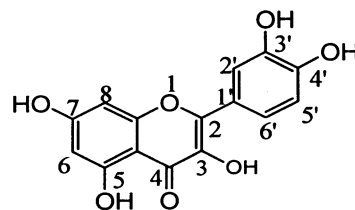


Гідроксикоричні кислоти:

$R_1=R_2=\text{OH}$ – кавова,

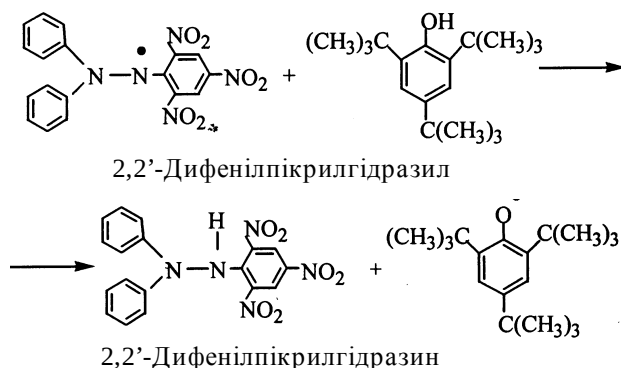
$R_1=\text{OCH}_3, R_2=\text{OH}$ – ферулова;

Етиловий ефір галової кислоти;



Кверцетин.

Фенольні сполуки попередньо розчиняли в спорідненій фазі (галову кислоту, етиловий ефір галової кислоти, кавову кислоту, кверцетин, гідрокінон, пірокатехін — у воді; іонол, фенозан-23 — в етилбензолі) в концентрації $0.5\text{—}1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Змішували органічну та водну фази при співвідношенні 1:4. Суміш далі струшували до досягнення рівноважного розподілу при температурі 293 ± 2 К. Час, необхідний для досягнення рівноваги, як було визначено в окремих дослідках, складає 25—30 хв. Після розшарування водно-органічної системи визначали рівноважну концентрацію фенольних сполук в органічній фазі ($[\text{PhOH}]_o$). Кількість антиоксидантів у водній фазі ($[\text{PhOH}]_v$) розраховували як різницю концентрацій у вихідному розчині та в органічній фазі. Концентрацію фенольних сполук встановлювали фотокolorиметричним методом на фотометрі КФК-3 з градуувального графіку після проведення реакції зі стабільним радикалом 2,2'-дифенілпікрілгідразилом, який знебарвлюється фенолами по реакції [7]:



Коефіцієнт розподілу ФС розраховували за формулою [8]:

$$P = \frac{[\text{PhOH}]_o}{[\text{PhOH}]_v},$$

де $[\text{PhOH}]_o$ і $[\text{PhOH}]_v$ — рівноважні концентрації фенольної сполуки в органічній та водній фазах.

У табл. 2 представлені значення коефіцієнтів розподілу досліджених фенольних сполук. Для визначення зв'язку коефіцієнта розподілу з будовою антиоксидантів були розраховані числа гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ) за методом Гриффіна, згідно з яким числа ГЛБ конкретної хімічної сполуки розраховуються з урахуванням вкладу кожної структурної одиниці по формулі [9]:

$$\text{ГЛБ} = 7 + \Sigma(\text{ГЛБ})_Г - \Sigma(\text{ГЛБ})_Л,$$

Т а б л и ц я 2

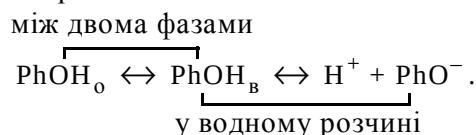
Значення ГЛБ молекул фенолів та коефіцієнтів їх розподілу між фазами у системі етилбензол—вода (1:4)

Антиоксидант	<i>P</i>	ГЛБ
Кверцетин	0.011	15.30
Галова кислота	0.006	13.91
Етиловий ефір галової кислоти	0.016	12.96
Протокатехова кислота	0.007	12.01
Бузкова кислота	0.013	11.72
Кавова кислота	0.020	10.80
Ванілінова кислота	0.013	10.84
Ферулова кислота	0.240	9.97
Пірокатехін	0.008	9.61
Гідрокінон	0.015	9.61
Іонол	9.6	3.45
Фенозан-28	218	3.08

де $\Sigma(\text{ГЛБ})_Г$, $\Sigma(\text{ГЛБ})_Л$ — сума групових чисел гідрофільних і ліпофільних фрагментів молекули відповідно.

Для бензольного кільця значення ГЛБ приймали рівним 2.5·CH₂-групи. Із даних табл. 2 видно, що сполуки з високими значеннями чисел ГЛБ локалізуються переважно у водній фазі, а з низькими — в органічній.

Вивчено вплив рН водної фази на коефіцієнт розподілу фенольних сполук різної природи (табл. 3). Для галової та кавової кислот, кверцетину і етилового ефіру галової кислоти спостерігається значне збільшення коефіцієнта із зменшенням рН водної фази, тоді як для пірокатехіну, гідрокінону, іонолу та фенозану-28 коефіцієнт розподілу не залежить від рН водного розчину. Це пов'язано з тим, що водорозчинні фенольні сполуки є слабкими електролітами, які у водній фазі дисоціюють із утворенням заряджених іонів. Між водним розчином кислоти і розчинником встановлюється наступна рівновага:



Іони сильно піддаються сольватації молекулами води, внаслідок чого утрудняється перехід речовини з водної фази в органічну. Тому кількість фенольної сполуки, яка перейшла в органічну фазу, значною мірою буде залежати від

Т а б л и ц я 3

Вплив рН водної фази на коефіцієнт розподілу фенольних антиоксидантів між водною і органічною фазами

Антиоксидант	рН							pK_{a1}
	1.0	3.0	4.3	5.9	6.7	7.5	8.3	
Галова кислота	0.025	0.017	0.009	0.006	0	0	0	4.41
Етиловий ефір галової кислоти	0.035	0.028	0.026	0.016	0.016	0.016	0.016	6.80
Кавова кислота	0.049	0.040	0.034	0.020	0.010	0.005	0.004	—
Кверцетин	0.019	0.015	0.013	0.0012	0.011	0.010	0.007	—
Гідрохінон	0.016	0.014	0.015	0.015	0.015	0.014	0.015	10.35
Пірокатехін	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.008	9.39
Фенозан-28	218	246	246	218	218	246	218	—
Іонол	9.95	9.60	9.58	9.90	9.72	9.58	9.95	—

рН водного розчину. Чим більше константа дисоціації слабкої кислоти, тим сильніше вона дисоціює на іони у водному розчині і сольватується молекулами води. Тому для гідрохінону і пірокатехіну, які мають більш низькі значення константи дисоціації (pK_{a1}), ніж фенілкарбонові кислоти, коефіцієнт розподілу не змінюється у даному інтервалі рН. Іонол і фенозан-28 мають об'ємні *трет*-бутильні замісники в *орто*-положенні до гідроксильної групи, які перешкоджають сольватації та дисоціації ОН-групи. Ці сполуки практично нерозчинні у воді і мають високі значення коефіцієнтів розподілу, які не залежать від рН водної фази (табл. 3).

У технології приготування емульсій, у тому числі харчових продуктів, часто застосовують добавки солей. Від введення у водний розчин великих кількостей добре розчинних солей розчинність деяких сполук унаслідок сольового ефекту може змінюватись, що може приводити до зміни коефіцієнта розподілу. Встановлено, що у випадку іонолу і етилового ефіру галової кислоти добавка NaCl в інтервалі концентрацій 0.01—1.0 моль/л суттєво не змінює коефіцієнт розподілу ФС.

Досліджений також вплив температури на розподіл іонолу і етилового ефіру галової кислоти між фазами. Виявлено, що в інтервалі 20—80 °С коефіцієнт розподілу фенольних сполук між водою та етилбензолом не залежить від температури. Це пов'язано, напевно, з приблизно однаковим впливом підвищення температури на розчинність даних сполук в обох фазах.

На коефіцієнт розподілу впливає природа органічної фази. Із зростанням діелектричної про-

Т а б л и ц я 4

Вплив природи органічної фази на коефіцієнт розподілу фенольних сполук

Фенольна сполука	Етилбензол ($\epsilon=2.4$)	Дихлорбензол ($\epsilon=7.5$)
Пірокатехін	0.008	0.033
Галова кислота	0.006	0.022
Етиловий ефір галової кислоти	0.016	0.040
Іонол	9.60	29.9
Фенозан-28	218	640
Кавова кислота	0.020	0.182
Кверцетин	0.011	0.150

никності (ϵ) органічного розчинника коефіцієнт розподілу збільшується практично для всіх досліджених фенольних сполук (табл. 4). Тобто, чим більш полярна органічна фаза, тим більша кількість фенольної сполуки переходить до неї.

Таким чином, коефіцієнт розподілу антиоксидантів у системі етилбензол—вода суттєво залежить від рН водної фази, природи органічного розчинника і структури фенольної сполуки та мало змінюється з ростом іонної сили і температури. Розподіл фенольних антиоксидантів між фазами у гетерогенній системі є одною з причин зміни їх антиоксидантної активності в гетерофазних процесах у порівнянні з гомофазними.

РЕЗЮМЕ. Исследованы закономерности распределения фенольных соединений различной природы между органической и водной фазами — фактора, с

которым связаны особенности действия антиоксидантов в гетерогенных системах. Определены коэффициенты распределения для ряда фенолов. Установлено, что этот параметр не зависит от ионной силы раствора и температуры, но возрастает с увеличением диэлектрической постоянной (ϵ) органического растворителя, а в случае флавоноидов, фенолкарбоновых и оксикоричных кислот увеличивается с уменьшением pH водной фазы от 8.3 до 1.0, тогда как для пирокатехина, гидрохинона, ионола и его производных он практически не изменяется, что связано с особенностями кислотной диссоциации соединений в водных растворах.

SUMMARY. It is studied the regularities of different nature phenolic compounds partition between organic and aqueous phases, of the factor, which is associated with antioxidants effectiveness in heterogeneous systems. The partition coefficients for a number of phenols are determined. It was shown that the values of coefficients don't depend on ionic strength of solution and temperature of the system and increase with the increasing of an organic solvent dielectric constant (ϵ). It is established that the partition coefficients of flavonoids, phenylcarboxylic and oxycinnamic acids increase with pH of the water phase changing from 8.3 to 1.0, whereas in the case of catechol, hydroquinone, ionol and its derivatives

their remains practically unchanged due to peculiarities of their dissociation in aqueous solutions.

ЛІТЕРАТУРА

1. Denisov E., Afanas'ev I. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. -Boca Raton: FL Taylor & Francis, 2005.
2. Белая Н.И., Овчарова О.Ю., Николаевский А.Н. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2004. -**40**, № 4. -С. 227—232.
3. Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. -М.: Черногловка, 1997.
4. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты: Реакционная способность и эффективность. -М.: Наука, 1988.
5. Кучер Р.В., Карбан В.И. Химические реакции в эмульсиях. -Киев: Наук. думка, 1973.
6. Вережников В.Н. Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ. -Воронеж: Наука, 1984.
7. Сиггиа С. Инструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений. -М.: Мир, 1974.
8. Коренман И.М. Экстракция органических веществ. -Горький: Наука, 1973.
9. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ и применения. -СПб: Профессия, 2005.