

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 8

Том 78
август
2012

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ДОРОШЕНКО М.М., ЖЕЛЕЗНОВА Л.І., МАЗУРЕНКО С.А. RF PE MOCVD-синтез і морфологічні характеристики германієвих наночастинок 75
- ПОТАСКАЛОВ В.А., ПОТАСКАЛОВА Н.І., ЗУЛЬФИГАРОВ А.О., АНДРИЙКО О.А. Гетерометалльні комплекси кобальту з триетаноламіном 78
- СУДАВІН В.І., В'ЮННИК І.М. Близня сольватація і рухомість іонів у гранично розведених спиртових та водних розчинах галогеноводнів 82
- СОЛОВІЙОВ В.В., КУЗНЕЦОВА Т.Ю. Порівняльне моделювання взаємодії молекул глутатіону та мелатоніну з гідроксил-радикалом за результатами неемпіричних квантово-хімічних розрахунків 92
- ФІЛЕП М.Й., САБОВ М.Ю., СОЛОМОН А.М., БАРЧІЙ І.С., ПЕРЕШ Є.Ю. Фазові рівноваги в системі $Tl_2Te-SnTe-PbTe$ 97
- КУДІН В.Г., ШЕВЧЕНКО М.О., КУДІН Г.І., СУДАВЦОВА В.С. Термодинамічні властивості розплавів системи $Ni-Y$ 100

Органічна хімія

- ВАСЬКЕВИЧ А.І., БЕНТЯ А.В., СТАНІНЕЦЬ В.І., ВОВК М.В. Циклізація 6-аліламінопіразоло-[3,4-d]піримідин-4(5H)-онів під дією арилсульфенілхлоридів 104
- ПЕТКО К.І., ДАНИЛКО Д.І. Взаємодія тетрахлоретилену з натрієвими солями азолів 109
- АНДРЕЄВ П.Ю. Реакція метилпохідних п'ятичленних гетаренів з озоном у розчині оцтової кислоти 112

Хімія високомолекулярних сполук

- КАРАБАНОВА Л.В., БОНДАРУК О.М. Термодинаміка взаємодій полімер—наповнювач у нанокompозитах на основі поліуретан-поліакрилатної матриці та синтетичних наноалмазів 116
- БОВКУНЕНКО О.П., МЕЛЬНИЧЕНКО В.І., ХИЖАН О.І., БАТІГ С.М. Радикальна полімеризація вінільних мономерів у присутності похідних фенілгідрозонів 124

Содержание

Неорганическая и физическая химия

- ДОРОШЕНКО М.Н., ЖЕЛЕЗНОВА Л.И., МАЗУРЕНКО С.А. RF PE MOCVD-синтез и морфологические характеристики германиевых наночастиц 75
- ПОТАСКАЛОВ В.А., ПОТАСКАЛОВА Н.И., ЗУЛЬФИГАРОВ А.О., АНДРИЙКО А.А. Гетерометалльные комплексы кобальта с триэтанолламином 78

БУЛАВИН В.И., ВЬЮННИК И.Н. Близкая сольватация и подвижность ионов в предельно разбавленных спиртовых и водных растворах галогеноводородов	82
СОЛОВЬЕВ В.В., КУЗНЕЦОВА Т.Ю. Сравнительное моделирование взаимодействия молекул глутатиона и мелатонина с гидроксил-радикалом по результатам неэмпирических квантово-химических расчетов	92
ФИЛЕП М.И., САБОВ М.Ю., СОЛОМОН А.М., БАРЧИЙ И.Е., ПЕРЕШ Е.Ю. Фазовые равновесия в системе $Tl_2Te-SnTe-PbTe$	97
КУДИН В.Г., ШЕВЧЕНКО М.А., КУДИН Г.И., СУДАВЦОВА В.С. Термодинамические свойства расплавов системы $Ni-Y$	100

Органическая химия

ВАСЬКЕВИЧ А.И., БЕНТЯ А.В., СТАНИНЕЦ В.И., ВОВК М.В. Циклизация 6-аллиламинопиразоло[3,4- <i>d</i>]пиримидин-4(5 <i>H</i>)-онов под действием арилсульфенилхлоридов	104
ПЕТКО К.И., ДАНИЛКО Д.И. Взаимодействие тетрахлорэтилена с натриевыми солями азолов	109
АНДРЕЕВ П.Ю. Реакция метилпроизводных пятичленных гетаренов с озоном в растворе уксусной кислоты	112

Химия высокомолекулярных соединений

КАРАБАНОВА Л.В., БОНДАРУК О.Н. Термодинамика взаимодействий полимер—наполнитель в нанокompозитах на основе полиуретан-полиакрилатной матрицы и синтетических наноалмазов	116
БОВКУНЕНКО О.П., МЕЛЬНИЧЕНКО В.И., ХИЖАН Е.И., БАТИГ С.М. Радикальная полимеризация винильных мономеров в присутствии производных фенолгидразонов	124

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

DOROSHENKO M.N., ZHELEZNOVA L.I., MAZURENKO Ye.A. RF PE MOCVD-synthesis and morphological characteristics of germanium nanoparticles	75
POTASKALOV V.A., POTASKALOVA N.I., ZUL'FIGAROV A.O., ANDRIKO A.A. Geterometal compounds of cobalt with triethanolamine	78
BULAVIN V.I., V'YUNNIK I.N. Near solvation and ionic mobility in infinite dilution alcoholic and aqueous solutions of halogen hydrides	82
SOLOVIEV V.V., KUZNETSOVA T.Yu. Comparative modeling of molecular interaction of glutathione and melatonin with hydroxyl-radicals to results of on ab initio quantum-chemical calculations	92
FILEP M.I., SABOV M.Yu., SOLOMON A.M., BARCHII I.Ye., PERESH Ye.Yu. Phase equilibria in the system $Tl_2Te-SnTe-PbTe$	97
KUDIN V.G., SHEVCHENKO M.A., KUDIN G.I., SUDAVTSOVA V.S. Thermodynamic properties of liquid alloys of $Ni-Y$ system	100

Organic Chemistry

VAS'KEVICH A.I., BENTJA A.V., STANINETS V.I., VOVK M.V. Cyclizations of 6-allylaminopyrazolo[3,4- <i>d</i>]pyrimidine-4(5 <i>H</i>)-ones under the action of arylsulfenyl chlorides	104
PETKO K.I., DANILKO D.I. Interaction between tetrachloroethylene and sodium salts of azoles	109
ANDREEV P.Yu. Reaction of methyl derivatives of five-membered getarenes with ozone in acetic acid	112

Chemistry of High-Molecular Compounds

KARABANOVA L.V., BONDARUK O.N. Thermodynamics of polymer—filler interactions in nanocomposites based on polyurethane-polyacrylic matrix and synthetic nanodiamonds	116
BOVKUNENKO O.P., MELNICHENKO V.I., KHIZHAN Ye.I., BATIG S.M. Radical polymerization of vinyl monomers in presence of derivatives of phenylhydrazones	124

УДК 542.973: 542.92: 546.28

М.Н.Дорошенко, Л.И.Железнова, Е.А.Мазуренко**RF PE МОСVD-СИНТЕЗ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ГЕРМАНИЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ**

Проведен RF PE МОСVD-синтез германиевых наночастиц (ГНЧ) с использованием β -дикетонатных комплексов германия(IV) как прекурсоров и различных типов каталитически активированных подложек. Установлено, что оптимальной температурой синтеза наночастиц является значение 120 °С, что на 200—330 °С меньше, чем при обычном CVD-синтезе аналогичных наноструктур. Методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) изучены морфологические свойства ГНЧ. Показано, что в зависимости от типов подложек размеры наночастиц находятся в интервале от 10 до 800 нм.

ВВЕДЕНИЕ. В последнее время к наночастицам Si и Ge проявляется повышенный интерес исследователей. Одна из причин этого заключается в возможности их интеграции с традиционными кремниевыми транзисторами. Наночастицы являются нуль-размерными материалами, поэтому их электронная структура может трансформироваться с переходом от не прямой к прямой ширине запрещенной зоны (ШЗЗ), которая способна легко эмитировать свет. Также ШЗЗ наночастиц возрастает вследствие ограничения квантового эффекта. Внедрение оптоэлектронных устройств в интегрированные цепи открывает возможность для оптической связи между микросхемами с переходом в следующее поколение ультра-масштабных интегрированных цепей.

Известно много методов синтеза наночастиц, таких как термическое испарение [1—3], лазерная абляция [4], молекулярно-лучевая эпитаксия [5], химическое осаждение из газовой фазы [6, 7]. CVD-метод относится к разряду среднетемпературных (400—1100 °С). Нами было предложено использовать разновидность метода химического осаждения в сочетании с низкотемпературной плазмой и легколетучими органо-металлическими прекурсорами (RF PE МОСVD) для снижения температуры синтеза, и, как следствие, уменьшения энергоемкости процесса. В частности, из литературных данных известно, что применение низкотемпературной плазмы пониженного давления ($1 \cdot 10^{-3}$ Па) позволяет снизить энергию активации роста тем-

пературы процесса до 0.76 эВ (в случае обычного CVD-процесса — 1.21 эВ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для синтеза ГНЧ CVD-методом требуется прекурсор, подложка, наночастички катализатора (зародышеобразователя) и тепло.

Экстракционным методом были синтезированы прекурсоры — β -дикетонатные комплексы германия (IV) — дигидроксо-бис-2,4-пентандионат ($\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{aa})_2$) и дигидроксо-бис-1,1,1,5,5,5-гексафтор-2,4-пентандионат ($\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{hfa})_2$), легколетучие соединения, обладающие пониженными значениями температур сублимации и разложения. В отличие от германа, наиболее часто используемого прекурсора для синтеза ГНЧ, комплексы не токсичны и не подвергаются гидролизу на воздухе. Кроме того, β -дикетонаты обладают более низкими температурами разложения, чем галогениды германия, также известные прекурсоры синтеза наночастиц Ge.

В работе использовали подложки двух типов: нанопористые кремнеземистые матрицы (НПКМ, предварительно синтезированные золь-гель методом) [8], и подложки с гладкой поверхностью — оксидированные полированные пластины из монокристаллического кремния, известные субстраты для синтеза неорганических наноструктур. На завершающей стадии на поверхности подложек, с целью стимулирования роста ГНЧ, проводили наращивание нанокластеров Au или Co_3O_4 , наиболее часто используемых материалов катализаторов (инициаторов) для синтеза неорганических наноструктур.

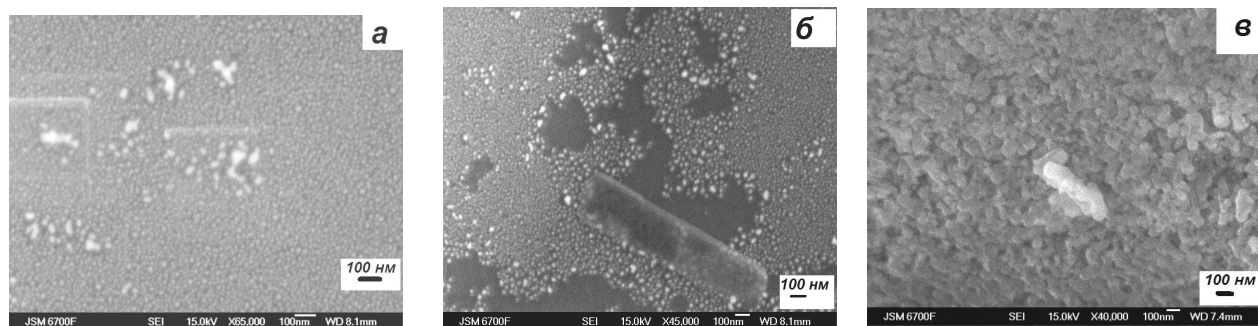


Рис. 1. SEM-снимки ГНЧ: *а* — на поверхности Si-SiO₂-Au, средний диаметр частиц 30–70, *б* — 10–20 нм; *в* — на поверхности SiO₂-Co₃O₄, диаметр НЧ 150–800 нм. Масштабная метка — 100 нм (увеличение составляет $65 \cdot 10^3$ (*а*), $45 \cdot 10^3$ (*б*), $15 \cdot 10^3$ (*в*)).

Аппаратное осуществление процесса синтеза производили с помощью установки Плазма 600Т (частота 13.56 МГц, мощность 600 Вт), модернизированной для нужд CVD-процесса. Для этой цели был изготовлен и установлен резистивно-нагреваемый испаритель на входе в камеру, а также размещен нагреватель и распылитель внутри ее. Температуру в испарителе и на поверхности нагревателя фиксировали с помощью термопар и регулировали, изменяя напряжение соответствующих лабораторных автотрансформаторов. Вакуум в камере создавали с помощью вакуумного насоса и фиксировали с помощью милливольтметра.

В кварцевую камеру на резистивный нагреватель помещали подложку SiO₂-Co₃O₄ или Si-SiO₂-Au. Создавали вакуум (10^3 Па) и подавали газ-носитель Ar для удаления воздуха (скорость потока 50 см³/мин). Далее нагревали подложку до температуры формирования ГНЧ (120 °С) и подавали предварительно нагретый до температуры сублимации (95–105 °С) прекурсор (Ge(OH)₂(aa)₂ либо Ge(OH)₂(hfa)₂). После этого осуществляли зажигание низкотемпературного ВЧ плазменного разряда. Процесс синтеза длился 10 мин. При разложении газа-прекурсора на поверхности темплата образовывались наночастицы Ge различной морфологии. На заключительной стадии образцы охлаждали до комнатной температуры и удаляли из реакционной камеры.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для исследования морфологии поверхности и элементного состава образцов использовали методы сканирующей электронной микроскопии (SEM) и энерго-дисперсионной рентгеноструктурной спектроскопии (EDX).

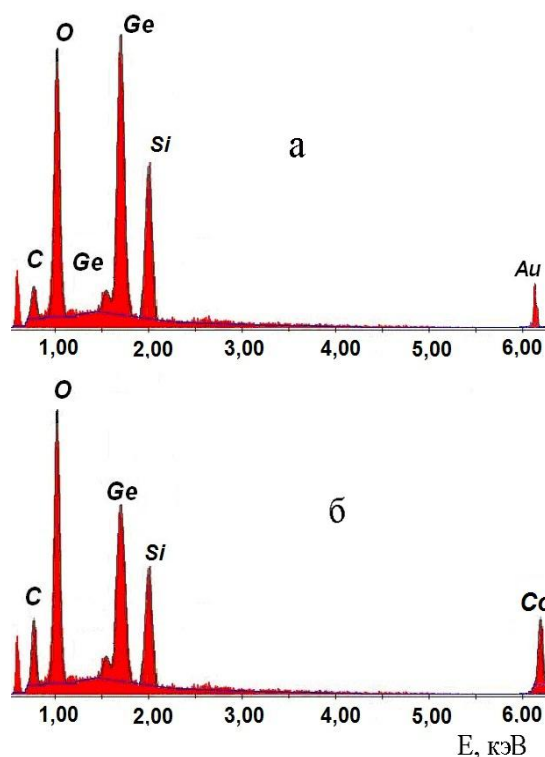


Рис. 2. Диаграмма элементного состава (EDX-метод) ГНЧ: *а* — Si-SiO₂-Au ; *б* — SiO₂-Co₃O₄.

На рис. 1, *а, б* представлены SEM-изображения множества наночастиц германия на поверхности подложки на основе Si-SiO₂-Au. Средний размер частиц составляет 10–50 нм. На рис. 1, *в* приведено SEM-изображение ГНЧ на поверхности субстрата SiO₂-Co₃O₄. Частицы Ge имеют продолговатую форму и основные размеры 150–800 нм. Это может свидетельствовать о том, что подобранные условия синтеза

попали на границу оптимума формирования структур между нано- и субмикронной областью.

На EDX-диаграмме (рис. 2) отмечены пики со значениями интенсивностей, соответствующих элементам Ge, Al, Si, Co, O и C.

В таблице приведен элементный состав фрагментов образцов ГНЧ, выращенных на каталитически активированных подложках (КАП) Si-SiO₂-Au и SiO₂-Co₃O₄. Представлены атомарные соотношения элементов, подтверждающие присутствие германия в образцах.

Элементный состав фрагментов образцов Si-SiO₂-Au и SiO₂-Co₃O₄ с наночастицами Ge

КАП	Содержание элементов, % ат.					
	C	O	Si	Ge	Co	Au
Si-SiO ₂ -Au	3.41	47.85	15.65	25.76	—	7.33
SiO ₂ -Co ₃ O ₄	7.41	44.20	13.23	24.60	10.56	—

ВЫВОДЫ. Таким образом, использование каталитически активированных подложек позволяет синтезировать наночастицы германия различной величины в пределах от 10 до 800 нм. EDX-метод показал наличие германия в основе синтезированных наноструктур.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что на тип конечной наноструктуры ключевое влияние оказала, с одной стороны, температура синтеза, а с другой — тип подложки и наличие катализатора. Оптимальной температурой синтеза для всех наноструктур германия оказалось значение 120 °С. При 150 °С только в некоторых случаях наблюдалось формирование микрочастиц германия, а при 180 °С не было отмечено каких-либо образований вообще.

Выбор источника германия (в комплексе с участием низкотемпературной плазмы) существенно повлиял на температуру синтеза в сторо-

ну ее снижения до 120 °С, тогда как обычный CVD-процесс протекает при 500—900 °С.

РЕЗЮМЕ. Проведено RF PE MOCVD-синтез германиевых наночастиц (ГНЧ) с использованием β-дикетонатных комплексов германия(IV) как прекурсоров та різних типів каталітично-активованих підкладок. Встановлено, що оптимальною температурою синтезу наночастинок є значення 120 °С, що на 200—330 °С менше, ніж при звичайному CVD-синтезі аналогічних наноструктур. Методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) вивчено морфологічні властивості ГНЧ. Показано, що залежно від типів підкладок розміри наночастинок знаходяться в інтервалі від 10 до 800 нм.

SUMMARY. RF PE MOCVD-synthesis of germanium nanoparticles (GeNPs) has been using β-diketonate complexes of germanium (IV) as precursors and different types of catalytically-activated substrates. Found that the optimum temperature synthesis of nanoparticles is 120 °C, which is 200—330 °C lower than the usual CVD-synthesis of similar nanostructures. Scanning electron microscopy (SEM) studied the morphological properties of the GeNPs. It is shown that the size of the nanoparticles is found in the range from 10 to 800 nm depending on the type of substrate.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kawamura Y., Takagi M., Akai M. // Mater. Sci. Eng. -1998. -**98**. -P. 449—452.
2. Siega R.W. // Ibid. -1993. -**A 168**. -P. 189—197.
3. Liao Y.C., Lin S.-Y., Lee S.-C. et. al. // Appl. Phys. Lett. -2000. -**77**. -P. 4328—4332.
4. Mandich N.L., Bondybey V.E., Reents W.D. et. al. // Chem. Phys. -1987. -**86**. -P. 4245—4257.
5. Gaffet E., Harmelin M., Less J. // Common Met. -1990. -**157**. -P. 201—222.
6. He Y., Liu H., Yu N., Yu X.M. // Nanostruct. Mater. -1996. -**7**. -P. 769—775.
7. He Y., Yin C., Cheng G. et al. // J. Appl. Phys. -1994. -**75**. -P. 797—784.
8. Дорошенко М.Н., Набока А.В., Мазуренко Е.А., Огенько В.М. // Укр. хим. журн. -2011. -№ 7-8. -С. 94—99.

УДК 546.73:541.49+548.737

В.А.Потаскалов, Н.И.Потаскалова, А.О.Зульфигаров, А.А.Андрейко

ГЕТЕРОМЕТАЛЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА С ТРИЭТАНОЛАМИНОМ

Исходя из внутрикомплексного соединения Co(III) с триэтанол амином $[\text{CoHtetmH}_2\text{tetm}]$ получен ряд гетерометалльных комплексов $\{\text{Me}[\text{CoHtetmH}_2\text{tetm}]_n\}\text{Cl}_2$ ($\text{Me} = \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, n = 1, 2$). На основе проведенного элементного анализа и изучения ИК-спектров высказано предположение о координационном окружении кобальта CoO_4N_2 при транс-положении атомов азота.

Получение электрокатализаторов восстановления кислорода на основе полиядерных комплексов является перспективным для создания электрохимических топливных элементов, химических источников тока и других [1].

Показано, что максимальную активность имеют электрокатализаторы, полученные из аминоэтилатных гетерополиядерных комплексов $3d$ -металлов [2]. Цель настоящей работы — выделить гетерометалльные соединения в свободном состоянии и на основе физико-химических исследований определить их строение.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Исходным веществом для получения гетерополиядерных соединений было внутрикомплексное соединение кобальта (III) с триэтанол амином состава $[\text{CoHtetmH}_2\text{tetm}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которое может взаимодействовать с солями d -металлов как сложный лиганд, образуя структуры за счет мостиковых связей кислорода депротонированных спиртовых групп.

Синтез гетерополиядерных комплексов был осуществлен по следующей методике. 0.1 Моля свежеприготовленного сухого внутрикомплексного соединения $[\text{CoHtetmH}_2\text{tetm}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растирали в чашке с растворами солей Co(II) , Ni(II) , Cu(II) и Zn(II) в метаноле несколько минут при очень слабом нагревании до полного растворения исходного комплекса. Соотношение соль Me^{2+} : комплекс Co^{3+} составляло 1:1 и 1:2. Полученный маточный раствор оставляли для воздушного упаривания при комнатной температуре. Время образования комплексов разное, однако во всех случаях образуются мелкокристаллические осадки. Для работы использовали реактивы марки х.ч. и ч.д.а.

В полученных соединениях содержание кобальта (II) определяли потенциометрическим ти-

трованием гексацианоферратом (III) калия без разложения [3], а общий кобальт — после восстановления его в кислоты при разложении комплекса по методике [4].

Содержание азота устанавливали по Дюма и с использованием анализатора Perkin Elmer 2400 CHN. Хлорид-ион определяли потенциометрическим титрованием. Содержание никеля находили гравиметрическим диметилглиоксиматным методом [5], а содержание меди — иодометрическим методом [5]. Содержание цинка определили объемным методом по методике [6]. В табл. 1 представлены найденные и расчетные данные полученных соединений.

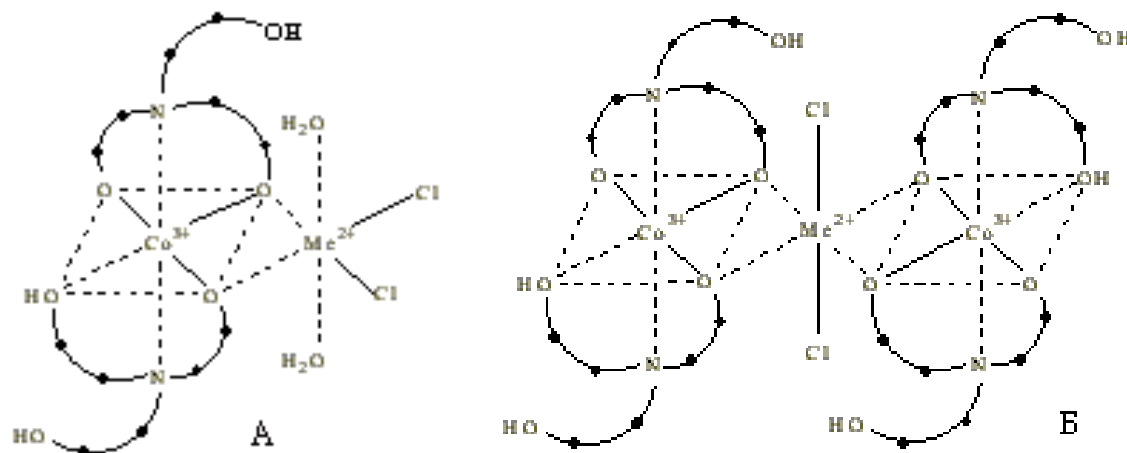
Электронные спектры поглощения измерены на спектрофотометре UNICO 2100 в кюветках толщиной 1 см. Исследование электронных спектров поглощения показало, что наблюдается смещение $d-d$ -полосы электронного перехода кобальта ${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ в спектре $[\text{CoHtetmH}_2\text{tetm}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 556.7 нм до 572 нм для соединений $\{\text{Me}[\text{CoHtetmH}_2\text{tetm}]\}\text{Cl}_2$ (1:1) и 565 нм для $\{\text{Me}[\text{CoHtetmH}_2\text{tetm}]\}_2\text{Cl}_2$ (1:2). Положение полос поглощения в спектрах сохраняется в течение суток. По нашему мнению, аналогия в спектрах поглощения комплексных соединений должна свидетельствовать в пользу устойчивости самих комплексов, а также говорить о том, что характер координации триэтанол амина кобальтом сохраняется в гетерометалльных соединениях.

Предполагаемое строение полученных соединений (рис. 1) можно представить схемой А, если соотношение исходных компонентов (1:1) или схемой В при соотношении (1:2), учитывая, что в результате проведенного ранее рентгеноструктурного исследования [7] было установлено транс-расположение атомов азота триэтанол амина относительно кобальта в комплексе

Т а б л и ц а 1

Результаты элементного анализа полученных гетерометаллических комплексных соединений

Состав	Найдено/рассчитано, %				
	Co	Me	N	H ₂ O	Cl
{Co[CoHtetmH ₂ tetm]}Cl ₂ ·2H ₂ O	22.49 / 22.65	—	5.32 / 5.38	6.80 / 6.92	13.61 / 13.69
{Cu[CoHtetmH ₂ tetm]}Cl ₂ ·4H ₂ O	10.43 / 10.51	11.21 / 11.33	4.87 / 4.99	12.70 / 12.84	12.57 / 12.64
{Zn[CoHtetmH ₂ tetm]}Cl ₂ ·4H ₂ O	10.39 / 10.47	11.54 / 11.62	4.90 / 4.97	12.70 / 12.79	12.51 / 12.60
{Ni[CoHtetmH ₂ tetm]}Cl ₂ ·5H ₂ O	10.12 / 10.26	10.10 / 10.23	4.82 / 4.87	15.53 / 15.68	12.21 / 12.35
{Co[CoHtetmH ₂ tetm] ₂ }Cl ₂ ·4H ₂ O	19.31 / 19.42	—	6.03 / 6.15	7.84 / 7.91	7.65 / 7.78
{Zn[CoHtetmH ₂ tetm] ₂ }Cl ₂ ·7H ₂ O	12.03 / 12.14	6.67 / 6.73	5.54 / 5.77	12.80 / 12.97	7.21 / 7.30
{Cu[CoHtetmH ₂ tetm] ₂ }Cl ₂ ·4H ₂ O	12.72 / 12.87	6.84 / 6.94	6.03 / 6.12	7.80 / 7.86	7.62 / 7.74
{Ni[CoHtetmH ₂ tetm] ₂ }Cl ₂ ·6H ₂ O	12.31 / 12.46	6.02 / 6.20	5.80 / 5.92	11.02 / 11.41	7.30 / 7.49

Рис. 1. Схема координации атомов в комплексах {Me[CoHtetmH₂tetm]}Cl₂ (А) и {Me[CoHtetmH₂tetm]₂}Cl₂ (Б).

[CoHtetmH₂tetm]·6H₂O. В структуре А и В катион Me²⁺ удерживается атомами кислорода депротонированных спиртовых групп триэтаноламина, а координационные числа Me²⁺ могут дополняться до их характерных значений за счет кислорода молекул воды и хлорид-ионов, создавая координационное окружение MeO₄Cl₂.

ИК-спектры сняты с использованием спектрофотометра Specord 75 UR в области частот 400—4000 см⁻¹ в таблетках с КВг. На рис. 2 представлены ИК-спектры полученных соединений, в табл. 2 — основные частоты поглощения. Сравнение спектров поглощения многоядерных соединений кобальта с триэтаноламином в литературных источниках ранее не при-

водилось. В высокочастотной области спектра поглощения [CoHtetmH₂tetm]·6H₂O, где проявляются валентные симметричные и антисимметричные колебания кристаллизационной воды и валентные колебания групп ОН фрагментов —CH₂—CH₂—ОН, наблюдается широкая область, вероятно, вследствие возникновения в кристалле разнообразных водородных связей [8, 9].

Полосы при 2952 и 2833 см⁻¹, вероятно, обусловлены валентными колебаниями метиленовых групп —CH₂— координированного триэтаноламина. В интервале частот поглощения 1600—1200 см⁻¹ проявляются полосы веерных внеплоскостных колебаний групп —CH₂—, которые находятся возле депротонированного кислорода и де-

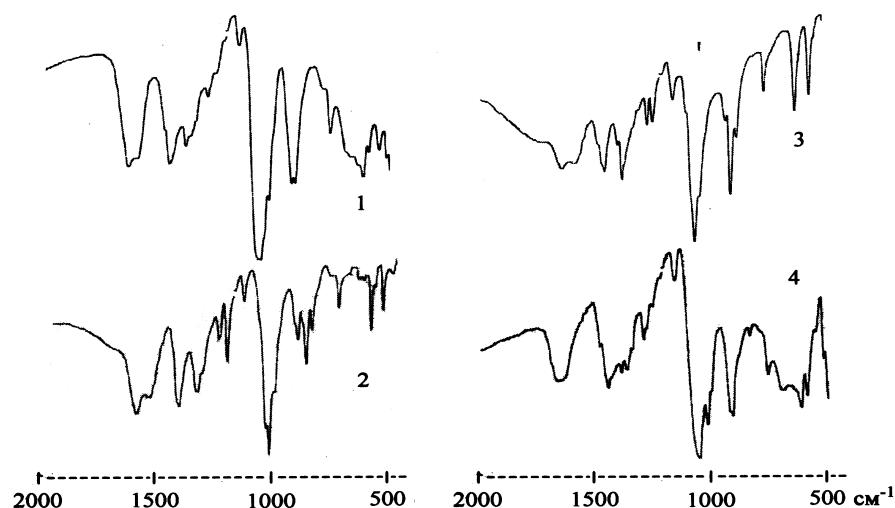


Рис. 2. ИК-спектры гетерометаллических комплексов $\text{Zn}[\text{Co-Htetm-H}_2\text{tetm}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Co}[\text{Co-Htetm-H}_2\text{tetm}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Cu}[\text{Co-Htetm-H}_2\text{tetm}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3) и внутриклеточного соединения $[\text{Co-Htetm-H}_2\text{tetm}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4).

формационных колебаний кристаллизационной воды, участвующей в создании водородных связей [10].

В частотном интервале $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, где наблюдаются валентные колебания C–N, C–O, C–S, можно выделить несколько составляющих (табл. 2). На наш взгляд, наиболее информативной должна быть область $700\text{--}500\text{ см}^{-1}$. Характер поглощения может быть обусловлен координацией лиганда кобальтом через атомы азота аминогруппы и атомы кислорода OH-групп и депротонированных OH-групп. По литературным данным, группа OH в роли мостика в гидроксокомплексах дают в области деформационных колебаний полосы поглощения ниже 1100 см^{-1} [11], а алкоксиды металлов дают частоты валентных колебаний C–O примерно около 1000 см^{-1} и валентные Me–O в области $600\text{--}300\text{ см}^{-1}$.

Полосы $590\text{--}550\text{ см}^{-1}$, вероятнее всего, соответствуют валентным колебаниям Co–O, а полосы $520\text{--}500\text{ см}^{-1}$ следует считать результатом валентных колебаний Co–N.

По нашему мнению, в ИК-спектрах полученных комплексов должны быть отличия от ИК-спектра исходного внутриклеточного соединения, связанные с образованием мостиковой связи Co–O...Me. То есть следует выявить отклонение частот по сравнению с исходным комплексом в области валентных колебаний C–O, Me–O. Действительно, в ИК-спектрах фиксируется полоса $615\text{--}620\text{ см}^{-1}$ и появляются полосы $640\text{--}660\text{ см}^{-1}$, которые отсутствуют у исходного внутриклеточного соединения, что, по нашему мнению, и связано с образова-

нием мостиковой связи.

В высокочастотной области спектров существенных отличий не обнаруживается, и спектры весьма схожи. В области $1400\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ в спектрах многоядерных соединений можно выде-

Т а б л и ц а 2

Частоты поглощения в ИК-спектрах исходного внутриклеточного соединения $[\text{CoHtetmH}_2\text{tetm}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и полученных гетерометаллических соединений $\{\text{Me}[\text{CoHtetmH}_2\text{tetm}]\}\text{Cl}_2$

[CoHtetm-H ₂ tetm]	{Me[CoHtetmH ₂ tetm]}\Cl ₂			[CoHtetm-H ₂ tetm]	{Me[CoHtetmH ₂ tetm]}\Cl ₂		
	Co ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺		Co ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
3357	3347	3480	3373			1093	1066
	3320	3306	3226	1055	1053	1053	1053
2952	2933	3146		1021	1026	1026	1026
		2946	2960	927	933	920	920
2833	2853	2866	2853	900	893	893	906
		2340		837	866	866	840
1664	1647	1630	1640	760	746	746	750
	1586	1586	1600	700	660		666
1493	1466	1453	1460		640	640	640
1452	1453	1400		615	613	613	613
1397	1373	1380	1386	590	586		586
1370				555	560	560	546
1297	1280	1266	1293	521	513	543	493
1167	1173	1153	1160	500			

лить несколько составляющих. Понятно, что главным фактором, определяющим частоту поглощения, является эффект координации и влияние природы металла.

Усложнение спектров поглощения гетерополиядерных комплексов по сравнению с ИК-спектром исходного комплекса можно объяснить усилением связи Me–O и ослаблением связи Co–O, то есть существованием кислородного мостика. Полосы поглощения связей Me–Cl, которые находятся в области 400—200 см⁻¹, в наших спектрах не могут быть зафиксированы [12].

РЕЗЮМЕ. Одержано ряд гетерометаллических комплексов на базі внутрішньокомплексної сполуки кобальту (III) з триетаноламіном. На основі проведеного елементного аналізу і порівняння спектрів поглинання та ІЧ-спектрів комплексів {Me[CoHtetmH₂tetm]_n}Cl₂ (n = 1, 2), зроблено припущення про координаційне оточення кобальту транс-N,N-CoO₄N₂ і металу MeO₄Cl₂.

SUMMARY. A series of compounds based on heterometal chelate compounds of cobalt (III) with triethanolamine has been obtained. As follows from the data of elemental analysis and IR-spectra, the most probable coordinating surroundings in the complexes {Me[CoHtetmH₂tetm]_n}Cl₂ (n = 1, 2) is trans-N,N-CoO₄N₂ for cobalt (III) and MeO₄Cl₂ for Me(II).

Национальный технический
университет Украины “КПИ”, Киев

ЛИТЕРАТУРА

1. Kublanovsky V.S., Pirsky Yu.K., Potaskalov V.A. // Book of Abstr. 8th Int. Frumkin Symp. „Kinetics of electrode processes”. -Moscow, 2005. -P. 148.
2. Пирский Ю.К., Кублановский В.С., Потаскалов В.А., Андрийко А.А. // Доп. НАН України (математика, природознавство, технічні науки). -2006. -№ 11. -С. 152.
3. Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта. -М.: Наука. -1965. -С. 210.
4. Евреев В.Н., Петрунькин В.Е. // Журн. неорган. химии. -1968. -13, № 9. -С. 2496.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. -М.: Химия, 1965.
6. Flaschka H. // Z. anal. Chem. -1953. -138. -P. 332.
7. Потаскалов В.А., Потаскалова Н.И., Лисовская И.В., Пацкова Т.В. // Укр. хим. журн. -2004. -70, № 4. -С. 88—90.
8. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. -М.: Мир, 1971. -С. 294.
9. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991. -С. 411.
10. Бранд Дж., Эглинтон И. Применение спектроскопии в органической химии. -М.: Мир, 1965. -С. 186.
11. Blyholder G., Ford N. // J. Phys. Chem. -1964. -68. -P. 1496.
12. Postmus C., Terraro J.R., Quattrochi A. et al. // Inorg. Chem. -1969. -8. -P. 1851.

Поступила 20.03.2012

УДК 541.135

В.И.Булавин, И.Н.Вьюнник

БЛИЖНЯЯ СОЛЬВАТАЦИЯ И ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ В ПРЕДЕЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫХ СПИРТОВЫХ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ

Рассчитаны и проанализированы коэффициенты аттракционного трения ($\zeta_{\text{ат}}$) протона, Cl^- , Br^- и I^- ионов в воде и *n*-спиртах от метанола до *n*-пентанола при 278.15—328.15 К в зависимости от температуры, числа атомов углерода в молекуле растворителя и дисперсионного взаимодействия в *n*-спиртах. Установлена отрицательная сольватация протона в протолитических растворителях (вода, *n*-спирты) и галогенид-ионов в воде. Показано, что отрицательная сольватация протона обусловлена его пересольватацией, происходящей в процессе переноса протона по прототропному (эстафетному) механизму.

ВВЕДЕНИЕ. Динамика ближайших к иону молекул растворителя в бесконечно разбавленных растворах определяется короткодействующими ион-молекулярными взаимодействиями специфического характера (Н-связь, донорно-акцепторные взаимодействия и т.п.). Последние модифицируют структуру растворителя [1] и существенно зависят от природы иона [2] (размер, заряд, электронное строение) и от межмолекулярного взаимодействия (ММВ) в растворителе.

По влиянию на структуру растворителя О.Я. Самойлов [3] ионы разделил на две группы: $\Delta E_i > 0$, $\tau_i/\tau_0 > 1$ — ионы с положительной сольватацией и $\Delta E_i < 0$, $\tau_i/\tau_0 < 1$ — ионы с отрицательной сольватацией. К первой группе относятся ионы-структурообразователи, а ко второй — ионы, ее разрушители. Ионы первой группы понижают подвижность молекул растворителя, а второй — повышают. Следует заметить, что вопрос о механизме повышения подвижности ближайших к иону молекул растворителя (отрицательная сольватация) до настоящего времени остается актуальным. В соответствии с трехзонной моделью [4] гидратации иона повышение подвижности молекул воды происходит в промежуточной зоне вследствие несоответствия Н-связей в первичной гидратной оболочке иона и в зоне чистого растворителя, имеющих соответственно радиальную ориентацию и тетраэдрическую структуру.

Сущность явления отрицательной сольватации по Самойлову заключается в том, что связи ион-молекула слабее связей молекула-молекула.

По мнению Крестова [5] отрицательная гидратация характеризуется преимущественным дей-

ствием эффекта разупорядочения над эффектом упорядочения, количественно описываемых изменением энтропии при гидратации ионов.

Авторы работы [6] повышение подвижности молекул воды связывают с уменьшением времени корреляции движения молекул растворителя, окружающих ион с низкой плотностью заряда. Уменьшение времени корреляции движения молекул приводит к выравниванию по энергиям возможных ориентаций молекул воды вблизи иона и к понижению энергии активации диффузии.

Согласно модели жидкости как системы нелинейных взаимодействующих осцилляторов [7], сущность отрицательной сольватации заключается в том, что ионы усиливают колебательную неустойчивость структуры как за счет изменения глубины потенциального профиля, так и за счет увеличения концентрации дефектов структуры (несвязанных молекул растворителя).

М.Н.Родникова [8] считает, что механизм отрицательной гидратации ионов состоит в увеличении коллективной составляющей движения молекул воды на сетке Н-связей за счет дефектов, образуемых достаточно большими ионами. В качестве дефектов сетки она рассматривает ослабленные Н-связи, которые группируются около некоторого определенного направления.

Несомненно, рассмотренные модели механизма повышения подвижности ближайших к иону молекул растворителя углубляют понимание такого сложного и очень важного явления, как отрицательная сольватация. Вместе с тем рассмотренные модели не всегда конкретны, в ряде случаев пригодны для объяснения собствен-

ных результатов, полученных при использовании конкретного метода, вследствие чего не позволяют объяснить многие экспериментальные факты и нередко приводят к противоречивым выводам.

Ранее [2] одним из нас в качестве количественной структурочувствительной характеристики динамики молекул растворителя вблизи иона предложено использование коэффициента аттракционного трения (КАТ). Применяя феноменологию молекулярной теории подвижности ионов Волинса [9, 10] и теорию кинетической сольватации Самойлова [3], из экспериментальных данных по предельной молярной электрической проводимости (ПМЭП) 14 однозарядных ионов в воде рассчитан [2] и объяснен КАТ ($\zeta_{\text{ат}}$). Показано [2], что рассчитанная характеристика хорошо коррелирует с энергией активации трансляционного движения молекул воды в присутствии иона по Самойлову [3]. Ионам с отрицательной сольватацией соответствует отрицательное значение КАТ, а с положительной — положительное. КАТ чувствителен [2] к размеру иона, знаку заряда, атомности (Br^- , CNS^-), механизму гидратации ионов (Me^+ , I^- , R_4N^+).

Представлялось целесообразным в качестве электролитных частиц взять ионогены (галогеноводороды) в воде и *n*-спиртах — растворителях одной химической природы, но с разным типом межмолекулярных взаимодействий (ММВ) в растворителе, а, следовательно, и с разной структурой. В частности, интересен вопрос о влиянии Н-связей и гидрофобных взаимодействий на ближнюю сольватацию ионов. Кроме того, аномально высокая подвижность протона в воде — растворителе с трехмерной сеткой Н-связей — предполагает его отрицательную сольватацию, что позволяет глубже понять прототропный механизм переноса тока.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. В настоящей работе был рассчитан КАТ для ионов MH^+ , Cl^- , Br^- , I^- ($\text{M} = \text{H}_2\text{O}$, ROH) в воде и *n*-спиртах (от метанола до *n*-пентанола) при 278.15—328.15 К (шаг 10 К). Расчет $\zeta_{\text{ат}}$ производили согласно описанной в работе [2] методике по уравнению:

$$\zeta_{\text{ат}} = \frac{|zeF|}{\lambda_i^0} - 4\pi r_i \eta_0, \quad (1)$$

где r_i — радиус иона; λ_i^0 — ПМЭП иона; η_0 — вязкость растворителя; ze — заряд иона; F — число Фарадея.

При расчете были использованы для Cl^- , Br^- , I^- ионов кристаллографические радиусы по Гольдшмидту [5], для ионов MH^+ — радиус молекулы растворителя, найденный из данных по плотности [11]. Значения вязкости *n*-спиртов при 278.15—328.15 К взяты из работы [11]. Величины ПМЭП для H^+ и I^- ионов получены нами ранее [12], а для Cl^- и Br^- ионов — рассчитаны по данным работ [13—20] (табл. 1).

Выбор базового состава сольвата в протолитических растворителях является принципиальным и неоднозначным. В качестве конкретного сольвата для наших условий был выбран наиболее простой, часто используемый во многих задачах физической химии кластер состава $\text{MH}^+(\text{H}_2\text{O}^+, \text{ROH}_2^+)$. Ион MH^+ в отличие от большинства других ионов образуется лишь временно, то есть имеет конечное время жизни. Сопоставление времени $\tau_1 = 10^{-14}$ с, затрачиваемого на перенос протона по реакции $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow$

Т а б л и ц а 1

Предельная молярная электрическая проводимость ионов ($\lambda_i^0 \cdot 10^4$, $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$) в *n*-спиртах и H_2O

<i>T</i> , К	Cl^-	Br^-	I^-	H^+	Cl^-	Br^-	I^-	H^+
Метанол					Этанол			
278.15	39.1	42.3	47.3	110.7	13.2	16.0	17.4	43.1
288.15	45.0	49.1	54.7	127.9	17.0	19.7	21.8	52.7
298.15	52.3	56.6	62.7	144.4	21.9	23.9	27.2	63.9
308.15	56.9	63.9	70.3	165.1	27.6	29.5	33.3	76.5
318.15	62.1	71.0	79.8	183.0	33.8	34.9	39.0	91.1
328.15	66.2	80.2	87.9	201.8	38.7	39.9	46.2	107.1
<i>n</i> -Пропанол					<i>n</i> -Бутанол			
278.15	5.9	6.6	8.5	20.2	4.6	5.0	5.5	13.4
288.15	7.3	9.1	10.1	26.0	5.9	6.4	7.2	17.4
298.15	10.3	11.6	14.1	32.8	7.6	8.2	9.3	23.1
308.15	14.0	15.3	18.5	39.9	9.7	10.4	12.1	29.1
318.15	17.4	19.1	23.0	49.1	12.0	13.0	15.3	37.9
328.15	20.7	22.8	27.5	58.8	14.8	16.0	19.2	46.6
<i>n</i> -Пентанол					Вода			
278.15	2.3	2.4	3.2	9.0	47.6	49.4	48.1	250.4
288.15	3.4	4.3	4.7	12.4	61.6	63.4	62.1	300.6
298.15	6.3	6.6	6.4	16.8	76.4	78.1	76.8	349.4
308.15	8.1	9.0	8.3	21.8	92.2	94.0	92.3	396.3
318.15	9.2	10.3	10.5	27.5	108.8	110.5	108.5	441.0
328.15	10.7	12.2	13.0	33.7	126.4	127.8	125.4	483.2

Т а б л и ц а 2

Аттракционный коэффициент трения ионов
($\zeta_{\text{ат}} \cdot 10^{12}$, кг·с⁻¹)

<i>T</i> , К	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	H ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	H ⁺
Метанол					Этанол			
278.15	2.25	1.81	1.19	-0.97	8.03	5.67	4.41	-2.18
288.15	1.99	1.58	1.07	-0.80	6.08	4.59	3.43	-1.80
298.15	1.71	1.38	0.95	-0.67	4.57	3.77	2.66	-1.50
308.15	1.62	1.23	0.87	-0.60	3.52	2.99	2.12	-1.27
318.15	1.53	1.14	0.78	-0.50	2.82	2.54	1.84	-1.08
328.15	1.48	1.01	0.73	-0.44	2.51	2.27	1.54	-0.93
<i>n</i> -Пропанол					<i>n</i> -Бутанол			
278.15	18.60	15.20	8.95	-5.27	23.40	19.90	15.70	-7.02
288.15	15.40	10.80	8.34	-3.84	18.50	15.90	12.20	-5.12
298.15	10.60	8.50	5.55	-2.92	14.40	12.50	9.50	-4.04
308.15	7.44	6.20	3.97	-2.32	11.30	9.83	7.12	-3.24
318.15	6.02	4.99	3.24	-1.79	9.28	7.99	5.72	-2.57
328.15	5.11	4.23	2.76	-1.45	7.52	6.50	4.50	-2.09
<i>n</i> -Пентанол					Вода			
278.15	52.30	48.30	30.20	-11.40	-0.21	-0.61	-0.98	-3.05
288.15	35.00	24.60	20.20	-7.76	-0.08	-0.37	-0.66	-2.24
298.15	17.00	15.20	14.90	-5.49	-0.01	-0.21	-0.45	-1.71
308.15	13.30	12.70	11.60	-4.09	+0.04	-0.13	-0.31	-1.35
318.15	12.30	10.20	9.28	-3.11	+0.06	-0.07	-0.22	-1.10
328.15	10.80	8.80	7.51	-2.46	+0.08	-0.03	-0.16	-0.91

$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$, и среднего времени жизни иона H_3O^+ $\tau_2 = 10^{-11} - 10^{-12}$ с [21] показывает, что протон большую часть времени (~99 %) находится в виде иона H_3O^+ .

Результаты расчета КАТ при 278.15—328.15 К для ионов Cl^- , Br^- , I^- , MH^+ в воде и *n*-спиртах представлены в табл. 2 и на рис. 1—4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Из анализа результатов расчета КАТ установили следующие закономерности. Коэффициент $\zeta_{\text{ат}}$ для иона MH^+ в воде и *n*-спиртах имеет отрицательный знак. Такой же знак он имеет и для галогенид-ионов в воде, что согласуется с данными [2] для галогенид-ионов при 298.15 К и свидетельствует об их отрицательной сольватации [3]. Количественное расхождение с данными [2] связано с представлением закона Стокса для условия прилипания (6π) [2] и для условия скольжения (4π) в данной работе. Галогенид-ионы Cl^- , Br^- , I^- в *n*-спиртах сольватированы поло-

жительно, а в воде отрицательно. С ростом радиуса галогенид-иона $\zeta_{\text{ат}}$ уменьшается. В качестве примера на рис. 1 приведена зависимость $\zeta_{\text{ат}}$ от температуры для Cl^- , Br^- , I^- и MH^+ -ионов в *n*-бутаноле. С ростом температуры $\zeta_{\text{ат}}$ уменьшается в случае положительно сольватируемых ионов (рис. 1), а в случае отрицательно сольватируемых — увеличивается (рис. 2). Для Cl^- в воде имеет место переход от отрицательной сольватации к положительной при температуре ≈ 300 К, что согласуется с данными [5]. С увеличением длины углеводородного радикала спирта в случае положительно сольватируемых ионов (Cl^- , Br^- , I^-), в общем, имеет место тенденция к росту $\zeta_{\text{ат}}$, а в случае отрицательно сольватируемого иона ROH_2^+ — к падению $\zeta_{\text{ат}}$ (рис. 3).

Полученные результаты интересны и несколько неожиданны. Неожиданной является отрицательная сольватация протона в *n*-спиртах, в то время как в воде ее можно было предположить, поскольку последняя имеет трехмерную сетку водородных связей, а радиус иона H_3O^+ близок к радиусу отрицательно гидратируемого иона K^+ [21, 22].

Отрицательное значение $\zeta_{\text{ат}}$ — условная величина, характеризующая меру разрушения межмолекулярных связей в раство-

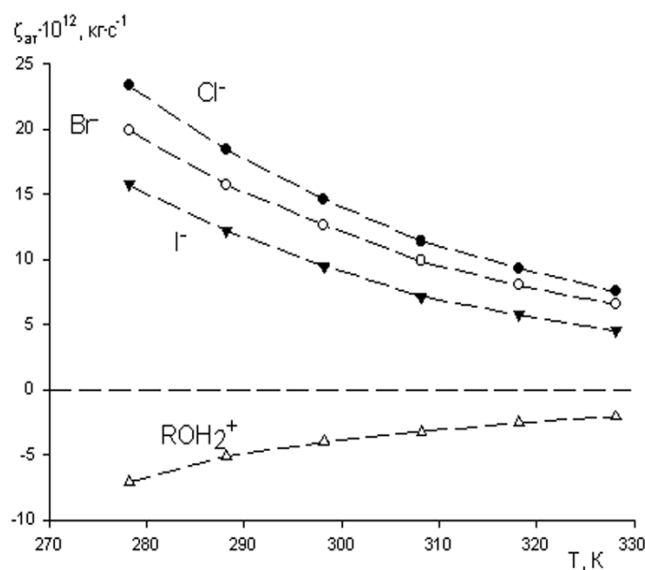


Рис. 1. Зависимость $\zeta_{\text{ат}}$ от температуры для Cl^- , Br^- , I^- и ROH_2^+ -ионов в *n*-бутаноле.

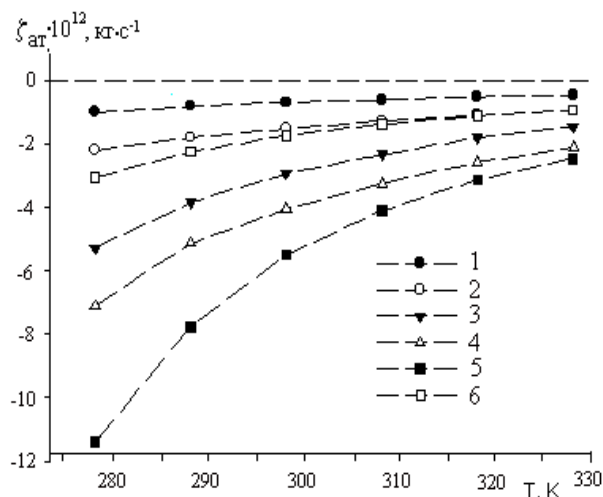


Рис. 2. Зависимость $\zeta_{\text{ат}}$ от температуры для ионов MH^+ в *n*-спиртах и воде: 1 — CH_3OH ; 2 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 3 — $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; 4 — $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 5 — $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$; 6 — H_2O .

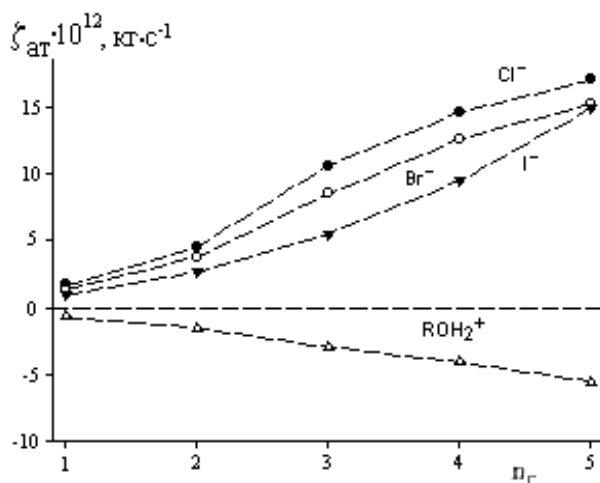


Рис. 3. Зависимость $\zeta_{\text{ат}}$ ионов Cl^- , Br^- , I^- и ROH_2^+ от числа атомов углерода ($n_{\text{с}}$) в молекуле *n*-спирта.

рителе под влиянием иона. Физически это соответствует усилению под его влиянием трансляционного движения молекул растворителя, росту частоты обмена молекул растворителя, находящихся вблизи иона, что приводит к понижению локальной вязкости по сравнению с макроскопической величиной, учитываемой при вычислении вязкостного коэффициента трения (уравнение (1)). Безусловно, ближняя сольватация иона H_3O^+ определяет и его высокую электрическую подвижность. Электрическая проводимость протона в протолитических растворителях — аномально большая величина по сравнению с обыч-

ными ионами, что обусловлено специфическим прототропным механизмом переноса, который составляет только долю [12] от общего переноса. В воде, например, вклад прототропной составляющей в зависимости от температуры (278—328 К) равен 70—80 %, а в *n*-спиртах (от метанола до *n*-пентанола) — 35—40 % и мало зависит от длины углеводородного радикала спирта.

Механизм переноса протона в протолитических растворителях можно понять на молекулярном уровне только через понимание механизма сольватации. Оба процесса для этого случая сложны и специфичны. Их специфичность связана с особенностями строения протона. В отличие от других катионов протон не имеет вокруг ядра электронов, вследствие малого размера ($\sim 10^{-13}$ см) обладает необычайно сильным поляризующим действием на окружающие ионы и молекулы. В результате проявления последнего в растворе существует исключительно в виде сольватов [23]. Не менее важным фактором, обеспечивающим специфику подвижности и сольватации протона, является растворитель, его молекулярная структура, определяемая характером ММВ в нем.

Поскольку наиболее изученными растворителями являются вода и водные растворы, проведем краткий анализ наиболее важных, с нашей точки зрения, результатов их исследования. Описанию свойств воды как растворителя посвящено огромное число работ, в которых приведены разнообразные модели структуры жидкой воды. Заметим, что с помощью известных моделей можно объяснить многие свойства и аномалии воды и водных растворов. При этом нет ни одной модели, с помощью которой можно было бы объяснить весь набор свойств и аномалий, что, в общем, и неудивительно, поскольку структура жидкой воды представляет динамическую систему, изменяющуюся под влиянием разнообразных факторов (температура, давление, заряженные и незаряженные частицы и т.п.). Поэтому успех в описании подвижности протона возможен только в случае применения физически аргументированных и адекватных моделей воды. Рассматриваемой проблеме только за последние 20 лет посвящено огромное число работ [24—34]. Для ее изучения применяются самые совершенные методы [31]. В результате достигнуты значительные успехи, предложены мо-

дели и механизмы. Вместе с тем сопоставление их с экспериментом [12, 35—37] указывает на несоответствие и противоречивость, а предложенные теории не дают удовлетворительного объяснения экспериментальным данным. В их рамках, например, невозможно объяснить увеличение ПМЭП протона с ростом температуры или давления в широком диапазоне параметров состояния.

При рассмотрении аномально высокой величины ЭП в воде в качестве общей основы принимается [8, 24—30] предположение об эстафетном (гроттгусовском) механизме переноса протоном зарядов на сетке Н-связей, что, как нам представляется, является необоснованным, поскольку находится в явном противоречии с экспериментом [35—37]. В рамках таких моделей аномальная ЭП протона тем больше, чем совершеннее сетка Н-связей. Как следует из работы [27], протонная подвижность коррелирует с распадом Н-связей, а не с их образованием. Причиной несоответствия и противоречий является выбор модели структуры воды Бернала и Фаулера как трёхмерной сетки Н-связей, искажённой по отношению к гексагональной решетке льда Ih [31]. Указанная модель в усовершенствованном варианте наиболее распространена, что объясняется [31] бурным развитием компьютерного моделирования воды и водных растворов методами молекулярной динамики (МД). По мнению авторов работы [31] основополагающие принципы методов МД органично сочетаются с концепцией Бернала и Фаулера.

Среди других моделей, хорошо объясняющих кинетические свойства воды и водных растворов, известны двухструктурные. Особенно удачными оказались кластерные модели без заполнения пустот. Основополагающие представления в разработку этой модели были внесены Фрэнком и Вином [38], Немети и Шерагой [39]. Согласно кластерной модели [38], жидкая вода состоит из равновесной смеси кластеров с льдоподобной структурой, плавающих в более плотной среде из молекул “свободной воды” с разорванными Н-связями с кубической упаковкой частиц. В соответствии с кооперативным характером водородных связей последние возникают и рвутся кооперативно вследствие случайных локальных флуктуаций на отдельных участках жидкой воды.

Дальнейшим развитием кластерной теории можно считать модель Робинсона [33, 34], в соответствии с которой жидкая вода представляет собой смесь взаимно конвертирующихся кластеров низкой плотности (НПК), имеющих структуру льда Ih, и высокоплотных кластеров (ВПК) со структурой льда II. В основу двухкластерной модели Робинсона положены межмолекулярные расстояния —О...О— во льду Ih и во льду II, равные соответственно 0,4 и 0,35 нм. Последние отвечают пикам на радиальной корреляционной функции, полученной экспериментально по данным рентгенографии. Модель хорошо описывает в диапазоне 243—343 К плотность жидкой воды. По данным работ [33, 34] в переохлажденной жидкой воде преобладают НПК, а при разогревании она вследствие образования ВПК сжимается вплоть до температуры максимальной плотности воды при 277 К.

Интересно, что кластерная модель воды была подтверждена экспериментально [31] благодаря совершенствованию синхротронных источников перестраиваемого по энергиям рентгеновского излучения, так называемого зондирования воды рентгеновскими пучками. В результате зондирования воды были получены первые экспериментальные результаты, свидетельствующие о ее структурной неоднородности. В частности, было установлено существование в воде двух типов неоднородностей плотности: неоднородности меньшей плотности (НПК) как структуры из тетраэдрически связанных молекул воды по типу льда Ih и неоднородности большей плотности (ВПК), в которых нарушены Н-связи между молекулами воды. С повышением температуры нарушения Н-связей возрастают, при этом в НПК сохраняется тетраэдрическая конфигурация, а их размеры уменьшаются незначительно. Результаты экспериментального установления [31] двух структурных областей воды близки к теоретически полученным Робинсоном [33, 34].

Кластерные модели [38, 39] хорошо объясняют кинетические свойства водных растворов. По мнению Хиллса [40], передача протона от одной молекулы воды к другой происходит по объему “свободной воды”. Указанная схема переноса протона не противоречит экспериментальным данным [35—37], согласно которым протонная подвижность увеличивается с ростом тем-

пературы и давления, то есть с уменьшением доли связанных Н-связями молекул воды [27].

С использованием кластерной модели воды [38] рассмотрим совместно схему механизмов переноса протона и его ближней сольватации, количественно характеризующихся экспериментальными величинами прототропной составляющей ПМЭП протона ($\lambda_i^0(\text{МН}^+)_{\text{эст}}$) и $\zeta_{\text{ат}}(\text{МН}^+)$. Ближняя сольватация в предельно разбавленных растворах, как известно, обусловлена короткодействующими ион-молекулярными и межмолекулярными взаимодействиями [3]. Следуя Самойлову, представим $\zeta_{\text{ат}}$ в виде двух составляющих :

$$\zeta_{\text{ат}} = \zeta_{\text{ат}}^{\text{ММ}} + \zeta_{\text{ат}}^{\text{ИМ}}, \quad (2)$$

где $\zeta_{\text{ат}}^{\text{ММ}}$ и $\zeta_{\text{ат}}^{\text{ИМ}}$ — составляющие КАТ, связанные с короткодействующими взаимодействиями молекула–молекула (ММ) и ион–молекула (ИМ) соответственно.

При объяснении прототропной составляющей ЭП протона нередко используют [27, 29] представление о структурной диффузии (перестройке). Под структурной диффузией будем понимать перенос протона от иона H_3O^+ (ROH_2^+) к молекуле растворителя по объему “свободной воды” вдоль сильной Н-связи внутри кластера M_2H^+ (H_5O_2^+ , $(\text{ROH})_2\text{H}^+$). Важнейшим фактором, обеспечивающим такой перенос протона, являются тепловые флуктуации в растворителе. В качестве базовой первичной частицы, как уже указывалось, возьмем кластерный ион H_3O^+ . С учетом [12] будем считать, что этот катион принимает участие в переносе заряда как за счет гидродинамической, так и за счет структурной диффузии. Ион H_3O^+ будет стремиться перераспределить избыточный положительный заряд по окружающим его молекулам растворителя. В силу специфических особенностей протона как комплексообразователя его первичная сольватная оболочка ограничивается только двумя молекулами воды $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$. С другой стороны, структура “свободной воды”, отличная от тетраэдрической, способствуя лёгкой передаче протона по “свободной воде”, будет ограничивать образование разветвленных кластеров более сложного состава, чем H_5O_2^+ . При этом взаимодействие фрагментов катиона Цунделя с диполями растворителя будет способствовать их

обмену с молекулами первичной оболочки катиона $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$.

Стадию сближения иона H_3O^+ и молекулы H_2O на расстояние, достаточное для рассмотрения их как единого кинетического образования, можно считать стадией переноса протона ионом H_3O^+ в направлении электрического поля по гидродинамическому механизму. По той же причине и H_5O_2^+ также может участвовать в переносе заряда по гидродинамическому механизму.

Фрагмент структуры $-\text{O}-\text{H}\dots\text{O}-$ общий и для водных и для спиртовых растворов. В нем протон первоначально координирует две молекулы растворителя: одну по типу ковалентной связи, а вторую — по Н-связи. При этом Н-связь, образованная катионом H_3O^+ с молекулами воды более сильная [27, 41], чем в воде.

Согласно экспериментально установленным данным [42], ковалентный вклад в общую энергию Н-связи составляет примерно 10 %. Последнее безусловно обуславливает повышение устойчивости группировки $-\text{O}-\text{H}\dots\text{O}-$, а, следовательно, и катиона Цунделя, что приводит к уменьшению расстояния $\text{O}-\text{O}$.

Это подтверждается и результатами проведенного нами квантово-химического моделирования с целью определения оптимизированной геометрии протонированных и непротонированных димеров воды и *n*-спиртов от метанола до *n*-пентанола. Моделирование проводили с помощью программного пакета GAUSSIAN 03 [43] в рамках теории функционала плотности на уровне B3LYP/6-31+G(d,p). В табл. 3 приведены рассчитанные нами межатомные расстояния в фрагментах $-\text{O}-\text{H}\dots\text{O}-$ и $-\text{O}-\text{H}^+\dots\text{O}-$ для димеров воды и *n*-спиртов, которые хорошо согласуются с литературными данными [25, 44, 45].

Анализ результатов, приведенных в табл. 3, показывает следующее. Расстояние $\text{O}-\text{H}$ одинаково в непротонированных димерах воды и *n*-спиртов и равно 98 пм, что соответствует длине ковалентной связи. Длина же водородной связи для указанных в табл. 3 структур составляет 189—191 пм, а расстояние $\text{O}-\text{O}$ равно 286—289 пм. В протонированных димерах (катион Цунделя) происходит уменьшение расстояния между атомами кислорода до 241—243 пм. Кроме того, водородные связи $\text{O}\dots\text{H}^+$ в протонированных димерах воды, метанола и этанола

Т а б л и ц а 3

Заряды и межатомные расстояния в непротонированных и протонированных димерах воды и *n*-спиртов

Моделируемая система	Расстояние, пм			Заряд, $\bar{e}$		
	O(1)–H(H ⁺)	H(H ⁺)–O(2)	O(1)–O(2)	O(1)	O(2)	H(H ⁺)
H ₂ O...OH ₂	98	191	289	–0.84	–0.90	0.46
CH ₃ OH...HOCH ₃	98	189	287	–0.62	–0.72	0.45
C ₂ H ₅ OH...HOC ₂ H ₅	98	189	287	–0.71	–0.80	0.46
C ₃ H ₇ OH...HOC ₃ H ₇	98	189	287	–0.76	–0.84	0.53
C ₄ H ₉ OH...HOC ₄ H ₉	98	189	287	–0.72	–0.81	0.48
C ₅ H ₁₁ OH...HOC ₅ H ₁₁	98	191	288	–0.73	–0.77	0.46
H ₂ O...H ⁺ ...OH ₂	120	121	241	–0.72	–0.73	0.47
CH ₃ OH...H ⁺ ...HOCH ₃	120	122	242	–0.44	–0.46	0.35
C ₂ H ₅ OH...H ⁺ ...HOC ₂ H ₅	120	122	242	–0.52	–0.53	0.38
C ₃ H ₇ OH...H ⁺ ...HOC ₃ H ₇	117	125	242	–0.51	–0.55	0.34
C ₄ H ₉ OH...H ⁺ ...HOC ₄ H ₉	117	125	242	–0.53	–0.58	0.38
C ₅ H ₁₁ OH...H ⁺ ...HOC ₅ H ₁₁	116	126	242	–0.50	–0.58	0.36

практически симметричны, их длина изменяется от 121 до 122 пм. В *n*-спиртах с более высокой молярной массой симметричность Н-связей нарушается (табл. 3).

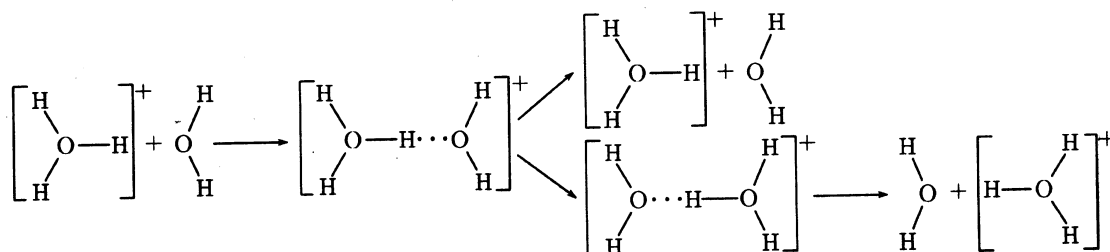
Катион Цунделя — динамически неустойчивое образование. Протон в катионе Цунделя стремится занять равновесное положение между двумя молекулами воды. Этому в значительной степени препятствуют тепловые флуктуации в растворителе, вызывающие колебательную неустойчивость структуры. С другой стороны, сильное поляризующее действие протона может оказывать влияние на оба атома кислорода в катионе Цунделя. В результате синхронизации этих взаимодействий катион H₅O₂⁺ может претерпевать деформацию электронного облака, образуя возмущение возле центрального атома. В зависимости от направления его смещения возмож-

ны два случая: распад катиона Цунделя без обмена протоном между молекулами: H₅O₂⁺ → H₃O⁺ + H₂O и распад катиона H₅O₂⁺ с обменом протоном между молекулами воды: H₅O₂⁺ → H₂O + H₃O⁺.

Второй случай отвечает переносу протона на длину Н-связи. В этом случае ковалентная связь в H₃O⁺ катиона H₅O₂⁺ сначала растягивается вследствие отталкивания между связывающей и несвязывающей электронными парами, а затем разрывается. При этом Н-связь между H₃O⁺...H₂O превращается в ковалентную. Фактически происходит пересольватация протона. Стадию пересольватации протона можно рассматривать как лимитирующую стадию в переносе протона по прототропному механизму.

Предполагаемая схема переноса протона по прототропному механизму представлена ниже. В этой схеме H₃O⁺ и H₅O₂⁺ являются лишь переходными структурами перед переносом протона по прототропному механизму.

Теоретическое описание Н-связи в комплексе A—H⁺...A можно получить в рамках концепции гипервалентной (трехцентровой четырехэлектронной) связи [46]. Из этой модели следует, что при образовании Н-связи энергия частично компенсируется сопутствующим растяжением ковалентной связи A—H в комплексе A—H⁺...A по сравнению с изолированной молекулой. Образование гипервалентной связи отвечает перераспределению зарядовой плотности электронного облака и накоплению ее на концевых атомах не только фрагмента (табл. 3), но и комплекса в целом. Последнее приводит к ди-



намической неустойчивости катиона H_5O_2^+ и способствует пересольватации протона. Хотя пересольватация может быть обусловлена и наличием неподеленных электронных пар на атомах, с которыми связан H^+ во фрагменте $\text{A}-\text{H}^+\dots\text{A}$.

Данные механизмы подвижности и сольватации протона можно распространить и для *n*-спиртов. В *n*-спиртах уже при обычной температуре имеются мономерные молекулы и концентрация их тем больше, чем длиннее углеводородный радикал [47] молекулы спирта. Рассмотрим спирты как производные воды, в молекуле которой атом Н заменен на углеводородный радикал. В результате такой замены число протонодонорных мест на единицу меньше, чем в воде, при одинаковом числе протоноакцепторных [24]. Рост углеводородного радикала в молекуле спирта приводит к увеличению ее электронно-донорной способности и создает стерические препятствия для сольватации иона ROH_2^+ [48]. В случае отрицательной сольватации связи М–М сильнее связей I–М (уравнение (2)), что соответствует более слабому обмену М–М по сравнению с обменом I–М. Усиление отрицательной сольватации протона в ряду *n*-спиртов (метанол—*n*-пентанол) свидетельствует об усилении обмена I–М, то есть о более слабой удерживаемости молекул растворителя ионом H^+ . Иными словами, $\zeta_{\text{ат}}$ будет тем более отрицательным, чем сильнее связи молекула–молекула и чем слабее связи I–М. С другой стороны, увеличение длины радикала спирта обуславливает рост вклада в общую энергию ММВ от дисперсионного взаимодействия. Рост донорной способности в ряду $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}-n-\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ приводит к уменьшению прототропной составляющей ЭП в том же ряду, что соответствует падению отрицательной сольватации.

Зависимость $\zeta_{\text{ат}}$ от энергии дисперсионного взаимодействия (рис. 4) носит линейный характер. Аналогичная зависимость от энергии Н-связи описывается немонотонной кривой. Таким образом, росту отрицательной сольватации протона способствует рост энергии дисперсионного взаимодействия в *n*-спиртах. Линейный характер зависимости позволяет прогнозировать величину $\zeta_{\text{ат}}$ в других *n*-спиртах и, таким образом, предвидеть наличие отрицательной сольватации. Энергия дисперсионного взаимодейст-

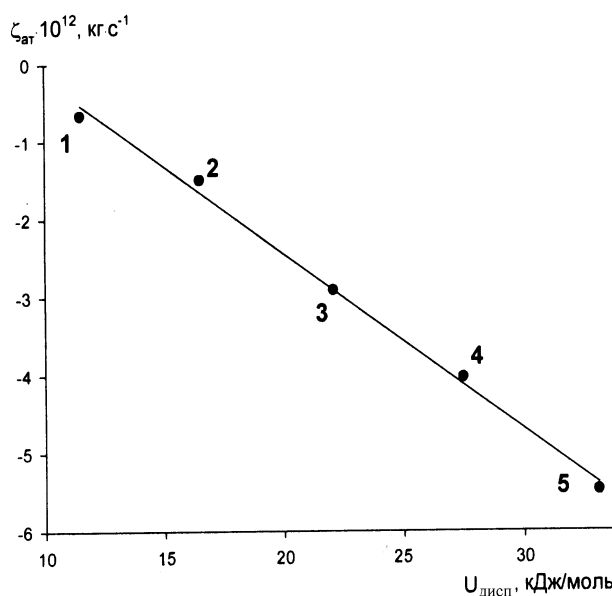


Рис. 4. Зависимость аттракционного коэффициента ($\zeta_{\text{ат}}$) ROH_2^+ от энергии дисперсионного взаимодействия ($U_{\text{дисп}}$) в *n*-спиртах при температуре 298.15 К: 1 — CH_3OH ; 2 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 3 — $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; 4 — $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 5 — $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$.

вия в *n*-спиртах определена нами в соответствии с методикой, приведенной в работе [49].

Стерические затруднения, вызванные ростом углеводородного радикала спирта, приводят к уменьшению гидродинамического вклада в ЭП протона. Рост числа мономерных молекул в указанном ряду *n*-спиртов [47] способствует росту обмена I–М, что в целом приводит к росту отрицательной сольватируемости.

Уменьшение $\zeta_{\text{ат}}$ для Cl^- , Br^- , I^- -ионов в *n*-спиртах с ростом радиуса аниона связано с различным влиянием анионов на растворитель. В случае *n*-спиртов эти ионы сольватированы положительно, а в воде — отрицательно. При положительной сольватации будут преобладать I–М-взаимодействие над М–М в растворителе. Наибольшее разрушающее действие на структуру растворителя будет оказывать Cl^- , образующий наиболее прочную Н-связь с молекулой растворителя. Последнее отражается в эксперименте. Наибольшее значение $\zeta_{\text{ат}}$ будет именно у этого аниона, независимо от растворителя (*n*-спирт или вода) и, следовательно, независимо от типа сольватируемости. В случае отрицательной сольватации в воде преобладающим будет ММВ

в растворителе. Трансляционное движение молекул воды вблизи иона будет возрастать с ростом радиуса аниона.

Противоположные знаки температурного коэффициента для положительно ($\frac{\partial \zeta_{\text{ат}}}{\partial T} < 0$) и отрицательно ($\frac{\partial \zeta_{\text{ат}}}{\partial T} > 0$) сольватируемых ионов можно объяснить с тех же позиций на основании уравнения (2). Величина и знак КАТ зависят от взаимодействий М–М и I–М, причем оба эти процесса взаимосвязаны. В случае отрицательной сольватации ($\zeta_{\text{ат}} < 0$) связи М–М сильнее, чем связи I–М. Повышение температуры в большей степени будет оказывать разрушающее влияние на связи М–М (I-вклад в уравнении (2)). Соотношение вкладов будет меняться в сторону постепенного ослабления отрицательной сольватируемости протона. При температуре перехода от отрицательной сольватации иона к положительной ($\zeta_{\text{ат}} = 0$) происходит выравнивание вкладов (уравнение (2)). Характер зависимости $\zeta_{\text{ат}}$ от температуры определяется соотношением температурных коэффициентов $\frac{\partial \eta_0}{\partial T}$ и $\frac{\partial \lambda_i^0}{\partial T}$. Дифференцированием уравнения (1) по температуре получим:

$$\frac{\partial \zeta_{\text{ат}}}{\partial T} = - \frac{|z_i|eF}{(\lambda_i^0)^2} \cdot \frac{\partial \lambda_i^0}{\partial T} - 4\pi r_i \frac{\partial \eta_0}{\partial T}. \quad (3)$$

Поскольку вязкость растворителя с повышением температуры уменьшается, производная всегда $\frac{\partial \eta_0}{\partial T} < 0$.

Из уравнения (3) следует, что в случае положительной сольватации ионов ($\zeta_{\text{ат}} > 0$) отрицательному температурному коэффициенту $\frac{\partial \zeta_{\text{ат}}}{\partial T} < 0$ соответствует неравенство:

$$\left| \frac{|z_i|eF}{(\lambda_i^0)^2} \cdot \frac{\partial \lambda_i^0}{\partial T} \right| > \left| 4\pi r_i \frac{\partial \eta_0}{\partial T} \right|. \quad (4)$$

Случаю отрицательно сольватируемых ионов ($\zeta_{\text{ат}} < 0$, $\frac{\partial \zeta_{\text{ат}}}{\partial T} > 0$), независимо от знака температурного коэффициента $\frac{\partial \lambda_i^0}{\partial T}$, отвечает неравенство:

$$\left| \frac{|z_i|eF}{(\lambda_i^0)^2} \cdot \frac{\partial \lambda_i^0}{\partial T} \right| < \left| 4\pi r_i \frac{\partial \eta_0}{\partial T} \right|. \quad (5)$$

Таким образом, тепловое движение нарушает размеры кинетически устойчивых образований, составляющих ближайшее окружение иона.

РЕЗЮМЕ. Розраховано і проаналізовано коефіцієнти атракційного тертя протона, Cl^- , Br^- та I^- іонів у воді та *n*-спиртах від метанолу до *n*-пентанолу при 278.15—328.15 К у залежності від температури, числа атомів карбону в молекулі розчинника і дисперсійної взаємодії в *n*-спиртах. Встановлено негативну сольватацію протона у протолітичних розчинниках (вода, *n*-спирти) та галогенід-іонів у воді. Показано, що негативна сольватація протона обумовлена його пересольватацією, що відбувається під час переносу протона за прототропним (естафетним) механізмом.

SUMMARY. The attractive friction coefficients of a proton, Cl^- , Br^- and I^- ions in water and a series of primary alcohols from methanol to *n*-pentanol at 278.15—328.15 K are calculated and analyzed depending on temperature, number of carbon atoms in a molecule of solvent and dispersive interaction in primary alcohols. Negative solvation of a proton in protolytic solvents (water, primary alcohols) and halogenides-ions in water is established. It is shown, that negative solvation of a proton is caused by its resolvation occurring in the proton transfer on prototropic (relay) mechanism.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калугин О.Н. // Вестн. Харьков. ун-та. -2002. -№ 573, Химия. -Вып. 9 (32). -С. 13—45.
2. Вьюнник И.Н., Калугин О.Н., Отлейкина Е.Г. // Там же. -1998. -№ 2. Химия. -С. 149—152.
3. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. -М.: Изд-во АН СССР, 1957.
4. Frank H.S., Evans M.W. // J. Chem. Phys. -1945. -13, № 11. -P. 507—532.
5. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. -Л.: Химия, 1984.
6. Engel G., Hertz H.G. // Ber. Bunsenges. Phys. Chemie. -1968. -72. -H. 7. -S. 808—834.
7. Сырников Ю.П. // Растворы – электролитные системы: межвуз. сб. науч. тр. -Иваново, 1988. -С. 10—15.
8. Родникова М.Н. // Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -М.: ИОНХ РАН, 1998.
9. Wolynes P.G. // J.Chem. Phys. -1978. -68, № 2. -P. 473—483.
10. Evans D.F., Tominaga T., Hubbard J.B., Wolynes P.G. // Ibid. 1979. -83, № 20. -P. 2669—2678.

11. Хасанишин Т.С. Теплофизические свойства предельных одноатомных спиртов при атмосферном давлении. -Минск: Наука и техника, 1992.
12. Булавін В.И., Вьюнник И.Н. // Укр. хим. журн. -2011. -77, № 3-4. -С. 84—91.
13. Булавін В.И., В'юник І.М., Берегова Н.П. // Вісн. Львівськ. ун-ту. Серія хім. -2002. -Вип. 42. -Част. 1. -С. 52—55.
14. Костицына О.В., Подоляно В.А., Шкодин А.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1979. -22. -Вып. 11. -С. 1344—1347.
15. Булавін В.И., Вьюнник И.Н., Береговая Н.П., Крамаренко А.В. // Вісн. Харків. ун-ту. -2006. -№ 731. Хімія. -Вип. 14 (37). -С. 201—205.
16. Pura S. //J. Mol. Liquids. -2007. -136. -P. 64—70.
17. Barthel J., Neuder R., Feuerlein F. et al. // J. Solut. Chem. -1983. -12, № 7. -P. 449—471.
18. Губский С.М., Вьюнник И.Н., Нерух Д.А. // Журн. физ. химии. -1991. -65, № 1. -С. 114—119.
19. Banalt J.S., Bhatti G.S. // J. Chem. Eng. Data. -1991. -36. -P. 121—124.
20. Калугин О.Н., Теличко Е.Г., Вьюнник И.Н. Харьков. гос. ун-т. -1987. -Деп. В УкрНИИНТИ 11.02.87, № 694-Ук87.
21. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. -М.: Мир, 1976.
22. Конуэй Б.Е. Современные аспекты электрохимии / Под ред. Дж.Бокриса, Б.Е.Конуэя. -М.: Мир, 1967. -С. 55—169.
23. Eigen M. // Angev. Chem. -1963. -75, № 12. -P. 489—508.
24. Kreuer K.D., Paddison S.G., Spohr E., Schuster M. // Chem. Rev. -2004. -104, № 10. -P. 4637—4678.
25. Asthagiri D., Pratt L.R., Kress J.D. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. -2005. -102, № 19. -P. 6704—6708.
26. Cukierman S. // Biophys. J. -2000. -78, № 4. -P. 1825—1834.
27. Agmon N. // Chem. Phys. Lett. -1995. -244, № 5-6. -P. 456—462.
28. Markovich O., Chen H., Izvekov S. et al. // J. Phys. Chem. B. -2008. -112. -P. 9456—9466.
29. Лагодзинская Г.В., Юнда Н.Г., Манелис Г.Б. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз / Отв. ред. А.Ю.Цивадзе. -М.: Изд-во ЛКИ, 2008. -С. 200—261.
30. Voth G. // Acc. Chem. Res. -2006. -39. -P. 143—150.
31. Захаров С.Д., Мосягина И.В. Кластерная структура воды (обзор). -Препринт, Физический ин-т им. П.Н.Лебедева РАН. -М., 2011.
32. Саркисов Г.Н. // Успехи физ. наук. -2006. -146. -С. 833—845.
33. Vao H., Lee J., Robinson G.W. // J. Amer. Chem. Soc. -1990. -112. -P. 5698—5700.
34. Urquidi J., Singh S., Cho C.H., Robinson G.W. // Phys. Rev. Lett. -1999. -83. -P. 2348—2350.
35. Franck E.U., Hartmann D., Hensel F. // Disc. Faraday Soc. -1965. -№ 39. -P. 200—206.
36. Horne N.A., Axelrod E.H. // J. Chem. Phys. -1964. -40. -№ 6. -P. 1518—1522.
37. Ларионов Э.Г. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. -1976. -№ 6. -С. 3—9.
38. Frank H.S., Wen W.V. // Disc. Faraday Soc. -1957. -24. -P. 133—140.
39. Nemethy G., Sheraga H.A. // J. Chem. Phys. -1962. -36. -P. 3382—3417.
40. Hills G.J., Ovenden P.J., Whitehouse D.R. // Disc. Faraday Soc. -1965. -39. -P. 207—215.
41. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. -М.: Мир, -1972.
42. Barbiellini B., Shukla A. // Phys. Rev. B. -2002. -66. -P. 235101—235105.
43. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery Jr.J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. -Gaussian Inc., Wallingford CT, 2004.
44. Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В. // Журн. структур. химии. -2009. -50, № 6. -С. 1063—1069.
45. Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г., Майоров В.Д., Либрович Н.Б. // Успехи химии. -1995. -64. -Вып. 10. -С. 963—974.
46. Корольков Д.В., Скоробогатов Г.А. Теоретическая химия. Учеб. пособие. -СПб: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2001.
47. Дулов В.А., Усачева Т.М. // Журн. физ. химии. -1982. -56, № 3. -С. 648—652.
48. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярные взаимодействия. Исследование полиэлектролитов методом инфракрасной спектроскопии. -М.:Мир, 1972.
49. Демидов В.Н. // Докл. АН. -2004. -394, № 2. -С. 218—221.

Национальный технический университет
 “Харьковский политехнический институт”
 Харьковский национальный университет им. В.Н.Каразина

Поступила 20.03.2012

УДК 544.18.143

В.В.Соловьев, Т.Ю.Кузнецова

СРАВНИТЕЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ ГЛУТАТИОНА И МЕЛАТОНИНА С ГИДРОКСИЛ-РАДИКАЛОМ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ НЕЭМПИРИЧЕСКИХ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Проведено сравнительное моделирование взаимодействия молекул глутатиона и мелатонина с гидроксил-радикалом по результатам неэмпирических квантово-химических расчетов. Установлен приоритет антирадикальной активности глутатиона в сравнении с мелатонином. Показано, что гидроксил-радикал стимулирует отрыв у молекул мелатонина и глутатиона “периферических” атомов водорода. Установлена инвариантность протекания таких реакций относительно концентрации гидроксил-радикала.

ВВЕДЕНИЕ. В окружающей среде содержится множество различных свободных радикалов (СР), которые, попадая в организм человека, вызывают повреждение белков, нуклеиновых кислот и липидов биологических мембран. Они обладают, в зависимости от ситуации, мутагенным, канцерогенным или цитостатическим действием на организм человека, что приводит к развитию в нем патологических изменений (канцерогенез, атеросклероз, хронические воспаления, нервные дегенеративные заболевания и др.) [1—3]. Поэтому для минимизации негативного воздействия свободных радикалов на организм человека в последнее время в практической медицине широко применяются антиоксиданты (бета-каротин, витамины С и Е, селен и др.) [4]. Особое место в их ряду занимают гормон эпифиза мелатонин (МЛТ) и трипептид глутатион (GSH), которые являются очень сильными антиоксидантами [4, 5].

Исключительная роль в антиоксидантной системе защиты организма принадлежит глутатиону. С red-oxi-реакциями, активностью и содержанием в тканях различных органов этого соединения связывают целый ряд патологий, таких как сахарный диабет, болезни Альцгеймера, Паркинсона и другие. Причем, согласно многим предположениям, это обусловлено перекисной модификацией поперечной сшивки, а также деградацией белковых макромолекул, в состав которых входит глутатион [6, 7]. Протекание таких преобразований белка происходит преимущественно благодаря обратимому окислению-восстановлению сульфгидрильной группы глутатиона.

В литературе [8—10] также широко обсуждаются антиоксидантные свойства гормона шишковидной железы мелатонина, активность которого сравнивают с активностью глутатиона, причем не в пользу последнего [11]. Такое заключение, на наш взгляд, является недостаточно корректным, поскольку в публикациях нет данных сравнительных исследований антиоксидантной активности этих соединений в одинаковых условиях и на молекулярном уровне.

С нашей точки зрения, достаточно корректно судить об антиоксидантной активности глутатиона и мелатонина можно на основании изучения реакций каталитического окисления этих соединений кислородом и его активными формами (АФК), при образовании последних *in vitro* в условиях, моделирующих “кислородный стресс” организма.

Вместе с тем исследование каталитического окисления *in vivo*, природных антиоксидантов, которое происходит под влиянием ферментов и ионов биометаллов переменной валентности, сопряжено с влиянием большого числа разнообразных взаимосвязанных процессов, стабилизация которых в условиях экспериментов на животных и даже на бактериях является весьма проблематичной. Очевидно, поэтому наблюдается непрерывное расширение круга исследований окислительных процессов *in vitro* с использованием различных физико-химических методов. Причем объектами таких исследований являются как экзогенные синтетические, так и природные эндогенные антиоксиданты, участвующие в системе защиты организма от “кислородного стресса” [12].

Возможность такого моделирования была установлена и успешно использована нами ранее [13]. Анализ полученных нами результатов электрохимических исследований мелатонина и глутатиона позволил сделать вывод о том, что глутатион и мелатонин проявляют антирадикальную активность, где глутатион значительно более активный антиоксидант, чем мелатонин. А стимуляция мелатонином иммунной системы организма скорее всего связана с его способностью проникать сквозь биомембраны. [14]. Проведенный нами анализ электрохимических результатов изучения влияния исследованных соединений на ионы двухвалентного железа, участвующие в образовании гидроксильных радикалов, показал, что глутатион, в отличие от мелатонина, действует как активный превентивный антиоксидант.

Полученные представления приближают к более глубокому пониманию механизма процессов, протекающих *in vivo* с участием глутатиона и мелатонина, однако не дают прямого ответа об антиоксидантной активности глутатиона и мелатонина. Поэтому представляется целесообразным изучение механизма взаимодействия этих антиоксидантов (МЛТ и GSH) с гидроксил-радикалом методами квантовой химии, что, на наш взгляд, позволяет на микроскопическом электронном уровне не только получить данные о положительном эффекте их применения, но и установить потенциальную значимость использования как лекарственных препаратов. Важным, с нашей точки зрения, также является перспективность квантово-химических расчетов для правильной передачи особенностей взаимодействия некоторых классов биологических молекул с целью научно обоснованного синтеза в дальнейшем химико-фармацевтических препаратов.

Цель работы — изучение механизма взаимодействия молекул мелатонина и глутатиона с гидроксил-радикалами на основании результатов квантово-химических расчетов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Изучение механизма взаимодействия МЛТ и GSH с гидроксил-радикалом проводили путем квантово-химических неэмпирических расчетов с применением пакета программ GAMESS (версия от 27 марта 2007года), с использованием гаусовских базисных наборо-

вов: в валентно-расщепленном базисе Хузинаги в неограниченном приближении Хартри–Фока–Рутана метода ССП МО ЛКАО [15], в данной работе применялась оптимизированная геометрии молекулы МЛТ [16], впервые установленная нами (рис. 1, а).

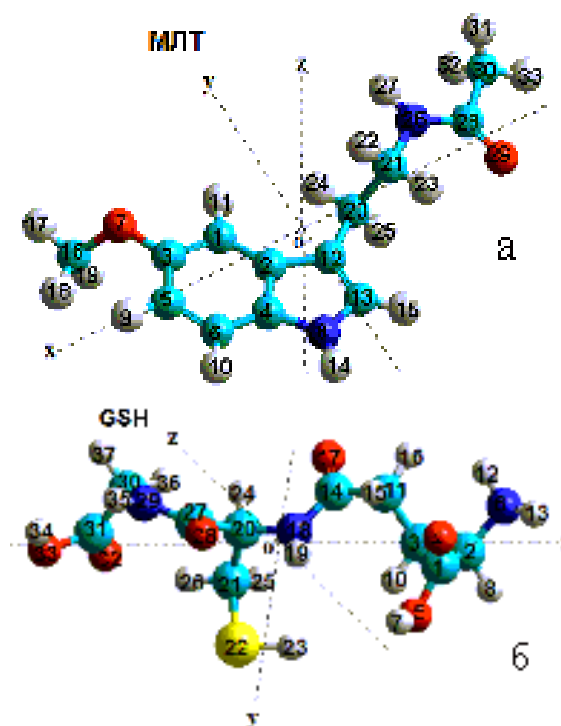


Рис. 1. Строение молекул мелатонина (а) и глутатиона (б).

Геометрическое и электронное строение молекулы глутатиона также устанавливали, как и для молекулы МЛТ, квантово-химически в неэмпирическом неограниченном приближении Хартри–Фока–Рутана метода ССП МО ЛКАО (рис. 1, б). В процессе вычисления использовали градиентную технику полной автоматической оптимизации геометрии объектов с одновременной сменой длины связей и углов до значения максимальной компоненты градиента 0.001. Из числа свободных радикалов объектом изучения был взят гидроксил-радикал ($\bullet\text{OH}$) с предварительно проведенной оптимизацией геометрического строения ($R_{(\bullet\text{OH})} = 0.0987$ нм [17]).

Для моделирования общих закономерностей антиоксидантных свойств глутатиона, по результатам поиска минимумов потенциальной энергии, отвечающих максимуму взаимодейст-

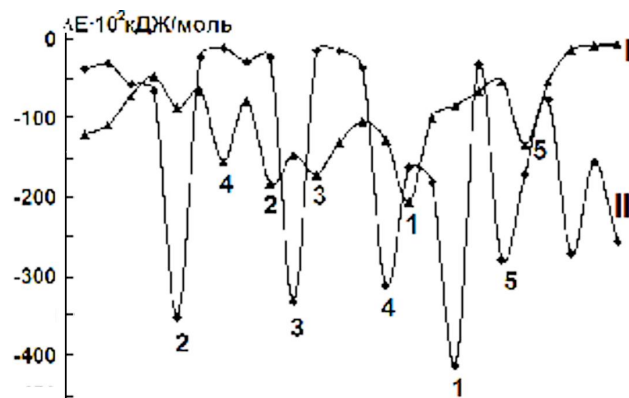


Рис. 2. Изменение величин энергии связи ΔE в положениях (1—5), отвечающих наиболее глубоким минимумам потенциальной энергии взаимодействия гидроксил-радикала с антиоксидантами мелатином (I) и глутатионом (II), при движении $\bullet\text{OH}$ вдоль координаты реакции.

вия гидроксил-радикала с молекулой GSH, нами было выделено 5 наиболее глубоких из 11 обнаруженных, что позволило определить основные “направления атаки” гидроксил-радикала на молекулу GSH (рис. 2). На рисунке представлены также значения энергии связей взаимодействий МЛТ... $\bullet\text{OH}$ для 5 наиболее глубоких минимумов из 16, обнаруженных нами ранее [17]. Такое наложение кривых для величин энергий связей взаимодействий GSH— $\bullet\text{OH}$ и МЛТ— $\bullet\text{OH}$ не только дает полную наглядность полу-

Т а б л и ц а 1

Изменение величин оптимизированных расстояний (ΔR) и порядков связей (ΔB_{ij}) между атомами при взаимодействии одного гидроксил-радикала с молекулами МЛТ и GSH (выборочные данные)

№ п/п	Молекула	Гидроксил-радикал	$\Delta R \cdot 10^{10}$, м	ΔB_{ij}	№ п/п	Молекула	Гидроксил-радикал	$\Delta R \cdot 10^{10}$, м	ΔB_{ij}
Взаимодействие МЛТ... $\bullet\text{OH}$					Взаимодействие GSH... $\bullet\text{OH}$				
1	МЛТ	C—H	3.332	–0.585	1	GSH	S—H	2.256	—
	CP	H—O	–0.012	–0.032		CP	H—O	–0.017	–0.014
2	МЛТ	C—H	3.561	–0.892	2	GSH	C—H	2.12	—
	CP	H—O	–0.010	–0.030		CP	H—O	–0.014	–0.018
3	МЛТ	N—H	0.961	–0.867	3	GSH	N—H	–0.046	–0.044
	CP	H—O	–0.017	–0.007		CP	H—O	0.005	–0.075
4	МЛТ	C—H	2.031	–0.863	4	GSH	C—H	–0.048	–0.046
	CP	H—O	–0.016	0.008		CP	H—O	0.001	–0.015
5	МЛТ	C—H	2.279	–0.751	5	GSH	C—H	–0.052	0.022
	CP	H—O	–0.016	–0.018		CP	H—O	0.013	–0.076

ченных результатов расчета для 5 наиболее глубоких минимумов этих взаимодействий (рис. 3), но и позволяет в первом приближении без проведения дополнительного анализа предположить более высокую антиоксидантную активность глутатиона, которая идентифицируется наличием более глубоких минимумов величин ΔE , превышающих аналогичные значения для взаимодействий МЛТ с $\bullet\text{OH}$ на 1.5—3 кДж/моль.

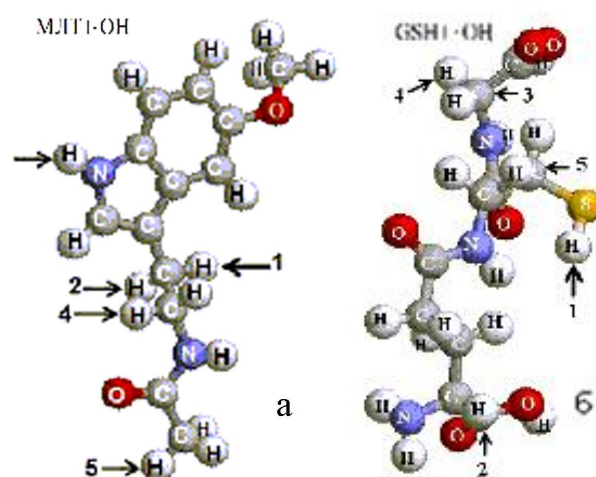


Рис. 3. Наиболее вероятные направления взаимодействия, отвечающие абсолютному (1) и локальным (2—5) минимумам энергии взаимодействия молекул антиоксидантов мелатонина (a) и глутатиона (б) с гидроксил-радикалом.

Сравнительный анализ результатов изменения величин порядков связей (B_{ij}) между “периферическими” атомами в молекулах МЛТ и GSH показал, что для всех пяти направлений взаимодействия $\bullet\text{OH}$ ослабляет “периферические” связи C–H, N–H молекулы МЛТ и C–H, N–H, S–H молекулы глутатиона в 2–3 раза, а для положений 1 и 2 взаимодействия GSH– $\bullet\text{OH}$ наблюдается, по данным расчета, вообще разрыв связей S–H или C–H с образованием молекулы воды, подтверждая тем самым наличие более сильных антиоксидантных свойств молекулы GSH в сравнении с молекулой МЛТ (табл. 1).

Вместе с тем представленный выше анализ был произведен для моделирования взаимодействия каждой из молекул МЛТ и GSH только с одним гидроксил-радикалом. Этот результат, в сочетании с утверждением об особой роли GSH в антиоксидантной защите организма [7], вызванной red-oxi-реакциями, происходящими в различных органах человека благодаря эффекту обратимости red-oxi сульфгидрильной группы глутатиона, влияющему на протекание таких болезней, как сахарный диабет, болезнь Альцгеймера, Паркинсона и других [18], стимулирует расширение направленности моделирования. Поэтому для приближения результатов расчета к реальным условиям взаимодействия молекул мелатонина и глутатиона с гидроксил-радикалом в организме человека и моделирования ситуации изменения концентрации гидроксил-радикала относительно молекул МЛТ и GSH нами был принят расчет взаимодействия молекул антиоксидантов одновременно с пятью гидроксил-радикалами в местах, которые соответствуют положениям минимумов энергии взаимодействия молекул МЛТ и GSH со свободным радикалом (рис. 4).

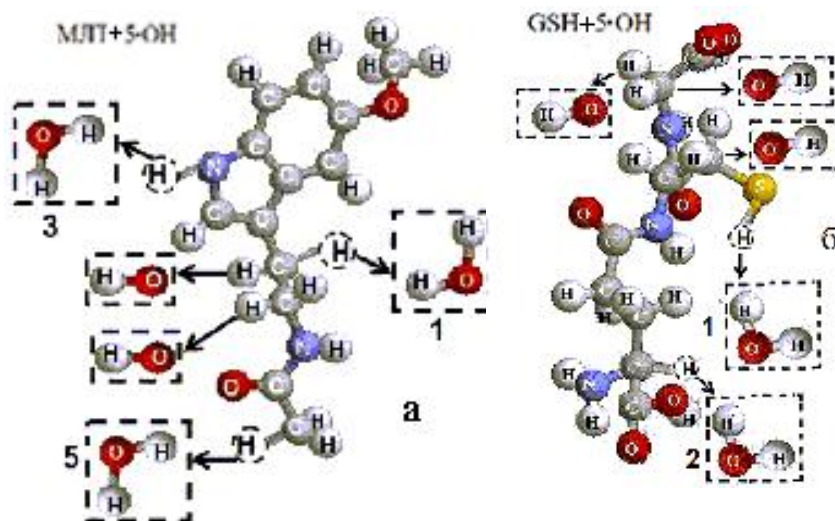


Рис. 4. Концептуальная схема взаимодействия пяти гидроксил-радикалов с молекулами антиоксидантов мелатонина (а) и глутатиона (б).

Т а б л и ц а 2

Изменение величин оптимизированных расстояний (ΔR) и порядков связей (ΔB_{ij}) между атомами при взаимодействии молекул мелатонина и глутатиона с гидроксил-радикалами (выборочные данные)

№ п/п	Гидроксил-радикал	$\Delta R \cdot 10^{10}$, м	ΔB_{ij}	№ п/п	Гидроксил-радикал	$\Delta R \cdot 10^{10}$, м	ΔB_{ij}
Взаимодействие МЛТ....•OH				Взаимодействие GSH....•OH			
1	C–H	1.702	–0.521	1	S–H	0.673	–0.883
2	C–H	–0.011	–0.061	2	C–H	1.694	—
3	N–H	1.039	–0.847	3	N–H	0.342	–0.161
4	C–H	0.008	–0.037	4	C–H	–0.050	0.027
5	C–H	1.027	–0.774	5	C–H	–0.062	0.036

Анализ данных табл. 2 показывает, что взаимодействие одновременно пяти гидроксил-радикалов с молекулой GSH также способствует ослаблению, однако более “мягкому”, “периферических” связей C–H и S–H антиоксиданта в положениях 1 и 2, которое, по-видимому, вызвано особой ролью сульфгидрильной группы GSH в антиоксидантной и антирадикальной защите организма человека [7].

Для всех направлений взаимодействия $\bullet\text{OH}$ с молекулой МЛТ наблюдается существенное, но не одинаковое, ослабление связей в положениях 2,4 на фоне сильного ослабления (~9–10 раз) в положениях 1,3,5, инициирующее отрыв трех атомов водорода.

ВЫВОДЫ. Таким образом, главным результатом сравнительного моделирования взаимодействия гидроксил-радикала с молекулами МЛТ и GSH следует считать наличие существенных антиоксидантных свойств мелатонина и глутатиона, больших естественно у глутатиона, которые проявляются в ослаблении “периферических” связей атомов по основным направлениям взаимодействия, отвечающим наиболее глубоким минимумам потенциальной энергии.

Предложенная концептуальная схема изменения межатомных связей между “периферическими” атомами антиоксидантов под воздействием свободного радикала •ОН позволила установить наиболее вероятные активные центры в протекании red-oxi-реакций, обуславливающие антиоксидантную активность МЛТ и GSH.

На основании результатов квантово-химического моделирования взаимодействия молекул мелатонина и глутатиона с гидроксил-радикалом найден микроскопический механизм антирадикальной активности этих молекул, позволивший установить приоритет антирадикальной активности GSH в сравнении с таковым для МЛТ, вызванный разрывом “периферических” связей C–H и S–H в молекуле глутатиона.

Моделирование эффекта увеличения концентрации гидроксил-радикала относительно молекул GSH и МЛТ (5:1) принципиально не меняет обнаруженный механизм, что указывает на инвариантность протекания таких реакций относительно концентрации свободных радикалов.

РЕЗЮМЕ. Проведено порівняльне моделювання взаємодії молекул глутатіону і мелатоніну з гідроксил-радикалом за результатами неемпіричних квантово-хімічних розрахунків. Встановлено пріоритет антирадикальної активності глутатіону в порівнянні з мелатоніном. Показано, що гідроксил-радикал стимулює відрив у молекул мелатоніну і глутатіону “периферичних” атомів водню. Встановлено інваріантність протікання таких реакцій щодо концентрації гідроксил-радикала.

SUMMARY. Comparative modeling of the interaction of molecules of glutathione and melatonin hydroxyl-radical conducted on the results of ab initio quantum chemical calculations. Priority antiradical activity of glutathione as compared to melatonin is installed. In the molecules of melatonin and glutathione showed that the hydroxyl radical stimulates the “peripheral” breaking of the hydrogen atoms. The invariance of the flow of such reactions on the concentration of the hydroxyl-radical is installed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прайор У. Свободные радикалы в биологии / Под ред. акад. Н.М.Эммануэля, пер. В.И.Найдич. -М.: Мир, 1979.
2. Осипов А.Н., Азизова О.А., Владимиров Ю.А. // Успехи биол. химии. -1990. -**31**.-С. 180—208.
3. Каган В.Е., Сербинова Е.А., Минин А.А. // Биохимия. -1985. -**50**, № 6. -С. 986—991.
4. Анисимов В.Н., Прокопенко В.М., Хавинсон В.Х. // Докл. РАН. -1995. -**343**, № 4. -С. 557—559.
5. Арушанян Э.Б. // Эксперим. и клин. фармакология. -1992. -**55**, № 5. -С. 72—77.
6. Чеснокова Н.П. // Успехи соврем. естествознания. -2006. -№ 7. -С. 29—41.
7. Hothorn M. // J.Biological Chem. -2006. -**281**. -P. 57—65.
8. Кветная Т.В. Мелатонин: Роль и значение в возрастной патологии / Под ред. В.Х.Хавинсона. -СПб.: ВМЕДА, 2003.
9. Анисимов В.Н., Виноградова И.А. // Вопросы онкологии. -2006. -**53**, № 5. -С. 491—498.
10. Левин Я.И. // Рус. мед. журн. -2007. -№ 24. -С. 1851—1855.
11. Russel J. // News Physiol. Sci. -2000. -**15**.-P. 246—250.
12. Беленичев И.Ф. // Соврем. проблемы токсикологии. -2003. -№ 2. -С. 2—16.
13. Шаповал Г.С., Кузнецова Т.Ю., Соловйов В.В. // Доп. НАН України. -2009. -№ 9. -С. 159—164.
14. Комаров Ф.И., Рапопорт С.И., Малиновская Н.К. Мелатонин в норме и патологии. -М.: Медпрактика, 2004.
15. Granovsky A.A. PC GAMESS / Firefly version 7.1. [Electronic resource]. -Access mode //http://clas.sic.chem.msu.su/gran/games /index.html
16. Соловьев В.В., Кузнецова Т.Ю. // Сб. материалов междунаро. научно-техн. конф. “Перспективные разработки науки и техники”. -Белгород, 2004. -С. 51—55.
17. Соловьев В.В., Кузнецова Т.Ю. // Вісн. КДПУ ім. М.Остроградського. -2007. -Вип. 6, ч. 1. -С. 129—131.
18. Бачурин С.О. // Вопросы мед. химии. -2001. -№ 2. -С. 11—25.

М.Й.Філеп, М.Ю.Сабов, А.М.Соломон, І.Є.Барчій, Є.Ю.Переш

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ $\text{Ti}_2\text{Te—SnTe—PbTe}$

Методами диференційного термічного (ДТА) та рентгенівського фазового (РФА) аналізів досліджено характер фізико-хімічної взаємодії у квазіпотрійній системі $\text{Ti}_2\text{Te—SnTe—PbTe}$. Вперше побудовано фазову діаграму перерізу $\text{Ti}_2\text{Te—Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Te}$ та просторову діаграму стану системи $\text{Ti}_2\text{Te—SnTe—PbTe}$. Встановлено, що система $\text{Ti}_2\text{Te—SnTe—PbTe}$ є квазіпотрійною у всьому концентраційному інтервалі, уточнено проекцію поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник.

ВСТУП. Одним із методів покращення термоелектричної добротності матеріалів є пониження фононної складової теплопровідності шляхом використання твердих розчинів на основі фаз із високими термоелектричними параметрами [1]. У цьому аспекті система $\text{Ti}_2\text{Te—SnTe—PbTe}$ викликає певний науковий та практичний інтерес, оскільки вона сформована бінарними фазами з високою термоелектричною ефективністю [2, 3]. Окрім того, у системах $\text{Ti}_2\text{Te—Sn(Pb)Te}$ утворюються проміжні фази $\text{Ti}_4\text{Sn(Pb)Te}_3$, що також відносяться до перспективних термоелектричних матеріалів [4].

Згідно з літературними даними, у системі $\text{Ti}_2\text{Te—SnTe—PbTe}$ утворюються неперервні ряди твердих розчинів (НРТР) на перерізах SnTe—PbTe [5] та $\text{Ti}_4\text{SnTe}_3\text{—Ti}_4\text{PbTe}_3$ [6, 7]. Однак автори робіт [8, 9] розглядають часткові системи $\text{Ti}_2\text{Te—Ti}_4\text{Sn(Pb)Te}_3$ перерізів $\text{Ti}_2\text{Te—Sn(Pb)Te}$ як неквазібінарні, що суперечить даним робіт [10–12], згідно з якими в обох часткових системах формуються неперервні ряди твердих розчинів.

З огляду на це метою даної роботи було уточнити фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Ti}_2\text{Te—SnTe—PbTe}$, встановити межі існування твердих розчинів та координати точок нонваріантних процесів.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Вихідні бінарні сполуки Ti_2Te , SnTe та PbTe одержували з елементарних компонентів (Ti-000 , Sn-ОВЧ , Pb-ОВЧ-000 (0.99995), Te-TB-4 (0.99997)) у вакуумованих до 0.133 Па кварцевих ампулах. Синтез проводили прямим однократним температурним методом, технологічні режими підбирали на основі $T\text{—}x$ -діаграми стану компонентів, які приймали участь у хімічній взаємодії.

Отримані халькогеніди ідентифікували ме-

тодами диференційно-термічного (ДТА, комбінована хромель-алюмелева термopара, нагрів здійснювали за допомогою програмованого нагрівача РИФ-101) та рентгенівського фазового аналізу (РФА, дифрактометр ДРОН-4, CuK_α -випромінювання, Ni -фільтр) шляхом співставлення експериментальних та літературних даних.

Для вивчення характеру взаємодії у системі $\text{Ti}_2\text{Te—SnTe—PbTe}$ було вирішено дослідити політермічний переріз $\text{Ti}_2\text{Te—Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Te}$. З цієї мети із вихідних бінарних сполук синтезували 10 сплавів, отримані зразки досліджували методами ДТА та РФА. На дифрактограмах зразків, які знаходяться у концентраційному інтервалі 10–60 % мол. Ti_2Te , спостерігали дві системи рефлексів, що відповідають кубічній (НРТР на основі SnTe та PbTe) та тетрагональній фазам (НРТР на основі Ti_4SnTe_3 та Ti_4PbTe_3), а в інтервалі концентрацій 64–100 % мол. Ti_2Te — лише тетрагональній фазі.

За допомогою програми UnitCell [13] у відповідних концентраційних інтервалах розраховували параметри ґратки окремих фаз (рис. 1). Лінійна зміна параметрів ґратки в інтервалі концентрацій 64–100 % мол. Ti_2Te свідчить про утворення в цих межах твердих розчинів. Сталість параметрів ґратки кубічної фази в інтервалі концентрацій 10–64 % мол. Ti_2Te вказує на вузьку область граничних твердих розчинів з боку системи SnTe—PbTe (до 10 % мол.).

Політермічний переріз $\text{Ti}_2\text{Te—Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Te}$ (рис. 2) при високих температурах перетинає поля первинних кристалізацій α -фази на основі твердого розчину $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$ ($L+\alpha$), β -фази на основі твердого розчину $\text{Ti}_4\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}_3$ ($L+\beta$) та евтектики ($L+\alpha+\beta$), а при низьких температурах — поля існування α -, β -твердих розчинів

та евтектичної суміші $\alpha + \beta$. Гілки первинних кристалізацій α - та β -кристалів, які утворюють ліквідус системи, перетинаються у точці з координатами: 50 % мол. Tl_2Te , 841 К. Переріз $\text{Tl}_2\text{Te} - \text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Te}$ є квазібінарним у підсолідусній частині. Причиною цього є те, що він перетинає дві вторинні квазіпотрійні системи, є з'єднувальною прямою між двома вторинними системами $\text{Tl}_2\text{Te} - \text{Tl}_4\text{SnTe}_3 - \text{Tl}_4\text{PbTe}_3$ та $\text{Tl}_4\text{SnTe}_3 - \text{Tl}_4\text{PbTe}_3 - \text{PbTe} - \text{SnTe}$, які поділені між собою квазібінарним перерізом $\text{Tl}_4\text{SnTe}_3 - \text{Tl}_4\text{PbTe}_3$.

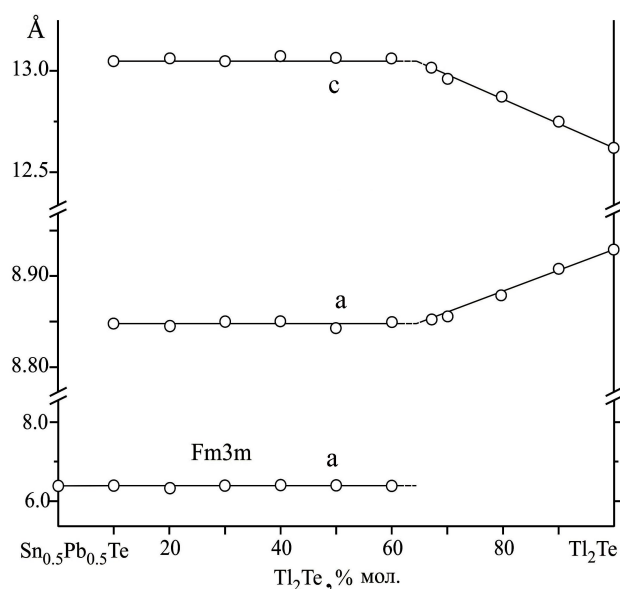


Рис. 1. Зміна параметрів ґратки кубічної та тетрагональної фаз у системі $\text{Tl}_2\text{Te} - \text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Te}$.

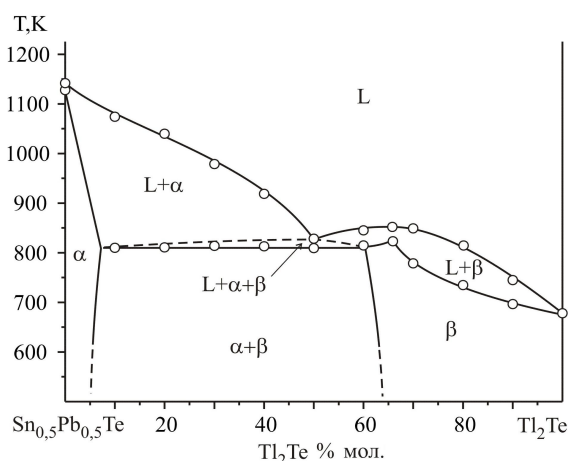


Рис. 2. Фазова діаграма стану перерізу $\text{Tl}_2\text{Te} - \text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Te}$.

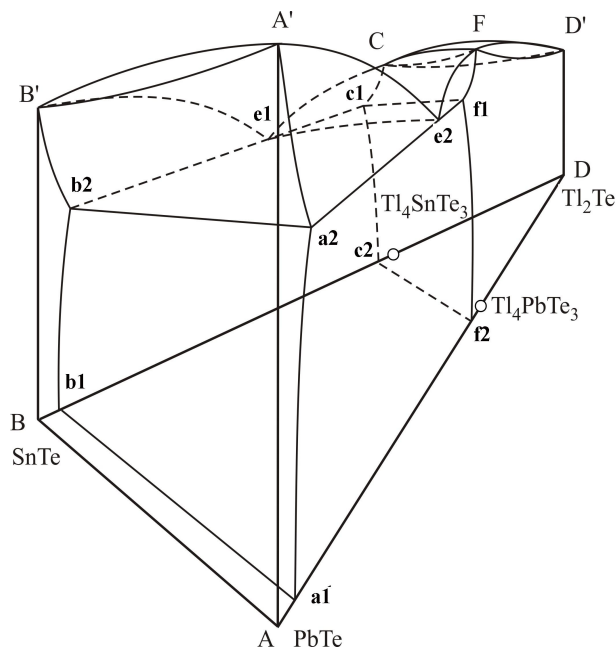


Рис. 3. Діаграма стану квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{Te} - \text{SnTe} - \text{PbTe}$.

На основі літературних та одержаних нами експериментальних даних побудовано просторову діаграму стану (рис. 3) та проекцію поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник (рис. 4) квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{Te} - \text{SnTe} - \text{PbTe}$.

Система $\text{Tl}_2\text{Te} - \text{SnTe} - \text{PbTe}$ характеризується перебігом моноваріантного евтектичного процесу, який проходить в інтервалі температур 863–773 К ($e_2 - e_1$). Ліквідус потрійної системи $\text{Tl}_2\text{Te} - \text{SnTe} - \text{PbTe}$ складається з двох поверхонь первинної кристалізації: α -фази ($A' - B' - e_1 - e_2 - A'$) та β -фази ($F - e_2 - e_1 - C - D' - F$). Солідус системи складається з трьох поверхонь: $A' - B' - b_2 - a_2 - A'$ (відповідає повній кристалізації α -фази), $F - f_1 - c_1 - C - D' - F$ (повна кристалізація β -фази) та $f_1 - e_2 - a_2 - b_2 - e_1 - c_1 - f_1$ (сумісна кристалізація α - та β -фази). Граничні тверді розчини на основі α -фази не перевищують 6 % мол. Tl_2Te , а на основі β -фази займають значний концентраційний інтервал від 64 до 100 % мол. Tl_2Te .

На рис. 4 наведено проекцію поверхні ліквідусу системи $\text{Tl}_2\text{Te} - \text{SnTe} - \text{PbTe}$ на концентраційний трикутник. Вона складається з двох полів первинної кристалізації: α -твердого розчину, який обмежений лініями $\text{PbTe} - \text{SnTe} - e_1 - e_2 - \text{PbTe}$ та β -твердого розчину, який обмежений лініями $\text{Tl}_4\text{PbTe}_3 - e_2 - e_1 - \text{Tl}_4\text{SnTe}_3 - \text{Tl}_2\text{Te} - \text{Tl}_4\text{PbTe}_3$.

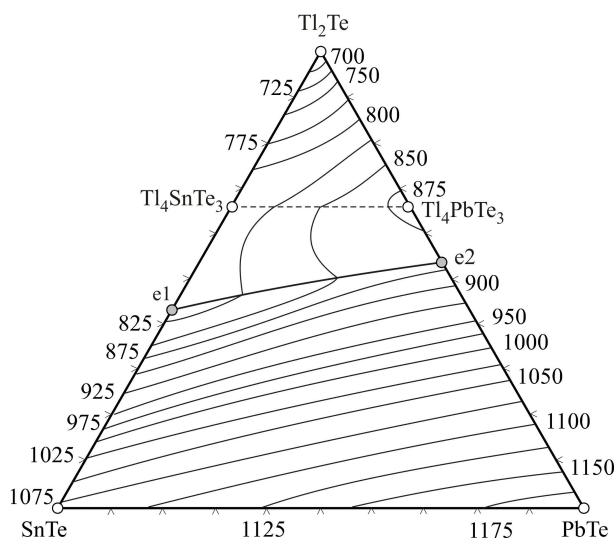


Рис. 4. Проекція поверхні ліквідусу системи Tl_2Te — SnTe — PbTe на концентраційний трикутник.

Поверхні первинних кристалізацій перетинаються вздовж лінії моноваріантної рівноваги e_1 — e_2 , на якій в інтервалі температур 773—863 К проходить евтектичний процес $L \leftrightarrow \alpha + \beta$.

ВИСНОВКИ. Таким чином, вперше побудовано фазову діаграму перерізу Tl_2Te — $\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Te}$ та просторову діаграму стану системи Tl_2Te — SnTe — PbTe . Встановлено, що система Tl_2Te — SnTe — PbTe є квазіпотрійною у всьому концентраційному інтервалі. Одержані результати дозволили підібрати раціональні склади та оптимальні технологічні умови синтезу зразків, що дає можливість при вивченні їх термоелектричних властивостей встановити кореляції склад—властивість.

РЕЗЮМЕ. Методами дифференціального термического (ДТА) и рентгеновского фазового (РФА) анализом исследован характер физико-химического взаимодействия в квазитройной системе Tl_2Te — SnTe — PbTe . Впервые построена фазовая диаграмма разре-

за Tl_2Te — $\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Te}$ и пространственная диаграмма состояния системы Tl_2Te — SnTe — PbTe . Установлено, что система Tl_2Te — SnTe — PbTe квазитройная во всем концентрационном интервале, уточнена проекция поверхности ликвидуса на концентрационный треугольник.

SUMMARY. The physico-chemical interaction in quasiternary system Tl_2Te — SnTe — PbTe was investigated by differential thermal analysis (DTA) and X-ray powder diffraction. For the first time the phase diagram of the Tl_2Te — $\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Te}$ section and dimensional phase diagram of the Tl_2Te — SnTe — PbTe system was build. Established that system Tl_2Te — SnTe — PbTe is quasiternary in all concentration range, the projection of the liquidus surface on concentration triangle was refined.

ЛІТЕРАТУРА

1. Шевельков А.В. // Успехи химии. -77, № 1. -С. 3—21.
2. Madelung O., Rossler U., Schulz M. (ed.). Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I, Landolt-Bornstein ser. -Vol. III / 41C. -Berlin: Springer, 1998.
3. Rowe D.M. CRC handbook of thermoelectrics. -London: CRC Press, 1995.
4. Atsuko Kosuga, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamana // Mater. Res. Soc. -2006. -886. -P. 063705 1-4.
5. Volykhov A.A., Yashina L.V., Shtanov V.I. // Inorg. Materials. -2006. -42, № 6. -P. 596—604.
6. Бабанлы М.Б., Али Аларик Готук, Кулиев А.А. // Неорган. материалы. -1979. -15, № 7. -С. 1292—1293.
7. Філеп М.Й., Сабов М.Ю. // Вісн. Ужгород. націон. ун-ту. Сер. Хімія. -2008. -Вип. 20. -С. 102—104.
8. Готук Али Аларик, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. // Неорган. материалы. -1979. -15, № 8. -С. 1356—1361.
9. Берг Л.Г., Латыпов З.М., Четкин Р.М. // Докл. АН СССР. -1969. -185, № 2. -С. 335—337.
10. Gawel W., Zaleska E., Maskiewicz E. // J. thermal analysis. -1990. -36. -P. 2323—2327.
11. Малаховська Т.О. // Наук. вісник Ужгород. націон. ун-ту. Сер. Хімія. -2011. -Вип. 26. -С. 16—18.
12. Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Барчий І.С., Переш Є.Ю. // Там же. -2008. -Вип. 19. -С. 8—10.
13. Holland T.J.B., Redfern S.A.T. // Mineralog. Magazine. -1997. -61. -P. 65—77.

УДК 541.122:536.7

В.Г.Кудин, М.А.Шевченко, Г.И.Кудин, В.С.Судацова

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ni—Y

Проведены исследования термодинамических свойств расплавов системы Ni—Y методом высокотемпературной изопериболической калориметрии в концентрационных интервалах $0 < x_Y < 0.48$ при температуре 1775 ± 5 К и $0 < x_Y < 0.34$, $0.72 < x_Y < 1$ при 1850 ± 5 К. Интегральная энтальпия смешения расплавов системы Ni—Y имеет минимум -36.9 кДж/моль при $x_Y = 0.46$, что очень близко к энтальпиям образования интерметаллидов. Активности компонентов, рассчитанные нами по диаграмме состояния, имеют большие отрицательные отклонения от идеальных растворов. Энергии смешения Гиббса расплавов Ni—Y достигают в минимуме -32.2 кДж/моль при $x_Y = 0.46$, а избыточные энергии смешения Гиббса равны -21.6 кДж/моль.

ВВЕДЕНИЕ. Никельсодержащие сплавы, которые являются основой большинства жаропрочных и конструкционных материалов, применяются в авиационной промышленности, турбиностроении и других важных отраслях народного хозяйства. Поэтому изделия, изготовленные из них, требуют высокого качества сплавов. Поскольку качество твердых сплавов в основном задается на стадии выплавки, при производстве и сварке никелевых сплавов важно использовать оптимальные, научно обоснованные технологии, базирующиеся на их физико-химических свойствах.

Сплавы Ni—Y перспективны в качестве материалов с широким комплексом уникальных физико-механических свойств (особенно как накопители водорода), а также являются основой ряда аморфных материалов. Для разработки наиболее рациональных методов получения и применения этих сплавов, а также сплавов Ni—Y—металл необходима точная информация об их термодинамических характеристиках.

Наиболее современная обобщенная диаграмма состояния с представлением экспериментальных данных о фазовых равновесиях этой системы приведена в справочнике [1]. Показано, что иттрий с никелем образует девять стехиометрических соединений: Y_3Ni , Y_3Ni_2 , YNi , YNi_2 , YNi_3 , Y_2Ni_7 , YNi_4 , YNi_5 , Y_2Ni_{17} . Причем интерметаллиды YNi и YNi_5 плавятся конгруэнтно при температурах 1338 и 1763 К соответственно.

Парциальные и интегральные энтальпии смешения расплавов Ni—Y исследованы методом калориметрии при 1873 [2], 1963 [3], 1923 [4] и

1787 К в работе [5], а энтальпии образования никелидов иттрия — в [6, 7]. Эти данные приведены в табл. 1, 2 и на рис. 1, 2.

Энтальпии смешения [4] являются слабо экзотермическими и плохо согласуются с остальными значениями. Остальные данные согласу-

Т а б л и ц а 1

Парциальные и интегральные энтальпии смешения расплавов системы Ni—Y по данным работ [2—5] (кДж/моль)

x_Y	$-\Delta H$	x_Y	$-\Delta H$	x_Y	$-\Delta H_Y$	x_Y	$-\Delta H_Y$	$-\Delta H$
[3]		[4]		[2]		[5]		
0.105	12.38	0.091	1.97	0.003	158.96	0	190	0
0.179	19.54	0.191	5.34	0.046	143.32	0.1	120	19
0.259	24.10	0.297	6.74	0.082	126.38	0.2	70.1	26
0.313	26.06	0.392	5.90	0.108	112.70	0.3	30.9	30
0.372	26.06	0.501	7.02	0.141	96.42	0.4	30	33
0.4	26.06	0.601	8.15	0.169	82.08			
0.464	25.41	0.701	7.58	0.203	68.40			
0.536	22.80	0.798	7.02	0.241	55.37			
0.597	20.20	0.896	3.93	0.274	43.00			
0.669	16.94							
0.751	12.38							
0.805	9.77							
0.869	7.17							
0.918	3.26							
0.964	0.65							

Т а б л и ц а 2

Энтальпии образования соединений в системе Ni—Y (кДж/моль) по данным работ [6, 7]

Соединение	$-\Delta H$ [6]	Соединение	$-\Delta H$ [6]	$-\Delta H$ [7]
Y_2Ni_{17}	13	YNi_3	29	30.26 ± 6.92
YNi_5	34	YNi_2	31	31.11 ± 5.79
YNi_4	25	YNi	35	39.19 ± 7.61
Y_2Ni_7	28	Y_3Ni_2	35	
		Y_3Ni	33	

ются между собой и с энтальпиями образования интерметаллидов лучше, но требуют уточнения.

Цель настоящей работы — определить энтальпии смешения жидких сплавов системы Ni—Y.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Нами проведены исследования термодинамических свойств расплавов системы Ni—Y методом высокотемпературной изопериболической калориметрии в концентрационных интервалах $0 < x_Y < 0.48$ при температуре 1775 ± 5 К и $0 < x_Y < 0.34$, $0.72 < x_Y < 1$ при 1850 ± 5 К. Для проведения опытов использовали такие материалы: никель электролитический (99.9 %), дистиллят иттрия ИтМД-2 (99.999 %). Как эталонное вещество применяли вольфрам класса А2 (99.96 %). Исследование проводили в атмосфере аргона или гелия высокой чистоты. Методика проведения экспериментов и обработки результатов подробно описаны в работе [8]. Погрешность в определении парциальных энтальпий смешения компонентов составляла ± 10 %, интегральных — ± 1 %.

Полученные нами парциальные энтальпии смешения расплавов системы Ni—Y представлены на рис. 1, а интегральные — на рис. 2.

Как видно из рис. 2, согласно нашим данным, интегральная энтальпия смешения расплавов системы Ni—Y имеет минимум -36.9 кДж/моль при $x_Y = 0.46$, что очень близко к энтальпиям образования интерметаллидов, исследованных при более низких температурах, и хорошо согласуется с данными работ [3] и [6] в области, богатой никелем.

В настоящее время отсутствуют эксперименты по определению активностей компонентов ра-

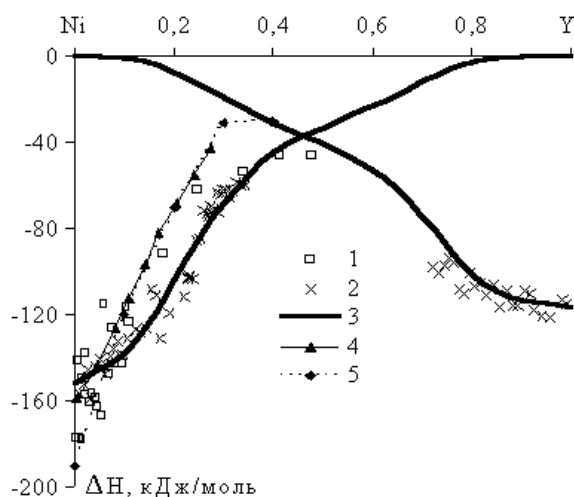


Рис. 1. Парциальные энтальпии смешения Y и Ni в расплавах системы Ni—Y: 1 — наши данные, 1775 К; 2 — наши данные, 1850 К; 3 — аппроксимирующие кривые; 4 — данные [2], 1873 К; 5 — данные [5], 1787 К.

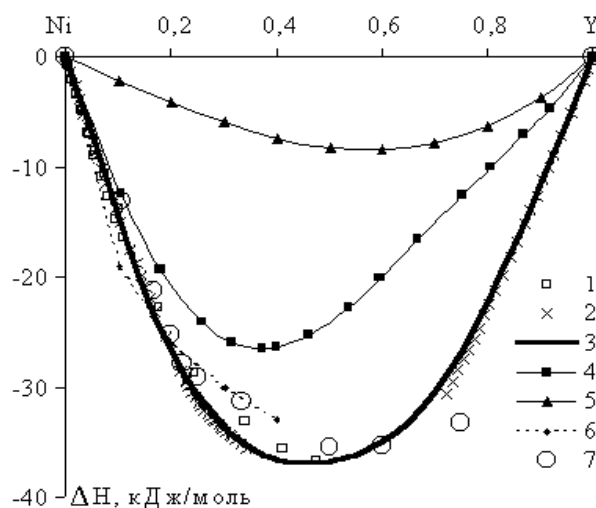


Рис. 2. Интегральные энтальпии смешения расплавов [2—5] и образования интерметаллидов [6] в системе Ni—Y: 1 — наши данные, 1775 К; 2 — наши данные, 1850 К; 3 — аппроксимирующая кривая; 4 — данные [3], 1963 К; 5 — данные [4], 1923 К; 6 — данные [2], 1873 К; 7 — данные работы [6].

сплавов системы Ni—Y из-за сложностей, связанных с высокой тугоплавкостью и химической агрессивностью этих расплавов. Так как термодинамические свойства сплавов и диаграммы состояния систем тесно связаны между собой, для оценки активностей компонентов расплава це-

лесообразно использовать координаты линии ликвидуса, которые для большинства двойных и даже некоторых тройных систем надежно определены.

К системе Ni—Y мы применяли следующий метод расчета активностей компонентов и энергий Гиббса смешения расплавов по координатам линии ликвидуса диаграммы состояния.

Для участков концентраций $0 < x_Y < 0.07$ и $0.73 < x_Y < 1$, в которых имеется равновесие расплав—чистый твердый металл, используем уравнение $\mu_i^l = \mu_i^{s0}$ (химические потенциалы первого компонента в жидкой и твердой фазах). Подставив выражения для μ_i , получим такие выражения:

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

Иттрий имеет аллотропный переход при 1478 °С, который можно учесть, используя $\Delta S_{\text{пл}} + \Delta S_{\text{перех}}$ вместо $\Delta S_{\text{пл}}$. Получаем активности Ni при $0 < x_Y < 0.07$ и Y при $0.73 < x_Y < 1$.

Для центральной части диаграммы, где имеется равновесие расплава с интерметаллическими соединениями, которые плавятся конгруэнтно ($0.08 < x_Y < 0.24$; $0.43 < x_Y < 0.66$), применяли 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 x_2 (стандартное состояние — компонент в интерметаллиде; пересчет на чистый компонент выполняли по данным, полученным на предыдущем этапе); $\Delta S_{\text{пл}}$ — энтропия плавления интерметаллида; y_2 — мольная доля компонента 2 в интерметаллиде; $\Delta T = T_{\text{пл}} - T_{\text{лиq}}$. Для интервалов, в которых соединения, плавящиеся инконгруэнтно, находятся в равновесии с расплавом ($0.07 < x_Y < 0.08$; $0.24 < x_Y < 0.43$; $0.66 < x_Y < 0.73$), нужно использовать такую экстраполяцию, чтобы на этих участках зависимость активности компонентов описывалась плавной кривой и коррелировала с другими данными.

Наконец, при $0 < x_Y < 0.07$ и $0.73 < x_Y < 1$ активности Y и Ni соответственно находим интегри-

рованием уравнения Гиббса–Дюгема ($x_N d \ln(a_{\text{Ni}}) + x_Y d \ln(a_Y) = 0$), используя активности другого компонента, полученные на первом этапе расчетов.

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

$$\frac{d \ln a_i}{dT} = \frac{\bar{\Delta H}_i}{RT^2}.$$

Но точность почти не потеряется, если предположить, что $\bar{\Delta H}_i(T) \approx \text{const}$, а при увеличении температуры активность компонентов стремится к их мольной доле, что позволяет упростить уравнение Клапейрона–Клаузиуса:

$$\int_T^\infty d \ln a_i \approx \frac{\bar{\Delta H}_i}{R} \int_T^\infty \frac{dt}{T^2} = -\frac{\bar{\Delta H}_i}{RT},$$

при $T \rightarrow \infty$, $a_i = x_i$, тогда

$$\ln \frac{a_i}{x_i} \approx \frac{\bar{\Delta H}_i}{RT}; \quad T_{\text{лиq}} \ln \frac{a_i^{\text{лиq}}}{x_i} \approx T \ln \frac{a_i^T}{x_i}.$$

На рис. 3 приведены активности компонентов расплавов, рассчитанные нами из диаграм-

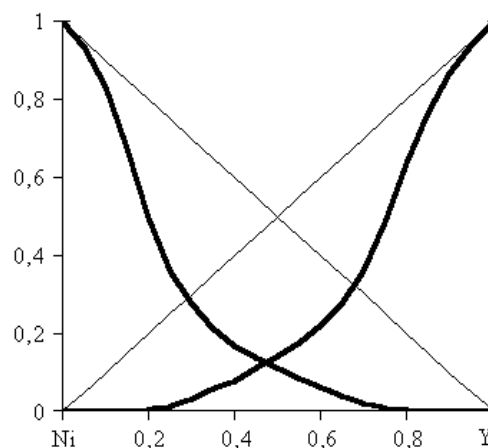


Рис. 3. Активности Y и Ni при 1800 К, рассчитанные нами из диаграммы состояния.

мы состояния при температуре 1800 К.

Видно, что активности компонентов, полученные нами расчетом из диаграммы состояния, имеют большие отрицательные отклонения от идеальных растворов.

Нами также рассчитаны энергии смешения Гиббса расплавов Ni—Y, которые достигают минимума -32.2 кДж/моль при $x_Y=0.46$; избыточные энергии смешения Гиббса достигают -21.6 кДж/моль. Следовательно, избыточные энергии смешения Гиббса очень близки к энтальпиям смешения, полученным нами методом калориметрии. Эти данные позволяют вычислить энтропии смешения расплавов. Простые и избыточные интегральные энтропии смешения расплавов Ni—Y (Дж/моль/К) приведены на рис. 4.

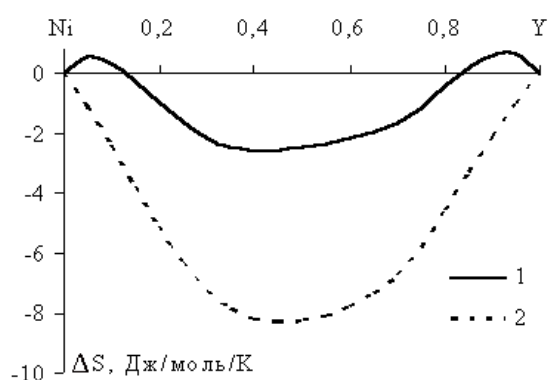


Рис. 4. Простые и избыточные интегральные энтропии смешения расплавов системы Ni—Y, рассчитанные при 1800 К: 1 — ΔS ; 2 — $\Delta S^{\text{изб}}$.

Видно, что абсолютные значения интегральной энтропии смешения не превышают 2.5 Дж/моль·К, а избыточные энтропии смешения являются небольшими отрицательными величинами.

РЕЗЮМЕ. Проведено дослідження термохімічних властивостей розплавів системи Ni—Y методом високотемпературної ізоперіболічної калориметрії в концентраційних інтервалах $0 < x_Y < 0.48$ при температурі 1775 ± 5 К та $0 < x_Y < 0.34$, $0.72 < x_Y < 1$ при 1850 ± 5 К. Інтегральна ентальпія змішування розплавів си-

стеми Ni—Y має мінімум -36.9 кДж/моль при $x_Y = 0.46$, що дуже близько до ентальпій утворення інтерметалідів. Активності компонентів, отримані нами розрахунком з діаграми стану, мають великі негативні відхилення від ідеальних розчинів. Енергії змішування Гіббса розплавів Ni—Y досягають у мінімумі -32.2 кДж/моль при $x_Y = 0.46$, а надлишкові енергії змішування Гіббса дорівнюють -21.6 кДж/моль.

SUMMARY. Investigations of thermochemical properties of melts of the Ni—Y system were conducted by the high-temperature isoperibolic calorimetry method in the concentration ranges $0 < x_Y < 0.48$ at 1775 ± 5 K and $0 < x_Y < 0.34$, $0.72 < x_Y < 1$ at 1850 ± 5 K. Integral enthalpy of mixing of the Ni—Y melts has minimum value -36.9 kJ/mole at $x_Y = 0.46$, that is a little less exothermic in comparison with the enthalpies of forming intermetallics. The activities of components, which were calculated with regard for the phase diagram, have large negative deviations from the ideal solutions. Mixing Gibbs energies of melts of the Ni—Y system reach minimum value -32.2 kJ/mole at $x_Y = 0.46$, and excess Gibbs energies reach minimum value -21.6 kJ/mole.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Диаграммы состояния двойных систем: В 3 т. / Под ред. Н.П.Лякишева. -М.: Машиностроение, 1996. -Т. 1.*
2. *Судацкова В.С. // Металлы. -1999. -№ 6. -С. 119—121.*
3. *Сидоров О.Ю., Есин Ю.О., Гельд П.В. // Расплавы. -1988. -№ 5. -С. 1011—1012.*
4. *Баталин Г.И., Стукало В.А., Нецименко Н.Я. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. -1977. -№ 6. -С. 44—45.*
5. *Судацкова В.С., Макара В.А., Ющенко К.А. Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів. -Київ, 2005.-Ч. 3.*
6. *Nash Ph., Hsin-Ning Su, Kleppa O. // Transactions of Non-ferrous Metals Soc. China. - 2002. -12, №. 2. -Р. 754—758.*
7. *Томилин И.А. // Металлы. -2004. -№ 5. -С. 19—23.*
8. *Судацкова В.С., Кудин В.Г. // Там же. -2001. -№ 1. -С. 29—31.*

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

Поступила 21.07.2011

УДК 541.64: 678.6

Л.В.Карабанова, О.М.Бондарук

**ТЕРМОДИНАМІКА ВЗАЄМОДІЙ ПОЛІМЕР—НАПОВНЮВАЧ
У НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАН-ПОЛІАКРИЛАТНОЇ МАТРИЦІ
ТА СИНТЕТИЧНИХ НАНОАЛМАЗІВ**

Досліджено ізотермічну сорбцію парів розчинників нанокompозитами, що створені на основі поліуретан-поліакрилатної матриці та синтетичних наноалмазів. За експериментальними ізотермами сорбції проведені розрахунки термодинамічних параметрів взаємодії полімерних компонентів та синтетичних наноалмазів при формуванні нанокompозитів. Показано, що вільна енергія змішування поліуретану, полі(2-гідроксиетилметакрилату) (ПГЕМА) та напів-ВПС з наповнювачем має від'ємне значення. Останнє означає, що при формуванні нанокompозитів енергія вивільняється та формуються щільні, міцні шари полімера на поверхні наноаповнювача. Результати розрахунків термодинамічних параметрів взаємодії узгоджуються з фізико-механічними властивостями досліджених нанокompозитів.

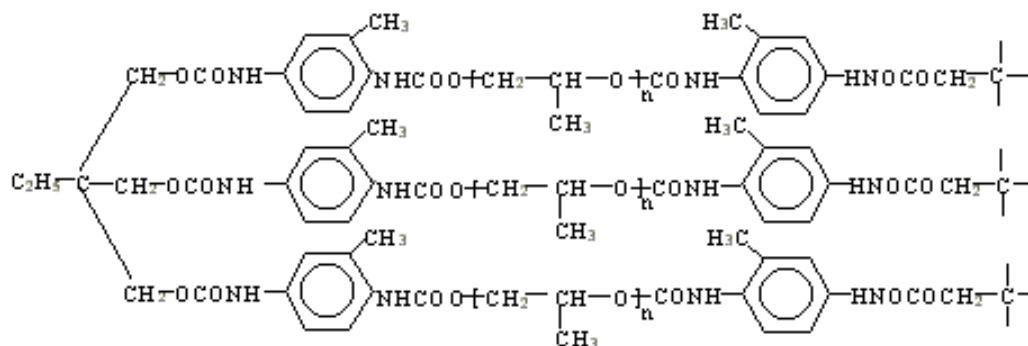
ВСТУП. Полімерні композити з невеликим вмістом наноаповнювачів останнім часом викликали значний інтерес, оскільки суттєвих змін у механічних, термічних та інших властивостях полімерів можна досягти при використанні малих домішок наноаповнювачів [1—7]. До останнього часу найбільша частина досліджень була сфокусована на полімерних нанокompозитах з шаруватими сілікатами [1, 2] та вуглецевими нанотрубками [3—5]. Серед нановуглецевих структур, що використовуються в якості полімерних наноаповнювачів, а саме, вуглецевих нанотрубок, фулеренів, ультрадисперсних синтетичних наноалмазів, синтетичні наноалмази набули значного інтересу як перспективні наноаповнювачі [4, 6, 7]. Описані успішні спроби використання нанокompозитів, що містять ультрадисперсні синтетичні наноалмази, в якості матеріалів для електроніки [8], матеріалів з протонною провідністю [9], з підвищеною теплопровідністю [10], як селективних мембран, матеріалів для нелінійної оптики [6, 7].

Для одержання нанокompозитів в якості полімерної матриці найчастіше використовують індивідуальні полімери [1—5]. Суттєвий інтерес для цього можуть представляти багатокомпонентні полімерні матриці, що отримані за принципом взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) [11—13]. Наявність декількох рівней гетерогенності в самій полімерній матриці може створи-

ти додаткові можливості регулювання властивостей нанокompозитів.

Але при створенні нанокompозитів на основі взаємопроникних полімерних сіток виникає проблема взаємозв'язку між умовами фазового розподілу компонентів та особливостями їх взаємодії з наповнювачем. У залежності від природи поверхні наповнювач впливає на зміну концентрації компонентів в об'ємі та поблизу до поверхні, на рухливість макромолекул на границі з поверхнею, що спричиняє зміну швидкості мікрофазового поділу в процесі формування взаємопроникних полімерних сіток та веде до формування матеріалів із значно зміненим комплексом властивостей [11, 14]. Дослідження міжфазних взаємодій у таких системах є однією з найважливіших задач, бо формування контактів полімер—наповнювач у наповнених системах є критичним, і воно в цілому обумовлює властивості одержаних нанокompозитів [14]. Отже, оцінка термодинамічної спорідненості наповнювачів та полімерних компонентів у наповнених полімерних системах представляє практичний інтерес.

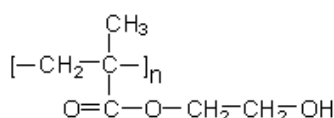
Мета роботи — оцінка термодинамічних параметрів взаємодії полімерних компонентів матриці та наноаповнювача при формуванні нанокompозитів, що складаються з тривимірного поліуретану, полі(2-гідроксиетилметакрилату), напів-ВПС на їхній основі та ультра-



дисперсного синтетичного алмазного порошку.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Об'єкти дослідження були одержані наступним чином. Напів-ВПС синтезовані на основі тривимірного поліуретану і лінійного полі(2-гідроксиетилметакрилату). Поліуретанова сітка отримана в два етапи, як описано в роботі [15]. Структура синтезованої поліуретанової сітки наведена вище.

Напів-ВПС були одержані методом послідовного синтезу. Поліуретанову сітку піддавали набряканню в мономері 2-гідроксиетилметакрилаті, що містив ініціатор фотополімеризації, до рівноважного стану. Потім проводили фотополімеризацію мономеру в температурно-контрольованому приладі з одержанням полі(2-гідроксиетилметакрилату):



Ультрадиспергований алмазний наповнювач з розміром частинок 2—50 нм вводили в систему на стадії формування поліуретану в кількості 0.25—20 % за вагою. Наповнювач попередньо сушили при температурі 528 К впродовж 24 год. Отримані наповнені напів-ВПС витримували у вакуумі до досягнення постійної ваги. У такий спосіб були синтезовані наповнені напів-ВПС у широкому діапазоні складів вихідних компонентів і нанонаповнювача.

Основою для розрахунків термодинамічних параметрів взаємодії полімерних компонентів та штучних наноалмазів у нанокompозитах були експериментальні ізотерми сорбції парів низькомолекулярних розчинників вказаними вище зразками. Сорбцію парів хлористого метилену зразками індивідуальних полімерів, напів-ВПС,

нанокompозитів та нанонаповнювачів досліджували при 298 К за допомогою вакуумної установки з терезами Мак-Бена з використанням молібденових спіралей з чутливістю 3–4 мг/мм.

На рис. 1 наведені ізотерми сорбції парів хлористого метилену при 298 К зразками поліуретану (1), полі(2-гідроксиетилметакрилату) (2), поліуретану, що містив нанонаповнювач (3, 5, 7) та наповненого полі(2-гідроксиетилметакрилату) (4, 6, 8). Як видно з рис. 1, ізотерма сорбції для ПУ (1) має вид, характерний для ізотерм сорбції полімерами, що знаходяться у вискоеластичному стані. Для полі(2-гідроксиетилметакрилату) (рис. 1, крива 2) при $P/P_0 < 0.6$ сорбція мала, що обумовлено щільною упаковкою макромолекул у склоподібному стані [16]. В області відносних тисків парів розчинника $P/P_0 > 0.6$ йде розкльовання полі(2-гідроксиетилметакрилату) і спостерігається зростання сорбції парів хлористого метилену.

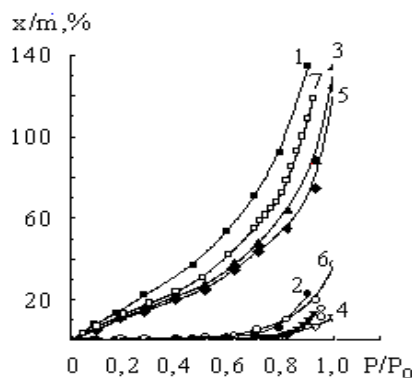


Рис. 1. Ізотерми сорбції парів хлористого метилену індивідуальними полімерами та полімерами, що наповнені синтетичними наноалмазами: 1 — поліуретан; 2 — ПГЕМА; 3 — ПУ з 5 % наповнювача; 4 — ПГЕМА з 5 % наповнювача; 5 — ПУ з 10 % наповнювача; 6 — ПГЕМА з 10 % наповнювача; 7 — ПУ з 20 % наповнювача; 8 — ПГЕМА з 20 % наповнювача.

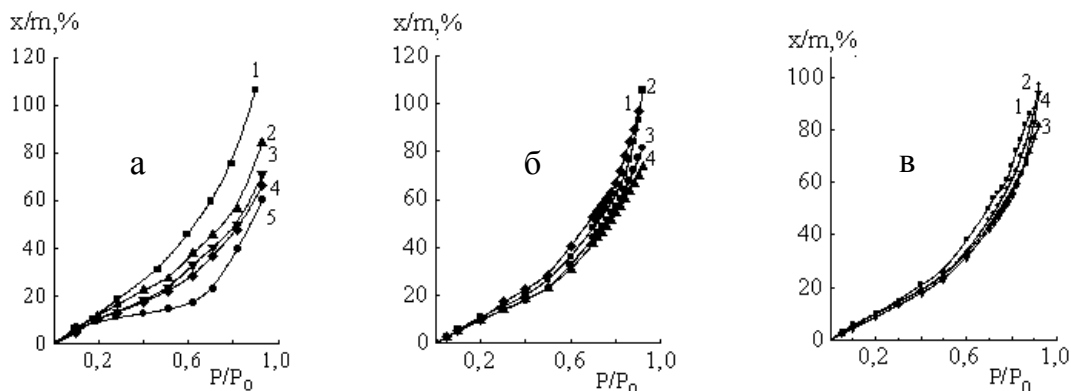


Рис. 2. Ізотерми сорбції парів хлористого метилену зразками напів-ВПС та наповнених напів-ВПС: 1 — напів-ВПС з вмістом ПГЕМА 17 % (а), 28 % (б), 37 % (в); 2 — напів-ВПС з вмістом ПГЕМА 17 % (а), 28 % (б), 37 % (в) та 5 % наповнювача; 3 — напів-ВПС з вмістом ПГЕМА 17 % (а), 28 % (б), 37 % (в) та 10 % наповнювача; 4 — напів-ВПС з вмістом ПГЕМА 17 % (а), 28 % (б), 37 % (в) та 20 % наповнювача; 5 — наповнювач (а).

При введенні в поліуретан алмазного нанонаповнювача спостерігається зменшення сорбції парів хлористого метилену наповненими зразками (рис. 1, криві 3, 5, 7), що на якісному рівні свідчить про формування щільноупакованих граничних шарів поліуретану в наповнених зразках. Але зменшення сорбції парів хлористого метилену наповненими зразками носить немонотонний характер: ізотерма для поліуретану, що містить 20 % наповнювача, пролягає вище, ніж для поліуретану з 5 та 10 % наповнювача. Слід зауважити, що при формуванні тривимірного полімеру у присутності наповнювача, окрім щільноупакованих граничних шарів, можлива поява ряду дефектів (зменшення кількості хімічних вузлів, “вільні” кінці). Причому із збільшенням кількості наповнювача структура сітки, що формується, являється більш дефектною [17]. Цим, очевидно, можна пояснити немонотонний характер зміни кількості парів хлористого метилену, що поглинається зразками наповненого поліуретану.

Для наповненого полі(2-гідроксиетилметакрилату) також спостерігається зменшення сорбції парів хлористого метилену в порівнянні з ненаповненим полімером, і залежність величини сорбції носить немонотонний характер з кількістю нанонаповнювача (рис. 1, криві 4, 6, 8). Ізотерми сорбції для полі(2-гідроксиетилметакрилату) пролягають значно нижче, ніж для поліуретану, тобто досліджені полімери суттєво відрізняються сорбційною ємністю, що дозволяє

робити розрахунки термодинамічних параметрів для цієї пари полімерів [18].

На рис. 2 наведено результати дослідження сорбції парів хлористого метилену при 298 К зразками ненаповнених напів-ВПС та із вмістом нанонаповнювача. Для ненаповнених напів-ВПС із зростанням кількості полі(2-гідроксиетилметакрилату) в зразках сорбція парів хлористого метилену падає (рис. 2, криві 1), що пояснюється меншою сорбційною ємністю полі(2-гідроксиетилметакрилату).

При введенні нанонаповнювача у напів-ВПС спостерігається зменшення сорбційної ємності зразків по відношенню до ненаповнених: ізотерми сорбції парів хлористого метилену пролягають нижче для систем, що містять нанонаповнювач (рис. 2). Слід відмітити, що для напів-ВПС, що містить невелику кількість полі(2-гідроксиетилметакрилату) (17 %), зменшення сорбційної здатності відбувається поступово із збільшенням кількості нанонаповнювача (рис. 2, а). Для напів-ВПС, що включають значну кількість полі(2-гідроксиетилметакрилату) (28—37 %), спостерігається різке зменшення сорбційної здатності для всіх наповнених систем. Причому ізотерми для наповнених напів-ВПС цих складів відрізняються менш суттєво із збільшенням кількості нанонаповнювача (рис. 2, б, в).

Використання термодинамічних методів та розрахунків на основі експериментальних даних з сорбції парів хлористого метилену зразками нанокмполімерів дозволило оцінити ряд характе-

ристик досліджуваних систем, а саме, вільну енергію взаємодії полімерів з твердими поверхнями. У роботі [19] для оцінки термодинамічних параметрів взаємодії полімера з наповнювачем використано підхід, що раніше застосовували до систем полімер—полімер [18], який базується на фундаментальному положенні термодинаміки про незалежність ентальпії та вільної енергії системи від шляху процесу. У роботі [20] цей підхід було застосовано для систем полімер—наповнювач. У рамках даного підходу можна розрахувати параметри взаємодії полімера з наповнювачем, якщо відомі параметри взаємодії кожного з них та їх суміші з низькомолекулярною рідиною. На основі ізотерм сорбції нами розраховано зміну парціальної вільної енергії хлористого метилена $\Delta\mu_1$ за рівнянням [18]:

$$\Delta\mu_1 = 1/M(RT \ln P/P_0), \quad (1)$$

де M — молекулярна маса розчинника; P/P_0 — відносний тиск парів розчинника над системою полімер—розчинник.

Зміну парціальної вільної енергії індивідуальних полімерних компонентів, напів-ВПС та наповнених систем при сорбції $\Delta\mu_2$ визначали відповідно до рівняння Гіббса—Дюгема [18]:

$$W_1(d\Delta\mu_1/dW_1) + W_2(d\Delta\mu_2/dW_1) = 0, \quad (2)$$

де W_1 і W_2 — вагові частки розчинника і полімера (індивідуальних сіток і напів-ВПС).

Середню вільну енергію змішування індивідуальних сіток та напів-ВПС з розчинником Δg^m для розчинів різних концентрацій одержували за рівнянням [18]:

$$\Delta g^m = W_1\Delta\mu_1 + W_2\Delta\mu_2. \quad (3)$$

На рис. 3—5 наведені розраховані значення Δg^m для індивідуальних сіток, для напів-ВПС та для наповнених систем. Як видно, всі вивчені системи поліуретан—хлористий метилен, полі(2-гідроксиетилметакрилат)—хлористий метилен, напів-ВПС—хлористий метилен та наповнені системи—хлористий метилен є термодинамічно стійкими ($d^2\Delta g^m/dW_2^2 > 0$). При цьому спорідненість хлористого метилена до поліуретану (рис. 3, крива 1) вища, ніж до полі(2-гідроксиетилметакрилату) (крива 2). Спорідненість хлористого метилена до зразків наповненого поліуретану зменшується із вмістом наповнювача (рис. 4, криві 2, 4; рис. 5, крива 4). Для напов-

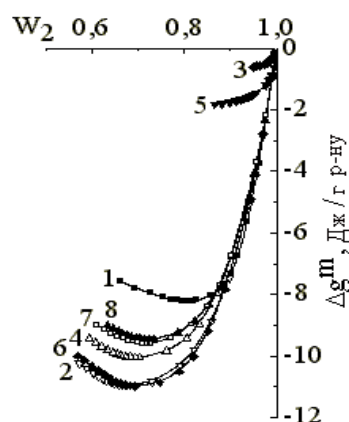


Рис. 3. Вільна енергія змішування Δg^m полімерів та наповнювача з хлористим метиленом: 1 — наповнювач; 2 — поліуретан з 5 % наповнювача; 3 — ПГЕМА з 5 % наповнювача; 4 — ПУ з 10 % наповнювача; 5 — ПГЕМА з 10 % наповнювача; 6, 7, 8 — напів-ВПС з 17 % ПГЕМА та 5, 10, 20 % наповнювача відповідно.

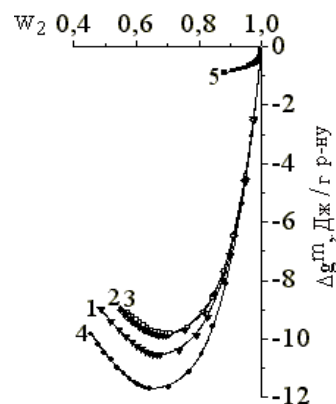


Рис. 4. Вільна енергія змішування Δg^m наповнених полімерів з хлористим метиленом: 1, 2, 3 — напів-ВПС з 28 % ПГЕМА та 5, 10, 20 % наповнювача відповідно; 4 — поліуретан з 20 % наповнювача; 5 — ПГЕМА з 20 % наповнювача.

неного полі(2-гідроксиетилметакрилату) має місце немонотонна залежність спорідненості хлористого метилена від кількості наповнювача: спорідненість зростає при переході від 5 до 10 % наоалмазів (рис. 4, криві 3, 5), але зменшується при введенні 20 % останніх (рис. 5, крива 5).

Для всіх досліджених наповнених напів-ВПС спостерігається однакова залежність спорідненості хлористого метилена до зразків із збільшенням кількості наповнювача: спорідненість хлористого метилена падає із збільшенням вмі-

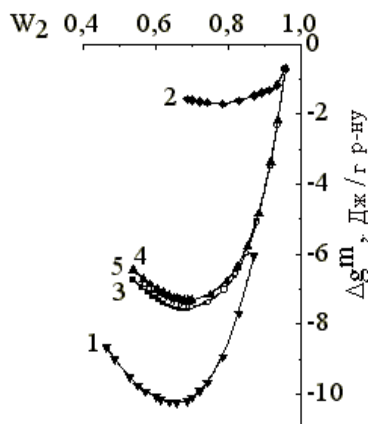


Рис. 5. Вільна енергія змішування Δg^m вихідних полімерів та наповнених напів-ВПС з хлористим метиленом: 1 — поліуретан; 2 — ПГЕМА; 3, 4, 5 — напів-ВПС з 37 % ПГЕМА та 5, 10, 20 % наповнювача відповідно.

сту наповнювача (рис. 4, криві 6, 7, 8 для напів-ВПС з 17 % ПГЕМА; рис. 5, криві 1, 2, 3 для напів-ВПС з 28 % ПГЕМА; рис. 3, криві 3, 4, 5 для напів-ВПС з 37 % ПГЕМА). Зменшення спорідненості хлористого метилена до наповнених зразків індивідуальних полімерів та напів-ВПС може означати формування міцного адгезійного зв'язку на межі полімер—наповнювач та формування щільноупакованих граничних шарів полімерів у наповнених зразках.

На основі концентраційних залежностей середньої вільної енергії змішування розчинника з індивідуальними полімерами ПУ, ПГЕМА та з нанокompозитами одержували значення ΔG_1 та ΔG_{111} (ΔG_1 та ΔG_{111} — вільні енергії взаємодії полімера та наповненого композита з великою кількістю розчинника), як описано в роботі [18]. Для розрахунку $\Delta G_{п-н}^*$ (вільної енергії взаємодії полімера з наповнювачем) використовували рівняння [19]:

$$\Delta G_{п-н}^* = \Delta G_1 + n\Delta G_{11} - \Delta G_{111}, \quad (4)$$

де ΔG_{11} — вільна енергія взаємодії наповнювача з великою кількістю розчинника. Оскільки ультрадиспергований алмазний наповнювач сорбував значну кількість розчинника (рис. 2, а, крива 5), членом ΔG_{11} у рівнянні (4) знехтувати було неможливо. Отже, значення ΔG_{11} також було розраховане з експериментальної ізотерми сорбції хлористого метилена наповнювачем (крива 5).

У роботі [21] розвинута концепція, що на-

повнювач, який сорбує пари розчинника, сам знаходиться у збуреному стані і для нього також можна розрахувати значення $\Delta \mu_{2(нап)}$. Розрахунок $\Delta \mu_{2(нап)}$ проводили за рівнянням Гіббса—Дюгема аналогічно, як це було зроблено вище для полімерів. Потім за рівнянням:

$$\Delta g^m = W_1 \Delta \mu_1 + W_2 \Delta \mu_{2(нап)} \quad (5)$$

розраховували вільну енергію взаємодії хлористого метилена з наповнювачем. Залежність $\Delta g^m = f(W_2)$ для наповнювача (рис. 3, крива 1), як і для тривимірних полімерів, має вигляд кривих з мінімумом та обривається при граничній кількості розчинника. Розрахована величина вільної енергії взаємодії наповнювача з великою кількістю розчинника ΔG_{11} для ультрадиспергованого алмазного наповнювача дорівнює -11.46 Дж/г.

З використанням одержаного значення вільної енергії взаємодії наповнювача з розчинником (ΔG_{11}), за рівнянням (4) було розраховано значення вільної енергії взаємодії поліуретану з наповнювачем та полі(2-гідроксиетилметакрилату) з наповнювачем. Для наповнених напів-ВПС значення вільної енергії взаємодії напів-ВПС з наповнювачем також розраховували за рівнянням (4), але в цьому випадку ΔG_1 та ΔG_{111} були вільною енергією взаємодії напів-ВПС та наповненої напів-ВПС з великою кількістю розчинника. Результати розрахунків наведені на рис. 6. Видно, що вільна енергія взаємодії ультрадиспергованого алмазного наповнювача з поліуретаном (рис. 6, крива 1) має від'ємне значення для всіх концентрацій наповнювача. Це свідчить про термодинамічну стійкість та стабільність напов-

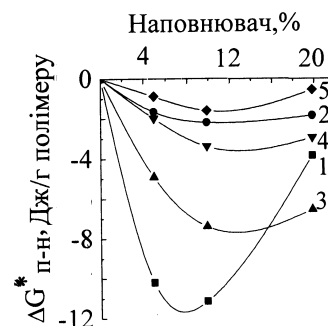


Рис. 6. Вільна енергія змішування індивідуальних компонентів та напів-ВПС з синтетичним алмазним наповнювачем $\Delta G_{п-н}^*$ відносно концентрації останнього для поліуретану (1), ПГЕМА (2), напів-ВПС з 17 (3), 28 (4), 37 % ПГЕМА (5) відповідно.

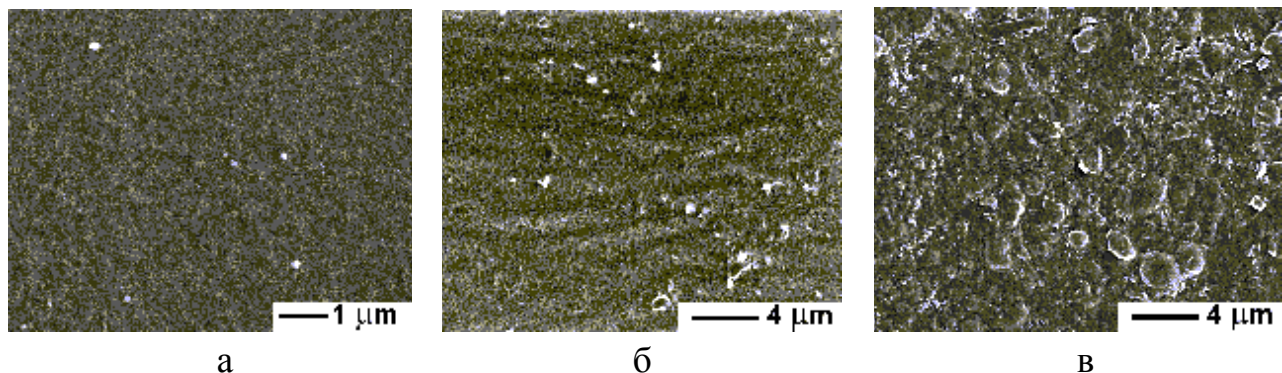


Рис. 7. Мікрофотографії нанокompозитів, одержані методом скануючої електронної мікроскопії: напів-ВПС з 17 % ПГЕМА, що вміщує 1 (а), 15 (б), 20 % (в) нанонаповнювача.

нених зразків поліуретану, про високу адгезію поліуретану до цього наповнювача. Але значення вільної енергії взаємодії ультрадиспергованого алмазного наповнювача з поліуретаном змінюється за кривою з мінімумом із зростанням кількості наповнювача. При високих концентраціях наповнення (20 %) спостерігається зменшення величини вільної енергії взаємодії.

Для полі(2-гідроксиетилметакрилату) вільна енергія взаємодії з ультрадиспергованим алмазним наповнювачем також має від'ємне значення для всіх концентрацій наповнювача, але вона значно менша за абсолютною величиною, ніж для поліуретану (рис. 6, крива 2). Це означає, що спорідненість ультрадиспергованого алмазного наповнювача вище до поліуретану, ніж до полі(2-гідроксиетилметакрилату). При введенні наповнювача в суміш цих полімерів буде відбуватися переважна адсорбція ланцюгів поліуретану на поверхні наповнювача та формування граничних шарів сумішей з переважаною кількістю поліуретану по відношенню до об'єму.

Для всіх досліджених наповнених напів-ВПС вільна енергія взаємодії з ультрадиспергованим алмазним наповнювачем також має від'ємне значення (рис. 6, криві 3—5). Це свідчить про термодинамічну стійкість та стабільність наповнених зразків напів-ВПС, про формування задовільного адгезійного контакту наповнювача з сумішшю поліуретану та полі(2-гідроксиетилметакрилату). Із зростанням кількості наповнювача до 20 % для наповнених напів-ВПС, як і для поліуретану, спостерігається деяке зменшення абсолютної величини вільної енергії взає-

модії з наповнювачем (рис. 6, криві 3—5). Зменшення абсолютної величини вільної енергії взаємодії з наповнювачем із зростанням кількості наповнювача до 20 % може бути пов'язане з формуванням агрегатів та кластерів наповнювача та зменшенням ефективної долі поверхні наповнювача, що взаємодіє з полімерними компонентами.

Це припущення було підтверджено дослідженнями структури нанокompозитів методом скануючої електронної мікроскопії (рис. 7). Видно, що при вмісті 1 % нанонаповнювача (рис. 7, а) спостерігаються окремі частинки синтетичних наноалмазів у полімерній матриці, в даному випадку напів-ВПС з 17 % ПГЕМА. При зростанні кількості нанонаповнювача до 5 % за вагою (рис. 7, б) ми бачимо як окремі частинки, так і агрегати частинок синтетичних наноалмазів у полімерній матриці, але переважно перші. При введенні 20 % нанонаповнювача (рис. 7, в) у нанокompозитах спостерігаються переважно агрегати та кластери синтетичних наноалмазів.

Із зростанням кількості полі(2-гідроксиетилметакрилату) в наповнених напів-ВПС вільна енергія взаємодії з ультрадиспергованим алмазним наповнювачем зменшується (рис. 6, криві 3—5). Це зменшення носить неадитивний характер: крива для наповненої напів-ВПС з 37 % ПГЕМА (рис. 6, крива 5) пролягає вище кривої для наповненого індивідуального полі(2-гідроксиетилметакрилату) (рис. 6, крива 2). Неадитивний характер зміни вільної енергії взаємодії з ультрадиспергованим алмазним наповнювачем з концентрацією полі(2-гідроксиетилметакрилату) в наповнених напів-ВПС, очеви-

дно, пов'язаний з двома процесами, що відбуваються у цих системах: переважуючою адсорбцією ланцюгів поліуретану на поверхні наповнювача і формуванням щільноупакованих граничних шарів сумішей із збільшеною кількістю поліуретану по відношенню до об'єму та появою ряду дефектів полімерних сіток у присутності наповнювача (зменшенням кількості хімічних вузлів, появою "вільних" кінців) по відношенню до ненаповнених полімерів.

Проведені дослідження фізико-механічних властивостей нанокомпозитів показали, що результати добре узгоджуються з розрахунками термодинамічних параметрів взаємодії полімерів з нанонаповнювачами. На рис. 8, *a, б* наведені криві напруження—подовження для серії зразків, що вміщують однакову кількість наповнювача, але відрізняються вмістом ПГЕМА (рис. 8, *a*), та для серії зразків, які мають однакову полімерну матрицю — напів-ВПС з вмістом ПГЕМА 28 %, але відрізняються кількістю наповнювача (рис. 8, *б*). Видно (рис. 8, *a*), що для нанокомпозитів, які містять однакову кількість нанонаповнювача, напруження при розриві закономірно зростає з вмістом другого компонента напів-ВПС—ПГЕМА. При цьому модуль Юнга, який пропорційний куту нахилу кривих на початковому етапі, різко зростає для зразка, що містить 57 % ПГЕМА, що може свідчити про інверсію фаз, яка відбулася при створенні нанокомпозиту, або про двофазову неперервність обох полімерних компонентів матриці.

При дослідженні нанокомпозитів, що мали однакову полімерну матрицю — напів-ВПС з вмістом ПГЕМА 28 %, але відрізнялися кількістю нанонаповнювача (рис. 8, *б*), виявилось, що всі наповнені зразки мали підвищені напруження при розриві та модуль Юнга при співставленні з ненаповненим зразком (рис. 8, *б*, крива 1). Отже, цей результат корелює з даними термодинамічних розрахунків і свідчить про те, що синтетичні наноалмази являються підсилюючим наповнювачем для дослідженої системи.

При цьому видно (рис. 8, *б*), що максимальна напруження при розриві та модуль Юнга притаманні нанокомпозиту з вмістом наповнювача 0.25 % (рис. 8, *б*, крива 2). При подальшому зростанні вмісту наповнювача (1—10 %) спостерігається відносне зменшення напруження при розриві по відношенню до зразка з вмістом наповню-

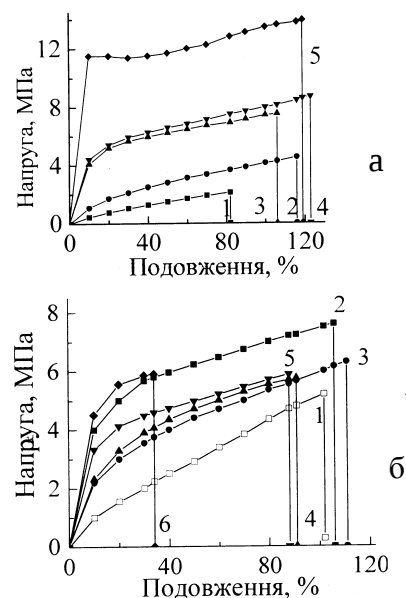


Рис. 8. Криві напруження – подовження для: *a* — наповнених поліуретану та наповнених напів-ВПС при варіації вмісту ПГЕМА, що мають однаковий вміст наповнювача — 0.25 % : 1 — поліуретан; 2, 3, 4, 5 — напів-ВПС з 17, 28, 37, 57 % ПГЕМА відповідно; *б* — напів-ВПС, що вміщують 28 % ПГЕМА та мають різний вміст наповнювача: 1 — ненаповнена напів-ВПС; 2 — 0.25 % наповнювача; 3 — 1 %; 4 — 5 %; 5 — 10 %; 6 — 20 % наповнювача.

вача 0.25 %. Це може свідчити про формування агрегатів та кластерів нанонаповнювача в нанокомпозитах при зростанні вмісту наповнювача, та, як результат, про зменшення ефективної долі поверхні наповнювача, що взаємодіє з полімерними компонентами матриці.

При максимальному вмісті синтетичних наноалмазів (20 %) спостерігається модуль Юнга, що близький до зразка з мінімальним вмістом наповнювача (0.25 %), але при цьому різко зменшується відносне подовження зразка (рис. 8, *б*, крива 6). Це пов'язано з подальшим зростанням агрегації нанонаповнювача, утворенням неперервного кластера (рис. 7, *в*), що перешкоджає подовженню зразка нанокомпозита.

ВИСНОВКИ. З наведених даних випливає, що введення ультрадиспергованого алмазного наповнювача в напів-ВПС на основі поліуретану та полі(2-гідроксиетилметакрилату) приводить до формування термодинамічно стійких та стабільних наповнених зразків напів-ВПС, що демонструють від'ємне значення вільної енергії

взаємодії наповнювача з полімерними компонентами напів-ВПС та підвищені фізико-механічні параметри. Таким чином, ультрадиспергований алмазний наповнювач є підсилюючим наповнювачем по відношенню до поліуретану, полі(2-гідроксиетилметакрилату) та напів-ВПС на їхній основі. Наповнювач доцільно вводити в концентраціях до 10 % за вагою, подальше збільшення вмісту наповнювача приводить до агрегації частинок та зменшення ефективності впливу поверхні наповнювача на полімерну матрицю.

РЕЗЮМЕ. Исследована изотермическая сорбция паров растворителей наноккомпозитами, созданными на основе полиуретан-полиакрилатной матрицы и синтетических нанодIAMONDS. С использованием экспериментальных изотерм сорбции проведены расчеты термодинамических параметров взаимодействия полимерных компонентов и синтетических нанодIAMONDS при формировании наноккомпозитов. Показано, что свободная энергия смешения полиуретана, поли(2-гидроксиэтилметакрилата) (ПГЭМА) и полу-ВПС с наполнителем имеет отрицательное значение. Последнее означает, что при формировании наноккомпозитов энергия высвобождается и формируются плотные, прочные слои полимера на поверхности нанонаполнителя. Результаты расчетов термодинамических параметров взаимодействия согласуются с физико-механическими свойствами исследованных наноккомпозитов.

SUMMARY. The isothermal vapor sorption of solvents by nanocomposites, which are based on polyurethane-polyacrylic matrix and synthetic nanodiamonds, is investigated. The thermodynamic parameters calculations of polymer components and synthetic nanodiamonds interactions during the formation of nanocomposites based on experimental sorption isotherms were carried out. It is shown that the free energy of mixing of polyurethane, poly(2-hydroxyethyl methacrylate) and semi-IPNs based on these polymers with filler is negative. The latter means that during formation of nanocomposites the energy is released, and dense durable polymer layers on the nanofiller surface are formed. The results of thermodynamic parameters calculations of interactions are consistent with the physico-mechanical properties of nanocomposites.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ray S.S., Okamoto M. // *Progr. Polym.* -2003. -**28**. -P. 1539—1641.
2. Alexandre M., Dubois P. // *Mater Sci Eng. R.* -2000. -**28**. -P. 1—16.
3. Moniruzzaman M., Winey K.I. // *Macromolecules.* -2006. -**39**. -P. 5194—5205.
4. Hu Y., Shenderova O.A., Hu Z. et al. // *Rep. Progr. Phys.* -2006. -**69**. -P. 1847—1897.
5. Shaffer M.S.P., Sandler J.K.W., Advani S. // Ed., World Sci. Publ. -Singapore, 2006. -P. 1—59.
6. Dolmatov V.Yu. // *Russian Chem. Rev.* -2001. -**70**. -P. 687—702.
7. Dolmatov V.Yu. // *Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties and Applications* / Eds. O.A.Shenderova, D.M.Gruen. -Norwich; New York: William-Andrew Publ., 2006. -Ch. 1.
8. Williams OA, Zimmermann T., Kubovic M. et al. // *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond* / Eds. D.M.Gruen, O.A.Shenderova, A.Y.Vul'. -Amsterdam: Springer, 2005.
9. Shilov V.V., Gomza Y.P., Shilova O.A. et al. // *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond* / Eds. D.M.Gruen, O.A.Shenderova, A.Y.Vul'. -Amsterdam: Springer, 2005.
10. Davidson J.L., Kang W.P. // *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond*. / Eds. D.M.Gruen, O.A.Shenderova, A.Y.Vul'. -Amsterdam: Springer, 2005.
11. Karabanova L.V., Sergeeva L.M. // *Composite Interfaces.* -2001. -**8**, № 3, 4. -P. 207—219.
12. Zhang H., Wang B., Li H. et al. // *Polym Intern.* -2003. -**52**. -P. 1493—1508.
13. Jeong H.M., Lee S.H. // *J. Macromol Sci Phys.* -2003. -**B42**. -P. 1153—1168.
14. Lunatov Ю.С. *Межфазные явления в полимерах.* -Киев: Наук. думка, 1980.
15. Karabanova L.V., Boiteux G., Gain O. et al. // *Polym. International.* -2004. -**53**. -P. 2051—2058.
16. Clark-Monks C., Ellis B. // *J. Polym. Sci.: Polym.Phys. Ed.* -1973. -**11**, № 11. -P. 2089—2098.
17. Карабанова Л.В., Горбач Л.А., Скиба С.И. // *Композиц. полимер. материалы.* -1991. -**49**. -С. 35—39.
18. Тагер А.А. // *Высокомолекуляр. соединения. Сер.А.* -1972. -**14**, № 12. -С. 2690—2698.
19. Бессонов Ю.С., Тагер А.А., Юшкова С.М.и др. // *Там же. Сер. А.* -1978. -**20**, № 1. -С. 99—105.
20. Kwei T. // *J. Polym. Sci. A.* -1965. -**3**, № 9. -P. 3229—3237.
21. Беринг Б.П., Майерс А.Л., Серпинский В.В. // *Докл. АН СССР.* -1970. -**193**. -С. 119—128.

УДК 541.64:678.045.3

О.П.Бовкуненко, В.І.Мельниченко, О.І.Хижан, С.М.Батіг

РАДИКАЛЬНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ВІНІЛЬНИХ МОНОМЕРІВ
У ПРИСУТНОСТІ ПОХІДНИХ ФЕНІЛГІДРАЗОНІВ

Досліджено вплив фенілгідрозонів коричневого, саліцилового, індольного, анісового, *пара*-хлорбензольного альдегідів, фенілгідрозонів 3,5-дитретбутил-4-гідроксибензальдегіду, 2,4-дигідроксибензальдегіду та дифенілгідрозону 2,6-діацетилпіридину на термічну та ініційовану бензоїлпероксидом полімеризацію стиролу та метилметакрилату в масі. Визначено константи швидкості реакції передачі полімерного ланцюга на похідні фенілгідрозону та їх температурні залежності. Встановлено, що вони виявили властивості слабких інгібіторів і придатні для контролю молекулярної маси полімеру та швидкості процесу полімеризації на всіх стадіях синтезу.

ВСТУП. Для регулювання швидкості росту полімерного ланцюга і його довжини в умовах радикального ініціювання запропоновано широкий спектр речовин, у тому числі гідрокси-, азот- та сірквмісні сполуки. Більшість цих речовин виявляють властивості слабких інгібіторів, які здатні не тільки визначати молекулярну масу та молекулярно-масовий розподіл полімеру, але й впливати на швидкість перебігу процесу та властивості полімеру. До перспективного класу речовин, що потенційно придатні для використання в якості регуляторів довжини полімерного ланцюга і швидкості полімеризації, належать малотоксичні похідні фенілгідрозону (ФГ), багато з яких є лікарськими препаратами. Інгібуючі властивості ФГ раніше були виявлені у процесах окиснення органічних речовин та олій [1, 2].

Метою даної роботи було вивчення впливу фенілгідрозонів коричневого (ФК), саліцилового (ФС), індольного (ФІ), анісового (ФА), *пара*-хлорбензольного (ФХ) альдегідів, ФГ 3,5-дитретбутил-4-гідроксибензальдегіду (ФД), 2,4-дигідроксибензальдегіду (ФБ) та дифенілгідрозону 2,6-діацетилпіридину (ФП) на термічну та ініційовану полімеризацію стиролу (СТ) та метилметакрилату (ММА) в масі.

СТ та ММА очищували шляхом перегонки у вакуумі в атмосфері інертного газу [3]. Полімеризація відбувалась в ампулах або дилатометрах в атмосфері інертного газу. Термоініційовану полімеризацію мономерів

здійснювали в температурному інтервалі 383–403 К, а ініційовану — у присутності бензоїлпероксида (БП) — 333–358 К. Концентрацію похідних ФГ варіювали в межах $(1.5\text{—}4.5)\cdot 10^{-3}$ моль/л. Похідні ФГ синтезували конденсацією арилгідрозонів з карбонільними сполуками в спиртовому розчині у присутності оцтової кислоти в каталітичних кількостях [1]. Ідентифікацію та ступінь чистоти одержаних сполук здійснювали шляхом визначення температури топлення, методами хроматографії у тонкому шарі, УФ-, ІЧ- та ПМР-спектроскопії. Вміст основної речовини в ФГ був не менший, ніж 99 %. Молекулярну масу полімеру визначали віскозиметричним методом [3].

На рис. 1, а представлена кінетика ініційованої полімеризації ММА у присутності різних

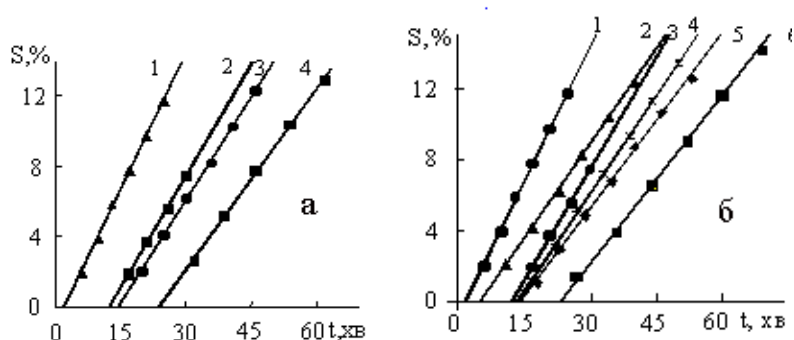


Рис. 1. Кінетика ініційованої полімеризації ММА у присутності ФГ при 343 К і концентрації БП $1.2\cdot 10^{-2}$ моль/л: а — концентрація ФХ, моль/л $\cdot 10^{-3}$: 1 — 0; 2 — 1.50; 3 — 2.55; 4 — 3.00; б — концентрація ФГ $1.50\cdot 10^{-3}$ моль/л: 1 — у відсутності ФГ; 2 — ФХ; 3 — ФА; 4 — ФД; 5 — ФК; 6 — ФС.

концентрацій ФХ при 343 К. Аналогічні залежності отримані для всіх похідних ФГ при варіюванні температури та природи мономеру. З підвищенням концентрації ФГ спостерігається відповідне зниження швидкості полімеризації як для СТ, так і для ММА. На рис. 1, б наведена кінетика ініційованої полімеризації ММА у присутності ФГ різної будови при 343 К. Як видно з рис. 1, а, б, наявність ФГ приводить до появи періоду індукції та до зменшення швидкості полімеризації після його завершення. Для похідних ФГ характерні невеликі періоди індукції і відсутність чіткої залежності їх тривалості від концентрації, а для ФК у стиролі період індукції відсутній зовсім. При ініціюванні БП для більшості досліджених ФГ характерна наявність критичної концентрації інгібітору, коли період індукції не фіксується, і при даній концентрації пероксиду ($1.2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) вона становить приблизно $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

На рис. 2, а наведена кінетика термічної полімеризації СТ у присутності різних концентрацій ФГ саліцилового альдегіду. Як видно з наведених даних, збільшення кількості ФС у полімеризаційній системі також призводить до зниження швидкості термічної полімеризації СТ. На рис. 2, б представлено зміну середньо-в'язкісної молекулярної маси полімеру за даних умов синтезу. Зауважимо, що незважаючи на зниження швидкості полімеризації спостерігається також зменшення молекулярної маси полімеру. Використовуючи класичну схему полімеризації у присутності передатчика полімерного ланцюга на основі даних про молекулярну масу полімеру при 5 % конверсії мономеру та літератур-

Т а б л и ц я 1

Константи швидкості реакції передачі ланцюга та енергія активації при полімеризації СТ і ММА у присутності ФГ різноманітної будови

ФГ	Мономер	T, К	k_{fs} , л/моль·с	-E, кДж/моль	T, К
ФК	ММА	343	655	79 ± 2	333–353
		393	610	49 ± 1	383–403*
		393	990	44 ± 1	383–403
		348	1430	63 ± 3	338–358
ФС	ММА	343	890	33 ± 1	333–353
		393	520	74 ± 2	383–403*
		393	750	69 ± 4	383–403
		348	1500	77 ± 1	338–358
ФД	ММА	343	920	54 ± 1	333–353
		393	790	46 ± 2	383–403*
		393	1100	38 ± 2	383–403
		348	1700	41 ± 3	338–358
ФБ	СТ	393	520	70 ± 2.5	383–403*
ФП	СТ	393	790	46 ± 2	383–403*
ФІ	СТ	348	1800	44 ± 3	338–358
ФХ	ММА	343	700	62 ± 1	333–353
ФА	ММА	343	630	63 ± 1	333–353

них відомостях про константи швидкості реакцій ініціювання, росту та обриву полімерного ланцюга [6], розраховали константи швидкості передачі полімерного ланцюга на ФС та їх температурну залежність. Отримані дані наведені в табл. 1 (позначені зірочкою).

Аналіз експериментальних кінетичних залежностей показав, що взаємодія первинних радикалів пероксиду з молекулами ФГ не підкоряється закону стехіометричності, що характерно для "слабких" інгібіторів [5]. Після завершення періоду індукції в полімеризаційній системі присутні радикали ФГ, що утворилися при їх взаємодії з первинними радикалами. У порівнянні з первинними та макрорадикалами їх реакційна здатність помітно нижча, вони повільніше реагують з молекулами мономерів, що гальмує зародження нового полімерного ланцюга. Стабіль-

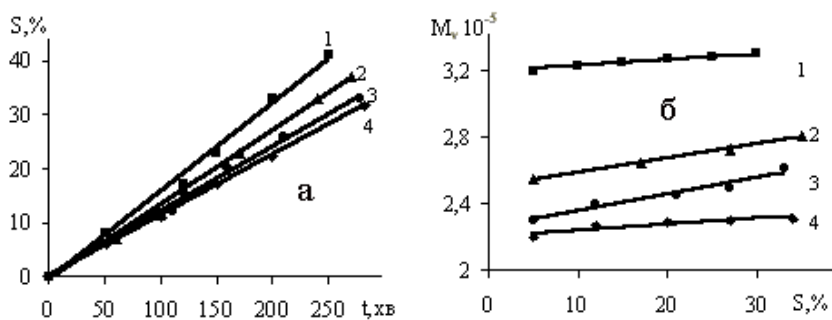


Рис. 2. Кінетика термічної полімеризації СТ у присутності ФГ саліцилового альдегіду при 393 К. Концентрація ФС, моль/л· 10^3 : 1 – 0; 2 – 1.50; 3 – 3.00; 4 – 4.50; а — швидкість накопичення полімеру; б — середньо-в'язкісна молекулярна маса полімеру.

ність радикалів ФГ визначає міру зниження швидкості полімеризації після завершення періоду індукції: чим вона вища, тим повільніше протікає процес синтезу. Обрив полімерного радикалу на ФГ також зменшує ступінь полімеризації, а, отже, і молекулярну масу полімеру. Речовини з подібним впливом на процес радикальної полімеризації — "слабкі" інгібітори — широко застосовують для регулювання швидкості на середніх та глибоких стадіях полімеризації, що зменшує прояв гел-ефекту [4, 5]. Внаслідок цих процесів полімерні ланцюги містять фрагменти ФГ як кінцеві ланки. Наявність фрагментів інгібітору, рівномірно розподіленого в полімерній матриці, може сприяти підвищенню стійкості полімеру до окиснювальної деструкції, бо, як відомо [4], вона часто починається з кінцевої ланки.

На початкових стадіях процесу (до 10 % конверсії мономеру) швидкість полімеризації постійна. Використовуючи схему полімеризації у присутності інгібітору, після ряду перетворень отримуємо наступний вираз [2]:

$$W_{\text{ін}} = \frac{2k_z[\text{InH}]}{k_p[M]^2} W_{\text{інг}} + \frac{k_1 W_{\text{інг}}^2}{k_p^2[M]^2},$$

де $W_{\text{ін}}$ — швидкість ініціювання; k_z — константа швидкості інгібування; k_p — константа швидкості росту ланцюга; k_t — константа швидкості обриву ланцюга; $[\text{InH}]$ — концентрація інгібітору; $[M]$ — концентрація мономеру; $W_{\text{інг}}$ — швидкість полімеризації у присутності інгібітору.

Швидкість реакції ініціювання була розрахована за рівнянням:

$$W_{\text{ін}} = 2k_d f[I],$$

де k_d — константа швидкості розпаду ініціатора, для ПБ $k_d = 1.05 \cdot 10^{14} \exp(-29600/RT)$; f — ефективність ініціювання ($f = 0.8$ для даних умов полімеризації).

Константи швидкості росту (k_p) і обриву полімерного ланцюга (k_t) при полімеризації стиролу і метилметакрилату були розраховані на основі літературних даних [6, 7]. Використовуючи визначені константи швидкостей росту і обриву ланцюга, а також експериментально визначені величини швидкостей полімеризації у

Т а б л и ц я 2

Кінетичні параметри реакції полімеризації ММА у присутності ФГ коричневого альдегіду

$[\text{InH}] \cdot 10^3$, моль/л	$\tau_{\text{інд}} \cdot 10^{-2}$, с	$W_{\text{інг}} \cdot 10^4$, моль/л·с	C_z	$k_z \cdot 10^{-2}$, л/моль·с	$1/P_n \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^3$
$T = 333 \text{ K}$						
0	0	2.35	0.58	3.0 ± 0.1	2.80	36
1.50	13.2	2.34			2.88	35
3.00	18.0	2.29			2.92	34
4.50	19.8	2.17			2.88	35
$T = 343 \text{ K}$						
0	0	4.83	1.02	6.6 ± 0.2	4.12	24
1.50	7.5	4.73			4.21	24
2.55	6.9	4.54			4.14	24
3.00	9.0	3.84			3.62	28
$T = 353 \text{ K}$						
0	0	11.6	1.86	15.0 ± 0.4	7.20	14
1.50	3.6	10.0			6.53	15
2.55	3.0	9.94			6.65	15
3.00	4.5	9.52			6.55	15

присутності інгібіторів розраховали константи швидкості інгібування ($C_z = k_z/k_p$) при трьох температурах для всіх досліджених систем.

У табл. 2 для прикладу наведені дані, отримані для ФГ коричневого альдегіду. Константа швидкості інгібування (k_z) входить у рівняння, яке описує швидкість витрачання інгібітору:

$$-\frac{d[\text{InH}]}{dt} = k_z[R_n^\bullet][\text{InH}].$$

Фактично після завершення індукційного періоду це є реакція взаємодії молекули інгібітору з полімерним радикалом, яка веде до обриву матеріального ланцюга. При полімеризації СТ та ММА в системі накопичується деяка кількість відносно стабільних радикалів ФГ, а також продуктів їх перетворення. Надалі вони можуть взаємодіяти з різними частинками: мономером, утворюючи алкільний радикал, полімерним радикалом, первинним радикалом, молекулою пероксиду, а також між собою з утворенням нерадикальних продуктів. Усі реакції, крім першої, ведуть до уповільнення швидкості полімеризації, оскільки зменшують концентрацію вільних радикалів у системі. Оцінити швидкість кожної з цих реакцій достатньо складно, оскільки невідомі не тільки концентрації

реагентів, але й відповідні константи швидкостей. На початкових стадіях процесу концентрація мономеру на три порядки перевищує концентрацію пероксиду і на 7–9 порядків — сумарну концентрацію радикалів у реакційній суміші. Тобто ймовірність взаємодії радикалу ФГ з мономером достатньо велика у порівнянні з іншими реакціями, і тоді першою ланкою полімерної молекули буде фрагмент ФГ. Таким чином, оцінити вплив ФГ можна як вимірюючи швидкість полімеризації, так і визначаючи молекулярну масу полімеру.

У табл. 2 також представлені розраховані величини середньо-чисельної молекулярної маси поліметилметакрилату, який утворюється на початкових стадіях процесу. Розрахунок здійснювали за рівнянням Майо [6, 7], враховуючи експериментально визначену швидкість інгібованої полімеризації та визначені константи швидкості реакції передачі полімерного ланцюга на інгібітор та його фрагменти. Аналіз отриманих даних показує, що ФГ коричневого альдегіду майже не змінює молекулярну масу полімеру.

За отриманими даними для всіх інтервалів температур та ФГ розраховували ефективну енергію активації взаємодії полімерних радикалів з молекулами ФГ, які наведені в табл. 1. Достатньо висока енергія активації для процесу передачі ланцюга свідчить про те, що алкільний радикал переважно приєднує мономер, оскільки його концентрація набагато більша, а енергія активації реакції росту нижча (складає близько 30 кДж/моль). Як видно з даних табл. 1, величина енергії активації визначається природою ФГ та мономеру, і майже не залежить від способу ініціювання (термічне чи за допомогою БП). Для порівняння в табл. 1 представлені також константи швидкості реакції передачі ланцюга на деякі з ФГ, які визначені шляхом вимірювання молекулярної маси, а розрахунок здійснено за допомогою рівняння Майо (позначені зірочкою). Зауважимо, що величини k_{fs} , визначені за допомогою рівняння Майо в 1.5 рази нижчі, а енергії активації дещо вищі, ніж розраховані за кінетичними даними. Причиною цього може бути неврахована реакція взаємодії радикалів ФГ між собою з утворенням молекулярних продуктів, що обумовлює додаткове зниження швидкості процесу. Різниця між визначеними величинами енергії активації несуттєва і не перевищує

5–8 кДж/моль. Порівняння отриманих величин k_z з літературними даними [5] для бензохінону, який є класичним інгібітором радикальної полімеризації вінільних мономерів (для СТ $5 \cdot 10^4$ при 323 К, для ММА $2 \cdot 10^3$ при 317 К) показало, що у випадку ФГ вони майже на два порядки менші, тобто вони більш слабкі інгібітори.

Активність ФГ як інгібітора визначається рухливістю атома водню (або іншого атома), який відокремлюється алкільним радикалом від молекули інгібітору і стабільністю радикалу, що утворився. Як зазначено в роботах [1, 8], реакційним центром, що відповідає за обрив ланцюгів окиснення етилбензолу, є NH-група гідразонового фрагменту молекули. Радикал, що утворюється, стабілізується внаслідок делокалізації неспареного електрона по системі супряжених зв'язків бензольного кільця та азометинового зв'язку. Цей радикал може знаходитися в таутомерній рівновазі з відповідним C-азорадикалом. Якщо інгібуючі властивості ФГ залежать тільки від стабільності гідразонільного радикалу, то активність всіх досліджених ФГ у радикальній полімеризації СТ та ММА повинна залишатися сталою. Натомість, як видно з наведених вище даних, вони виявили низьку інгібуючу активність, але впливали як на швидкість полімеризації, так і на молекулярну масу полімеру. Серед досліджених ФГ ефективними регуляторами довжини ланцюга в середовищі стиролу є ФП, ФІ і ФД, а в середовищі ММА — ФС. Молекули ФД і ФС містять ОН-групу, від яких достатньо легко відривається атом водню, а ФП та ФІ містять третинний атом азоту безпосередньо в ароматичному кільці. Радикали, що утворюються, здатні приєднувати мономер, і, таким чином, продовжити кінетичний ланцюг.

Отже, при полімеризації вінілових мономерів досліджені ФГ виявили властивості слабких інгібіторів і вони придатні для контролю молекулярної маси полімеру та швидкості процесу на всіх стадіях. Після завершення процесу полімеризації у складі деяких макромолекул полімеру в якості кінцевої ланки будуть міститись фрагменти інгібітору, що сприятиме стабілізації полімеру проти окиснювального старіння.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние фенилгидразонов коричневого, салицилового, индольного, анисового, *para*-хлорбензольного альдегидов, фенилгидразо-

нов 3,5-дитретбутил-4-гидроксibenзальдегида, 2,4-дигидроксibenзальдегида и дифенилгидразона 2,6-ди-ацетилпиридина на термическую и инициированную бензоилпероксидом полимеризацию стирола и метил-метакрилата в массе. Определены константы скорости реакции передачи полимерной цепи на производные фенолгидразона и их температурные зависимости. Установлено, что они проявили свойства слабых ингибиторов и пригодны для контроля молекулярной массы полимера и скорости процесса полимеризации на всех стадиях синтеза.

SUMMARY. The influence of cinnamic, salicylic, indole, anise, *p*-chlorbenzene aldehydes phenylhydrazones, of 3,5-ditertbutyl-4-hydroxybenzaldehyde, 2,4-dihydroxybenzaldehyde phenylhydrazones and of 2,6-diacetylpyridine diphenylhydrazone on the thermal and initiated by benzoyl peroxide polymerization of styrene and of methyl methacrylate in bulk is studied. The constants of speed of the reaction of transmission of polymeric chain on derivatives of phenylhydrazone and their temperature dependences are definite. It is set, that they showed properties of weak inhibitors and are suitable for the

control of molecular weight of polymer and speed of process of polymerization at all stages of synthesis.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаевский А.Н., Плескушкина Е.И., Филиппенко Т.А. // Нефтехимия. -2000. -**40**, № 2. -С. 145—148.
2. Хижан Е.И., Филиппенко Т.А., Николаевский А.Н. // Журн. прикл. химии. -2004. -**77**, № 3. -С. 430—433.
3. Методические разработки к практическим работам по синтезу высокомолекулярных веществ / Под ред. проф. В.П.Шибяева. -М.: Изд-во МГУ, 2002.
4. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. - М.: Наука, 1966.
5. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. -М.: Наука, 1974.
6. Hui W., Hamielec A.E. // J.Appl. Polym. Sci. -1972. -**16**, № 3. -Р. 749—769.
7. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. -Киев: Наук. думка, 1971.
8. Победимский Д.Г., Бучаченко А.Л., Нейман Н.Б. // Журн. физ. химии. -1975. -**42**, № 6. -С. 1436—1440.