

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№5

Том 77
май
2011

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ШУРНИКОВА О.В., САВЧЕНКО О.А., ТОПОРОВ С.В., СЕМЕНШИН М.М., КОРОВІН Ю.В., РУСАКОВА Н.В. Гетерометалічні системи на основі калікс[4]аренпорфіринових іонних асоціатів 3
- БОБУХОВ Д.В., ШТЕМЕНКО О.В. Синтез та дослідження нової комплексної сполуки ренію (I) з феруловою кислотою 9
- ХІТРИЧ Г.М., СЕЙФУЛЛІНА Л.І., ЗУБ В.Я. Синтез, будова, спектральні та магнітні характеристики координаційних сполук хлориду купруму (II) з тіокарбамоїлсульфенамідами 12
- ДЕМЧИНА М.Є., БЕЛАН Б.Д., МАНЯКО М.Б., АКСЕЛЬРУД Л.Г., ПЕТРАШКО А., КАЧОРОВСЬКІ Д., КАЛИЧАК Я.М. Взаємодія компонентів у системі Tb—Mn—In при 870 К 16
- ПЛУТЕНКО Т.О., В'ЮНОВ О.І., БЕЛОУСЬКО А.В. Синтез та імпедансометричні дослідження сегнетоелектриків-напівпровідників на основі $(1-x)\text{BaTiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 23
- КУДЕЛКО К.О., МАЛЬЦЕВА Т.В. Рухливість іонів Cu(II), Cd(II), Pb(II), адсорбованих оксигідратними сорбентами $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Al}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де М — Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV) 28
- САДОВА І.В. Каталітичні ефекти солей у присутності дибензо-18-краун-6 у реакції фенілоксирану з бензойною кислотою в ацетонітрилі 31

Електрохімія

- ФОМАНЮК С.С., КРАСНОВ Ю.С., КОЛБАСОВ Г.Я., МИРНА Т.А., АСАУЛА В.М., ЯРЕМЧУК Г.Г. Отримання наночасток CdSe методом електросинтезу 35
- КУБЛАНОВСЬКИЙ В.С., НІКІТЕНКО В.М., РУДЕНКО К.П. Енергія активації електровідновлення *bis*-гідроксиетилімінодіацетатних комплексів паладію (II) 38
- КОХАНЕНКО В.В., МАСЛЮК Л.М., ЧМЕЛЬ Л.Л. Фізико-хімічне моделювання механізмів самоочищення водою в присутності суспензії алюмосилікату 43

Аналітична хімія

- ГУДИМА Н.В., ТРОХИМЧУК А.К. Різномігандні комплекси благородних металів з тіокетоном Міхлера на поверхні силікагелю, активованого N-(4-меркаптофеніл)-N'-пропілсечовинними або амінобензотіазолпропілними групами 47
- КУЛІЧЕНКО С.А., ЩЕРБИНА М.Г. Фазоутворення в розчинах цетилпіридиній хлориду в присутності модифікуючих добавок 52

Хімія високомолекулярних сполук

- БЕЙ І.М., ІЩЕНКО С.С., ЛЕБЕДЄВ Є.В. Застосування принципів *in-situ* регулювання властивостей органо-неорганічних композитів 57
- БОЙКО В.В., РЯБОВ С.В., БАБИЧ І.В., КЕРЧА Ю.Ю. Синтез та застосування молекулярно-імпринтованих полімерів на основі циклодекстринів 62

Содержание

Неорганическая и физическая химия

СНУРНИКОВА О.В., САВЧЕНКО А.А., ТОПОРОВ С.В., СЕМЕНИШИН Н.Н., <u>КОРОВИН Ю.В.</u> , РУСАКОВА Н.В. Гетерометалльные системы на основе каликс[4]аренпорфириновых ионных ассоциатов	3
БОБУХОВ Д.В., ШТЕМЕНКО А.В. Синтез и исследование нового комплексного соединения рения (I) с феруловой кислотой	9
ХИТРИЧ Г.Н., СЕЙФУЛЛИНА И.И., ЗУБ В.Я. Синтез, строение, спектральные и магнитные характеристики координационных соединений хлорида меди (II) с тиокарбамоилсульфенамидами	12
ДЕМЧИНА М.Е., БЕЛАН Б.Д., МАНЯКО Н.Б., АКСЕЛЬРУД Л.Г., ПЕТРАШКО А., КЛЧОРОВСКИ Д., КАЛЫЧАК Я.М. Взаимодействие компонентов в системе Tb—Mn—In при 870 К	16
ПЛУТЕНКО Т.А., ВЫОНОВ О.И., БЕЛОУСЬКО А.В. Синтез и импедансометрические исследования сегнетоэлектриков-полупроводников на основе $(1-x)\text{BaTiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$	23
КУДЕЛКО Е.О., МАЛЫЦЕВА Т.В. Подвижность ионов Cu(II), Cd(II), Pb(II), адсорбированных оксигидратными сорбентами $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где М — Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV)	28
САДОВАЯ И.В. Каталитические эффекты солей в присутствии дибензо-18-краун-6 в реакции фенилоксирана с бензойной кислотой в ацетонитриле	31

Электрохимия

ФОМАНЮК С.С., КРАСНОВ Ю.С., КОЛБАСОВ Г.Я., МИРНАЯ Т.А., АСАУЛА В.И., ЯРЕМЧУК Г.Г. Получение наночастиц CdSe методом электросинтеза	35
КУБЛАНОВСКИЙ В.С., НИКИТЕНКО В.Н., РУДЕНКО К.П. Энергия активации электровосстановления бис-гидроксиэтилиминодиацетатных комплексов палладия (II)	38
КОХАНЕНКО В.В., МАСЛЮК Л.Н., ЧМЕЛЬ Л.Л. Физико-химическое моделирование механизмов самоочистки водоема в присутствии суспензии алюмосиликата	43

Аналитическая химия

ГУДЫМА Н.В., ТРОФИМЧУК А.К. Разнолигандные комплексы благородных металлов с тиокетоном Михлера на поверхности силикагеля, активированного N-(4-меркаптофенил)-N'-пропилмочевинными или аминобензотиазолпропильными группами	47
КУЛИЧЕНКО С.А., ЩЕРБИНА М.Г. Фазообразование в растворах цетилпиридиний хлорида в присутствии модифицирующих добавок	52

Химия высокомолекулярных соединений

БЕЙ И.Н., ИЩЕНКО С.С., ЛЕБЕДЕВ Е.В. Применение принципов in-situ регулирования свойств органо-неорганических композитов	57
БОЙКО В.В., РЯБОВ С.В., БАБИЧ И.В., КЕРЧА Ю.Ю. Синтез и применение молекулярно-импринтированных полимеров на основе циклодекстринов	62

УДК 535.372:541.49:546.65

О.В. Снурникова, А.А. Савченко,
С.В. Топоров, Н.Н. Семенишин, Ю.В. Коровин, Н.В. Русакова

ГЕТЕРОМЕТАЛЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КАЛИКС[4]АРЕНПОРФИРИНОВЫХ ИОННЫХ АССОЦИАТОВ

Изучены условия образования и состав новых гетероядерных иттербийсодержащих ионных ассоциатов на основе кватернизированных *мезо*-пиридилпорфиринов, *пара*-тетрасульфонатотетрагидрокситиакаликс[4]арена и их металлокомплексов. Особое внимание уделено установлению влияния *d*-металлов на спектрально-люминесцентные свойства как самих ассоциатов, так и на 4f-люминесценцию иттербия в данных соединениях.

ВВЕДЕНИЕ. Порфирины и каликс[*n*]арены являются особыми соединениями благодаря не только их своеобразной пространственной и электронной структуре, но и целому ряду физических, химических и биологических свойств. В частности, их специфические спектрально-люминесцентные свойства находят применение в аналитической химии и биомедицинских исследованиях в качестве эффективных сенсоров. В последнее время привлекает внимание сочетание порфиринов с каликс[*n*]аренами, молекулы которых имеют пространственно-организованные полости и являются рецепторами для ионов и нейтральных молекул. Такие молекулярные ансамбли (как ковалентно, так и нековалентно связанные) могут выполнять роль рецепторов, функционирование которых контролируется по изменению спектрально-люминесцентных характеристик порфиринового фрагмента.

Следует отметить, что в работах [1–4], посвященных нековалентно связанным ансамблям на основе катионных порфиринов и анионных каликс[*n*]аренов, недостаточно внимания уделяется изучению взаимного влияния этих двух типов макроциклов. Кроме того, они практически не рассматривались как основа для гетерометалльных систем. Образование такого рода ассоциатов возможно благодаря наличию заряженных групп, которые находятся на периферии порфиринового макроцикла и верхнего/нижнего обода каликс[*n*]арена. При этом их особенностью является наличие свободной полости порфирина и одного из ободов каликс[*n*]арена, что делает их перспективными политопными системами не только для катионов металлов, но и для анионов и нейтральных молекул. С учетом изложенного выше изучение

таких систем представляется актуальной задачей.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Настоящая работа является продолжением исследований соединений лантанидов с макроциклическими лигандами [5] и посвящена изучению спектрофотометрических и люминесцентных свойств гетероядерных лантанидсодержащих ионных ассоциатов на основе анионного *пара*-тетрасульфонатотетрагидрокситиакаликс[4]арена (TCAS) с катионными порфиринами — *мезо*-тетра(*N*-метил-4-пиридил)порфирином (ТМ4РуР), *мезо*-тетра(*N*-метил-3-пиридил)порфирином (ТМЗРуР) и их комплексов с Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} (рис. 1).

Водорастворимые ТМЗРуР и ТМ4РуР синтезированы при кипячении соответствующих пиридилпорфиринов с метил-*пара*-толуолсульфонатом в диметилформамиде в течение нескольких часов в соответствии с методикой [6]. Чистоту и индивидуальность соединений контролировали методом ТСХ (элюирующая система: насыщенный раствор KNO_3 —ацетонитрил в соотношении 1:4). Колоночную хроматографию проводили на нейтральных силикагеле (150 mesh) и окиси алюминия (150 mesh) различных марок (фирмы Merck). С целью контроля чистоты и индивидуальности соединений были использованы также методы ^1H ЯМР-и абсорбционной спектроскопии. Комплексы водорастворимых порфиринов *d*-металлов получены при взаимодействии соответствующих хлоридов и порфирина (0.05 ммоль в 10 мл дистиллированной воды) с последующим кипячением реакционной смеси на протяжении 3—3.5 ч. Протекание реакции контролировали по спектрам поглощения. Полученные комплексы очищали методом колоночной хроматографии. Синтез и идентифи-

© О.В. Снурникова, А.А. Савченко, С.В. Топоров, Н.Н. Семенишин, Ю.В. Коровин, Н.В. Русакова, 2011

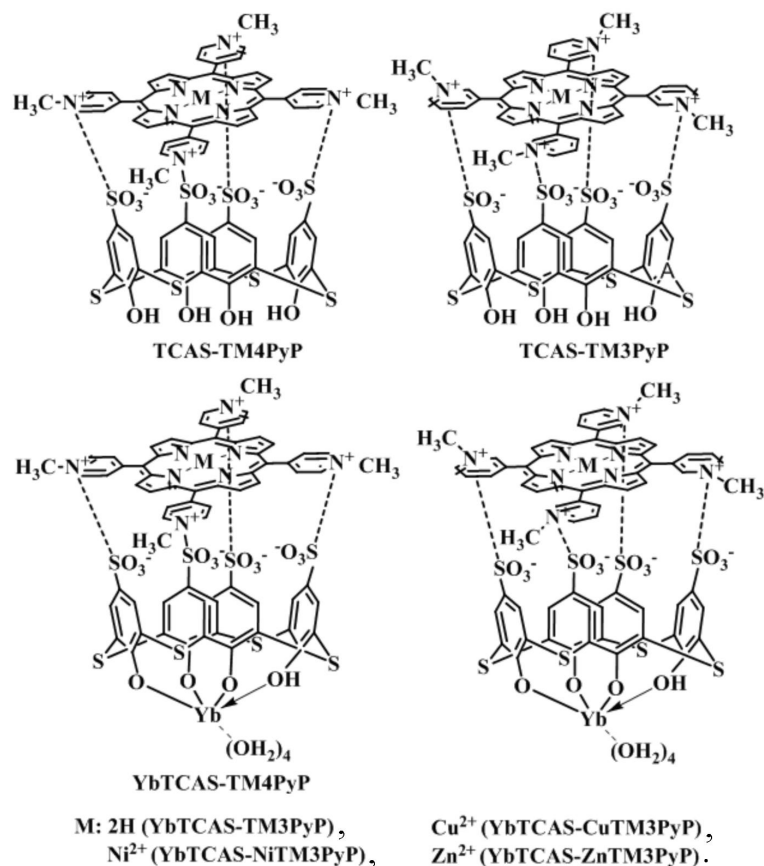


Рис. 1. Схематические структуры ионных ассоциатов.

кацию TCAS и его лантанидсодержащих комплексов проводили согласно работе [7]. Исходные растворы калекс[4]арена, порфиринов и их комплексов готовили растворением точных навесок в среде фосфатных буферных растворов.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Specord M-40 UV/VIS. Спектры молекулярной флуоресценции и 4*f*-люминесценции получены на спектрофлуориметре Fluorolog FL 3-22 (Horiba Jobin Yvon) при возбуждении ксеноновой лампы Xe-450 W. Величины энергий триплетных T_1 -уровней органических лигандов определяли по методике с помощью спектров низкотемпературной (77 K) фосфоресценции их комплексов с лютецием. Интегральную интенсивность люминесценции ($I_{\text{люм}}$) измеряли, исходя из площади контура полосы спектра. Относительный квантовый выход 4*f*-люминесценции ионов Yb³⁺ в комплексах (Φ) определяли по методике, используя в качестве эталона этанольный раствор Zп-тетрафенилпорфирина ($\Phi=0.03$). Время жизни мо-

лекулярной флуоресценции (τ) измеряли при возбуждении в максимуме полосы Соре.

Образование ионных калекс[4]арен-порфириновых ассоциатов как на основе свободных лигандов, так и иттербийсодержащих описано ранее [5]. Что касается гетероядерных ионных ассоциатов (ИА), то они получены на основе предварительно синтезированных комплексов иттербия с TCAS (YbTCAS) и порфиринов *d*-металлов. При контроле образования ИА по спектрам поглощения и молекулярной флуоресценции порфиринового фрагмента, а также 4*f*-люминесценции иттербийсодержащих ансамблей методом ограниченного логарифмирования по кривым насыщения и методом изомольных серий [9] были определены состав и устойчивость комплексов.

Оптимальное значение pH образования TCAS-TM4PyP (определено по изменению интенсивности поглощения и 4*f*-люминесценции) находится в пределах 6.5–7.0, в отличие от TCAS-TM3PyP (pH 7.5–8.0 [5]), а формирование ассоциатов на основе YbTCAS происходит в более кислой среде — 5.5–6.0. Введение же *d*-металла в порфириновое кольцо незначительно влияет на pH образования ИА и для никель-, медь-, и цинксодержащих комплексов находится в области 6.0–6.5.

Более существенные изменения наблюдаются для значений времени образования ассоциатов. Так, формирование TCAS-M4PyP составляет 40 ± 5 мин, что на 10 мин больше, чем для TCAS-TM3PyP (30 ± 5 мин). Дальнейшее увеличение наблюдается для ассоциатов YbTCAS-TM3PyP и YbTCAS-TM4PyP, которые формируются в течение часа. Что касается гетероядерных ассоциатов, то время их образования с металлопорфиринами ZnTM3PyP, CuTM3PyP, NiTM3PyP составляет 60 ± 5 , 70 ± 5 и 80 ± 5 мин соответственно.

Спектры поглощения и константы устойчивости изученных соединений представлены в табл. 1. Известно [10], что при образовании порфиринов металлов наблюдается уменьшение количества Q-полос в видимой области спектра до двух, а также бато- или гипсохромные сдвиги полос Соре по сравнению со свободными основаниями. Максимум полосы Соре в комплексе с никелем смещается гипсохромно на 6 нм, с цинком — батохром-

Т а б л и ц а 1

Характеристики спектров поглощения и константы устойчивости ионных ассоциатов (K) на основе ТМЗРyP (ТМ4РyP)* и их металло-комплексов

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (lgε)			$K \cdot 10^{-5}$, M ⁻¹
	Полоса Core	Q-полосы		
		II полоса	I полоса	
NiTM3PyP	411(4.44)	525 (3.31)	552 (3.30)	—
CuTM3PyP	417 (4.40)	539 (3.20)	576 (2.53)	—
ZnTM3PyP	424 (4.55)	552 (3.36)	590 (2.58)	—
TCAS–TM3PyP	428 (4.08)	520 (2.98)	555 (2.55)	1.35 ± 0.04
TCAS–NiTM3PyP	415 (4.09)	531 (2.98)	555 (2.79)	0.56 ± 0.03
TCAS–CuTM3PyP	424 (4.10)	539 (3.04)	578 (2.30)	0.92 ± 0.02
TCAS–ZnTM3PyP	433 (4.25)	558 (3.06)	598 (2.34)	0.85 ± 0.04
YbTCAS–TM3PyP	430 (3.93)	524 (2.21)	558 (2.36)	1.27 ± 0.03
YbTCAS–NiTM3PyP	407 (4.02)	527 (2.84)	558 (2.68)	0.23 ± 0.05
YbTCAS–CuTM3PyP	412 (3.93)	543 (2.85)	580 (2.09)	0.56 ± 0.03
YbTCAS–ZnTM3PyP	425 (4.20)	557 (3.10)	600 (2.26)	0.24 ± 0.02
TCAS–TM4PyP	426 (4.45)	521 (2.92)	586 (2.68)	0.80 ± 0.02
YbTCAS–TM4PyP	429 (4.36)	526 (2.76)	588 (2.49)	0.60 ± 0.02

* $\lambda_{\text{макс}}$ (нм) TMЗРyP (lgε): 417 (4.45), 513 (3.19), 557 (2.73), 582 (2.55), 628 (1.50); $\lambda_{\text{макс}}$ TM4РyP (lgε): 419 (4.77), 514 (3.26), 563 (2.93), 578 (2.55), 630 (1.53); $\lambda_{\text{макс}}$ LnTCAS, где Ln = YbCl₃ или LuCl₃ (lgε): 214 (5.6), 254 (4.4), 316 (4.0).

но на 7 нм, не изменяясь для комплексов с медью по сравнению с исходным лигандом. В видимой области для данных комплексов наблюдаются длинноволновые сдвиги максимумов Q-полос в ряду Ni²⁺ < Cu²⁺ < Zn²⁺-комплексов. Подобные изменения в спектрах поглощения наблюдаются и при образовании ассоциатов каликс[4]аренов с порфиринами — батохромные сдвиги максимумов не только полосы Core ($\Delta\lambda = 11$ нм), но и Q-полос аналогичны изменениям в металлокомплексах. Сокращение количества Q-полос в спектре ассоциатов, по аналогии с металлопорфиринами, свидетельствует об увеличении симметрии и структурной жесткости порфиринового макроцикла [10]. В случае ассоциатов TCAS с NiTMЗРyP, CuTMЗРyP, ZnTMЗРyP наблюдается дальнейшее батохромное смещение максимумов полос Core и Q-полос, при этом наибольший сдвиг характерен для цинксодержащего соединения ($\Delta\lambda = 16$ нм).

Спектр поглощения иттербийсодержащего ассоциата с TMЗРyP практически мало отличается от спектра TCAS–TMЗРyP как по положению полос,

так и по их интенсивности (табл. 1). При образовании ассоциатов на основе TM4РyP спектры поглощения изменяются аналогичным образом. Для гетерометалльных ассоциатов по сравнению с YbTCAS–TMЗРyP наблюдаются коротковолновые сдвиги максимумов полосы Core на 23, 18 и 5 нм для YbTCAS–NiTMЗРyP, YbTCAS–CuTMЗРyP и YbTCAS–ZnTMЗРyP соответственно. Батохромное смещение полос в видимой области особенно существенно для комплексов меди и цинка ($\Delta\lambda_{QI} = 22$ –42 нм, $\Delta\lambda_{QII} = 19$ –23 нм). Согласно [11] батохромные сдвиги Q_I-полос в спектрах металлопорфиринов при ассоциации с каликс[4]ареном свидетельствуют о том, что TCAS или YbTCAS являются экстралигандами по отношению к металлопорфириновому фрагменту.

Установлено, что состав всех исследуемых безметалльных и металлсодержащих ассоциатов равен 1:1. Согласно [1, 2] ИА образуются за счет компенсации зарядов сульфогрупп каликсареновых фрагментов и атомов азота пиридинных заместителей порфириновых колец, а существенное влияние

pH на процесс их образования обусловлено электростатическим характером взаимодействия между указанными группами. Более высокое значение констант образования с участием безметалльных лигандов ($K = (0.80$ – $1.35) \cdot 10^5$ M⁻¹) свидетельствует о большей структурной гибкости свободных порфиринов [3], способствующей оптимальному взаимодействию двух макроциклов. Необходимо отметить, что наличие d-металла в порфириновой матрице приводит к уменьшению констант образования ИА в 1.5–2.4 раза, в то время как для гетероядерных ансамблей уменьшение значительно больше — 3.8–5.9 раз. Очевидно, наличие металлов в координационном узле любого из двух макроциклов изменяет пространственную организацию ансамбля, которая становится менее оптимальной, чем в случае незакомплексованных лигандов, что и приводит к наблюдаемому увеличению времени образования данных соединений.

Известно, что триплетное состояние (T_1) играет ключевую роль в безызлучательных потерях энергии электронного возбуждения в порфиринах

Т а б л и ц а 2

Спектрально-люминесцентные характеристики мезо-тетра(N-метилпиридил)порфиринов, цинксодержащих комплексов и ионных ассоциатов

Соединение	λ_p , нм	S_1 , см ⁻¹	τ_F , нс	Φ_F	λ_p , нм	T_1 , см ⁻¹	τ_T , мс	Φ_T	$K_F \cdot 10^{-6}$, с ⁻¹	$K_{ST} \cdot 10^{-6}$, с ⁻¹
TM3PyP	667	14 990	16.2	0.22	806	12 410	0.5	0.78	13.6	48.1
TM4PyP	680	14 710	16.8	0.22	828	12 080	—	0.78	13.1	46.4
ZnTM3PyP	606	16 500	2.8	0.04	742	13 480	2.6	0.96	14.3	342.9
ZnTM4PyP	618	16 180	2.8	0.06	778	12 850	—	0.94	21.4	335.7
TCAS–TM3PyP	624	16 030	7.6	0.30	750	13 330	1.4	0.72	39.5	94.7
TCAS–TM4PyP	662	15 110	7.4	0.25	784	12 760	—	0.68	33.8	91.9
LuTCAS–TM3PyP	656	15 240	6.2	0.20	752	13 300	3.5	0.82	32.3	132.3
LuTCAS–TM4PyP	675	14 820	6.4	0.18	782	12 790	—	0.82	28.1	128.1
LuTCAS–ZnTM3PyP	670	14 930	3.5	0.15	773	12 940	4.4	0.80	42.9	228.6
LuTCAS–ZnTM4PyP	686	14 580	3.2	0.15	795	12 580	—	0.81	46.9	253.1

и порфиринах металлов [11]. При этом квантовый выход флуоресценции зависит как от химической структуры тетрапиррольного кольца, так и от природы металла. Хотя изучению внутримолекулярных процессов переноса энергии в молекулах порфиринов посвящено достаточно большое число работ [12—14], подобные исследования для ионных ассоциатов на их основе практически не проводились. Комплексообразование порфиринов с ионами металлов, имеющих незаполненные *d*-оболочки, приводит к усложнению системы возбужденных энергетических уровней. Известно [11], что для комплексов порфиринов с *d*-металлами в результате обменного взаимодействия *d*- и π -электронов возможно образование состояний высокой мультиплетности, а также смешивание состояний лиганда и металла. Значения энергий S_1 - и T_1 -уровней, а также другие данные по спектрам флуоресценции и фосфоресценции мезо-тетра(N-метилпиридил)порфиринов и ионных ассоциатов на их основе, характеризующие внутримолекулярные излучательные процессы в данных системах, представлены в табл. 2. Квантовый выход интеркомбинационной конверсии (Φ_T) с S_1 -уровня на T_1 -уровень рассчитан по уравнению $\Phi_T = 1 - \Phi_F$ [11], где Φ_F — квантовый выход флуоресценции порфиринсодержащих сое-

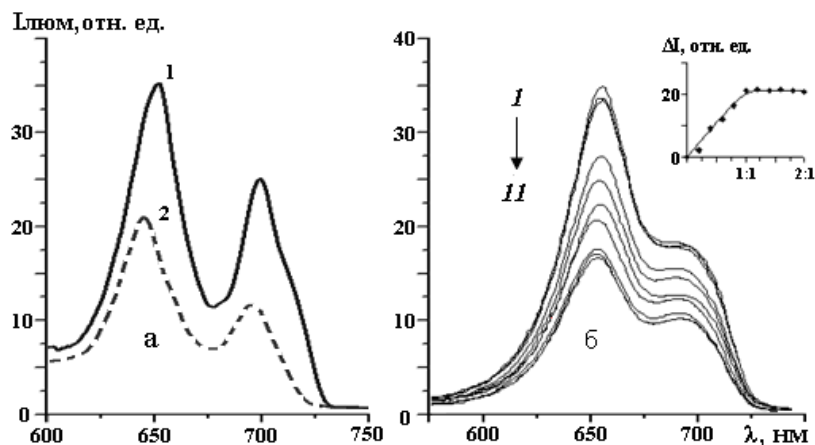


Рис. 2. *a* — Спектр флуоресценции TM3PyP (1) и ассоциата TCAS–TM3PyP (2) ($1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л); *б* — флуоресцентное титрование TM3PyP ($1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л) раствором TCAS в среде фосфатного буфера (pH 8.0); (1 — 0; 2 — $2.0 \cdot 10^{-6}$; 3 — $4.0 \cdot 10^{-6}$; 4 — $6.0 \cdot 10^{-6}$; 5 — $8.0 \cdot 10^{-6}$; 6 — $1.0 \cdot 10^{-5}$; 7 — $1.2 \cdot 10^{-5}$; 8 — $1.4 \cdot 10^{-5}$; 9 — $1.6 \cdot 10^{-5}$; 10 — $1.8 \cdot 10^{-5}$; 11 — $2.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л). На вставке — зависимость интенсивности флуоресценции TM3PyP ($1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л) от концентрации TCAS. Значения ΔI рассчитаны при 667 нм.

динений. Наиболее интенсивной флуоресценцией и фосфоресценцией, которая наблюдается при комнатной температуре, обладают порфирилаты цинка и ассоциаты на их основе (табл. 2). В гетероядерных медьсодержащих соединениях не удалось зафиксировать флуоресценцию порфирина. Ее отсутствие (переход $S_1 \rightarrow S_0$) связано с высокой скоростью безызлучательной дезактивации уровня S_1 , обусловленной обменным взаимодействием *d*-электронов иона меди и π -электронов хромофора. Отсутствие фосфоресценции в порфиринах никеля было объяс-

нено [11] наличием в этих соединениях возбужденных уровней, расположенных ниже T_1 -состояния порфирина, и, следовательно, тушащих ее.

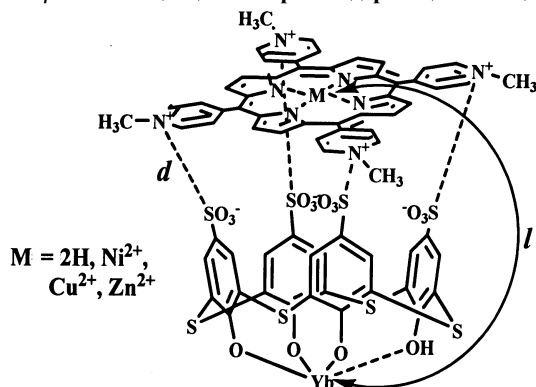
Спектры флуоресценции исследованных соединений подобны и состоят из двух полос (табл. 2, рис. 2), соответствующих 0-0-переходу в области 600—690 нм, и 0-1-переходу в области 705—730 нм. Получены также данные для наиболее интенсивной полосы фосфоресценции, максимум которой зафиксирован в области 740—830 нм при 77 К. Необходимо отметить, что при образовании ассоциатов, аналогично металлокомплексам, наблюдаются коротковолновые сдвиги максимумов полос спектров флуоресценции ($\Delta\lambda = 18\text{--}43$ нм), которые сопровождаются уменьшением интенсивности и изменением их соотношений. При этом величина гипсохромного сдвига для лантанидсодержащих ИА меньше, чем для незакомплексованных лигандов ($\Delta\lambda = 5\text{--}11$ нм). Что касается спектров флуоресценции гетероядерных ИА, то для них наблюдается незначительный bathochromный сдвиг. Подобные изменения характерны и для спектров фосфоресценции исследуемых соединений.

Установлено, что вероятность излучательного перехода $S_1 \rightarrow S_0$ (K_F) монотонно возрастает в ряду: свободные основания < порфирилаты цинка < ассоциаты порфиринов с LuTCAS < ассоциаты на основе лигандов < гетерометалльные ассоциаты. Данные изменения, по аналогии с [11], связаны с воздействием структурных факторов, проявляющихся при образовании порфиринов или ионных ассоциатов. Влияние тех же структурных факторов на вероятность перехода $S_1 \rightarrow T_1$ (K_{ST}) значительно слабее, чем на вероятность K_F . Согласно [15], вероятность данного перехода зависит главным образом от скелетных C—C- и C—H-колебаний порфиринового макроцикла, при этом K_{ST} как для порфиринов, так и ионных ассоциатов больше по сравнению с исходными порфиринами, что свидетельствует об увеличении структурной жесткости порфириновой составляющей в данных системах. Следует также отметить, что увеличение времени жизни нижних триплетных уровней молекул в ряду TCAS—TM3PyP < LuTCAS—TM3PyP < LuTCAS—ZnTM3PyP от 1.4 до 4.4 мс связано с тем, что в отличие от металлокомплексов так называемые центральные имино-водороды свободных оснований порфиринов участвуют в их деградации.

Во всех изученных иттербийсодержащих ассоциатах реализуется 4f-люминесценция в ближней ИК-области спектра ($\lambda_{\text{макс}} = 982\text{--}986$ нм) (табл.

Т а б л и ц а 3

Структурные и спектрально-люминесцентные характеристики 4f-люминесценции иттербийсодержащих ассоциатов



Ассоциат*	<i>l</i>	<i>d</i> _{ср}	$\lambda_{Yb, HM}$	$\Phi_{Yb} \cdot 10^3$ **
	Å			
YbTCAS–TM3PyP	7.83	2.77	986	0.98
YbTCAS–TM4PyP	7.98	2.92	984	0.87
YbTCAS–ZnTM3PyP	7.17	2.55	984	1.32
YbTCAS–ZnTM4PyP	7.64	2.76	982	1.24
YbTCAS–NiTM3PyP	7.21	2.45	983	1.42
YbTCAS–NiTM4PyP	7.69	2.80	983	1.29
YbTCAS–CuTM3PyP	7.23	2.46	985	1.18
YbTCAS–CuTM4PyP	7.62	2.74	983	1.22

* $C_{IA} = 10^{-5}$ моль/л, $T = 293$ К; ** $\Phi_{YbTCAS} = 0.21 \cdot 10^{-3}$, $\Phi_{YbTM3PyP} = 1.84 \cdot 10^{-3}$, $\Phi_{YbTM4PyP} = 1.79 \cdot 10^{-3}$.

3, рис. 3). Необходимо отметить, что люминесценция Yb^{3+} в порфирилатах была зарегистрирована при возбуждении в полосу Core, а в каликсарен-порфириновых ассоциатах — также и в полосу каликсаренового макроцикла ($\lambda_{\text{вб30}} = 280\text{--}320$ нм). Совпадение спектров поглощения комплексов YbTCAS со спектрами возбуждения 4f-люминесценции указывает на реализацию механизма внутримолекулярного переноса энергии возбуждения с нижнего T_1 -уровня каликсаренового фрагмента на резонансный $^2F_{5/2}$ -уровень иона Yb^{3+} . Молекулярная люминесценция TCAS в ионных ассоциатах не наблюдается, а в порфириновой составляющей она потушена на 30—40 %. Таким образом, порфириновый фрагмент в данных соединениях является фотоантенной, не участвующей в координации лантанида.

Было найдено, что значения квантового выхода 4f-люминесценции иттербийсодержащих мо-

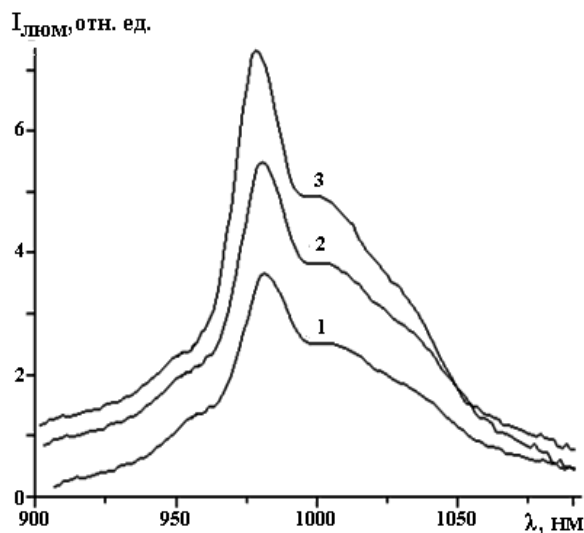


Рис. 3. Спектры 4f-люминесценции YbTCAS (1), YbTCAS-TM3PyP (2) и YbTM3PyP (3). $C_{\text{компл}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; pH 5.5–6.0; $\lambda_{\text{возб}} = 310, 315, 430$ нм; $T = 295$ К.

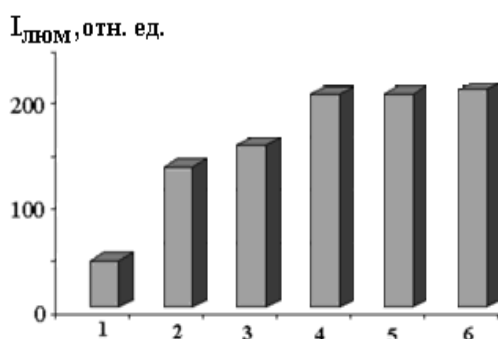


Рис. 4. Диаграмма интенсивности 4f-люминесценции YbTCAS (1) и в ионных ассоциатах: 2 — YbTCAS-TM4PyP; 3 — YbTCAS-TM3PyP; 4 — YbTCAS-ZnTM3PyP; 5 — YbTCAS-CuTM3PyP; 6 — YbTCAS-NiTM3PyP.

нометалльных ассоциатов увеличиваются по сравнению с YbTCAS в 4.1–4.6 раза, но являются в два раза меньшими по сравнению с порфиринами иттербия (рис. 4, 5). Определено также, что квантовый выход 4f-люминесценции гетероядерных соединений не зависит от природы *d*-металла, составляя для ИА на основе YbTCAS-(M)TM3PyP 1.18–1.32 и 1.22–1.29 — для YbTCAS-(M)TM4PyP. С помощью программы HyperChem® 7.01 (метод ММ⁺ [16]) были вычислены расстояния между металлами-комплексобразователями (*I*), а также усредненные расстояния между атомами кислорода сульфогрупп каликсареновых фрагментов и атомами азота пиридинных заместите-

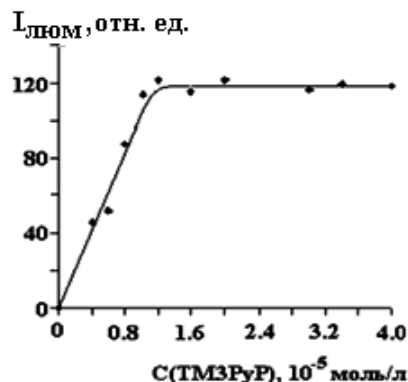


Рис. 5. Изменение интенсивности 4f-люминесценции YbTCAS ($1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) при изменении концентрации TM3PyP.

лей порфириновых колец (d_{cp}) (табл. 3). Расчетные данные хорошо согласуются с результатами, полученными ранее [3] для каликсарен-порфириновых систем, образованных *пара*-тетрасульфопропоксипиридикаликс[4]ареном и цинковыми комплексами мезо-тетра-3-пиридилпорфиринов, кватернизированных алифатическими, ароматическими или гетероциклическими радикалами. Вследствие симметричного расположения порфириновой матрицы относительно каликс[4]аренового комплекса расстояния между *d*- и *f*-металлами в координационных узлах макроциклов практически равны для всех гетероядерных ассоциатов. При этом наблюдается уменьшение данной величины на 0.60–0.66 Å, по сравнению с расстоянием от атома иттербия до координационного узла TM3PyP и на 0.69–0.76 Å — для YbTCAS-TM4PyP. Расстояния между атомами кислорода и азота претерпевают аналогичные изменения: уменьшаются для ассоциатов на основе порфиринов металлов по сравнению с ансамблями свободных порфиринов ($\Delta d(\text{O} \cdots \text{N}) = 0.12 \text{—} 0.32$ Å) и практически не зависят от природы *d*-металла.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что порфирилаты *d*-металлов выполняют функцию организующего структурного звена в рассмотренных ионных ассоциатах.

РЕЗЮМЕ. Вивчено умови утворення і склад нових гетероядерних ітербійвмісних іонних асоціатів на основі кватернізованих мезо-піридилпорфіринів, *пара*-тетрасульфонатотетрагідрокситіакалікс[4]арену та їх металокомплексів. Особливу увагу приділено встановленню впливу *d*-металів на спектрально-люмінесцентні властивості як самих асоціатів, так і на 4f-люмінесценцію іона ітербію в даних сполуках.

SUMMARY. The conditions of formation and composition of new heteronuclear ytterbium-containing self-assemblies on the base of quaternized *meso*-pyridilporphyrins, *para*-tetrasulphonatotetrahydroxythiacalix[4]arene and their metal complexes were studied. Special attention was gained to the establishment of influence of *d*-metals both on spectral-luminescent properties of assemblies and on the 4*f*-luminescence of ytterbium in these compounds.

1. Lang K., Kubat P., Lhotak P. et al. // Photochem. Photobiol. -2001. -74, № 4. -P. 558—565.
2. Wei Y., Guo X., Shuang Sh. et al. // J. Photochem. Photobiol. B: Biology. -2005. -81. -P. 190—194.
3. Fiammengo R., Timmerman P., Huskens J. et al. // Tetrahedron. -2002. -58. -P. 757—764.
4. Gulino F., Lauceri R., Frish L. et al. // Chem. Eur. J. -2006. -12. -P. 2722—2729.
5. Русакова Н.В., Снурникова О.В., Семенишин Н.Н. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 8. -С. 79—83.
6. Khan T., Hriljac J. // Inorg. Chim. Acta. -1999. -294. -P. 179—182.
7. Кость С.С., Русакова Н.В., Мустафина А.Р., Коровин Ю.В.

// Укр. хим. журн. -2009. -75, № 2. -С. 75—79.

8. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. -М.: Мир, 1972.
9. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. -Л.: Химия, 1986.
10. Аскарлов К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. Порфирины: структура, свойства, синтез. -М.: Наука, 1985.
11. Аскарлов К.А., Березин Б.Д., Быстрицкая Е.В. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. -М.: Наука, 1987.
12. Котло В.Н., Соловьев К.Н., Шкирман С.Ф. // Изв. АН СССР. Сер. физ. -1975. -39, № 9. -С. 1972—1976.
13. Мамардашвили Н.Ж., Голубчиков О.А. // Успехи химии. -2001. -70, № 7. -С. 656—686.
14. Кузнецова Р.Т., Ермолина Е.Г., Гадиров Р.М. и др. // Оптика и спектроскопия. -2009. -106, № 5. -С. 750—755.
15. Byrne J.P., McCoy E.E., Ross I.C. // Austral. J. Chem. -1965. -18, № 10. -P. 1589—1603.
16. HyperChem, version 7.01, Hypercube, Inc., Gainesville, FL, 2002.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса
Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 01.12.2010

УДК 546.719:541.49

Д.В. Бобухов, А.В. Штеменко

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ (I) С ФЕРУЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Триацватрикарбонилрения (I) бромид реагирует с феруловой кислотой в растворе метанола с образованием би-ядерного комплексного соединения, в котором феруловая кислота выступает в качестве мостикового лиганда. Полученный комплекс охарактеризован методами элементного анализа, УФ-, ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии.

ВВЕДЕНИЕ. В последнее время химии комплексного катиона $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ уделяется достаточно много внимания, что связано с возможностью использовать его для разработки радиофармацевтических препаратов на основе $^{186/188}\text{Re}$, кроме того, он может выступать в качестве модели при изучении химии $^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3^+$. Значительный интерес к этому катиону можно объяснить высокой стабильностью $\text{fac-Re}(\text{CO})_3^+$ фрагмента, что позволяет рассматривать его в качестве центра для построения более сложных полиядерных гомо- и гетероядерных систем с заранее заданным строением

и прогнозируемыми физико-химическими свойствами. Кроме того, в состав катиона входят лабильные молекулы воды, которые могут быть легко замещены на моно-, би- и тридентатные лиганды различного размера, формы и содержащие различные донорные атомы [1]. В большинстве случаев исследования в этой области сфокусированы на реакциях между биомолекулами и $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$. Так, во многих работах изучается взаимодействие $\text{Re}(\text{CO})_3$ -содержащих соединений с нуклеиновыми кислотами, аминокислотами, пептидами и протеинами [2—4].

© Д.В. Бобухов, А.В. Штеменко, 2011

Феруловая кислота (3-(4-гидрокси-3-метокси-фенил)-2-пропионовая кислота) — это фенольная кислота низкой токсичности, она легко абсорбируется и усваивается в организме человека. Как известно из многочисленных литературных источников [5], феруловая кислота обладает множеством физиологических свойств, включая антиоксидантную, антимикробную, противовоспалительную и антираковую активность. Благодаря этим свойствам феруловая кислота является привлекательным объектом исследования в качестве лиганда для комплексов рения в низших степенях окисления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Все реактивы, которые использовались в ходе синтеза, были квалификации х.ч. $[\text{Re}(\text{CO})_5]\text{Br}$ синтезировали из KReO_4 по методике [6]. Рений определяли весовым методом в виде перрената нитрона. Для этого анализируемый образец предварительно переводили в ReO_4^- спеканием его с карбонатом натрия Na_2CO_3 [7, 8].

ИК-спектры полученных соединений регистрировали на инфракрасном Фурье-спектрометре ФСМ 1201 в диапазоне $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$. Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре СФ-46. Спектры ^1H ЯМР регистрировали на спектрометре Varian VXR-400. Масс-спектры записывали на масс-спектрометре Bruker Autoflex II. Индивидуальность синтезированного комплекса доказана методом тонкослойной хроматографии на пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-А.

Исходное соединение $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Br}$ синтезировали по видоизмененной методике [9]. Свежеприготовленный $[\text{Re}(\text{CO})_5]\text{Br}$ 1 г (2.5 ммоль) помещали в круглодонную колбу на 250 мл и заливали в колбу 100 мл дистиллированной воды. Полученную суспензию кипятили под обратным холодильником в течение 12 ч. Возгоняющийся $[\text{Re}(\text{CO})_5]\text{Br}$ возвращали в реакционный раствор периодическим смыванием его со стенок обратного холодильника небольшими порциями дистиллированной воды. По истечении 12 ч реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали через мелкопористый фильтр для удаления частиц нерастворимых примесей. Прозрачный фильтрат упаривали на ротаторном испарителе. Получали порошок серо-голубого цвета, хорошо растворимый в воде и полярных растворителях. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2019, 1916, 1886.

Найдено, %: Re 46.6; Br 19.5. $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Br}$. Вычислено, %: Re 46.0; Br 19.8.

Целевой комплекс синтезировали согласно сле-

дующей методике. К раствору 0.2 г (0.5 ммоль) $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Br}$ в метаноле (10 мл) добавляли раствор 0.1 г (0.5 ммоль) феруловой кислоты в метаноле (10 мл). Полученный раствор кипятили под обратным холодильником в атмосфере N_2 в течение 5 ч. Затем реакционную смесь упаривали до суха на ротаторном испарителе. Полученный остаток промывали диэтиловым эфиром и перекристаллизовывали из смеси $\text{MeOH—CH}_3\text{Cl}$. Получали 0.225 г комплекса, малиновые кристаллы, т.пл. 380°C (с разл.). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): 7.60 (1H, д, H-β), 7.18 (1H, д, H-2), 7.07 (1H, дд, H-6), 6.81 (1H, д, H-5), 6.31 (1H, д, H-α), 3.89 (3H, с, OCH_3). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2023, 1915, 1709, 1514, 1480. УФ-спектр (MeOH, нм): 280, 240. ESI-MS (-Ve): m/z (%): 1128 (100) $[\text{M}+2\text{CO}_2+\text{Br}]^-$.

Найдено, %: Re 38.1. $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_{16}\text{Re}_2$. Вычислено, %: Re 38.6.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. УФ-спектры феруловой кислоты и комплекса рения с феруловой кислотой снимали в метанольном растворе (рис. 1). Феруловая кислота характеризуется максимумом

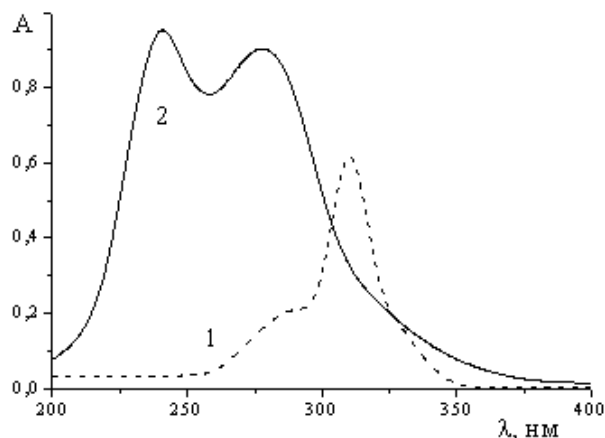


Рис. 1. Электронные спектры поглощения феруловой кислоты (1) ($C_M = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и комплекса карбонила рения (I) с феруловой кислотой (2) ($C_M = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) в метаноле.

светопоглощения при 310 нм и слабым светопоглощением при 290 нм. Максимум светопоглощения относится к $\pi\text{—}\pi^*$ -переходу [10]. В комплексе рения с феруловой кислотой наблюдаются два пика — при 280 и 240 нм. Эти пики смещены в ультрафиолетовую область по сравнению с пиками, характерными для феруловой кислоты, как результат разрыва делокализации π -электронов вследствие комплексообразования [11].

Присутствие $\text{fac-Re}(\text{CO})_3^+$ -фрагмента в комп-

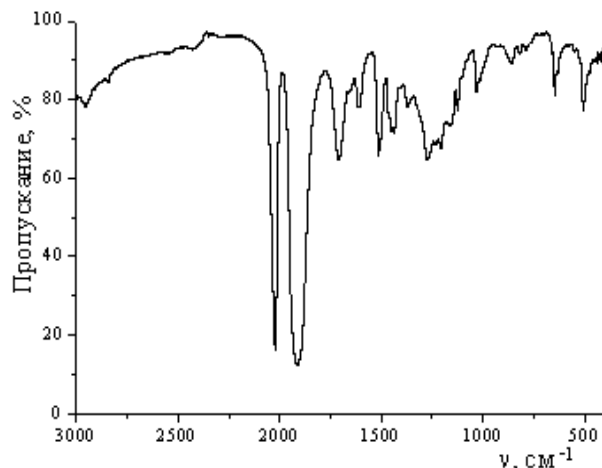


Рис. 2. ИК-спектр комплекса карбонила рения (I) с феруловой кислотой.

лексном соединении было подтверждено методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектре комплекса были зарегистрированы две интенсивные полосы при 2023 и 1915 см^{-1} (рис. 2), относящиеся к валентным колебаниям СО-групп карбонила рения [12]. Присутствие только двух полос в ИК-спектре можно объяснить псевдо- C_{3v} -симметрией для комплексного соединения рения с феруловой кислотой [13]. С другой стороны, в ИК-спектре комплекса присутствует интенсивная полоса при 1708 см^{-1} , относящаяся к асимметричным валентным колебаниям карбоксилатной группы феруловой кислоты, и полоса средней интенсивности при 1480 см^{-1} , соответствующая симметричным валентным колебаниям депротонированной карбоксильной группы феруловой кислоты [14]. Разность энергий между этими двумя полосами свидетельствует о координации атома рения через карбоксилатную группу феруловой кислоты и в нашем случае ($\Delta = 228 \text{ см}^{-1}$) можно говорить о мостиковом способе координации карбоксилат-аниона [15].

В спектре ^1H ЯМР (рис. 3) были зарегистрированы небольшие сдвиги дуплетных сигналов, относящихся к протонам $-\text{CH}=\text{CH}-$ феруловой кислоты, все остальные сигналы не показали значительных отличий по отношению к исходному реагенту. В спектре также присутствует синглетный сигнал, относящийся к протонам метокси-группы $-\text{OCH}_3$, что свидетельствует о том, что в ходе реакции комплексообразования окисление феруловой кислоты не происходит.

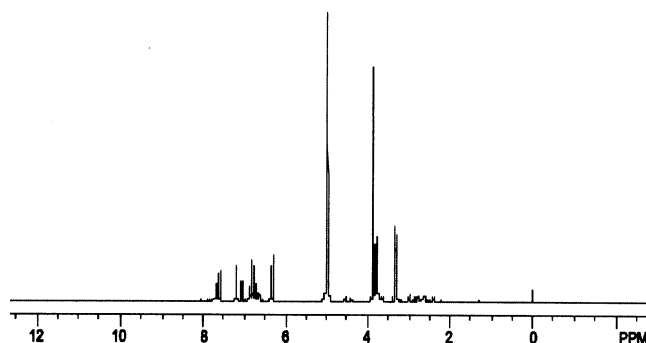
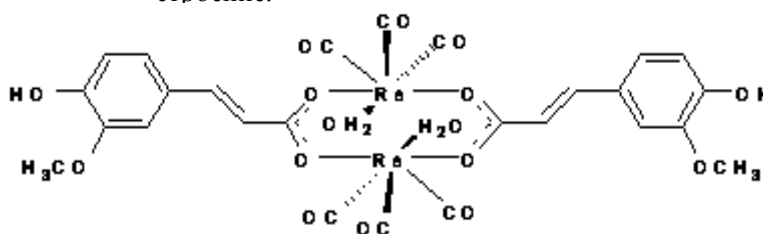


Рис. 3. ^1H ЯМР-спектр комплекса карбонила рения (I) с феруловой кислотой.

На основании полученных экспериментальных данных комплексу карбонила рения (I) с феруловой кислотой можно приписать следующее строение:



Проведенное исследование доказывает принципиальную возможность комплексообразования в системе карбонил рения (I)—феруловая кислота, а разработанная методика может быть с успехом применима для синтеза комплексов на основе карбонила рения (I) с другими представителями фенольных кислот, а также биомолекул на их основе.

РЕЗЮМЕ. Триакватрикарбонилрений (I) бромід реагує з феруловою кислотою у розчині метанолу з утворенням біядерної комплексної сполуки, в якій ферулова кислота виступає в якості місткового ліганду. Одержаний комплекс охарактеризовано методами елементного аналізу, УФ-, ІЧ- та ^1H ЯМР-спектроскопії.

SUMMARY. Triaquatricarbonylrhenium (I) bromide reacts with ferulic acid in methanol solution with formation of binuclear complex compound, in which ferulic acid acts as a bridged ligand. The obtained complex has been characterized by the methods of elemental analysis, UV, IR and ^1H NMR spectroscopy.

1. Alves S., Paulo A., Correia J.D.G. et al. // Bioconjugate Chem. -2005. -16, № 2. -P. 438—449.
2. Binkley S.L., Ziegler C.J., Herrick R.S., Rowlett R.S.

- // Chem. Commun. -2010. -**46**, № 8. -P. 1203—1205.
3. Zobi F., Spingler B., Fox T., Alberto R. // Inorg. Chem. -2003. -**42**, № 9. -P. 2818—2820.
4. Hamzavi R., Happ T., Weitershaus K., Metzler-Nolte N. // J. Organomet. Chem. -2004. -**689**, № 25. -P. 4745—4750.
5. Ou S., Kwok K.-C. // J. Sci. Food Agric. -2004. -**84**, № 11. -P. 1261—1269.
6. Шаповал А.Н., Штеменко А.В. // Вопросы химии и хим. технологии. -2005. -№ 3. -С. 32—33.
7. Борисова Л.В., Ермакова А.Н. Аналитическая химия рения. -М.: Наука, 1974.
8. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. -М.: Химия, 1966.
9. Lazarova N., James S., Babich J., Zubieta J. // Inorg. Chem. Commun. -2004. -7, № 9. -P. 1023—1026.
10. Kulik T.V., Lipkovska N.A., Barvichenko V.N. et al. // J. Colloid Interface Sci. -2009. -**339**, № 1. -P. 60—68.
11. Waranyoupalin R., Wongnawa S., Wongnawa M. et al. // Cent. Eur. J. Chem. -2009. -7, № 3. -P. 388—394.
12. Kariuki D., Kettle S.F.A. // Spectrochim. Acta. Pt A. -1978. -**34**, № 6. -P. 563—576.
13. Herrick R.S., Ziegler C.J., Sripathongnak S. et al. // J. Organomet. Chem. -2009. -**694**, № 24. -P. 3929—3934.
14. Khvan A.M., Kristallovich E.L., Abduazimov A. // Chem. Nat. Compd. -2001. -**37**, № 1. -P. 72—75.
15. Gibson D.H., Ding Y., Miller R.L. et al. // Polyhedron. -1999. -**18**, № 8—9. -P. 1189—1200.

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск

Поступила 26.10.2010

УДК 541.49:546.562:547.496.2

Г.Н. Хитрич, И.И. Сейфуллина, В.Я. Зуб

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРИДА МЕДИ(II) С ТИОКАРБАМОИЛСУЛЬФЕНАМИДАМИ

Впервые синтезированы координационные соединения CuCl_2 с различными замещенными тиокарбамоилсульфенамидами (L) ($\text{Cu} : \text{L} = 1:1, 2:1, 1:2$) и исследованы их спектральные (ИК, ЭСП, ЭПР) и магнитные свойства. Установлено, что полученные соединения имеют псевдотетраэдрическое строение с бидентатной координацией L к меди (II) через тионные атомы серы и сульфенамидные атомы азота с образованием пятичленных металлоциклов.

ВВЕДЕНИЕ. В последнее время интерес исследователей привлекает идея направленного синтеза новых веществ, обладающих широким спектром функциональных свойств, включая биологическую активность. Благодаря сочетанию в одной молекуле ионов биометаллов, в том числе меди (II), и N,S-содержащих лигандов были получены различные биоактивные координационные соединения, нашедшие применение в медицине [1]. Это также относится к комплексам меди (II) с дитиокарбаматами — наиболее изученными производными дитиокарбаминовых кислот (дитиокарбаты, эфиры, тиурамдисульфиды, тиокарбамоилсульфенамиды). Данные соединения обладают свойствами эффективных антимикробных [2], и, что особенно важно, противораковых агентов [3].

Однако в литературе полностью отсутствуют сведения о комплексах меди (II) с тиокарбамоилсульфенамидами, которые можно отнести к перспективным соединениям с точки зрения проявления биологической активности. Осуществление направленного синтеза комплексов меди (II) на основе тиокарбамоилсульфенамидов, изучение их свойств, строения, накопление массива экспериментальных данных позволит определить закономерности их образования и в дальнейшем изучить функциональные свойства впервые полученных соединений.

Это определило цель настоящей работы — синтез, установление строения и получение физико-химической характеристики новых координационных соединений меди (II) с различными замещенными тиокарбамоилсульфенамидами.

© Г.Н. Хитрич, И.И. Сейфуллина, В.Я. Зуб, 2011

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В работе использовали CuCl_2 , полученный обезвоживанием $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [4] (для предотвращения возможного гидролиза образующихся соединений), KI квалификации ч.д.а, а также N,N-диметил- и N,N-диэтилдитиокарбаматы натрия, динатриевую соль пиперазин-N,N-бис-дитиокарбаминовой кислоты, диметиламин, диэтиламин, морфолин, пиперидин, CS_2 , I_2 и NaOH квалификации ч.. Амины и CS_2 очищали перегонкой. Органические растворители обезвоживали и очищали по стандартным методикам [5]. Оксидиэтилендитиокарбамат натрия получали реакцией эквимольных количеств морфолина, CS_2 и NaOH в охлажденном до $-5-0^\circ\text{C}$ водном растворе [6]. N,N-диметил-N',N'-диметилтиокарбамоилсульфенамид (L_1), N,N-диметил (L_2), N,N-диэтил (L_3) и N-морфолинтиокарбамоил-N'-пентаметиленсульфенамид (L_4), а также 1,4-пиперазин-бис-карботиосульфендиэтиламид (L_5) синтезировали взаимодействием соответствующих дитиокарбаматов натрия и аминов по методикам [7—9].

Молекулярный дизайн $\text{L}_1\text{--L}_4$ планировали по принципу: одинаковый центральный фрагмент $>\text{NC}(\text{S})\text{SN}<$ в их молекулах и разные по природе, строению и наличию дополнительных донорных центров заместители у атомов азота. Особенность молекулы L_5 — два пространственно разделенных фрагмента $>\text{NC}(\text{S})\text{SN}<$, следовательно, на его основе мог быть получен биядерный комплекс. Теоретически, такой подход должен был выявить влияние функциональных групп в молекулах L на способ их координации и в итоге на состав, строение и свойства конечных продуктов.

Синтез всех координационных соединений осуществляли при комнатной температуре взаимодействием безводного CuCl_2 и насыщенных растворов L в диэтиловом эфире с учетом растворимости исходных L и продуктов реакции для обеспечения максимальной чистоты и выхода комплексов в виде осадков. С учетом последнего также были подобраны мольные соотношения реагирующих компонентов. Для синтеза соединений I—III использовали CuCl_2 (раствор в метаноле) и L_1 , L_2 или L_3 (1:1); IV — CuCl_2 (раствор в ацетоне) и L_4 (1:1); V — CuCl_2 (раствор в ацетоне) и L_5 (2:1); VI, VII — CuCl_2 (раствор в ацетоне) и L_2 или L_3 (1:10). Образующиеся осадки темно-зеленого (I, V), коричневого (II, III, IV) и желтого (VI, VII) цвета промывали диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе. Выходы: 44—83 %. Соединения хорошо рас-

творимы в метаноле, хлороформе, ДМФА, ДМСО, ацетонитриле, ацетоне, этаноле, хуже — в изопропанол, практически не растворимы в бензоле. Комплекс V плохо растворим в органических растворителях ($<10^{-3}$ моль/л).

ИК-спектры поглощения образцов в таблетках с KBr (KCl для VI и VII) записывали на спектрофотометре Specord 75 IR в интервале $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Магнитную восприимчивость соединений определяли при комнатной температуре методом Гуи. Калибровку проводили по $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$. Диамагнитные поправки вводили по инкрементам, взятым из работы [10]. Молярную электропроводность (λ) 0.001 М растворов соединений в CH_3CN измеряли на кондуктометре Эксперт-002 при 25°C . Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов соединений в CH_3CN снимали на спектрофотометре Specord UV VIS в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см, а спектры электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) растворов соединений в CH_3CN — на радиоспектрометре фирмы ADANI PS 100X в X-диапазоне при концентрации комплексов $1\text{--}5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Теоретическое моделирование спектров выполняли с помощью комплекса программ, описанного в работе [11]. Параметры спектров ЭПР растворов определяли при сравнении экспериментальных спектров с теоретическими. В ходе минимизации варьировались значения g-факторов, констант сверхтонкой структуры (СТС) от ядер изотопов меди и ширины резонансных линий. Ширина линий задавалась выражением:

$$\Delta H = \alpha + \beta \cdot m_1 + \gamma \cdot m_1^2,$$

где m_1 — проекция ядерного спина на направление внешнего магнитного поля; α , β и γ — параметры ширины линии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. По данным элементного анализа получены соединения с различным мольным соотношением $\text{Cu} : \text{L} = 1:1$ (I—IV), 2:1 (V) и 1:2 (VI, VII) (табл. 1). Образование соединений VI, VII в случае метильных и этильных производных обусловлено меньшими стерическими затруднениями вовлечения в координационную сферу меди (II) двух молекул соответствующих лигандов.

Сравнительный анализ ИК-спектров L и синтезированных соединений с использованием концепции тиоамидных полос [12] показал, что наибольшие изменения претерпевают полосы I и IV: I ($\nu_{\text{C-N}}$) смещается в высокочастотную область на

Т а б л и ц а 1

Аналитические данные синтезированных соединений

Соединение	Найдено, %				Формула	Вычислено, %			
	N	S	Hal	Cu		N	S	Hal	Cu
I	9.57	21.56	23.81	21.33	C ₅ H ₁₂ N ₂ S ₂ Cl ₂ Cu	9.38	21.47	23.73	21.27
II	8.45	19.04	21.02	18.82	C ₈ H ₁₆ N ₂ S ₂ Cl ₂ Cu	8.27	18.93	20.93	18.76
III	7.82	17.59	19.41	17.38	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ S ₂ Cl ₂ Cu	7.64	17.48	19.33	17.32
IV	7.54	16.93	18.72	16.76	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ OS ₂ Cl ₂ Cu	7.36	16.84	18.62	16.69
V	8.81	19.87	21.91	19.64	C ₁₄ H ₂₈ N ₄ S ₄ Cl ₄ Cu ₂	8.63	19.75	21.83	19.57
VI	10.53	23.72	13.15	11.77	C ₁₆ H ₃₂ N ₄ S ₄ Cl ₂ Cu	10.31	23.61	13.05	11.70
VII	9.56	21.51	11.91	10.67	C ₂₀ H ₄₀ N ₄ S ₄ Cl ₂ Cu	9.35	21.40	11.83	10.60

Т а б л и ц а 2

Параметры ЭСП, значения молярной электропроводности в CH₃CN и эффективные магнитные моменты соединений при комнатной температуре

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (lgε) (переход)	λ , Ом ⁻¹ ·см ² ·моль ⁻¹	$\mu_{\text{эф}}$, М.Б.
L ₁	345 (1.78) ($n \rightarrow \pi^*$); 277 (3.98) ($n \rightarrow \sigma^*$); 231 (4.07) ($\pi \rightarrow \pi^*$)	—	—
I	416 (2.34) ($d \rightarrow d$); 325 (2.26) ($p \rightarrow d$); 273 (2.88) ($n \rightarrow \sigma^*$); 223 (3.03) ($\pi \rightarrow \pi^*$)	76	1.79
L ₂	345 (1.87) ($n \rightarrow \pi^*$); 279 (3.95) ($n \rightarrow \sigma^*$); 235 (3.96) ($\pi \rightarrow \pi^*$)	—	—
II	426 (2.17) ($d \rightarrow d$); 334 (1.64) ($p \rightarrow d$); 270 (2.63) ($n \rightarrow \sigma^*$); 233 (2.66) ($\pi \rightarrow \pi^*$)	80	1.88
L ₃	358 (1.89) ($n \rightarrow \pi^*$); 281 (4.11) ($n \rightarrow \sigma^*$); 236 (4.12) ($\pi \rightarrow \pi^*$)	—	—
III	417 (2.21) ($d \rightarrow d$); 336 (1.75) ($p \rightarrow d$); 278 (2.75) ($n \rightarrow \sigma^*$); 233 (2.81) ($\pi \rightarrow \pi^*$)	57	1.82
L ₄	356 (1.97) ($n \rightarrow \pi^*$); 282 (4.00) ($n \rightarrow \sigma^*$); 241 (3.92) ($\pi \rightarrow \pi^*$)	—	—
IV	418 (3.38) ($d \rightarrow d$); 339 (2.65) ($p \rightarrow d$); 275 (3.64) ($n \rightarrow \sigma^*$); 224 (2.67) ($\pi \rightarrow \pi^*$)	83	1.82
VI	461 (2.95) ($d \rightarrow d$); 401 (2.96) ($p \rightarrow d$); 308 (3.53) ($n \rightarrow \sigma^*$); 257 (3.45) ($\pi \rightarrow \pi^*$)	223	1.88
VII	461 (2.96) ($d \rightarrow d$); 401 (2.99) ($p \rightarrow d$); 307 (4.56) ($n \rightarrow \sigma^*$); 257 (4.51) ($\pi \rightarrow \pi^*$)	237	1.82

~15—100 см⁻¹ (~1470 см⁻¹ в L), IV ($\nu_{\text{C=S}}$) — в низкочастотную область на ~5—40 см⁻¹ (~980 см⁻¹ в L), что указывает на участие тионного атома серы в координации.

Измерение молярной магнитной восприимчивости синтезированных координационных соединений при комнатной температуре показало (табл. 2), что величины их $\mu_{\text{эф}}$ близки к “чистоспиновому” значению (1.73 М.Б.) для ионов меди (II), содержащих один неспаренный электрон, вне зависимости от геометрии окружения.

Соединения I–IV — неэлектролиты, в то время как VI и VII — трехионные электролиты (табл. 2) [13]. Следует отметить, что ацетонитрильные растворы соединений I–IV имели зеленую окраску, а VI и VII — оранжевую (хотя в твердом виде все

соединения были окрашены по-разному).

ЭСП L₁—L₄ (табл. 2) содержат полосу низкой интенсивности при ~350 нм, связанную с переходом одного из двух неподеленных электронов, локализованных на тионном атоме серы, в возбужденное состояние на антисвязывающую π -орбиталь. Отсутствие этой полосы в спектрах полученных соединений указывает на участие в координации тионного атома серы, что коррелирует с данными ИК-спектроскопии.

В ЭСП синтезированных соединений были обнаружены полосы, относящиеся к $d \rightarrow d$ -электронным переходам (табл. 2). Исходя из значений их $\lambda_{\text{макс}}$ параметр расщепления кристаллическим полем лигандов несколько увеличивается в ряду соединений VI = VII < II < IV < III < I. Полосы пере-

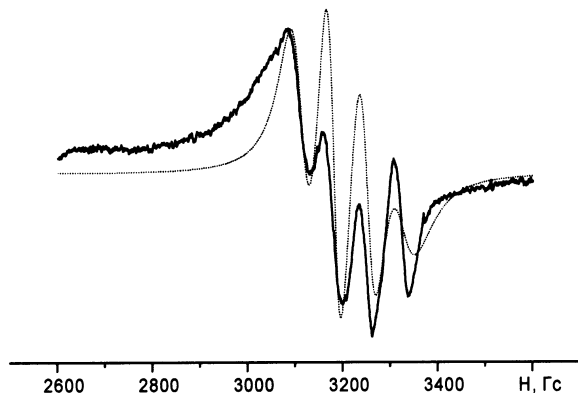
носа заряда низкой интенсивности при ~ 325 – 401 нм соответствуют переходам электронов с p -орбиталей лигандов на d -орбиталь атома меди. Полосы высокой интенсивности при ~ 275 и ~ 235 нм в спектрах соединений вызваны соответственно $n \rightarrow \sigma^*$ -переходами в группе $N-C=S$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами электронов со связывающей орбитали основного состояния на орбиталь с более высокой энергией в группе $S-C=S$ [6].

Для определения структуры полученных соединений был дополнительно привлечен метод ЭПР. Спектр ЭПР порошкообразного комплекса I имеет аксиально-симметричную форму ($g_{\parallel}=2.2$, $g_{\perp}=2.0$), характерную для комплексов меди (II) с основным состоянием $d_{x^2-y^2}$ (квадрат, вытянутый октаэдр). Спектры порошкообразных образцов всех остальных комплексов имеют сложную форму, которая не поддается интерпретации и может быть обусловлена разупорядочением осей симметрии молекул комплекса в пределах одной элементарной ячейки [14]. Кроме этого, подобные спектры могут быть обусловлены значительными тетраэдрическими деформациями координационных полиэдров, которые вызваны стерическими размерами лигандов и, в первую очередь, наличием объемных заместителей у донорных атомов азота. Данное предположение подтверждается довольно большими значениями коэффициентов молярной экстинкции полос $d-d$ -переходов в ЭСП синтезированных координационных соединений (табл. 2). Как известно, для centrosymметричных комплексов меди (II) значения ϵ меньше 100 единиц.

Спектры ЭПР ацетонитрильных растворов соединений при комнатной температуре содержат четыре компонента СТС от ядра атома меди (рисунк). Наилучший результат расчета получен для комплексов II и III, спектры которых идентичны ($g_0=2.065$, $a_0=67.7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $\alpha=38.4$, $\beta=-6.6$, $\gamma=9.2$), но даже в этом случае ошибка моделирования составила 12.8 %.

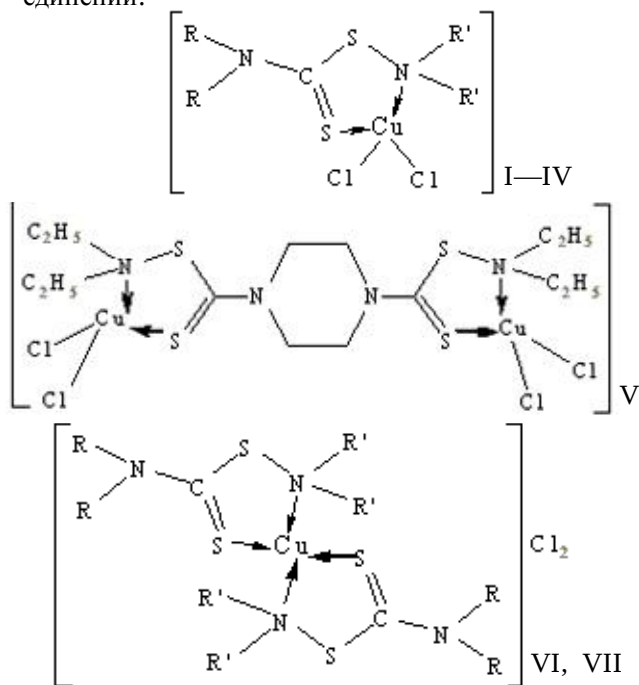
В спектрах ЭПР замороженных растворов исследуемых соединений наблюдается плохо разрешенная СТС от ядра атома меди и отсутствует дополнительная СТС от ядра атома азота, что является характерным для тетраэдрически искаженных комплексов меди (II) ($g_{\parallel}=2.12$, $A_{\parallel}=130 \text{ Э}$, $g_{\perp}=1.92$). Параметры спектров ЭПР жидких и замороженных растворов являются характерными для комплексов меди (II) с серосодержащими лигандами [11].

На основании совокупности полученных экспериментальных данных, координационного чис-



Спектр ЭПР раствора комплекса II в CH_3CN при 20°C (сплошная линия — экспериментальный спектр, пунктир — теоретический).

ла меди (II), равного четырем, а также большей энергетической выгодности образования пятичленных циклов в случае координации по тионному атому серы и сульфенамидному атому азота предложены следующие схемы строения полученных соединений:



ВЫВОДЫ. Таким образом, вне зависимости от состава в синтезированных соединениях реализуется однотипная бидентатная координация лигандов через тионные атомы серы и сульфенамидные атомы азота (такой же способ координации был установлен нами ранее методом РСА для бромидного комплекса цинка (II) с L_4 [15]).

Можно заключить, что полученная физико-химическая характеристика координационных соединений меди (II) с различными замещенными тиокарбамоилсульфенамидами позволит заполнить соответствующий раздел в химии производных дитиокарбаминовых кислот и выявить перспективные области их применения.

РЕЗЮМЕ. Вперше синтезовано координаційні сполуки CuCl_2 з різноманітними заміщеними тіокарбамоїлсульфенамідами (L) ($\text{Cu} : \text{L} = 1:1, 2:1, 1:2$) і досліджено їх спектральні (ІЧ, ЕСП, ЕПР) та магнітні властивості. Встановлено, що одержані сполуки мають псевдотетраедричну будову з бідентатною координацією L до купруму (II) через тійонні атоми сульфору та сульфенамідні атоми нітрогену з утворенням п'ятичленних металоциклів.

SUMMARY. Coordination compounds of CuCl_2 with different substituted thiocarbamoylsulfenamides (L) ($\text{Cu} : \text{L} = 1:1, 2:1, 1:2$) were first synthesized and their spectral (IR, UV-VIS, EPR) and magnetic properties were investigated. It was determined that obtained compounds have pseudotetrahedron structure and the ligands coordinate copper (II) in a bidentate-chelate way through the thionic sulphur atoms and sulfenamide nitrogen atoms with formation of five-membered metallocycles.

1. Крисс Е.Е., Волченкова И.И., Григорьева А.С. и др. Координационные соединения металлов в медицине. -Киев: Наук. думка, 1986.

2. Golcu A. // Transition metal chemistry. -2006. -31. -P. 405—412.
3. Cvek B., Milacic V., Taraba J. et al. // J. Med. Chem. -2008. -51, № 20. -P. 6256—6258.
4. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти т. Т. 4: Пер. с нем. / Под ред. Г. Брауэра. -М.: Мир, 1985.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
6. Бьрько В.М. Дитиокарбаматы. -М.: Наука, 1984.
7. Smith G.E.P., Alliger G., Carr E.L., Young K.C. // J. Org. Chem. -1949. -14, № 6. -P. 935—945.
8. Хитрич Г.Н., Сейфуллина И.И., Хитрич Н.В. // Вісн. Одеськ. націон. ун-ту. Хімія. -2007. -12, № 1. -С. 78—84.
9. Эйтингон И.И., Стрельникова Н.П. // Журн. общ. химии. -1960. -30, вып. 9. -С. 3137—3139.
10. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. -М.: Наука, 1980.
11. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. -М.: Наука, 1993.
12. Daescu C., Bacaloglu R., Ostrogovich G. // Bul. sti. si tehn. Inst. politehn. Timisoara. Ser. chim. -1973. -18, № 2. -P. 121—129.
13. Geary W.J. // Coord. Chem. Rev. -1971. -7, № 1. -P. 81—122.
14. Comprehensive Coordination Chemistry: in 7 Vol. / Editor-in-chief G. Wilkinson. -Oxford: Pergamon Press, 1987.
15. Khitrich G.N., Seifullina I.I., Vologzhanina A.V. // Mendeleev Commun. -2010. -20, № 3. -P. 180—181.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 19.11.2010

УДК 546.663.711.682

М.С. Демчина, Б.Д. Белан, М.Б. Маняко, Л.Г. Аксельруд, А. Петрашко,
Д. Качоровські, Я.М. Каличак

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ Tb—Mn—In ПРИ 870 К

Методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів вперше досліджено взаємодію компонентів у системі Tb—Mn—In та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану при 870 К у повному концентраційному інтервалі. Існування тернарних сполук у системі виявлено лише на розрізі 0.333 ат.ч. тербію: $\text{TbMn}_{1.64-1.05}\text{In}_{0.36-0.95}$ (структурний тип MgZn_2 , просторова група $R\bar{6}_3/mmc$, $a = 0.56530(3) - 0.5759(1)$, $c = 0.92403(3) - 0.9353(2)$ нм); $\text{TbMn}_{0.92}\text{In}_{1.08}$ (структурний тип MgCu_2 , просторова група $Fd\bar{3}m$, $a = 0.7863(2)$ нм); $\text{TbMn}_{0.86-0.68}\text{In}_{1.14-1.32}$ (структурний тип AlB_2 , просторова група $R\bar{6}/mmm$, $a = 0.4846(2)$, $c = 0.3556(1)$ нм). Бінарна сполука TbMn_2 (структурний тип TbFe_2 , просторова група $R\bar{3}m$) розчиняє 0.10 ат.ч. індію ($a = 0.54096(1) - 0.55912(2)$, $c = 1.32214(3) - 1.36199(5)$ нм). Проведено вимірювання магнітних властивостей сплавів складу $\text{TbMn}_{1.90}\text{In}_{0.10}$ та $\text{TbMn}_{1.77}\text{In}_{0.23}$ з області твердого розчину в інтервалі температур 1.7—400 К та у магнітних полях до 5 Т.

© М.С. Демчина, Б.Д. Белан, М.Б. Маняко, Л.Г. Аксельруд, А. Петрашко, Д. Качоровські, Я.М. Каличак, 2011

ВСТУП. Потрійні системи за участю рідкісноземельних металів, перехідних металів, особливо Co, Ni, Cu, та індію є плідними і різноманітними за складом, структурою та властивостями тернарні сполуки [1]. Системи, де 3d-перехідними металами є Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, практично не вивчалися. Частково причиною цього є експериментальні труднощі у приготуванні сплавів та передбачувана відсутність або ж незначна кількість сполук, що утворюються у цих системах. Підтвердженням служать результати дослідження ізотермічних перерізів систем Y—Mn—In та Sm—Mn—In, де у першій системі утворюються дві сполуки, а у другій — одна [2]. У системі Er—Mn—In [3] також виявлено дві сполуки змінного складу. В інших системах вивчали лише сплави на предмет існування окремих сполук, ізоструктурних до вже відомих типів та їх властивості. У роботі [4] повідомляється про існування тернарних сполук NdMnIn (структурний тип MgCu₂), GdMnIn, DyMnIn, ErMnIn і YMnIn (структурний тип MgZn₂) та досліджено їх фізичні властивості. В системі з Gd також на ізоконцентраті 0.333 ат.ч. Gd утворюється твердий розчин на основі бінарної сполуки GdMn₂ (структурний тип MgCu₂) і три тернарні сполуки зі структурами типів MgZn₂, MgNi₂ та CaIn₂ [5]. У роботах [6, 7] досліджено кристалічну структуру сполук складу R(Mn,In)₂ (R = Y, La, Ce-Sm, Eu-Tm, Lu), ізоструктурних до типу AlB₂, та проведено виміри фізичних властивостей деяких з них. Так, сполука YMn_{0.92}In_{1.08} характеризується антиферомагнітним впорядкуванням при T_N ≈ 247 К.

Мета нашої роботи — дослідити взаємодію компонентів у системі Tb—Mn—In при 870 К та побудувати ізотермічний переріз діаграми стану, що є продовженням дослідження систем рідкісноземельних металів з індієм та 3d-металами.

Подвійні системи Tb—Mn, Mn—In та Tb—In, які обмежують досліджувану потрійну систему, вивчено достатньо повно [8—12]. Для них побудовано діаграми стану та визначено кристалічні структури сполук. Відомості про їх кристалографічні характеристики наведені у табл. 1.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Вивчення взаємодії компонентів у системі Tb—Mn—In проводили на одному подвійному та 50 потрійних сплавах (рис. 1). Зразки для дослідження готували

Т а б л и ц я 1

Кристалографічні характеристики бінарних сполук системи Tb—Mn—In

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм			Література
				a	b	c	
TbMn ₁₂	ThMn ₁₂	tI26	I4/mmm	0.868	—	0.478	[8–10]
Tb ₆ Mn ₂₃	Th ₆ Mn ₂₃	cF116	Fm-3m	1.2484	—	—	[8–10]
TbMn ₂	MgCu ₂	cF24	Fd-3m	0.765	—	—	[8–10]
	MgZn ₂	hP12	P6 ₃ /mmc	0.540	—	0.880	[8–10]
TbIn ₃	Cu ₃ Au	cP4	Pm-3m	0.4589	—	—	[8,9,12]
Tb ₃ In ₅	Pu ₃ Pd ₅	oS32	Cmcm	0.987	0.802	1.028	[8,9,12]
TbIn	CsCl	cP2	Pm-3m	—	—	—	[8,9,12]
Tb ₅ In ₃	W ₅ Si ₃	tI32	I4/mcm	1.2238	—	0.6010	[8,9,12]
Tb ₂ In	Ni ₂ In	hP6	P6 ₃ /mmc	0.5367	—	0.6707	[8,9,12]
Mn ₃ In	Al ₄ Cu ₉	cP52	P-43m	0.9420	—	—	[8,9,11]

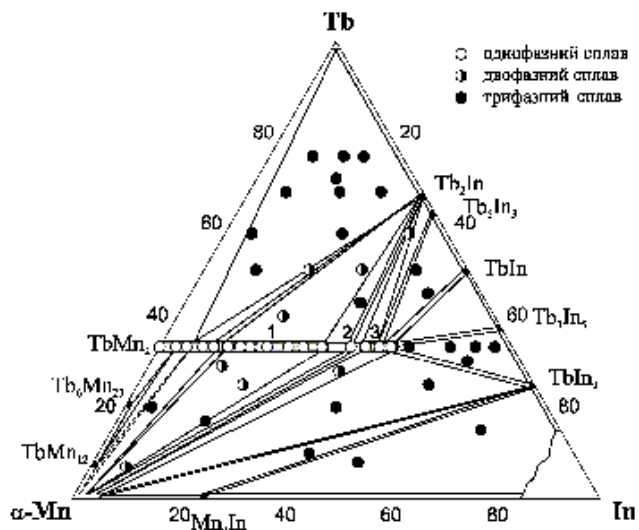


Рис. 1. Хімічний і фазовий склад сплавів та ізотермічний переріз діаграми стану системи Tb—Mn—In при 870 К: 1 — TbMn_{1.64–1.05}In_{0.36–0.95}; 2 — TbMn_{0.92}In_{1.08}; 3 — TbMn_{0.86–0.68}In_{1.14–1.32}.

сплавлянням шихти з компонентів чистотою, мас.ч.: тербій — 0.995, манган — 0.9992, індій — 0.9999 в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону (гетер — губчастий титан). Склад зразків контролювали, порівнюючи маси вихідної шихти і готових сплавів. Втрати при плавленні не перевищували 2 % від маси шихти. Всі виготовлені сплави відпалювали при 870 К у вакуумованих кварцевих ампулах протягом 720 год. Сплави загарто-

Т а б л и ц я 2

Кристаллографічні дані та результати уточнення структури сполук $\text{TbMn}_{1.76}\text{In}_{0.24}$, $\text{TbMn}_{1.45}\text{In}_{0.55}$, $\text{TbMn}_{1.21}\text{In}_{0.79}$, $\text{TbMn}_{0.86}\text{In}_{1.14}$

Параметри	$\text{TbMn}_{1.76}\text{In}_{0.24}$ (1)	$\text{TbMn}_{1.45}\text{In}_{0.55}$ (2)	$\text{TbMn}_{1.21}\text{In}_{0.79}$ (3)	$\text{TbMn}_{0.86}\text{In}_{1.14}$ (4)
Молярна маса, г/моль	282.023	301.735	316.107	337.066
Структурний тип	TbFe_2	MgZn_2	MgZn_2	AlB_2
Просторова група, Z	$R\text{-}3m$, 9	$P6_3/mmc$, 4	$P6_3/mmc$, 4	$P6/mmm$, 1
Параметри комірки: a , Å	5.570(1)	5.800(8)	5.759(1)	4.846(2)
c , Å	13.648(4)	9.280(19)	9.353(2)	3.556(1)
Об'єм елементарної комірки V , Å ³	366.6(3)	270.3(8)	268.6(2)	72.32(8)
Розрахована густина, г/см ³	8.116(6)	7.413(1)	7.809(7)	7.546(9)
Дифрактометр	CAD-4T	Xcalibur, CCD детектор	Xcalibur, CCD детектор	Xcalibur, CCD детектор
Випромінювання та довжина хвилі, нм		0.710730 (MoK α_1)		
Температура, К		293(2)		
$2\theta_{\min} - 2\theta_{\max}$	5.02–39.8	4.06–30.50	5.07–47.1	2.22–28.6
Програма	WinCSD	SHELX	WinCSD	WinCSD
Коефіцієнт абсорбції	41.48	36.804	38.78	36.72
Загальна кількість рефлексів	3029	4011	2562	776
Кількість рефлексів $I > 3\sigma I$	1693*	188	313	48
Кількість уточнених параметрів	12	10	12	6
Фактори розбіжності: R_1	6.32	1.98	8.60	4.13
wR_2	6.53	4.87	8.75	4.46
Коефіцієнт добротності	1.00	1.078	1.10	1.06

* Число рефлексів, використаних для уточнення; усереднення еквівалентних рефлексів не застосовували через накладки двійнювання; параметр двійнювання 0.332(3).

ували у холодній воді без попереднього розби-вання ампул.

Рентгенофазовий аналіз виконано на основі дифрактограм (дифрактометр ДРОН-2.0М, проміння $\text{FeK}\alpha$, внутрішній стандарт — германій) та дебаєграм зразків (метод Дебая–Шеррера, камера РКД-57,3, проміння CuK). Рентгенограми простих речовин, бінарних сполук і теоретичні рентгенограми використано як еталони при фазовому аналізі. Розрахунки та індексування одержаних порошкових дифрактограм проводили з використанням програми DBWS [13] (уточнення параметрів елементарних комірок). Дослідження кристалічної структури сполук на початковому етапі здійснювали з допомогою методів Лауе та обертання (камера РКВ-86, проміння MoK), масив даних для розшифровки структури отримували на автоматичних дифрактометрах (табл. 2). Розрахунки структури кристалів проводили з використанням програм SHELX-97 [14] та WinCSD [15]. Магнітні

властивості вимірювали у температурному інтервалі 1.7–400 К та у магнітних полях до 5 Т на магнетометрі Quantum Design MPMS-5 SQUID.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ. Результати дослідження взаємодії компонентів у системі Tb—Mn—In у повному концентраційному інтервалі зображені у вигляді ізотермічного перерізу діаграми стану при 870 К на рис. 1. У подвійних системах підтверджено існування відомих бінарних сполук, поданих у табл. 1. При температурі відпалу сполуку TbMn_2 ідентифіковано як приналежну до структурного типу TbFe_2 (рис. 2) (просторова група $R\text{-}3m$, $a = 0.54096(1)$, $c = 1.32214(3)$ нм). На основі цієї бінарної сполуки виявлено існування твердого розчину заміщення, що простягається до 0.10 ат.ч. індію. При граничному вмісті індію періоди комірки зростають до $a = 0.55912(2)$, $c = 1.36214(3)$ нм, а його склад описується формулою $\text{TbMn}_{2-1.67}\text{In}_{0-0.33}$. Структура твердого розчину додатково підтверджена методом монокристалу

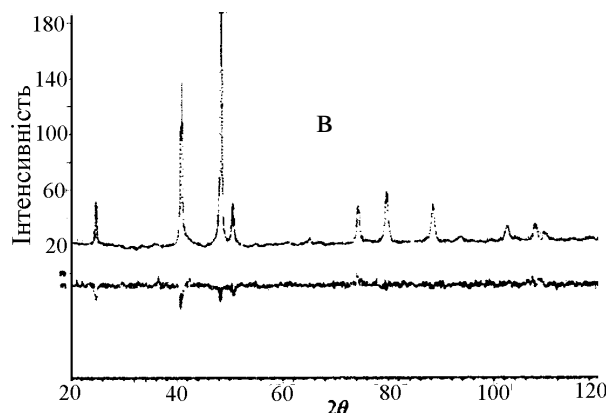
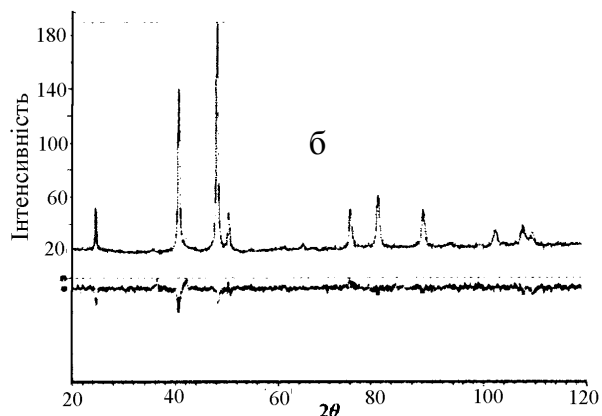
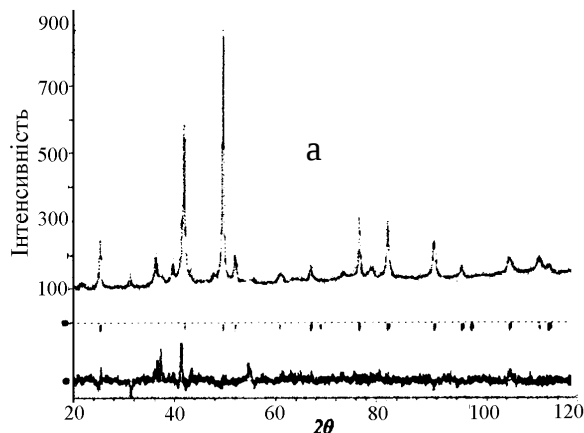


Рис. 2. Експериментальна, розрахункова та різницева дифрактограми фаз TbMn_2 (а), $\text{TbMn}_{1.76}\text{In}_{0.24}$ (б) та $\text{TbMn}_{0.92}\text{In}_{1.08}$ (в).

для складу $\text{TbMn}_{1.76}\text{In}_{0.24}$ (табл. 2, 3). Для монокристалів цієї сполуки було характерне двійниковання, яке приводило до дифракційної картини, ха-

рактерної для примітивної гексагональної групи. Але наявність погашень для рефлексів з $H\text{-}K \pm L \neq 3n$ дозволила встановити матрицю двійниковання $[100, 010, 001]$ і провести уточнення структури. Атоми In утворюють статистичні суміші з атомами Mn тільки у положенні $9d$ (табл. 3).

Фаза $\text{TbMn}_{1.64-1.05}\text{In}_{0.36-0.95}$, що лежить на ізо-концентраті 0.333 ат.ч. Tb, при вмісті індію від 0.12 до 0.35 ат.ч. належить до структурного типу MgZn_2 . Межі її області гомогенності визначені за зміною періодів комірки: $a = 0.56530(3) - 0.5759(1)$, $c = 0.92403(3) - 0.9353(2)$ нм (рис. 3). Дослідження кристалічної структури цієї фази проводили та-

Т а б л и ц я 3

Координатні та теплові параметри атомів і коефіцієнти заповнення положень у структурі сполук $\text{TbMn}_{1.76}\text{In}_{0.24}$, $\text{TbMn}_{1.45}\text{In}_{0.55}$, $\text{TbMn}_{1.21}\text{In}_{0.79}$, $\text{TbMn}_{0.86}\text{In}_{1.14}$

Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z	$U_{\text{екв}}, \text{\AA}^2$
$\text{TbMn}_{1.76}\text{In}_{0.24}$						
Tb	6c	1	0	0	0.37477(6)	0.0110(1)
Mn1/In	9d	0.84(3)/0.15(3)	1/2	0	1/2	0.0103(4)
Mn2	3a	1	0	0	0	0.0100(2)
$\text{TbMn}_{1.45}\text{In}_{0.55}$						
Tb	4f	1	1/3	2/3	0.06316(7)	0.0133(2)
Mn1/In1	6h	0.76(1)/0.24(1)	0.82993(12)	0.6599(2)	1/4	0.0120(3)
Mn2/In2	2a	0.62(1)/0.38(1)	0	0	0	0.0139(4)
$\text{TbMn}_{1.21}\text{In}_{0.79}$						
Tb	4f	1	1/3	2/3	0.5640(1)	0.0109(4)
Mn1/In1	6h	0.64(1)/0.36(1)	0.1725(3)	0.3449(3)	1/4	0.0120(8)
Mn2/In2	2a	0.50(2)/0.50(2)	0	0	0	0.0107(10)

Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z	$U_{\text{екв}}, \text{\AA}^2$
$\text{TbMn}_{0.86}\text{In}_{1.14}$						
Tb	1a	1	0	0	0	0.015(1)
Mn/In	2d	0.43(2)/0.57(2)	1/3	2/3	1/2	0.021(2)
Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
$\text{TbMn}_{1.76}\text{In}_{0.24}$						
Tb	0.0084(2)	0.0084(2)	0.0134(3)	0.00210(4)	0.0000	0.0000
Mn1/In	0.0084(4)	0.0071(5)	0.0126(6)	0.0017(1)	0.0001(2)	0.0002(3)
Mn2	0.008(2)	0.008(2)	0.011(3)	0.0021(4)	0.0000	0.0000
$\text{TbMn}_{1.45}\text{In}_{0.55}$						
Tb	0.0137(3)	0.0137(3)	0.0124(3)	0.00685(13)	0.0000	0.0000
In1/Mn1	0.0133(5)	0.0110(6)	0.0108(6)	0.0055(3)	0.0000	0.0000
In2/Mn2	0.0149(6)	0.0149(6)	0.0121(10)	0.0074(3)	0.0000	0.0000
$\text{TbMn}_{1.21}\text{In}_{0.79}$						
Tb	0.0121(4)	0.0121(4)	0.0057(5)	0.0061(2)	0.0000	0.0000
Mn1/In1	0.0114(13)	0.0114(13)	0.0062(14)	0.0057(6)	0.0000	0.0000
Mn2/In2	0.0102(9)	0.0099(12)	0.0121(10)	0.0050(6)	0.0000	0.0000
$\text{TbMn}_{0.86}\text{In}_{1.14}$						
Tb	0.015(2)	0.015(2)	0.011(2)	0.0044(7)	0.0000	0.0000
Mn/In	0.006(2)	0.006(2)	0.043(3)	-0.0017(9)	0.0000	0.0000

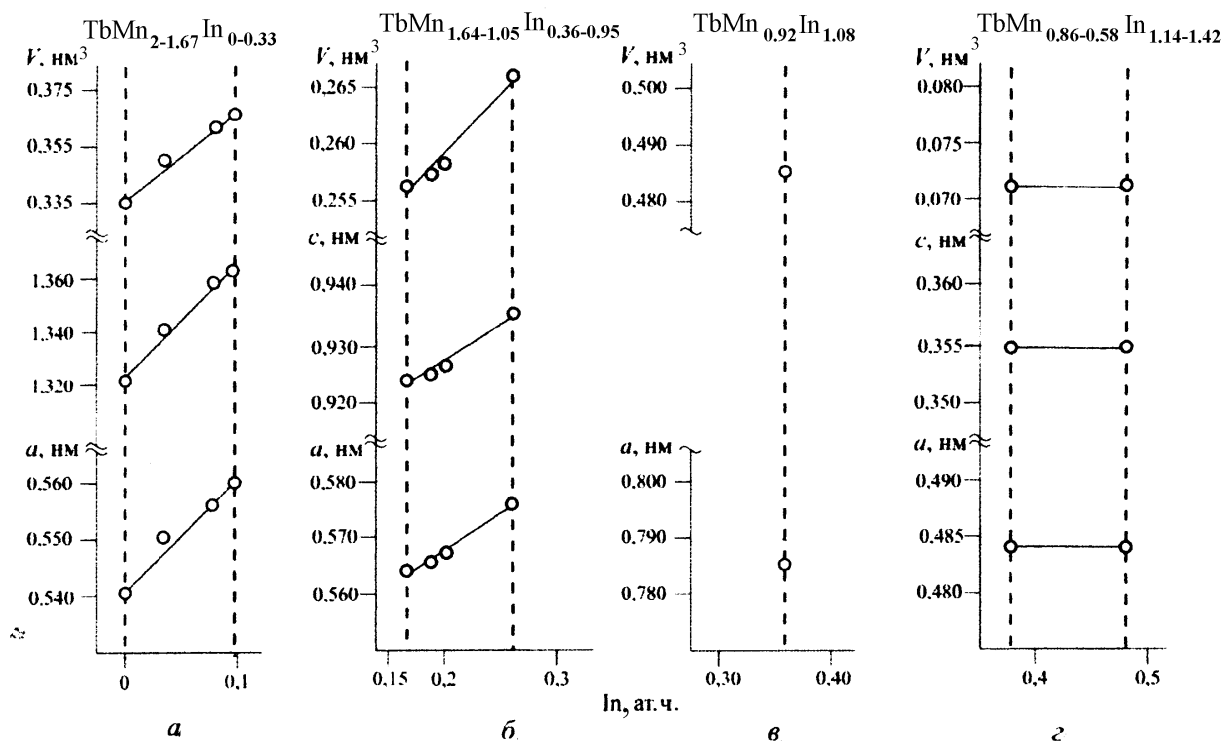


Рис. 3. Зміна параметрів елементарної комірки фаз на перерізі 0.333 ат.ч. Tb:
 а — структурний тип TbFe_2 ; б — MgZn_2 ; в — MgCu_2 ; з — AlB_2 .

Т а б л и ц я 4

Кристалографічні характеристики інтерметалічних фаз системи Tb—Mn—In

Сполука	СТ	ПГ	Параметри комірки, нм	
			<i>a</i>	<i>c</i>
TbMn _{2-1.67} In _{0-0.33}	TbFe ₂	<i>R-3m</i>	0.54096(1)–0.55912(2)	1.32214(3)–1.36199(5)
TbMn _{1.64-1.05} In _{0.36-0.95}	MgZn ₂	<i>P6₃/mmc</i>	0.56530(3)–0.5759(1)	0.92403(3)–0.9353(2)
TbMn _{0.92} In _{1.08}	MgCu ₂	<i>Fd-3m</i>	0.7863(2)	—
TbMn _{0.86-0.58} In _{1.14-1.42}	AlB ₂	<i>P6/mmm</i>	0.4846(2)–0.4843(1)	0.3556(1)–0.3551(1)

кож методом монокристалу для зразків складу TbMn_{1.45}In_{0.55} і TbMn_{1.21}In_{0.79} з області її гомогенності. Слід зауважити, що статистичні суміші атомів (Mn+In) займають обидва положення *6h* та *2a*, властиві атомам менших розмірів у структурі типу MgZn₂ (табл. 2, 3).

Наступна фаза, що утворюється на ізоконцентраті 0.333 ат.ч. Tb, кристалізується зі структурою типу MgCu₂ і має практично сталий склад TbMn_{0.92}In_{1.08}. Уточнення кристалічної структури проводили методом порошку (просторова група *Fd-3m*, СП *cF24*, *a* = 0.7863(2), атоми Tb у *8a* 0 0 0, а атоми статистичної суміші (0.46(5)Mn + 0.54(5)In) — у положенні *16d* 5/8 5/8 5/8, *R_p* = 0.0607, *R_{wp}* = 0.0802).

Нами підтверджено існування сполуки зі структурним типом AlB₂, виявленої у роботі [6] при складі TbMn_{0.58}In_{1.42} (*a* = 0.4843(1), *c* = 0.3551(1)). Сплави у цій частині концентраційного трикутника є достатньо хімічно активні та впродовж місяця розкладаються на повітрі. Тим не менше, нам вдалось отримати монокристал цієї сполуки і підтвердити тип структури AlB₂, правда, для дещо іншого складу TbMn_{0.86}In_{1.14} (*a* = 0.4846(2), *c* = 0.3556(1)) (табл. 2, 3). На основі цих даних зроблено припущення про незначну область гомогенності сполуки TbMn_{0.86-0.58}In_{1.14-1.42}. При цьому періоди комірки практично не змінюються (рис. 3).

Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Tb—Mn—In зведені у табл. 4, з якої видно, що у досліджуваній системі, як і у вивчених раніше системах з манганом, тернарні фази реалізуються тільки на ізоконцентраті 0.333 ат.ч. рідкісноземельного металу. Практично в усіх випадках це фази Лавеса, з притаманною їм ікосаедричною координацією менших за розмірами атомів статистичної суміші (Mn,In). В області високого вмісту індію з усіма рідкісноземельними ме-

талами ([6, 7] і наша робота) підтверджено існування сполук із структурою типу AlB₂, де для атомів статистичної суміші властива тригонально-призматична координація. Виявлена в роботі [5] сполука зі структурою типу CaIn₂ у системі Gd—Mn—In є близько спорідненою до типу AlB₂. Заміщення мангану на індій у межах областей гомогенності (рис. 3), як правило, приводить до збільшення періодів і об'єму комірки фаз, що вказує на більший ефективний розмір атома In у порівнянні з атомом Mn.

На рис. 4 зображено магнітні залежності для двох сплавів з області твердого розчину (TbMn_{1.90}In_{0.10} та TbMn_{1.77}In_{0.23}), які кристалізуються у структурному типі TbFe₂. Обидва досліджувані зразки характеризуються яскраво вираженою аномалією при *T_c* = 160 K на кривій залежності магнітної сприйнятливості від температури. Форма цієї аномалії вказує на феромагнітну природу магнітного впорядкування. Однак нижче *T_c* спостерігається зростання намагніченості, а також загальна форма кривих намагніченості, вимірених при 1.72 K (вставки на рис. 4), свідчить, що впорядкований стан в TbMn_{1.90}In_{0.10} та TbMn_{1.77}In_{0.23} є швидше антиферомагнітним з вкладом слабого феромагнетизму або феримагнітним. Це припущення підтверджується розташуванням атомів у елементарній комірці досліджуваної сполуки, для якої можна виокремити три незалежні магнітні підгратки (одна правильна система точок для атомів Tb і дві правильні системи точок для атомів Mn, табл. 3). Очевидно, величина сумарного впорядкованого моменту в TbMn_{2-x}In_x пропорційна до вмісту мангану в сплаві, а саме при переході від TbMn_{1.90}In_{0.10} до TbMn_{1.77}In_{0.23} магнітний момент зменшується приблизно вдвічі.

Варто нагадати, що для TbMn₂ — вихідної сполуки для цих досліджень — також притаманна

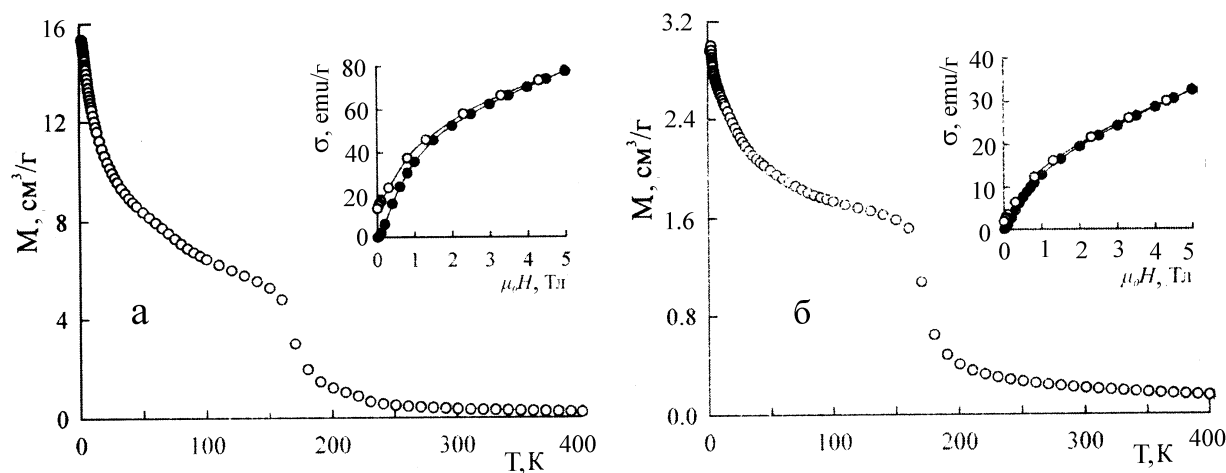


Рис. 4. Температурна залежність намагніченості в $\text{TbMn}_{1.90}\text{In}_{0.10}$ (а) та $\text{TbMn}_{1.77}\text{In}_{0.23}$ (б), виміряна в полі 0.1 Т. Вставки показують зміну поля магнетизації при 1.72 К із зростанням (чорні кружечки) та спаданням (білі кружечки) сили магнітного поля.

дуже складна метастабільна гелімагнітна структура за участю атомів як Tb, так і Mn [16]. Особливий характер фази TbMn_2 у впорядкованому стані ($T_N = 47 \text{ K}$) можна частково пояснити нестабільними магнітними моментами атомів Mn внаслідок фрустрацій у відповідному зонному антиферромагнетизмі [17]. Схоже на те, що аналогічний підхід можна застосувати також для сполук заміщення з індієм, що вивчалися у нашій роботі. Для вирішення цієї проблеми необхідно провести експерименти з використанням нейтронної дифракції.

ВИСНОВКИ. Нами вперше побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Tb—Mn—In при 870 К у повному концентраційному інтервалі. Встановлено, що у системах з манганом тернарні сполуки утворюються при відносно високому вмісті рідкісноземельного металу (0.333 ат.ч.). Для сполук, що формуються на розрізі 0.333 ат.ч. РЗМ, характерним є утворення областей гомогенності, а сполуки зі структурою типу AlB_2 утворюються при високому вмісті індію. З графіків магнітних залежностей сполук $\text{TbMn}_{1.90}\text{In}_{0.10}$ та $\text{TbMn}_{1.77}\text{In}_{0.23}$ видно, що нижче T_c спостерігається зростання намагніченості, а також загальної форми кривих намагніченості, виміряних при 1.72 К. Це, ймовірно, свідчить, що впорядкований стан в $\text{TbMn}_{1.90}\text{In}_{0.10}$ та $\text{TbMn}_{1.77}\text{In}_{0.23}$ є, швидше, антиферромагнітним з вкладом слабого ферромагнетизму або феримагнітним.

РЕЗЮМЕ. Методами рентгенофазового і рентгеноструктурного аналізу вперше досліджено взаємоді-

є ствие компонентів в системі Tb—Mn—In і побудовано ізотермічне сечення діаграми стану при 870 К в повному концентраційному інтервалі. Существование тернарных соединений в системе обнаружено только на разрезе 0.333 ат.дол. тербия: $\text{TbMn}_{1.64-1.05}\text{In}_{0.36-0.95}$ (структурный тип MgZn_2 , пространственная группа $P6_3/mmc$, $a = 0.56530(3) - 0.5759(1)$, $c = 0.92403(3) - 0.9353(2)$ нм); $\text{TbMn}_{0.92}\text{In}_{1.08}$ (структурный тип MgCu_2 , пространственная группа $Fd-3m$, $a = 0.7863(2)$ нм); $\text{TbMn}_{0.86-0.58}\text{In}_{1.14-1.42}$ (структурный тип AlB_2 , пространственная группа $P6/mmm$, $a = 0.4846(2)$, $c = 0.3556(1)$ нм). Бинарное соединение TbMn_2 (структурный тип TbFe_2 , пространственная группа $R-3m$) растворяет 0.10 ат.дол. индия ($a = 0.54096(1) - 0.55912(2)$, $c = 1.32214(3) - 1.36199(5)$ нм). Проведены измерения магнитных свойств сплавов $\text{TbMn}_{1.90}\text{In}_{0.10}$ и $\text{TbMn}_{1.77}\text{In}_{0.23}$ в области твердого раствора в температурном интервале 1.7—400 К и в магнитных полях до 5 Т.

SUMMARY. The isothermal section of the Tb—Mn—In phase diagram at 870 K has been constructed by means of X-ray phase and X-ray single crystal analyses in the full concentration range for the first time. It was revealed existence of ternary compounds only along the section of 33.3 % at. Tb in the Tb—Mn—In system: $\text{TbMn}_{1.64-1.05}\text{In}_{0.36-0.95}$ (ST MgZn_2 , SG $P6_3/mmc$, $a = 0.56530(3) - 0.5759(1)$, $c = 0.92403(3) - 0.9353(2)$ nm); $\text{TbMn}_{0.92}\text{In}_{1.08}$ (ST MgCu_2 , SG $Fd-3m$, $a = 0.7863(2)$ nm); $\text{TbMn}_{0.86-0.58}\text{In}_{1.14-1.42}$ (ST AlB_2 , SG $P6/mmm$, $a = 0.4846(2)$, $c = 0.3556(1)$ nm). Binary compound TbMn_2 (ST TbFe_2 , SG $R-3m$) dissolve 10 % at. In ($a = 0.54096(1) - 0.55912(2)$, $c = 1.32214(3) - 1.36199(5)$ nm). Magnetic measurements of two compounds $\text{TbMn}_{1.90}\text{In}_{0.10}$ and $\text{TbMn}_{1.77}\text{In}_{0.23}$ were carried out in the temperature range 1.7—400 K and in magnetic fields up to 5 T.

1. Kalychak Ya.M., Zaremba V.I., Pottgen R. et al. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare

- Earth. -2004. -**34**, Ch. 218.
2. Пустовойченко М., Дзевенко М., Ничипорук Г. та ін. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. -2008. -**49**. -С. 64—70.
 3. Dzevenko M.V., Galdzhun Y.V., Zaremba Y.V., Kalychak Y.M. // J. Alloys Compd. -2005. -**397**. -P. 161—164.
 4. Dhar S.K., Mitra C., Manfrinetti P., Palenzona R. // J. Phase Equilibria. -2002. -**23**, № 1. -P. 79—82.
 5. De Negri S., Kaczorowski D., Grytsiv A. et al. // J. Alloys and Compounds. -2004. -**365**. -P. 58—67.
 6. Dzevenko M., Havela L., Prokleska J. et al. // Physica B. -2007. -**393**. -P. 321—327.
 7. Дзевенко М., Галаджун Я., Давидов В., Каличак Я. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. -2004. -**44**. -С. 14—17.
 8. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases / Ed. by P. Villars // American Soc. Metals. Materials Park. OH 44073. -1997. -**1-3**. -P. 2886.
 9. Binary Alloys Phase Diagrams / Ed. by T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak // Ibid. -1990. -**3**. -P. 2267—2268.
 10. Kripyakevich P.I., Frankevich D.P. // Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.). -1965. -**10**. -P. 468—469.
 11. Okamoto H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. -1990. -**11**, № 3. -P. 303—306.
 12. Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Shakarov H.O., Fedorova E.G. // J. Less-Common Met. -1983. -**90**. -P. 95—108.
 13. Program DBWS-9807 – DBWS-9411 an upgrade of the DBWS Program for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns // J. Appl. Cryst. -1995. -**28**. -P. 366—367.
 14. Sheldrick G.M. SHELXL-97, Program for crystal structure refinement. University of Göttingen, Germany, 1997.
 15. Akselrud L.G., Grin Y.N., Zavalii P.Y. et al. // Coll. Abstr. 12 Eur. Crystallogr. Meet., Moscow. -1989. -**3**. -P. 155.
 16. Brown P.J., Ouladdiaf B., Ballou R. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. -1992. -**4**. -P. 1103.
 17. Shiga M., Wada H. // J. Magn. Magn. Mater. -1995. -**151**. -P. 225.

Львівський національний університет ім. Івана Франка
Інститут низьких температур і структурних досліджень
ПАН, Вроцлав, Польща

Надійшла 17.11.2010

УДК 546.82'87'43'33/621.316.723.2:[621.316.825.2]

Т.А. Плутенко, О.И. Вьюнов, А.В. Белоусько

СИНТЕЗ И ИМПЕДАНСОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ-ПОЛУПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ $(1-x)\text{BaTiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$

Исследованы структура и электрофизические свойства твердых растворов на основе $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($0 \leq x < 0.6$). Определена последовательность реакций при синтезе данных материалов. Показано, что основной вклад в эффект ПТКС керамики $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ вносят граница зерна и приграничная область.

ВВЕДЕНИЕ. Известно, что керамика на основе легированного донорными добавками титаната бария обладает эффектом положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС) [1]. Данный эффект характеризуется резким увеличением электрического сопротивления при температурах выше температуры Кюри (для титаната бария 120 °C). Материалы, проявляющие такой эффект, могут использоваться в датчиках температуры, саморегулирующих нагревателях и других приборах. Для получения температур выше 120 °C к титанату бария обычно добавляют титанат свинца [2]. Однако в последнее время исполь-

зование свинецсодержащих материалов в электрической и электронной технике было запрещено с целью защиты окружающей среды и здоровья человека [3]. Поэтому актуальной становится разработка бессвинцовых материалов, обладающих эффектом ПТКС. Одной из перспективных бессвинцовых систем является твердый раствор на основе системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. В литературе имеются сообщения о возможности получения на основе этой системы материалов, которые проявляют эффект ПТКС при значениях $0 \leq x < 0.6$ [4]. Материалы данной системы способны проявлять эффект ПТКС при спекании на воздухе

© Т.А. Плутенко, О.И. Вьюнов, А.В. Белоусько, 2011

при $x \leq 0.06$ [5]. При спекании в восстановительной атмосфере интервал, в котором можно получить ПТКС-свойства, расширяется до $x \leq 0.6$ [4, 6]. В работе [7] было показано, что при добавлении небольших концентраций марганца характеристики эффекта ПТКС улучшаются.

Как известно, синтез полупроводниковых материалов является достаточно сложной задачей и требует знаний о чистоте исходных реагентов [1], размере зерен [8], химическом составе [1]. Для изучаемой системы материалов есть исследования фазовых преобразований BaTiO_3 [9] и $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ [10]. Показано, что промежуточными фазами при образовании BaTiO_3 из карбоната бария и оксида титана являются BaTi_3O_7 , $\beta\text{-BaCO}_3$, Ba_2TiO_4 , BaTi_4O_9 [9]. Во время синтеза $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ при 800°C наблюдали дополнительную фазу $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, при 850°C — $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, а при 1000°C — $\text{NaBiTi}_6\text{O}_{14}$ и $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ [10]. Однако во всем температурном интервале синтеза фазовые преобразования для $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ и $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ исследованы не были.

Эффект ПТКС в материалах на основе титаната бария зависит от структуры зерна, которая является электрически неоднородной [11]. Сведения относительно вклада различных областей зерна в эффект ПТКС для данной системы материалов ограничены [5, 6].

Цель работы — исследование фазовых превращений, происходящих во время синтеза, а также изучение эффекта ПТКС системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Твердые растворы на основе $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($0 \leq x < 0.6$) были приготовлены методом твердофазных реакций. В качестве исходных реагентов использовали Na_2CO_3 , BaCO_3 , Bi_2O_3 и TiO_2 квалификации ос.ч. Порошки перемешивали в течение 4 ч в присутствии этанола в шаровой мельнице. Высушенные при $100\text{--}120^\circ\text{C}$ порошки были просеяны через капроновое сито. Обжиг образцов проводили в температурном интервале $970\text{--}1000^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Обожженные порошки прессовали с использованием 10 %-го поливинилового спирта в таблетки (10 мм в диаметре и 2 мм толщиной) при давлении 150 МПа.

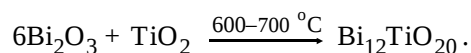
Для исследований эффекта ПТКС таблетки были синтезированы в потоке смеси газов N_2/H_2 (97:3) при 1310°C с последующим нанесением алюминиевых электродов на отполированные поверхности образцов. Скорости нагрева и охлаждения

для всех образцов составляют $300^\circ\text{C}/\text{ч}$.

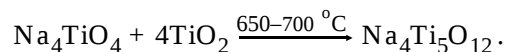
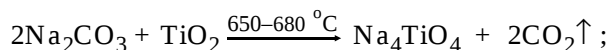
Полученные фазы исследовали в интервале температур $20\text{--}1100^\circ\text{C}$ методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием DRON-4-07 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение; 40 кВ, 20 мА). Структурные параметры определяли методом полнопрофильного рентгеновского анализа Ритвелда. Дифрактограммы были получены в диапазоне $2\Theta=10\text{--}150^\circ$ с размером шага $\Delta 2\Theta=0.02^\circ$ и временем съемки 10 с на точку. В качестве внешних стандартов использовали SiO_2 (для 2Θ) и Al_2O_3 NIST SRM1976 (для интенсивности).

Температурная зависимость электрического сопротивления образцов была измерена в интервале $20\text{--}400^\circ\text{C}$. Данные импедансометрических исследований получены с помощью 1260 Impedance / Gain-phase Analyzer (Solartron Analytical) в диапазоне от 100 Гц до 1 МГц. Компоненты эквивалентной схемы определены с использованием программного обеспечения ZView (Scribner Associates).

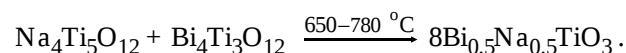
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Результаты рентгенофазового анализа порошковых образцов системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ для x 0, 0.2 и 1 в зависимости от температуры прокаливания в течение 2 ч представлены в табл. 1. Образование однофазного продукта в случае $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x=1$) происходит при 780°C . Последовательность фазовых преобразований для этого процесса показана на рис. 1. При 600°C в системе начинается образовываться фаза $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$:



При повышении температуры образуются промежуточные фазы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, Na_4TiO_4 , $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в соответствии с реакциями:



В итоге образуется однофазный продукт $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ по реакции:

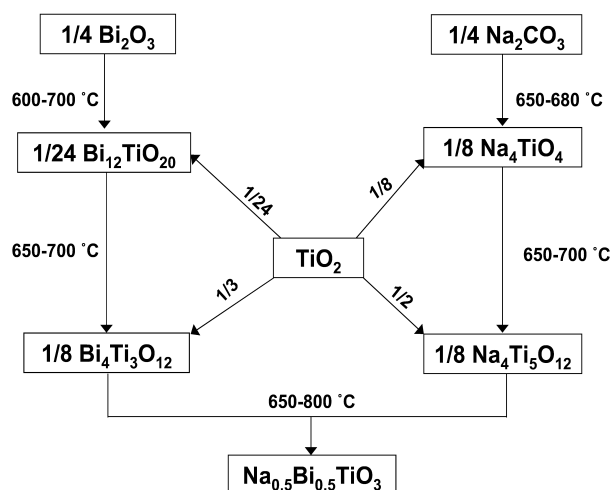


Образование однофазного продукта в случае $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ происходит в интервале $970\text{--}1000^\circ\text{C}$. На дифрактограммах образцов, прокаленных при $600\text{--}1000^\circ\text{C}$, кроме исходных компонентов, присутствуют также фазы BaTi_4O_9 ,

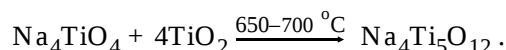
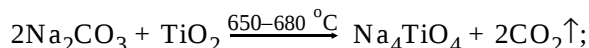
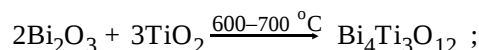
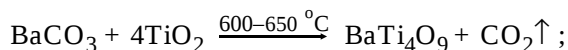
Т а б л и ц а 1

Фазовый состав порошков в системе $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$

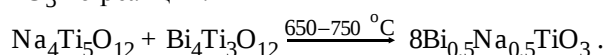
T, °C	x = 0 [9]	x = 0.2	x = 1
20–500	$\gamma\text{-BaCO}_3, \text{TiO}_2$	$\text{BaCO}_3, \text{TiO}_2, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{TiO}_2, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3$
600	$\gamma\text{-BaCO}_3, \text{TiO}_2$	$\text{BaCO}_3, \text{TiO}_2, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{BaTi}_4\text{O}_9, \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	$\text{TiO}_2, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$
650	$\gamma\text{-BaCO}_3, \text{TiO}_2$	$\text{BaCO}_3, \text{TiO}_2, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{BaTi}_4\text{O}_9, \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}, \text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}, \text{Na}_4\text{TiO}_4, \text{BaTiO}_3, \text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$	$\text{TiO}_2, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}, \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}, \text{Na}_4\text{TiO}_4, \text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}, \text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$
700	$\gamma\text{-BaCO}_3, \text{TiO}_2$	$\text{BaCO}_3, \text{TiO}_2, \text{Ba}_2\text{TiO}_4, \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}, \text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}, \text{BaTiO}_3, \text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$	$\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}, \text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}, \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}, \text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$
800	$\gamma\text{-BaCO}_3, \text{TiO}_2, \text{BaTiO}_3, \text{BaTi}_3\text{O}_7$	$\text{BaCO}_3, \text{TiO}_2, \text{Ba}_2\text{TiO}_4, \text{BaTiO}_3, \text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$	$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$
900	$\beta\text{-BaCO}_3, \text{TiO}_2, \text{BaTiO}_3$	$\text{BaTiO}_3, \text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$	
1000	$\text{TiO}_2, \text{BaTiO}_3, \text{Ba}_2\text{TiO}_4, \text{BaTi}_4\text{O}_9$	$(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$	
1100	$\text{BaTiO}_3, \text{Ba}_2\text{TiO}_4$ (следы)	$(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$	
1200	BaTiO_3		

Рис. 1. Схема синтеза твердых растворов $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$.

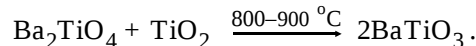
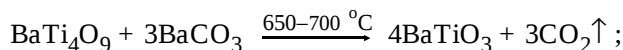
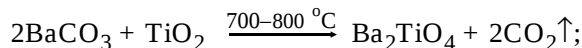
$\text{Ba}_2\text{TiO}_4, \text{Na}_4\text{TiO}_4, \text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}, \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. На дифрактограммах образцов, прокаленных при 100—500 °C, присутствуют фазы исходных компонентов ($\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{BaCO}_3, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$). При повышении температуры термообработки в системе происходят фазовые преобразования, представленные на рис. 2. Так, при 600 °C начинается взаимодействие между оксидами бария титана и натрия, которое можно описать с помощью следующих реакций:



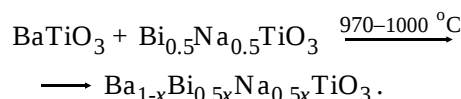
При 650—750 °C образуется фаза $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ по реакции:



Фаза BaTiO_3 образуется через промежуточные фазы BaTi_4O_9 и Ba_2TiO_4 в температурном интервале 700—900 °C в соответствии с реакциями:



Полностью однофазным продукт становится при 1000 °C. При этом образуется твердый раствор $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ по реакции:



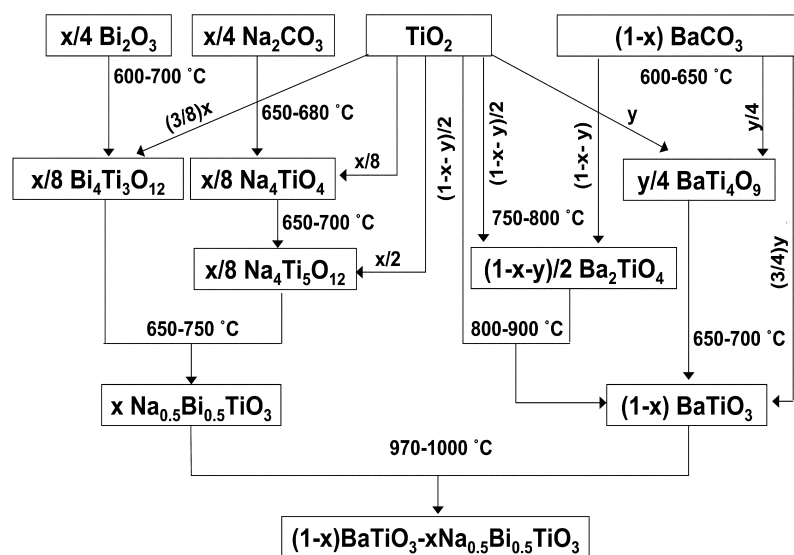


Рис. 2. Схема синтеза твердых растворов $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$.

Как показано в табл. 2, замещение бария висмутом и натрием влияет на параметры элементарной ячейки изученных образцов в системе $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. Параметр a незначительно увеличивается, тогда как c уменьшается с постепенным замещением ионов бария ионами натрия и висмута. Зависимость объема элементарной ячейки от концентрации натрия и висмута проходит через максимум при $x=0.08$. Последующее уменьшение объема элементарной ячейки с ростом x объясняется меньшими величинами ионных радиусов натрия и висмута (1.18 и 1.17 Å соответственно) в сравнении с барием (1.42 Å) [12].

Полученные данные исследований ПТКС-эффекта в системе $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ могут быть проанализированы в виде четырех типов частотных зависимостей: комплексного импеданса (Z^*), комплексного адмитанса (Y^*), комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ^*) и комплексного электрического модуля (M^*) [13, 14]. Комплексные величины находятся во взаимосвязи: $M^* = 1/\epsilon^* = j\omega C_0 Z^* =$

$j\omega C_0(1/Y^*)$, где ω — угловая частота, а C_0 — емкость пустой ячейки ($j = -1$). Для анализа результаты исследований комплексного импеданса были представлены в виде частотных зависимостей воображаемых частей комплексного импеданса Z'' и комплексного электрического модуля M'' (рис. 3). Для параллельной RC-цепочки частотные зависимости Z'' и M'' описываются уравнениями [13–15]:

$$Z'' = R \frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2}; \quad (1)$$

$$M'' = \frac{\epsilon_0}{C} \cdot \frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2}, \quad (2)$$

где $\omega = 2\pi f$ (f — частота в Гц) и ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость

$(8.854 \cdot 10^{-14} \text{ Ф/см})$.

Из уравнений (1) и (2) следует:

$$\omega_{\max} = \frac{1}{RC}; \quad (3) \quad Z''_{\max} = \frac{R}{2}; \quad (4)$$

$$M''_{\max} = \frac{\epsilon_0}{2C}. \quad (5)$$

Т а б л и ц а 2

Структурные параметры образцов в системе $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$

x	0.00	0.08	0.09	0.10	0.20	0.60
Параметры элементарной ячейки						
a , Å	3.9941 (2)	3.9976 (2)	3.9980 (2)	3.9981 (2)	3.9983 (2)	3.9986 (2)
c , Å	4.0337 (2)	4.0303 (2)	4.0285 (3)	4.0280 (3)	4.0271 (3)	4.0211 (3)
c/a	1.010	1.008	1.008	1.007	1.007	1.006
V , Å ³	64.349 (5)	64.407 (5)	64.391 (7)	64.387 (7)	64.378 (6)	64.292 (7)
Положения ионов*						
Ba/Na/Bi: z/c	0.49 (1)	0.49 (1)	0.49 (2)	0.48 (2)	0.482 (8)	0.49 (1)
O1: z/c	0.51 (2)	0.54 (2)	0.53 (3)	0.52 (3)	0.51 (2)	0.50 (6)
O2: z/c	0.02 (2)	0.04 (5)	0.01 (3)	0.01 (3)	0.03 (3)	0.02 (5)
Факторы достоверности						
R_B , %	4.04	5.54	6.82	5.62	5.48	9.80
R_F , %	2.78	4.22	4.81	3.71	3.51	8.50
R_{exp} , %	5.83	7.47	7.98	7.68	7.31	8.59

* Для пространственной группы $P4mm$ (99) — Ba/Na/Bi (1b) $1/2 \ 1/2 \ z/c$, Ti (1a) $0 \ 0 \ 0$, O1 (1a) $0 \ 0 \ z/c$, O2 (2c) $1/2 \ 0 \ z/c$; для группы $R3c$ (161) — Na/Bi/Ba (6a) $0 \ 0 \ z/c$, Ti (6a) $0 \ 0 \ z/c$, O (18b) $x/a \ y/b \ z/c$.

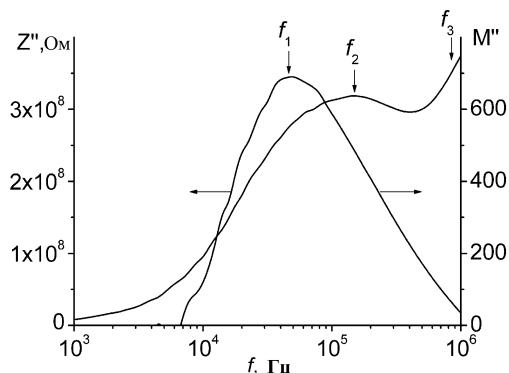


Рис. 3. Воображаемые части комплексного импеданса (Z'') и модуля (M'') для образца керамики $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x=0.09$); f_1 — граница зерна, f_2 — приграничная область, f_3 — ядро зерна.

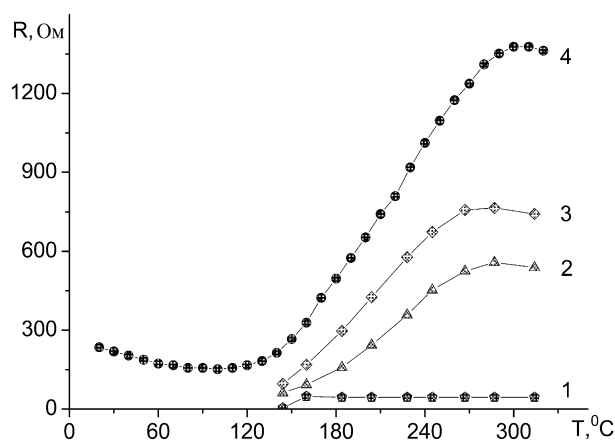


Рис. 4. Температурная зависимость сопротивления объема зерна (1), приграничного слоя (2), границы зерна (3) и полное сопротивление (4) для образца керамики $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x=0.09$).

Уравнения (3)—(5) показывают, что смещение пиков $Z''_{\max}$ и $M''_{\max}$ в зависимости от частоты связано с изменением как емкости, так и сопротивления в соответствующей RC -цепи эквивалентной электрической схемы.

На рис. 3 показано, что пики $Z''_{\max}$ и $M''_{\max}$ не совпадают по частоте. Это можно объяснить тем, что на положения данных максимумов влияют различные области керамики. Был проведен анализ экспериментальных данных с использованием модели зерна ПТКС-керамики, предложенной авторами Sinclair и West [15]. Согласно этой модели, объем зерна обладает полупроводниковыми свойствами, тогда как у границ зерна проявляются диэлектрические свойства. Между этими дву-

мя областями находится переходная область, в которой удельное сопротивление выше, чем в объеме зерна, но ниже, чем на границах зерен. Эти области керамики электрически неоднородны и могут быть представлены эквивалентной схемой, состоящей из трех параллельных RC -элементов, соединенных последовательно. В частности, изменение в величинах и положениях максимумов $Z''(f)$ и $M''(f)$ определяется электрофизическими свойствами следующих областей зерна: границы зерен — значениями $Z''(f)$, переходная область — значениями $M''(f)$ в середине частотного диапазона, тогда объем зерна определяется значениями $M''(f)$ при частотах более 10^8 Гц. Результаты анализа показали, что разделить свойства зерна, границы зерна и приграничного слоя возможно только выше 140°C (рис. 4). Как видно из рисунка, сопротивление зерна мало изменяется в исследуемой области (кривая 1). В то же время сопротивление границы зерна и приграничного слоя проходит через максимум (кривые 2 и 3). Это указывает на то, что основной вклад в эффект ПТКС исследуемых материалов вносит граница зерна и промежуточная область.

ВЫВОДЫ. Таким образом, проведенные исследования показывают, что промежуточными фазами при синтезе $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ являются Na_4TiO_4 , $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, а при синтезе твердых растворов $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($0 \leq x < 0.6$) — BaTi_4O_9 , Ba_2TiO_4 , Na_4TiO_4 , $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Установлено, что параметры элементарной ячейки зависят от x . Параметр a незначительно увеличивается, тогда как с уменьшается с постепенным замещением ионов бария ионами натрия и висмута. Определено, что в данной системе материалов можно выделить три области зерна. Основной вклад в эффект ПТКС, который наблюдается в исследуемой системе твердых растворов, вносит граница зерна и приграничная область.

РЕЗЮМЕ. Досліджено структуру та електрофізичні властивості твердих розчинів на основі $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($0 \leq x < 0.6$). Визначено послідовність твердофазних реакцій, що відбуваються при синтезі даних матеріалів. Показано, що основний вклад в ефект ПТКС кераміки $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ вносять границя зерна і пригранична область, що знаходиться між границею і ядром зерна.

SUMMARY. Structure and electrophysical properties of $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ solid solutions ($0 \leq x$

<0.6) have been investigated. The sequence of reactions at synthesis of the given materials has been defined. It has been shown that the main contribution to PTCR effect of $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics make both the grain boundary and outerlayer region.

1. V'yunov O.I., Kovalenko L.L., Belous A.G., Belyakov V.N. // Inorg. Materials. -2005. -**41**, № 1. -P. 87—93.
2. Yanchevskii O.Z., V'yunov O.I., Belous A.G. // Ibid. -2003. -**39**, № 6. -P. 645—651.
3. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official J. European Union. -L 37. -P. 19—23.
4. Takeda H., Shimada T. // J. Electroceram. -2009. -**22**, № 1—3. -P. 263—269.
5. Xiang P.-H., Takeda H., Shiosaki T. // Jpn. J. Appl. Phys. -Pt 1. -2007. -**46**, № 10B. -P. 6995.

6. Xiang P.-H., Takeda H., Shiosaki T. // Appl. Phys. Lett. -2007. -**91**, № 16. -P. 162904.
7. Xiang P.-H., Takeda H., Shiosaki T. // J. Appl. Phys. -2008. -**103**, № 6. -P. 064102.
8. Квантов М.А., Тарабанов Г.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1991. -**27**, № 11. -С. 2402—2405.
9. Вьюнов О.И. Дисс. ... канд. хим. наук. -Киев, 1998.
10. Spreitzer M., Valant M., Suvorov D. // J. Mater. Chem. -2007. -**17**, № 2. -P. 185—192.
11. V'yunov O.I., Kovalenko L.L., Belous A.G., Belyakov V.N. // Inorg. Materials. -2003. -**39**, № 2. -P. 190—197.
12. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. -1976. -**A32**. -P. 751—767.
13. Morrison F.D., Sinclair D.C., West A.R. // J. Amer. Ceram. Soc. -2001. -**84**, № 2. -P. 474—476.
14. Morrison F.D., Sinclair D.C., West A.R. // Ibid. -2001. -**84**, № 3. -P. 531—538.
15. Sinclair D.C., West A.R. // Ibid. -1995. -**78**, № 1. -P. 241—244.

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

Поступила 03.12.2010

УДК 541.183

Е.О. Куделко, Т.В. Мальцева

ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) , АДСОРБИРОВАННЫХ ОКСИГИДРАТНЫМИ СОРБЕНТАМИ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ И $\text{Al}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ГДЕ М — Zr(IV) , Ti(IV) , Sn(IV)

Обнаружено, что величина удельной проводимости оксигидратных адсорбентов $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где М — Zr(IV) , Ti(IV) , Sn(IV) , после насыщения ионами Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) из растворов различной концентрации находится в пределах $0.02\text{—}0.07 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Установлено, что энергозатраты на электродеионизационное извлечение ионов Cu(II) из 0.005 М раствора CuCl_2 с использованием двойных оксигидратов в качестве ионообменной транспортной среды составляют от 7 до 20 Вт·ч. При сравнении величин подвижности адсорбированных ионов, рассчитанных по электромиграционному потоку, удельной электропроводности оксигидратов и времени полуобмена, найдено, что величина подвижности зависит от рН и концентрации раствора.

ВВЕДЕНИЕ. Исследование ионного переноса в нанопористых неорганических полимерах актуально для многих областей науки и техники, в особенности при создании твердых электролитов, мембранных и сорбционных материалов [1, 2]. Наиболее интересными являются композитные материалы на основе гидратированных оксидов металлов и других оксидных компонентов. В этом случае появляется возможность сочетания и взаимовлияния функциональных свойств. Интерес к двойным оксигидратам на основе $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ обусловлен селективностью по отношению к много-

зарядным ионам (Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) , As(V) , Cr(VI) и др.), способным к ионизации молекул (борная кислота, бензойная кислота, фенол), а также достаточной химической и термической стабильностью [3]. Высокая скорость ионного обмена позволяет рассматривать оксигидраты как перспективные межмембранные наполнители в электродеионизационном процессе, который является экологически безопасной альтернативой классическому ионному обмену [4].

Цель данного исследования — получение зависимостей электропроводности двойных оксигид-

ратов и эффективной подвижности адсорбированных катионов от степени насыщения ионами Cu(II), Cd(II), Pb(II). Кроме этого, представляло интерес сравнить значения подвижности адсорбированных ионов, рассчитанных по коэффициентам диффузии ($\bar{u}_I$), удельной электропроводности оксигидратов ($\bar{u}_{II}$) и электромиграционному потоку ионов ($\bar{u}_{III}$).

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Значения подвижности адсорбированных ионов $\bar{u}_I$ рассчитывали по коэффициентам диффузии ионов Cu(II) [5] с использованием уравнения Нернста–Эйнштейна, величину подвижности адсорбированных ионов $\bar{u}_{II}$ — по общему уравнению электропроводности аналогично [6] с учетом степени заполнения объема твердой фазой в ячейке со сферическими зернами ионообменного материала (0.6). Для проведения электродеионизации 0.005 М раствора CuCl₂ оксигидратный адсорбент предварительно насыщали ионами Cu(II) из 0.1 М CuCl₂ раствора. Затем оксигидрат помещали между двумя электродами из платинированного титана и пропускали рабочий раствор (0.005 М CuCl₂), удельная электропроводность которого существенно ниже удельной электропроводности любого из двойных оксигидратов, насыщенных ионами из концентрированного раствора [6]. Подвижность рассчитывали по упрощенному уравнению Нернста–Планка:

$$\bar{u}_{III} = N_i / (z_i \cdot q_i \cdot \text{grad } \phi),$$

где N_i — величина потока ионов Cu(II) в катодную секцию электродеионизационной ячейки, моль·с⁻¹·м⁻²; z — заряд иона Cu(II); q_i — объемная концентрация ионов в фазе оксигидрата, моль·м⁻³; $\text{grad } \phi$ — градиент потенциала через слой оксигидрата:

$$\text{grad } \phi = (U - U_{er} - U_{mb} - U_{el}) / l,$$

где U — напряжение на ячейке; U_{er} — падение напряжения от протекания электродных реакций, U_{mb} , U_{el} — падение напряжения на мембранах и в электролите, В; l — толщина центральной камеры ячейки, м.

В табл. 1 приведены характеристики поверхности оксигидратов. Для исследуемых двойных оксигидратов обнаружено бимодальное распределение пор на поверхности, в основном с узким диапазоном значений величины преобладающего радиуса. Концентрация структурной воды в двойных оксигидратах, по данным термогравиметрии, составляет 30—40 %.

На рис. 1 показаны зависимости удельной элек-

Т а б л и ц а 1

Удельная поверхность, преобладающий радиус пор, доля микропор и pH нулевого заряда оксигидратов

Оксигидрат	$S_{уд}$ по БЭТ, м ² ·г ⁻¹	$r_{пор}$, нм	Доля микропор	pH ⁰
Al ₂ O ₃ ·nH ₂ O	98	2.1	0.3 ± 0.7	6.9
Zr _{0.7} Al _{0.3} O _y ·nH ₂ O	330	0.8, 1.9	0.5 ± 0.7	6.0
Sn _{0.7} Al _{0.3} O _y ·nH ₂ O	224	0.8, 1.9	0.5 ± 0.6	6.4
Ti _{0.5} Al _{0.5} O _y ·nH ₂ O	227	1.9	0.4 ± 0.5	5.8

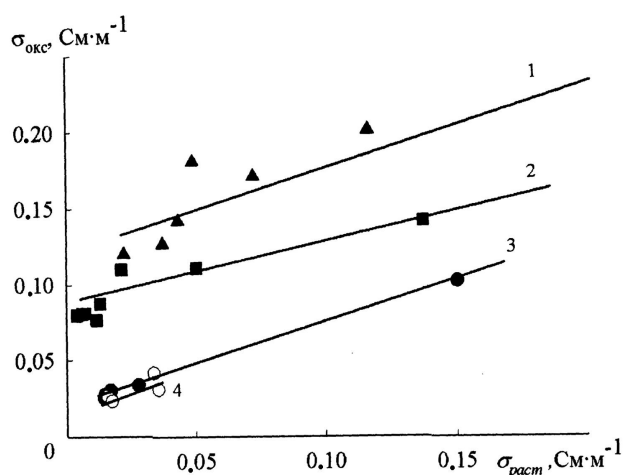


Рис. 1. Зависимости удельной электропроводности оксигидратов после адсорбции ионов из 0.1 М растворов от удельной электропроводности раствора: 1 — Sn_{0.7}Al_{0.3}O_y·nH₂O (Pb(II)); 2 — Zr_{0.7}Al_{0.3}O_y·nH₂O (Cu(II)); 3 — Ti_{0.5}Al_{0.5}O_y·nH₂O (Pb(II)); 4 — Ti_{0.5}Al_{0.5}O_y·nH₂O (Cu(II)).

тропроводности оксигидратов, содержащих адсорбированные ионы, от электропроводности раствора электролита. Экстраполяцией зависимостей были получены предельные значения удельной электропроводности оксигидратов, из которых рассчитывали подвижность $\bar{u}_{II}$.

При заполнении поверхностных адсорбционных центров сорбированными ионами удельная электропроводность оксигидратов возрастает (рис. 2).

Как видно из приведенных данных, увеличение степени заполнения адсорбционной емкости оксигидратов двухзарядными катионами приводит к росту удельной проводимости двойных оксигидратов. Вид полученных кривых можно объяснить присутствием однозарядных форм меди CuCl⁺, которые могут адсорбироваться поверхностью ок-

сигидрата и обладать большей подвижностью по сравнению с ионами Cu^{2+} .

В табл. 2 приведены значения удельной проводимости оксигидратов и подвижности адсорбированных ионов при различной степени заполнения адсорбционной емкости оксигидратов ионами Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) .

Проведено сравнение значений подвижности ионов Cu(II) , рассчитанных разными методами для высокой степени заполнения адсорбционной емкости, результаты приведены в табл. 3. Различия в полученных величинах подвижности указывают

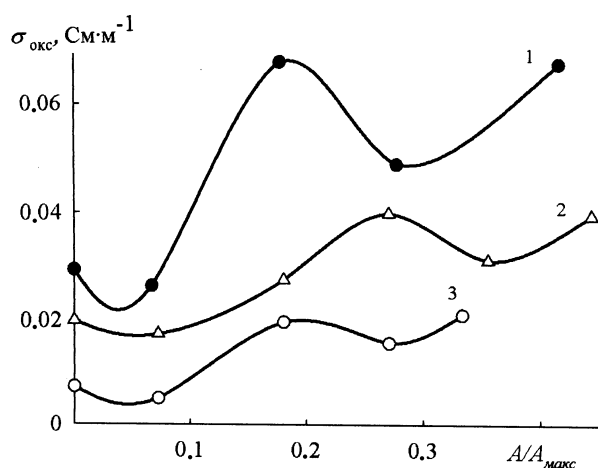


Рис. 2. Зависимости удельной электропроводности от объемной концентрации ионов Cu(II) в двойных оксигидратах: 1 — $\text{Zr}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 2 — $\text{Sn}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 3 — $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

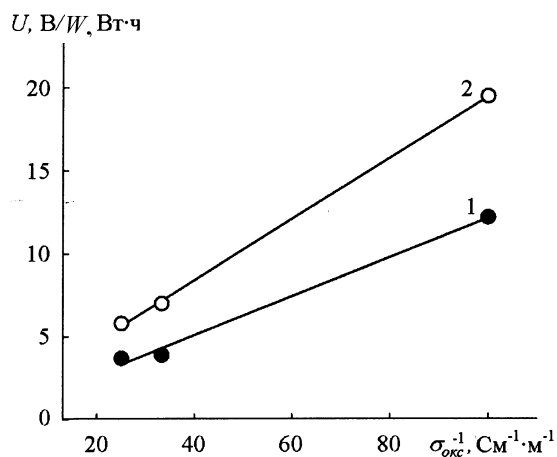


Рис. 3. Зависимости напряжения U на ячейке (1) и энергозатрат W для получения 1 г Cu(II) на катоде (2) от обратной удельной проводимости σ для двойных оксигидратов.

Т а б л и ц а 2

Объемная концентрация, удельная проводимость и подвижность адсорбированных ионов Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) в двойных оксигидратах

Адсорбент	Ион	X , $\Gamma\text{-ЭКВ}\cdot\text{СМ}^{-3}$	σ , $\text{СМ}\cdot\text{М}^{-1}$	$\bar{u}_i \cdot 10^9$, $\text{М}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{С}^{-1}$
$\text{Zr}_{0.7}\text{Al}_{0.5}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Cu(II)	0.2/0.4	0.04/0.07	3.5/3.0
	Cd(II)	0.5/—	0.08/—	2.8/—
	Pb(II)	0.4/0.6	0.06/0.08	2.6/2.3
$\text{Sn}_{0.7}\text{Al}_{0.5}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Cu(II)	0.3/0.4	0.03/0.05	1.7/2.2
	Cd(II)	0.3/0.5	0.04/0.05	2.3/1.7
	Pb(II)	0.5/0.6	0.06/0.07	2.1/2.0
$\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Cu(II)	0.2/0.3	0.01/0.02	0.9/1.2
	Cd(II)	0.3/—	0.02/—	1.2/—
	Pb(II)	0.2/0.5	0.02/0.03	1.7/1.0

Т а б л и ц а 3

Эффективные значения подвижности адсорбированных ионов Cu(II) (в $\text{М}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{С}^{-1}$)

Оксигидрат	$\bar{u}_I \cdot 10^9$ [5] (рН 3–4)	$\bar{u}_{II} \cdot 10^9$	$\bar{u}_{III} \cdot 10^9$
		рН 5–6	
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0.1	0.5	—
$\text{Zr}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0.1	3.0	4.3
$\text{Sn}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0.2	2.2	1.2
$\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0.2	1.2	0.7

на сильное влияние гидролизных форм ионов на величину подвижности ионов в фазе оксигидратных адсорбентов.

Зависимости энергозатрат для получения 1 г металла от обратной проводимости оксигидратов показаны на рис. 3.

Полученные данные сопоставимы с литературными [8] для электродеионизационного удаления тяжелых металлов из водных растворов. Результаты нашего исследования показали перспективность использования двойных оксигидратов на основе Al_2O_3 в электродеионизационном процессе селективного удаления ионов Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) из низкоконцентрированных растворов. Энергозатраты на процесс зависят от удельной электропроводности материалов.

РЕЗЮМЕ. Виявлено, що величина питомої електропровідності оксигідратних адсорбентів $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ і $Al_xM_{1-x}O_y \cdot nH_2O$, де M — Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), після насичення іонами Cu(II), Cd(II), Pb(II) з розчинів різної концентрації знаходиться в межах $0.02\text{—}0.1\text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$. Знайдено, що енерговитрати на електродеіонізаційне вилучення іонів Cu(II) з 0.005 М розчину $CuCl_2$ з використанням подвійних оксигідратів в якості іонообмінного транспортного середовища становлять від 7 до 20 Вт·год. При порівнянні величин рухливості адсорбованих іонів, розрахованих з електроміграційного потоку, питомої електропровідності оксигідратів і часу напівобміну знайдено, що величина рухливості залежить від рН і концентрації розчину.

SUMMARY. It was found that the values the electrical conductivity of (hydr)oxides $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ and $Al_xM_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ (M — Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV)) after adsorption of Cu(II), Cd(II), Pb(II) from solutions of different concentrations are in the range $0.02\text{—}0.1\text{ Sm}\cdot\text{m}^{-1}$. It was found that (hydr)oxides are very efficient materials for water treatment processes. The energy consumptions for removal of 1 g of copper by electrodeionization process are from 7 to 20 Wt·h with using double (hydr)oxides as the ion trans-

port media. It was found in comparison with values of mobility of adsorbed ions, calculated from the electromigration data, from electrical conductivity of oxides and half-exchange time that the mobility depends on pH and concentration of the solution.

1. Gleiter H. // Nanostructured Materials. -1995. -**6**, -P. 3—14.
2. Gleiter H. // Acta Materialia. -2000. -**48**, № 1. -P. 1—29.
3. Rigney M.P., Funkenbusch E.F., Carr P.W. // J. Chromatogr. A. -1990. -**499**. -P. 291—304.
4. Vasilyuk S.L., Maltseva T.V., Belyakov V.N. // Desalination. -2004. -**162**. -P. 249—254.
5. Мальцева Т.В., Куделко Е.О., Яценко Т.В., Беяков В.Н. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 3. -С. 28—33.
6. Куделко Е.О., Пальчик А.В., Мальцева Т.В. // Там же. -2006. -**72**, № 1. -С. 67—69.
7. Helfferich F. Ion Exchange. -New York: Mc. Graw Hill Book Company, 1962.
8. Spoor P. Removal of nickel ions from galvanic wastewater streams using a hybrid ion exchange electrodialysis system. -Eindhoven: Technische Universiteit, 2002.

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

Поступила 30.11.2010

УДК 547:541.127:541.128

И.В. Садовая

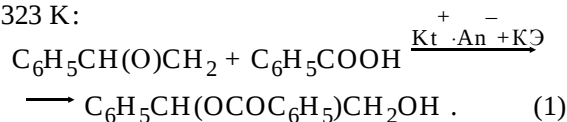
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ СОЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 В РЕАКЦИИ ФЕНИЛОКСИРАНА С БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Изучены каталитические эффекты солей ($Kt^+ \cdot An^-$) — иодидов лития, калия и тетраэтиламмония, а также бензоата калия в присутствии и отсутствие добавок краун-эфира (дибензо-18-краун-6) в модельной реакции фенилоксирана с бензойной кислотой в ацетонитриле при 323 К. Обнаружено, что в реакционной системе иодиды лития, калия и тетраэтиламмония быстро превращаются в соответствующие бензоаты, которые являются катализаторами процесса раскрытия оксиранового цикла. Обсужден механизм катализа.

Галогениды и карбоксилаты тетраалкиламмония $R_4N^+ \cdot An^-$ ускоряют раскрытие оксиранового цикла протонодонорными реагентами (карбоновые кислоты [1—3], фенолы [4—6], бензанилиды [7], аренсульфонамиды [8]). Каталитическая активность указанных солей может быть увеличена с помощью краун-эфиров.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. С целью выявления эффективных катализаторов процесса раскрытия оксиранового цикла в

настоящей работе исследованы каталитические эффекты солей ($Kt^+ \cdot An^-$) — иодидов лития, калия и тетраэтиламмония, а также бензоата калия в присутствии и отсутствие краун-эфира дибензо-18-краун-6 (КЭ) в модельной реакции фенилоксирана (S) с бензойной кислотой (НА) в ацетонитриле при 323 К:



© И.В. Садовая, 2011

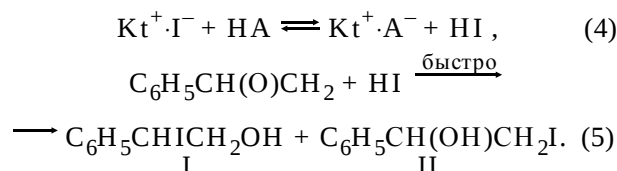
Как и в случае ранее изученных некаталитических реакций арилоксиранов с бензойными кислотами [9, 10], продуктом реакции (1) является 2-фенилкарбоксилато-2-фенилэтанол. Для измерения скорости процесса использовали методику [9], основанную на рН-метрическом титровании водным раствором NaOH не вступившей в реакцию кислоты. В кинетических опытах начальные концентрации фенилоксирана превышали таковые бензойной кислоты в десять и более раз ($[S]_0 \gg [HA]_0 = 0.04\text{—}0.2$ моль/л), в свою очередь $[HA]_0 \gg [Kt^+ \cdot An^-]_0 \approx [KЭ]_0 = 0.001\text{—}0.01$ моль/л. В этих концентрационных условиях выполняется первый порядок как по оксирану, так и по соли, и нулевой по кислоте, так что при постоянной концентрации соли m , моль/л кинетика процесса описывается уравнением:

$$-d[HA]/dt = k_0 = k_1[S]_0. \quad (2)$$

Константы скорости нулевого порядка k_0 , моль·л⁻¹·с⁻¹ находили из линейных зависимостей текущей концентрации кислоты $[HA]$ от времени t ($r \geq 0.997$):

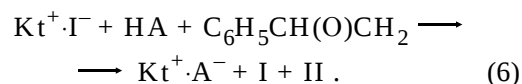
$$[HA] = [HA]_{\text{экт}} - k_0 t. \quad (3)$$

Погрешность определения k_0 не превышала 5 %. Во всех опытах с бензоатом калия, также как и с ранее изученным бензоатом тетраэтиламмония [11], свободный член $[HA]_{\text{экт}}$ в уравнении (3) совпадал с начальной концентрацией кислоты ($[HA]_{\text{экт}} = [HA]_0$), в то время как в случае иодидов лития, калия и тетраэтиламмония с добавками КЭ и в его отсутствие он был меньше $[HA]_0$ на величину, равную концентрации соли m , моль/л, то есть $[HA]_{\text{экт}} = [HA]_0 - m$. Последнее связано с образованием в реакционной среде бензоатов лития, калия или тетраэтиламмония ($Kt^+ \cdot C_6H_5COO^-$), которые, как будет показано ниже, являются истинными катализаторами процесса.



Равновесие (4) значительно смещено влево, поскольку $pK_a^{HA} \gg pK_a^{HI}$, однако из-за высокой реакционной способности галогеноводородов по отношению к α -оксиям [12], а также благодаря большому избытку фенилоксирана происходит быстрое, по сравнению со скоростью основной реак-

ции (1), взаимодействие последнего с HI (схема (5)), что обеспечивает практически полное превращение используемых иодидов лития, калия или тетраэтиламмония в соответствующие бензоаты согласно суммарному уравнению:



Превращение исходной соли $Kt^+ \cdot I^-$ в соответствующий бензоат $Kt^+ \cdot A^-$ контролировали по убыли концентрации I^- в реакционной системе с течением времени. Концентрацию в реакционной системе I^- определяли по методике [11]. Результаты контрольных опытов, представленные в табл. 1, показывают, что концентрация иодид-аниона уменьшается до нуля на начальном этапе реакции (1) при конверсии HA, не превышающей 5—10 %. Причем отсутствие I^- в реакционной системе наблюдается до 70 % конверсии HA. На основании этих данных можно заключить, что присутствующие в реакционной системе иодиды щелочных металлов и тетраэтиламмония ($Kt^+ \cdot I^-$) быстро превращаются в соответствующие бензоаты, концентрация которых сохраняется постоянной и равной исходной концентрации $Kt^+ \cdot I^-$ до глубокой конверсии HA. На заключительном этапе процесса концентрация иодид-аниона постепенно увеличивается (табл. 1).

Исходя из уравнения (2) наблюдаемые константы скорости первого порядка k_1 , с⁻¹ определя-

Т а б л и ц а 1

Зависимость концентрации I^- от времени в реакции фенилоксирана (S) с бензойной кислотой (HA) в ацетонитриле при 323 К в присутствии KI + КЭ ($[S]_0 = 0.820$, $[HA]_0 = 0.0633$, $[KI]_0 = [KЭ]_0 = 0.00677$ моль/л)

τ , мин	$[I^-] \cdot 10^3$, моль/л	Убыль, %	
		$[I^-]$	$[HA]$
3	4.59	32.1	—
5	3.70	45.3	—
10	2.17	67.9	—
30	0.510	92.4	—
60	0	100	—
120	0	100	10.7
240	0	100	13.4
1270	0	100	39.5
2880	0.510	92.4	72.3

Т а б л и ц а 2

Значения констант скорости k_2 (л/моль·с) для реакции фенилоксирана (S) с бензойной кислотой (НА) в ацетонитриле при 323 К в присутствии и без КЭ с иодидами и бензоатами щелочных металлов и тетраэтиламмония

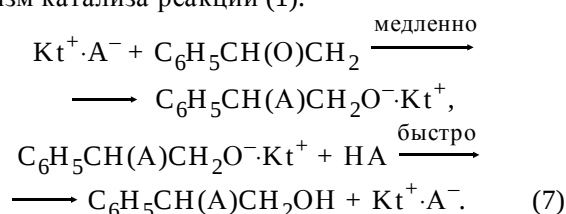
Номер реакции	Реакционная смесь	Действующий нуклеофил	$k_2 \cdot 10^5$
1	S + НА + KI + КЭ	C ₆ H ₅ COOK + КЭ	4.9 ± 0.1
2	S + KI + КЭ	KI + КЭ	Нет реакции
3	S + НА + KI	C ₆ H ₅ COOK	0.53 ± 0.01
4	S + KI	KI	0.038 ± 0.002
5	S + НА + C ₆ H ₅ COOK + КЭ	C ₆ H ₅ COOK + КЭ	3.1 ± 0.1
6	S + НА + LiI + КЭ	C ₆ H ₅ COOLi + КЭ	1.2 ± 0.1
7	S + НА + LiI	C ₆ H ₅ COOLi	2.8 ± 0.1
8	S + НА + Et ₄ NI + КЭ	C ₆ H ₅ COONet ₄ + КЭ	4.4 ± 0.3
9	S + НА + C ₆ H ₅ COONet ₄	C ₆ H ₅ COONet ₄	3.2 ± 0.1 [11]
10	S + НА + Et ₄ NI	C ₆ H ₅ COONet ₄	4.5 ± 0.2 [11]
11	S + Et ₄ NI	Et ₄ NI	0.125 ± 0.002
12	S + Et ₄ NI + КЭ	Et ₄ NI + КЭ	Нет реакции

ли из соотношения $k_1 = k_0/[S]_0$. Между величинами k_1 и m выполняются линейные зависимости $k_1 = k_2 \cdot m$ ($r \geq 0.994$), экстраполируемые в ноль. Это свидетельствует, во-первых, о выполнении первого порядка по соли, и, во-вторых, о незначительном вкладе побочных реакций, например, некаталитической, в суммарную скорость процесса. Угловые коэффициенты этих зависимостей соответствуют константам скорости второго порядка k_2 , л·моль⁻¹·с⁻¹ каталитического процесса.

В табл. 2 приведены константы скорости k_2 реакций оксиранового субстрата с бензойной кислотой в присутствии солей как с добавками, так и без добавок КЭ, а также значения k_2 для различных вариантов реакций фенилоксирана с иодидами калия и тетраэтиламмония в отсутствие бензойной кислоты. Данные табл. 2 показывают, что в реакционной системе фенилоксиран (значительный избыток)—бензойная кислота—соль $Kt^+ \cdot A^-$ + дибензо-18-краун-6 скорость процесса оказалась мало чувствительной к смене катионной (кроме Li⁺) и анионной компоненты соли. Это указывает на участие в лимитирующей стадии сравниваемых реакций одного и того же нуклеофильного реагента — бензоат-аниона (см. табл. 2) в комплексе с дибензо-18-краун-6. Тот факт, что в случае реакций 8 и 10 с участием тетраэтиламмонийиодида константы скорости k_2 одинаковые, указывает на отсут-

ствие влияния на скорость реакции добавок КЭ, размер полости которого (0.26—0.32 нм [13]) больше соответствует размеру K⁺ (ионный радиус $r = 0.133$ нм [2]), чем Et₄N⁺ ($r = 0.40$ нм [2]). Следует также отметить, что для реакции 6 с участием катиона лития ($r = 0.068$ нм [14]) скорость падает в 4 раза по сравнению с реакцией 1 и в 2 раза по сравнению с реакцией 7, что, по-видимому, также обусловлено несоответствием размеров полости КЭ и Li⁺. В то время как в случае реакции 1 с участием катиона калия скорость увеличивается почти на порядок (ср. реакции 1 и 3). Эти данные свидетельствуют об ускоряющем влиянии КЭ на скорость реакции (1) с участием KI, размер катиона которого соответствует полости КЭ.

На основании полученных результатов предложен следующий механизм катализа реакции (1):



Согласно схеме (7) катализ реакции (1) осуществляется бензоатами щелочных металлов и тетраэтиламмония $Kt^+ \cdot A^-$ ($Kt^+ = K^+, Li^+, Et_4N^+$; $A^- = C_6H_5COO^-$), которые в ацетонитриле, вероятнее всего, имеют строение ионной пары. Они либо непосредственно вводились в реакционную среду, либо, как было показано выше, быстро образовывались по уравнению (4) при использовании иодидов калия, лития и тетраэтиламмония как с добавками КЭ, так и в отсутствие КЭ. Этот механизм согласуется с нулевым порядком по кислотному реагенту, поскольку сначала в медленной стадии бензоат-анион атакует α-углеродный атом оксиранового цикла, и лишь затем в быстрой стадии кислотный реагент НА взаимодействует с алкоголятом с образованием продукта реакции (1) — 2-фенилкарбоксилата-2-фенилэтанола и регенерацией катализатора — бензоата лития, калия или тетраэтиламмония.

Таким образом, в настоящей работе установ-

лено, что в реакционной системе фенилоксиран—бензойная кислота—соль $Kt^+ \cdot An^-$ в присутствии и отсутствие добавок КЭ иодида лития, калия и тетраэтиламмония быстро превращаются в соответствующие бензоаты, которые являются катализаторами процесса раскрытия оксиранового цикла. Показано, что добавки КЭ увеличивают скорость реакции (1) с участием KI. В случае остальных солей ускоряющий эффект КЭ не обнаружен.

РЕЗЮМЕ. Вивчено каталітичні ефекти солей ($Kt^+ \cdot An^-$) — йодидів літію, калію і тетраетиламмонію, а також бензоату калію у присутності і відсутності добавок краун-етеру — дибензо-18-краун-6 у модельній реакції фенілоксирану з бензойною кислотою в ацетонітрилі при 323 К. Виявлено, що у реакційній системі йодиди літію, калію і тетраетиламмонію швидко перетворюються у відповідні бензоати, які є каталізаторами процесу розкриття оксиранового циклу. Обговорено механізм каталізу.

SUMMARY. The catalytic effects of salts ($Kt^+ \cdot An^-$) such as lithium, potassium, and tetraethylammonium iodides and benzoate potassium in the presence and absence of crown ether — dibenzo-18-crown-6 in the model reaction of phenyloxirane with benzoic acid in acetonitrile at 323 K have been studied. It was found, that in a reactive system lithium, potassium, and tetraethylammonium iodides converted rapidly into benzoates, which are the catalysts of oxirane ring opening. The mechanism of the catalysis is discussed.

Донецкий национальный университет

Поступила 22.06.2010

1. Швед Е.Н., Усачев В.В., Козорезова Е.И. // Укр. хим. журн. -2007. -**73**, № 12. -С. 113—117.
2. Гуськов А.К., Сушен Юй, Макаров М.Г. и др. // Кинетика и катализ. -1994. -**35**, № 6. -С. 873—877.
3. Шологон И.М., Клебанов М.С., Алдошин В.А. // Там же. -1982. -**23**, № 4. -С. 841—846.
4. Беспалько Ю.Н., Швед Е.Н., Чепурная Т.А. // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 2. -С. 120—124.
5. Кобзев С.П., Романцевич А.М., Симонов М.А., Онейда И.А. // Кинетика и катализ. -1995. -**36**, № 2. -С. 219—224.
6. Меджитов Д.Р., Шоде Л.Г., Цейтлин Г.М. // Там же. -1996. -**37**, № 3. -С. 416—420.
7. Клебанов М.С., Карат Л.Д., Стрельцов В.И. и др. // Там же. -1991. -**32**, № 1. -С. 50—54.
8. Карат Л.Д., Стрельцов В.И., Карпов О.Н. // Журн. орган. химии. -1992. -**28**, вып. 12. -С. 2459—2463.
9. Шпанько И.В., Садовая И.В., Китайгородский А.М. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 6. -С. 111—115.
10. Шпанько И.В., Садовая И.В. // Теорет. и эксперимент. химия. -2002. -**38**, № 2. -С. 116—119.
11. Шпанько И.В., Садовая И.В. // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 9. -С. 42—46.
12. Kakiuchi H., Iijima T. // Bull. Chem. Soc. Japan. -1973. -**46**, № 5. -Р. 1568—1569.
13. Грагеров И.П. Краун-соединения в органическом синтезе. -Киев: Наук. думка, 1994.
14. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. -М.: Наука, 1971.

УДК 532.783:541.48

С.С. Фоманюк, Ю.С. Краснов, Г.Я. Колбасов, Т.А. Мирная, В.Н. Асаула, Г.Г. Яремчук

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ CdSe МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА

Методом электросинтеза получены коллоидные растворы и порошки с наночастицами CdSe величиной 1—5 нм. Показано, что режим проведения электролиза и соотношение концентраций Cd^{2+} и SeO_3^{2-} в исходном электролите влияют на структуру и размер нанокристаллов CdSe.

ВВЕДЕНИЕ. Полупроводниковые наночастицы халькогенидов металлов обладают оптически свойствами, отличными от таковых для объемного материала, что отражается в зависимости их спектров поглощения и люминесценции от размеров частиц. Нанокристаллы CdSe и композитные наногетероструктуры на основе селенида кадмия являются перспективными материалами для оптических и оптоэлектронных приборов, солнечных батарей, флуоресцентных меток в биофизических процессах [1].

Существует ряд методов получения наночастиц селенида кадмия. К ним относятся электрохимическое осаждение из растворов, молекулярная лучевая эпитаксия, фотохимические, звукохимические, микроволновые, сольвотермические и другие способы [1—3]. Перспективным направлением является также получение наноструктурированных композитов, содержащих полупроводниковые наночастицы, например CdSe, для использования их как оптически активных материалов.

Жидкокристаллические матрицы особенно интересны для создания наноструктурированных материалов, так как жидкокристаллическое состояние объединяет упорядоченность и подвижность на молекулярном уровне. Нанокластеры, оптически подобные сфероидным частицам, могут влиять на ориентационное упорядочение анизотропного материала. Поскольку пропускание и поглощение таких систем можно регулировать, прикладывая электрическое поле или контролируя поверхностные взаимодействия между нанокластерами полупроводника и жидкого кристалла, такие допированные наночастицами жидкокристаллические композиты могут формировать базу для новых электрооптических материалов [4].

Цель настоящей работы — разработка условий электрохимического синтеза наночастиц CdSe

в водном растворе для последующего создания нанокомпозитной оптической среды на основе лиотропного ионного жидкого кристалла каприлата калия путем внесения полученных наночастиц CdSe в жидкокристаллическую матрицу. Размер и структура наночастиц были изучены методами электронной спектроскопии и флуоресценции, рентгенофазового анализа (ДРОН-2), а также с помощью электронно-сканирующей микроскопии, на основании чего были сделаны выводы о размерах и структуре наночастиц CdSe в этих нанокомпозитах.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Наночастицы CdSe в виде коллоидных растворов, пленок и порошков были получены непрерывным и импульсным электролизом из кислого электролита, содержащего 0.1 моль/л H_2SeO_3 , 1 моль/л H_2SO_4 и CdSO_4 , с концентрацией от 0.75 до 0.15 моль/л, и аммиачного водного электролита состава 0.1 моль/л H_2SeO_3 , 0.1 моль/л CdSO_4 и 3 моль/л NH_4OH . Исследовали влияние состава электролита, концентрации ионов кадмия, длительности и скважности катодных импульсов тока на оптические свойства полученных наночастиц CdSe. Используя методику, описанную в работе [5], размер наночастиц CdSe определяли по спектрам поглощения и люминесценции их коллоидных растворов. Полученные коллоидные растворы применяли для приготовления жидкокристаллических лиотропных композиций, в которых компонентом матрицы для наночастиц CdSe был каприлат калия. Электронные спектры поглощения регистрировали в диапазоне 250—1000 нм на спектрофотометре Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35, спектры флуоресценции — в диапазоне 300—700 нм на спектрофотометре Perkin Elmer LS 55. Источником света являлась ксеноновая дуговая лампа.

Импульсный и непрерывный электролиз кис-

лых и аммиачных водных электролитов проводили при температуре 90 °С, плотности тока 285 мА/см², длительности импульсов 1.5 с и пауз от 1.5 с до 21 с, с использованием катодов из титана и слоя SnO₂, нанесенного на стекло. Анализ рентгенограмм пленок и порошков, полученных этим методом из кислого электролита, показал, что, кроме наночастиц CdSe, в них имеются также наночастицы аморфного селена. Удаление селена проводили, выдерживая эти пленки и порошки в концентрированном растворе NaOH при 100 °С, с последующей промывкой в дистиллированной воде. Согласно спектрам поглощения и рентгенограммам пленок и порошков, полученных после удаления селена, увеличение при электролизе длительности пауз от 5 до 20 с и уменьшение концентрации ионов Cd²⁺ от 0.75 до 0.15 моль/л способствует образованию более мелкодисперсных частиц CdSe, размер которых, определенный из полуширины рефлексов на дифрактограммах по формуле Шерера, уменьшался от 20 нм (при концентрации CdSO₄ 0.75 моль/л и длительности пауз 5 с) до 5–7 нм (при концентрации CdSO₄ 0.15 моль/л и длительности пауз 20 с). Данные рентгенофазового анализа подтверждаются микрофотографиями поверхности высушенного коллоидного раствора наночастиц CdSe (рис. 1, вставка), полученного методом импульсного электросинтеза (при концентрации CdSO₄ 0.15 моль/л и длительности пауз 5 с). На вставке видно, что наночастицы CdSe имеют вид шарообразных фрагментов с диаметром от 2 до 10 нм, при учете размеров молекул антикоагулянта (поливинилового спирта со средней длиной молекул около 8 нм).

По дифрактограммам, представленным на рис. 1, был также проведен анализ структуры порошков, полученных импульсным электросинтезом (током 285 мА/см² длительностью импульса 1.5 и пауз 21 с) из сернокислых электролитов с разным соотношением концентраций сульфата кадмия и селенистой кислоты. Расшифровка пиков дифрактограммы на рис. 1, б показала, что при соотношении концентраций ионов Cd²⁺ к SeO₃²⁻ как 5:2 электросинтез при данных параметрах приводит к появлению нанокристаллов с вюрцитовой структурой. Пики кубической модификации селенида кадмия (рис. 1, а, в) появляются при откло-

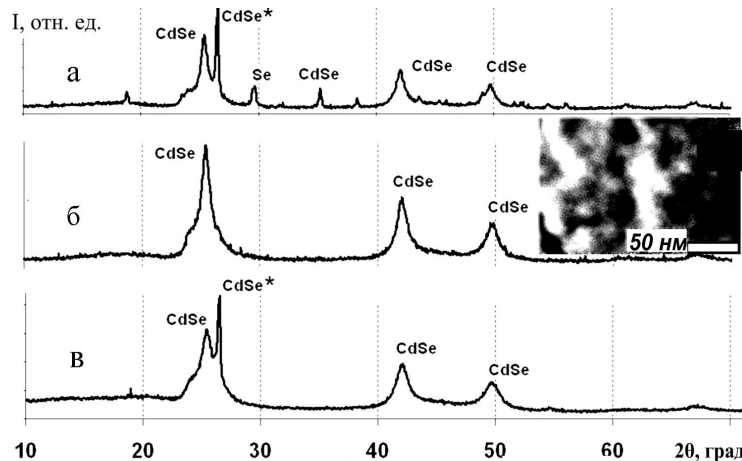
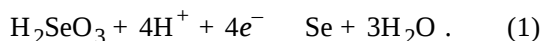


Рис. 1. Рентгенограммы порошков CdSe, полученных методом импульсного электросинтеза на титановых катодах, из растворов, содержащих разное количество соли CdSO₄ и одинаковое количество H₂SO₄ (1 моль/л) и SeO₂ (0.1 моль/л). Концентрация CdSO₄: 0.75 (а), 0.25 (б) и 0.15 (в). CdSe* — кубическая модификация, CdSe — модификация типа вюрцит, остальные пики принадлежат орторомбическому CdSeO₃. На вставке — микрофотография высушенного коллоидного раствора наночастиц CdSe.

нении в большую или меньшую сторону от соотношения концентраций Cd²⁺ к SeO₃²⁻ как 5:2. Порошки с наименьшими размерами наночастиц CdSe были помещены в раствор каприлата калия в ацетоне и доведены до коллоидного раствора на ультразвуковом диспергаторе UD-11. После испарения ацетона была получена жидкокристаллическая лиотропная композиция с высоким (более 6 % мол.) содержанием наночастиц CdSe.

Исследование влияния состава электролита на оптические свойства и размер полученных наночастиц CdSe при электролизе в непрерывном режиме из кислого электролита с 0.1 моль/л H₂SeO₃ при температуре 90 °С, плотности тока 270 мА/см² в течение 25 мин показали, что в таких условиях образуются наночастицы размером ~1.2 нм. В полученном коллоидном растворе, как это показано на рис. 2, максимум полосы оптического поглощения этих наночастиц CdSe приходится приблизительно на 410, а максимум люминесценции — на 450 нм. В аммиачном электролите при тех же параметрах электролиза были получены более крупные (размером ~3 нм) наночастицы CdSe, с максимумом полосы поглощения 530 нм и широким пиком фотолюминесценции в области 570 нм (рис. 2). Отличие размеров наночастиц CdSe, полученных из кислого и аммиачного электролитов одинакового состава, объясняют данные вольт-ам-

перометрических исследований и рентгенофазового анализа. Известно, что в кислых электролитах, помимо селенида кадмия, происходит также образование и селена как побочного продукта [6]:



Вольт-амперная характеристика, снятая в кислом электролите, имеет волны восстановления и окисления селена (рис. 3, кривые 1,2), вольт-амперная характеристика аммиачного электролита (рис. 3, кривые 3,4) не имеет таких волн. Рентгенофазовый анализ порошков, полученных из кислых электролитов, также показал наличие пиков селена. На основании этих сведений и данных, представленных на рис. 2, можно сделать вывод, что образование селена препятствует росту наночастиц селенида кадмия, образуя, как мы считаем, вокруг них тонкую оболочку.

Проведение электролиза в непрерывном режиме в кислом или аммиачном электролите за время, большее, чем 30 мин, сопровождалось по-

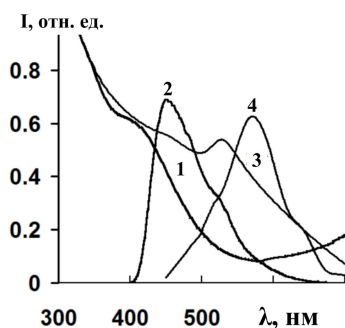


Рис. 2. Спектры оптического поглощения (1, 3) и фотоллюминесценции (2, 4) коллоидных растворов наночастиц CdSe, полученных электрохимическим синтезом из кислого (1, 2) и аммиачного (3, 4) электролитов при одинаковых условиях электролиза.

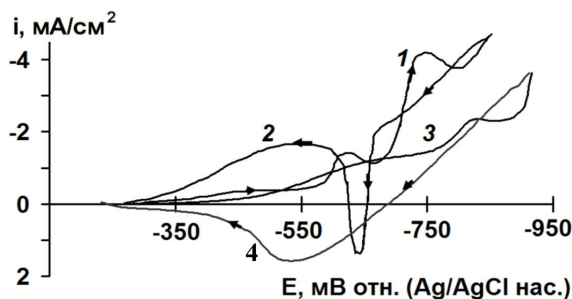


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики процессов осаждения CdSe из кислого (1, 2) и аммиачного (3, 4) электролитов.

степенной коагуляцией полученных наночастиц CdSe, с образованием более крупных частиц. При этом наблюдалось увеличение интенсивности поглощения коллоидного раствора в видимой области спектра и смещение максимума полосы экситонного поглощения наночастиц в область 600 нм.

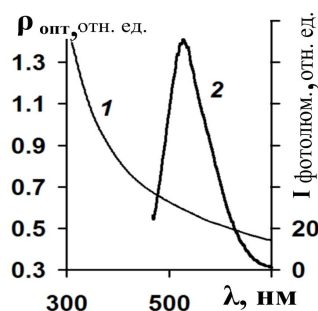


Рис. 4. Спектры оптического поглощения (1) и фотоллюминесценции (2) наночастиц CdSe в растворе каприлата калия, полученных электрохимическим синтезом из аммиачного электролита.

Для предотвращения коагуляции образованных наночастиц CdSe исходный аммиачный раствор смешивали с насыщенным водным раствором каприлата калия. Суммарное количество полученных наночастиц CdSe определяли гравиметрически, взвешивая упаренный и промытый от солей осадок, с учетом веса частиц, размер которых соответствует положению максимума полосы экситонного поглощения в оптическом спектре. Наибольшая концентрация наночастиц CdSe размером ~ 3 нм (~ 0.03 моль/л) была получена нами из аммиачного электролита с добавлением каприлата калия в непрерывном режиме электролиза в течение 25 мин при токе 270 мА/см^2 и температуре электролита 90°C . Наличие наночастиц данного размера определяли по максимуму экситонной фотоллюминесценции (рис. 4) коллоидного раствора наночастиц CdSe с добавкой каприлата калия как основного компонента жидкокристаллической матрицы.

Методами оптической и люминесцентной спектроскопии исследовали также коллоидные растворы наночастиц CdSe, полученные импульсным электросинтезом из аммиачного электролита с применением добавки поливинилового спирта как антикоагулянта. В ходе исследований влияния длительности импульсов на рост наночастиц селенида кадмия выяснилось, что уменьшение длительности импульсов тока приводит к увеличению в этих коллоидных растворах концентрации нано-

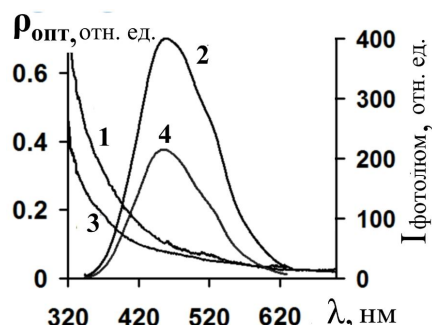


Рис. 5. Спектры поглощения (1, 3) и фотолюминесценции (2, 4) коллоидных растворов наночастиц CdSe, полученных импульсным электролизом в аммиачном электролите при интервале импульсов тока 1 (1, 2) и 5 с (3, 4).

частиц малого размера (1—2 нм). Из рис. 5 видно, что уменьшение длительности импульсов катодного тока плотностью 300 мА/см² приводит к повышению оптического поглощения в области ультрафиолетового света (спектр 1) и увеличению экситонной фотолюминесценции (спектр 2).

Таким образом, методом электрохимического синтеза, в зависимости от условий проведения электролиза и исходного состава электролита, были получены коллоидные растворы и порошки наночастиц селенида кадмия размерами от 1.2 до 5 нм. Эти наночастицы представляют интерес для даль-

нейшего синтеза оптического нанокompозита на основе жидкокристаллической матрицы.

РЕЗЮМЕ. Методом электроосинтеза отримано колоїдні розчини та порошки з наночастками CdSe з розмірами 1—5 нм. Показано, що режим проведення електролізу та співвідношення концентрацій Cd²⁺ і SeO₃²⁻ у вихідному розчині електроліту впливають на розмір та структуру нанокристалів CdSe.

SUMMARY. Colloidal solutions and powders of CdSe nanoparticles with size from 1 to 5 nm were obtained by the electrosynthesis. It has been shown that regime of the electrolysis and the concentration ratio of Cd²⁺ and SeO₃²⁻ in the initial electrolyte affect on the structure and size of CdSe nanocrystals.

1. Trindade Tito, O'Brien Paul, Pickett Nigel L. // Chem. of Materials. -2001. -13, № 11. - P. 3843—3858.
2. Raevskaya A.E., Stroyuk A L., Kuchmiy S.Ya. // J. Colloid and Interface Science. -2006. -302. -P. 133—141.
3. Sun-Ki Min, Oh-Sim Joo, Kwang-Deog Jung et al. // Electrochem. Communications. -2006. -8. -P. 223—226.
4. Torsten Hegmann, Hao Qi, Vanessa M. Marx // J. Inorg. and Organomet. Polymers and Materials. -2007. -17, № 3. -P. 483—508.
5. Bacherikov Yu.Yu., Davydenko M.O., Dmytruk A.M. et al. // Semiconductor Phys., Quantum Electronics&Optoelectronics. -2006. -9, № 2. -P. 75—79.
6. Pawar S.M., Moholkar A.V., Bhosale C.H. // Materials Lett. -2007. -61. -P. 1034—1038.

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

Поступила 30.11.2010

УДК 544.654.2:542.9:546.98

В.С. Кублановский, В.Н. Никитенко, К.П. Руденко

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ

бис-ГИДРОКСИЭТИЛИМИНОДИАЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II)

Определены кинетические параметры (токи обмена, кажущиеся коэффициенты переноса электрона), энергии активации диффузии и реакции перехода электровосстановления бис-гидроксиэтилиминодиацетатных комплексов палладия (II) из электролита, содержащего избыток свободного лиганда. Показано, что скорость электрохимического процесса лимитируется смешанной кинетикой.

ВВЕДЕНИЕ. Исследованию кинетики и механизма электровосстановления комплексов палладия (II) в последнее время уделяется значитель-

ное внимание [1—8]. Высокая каталитическая активность палладия, уникальные физико-химические и функциональные свойства палладиевых покры-

© В.С. Кублановский, В.Н. Никитенко, К.П. Руденко, 2011

тий делают их практически незаменимыми во многих отраслях промышленности. Палладий и его комплексные соединения широко используются, в частности, в неорганических и органических синтезах, микроэлектронике, аналитической химии, электрохимии, биологии и медицине [9].

В микроэлектронике для нанесения функциональных покрытий палладием и его сплавами широко используются электролиты на основе комплексов, поскольку они нетоксичны, устойчивы и легко утилизируются [10].

Комплексоны — полидентатные лиганды ацидного типа образуют широкий спектр комплексных соединений практически со всеми ионами металлов, характеризующихся высокой прочностью химических связей вследствие их циклического строения. Комплексоны имеют также ярко выраженную способность к совместимости с лигандами слабого поля в одной координационной сфере полилигандного комплекса. Научно обоснованные критерии выбора лигандов для полилигандных электролитов и условия их совместимости в одной координационной сфере при образовании разнолигандных комплексных соединений сформулированы в работе [11]. Сочетание правильно выбранных лигандов для полилигандных электролитов позволяет управлять торможением электродного процесса или отдельных его стадий и, следовательно, структурой и свойствами получаемых покрытий [11—13]. Преимуществом полилигандных электролитов является высокая буферная емкость и, следовательно, незначительное подщелачивание прикатодного слоя при длительной их эксплуатации.

В качестве объекта исследования выбраны аналог глицина и иминодиацетата гидроксиэтилиминодиацетат и гидроксиэтилиминодиацетатные комплексы палладия (II). Глицинатные (аминоацетатные) комплексы палладия (II) хорошо исследованы, поскольку представляют не только научный [1—8], но и практический [14, 15] интерес. Глицинатный электролит палладирования позволяет получать мелкокристаллические, хорошо сцепленные с основой палладиевые покрытия, отличающиеся повышенной пластичностью и устойчивостью к высоким температурам (400—600 °C), благодаря чему их можно использовать в качестве катализаторов [15].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. Энергия активации является фундаментальной кинетической характеристикой электродного процесса. Изучение энергии активации стадийного электрохимического про-

цесса, определение независимыми методами энергий активации отдельных его стадий и их соотношения представляет научный интерес, поскольку позволяет не только выявить лимитирующую стадию процесса, но и с научной обоснованностью подходить к управлению его кинетикой и, следовательно, структурой и свойствами получаемых покрытий.

Энергия активации электрохимического процесса пропорциональна общему перенапряжению ΔE соответствующей электрохимической реакции и обусловлена разностью энергий исходного и конечного состояний исследуемой системы. Определяют энергию активации температурно-кинетическим методом из зависимости кинетических параметров электродного процесса, например, скорости электродной реакции от температуры, полученной при постоянном перенапряжении или потенциале электрода соответственно, используя уравнение Аррениуса [16].

Согласно современным научным воззрениям, необходимо различать идеальную W и реальную (фактическую) A [17, 18], а также формальную Ω [19, 20] энергии активации стадийного электрохимического процесса.

В работах [17, 19] выведены уравнения, связывающие между собой идеальную энергию активации W при постоянном скачке гальвани-потенциала на границе электрод—раствор, реальную энергию активации A , определяемую при постоянном перенапряжении ($\Delta E = \text{const}$), и формальную энергию активации Ω стадийного электрохимического процесса, вычисляемую при постоянном электродном потенциале ($E = \text{const}$) относительно произвольно выбранного электрода сравнения, имеющего одинаковую температуру с рабочим электродом. Поскольку величина отдельного скачка потенциала E недоступна измерению, экспериментально можно определить лишь реальную A и формальную Ω энергии активации стадийного электрохимического процесса.

Электрохимические процессы могут лимитироваться предшествующей химической реакцией, замедленным разрядом, диффузией восстанавливающихся ионов к поверхности электрода, скоростью образования новой кристаллической фазы или адсорбцией деполяризатора, промежуточных или конечных продуктов его восстановления. Следовательно, в зависимости от природы лимитирующей стадии электрохимического процесса необходимо различать реальные энергии активации хи-

мической реакции A_r , перехода A_t , диффузии A_d , кристаллизации A_k и адсорбции A_a .

В работах [19, 20] приведены уравнения, связывающие фактическую реальную энергию активации A_f со скоростью катодного процесса, контролируемого диффузией восстанавливающихся ионов к поверхности электрода и реакцией перехода, при избытке индифферентного вещества и постоянной концентрации деполяризатора, током обмена, температурой и перенапряжением электродного процесса. Согласно [21], соотношение Бренстеда $A_f = A_0 - \alpha z F \Delta E$, связывающее реальную энергию активации A_f с перенапряжением ΔE , справедливо лишь в области положительных значений энергии активации $A_f \geq 0$. Подробный анализ уравнений, приведенных в [19, 20], показывает, что при перенапряжении, равном нулю ($\Delta E = 0$), скорость электродного процесса равна току обмена ($j_k = j_a = j_0$), а фактическая реальная энергия активации A_f электродного процесса соответствует начальной (равновесной) энергии активации A_0 . Энергия активации перехода A_r , вычисленная из соотношения Бренстеда с использованием величины “предельного” перенапряжения ΔE^* [21] ($\Delta E = \Delta E^*$; $A_f = 0$), при котором система переходит в безактивационную область, то есть точка, в которой сходятся поляризационные кривые в координатах $\lg j_k - \Delta E$, снятые при различных температурах, равна начальной (равновесной) энергии активации A_0 ($\Delta E = 0$).

Необходимо подчеркнуть, что определение энергии активации перехода A_r согласно [21, 22], возможно в том случае, если константа адсорбционного равновесия, константа скорости реакции и коэффициент переноса не зависят от температуры и перенапряжения ΔE . В противном случае интерпретация полученных экспериментальных результатов становится неоднозначной.

Цель работы — определение кинетических параметров, фактической энергии активации A_f электродного процесса и ее составляющих энергий активации диффузии A_d и перехода A_t электровосстановления палладия (II) из гидроксиэтилиминодиацетатного электролита, содержащего избыток свободного лиганда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Комплексы палладия (II) с гидроксиэтилиминодиацетатом (H_2heida) синтезировали путем растворения хлорида палладия (II) при интенсивном перемешивании в растворе, содержащем 5-кратный избыток комплексона, при pH 1.0.

Изучаемые растворы готовили на бидистиллированной воде из синтезированного гидроксиэтилиминодиацетатного комплекса палладия (II) за несколько дней до проведения вольт-амперометрических измерений. Состав исследуемого электролита, моль·л⁻¹: $[Pdheida] = 5.00 \cdot 10^{-4}$; $H_2heida = 5.00 \cdot 10^{-2}$; $NaClO_4 = 1.0$; pH 2.0.

Методика вольт-амперометрических измерений подробно описана в работе [8]. Эксперименты проводили в электрохимической ячейке ЯСЭ-2 после предварительного пропускания через исследуемый электролит аргона в течение 60 мин при 23, 30, 40, 50 и 60 °С. Температуру электролита поддерживали с помощью термостата NBE (U-10) с точностью ± 0.1 °С.

Рабочий электрод представлял собой торец платиновой проволоки диаметром 1 мм, на который предварительно перед каждым опытом наносили слой палладия из хлоридно-аммонийного электролита [23] при плотности тока 5 мА/см² в течение 20 мин. В качестве вспомогательного электрода использовали запаянную в стекло платиновую проволоку. Значения потенциалов приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На стационарных E, j -кривых электровосстановления палладия (II) из гидроксиэтилиминодиацетатного электролита, содержащего избыток свободного лиганда, при pH 2.0 в атмосфере аргона наблюдается одна ступень предельного тока (рис. 1). Величина предельного тока прямо пропорциональна концентрации гидроксиэтилиминодиацетатных комплексов палладия (II).

Анализ нестационарных E, j -кривых (рис. 1, б) в координатах $j_p - v^{1/2}$ [24], где j_p — ток пика, А·см⁻²; v — скорость развертки потенциала, В·с⁻¹, позволил установить, что предельный ток восстановления бис-гидроксиэтилиминодиацетатных комплексов палладия (II) из электролита, содержащего избыток свободного лиганда, имеет диффузионную природу. Скорость электродного процесса описывается смешанной кинетикой — диффузией восстанавливающихся ионов к поверхности электрода и реакцией перехода.

Значения кинетических параметров (токи обмена, кажущиеся коэффициенты переноса) электровосстановления палладия (II) из гидроксиэтилиминодиацетатного электролита вычисляли из стационарных E, j -кривых, построенных в координатах $\Delta E - \lg[(j - j_d)/(j_d - j)]$, то есть с учетом влияния концентрационной поляризации на кинетику электро-

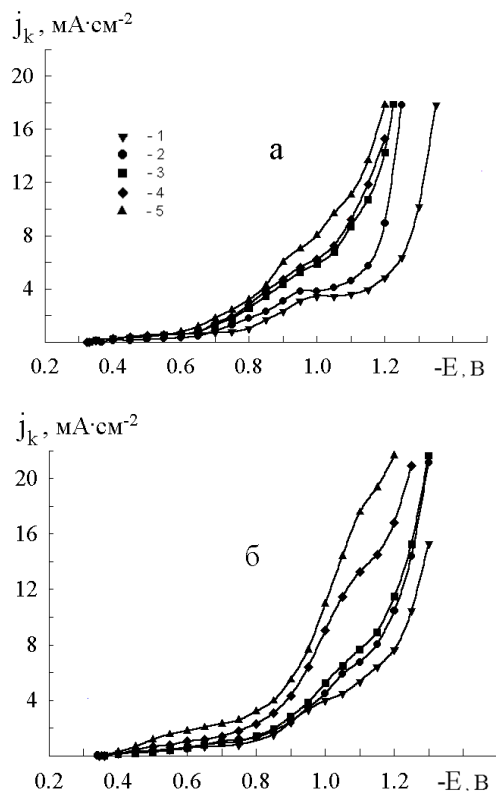


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления палладия (II) из гидроксиэтилиминодиацетатного электролита, содержащего, моль·л⁻¹: [Pdheida] — $5.00 \cdot 10^{-4}$; H₂heida — $5.00 \cdot 10^{-2}$; NaClO₄ — 1.0, при pH 2.0, скорости развертки потенциала 0.001 В·с⁻¹ и температуре, °С (а): 23 (1); 30 (2); 40 (3); 50 (4); 60 (5); температуре 25 °С и скорости развертки потенциала, В·с⁻¹ (б): 0.001 (1); 0.005 (2); 0.010 (3); 0.050 (4); 0.100 (5).

дного процесса. Значение наклона b_k прямолинейных ΔE , $\lg[(j \cdot j_d)/(j_d - j)]$ -зависимостей составляет 0.232 ± 0.019 В. Кажущийся коэффициент переноса электрона α' равен 0.27 ± 0.01 . Плотность тока обмена при повышении температуры исследуемого раствора до 50 °С увеличивается на один порядок.

Значения коэффициента диффузии восстанавливающихся на палладиевом электроде гидроксиэтилиминодиацетатных комплексов $[\text{Pd}(\text{heida})_n]^{2-2n}$, определенные из зависимости величины предельного диффузионного тока j_d стационарных E, j -кривых от объемной концентрации восстанавливающихся ионов [25], увеличиваются прямо пропорционально температуре исследуемого раствора и составляют $(7.40\text{—}12.1) \cdot 10^6$ см²·с⁻¹. Толщину диффузионного слоя δ_0 принимали равной $2 \cdot 10^{-4}$ см [26].

Среднее координационное число комплек-

ных ионов $[\text{Pd}(\text{heida})_n]^{2-2n}$, преобладающих в объеме гидроксиэтилиминодиацетатного электролита, содержащего 100-кратный избыток свободного лиганда, при pH 2.0, вычисленное по уравнению из работы [27], равно 2. В реакции перехода (переноса электрона) при восстановлении палладия (II) из гидроксиэтилиминодиацетатного электролита принимают участие комплексы $[\text{Pd}(\text{heida})_2]^{2-}$, преобладающие в объеме и прикатодном слое электролита. Следовательно, электродный процесс не осложнен кинетическими явлениями в объеме электролита и лимитируется диффузией восстанавливающихся ионов к поверхности электрода и реакцией перехода.

Фактическую реальную энергию активации A_f электровосстановления бис-гидроксиэтилиминодиацетатных комплексов палладия (II) из электролита, содержащего 100-кратный избыток свободного лиганда, определяли температурно-кинетическим методом из зависимости скорости электродной реакции от температуры, полученной при постоянном перенапряжении, используя уравнение Аррениуса [16].

Зависимости логарифмов предельного катод-

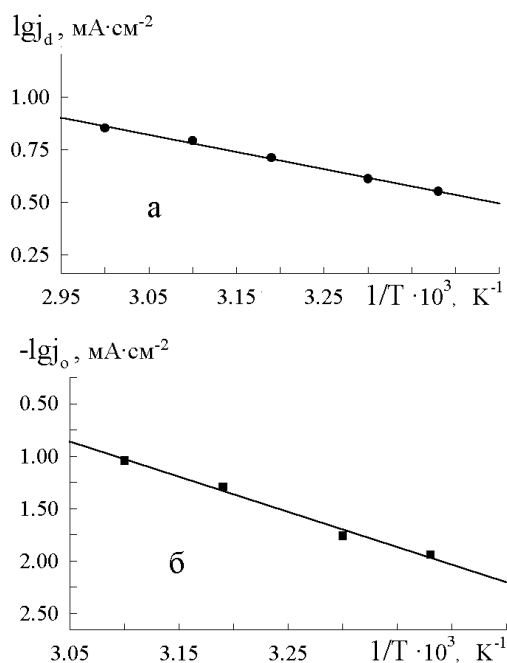


Рис. 2. Зависимости логарифмов предельного диффузионного тока (а) и тока обмена (б) восстановления палладия (II) из гидроксиэтилиминодиацетатного электролита, содержащего, моль·л⁻¹: [Pdheida] — $5.00 \cdot 10^{-4}$; H₂heida — $5.00 \cdot 10^{-2}$; NaClO₄ — 1.0 (pH 2.0), от обратной температуры.

ного тока и токов обмена электровосстановления *бис*-гидроксиэтилиминодиацетатных комплексов палладия (II) от обратной температуры приведены на рис. 2. Значение энергии активации диффузии A_d , определенное из зависимости логарифма предельного катодного тока стационарных E, j -кривых от обратной температуры (рис. 2, *а*), по уравнению [22] равно $22.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Значение энергии активации перехода A_t электровосстановления *бис*-гидроксиэтилиминодиацетатных комплексов палладия (II), вычисленное из температурной зависимости токов обмена ($\Delta E = 0$) (рис. 2, *б*) по уравнению [22], равно $63.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

ВЫВОДЫ. Определены реальные энергии активации диффузии A_d и реакции перехода A_t электровосстановления *бис*-гидроксиэтилиминодиацетатных комплексов палладия (II). Энергии активации адсорбции A_a , кристаллизации A_k и предшествующей химической реакции A_r практически равны нулю, поскольку в исследуемом электролите нет специфически адсорбирующихся веществ, не образуется новая кристаллическая фаза (поверхностная фаза ад-атомов кристаллизующегося металла сверхравновесной концентрации). Электродный процесс не осложнен химическими стадиями, лимитируется диффузией восстанавливающихся ионов к поверхности электрода и реакцией перехода.

Фактическая реальная энергия активации A_f электровосстановления *бис*-гидроксиэтилиминодиацетатных комплексов палладия (II) из электролита, содержащего 100-кратный избыток свободного лиганда, состоит из энергии активации диффузии A_d и реакции перехода A_t . О вкладе энергии активации диффузии A_d и реакции перехода A_t в фактическую реальную энергию активации A_f восстановления на палладиевом электроде *бис*-гидроксиэтилиминодиацетатных комплексов палладия (II) можно будет судить в дальнейшем после исследования зависимости A_f от перенапряжения электродного процесса.

РЕЗЮМЕ. Визначено кінетичні параметри (струми обміну, уявні коефіцієнти переносу електрона), енергії активації дифузії та переходу електровідновлення дигідроксиетилімінодіацетатних комплексів паладію (II) з електроліту, що містить надлишок вільного ліганду. Показано, що швидкість електродного процесу лімітується змішаною кінетикою.

SUMMARY. The kinetic parameters (exchange currents, apparent electron transfer coefficients) and diffusion

and transport reaction activation energies of the electroreduction of palladium(II) dihydroxyethyliminodiacetate complexes from an electrolyte containing excess free ligand have been determined. It has been shown that the rate of the electrode process is controlled by mixed kinetics.

1. Кравцов В.И., Русских Я.В. // Электрохимия. -1997. -33, № 9. -С. 1007—1016.
2. Русских Я.В., Кравцов В.И. // Там же. -1997. -33, № 10. -С. 1240—1247.
3. Кравцов В.И., Никифорова Т.Г. // Там же. -1998. -34, № 3. -С. 313—322.
4. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Доп. НАН України. -2003. -№ 11. -С. 141—147.
5. Кравцов В.И. // Электрохимия. -2004. -40, № 12. -С. 1497—1502.
6. Чоренька Н.В., Никитенко В.Н. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 1. -С. 48—52.
7. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Наук. вісн. Чернівецького ун-ту. Серія хім. -2008, вип. 401. -С. 87—89.
8. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 7. -С. 56—61.
9. Putraya K.N., Srivastava T.S. // J. Inorg. Biochem. -1985. -25. -Р. 207—215.
10. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. -М.: Химия, 1988.
11. Орехова В.В., Андрищенко Ф.К. Полилигандные электролиты в гальваностегии. -Харьков: Вища шк., 1979.
12. Никитенко В.Н., Кублановский В.С., Литовченко К.И. // Укр. хим. журн. -1996. -62, № 2. -С. 103—109.
13. Никитенко В.Н., Кублановский В.С. // Там же. -1996. -62, № 7. -С. 31—34.
14. А.с. № 323467, СССР, С 23b 5/30. -Опубл. 10.12.1971. -Бюл. изобрет. -1972, № 1.
15. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. -Львів. -2006, № 5. -С. 620—624.
16. Горбачев С.В. // Тр. IV Всесоюз. совещ. по электрохимии. -М.: Изд-во АН СССР, 1959. -С. 61—71.
17. Темкин Н.И. // Журн. физ. химии. -1948. -22, № 9. -С. 1081—1089.
18. Кришталік Л.И. // Двойной слой и электродная кинетика. -М.: Наука, 1981. -С. 198—282.
19. Данилов Ф.Й., Проценко В.С. // Электрохимия. -2009. -45, № 9. -С. 1113—1117.
20. Данилов Ф.Й., Проценко В.С. // Там же. -2009. -45, № 10. -С. 1187—1196.
21. Гордынский А.В. Вольтамперометрия. Кинетика стационарного электролиза. -Киев: Наук. думка, 1988.
22. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 4. -С. 107—112.
23. Каданер Л.І. Електроосадження благородних і рідкісних металів. -Київ: Техніка, 1968.
24. Гороховская В.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа. -М.: Высш. шк., 1983.

25. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. -М.: Высш. шк., 1987.
26. Никитенко В.Н., Литовченко К.И., Кублановский В.С., Гордынский А.В. // Электрохимия. -1979. -15,

- № 4. -С. 501—506.
27. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. -М.; Л.: Химия, 1964.

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

Поступила 30.11.2010

УДК 544.018.2: 544.472.3

В.В. Коханенко, Л.Н. Маслюк, Л.Л. Чмель

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ САМООЧИСТКИ ВОДОЕМА В ПРИСУТСТВИИ СУСПЕНЗИИ АЛЮМОСИЛИКАТА

При исследовании электрохимических свойств разбавленных суспензий природного и модифицированного бентонита выявлена корреляция между индуктивной составляющей сопротивления системы и температурой. Это служит подтверждением гипотезы о наличии в системе парамагнитных частиц, растворимость которых падает с ростом температуры. Такими частицами могут быть молекулы кислорода. Показано, что в модельных системах перекись водорода образуется вследствие адсорбции кислорода на поверхности материала.

ВВЕДЕНИЕ. С каждым годом все больше средств тратится на очищение природной среды от загрязнений, вызванных деятельностью человека. Разрабатываются многочисленные интенсивные технологии локального и общего очищения выбросов и стоков, которые нуждаются во все больших капитальных и эксплуатационных затратах.

В то же время в природе происходят процессы самоочищения, обусловленные действием энергии солнца и ветра, то есть фото- и механохимическими факторами [1, 2]. Процессы самоочищения протекают на границе раздела вода—минералы. Здесь осуществляется диссоциативная хемосорбция кислорода с образованием пероксидных соединений, способных в дальнейшем окислять органические загрязнения. Роль минералов сводится к оптимизации протонно-электронных переходов в сумме редокс-реакций.

В подавляющем большинстве редокс-процессы протекают при участии природных алюмосиликатов [3]. Эти минералы обладают двумя уникальными особенностями: "мягкой" кристаллической структурой и включениями ионов металлов переменной валентности, способных к обмену электрона. Но главным фактором является химическое строение гидратированных ионных каналов в слоистой структуре минерала. Оно регулирует протонную проводимость и через нее — меру хемо-

сорбции кислорода и генерации пероксидных соединений на поверхности минерала.

Принудительно обогатить алюмосиликатами естественные водоемы достаточно просто и дешево. Однако возникает вопрос относительно оптимальной концентрации алюмосиликатов, размеров частиц и т.д., которые необходимы для оптимизации самоочищения водоема.

Алюмосиликаты присутствуют в природных водах преимущественно в виде суспензий. С позиций электрохимии они представляют собой суспензионный электрод (СЭ) — систему взвешенных в электролите токопроводящих частиц, полностью увлекаемых потоком электролита [4]. В СЭ суспензия более или менее равномерно распределена по всему объему системы (что осуществляется размешиванием или циркуляцией электролита), электродный потенциал частиц одинаков в различных точках, вероятность столкновения частицы с электродом-токосборником не зависит от времени, прошедшего с момента предыдущего столкновения, а обмен зарядами между сталкивающимися частицами практически можно пренебречь. В качестве СЭ используют, как правило, порошки Pt, Pd, Ni, углей. СЭ позволяют интенсифицировать электродные процессы, в которых лимитирующей стадией является диффузия реагента к поверхности электрода. Они перспективны для извлечения ме-

© В.В. Коханенко, Л.Н. Маслюк, Л.Л. Чмель, 2011

таллов из разбавленных растворов, ионизации водорода или кислорода, электросинтеза органических соединений. В исследуемом случае СЭ обладают ионной проводимостью. Поэтому определение закономерностей переноса заряда и массы в таких системах представляет несомненный интерес.

Ранее [5—9] показано, что в условиях интенсивного перемешивания (механо-химического воздействия) в воде и разбавленном электролите, содержащих кислород, возможно возникновение активных окислителей. Их концентрация значительно возрастает в присутствии концентрированных суспензий алюмосиликата. Отсюда можно предположить, что чем меньше вес частиц, тем меньше их скорость оседания и тем больше перекиси водорода будет генерироваться на границе раздела. Поэтому при изучении эффективности генерации перекиси водорода для конкретного образца есть смысл рассматривать как один из параметров размер частиц.

Цель настоящей работы — исследование возможности генерации активных окислителей в системе вода—кислород—разбавленная суспензия алюмосиликата.

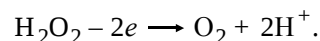
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА. С целью моделирования реальных водных сред проведены вольт-амперные и импеданс-метрические исследования водных суспензий природного и модифицированного бентонита. Использовали материал Дашукского месторождения (Украина): глина бентонитовая С4Т₂К, ГОСТ 28177-89, размер частиц менее 100 мкм. Модификацию бентонита проводили фосфорной кислотой до достижения pH≈3. Из бентонита готовили водные суспензии с содержанием 0.5 % вес. материала. Для изготовления и поддержания стабильности суспензий применяли орбитальный встряхиватель IKA MS 3 basic (Германия).

Вольт-амперные измерения проводили в условиях перемешивания, используя микрозонд для сканирования суспензионных систем [10]. Последний представлял собой платиновую сферу диаметром 1.1 мм на изолированном токоподводе с плотно подведенным капилляром электрода сравнения. Такая конструкция позволила устранить омические потери в разбавленных растворах, характерных для стандартной методики. Вольт-амперные характеристики суспензий в дистиллированной воде снимали на потенциостате ПИ-50-1 со скоростью развертки 10 мВ/с при перемешивании электролита со скоростью движения вдоль индикаторной сферы 6 см/с. Поток такой скорости моде-

лировал проточный водоем. Развертку осуществляли по циклу: в анодную сторону до +1 В относительно стационарного потенциала $E_{ст}$, а затем — в катодную до –0.6 В относительно $E_{ст}$. Воспроизводимость измерений достигалась пятикратным снятием кривых с точностью ± 5 %. Значения потенциалов приведены в шкале водородного электрода.

Исследования проводимости суспензий материалов и механизмов электродных реакций проводили на основании анализа спектров импеданса и построения эквивалентных схем. Спектры импеданса снимали в ячейке с платиновыми электродами площадью по 2 см² на расстоянии 1 см на электрохимическом модуле Autolab-30, Ekochemie BV (Нидерланды), оснащенном модулем FRA (Frequency Response Analyzer) в интервале 10^{–3}—10⁶ Гц. Управление модулем осуществляли при помощи программы Autolab 4.7 при амплитуде возмущающего сигнала ± 5 мВ с последующей обработкой в пакете Zview 2.1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. При анализе вольт-амперных кривых для модифицированного и природного бентонита в условиях перемешивания (рис. 1) установлено, что в анодной области до потенциалов выделения кислорода наблюдается волна, которую можно представить реакцией:



В статических условиях эта волна практически не фиксировалась.

При повышении концентрации бентонита форма кривой в области потенциалов, характерных для разрушения перекиси водорода, значительно не изменялась. Следовательно, перекись водорода образуется за счет адсорбции кислорода из раствора на поверхности материала [11].

Для исследования эффективности генерации перекиси водорода в присутствии суспензий с разным размером частиц проведено измерение спектров импеданса 0.5 %-х суспензий природного бентонита (рис. 2). Эксперимент проводился либо непосредственно после перемешивания взвеси, либо после оседания ее в течение 15 мин.

Полученная эквивалентная схема (рис. 2) состоит из элемента постоянной фазы (описывает неоднородность системы и ее емкостные свойства), активного сопротивления и сопротивления индуктивности. Последнее характеризует наличие в системе магнитных частиц. Такими частицами могут быть молекулы растворенного кислорода (парамагнетик). Также, учитывая, что для данной системы ха-

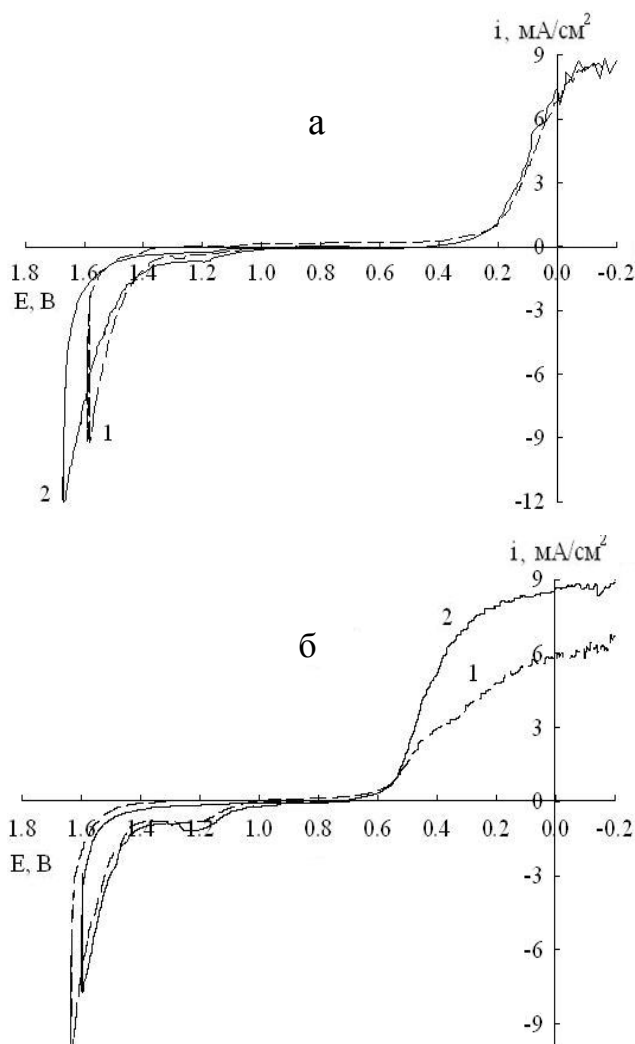


Рис. 1. Вольтамперометрия суспензии природного (а) и модифицированного (б) бентонитов при перемешивании (скорость потока 6 см/с, рН 3): 1 — 0.1, 2 — 0.5 %.

рактен протонный перенос заряда, вклад в индуктивность могут давать протоны (парамагнетик), пока они “перескакивают” между молекулами.

То, что в эквивалентной схеме активное сопротивление и сопротивление индуктивности соединены параллельно, можно объяснить двумя механизмами. Первый — если роль протона в формировании индуктивности достаточно значительна (иначе это можно было бы представить последовательным соединением, что соответствовало бы двум независимым процессам). Второй — электростатическое взаимодействие и формирование кластеров с участием растворенного кислорода, что будет влиять на проводимость системы через

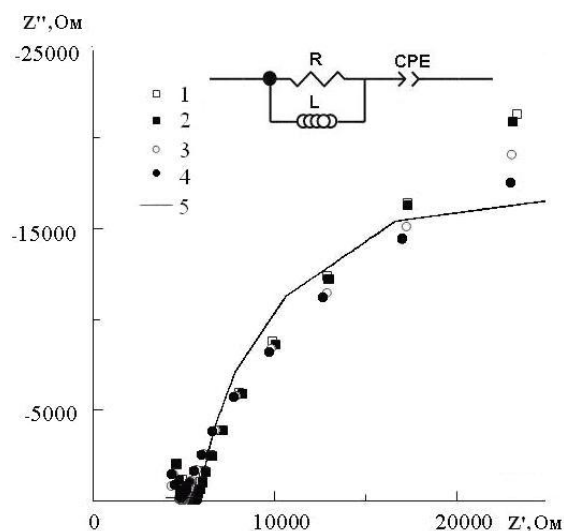


Рис. 2. Спектр импеданса 0.5 %-х суспензий различных фракций природного бентонита: 1 — свежеприготовленная легкая фракция; 2 — оседающая легкая фракция; 3 — свежеприготовленная тяжелая фракция; 4 — оседающая тяжелая фракция; 5 — результат математического моделирования.

траектории переноса протона вдоль кластеров.

Роль растворенного кислорода в системе можно оценить из соображений, что растворимость кислорода значительно уменьшается с ростом температуры [12]. Следовательно, изменение индуктивности системы с температурой дает возможность оценить количество активных окислителей в системе.

Поэтому проведен анализ спектров импеданса 0.5 %-х суспензий природного и модифицированного бентонита при различных температурах (рис. 3). Как видно, при увеличении частоты электропроводность суспензии можно аппроксимировать прямой с некоторым пороговым значением при постоянном токе.

Анализ полученных данных показал, что при возрастании температуры наблюдается повышение проводимости при одновременном уменьшении индуктивности системы. Данные расчета по эквивалентной схеме дают величины сопротивления индуктивности порядка сотен кОм.

Известно, что при повышении температуры способность природных водоемов к самоочищению падает; следовательно, величина сопротивления индуктивности может служить мерой окислительной обстановки в природной системе вода—минерал—растворенный кислород.

Наличие сопротивления индуктивности, вероятнее всего, вызвано тем, что в системе вода—

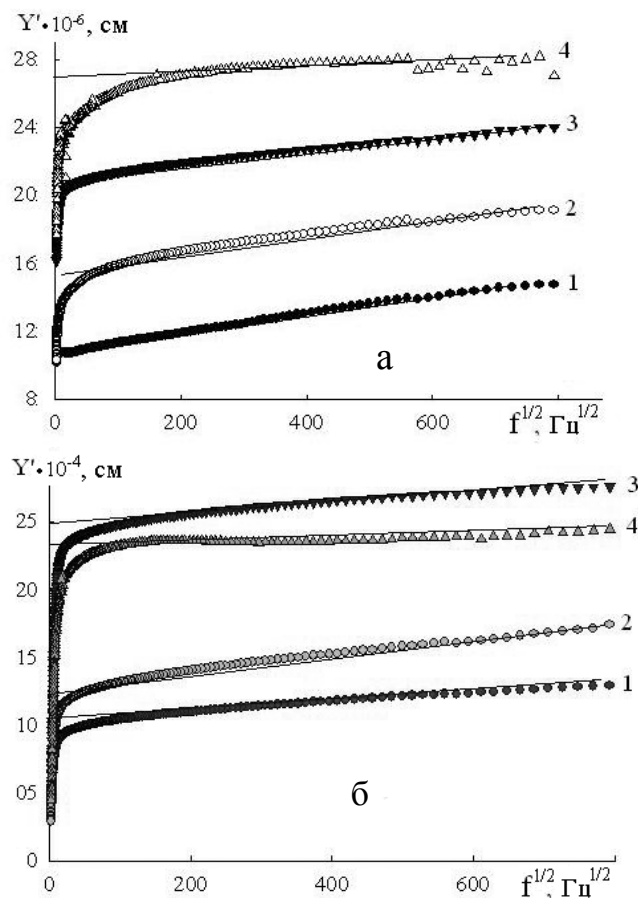


Рис. 3. Зависимость электропроводности 0.5 %-й суспензии природного (а) и фосфатированного (б) бентонита от частоты тока при температуре: 1 — 2; 2 — 8; 3 — 18; 4 — 35 °С.

бентонит—кислород молекулы кислорода достаточно плотно группируются на границе раздела вода—частица бентонита. Такая группировка магнитных частиц невозможна в обычной воде за счет электростатического отталкивания ионов кислорода и компенсации магнитных моментов кислорода и водорода, объединенных в молекулы. Поскольку любая физическая система стремится минимизировать потенциальную энергию, то при достаточно плотном расположении магнитных частиц их магнитные моменты выстраиваются определенным образом. Если сольватная оболочка молекулы кислорода достаточно плотная, вероятно, также происходит выстраивание магнитных моментов, что может дать “катушку-кластер” с сердечником-частицей. Подобные образования, в прин-

ципе, могут вызвать столь высокие величины индуктивности системы.

Наличие индуктивности в сложных водных системах, содержащих кислород, является предметом оживленной дискуссии [13]. Поэтому полученные результаты нуждаются в дальнейшем детальном исследовании.

РЕЗЮМЕ. При дослідженні електрохімічних властивостей розведених суспензій природного та модифікованого бентоніту виявлено кореляцію між індуктивною складовою опору системи та температурою. Це служить підтвердженням гіпотези про наявність у системі парамагнітних часток, розчинність яких падає зі зростанням температури. Такими частками можуть бути молекули кисню. Показано, що в модельних системах перекис водню утворюється за рахунок адсорбції кисню на поверхні матеріалу.

SUMMARY. At studies of electrochemical properties of the diluted suspensions of natural and modified bentonite the correlation between an inductive component of system resistance and temperature is found. It serves as acknowledging of a hypothesis on presence of paramagnetic particles in system which solubility falls with the propagation of temperature. Such particles can be molecules of oxygen. It is shown, that in studied systems the hydrogen peroxide is formed due to adsorption of oxygen on a surface of a material.

1. Богдановский Г.А. // Сб. статей АН СССР. -М.: Наука, 1975. -С. 35—36.
2. *Ecological Chemistry: Latest Advances – Book of Proc.* / Ed. Gh. Duca. -Cishinau, 2006.
3. Garrels R.M., Christ C.L. *Solutions, Minerals and Equilibria.* -New-York: Harper & Row, 1965.
4. Лосев А.В., Петрий О.А. // Итоги науки и техники. Электрохимия. -1979. -14. -С. 120—167.
5. Домрачев Г.А., Селивановский Д.А., Домрачева Е.А. и др. // Журн. структур. химии. -2004. -45. -№ 4. -С. 670—677.
6. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/088.pdf>
7. Волков В.И., Беккер В.Н., Катраков И.Б. и др. // Изв. АлтГУ. -2007. -№ 3 (55). -С. 63—71.
8. Каздобин К.А., Перишина Е.Д., Дзедолик И.В. и др. // Тр. 3 междунар. конф. "Прикладная физическая химия и нанохимия", Судак, 10—14.10.2009. -С. 24—25.
9. Каздобин К.А., Перишина Е.Д., Коханенко Е.В., Дума В.Ю. // Химия и технол. воды. -2009. -№ 3. -С. 177—185.
10. Каздобин К.А. Дисс. ... докт. хим. наук. -Киев, 2001.
11. Акопян М.Е. // Соросовский образоват. журн. -1998. -№ 2. -С. 115—120.
12. <http://www.fix.net/surf/salmon/waterqual/do.html>
13. <http://www.consultsr.com/resources/eis/index.htm>

УДК 541.183:541.49

Н.В. Гудыма, А.К. Трофимчук

РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ТИОКЕТОНОМ МИХЛЕРА НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ, АКТИВИРОВАННОГО N-(4-МЕРКАПТОФЕНИЛ)-N'-ПРОПИЛМОЧЕВИНЫМИ ИЛИ АМИНОБЕНЗТИАЗОЛПРОПИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

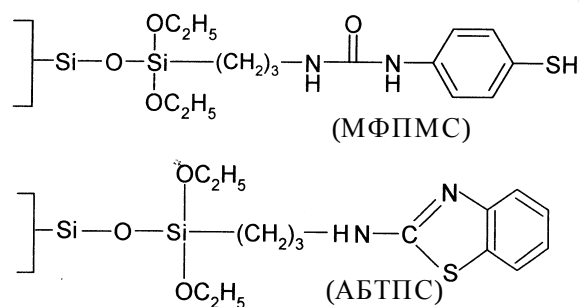
Взаимодействие ионов палладия, золота, серебра, платины и меди, координированных на поверхности кремнеземов с привитыми N-(4-меркаптофенил)-N'-пропилмочевинными или аминобензтиазолпропильными группами, с водно-этанольным раствором тиокетона Михлера приводит к образованию интенсивно окрашенных разнолигандных комплексов с λ 520, 535, 520, 520 и 520 нм соответственно. На основании изотерм сорбции и метода электронной спектроскопии диффузного отражения предложен состав образующихся поверхностных комплексов металлов с тиокетоном Михлера и привитыми N-(4-меркаптофенил)-N'-пропилмочевинными или аминобензтиазолпропильными группами.

ВВЕДЕНИЕ. В настоящее время для сорбционного концентрирования микроколичеств металлов, а также создания тест-методов их анализа широко используют химически модифицированные кремнеземы (ХМК). Одним из методов повышения чувствительности и селективности определяемых элементов непосредственно в фазе сорбента является обработка ХМК с адсорбированным металлом органическими реагентами с образованием окрашенных разнолигандных комплексов [1].

В ряде случаев для этих целей успешно используют тиокетон Михлера (4,4'-бис-(диметиламино)тиобензофенон), который является избирательным и чувствительным реагентом по отношению к благородным металлам (БМ). Образующиеся комплексные соединения металлов с тиокетоном Михлера (ТКМ) характеризуются большой прочностью и высокими коэффициентами экстинкции. Комплексы Pd(II), Pt(II), Cu(I), Au(I), Ag(I), Hg(I) с ТКМ в растворе окрашены в красный или красно-фиолетовый цвет. Взаимодействие реагента с ионами Pt(IV), Au(III) и Hg(II) сопровождается их восстановлением до низших степеней окисления с последующим образованием окрашенных комплексов [2]. В работах [3, 4] показано, что при сорбции БМ на поверхности ХМК образуются координационно-ненасыщенные поверхностные комплексы, благодаря чему возможна дальнейшая координация ТКМ с образованием интенсивно окрашенных разнолигандных комплексов с максимумом поглощения в области 510—550 нм.

Цель данной работы — исследование процессов образования разнолигандных комплексов БМ, адсорбированных на поверхности силикагеля с привитыми N-(4-меркаптофенил)-N'-пропилмочевинными или аминобензтиазолпропильными группами, и ТКМ.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В качестве сорбента использовали силикагель марки Silika gel 60 фирмы Merck (фракция 0.1—0.2 мм, удельная поверхность 260 м²/г, средний диаметр пор 12 нм), химически модифицированный продуктом взаимодействия γ -(триэтоксисилан)пропилизотианата с 2- или 4-аминотиофенолом с получением в результате реакции силикагелей с привитыми N-(4-меркаптофенил)-N'-пропилмочевинными [5] или аминобензтиазолпропильными группами:



Концентрацию аминобензтиазолпропильных групп определяли гравиметрическим анализом на содержание серы [6], концентрацию N-(4-меркаптофенил)-N'-пропилмочевинных групп —

методом алкаиметрического титрования для определения тиолов [7], а также гравиметрическим анализом на содержание серы. Согласно результатам анализа, концентрация функциональных групп МФПМС составляет 0.11 ± 0.01 ммоль/г, а АБТПС — 0.05 ± 0.005 ммоль/г.

Исходный раствор палладия (II) готовили растворением точной навески коммерческого препарата PdCl_2 квалификации х.ч. в 2 М HCl , золота (III) и платины (IV) — растворением точных навесок металлов в смеси концентрированных кислот квалификации х.ч. $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ (3:1) при нагревании, с последующим переводением в форму $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ и $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, раствор меди (II) — растворением точной навески CuSO_4 квалификации х.ч. в 2 М H_2SO_4 .

Разнолигандные комплексы Pd(II) , Au(III) , Cu(II) , Pt(IV) , Ag(I) , координированные на поверхности МФПМС и АБТПС, с ТКМ получали в две стадии. Вначале проводили при оптимальных условиях сорбцию БМ в статическом режиме. Затем адсорбат промывали дистиллированной водой, после чего к нему приливали $5 \text{ см}^3 1.8 \cdot 10^{-5}$ М раствора ТКМ в 50 %-м растворе этилового спирта, перемешивали 5 мин, переносили на фильтр и снова промывали дистиллированной водой.

Спектры диффузного отражения (СДО) воздушно-сухих образцов в диапазоне 200—1200 нм регистрировали на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda Bio 35 с интегрирующей сферой Labsphere RSA-PR-20. Спектры отражения приведены в координатах функция Гуревича–Кубелки–Мунка $F(R) = (1-R)^2/2R$ —длина волны, нм.

При исследовании процессов сорбции БМ на МФПМС и АБТПС были обнаружены различия в их сорбционных свойствах [8]. Результаты исследований представлены в таблице. Сорбция золота (III), палладия (II), серебра (I) и платины (IV) на МФПМС и АБТПС сопровождается окрашиванием сорбентов, что позволяет качественно и количественно определять присутствие металлов в растворе. Сорбция золота (III) на АБТПС сопровождается окрашиванием сорбента в серо-черный цвет, интенсивность которого пропорциональна количеству сорбированного металла на поверхности. Это явление позволяет качественно определять наличие микроколичеств золота в растворе. При сорбции платины (IV) на АБТПС образуются комплексные соединения зеленого цвета с максимумом при $\lambda = 776\text{—}780$ нм, интенсивность которой прямо пропорциональна содержанию металла в фазе сорбен-

Результаты сорбции БМ и меди на МФПМС и АБТПС

Металл	$\text{pH}_{\text{раст}}$	$\tau_{\text{сорб}}, \text{ мин}$	$R_{\text{сорб}}, \%$	$C_{\text{сорб}}, \text{ ммоль/г}$
АБТПС ($C_L = 0.05 \pm 0.005$ ммоль/г)				
Au(III)	1–2.5	5–10	95	0.025
Pd(II)	0.5–8	20–30	98	0.076
Ag(I)	5.5–8	15	20	0.049
Cu(II)	5.5–8	20	60	0.011
Cu(I)	4.5–8	20	20	—
Pt(IV)	1.5–2	90 при 90 °С 90 при 20 °С	85 0	0.022
МФПМС ($C_L = 0.11 \pm 0.01$ ммоль/г)				
Au(III)	1М HCl — pH 2.5	5–10	99.9	0.055
Pd(II)	0.5–8	20–30	99	0.090
Ag(I)	5.5–8	15	80	0.110
Cu(II)	5.5–8	20	85	0.012
Cu(I)	4.5–8	20	85	0.022
Pt(IV)	1М HCl — pH 1.3	90 при 90 °С 90 при 20 °С	70 0	0.051

П р и м е ч а н и е. pH — кислотность раствора; τ — время сорбции; R — степень сорбции; C — сорбционная емкость.

та. Определению платины (IV) при $\lambda = 776\text{—}780$ нм не мешают золото (III) и палладий (II), поскольку данные металлы, адсорбированные на поверхности АБТПС, в этой области не поглощают (рис. 1).

При сорбции палладия на МФПСС поверхность сорбента окрашивается от желтого до насыщенно-красного цвета, в зависимости от содержания адсорбированного металла, что позволяет количественно определять металл в пределах от 25 до 960 мкг на 0.1 г сорбента. Определению палладия не мешают золото (III), сорбция которого не сопровождается окрашиванием сорбента, и платина (IV), сорбция которой проходит только при повышении температуры до 90 °С [9]. При сорбции палладия на АБТПС сорбент окрашивается в горчишно-желтые цвета. При максимальном заполнении поверхности МФПМС и АБТПС серебром сорбенты приобретают салатно-желтый и коричнево-серый цвета соответственно. Сорбция меди (II) не сопровождается окрашиванием поверхности сорбентов.

Обработка МФПМС с координированными на поверхности палладием, золотом, серебром, медью и платиной водно-этанольным раствором ТКМ, независимо от их окраски, приводит к образованию

разнолигандных комплексов красно-малинового цвета с λ 520, 535, 520, 520 и 520 нм (рис. 2), что соответствует комплексам металлов в низших степенях окисления с ТКМ. Также в спектрах наблюдаются максимум в области 440 нм, который отвечает адсорбированному к поверхности свободному ТКМ, и в некоторых случаях — слабый максимум в области 620 нм, соответствующий его окисленной форме [1]. Предположительно окисленная форма образуется либо за счет окисления ТКМ дисульфидными группами сорбента, либо вследствие восстановления до низших степеней окисления металла, адсорбированного на поверхности. Окисление

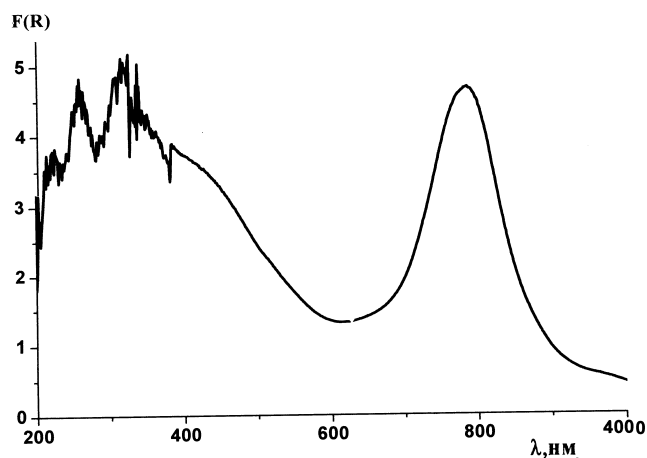


Рис. 1. СДО адсорбатов палладия, золота и платины на АБТПС. C_{Me} 220, 244 и 180 мкг на 0.1 г сорбента соответственно. $V = 25 \text{ см}^3$, pH 1.5.

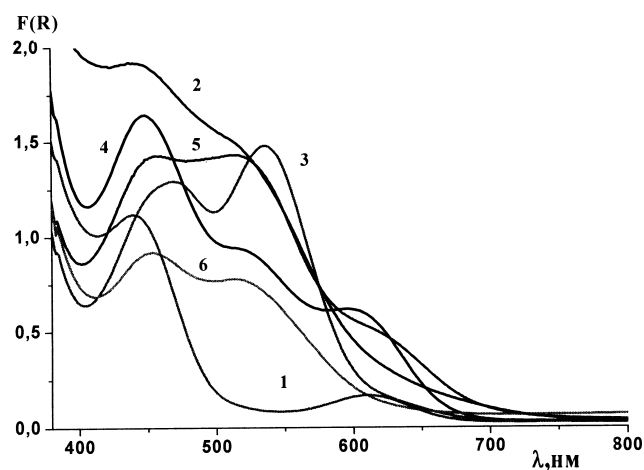


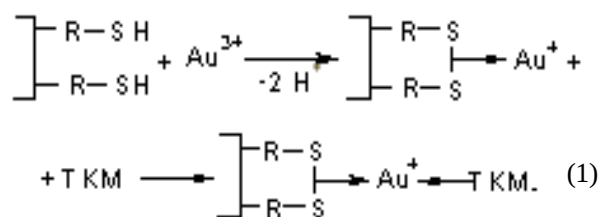
Рис. 2. СДО адсорбатов Pd(II) (2), Au(III) (3), Ag(I) (4), Cu(II) (5) и Pt(IV) (6) на МФПМС с ТКМ. C_{Me} , мкг: 0 (1), 73 (2), 85 (3), 75 (4), 50 (5), 88 (6), $m_{сорб} = 0.1 \text{ г}$, $1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, раствор ТКМ в 50 %-м этаноле; $V = 25 \text{ см}^3$.

дисульфидными группами сорбента подтверждается тем фактом, что при обработке сорбента МФПМС водно-этанольным раствором ТКМ в спектре наблюдается слабый максимум в области 620 нм (рис. 2, кривая 1). Образование дисульфидных групп на поверхности сорбента, видимо, происходит в результате частичного окисления привитых групп поверхности кислородом воздуха.

На кривых 3 и 6 (рис. 2) нет максимума в области 620 нм, что свидетельствует о восстановлении золота и платины до низших степеней окисления функциональными группами сорбента, так как восстановление металлов при участии ТКМ привело бы к его окислению, а следовательно, и к образованию максимума в области 620 нм, нами не наблюдаемого.

Обработка МФПМС с адсорбированными золотом, медью и платиной раствором ТКМ в присутствии восстановителя, 10 %-го раствора гидроксиламина, приводит к окрашиванию поверхности в красно-малиновый цвет с λ 535, 520 и 520 нм. Максимум в области 620 нм в спектре МФПМС с адсорбированными золотом (I) и платиной (II) отсутствует, что подтверждает изложенное выше мнение о восстановлении золота (III) при взаимодействии с МФПСС до одновалентного, платины (IV) — до двухвалентного состояния функциональными группами сорбента.

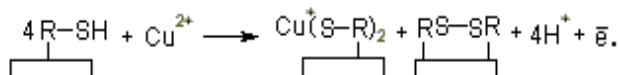
Координация внешнего лиганда ТКМ к адсорбату МФПМС и состав комплекса $M : L = 1:2$ [8] позволяют сделать вывод о сорбции координационно-ненасыщенного золота (I) по дисульфидным группам в соответствии со схемой:



Аналогично происходит сорбция и восстановление платины (IV) с последующей координацией внешнего лиганда ТКМ.

Слабый максимум в области 602 нм наблюдается в СДО смешаннолигандных комплексов меди на поверхности МФПМС с ТКМ (рис. 2, кривая 5). Это, возможно, связано с нахождением на поверхности сорбента свободных дисульфидных групп, которые образуются в результате частичного восстановления меди (II), с последующей ко-

ординацией одновалентной меди по меркаптофенилпропилмочевинным группам, подобно комплексам, образующимся на меркаптопропиловом сорбенте [4] согласно схеме:



Координация меди (I) на поверхности сорбента подтверждается наличием максимума в области 520 нм на кривой 5 рис. 2. Низкое значение сорбционной емкости по меди относительно функциональных групп сорбента также свидетельствует в пользу данного предположения. Методом ЭПР доказано нахождение комплексов двухвалентной меди на поверхности МФПМС, которая частично координируется по дисульфидным группам. Таким образом, сорбция меди на МФПМС сопровождается образованием двух типов комплексов меди с различной степенью окисления.

СДО в УФ-области характеризуется полосами с четко выраженной колебательной структурой, которые отвечают поглощению лиганда: малоинтенсивная полоса с максимумом при 210 нм отнесена к $n \rightarrow \sigma^*$ -переходу. Перегиб в длинноволновой области не имеет четко выраженного максимума, что объясняется перекрытием двух полос поглощения. Разложение спектра на гауссовы составляющие позволяет выделить две взаимно перекрывающиеся полосы в области 265 и 295 нм (рис. 3, а), отвечающие $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу ароматической системы и $n \rightarrow \pi^*$ -переходу заместителя [9, 10].

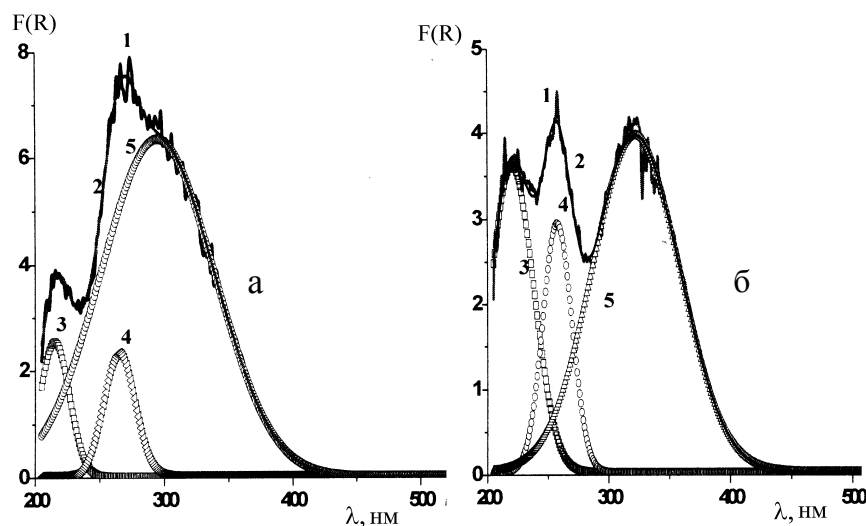


Рис. 3. СДО МФПМС (а) и АБТПС (б): 1 — экспериментальный спектр; 2 — интегрирующая кривая; 3–5 — гауссовы составляющие.

Подобные комплексообразующие свойства наблюдаются при сорбции исследуемых металлов на АБТПС и последующей обработке адсорбатов водно-этанольным раствором тиокетона Михлера.

При обработке АБТПС с адсорбированным золотом водно-этанольным раствором ТКМ поверхность окрашивается в красно-малиновый цвет с $\lambda = 535\text{—}540$ нм (рис. 4, кривая 3), что позволяет говорить о координации одновалентного золота к поверхности сорбента. Отсутствие максимума в об-

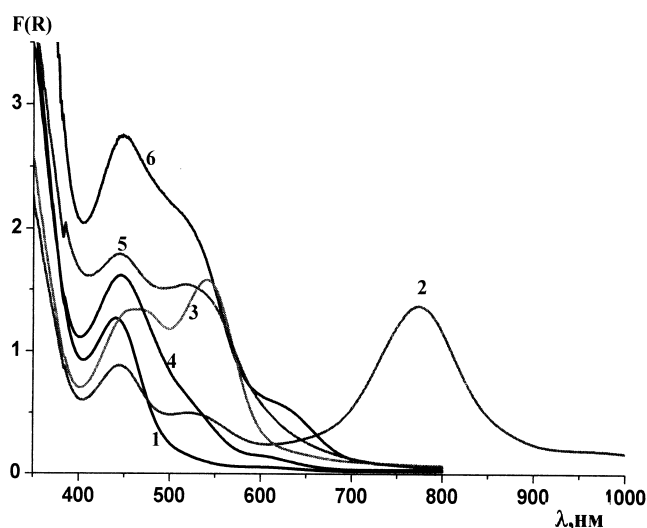


Рис. 4. СДО адсорбатов Pt(IV) (2), Au(III) (3), Ag(I) (4), Pd(II) (5), Cu(II) (6) на АБТПС с ТКМ. $C_{\text{Me}}, \text{мкг: } 0$ (1), 73 (2), 85 (3), 75 (4), 50 (5), 88 (6); $m_{\text{сорб}} = 0.1 \text{ г}$, $1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ раствор ТКМ в 50 %-м этаноле, $V = 25 \text{ см}^3$.

ласти 620 нм (окисленной формы ТКМ) подтверждает восстановление Au(III) функциональными группами сорбента до одновалентного состояния.

Сорбция Pt(IV) на АБТПС также сопровождается окислительно-восстановительными процессами с образованием на поверхности комплексов двухвалентной платины. Обработка адсорбатов водно-этанольным раствором ТКМ приводит к окрашиванию поверхности в красно-малиновый цвет с $\lambda = 530$ нм (рис. 4, кривая 2), который отвечает комплексу Pt(II) с ТКМ. Восстановление Pt(IV) функциональными группами сорбен-

та до двухвалентного состояния подтверждает отсутствие максимума в области 620 нм. Наличие в СДО АБТПС с координированной платиной двух выраженных максимумов (530 и 780 нм) соответствует координации платины с двумя разными лигандами.

Окрашивание поверхности АБТПС с координированными палладием и серебром в красно-малиновый цвет при обработке ТКМ с λ 525 (Pd), 520 (Ag) нм свидетельствует об образовании смешанолигандных комплексов на поверхности сорбента.

В СДО АБТПС с адсорбированной медью, кроме максимума в области 520 нм, который соответствует комплексу Cu(I) с ТКМ, присутствует максимум в области 620 нм, соответствующий окисленной форме красителя. В ЭПР-спектре наблюдается сигнал двухвалентной меди, что позволяет сделать выводы о нахождении комплексов меди на поверхности сорбента в двух степенях окисления.

Максимумы в УФ-области с выраженной колебательной структурой отвечают поглощению лиганда. Спектр поглощения АБТПС имеет три максимума с λ 220, 255 и 320 нм, подобно спектру бензотиазола в воде (216, 251, 283 нм) [10]. Смещения полосы 283 нм в длинноволновую область предположительно связано с влиянием неподеленной пары электронов атома азота на гетероцикл, из-за чего возникает резонанс бензольных структур.

Обработка МФПМС и АБТПС с адсорбированными металлами раствором ТКМ приводит к образованию интенсивно окрашенных смешанолигандных комплексов, благодаря чему предел обнаружения металлов повышается в 5 раз. Полученные результаты по образованию смешанолигандных комплексов использованы нами при создании сорбционно-спектроскопических и тест-методик для определения микроколичеств БМ.

РЕЗЮМЕ. Взаємодія іонів паладію, золота, срібла, платини та міді, координованих на поверхні кремнезему з прищепленими N-(4-меркаптофеніл)-N'-пропілсечовин-

ними або амінобензотіазолпропільными групами, з водно-етанольним розчином тіокетону Міхлера приводить до утворення інтенсивно забарвлених різнолігандних комплексів з λ 520, 535, 520, 520 та 520 нм відповідно. На основі ізотерм сорбції та методу електронної спектроскопії дифузного відбиття запропоновано склад утворених поверхневих комплексів металів з тіокетоном Міхлера та прищепленими N-(4-меркаптофеніл)-N'-пропілсечовинними або амінобензотіазолпропільными групами.

SUMMARY. Interaction of palladium, gold, silver, platinum and copper ions, coordinated on the surface of silica gels with grafted N-(4-mercaptophenyl)-N'-propylurea or aminobenzothiazolepropyl groups, with the water-ethanol solution of Myhler's thioketone results in the formation of intensively coloured different-ligand complexes with λ 520, 535, 520, 520 and 520 nm, respectively. The composition of the formed superficial complexes of metals with Myhler's thioketone and grafted N-(4-mercaptophenyl)-N'-propylurea or aminobenzothiazolepropyl groups has been suggested on the basis of sorption isotherms and diffuse reflection spectroscopy method.

1. Алимарин И.П., Жукова Л.Н., Рунов В.К. и др. // Журн. аналит. химии. -1991. -**46**, № 5. -С. 695—701.
2. Пилипенко А.Т., Рябушко О.П., Мацibuра Г.С. // Завод. лаборатория. -1982. -**48**, № 5. -С. 7—11.
3. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Буйко О.В. и др. // Журн. неорган. химии. -2006. -**51**, № 4. -С. 617—620.
4. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Буйко О.В. и др. // Там же. -2009. -**54**, № 1. -С. 82—86.
5. Гудима Н.В., Трохимчук А.К., Лосев В.Н. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 2. -С. 114—119.
6. Сиггица С., Хана Дж.Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. -М.: Химия, 1983.
7. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ, изд. 3-е. -М.: Высш. шк., 1968.
8. Гудима Н.В., Трохимчук А.К. Доп. НАН України. -2010. -№ 12. -С. 116—122.
9. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии / Под. ред. Ю.А. Пентина. -М.: Мир, 1974.
10. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. -Л.: Химия, 1985.

Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко
НАН Украины, Киев
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 22.07.2010

УДК 543.2, 542.61, 661.185.1

С.А. Куличенко, М.Г. Щербина

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ЦЕТИЛПИРИДИНИЙ ХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК

Изучено влияние электролитов, минеральных и органических кислот на параметры фазообразования в водных растворах катионного поверхностно-активного вещества цетилпиридиний хлорида. Показано, что изменение кислотности влияет на температуру фазообразования, объем и агрегатное состояние формирующихся фаз. Найден оптимальные условия формирования компактных жидких катионно-активных фаз для концентрирования органических субстратов анионной природы.

ВВЕДЕНИЕ. Мицеллярная экстракция фазмионных поверхностно-активных веществ (ИПАВ) является эффективным методом концентрирования, который интенсивно развивается в последние годы [1—3]. По сравнению с традиционной мицеллярной экстракцией фазми на основе неионных ПАВ (НПАВ) метод имеет ряд преимуществ. Фазообразование в растворах НПАВ происходит при нагревании выше температуры помутнения, что ограничивает их применение для концентрирования лабильных субстратов. Образование фаз в растворах ионных ПАВ происходит при охлаждении, что позволяет расширить ассортимент определяемых веществ. Использование низкотемпературных фазовых переходов в растворах ИПАВ для целей концентрирования способствует разработке новых гибридных аналитических методик определения биологически-активных субстратов.

Формирование мицеллярных фаз при охлаждении растворов ионных ПАВ ниже температуры Крафта обусловлено исчезновением мицеллярной составляющей растворимости, а избыток ПАВ формирует твердый осадок [4]. Фазовое расслоение можно стимулировать введением добавок электролитов [5—7], кислот [8, 9] и органических растворителей [4].

Из всего многообразия возможных добавок наиболее перспективными для разных типов ПАВ представляются модификаторы кислотной природы. Так, в работе [10] изучено влияние гидрофобности и структуры 30 органических добавок на параметры фазообразования в растворах неионного Triton X100. Наиболее эффективными оказались добавки кислотной природы, обеспечивающие существенное снижение температуры фазообразования. Например, введение в растворы Triton X100 ароматических карбоновых кислот снижает температуру помутнения приблизительно на 50 °С. Мо-

дифицирующее действие добавок кислотной природы в растворах анионных ПАВ (АПАВ) часто реализуется в присутствии электролитов (обычно хлорида натрия). Кисотно-индуцированные фазы на основе АПАВ нашли применение для концентрирования полициклических ароматических углеводородов [8, 13], в частности пирена [9], 1,4-дихлорбензола [11], витамина Е [12]. Вместе с этим информация о влиянии модифицирующих добавок на параметры фазообразования в растворах катионных ПАВ в литературе практически отсутствует. Сочетание мицеллярной экстракции катионными фазми ПАВ с различными физико-химическими методами определения может способствовать повышению избирательности и чувствительности существующих методов анализа. Поэтому целью работы было изучить закономерности формирования фаз из растворов катионного ПАВ в присутствии органических кислот и электролитов, а также оценить возможности применения таких фаз для целей концентрирования.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В качестве катионного ПАВ в работе использовали цетилпиридиний хлорид (ЦПХ) (фирма Merck, содержание основного вещества >99 %). Рабочие растворы ЦПХ готовили растворением соответствующих точных навесок в дистиллированной воде. Хлорид натрия, ароматические органические кислоты и использованные в качестве модельных субстратов сульфоталеиновые индикаторы были квалификации ч.д.а, их рабочие растворы готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде. Кислотность растворов контролировали с помощью рН-метра рН-340 со стеклянным электродом ЭСЛ43-07. Спектры поглощения растворов измеряли на спектрофотометрах СФ-46 и КФК-3.

Водные растворы ЦПХ, содержащие все необходимые компоненты, в калиброванных мерных цилиндрах объемом 10 мл закрепляли в штативе и помещали в водяную баню. Температуру растворов контролировали с помощью термометров, погруженных в цилиндры и непосредственно в водяную баню. Растворы постепенно нагревали со скоростью $\sim 1^\circ \text{C}/\text{мин}$ до гомогенизации системы. После этого растворы постепенно охлаждали в водяной (ледяной) бане и при появлении характерной опалесценции измеряли температуру фазообразования ($T_{\text{ФО}}$). После полного фазового разделения фиксировали объем и агрегатное состояние фазы ЦПХ и отделяли водную фазу декантацией. Распределение органических реагентов контролировали спектрофотометрическим методом, измеряя светопоглощение растворов до и после расслоения фаз, а также мицеллярной фазы после ее разбавления.

С ростом содержания ЦПХ в растворе температура фазообразования и объем формирующейся фазы увеличиваются (рис. 1). Вместе с этим при $C_{\text{ЦПХ}} > 0.01$ моль/л изменение концентрации ПАВ мало сказывается на значениях $T_{\text{ФО}}$ (рис. 1, кривая 1). Наблюдающееся изменение характера зависимости $T_{\text{ФО}} = f(C_{\text{ЦПХ}})$ логично связать с перестройкой мицеллярных агрегатов, которая обычно сопровождается изменением физико-химических параметров системы.

Введение электролита в растворы ЦПХ увеличивает температуру фазообразования. Так, в присутствии 0.1 моль/л NaCl значение $T_{\text{ФО}}$ повыша-

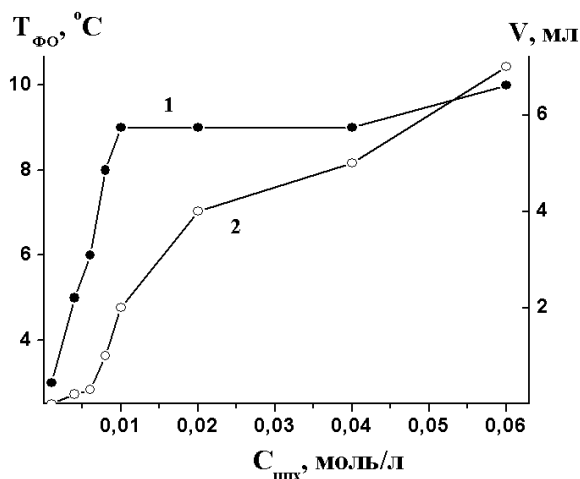


Рис. 1. Зависимость температуры фазообразования (1) и объема формирующейся фазы (2) от концентрации ЦПХ в растворе. $V_0 = 10$ мл.

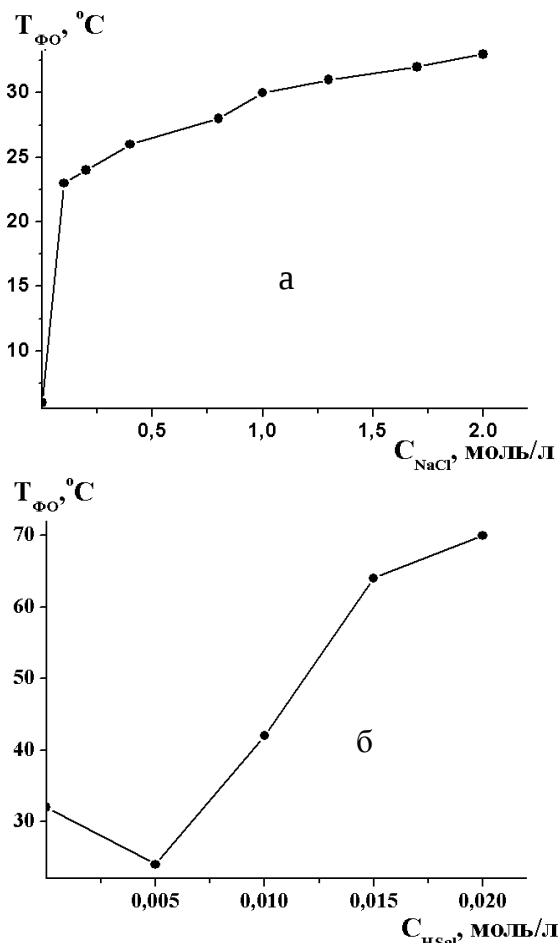


Рис. 2. Зависимость температуры фазообразования в растворах ЦПХ от концентрации хлорида натрия ($C_{\text{ЦПХ}} = 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л) (а) и салициловой кислоты в присутствии хлорида натрия ($C_{\text{ЦПХ}} = 0.01$, $C_{\text{NaCl}} = 1$ моль/л) (б).

ется до 23°C , а в присутствии 2 моль/л — до 33°C (рис. 2, а). С ростом содержания ЦПХ в системе температура фазообразования также увеличивается.

В системе ЦПХ—NaCl формируется устойчивый при комнатной температуре осадок большого объема. Центрифугирование приводит к некоторому уплотнению осадка и дает возможность его отделения от водной фазы декантацией. Однако приемлемые параметры сжатия осадка не достигаются, что в свою очередь не позволяет реализовать предельные значения коэффициента абсолютного концентрирования.

Эффективными добавками, значительно снижающими $T_{\text{ФО}}$ в растворах анионных и неионных ПАВ, являются салициловая (HSal) и, реже используемая, коричневая (HCin) кислоты [14, 15]. Совмес-

тное присутствие электролита и салициловой кислоты в растворах анионных ПАВ способствует формированию в системе жидкой густой фазы небольшого объема [12]. Такие фазы обеспечивают высокие показатели извлечения и концентрирования субстратов. Кроме того, в сопоставимых условиях показано, что эффективность извлечения субстратов в жидкие мицеллярные фазы выше, чем в твердые кристаллические [16]. Модифицированные добавками HSal и NaCl мицеллярно-экстракционные системы на основе додецилсульфата натрия и Triton X-100 успешно используются для концентрирования органических реагентов [14] и нестероидных анальгетиков [17]. Однако введение салициловой кислоты в раствор ЦПХ, наоборот, повышает значение $T_{\text{ФО}}$. При этом вязкость исходного раствора увеличивается и изменяется с повышением температуры. Так, при сливании компонентов системы ЦПХ-HSal формируется густая прозрачная жидкость, вязкость которой с ростом температуры уменьшается.

При совместном присутствии салициловой кислоты и хлорида натрия в растворах ЦПХ образование жидкой компактной фазы не наблюдается. Небольшие добавки салициловой кислоты ($C_{\text{HSal}} \leq 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в систему ЦПХ—NaCl снижают $T_{\text{ФО}}$, а при увеличении содержания HSal температура фазообразования увеличивается (рис. 2, б). Вместе с этим применение сформированного в системе обильного осадка для целей концентрирования нецелесообразно.

Изменение кислотности существенно влияет на все параметры фазообразования в системах на основе ЦПХ. Так, с ростом pH температура фазообразования в индивидуальных растворах ЦПХ уменьшается (рис. 3, кривая 1), а в системе ЦПХ—NaCl значение $T_{\text{ФО}}$, наоборот, повышается (рис. 3, кривая 2). Аналогичные зависимости для систем ЦПХ—HSal и ЦПХ—HCin характеризуются минимумом при pH 2 (рис. 4). Положение минимумов на зависимостях $T_{\text{ФО}} = f(\text{pH})$ коррелирует со значением pK органической кислоты в растворе ПАВ ($pK_{\text{эф}}$). Известно, что поверхностно-активные вещества влияют на кислотно-основные равновесия протолитов в растворах. При этом эффективное значение pK органических кислот в растворах катионных ПАВ уменьшается [18]. Так, для коричной кислоты $pK_a = 4.4$ в водном растворе, а в 0.01 моль/л растворе ЦПХ $pK_{\text{эф}} \approx 2.3$. При $\text{pH} > 2$ коричная кислота существует в диссоциированной форме и образует с ЦПХ ионный

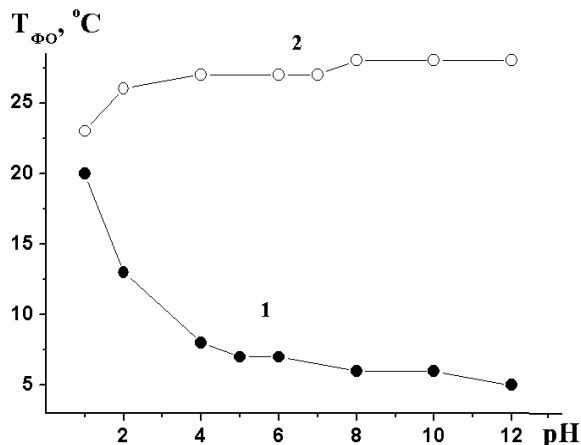


Рис. 3. Зависимость температуры фазообразования в растворах ЦПХ от pH в отсутствие (1) и присутствии электролита (2). $C_{\text{ЦПХ}} = 0.01$, $C_{\text{NaCl}} = 1$ моль/л.

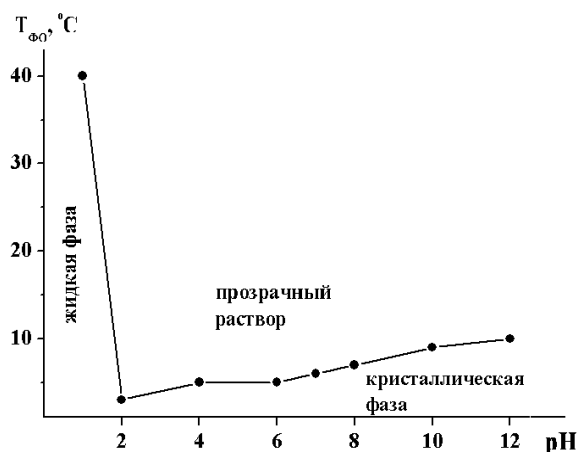


Рис. 4. Зависимость температуры фазообразования в растворах ЦПХ—коричная кислота от pH. $C_{\text{ЦПХ}} = 0.01$ моль/л, $C_{\text{HCin}} = 0.01$ моль/л.

ассоциат, который в условиях эксперимента выпадает в осадок. При $\text{pH} < 2$ коричная кислота присутствует в молекулярной форме, что способствует формированию в системе компактной жидкой фазы. Иными словами, изменение кислотности влияет не только на значение $T_{\text{ФО}}$, но и на объем и агрегатное состояние формирующейся фазы. Так, при некоторой фиксированной температуре, в зависимости от pH, в системе наблюдается образование жидкой компактной фазы, кристаллического осадка или прозрачного однородного раствора.

Температура фазообразования в системах на основе ЦПХ, объем и агрегатное состояние формирующейся фазы зависят также от природы ми-

неральной кислоты, которую использовали для создания необходимого значения pH. Добавки соляной и азотной кислоты в индивидуальные растворы ЦПХ увеличивают значение T_{FO} . С другой стороны, влияние добавок серной кислоты на T_{FO} невелико. Специфика влияния природы минеральной

Т а б л и ц а 1

Влияние природы минеральной кислоты на температуру фазообразования в системах на основе ЦПХ ($C_{\text{ЦПХ}}=0.01$, $C_{\text{HSal}}=0.01$, $C_{\text{NaCl}}=1$ моль/л, pH 1)

Система	Кислота	T_{FO} , °C
ЦПХ	—*	9
	H ₂ SO ₄	9
	HCl	16
	HNO ₃	20
ЦПХ—NaCl	Без кислоты	31
	H ₂ SO ₄	27
	HCl	28
	HNO ₃	24
ЦПХ—HSal	—*	7
	H ₂ SO ₄	4
	HCl	2
	HNO ₃	26
ЦПХ—NaCl—HSal	—*	42
	H ₂ SO ₄	34
	HCl	36
	HNO ₃	41

* Без добавок минеральной кислоты.

Т а б л и ц а 2

Влияние природы органической кислоты на параметры фазообразования в растворах ЦПХ ($C_{\text{ЦПХ}}=0.01$, $C_{\text{HR}}=0.01$ моль/л, pH 1 (HNO₃), $V_0=10$ мл)

Кислота	T_{FO} , °C	V_{MF} , мл	Состояние фазы*
Коричная	30	0.5	ж
Салициловая	26	0.2	ж
Сульфосалициловая	20	10	т
Изоникотиновая	21	10	т
Анраниловая	18	10	т
Бензойная	13	10	т

* ж — Жидкая фаза; т — твердая (кристаллическая) фаза.

кислоты на температуру фазообразования наблюдалась и для других систем: ЦПХ—NaCl, ЦПХ—HSal и ЦПХ—NaCl—HSal (табл. 1). В таких системах формировались твердые осадки большого объема (10 мл). Образование компактной жидкой фазы (объемом приблизительно 0.2 мл) наблюдали только из растворов ЦПХ—HSal в присутствии азотной кислоты, которую использовали в дальнейшей работе.

В азотнокислых растворах ЦПХ влияние ароматических кислот на температуру фазообразования и объем формирующейся фазы разнонаправленное (табл. 2). Добавки анраниловой и бензойной кислот снижают T_{FO} в растворах ЦПХ. Однако введение сульфосалициловой и изоникотиновой кислот на значение T_{FO} почти не влияет. Значительное изменение параметров фазообразования в растворах ЦПХ происходит в присутствии салициловой и коричной кислоты. Кроме увеличения температуры фазообразования, в таких системах наблюдается формирование жидкой вязкой фазы небольшого объема. Такие фазы устойчивы при комнатной температуре, легко отделяются декантацией и представляются наиболее перспективными для концентрирования микрокомпонентов.

Исходя из катионной природы фаз на основе ЦПХ, было логично предположить возможность их рационального использования для извлечения органических субстратов анионной природы. Нами были оценены параметры концентрирования сульфоталеиновых индикаторов в жидкие фазы ЦПХ, формирующиеся в присутствии коричной кислоты. Так, в условиях проведения эксперимента степень извлечения бромфенолового красного (R) составила приблизительно 74 %, а для более гидрофобных бромкрезолового пурпурного и бромтимолового синего — 90 и 93 %.

Таким образом, установлено разнонаправленное влияние неорганических и органических кислот на агрегатное состояние и объем фаз, формирующихся при охлаждении растворов катионного ПАВ цетилпиридиний хлорида. Обнаружено формирование компактных жидких фаз при охлаждении азотнокислых растворов ЦПХ в присутствии салициловой или коричной кислот. При этом изменение кислотности и концентрации компонентов системы позволяет рационально регулировать фазовое состояние и параметры концентрирования. Степень извлечения сульфоталеиновых индикаторов обуславливает целесообразность применения катионно-активных фаз ЦПХ для концентри-

рования гидрофобных органических субстратов анионной природы. При этом на параметры извлечения субстратов влияет не только заряд, но и гидрофобность реагента.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив електролітів, мінеральних та органічних кислот на параметри фазоутворення у водних розчинах катіонної поверхнево-активної речовини цетилпіридиній хлориду. Показано, що зміна кислотності впливає на температуру фазоутворення, об'єм та агрегатний стан утворюваних фаз. Знайдено оптимальні умови формування компактних рідких катіоно-активних фаз для концентрування органічних субстратів аніонної природи.

SUMMARY. The influence of electrolytes, mineral and organic acids on the parameters of phase separation in aqueous solutions of cationic surfactant cetylpyridinium chloride was investigated. The effect of acidity on the temperature of phase formation, volume and aggregative state were shown. The optimum conditions of liquid cationic phase formation for the preconcentrating organic anionic substrates were found.

1. *Stalikas C.D.* // Trends in Analyt. Chem. -2002. -**21**. -P. 343—355.
2. *Jia G., Li L., Qiu J. et al.* // Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc. -2007. -**67**, № 2. -P. 460—464.
3. *Goryacheva I.Yu., Shtykov S.N., Loginov A.S., Panteleeva I.V.* // Analyt. Bioanalyt. Chem. -2005. -**382**. -P. 1413—1418.

4. *Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н.* Поверхностно-активные вещества. -М.: Наука, 1991.
5. *Shang Y., Liu H., Hu Y., Prausnitz J.M.* // Colloids and Surfaces. -2007. -**302**, № 1–3. -P. 58—66.
6. *Nascentes C.C., Arruda M.A.Z.* // Talanta. -2003. -**61**, № 6. -P. 759—768.
7. *Zarei A.R.* // Analyt. Biochem. -2007. -**369**, № 2. -P. 161—167.
8. *Goryacheva I.Yu., Shtykov S.N., Loginov A.S., Panteleeva I.V.* // Analyt. Bioanalyt. Chem. -2005. -**382**, № 6. -P. 1413—1418.
9. *Goryacheva I.Yu., Loginov A.S., Lavrova T.N., Popov M.A.* // J. Analyt. Chem. -2007. -**62**, № 5. -P. 459—464.
10. *Куличенко С.А., Федорчук О.И., Дорошук В.А.* // Доп. НАН України. -2008. -**8**. -С. 131—138.
11. *Paleologos E.K., Giannakopoulos S.S., Zygoura P.D., Kontominas M.G.* // J. Agric. Food Chem. -2006. -**54**, № 15. -P. 5236—5240.
12. *Casero I., Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D.* // Analyt. Chem. -1999. -**71**, № 20. -P. 4519—4526.
13. *Merino F., Rubio S., Perez-Bendito D.* // J. Chromatog. -2002. -**962**, № 1–2. -P. 1—8.
14. *Kulichenko S.A., Starova V.S.* // Chem. Papers. -2010. -**64**, № 1. -P. 98—105.
15. *Федорчук О., Дорошук В., Куличенко С.* // Вісн. Київ. ун-ту. Хімія. -2007. -**45**. -С. 44—45.
16. *Куличенко С.А., Старова В.С., Щербина М.Г., Дорошук В.А.* // Укр. хим. журн. -**75**, № 5–6. -С. 39—44.
17. *Федорчук О.І.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Київ, 2008.
18. *Куличенко С.А., Фесенко С.А.* // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 10. -С. 100—104.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 28.09.2010

УДК 678.664:661.683

І.М. Бей, С.С. Іщенко, Є.В. Лебедєв

ЗАСТОСУВАННЯ ПРИНЦИПІВ IN-SITU РЕГУЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ КОМПОЗИТІВ

Синтезовано органо-неорганічні композити (ОНК) на основі ізоціанатних олігомерів та водного розчину силікату натрію з використанням триацетатгліцерину (ТАГ) як регулятора основних характеристик неорганічного компонента, зокрема силікатного модуля і рН. Досліджено особливості формування хімічної структури синтезованих ОНК, а також вплив ТАГ на сорбційні та фізико-механічні властивості композитів.

Серед широкого спектру матеріалів, що використовуються при синтезі органо-неорганічних полімерних композитів (ОНК) як наповнювач, окреме місце займають сполуки, здатні утворювати дискретну (а в деяких випадках і неперервну) неорганічну фазу безпосередньо в процесі синтезу композиту. Основним методом синтезу ОНК з наповнювачем, сформованим *in-situ*, є так званий золь-гель метод. До найбільш поширених ОНК такого типу можна віднести композити на основі кремнійвмісного наповнювача, синтезованого з кремнійорганічних сполук (силани, силоскани). Альтернативно токсичним і дорогим кремнійорганічним матеріалам [1, 2] є водний розчин силікату натрію (СН) загального складу $n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot w\text{H}_2\text{O}$ [3, 4]. У процесі синтезу композиту за відповідних умов відбувається поліконденсація силікату з утворенням наповнювача — полікремнієвої кислоти (ПКК). При цьому розмір кремній-кисневих аніонів силікату, і, відповідно, молекулярна маса ПКК, а також швидкість конденсації залежить від рН вихідного СН. Концентрацію луку визначають за величиною силікатного модуля, який розраховується як співвідношення коефіцієнтів $m:n$, і для промислових марок СН вона знаходиться в межах від 1.6 до 3.9 [5]. Відомо [5—8], що властивості СН і, як наслідок, конденсованої ПКК можна регулювати за рахунок введення різних добавок-модифікаторів. Можна припустити, що сполуки, здатні вступати у хімічну взаємодію з компонентами СН, можуть безпосередньо в процесі синтезу ОНК впливати на характеристики неорганічного компонента, що дозволить отримувати композити з бажаним комплексом властивостей.

Мета представленої роботи — визначення впливу модифікатора — триацетату гліцерину на

характеристики СН, а також дослідження сорбційних і фізико-механічних властивостей синтезованих ОНК на основі модифікованого неорганічного компонента.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для синтезу ОНК використовували два типи ізоціанатних преполімерів: макродіізоціанат (МДІ) і поліізоціанат (ПІЦ), що відрізняються за молекулярною масою, хімічною будовою і вмістом ізоціанатних груп. МДІ був синтезований з 2,4-толуїлендіізоціанату (35/65) і лінійного олігопропіленгліколю марки ППГ-1052 у співвідношенні 2:1. Вміст ізоціанатних груп у готовому продукті складав 0.05 мас.ч. За даними рідкофазної хроматографії ПІЦ містить 48 % мас. дифенілметандіізоціанату і 52 % мас. поліізоціанатів з $M=1070$ — 1100 г/моль. Густина — 1.2405 г/см³ при 20°C , масова частка ізоціанатних груп — 0.31.

Як вихідний компонент для неорганічної складової ОНК застосовували водний розчин силікату натрію загального складу $n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot w\text{H}_2\text{O}$. Силікатний модуль — 3.1; масова частка води — 52 %.

З метою підвищення модуля СН безпосередньо в процесі синтезу ОНК, що сприяє утворенню ПКК з вищою молекулярною масою, використовували триацетат гліцерину (ТАГ).

Для дослідження взаємодії між неорганічним компонентом і ТАГ готували розчини ТАГ у СН таких концентрацій: ТАГ:СН (об.ч.) 0.5:99.5, 1:99, 2:98, що відповідає мольному співвідношенню компонентів ТАГ:NaOH (моль/моль) 0.01:1, 0.02:1, 0.04:1. Змішування компонентів здійснювали за допомогою магнітної мішалки при швидкості 1200 об/хв протягом 10 хв. Експериментально було встановлено, що отримати розчини ТАГ/СН з вмістом ТАГ більше 0.04 моль неможливо внаслідок кон-

денсації силікату і склування суміші.

З метою визначення впливу модифікації СН естером на властивості ОНК на основі поліуретан-сечовин були синтезовані композити складу МДІ або ПІЦ, СН і ТАГ з наступним співвідношенням ТАГ:NaOH (моль/моль) 0.01:1, 0.02:1, 0.05:1, 0.1:1, 0.2:1, 0.5:1 (розрахунок за молекулярною масою ТАГ). Співвідношення вмісту органічної (з урахуванням ТАГ) і неорганічної складових при цьому для всіх синтезованих ОНК залишалося незмінним, відповідно 60:40 мас.ч.

Силікатний модуль розчинного силікату натрію визначали згідно з ГОСТ 13078.

pH розчинів ТАГ/СН встановлювали за допомогою pH-метра-мільвольтметра pH-150М зі скляним електродом при температурі 20 ± 2 °С.

ІЧ-спектри вихідних компонентів, їх сумішей і синтезованих ОНК отримували за допомогою спектрометра Bruker Tensor 37 у діапазоні $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$. Зразки СН і конденсованої суміші ТАГ : СН 0.1:1 моль/моль для запису спектрів сушили при 100 °С до постійної маси.

Кінетику сорбції води визначали шляхом зважування через певні проміжки часу зразків ОНК, які витримували у дистильованій воді. Тривалість експозиції зразків ОНК 50 днів. Дослідження проводили при температурі 20 ± 2 °С.

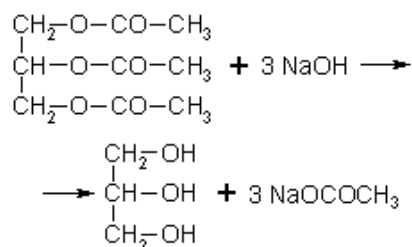
Відносну кількість сорбованої води P_t , % за час експозиції t визначали зі співвідношення:

$$P_t = \frac{M_t - M_0}{M_0} \cdot 100 \%,$$

де M_t — маса зразка після витримки у воді протягом часу t ; M_0 — початкова маса сухого зразка.

Фізико-механічні властивості синтезованих ОНК визначали при кімнатній температурі за допомогою розривної машини Р-5. Міцність і відносне подовження при розтягненні ОНК на основі МДІ встановлювали відповідно до ГОСТ 18299 після старіння зразків протягом 14 діб при кімнатній температурі, швидкість деформації 50 мм/хв. Для ОНК, синтезованих з ПІЦ, вимірювали міцність і відносну деформацію при стисканні відповідно до ГОСТ 4651 при швидкості 30 мм/хв через 21 добу після синтезу композитів.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Виходячи з хімічних властивостей ТАГ, у розчині ТАГ/СН можливий перебіг реакції лужного гідролізу за наведеною далі схемою. У результаті реакції вміст луку у розчині знижується, що у свою чергу веде до зростання модуля розчинного СН.



Опосередковано взаємодію між компонентами розчину ТАГ/СН можна відстежити за зміною характеристик СН (pH і модуль). Отримані дані представлено в таблиці. Розчини ТАГ/СН із вмістом естеру більше 0.04 моль для даних досліджень не використовували через конденсацію силікату з утворенням полікремніевої кислоти.

Залежність модуля силікату натрію та pH від складу розчину ТАГ/СН

ТАГ : NaOH, моль/моль	pH	Модуль СН	
		експеримент	теорія
0	12.55	3.1	—
0.01:1	12.47	3.14	3.15
0.02:1	12.33	3.23	3.20
0.04:1	12.23	3.44	3.30
0.1:1	—	—	3.65
0.2:1	—	—	4.43

Як видно з наведених даних, при збільшенні вмісту ТАГ спостерігається незначне зниження величини pH, що пояснюється низькою концентрацією ТАГ. Виявлена тенденція узгоджується з припущенням про перебіг реакції гідролізу в таких системах, в результаті якої знижується концентрація луку. Витрачання луку в реакції гідролізу можна наближено оцінити також за зміною величини модуля силікату натрію. Виходячи з визначення модуля — відношення кількості моль SiO_2 до відповідного показника для Na_2O , були розраховані теоретичні значення модуля за умови, що реакція гідролізу проходить до кінця і луг витрачається повністю. З таблиці видно, що зі збільшенням вмісту ТАГ значення модуля силікату зростає, що свідчить про зниження концентрації луку внаслідок його витрачання в реакції гідролізу з утворенням ацетату натрію, як було показано раніше. Слід відзначити, що розраховані значення модуля демонструють аналогічну залежність, і при нижчих кон-

центраціях ТАГ співпадають з експериментальними результатами. Різниця у модулі для системи зі співвідношенням ТАГ:СН 0.04:1 може бути пов'язана з декількома факторами, зокрема:

- похибка експерименту внаслідок особливості вихідного фазового стану „розчину”: ця система є гелеподібною, що ускладнює усереднення проби для титрування, внаслідок чого визначений модуль виявився завищеним відносно теоретично розрахованого;

- при розрахунках система розглядалася як ідеальна, з відсутністю будь-якого впливу компонентів системи (як вихідних, так і продуктів реакції) на величину модуля. У той же час у реальних умовах, при титруванні, неможливо повністю виключити або врахувати внесок усіх компонентів до отриманих експериментальних значень.

Додаткове підтвердження перебігу реакції гідролізу в розчинах ТАГ/СН було отримано за допомогою ІЧ-спектроскопії. На рис. 1 представлено спектри СН, ТАГ і суміші ТАГ/СН зі співвідношенням 0.1:1 моль/моль.

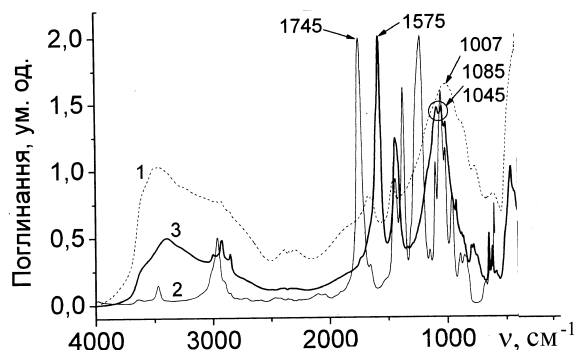


Рис. 1. ІЧ-спектри силікату натрію (1), триацетату гліцерину (2) та їх суміші (3).

Аналізуючи представлені спектри, в першу чергу слід відмітити зникнення смуги поглинання карбонілу естерної групи (1745 см^{-1}) і появу на спектрі системи ТАГ/СН смуги поглинання при 1575 см^{-1} , що відповідає поглинанню іона COO^- [9], наявність якого в системі ТАГ/СН пов'язана з утворенням ацетату натрію внаслідок гідролізу естеру. Крім того, зниження концентрації лугу в системі викликає поліконденсацію силікату натрію, що супроводжується зростанням молекулярної маси кремній-кисневих аніонів і зсувом на ІЧ-спектрі максимуму смуги поглинання силікат-іонів у бік вищих значень (від $\approx 1007\text{ см}^{-1}$ для вихідного

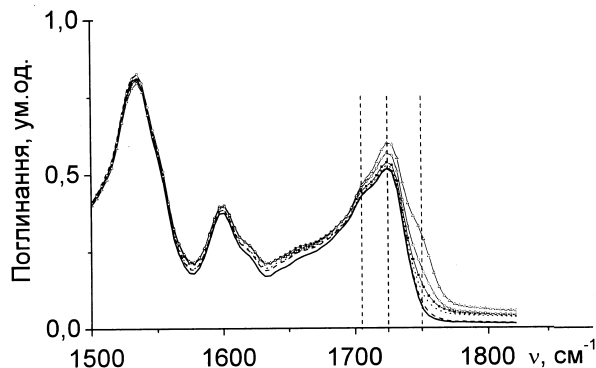


Рис. 2. ІЧ-спектри ОНК на основі силікату натрію, ТАГ і МДІ. Вміст ТАГ, моль/моль NaOH: — — 0; ---- — 0.01; — 0.02; - - - — 0.05; -○- — 0.1; -Δ- — 0.02.

силікату до $1045\text{—}1085\text{ см}^{-1}$ для модифікованої системи) [5].

Хімічну структуру композитів, синтезованих на основі МДІ і модифікованого СН, було досліджено за допомогою методу ІЧ-спектроскопії. Виявлено, що за своєю хімічною структурою вони практично не відрізняються від немодифікованої системи складу МДІ/СН. На ІЧ-спектрах усіх досліджених систем положення характерних смуг поглинання при збільшенні вмісту модифікатора залишається незмінним, спостерігається лише невелике зростання загальної інтенсивності спектрів в області $600\text{—}1200\text{ см}^{-1}$. Проте, як показано на рис. 2, на спектрах модифікованих композитів з'являється нова смуга поглинання у вигляді плеча з максимумом близько 1750 см^{-1} , інтенсивність якої зростає зі збільшенням вмісту естеру. Поява цієї смуги, на нашу думку, пов'язана зі зростанням у системі вмісту уретанових груп за рахунок хімічної взаємодії між ізоціанатними групами МДІ і гідроксильними групами гліцерину — продукту гідролізу ТАГ.

Для синтезованих зразків ОНК на основі МДІ і ППЦ було визначено вплив модифікації СН на сорбційні властивості (водопоглинання) і фізико-механічні характеристики. На рис. 3, а представлено залежність величини водопоглинання ОНК на основі МДІ від тривалості експозиції зразків у воді. Як видно з рисунку, поведінка досліджених систем при поглинанні води є однаковою і на всіх сорбційних кривих, незалежно від складу ОНК, можна умовно виділити три ділянки. Спочатку відбувається швидке зростання маси зразка внаслідок насичення сорбатом, після досягнення певного мак-

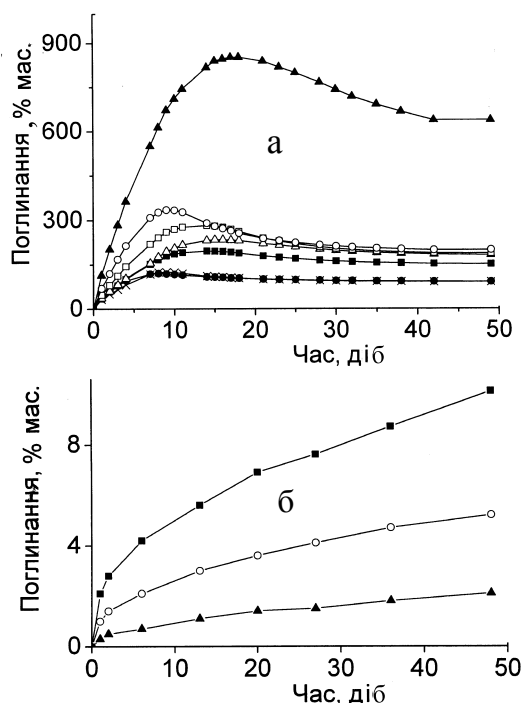


Рис. 3. Кінетичні криві сорбції води ОНК на основі МДІ (а) і ПІЦ (б). Вміст ТАГ, моль/моль NaOH: $\times$ – 0; – 0.01; $\circ$ – 0.02; Δ – 0.05; – 0.1; $\circ$ – 0.2; Δ – 0.5 (а); – 0; Δ – 0.1; $\circ$ – 0.5 (б).

симального значення сорбційної ємності спостерігається помітне зменшення маси зразка (близько 1/4 від максимальної сорбційної ємності) протягом відносно короткого проміжку часу (співрозмірного з часом досягнення максимального вмісту сорбату), після чого втрата маси суттєво уповільнюється, однак не припиняється. Тривалість вказаних етапів, а також відповідні значення кількості поглиненого сорбату залежать від складу ОНК. Найнижче значення максимальної сорбційної ємності спостерігається для немодифікованого ОНК, що не містить ТАГ, при збільшенні вмісту модифікатора сорбційна ємність зростає, найбільше її значення серед досліджених зразків було виявлено для ОНК з вмістом ТАГ 0,5 моль/моль NaOH.

Поява максимуму на сорбційних кривих може бути наслідком декількох факторів, серед яких основними, на нашу думку, є:

– вимивання компонентів ОНК зі зразка. Процеси сорбції і вимивання певних компонентів з ОНК (наприклад, гліцерину, луку) є конкуруючими. На першому етапі швидкість сорбції перевищує швидкість вимивання на порядки, внаслідок

чого спостерігається стрімке зростання маси зразка. З часом сорбція уповільнюється і процес вимивання компонентів ОНК, хімічно не зв'язаних з органо-неорганічною сіткою, стає помітнішим; – процеси структуроутворення за рахунок пластифікуючої дії води. При насиченні зразка водою і збільшенні його об'єму відстані між молекулами зростають, полімерні ланцюги стають більш рухливими і отримують здатність до утворення більш щільної надмолекулярної упаковки. Внаслідок структурування надлишки води „витискаються” зі зразка.

Як видно з рис. 3, б, на якому представлені кінетичні криві сорбції зразками ОНК, синтезованих з ПІЦ, водопоглинання в таких системах відбувається значно повільніше, і максимальна кількість сорбату, поглиненого за час експерименту, не перевищує 10 % мас., що нижче відповідного параметра для систем на основі МДІ у десятки разів. Це явище пов'язано з високою жорсткістю і щільністю поліізоціанатної матриці. Крім того, з представлених даних видно, що для системи ПІЦ/СН сорбція води відбувається швидше, ніж у випадку ОНК, що містять ТАГ.

Залежність фізико-механічних характеристик

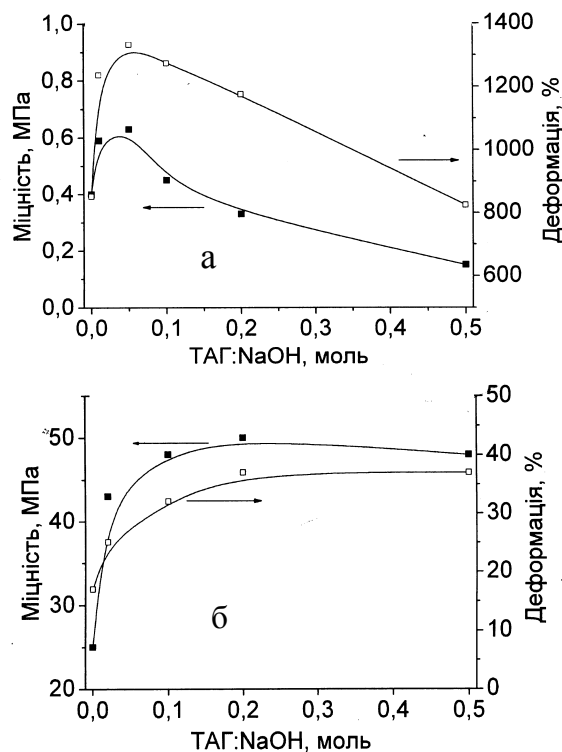


Рис. 4. Фізико-механічні властивості ОНК на основі МДІ (а) і ПІЦ (б).

синтезованих ОНК від вмісту ТАГ у вихідній реакційній суміші представлено на рис. 4. Як видно з рис. 4, а, у системах, синтезованих з МДІ, залежності міцності при розриві і відносної деформації проходять через максимум при вмісті ТАГ 0.05 моль на 1 моль лугу. При подальшому зростанні вмісту естеру фізико-механічні характеристики ОНК погіршуються. Таку поведінку досліджуваних систем можна пояснити наступним чином: спочатку, при низькому вмісті ТАГ, переважаючим фактором є посилення неорганічного компонента за рахунок хімічної взаємодії між силікатом натрію і ТАГ, подальше зростання вмісту естеру приводить одночасно до відносного зменшення вмісту поліуретансечовини в таких системах, а також до утворення більш дефектної просторової сітки органічної складової ОНК.

При введенні ТАГ до ОНК на основі ППЦ спостерігається одночасне зростання як міцності, так і відносної деформації таких систем до певних граничних значень, що відповідають вмісту ТАГ 0.1 моль/моль NaOH. Як зазначалося раніше, зростання міцності композитів можна пояснити збільшенням молекулярної маси ПКК внаслідок зростання силікатного модуля у присутності естеру. Ріст деформативності таких ОНК, на нашу думку, пов'язаний з пластифікуючою дією гліцерину, що є продуктом реакції гідролізу ТАГ у СН.

Таким чином, нами було вивчено модифікацію неорганічного компонента ОНК за допомогою ТАГ. Отримані результати свідчать, що застосування ТАГ, за рахунок його хімічної взаємодії з неорганічним компонентом ОНК — водним розчином силікату натрію, дозволяє регулювати властивості останнього (модуль, маса кремній-кисневого аніона тощо), і, тим самим, при оптимальному співвідношенні компонентів — одержувати ОНК з бажаним комплексом властивостей.

РЕЗЮМЕ. Синтезированы органо-неорганические композиты (ОНК) на основе изоцианатных олигомеров и водного раствора силиката натрия с использованием триацетатглицерина (ТАГ) в качестве регулятора основных характеристик неорганического компонента, как, например, силикатного модуля и pH. Исследованы особенности формирования химической структуры синтезированных ОНК, а также влияние ТАГ на сорбционные и физико-механические свойства композитов.

SUMMARY. Organic-inorganic composites (OIC) based on isocyanate oligomers and water-soluble sodium silicate were synthesized using triacetateglycerol (TAG) as a controlling agent for the basic characteristics of inorganic component such as silicate modulus and pH. Chemical structure formation peculiarities as well as effect of TAG on sorption and mechanical properties of the OIC obtained were investigated and discussed.

1. *Hybrid materials. Synthesis, characterization and applications* / Ed. G. KICKELBICK. -Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2007.
2. *Karger-Kocsis J., Erdelyi S., Nagy G.* // J. Appl. Polym. Sci. -2007. -**103**, № 2. -P. 853—859.
3. *Sugimoto H., Nakanishi E., Yamauchi K. et al.* // Polym. Bull. -2004. -**52**, № 3—4. -P. 209—218.
4. *Лебедев Е.В., Ищенко С.С., Придатко А.Б.* // Композиц. полимер. материалы. -1999. -**21**, № 1. -С. 3—12.
5. *Айлер Р.* Химия кремнезема. -М.: Мир, 1982.
6. *Лебедев Е.В., Ищенко С.С., Бузинская В.Л.* // Физикохимия полимеров. -2008. -№ 14. -С. 117—123.
7. *Будзінська В.Л., Ищенко С.С., Лебедев Е.В.* // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 3. -С. 62—66.
8. *Будзінська В.Л., Ищенко С.С., Денисенко В.Д., Лебедев Е.В.* // Полімер. журн. -2008. -**30**, № 4. -С. 271—275.
9. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
10. *Чалых А.Е.* Диффузия в полимерных композитах. -М.: Химия, 1987.

УДК 546.2

В.В. Бойко, С.В. Рябов, І.В. Бабич, Ю.Ю. Керча

СИНТЕЗ ТА ЗАСТОСУВАННЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ІМПРИНТОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ ЦИКЛОДЕКСТРИНІВ

Розглянуто шляхи та методи одержання молекулярно-імпринтованих полімерів (МІП) на основі циклодекстринів. Зокрема, охарактеризовано одержання МІП з використанням як шаблонів органічних молекул різних розмірів і природи, показана залежність сорбційних та селективних властивостей МІП від способу їх синтезу.

ВСТУП. Останнім часом на основі аналізу біологічних об'єктів розробляється новий напрямок у полімерному матеріалознавстві: дизайн та синтез матеріалів, що імітують деякі з властивостей біологічних систем. Процеси, які відбуваються в біологічних системах, а саме: імунна реакція, регуляторні функції, ферментативний каталіз та інгібування, йонний перенос, дія лікарських препаратів тощо, безпосередньо пов'язані із розпізнаванням структури певних сполук через утворення специфічних комплексів, що складаються з двох або більше молекул, які знаходяться в динамічному взаємозв'язку. В синтетичній органічній хімії для позначення партнерів, що утворюють такий комплекс, прийняті терміни “хазяїн” та “гість” [1]. Саме механізм розпізнавання молекули “гостя” специфічними ділянками, що утворюються полімерними молекулами “хазяїна” (рецептора), лежить в основі використання молекулярно-імпринтованих полімерів (МІП) (або полімерів з молекулярними відбитками). Інтенсивний науковий і прикладний інтерес до цих полімерних матеріалів зумовлений можливістю одержувати синтетичні рецептори для самих різних молекул — пестицидів, лікарських препаратів, амінокислот, пептидів, стероїдів, низькомолекулярних вуглеводів тощо [2—17].

Слід зазначити, що значна кількість публікацій, присвячених МІП, стосується використання як функціональних мономерів циклодекстринів (ЦД), що є типовими природними молекулами-рецепторами і здатні утворювати комплекси “гість—хазяїн” з широким колом органічних та деяких неорганічних молекул та йонів [17—19]. Унікальна властивість циклодекстринів селективно взаємодіяти з комплементарними їм за геометричними розмірами субстратами робить їх досить перспективними об'єктами для супрамолекулярної хімії [20, 21]. Велике значення має і те, що ЦД — природні продукти, нетоксичні для людського організму (во-

ни виробляються ензимами з крохмалю та широко використовуються як добавки до харчових продуктів, у косметичці, фармацевтиці тощо).

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЦИКЛОДЕКСТРИНІВ. Циклодекстрини являють собою циклічні олігосахариди, які побудовані із D(+)-глюкопіранозних залишків, з'єднаних між собою 1,4- α -глікозидними зв'язками. Найбільш відомими є α -, β - та γ -ЦД, які містять шість, сім та вісім таких залишків у макроциклі відповідно. Циклодекстрини мають конформацію торoidalного тіла з гідрофобною внутрішньою порожниною, при цьому всі гідроксильні групи (їх 14) розташовані на зовнішній поверхні молекули (тобто поза порожниною). Діаметр внутрішньої порожнини становить, Å: 4.7—5.3 для α -ЦД; 6.0—6.5 для β -ЦД та 8.0 для γ -ЦД [18]. Схематично структура α -, β - та γ -ЦД наведена на рис. 1.

Наявність асиметричних атомів вуглецю та гідрофобної хіральної порожнини обумовлює властивості циклодекстринів утворювати в водних розчинах комплекси включення з молекулами різної хімічної природи та розмірів. Рушійними силами комплексоутворення є гідрофобні, кулонівські, диполь-дипольні, ван-дер-ваальсові взаємодії, а також виникнення водневих зв'язків між функціональними групами ЦД та “гостя” [22, 23]. Структура комплексів визначається оптимальним розташуванням у просторі гідрофобних і гідрофільних частин “гостя” і “хазяїна”. На вузькому (нижньому) вінці конуса молекули ЦД розташовані первинні гідроксильні групи (положення 6), на широкому (верхньому) — вторинні гідроксили (положення 2, 3) (рис. 1). Завдяки різній реакційній здатності гідроксильних груп (у положеннях 2, 3 та 6) можна здійснювати регіоселективну хімічну модифікацію ЦД [24—26] для зміни його фізико-хімічних властивостей (наприклад, покращення розчинності в органічних розчинниках), а також для

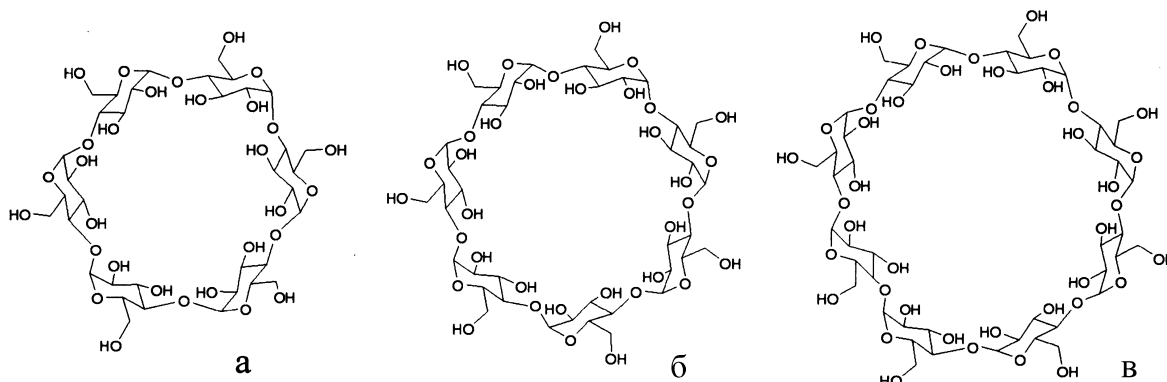


Рис. 1. Структура циклодекстринів: а — α -ЦД; б — β -ЦД; в — γ -ЦД.

введення функціональних груп, що здатні прищеплюватися до різних поверхонь та полімерних підкладінок.

Хімічна модифікація однієї або декількох гідроксильних груп ЦД, розташованих на нижньому вінці (положення 6) макроцикла, здійснюється селективним введенням однієї або відповідного числа функціональних (нуклеофільних) груп, тобто реакцією нуклеофільного заміщення. В літературі описаний ряд сульфовмісних ЦД, які є корисними інтермедіатами для подальшого синтезу інших похідних ЦД, в тому числі аміноциклодекстринів. Моногалогеновані та *пер*-галогеновані циклодекстрини — цікаві прекурсори для створення більш складних об'єктів та комплексних структур, а також синтезу 6-деокси-ЦД похідних. Широко використовується також реакція силілювання, завдяки якій здійснюють захист первинних гідроксилів ЦД.

Вторинні гідроксильні групи (2-ОН та 3-ОН положення) менш реакційноздатні, ніж первинні, тому основна методологія функціоналізації цих груп заснована на синтезі епоксипохідних ЦД з наступною реакцією епокси-ЦД з нуклеофілами.

Циклодекстрини, а також похідні, утворені функціоналізацією ЦД, можуть використовуватись як потенційні хіральні селектори для розділення енантіомерів, для дизайну наношарів у хімічних сенсорах, як сорбенти для очистки стічних вод, у медичній практиці для створення полімерних носіїв для лікарських препаратів з контрольованим виходом активної речовини, для підвищення стабільності та стійкості до гідролізу і окисненню біологічно активних та лікарських речовин, усунення неприємного смаку та запаху тощо [27—40].

Для синтезу молекулярно-імпринтованих полімерів використовують як безпосередньо вихідні ЦД, так і різноманітні похідні на їх основі.

МЕТОДИ СИНТЕЗУ МОЛЕКУЛЯРНО-ІМПРИНТОВАНИХ ЦИКЛОДЕКСТРИНІВ. Загальні принципи формування МІП на основі циклодекстринів мало відрізняються від таких, що стосуються інших мономерів. Спочатку готують передполімеризаційний комплекс на основі мономеру та молекули-шаблону, в якому молекули мономеру і шаблону зв'язуються нековалентними або ковалентними зв'язками. Після цього молекули мономеру полімеризують методом фото- або термopolімеризації, чи зшивають біфункціональними агентами (у випадку ЦД), а далі із зшитого полімеру, що утворився, видаляють молекулу-шаблон.

Загальна схема одержання МІП на основі ЦД (МІП-ЦД) наведена на рис. 2.

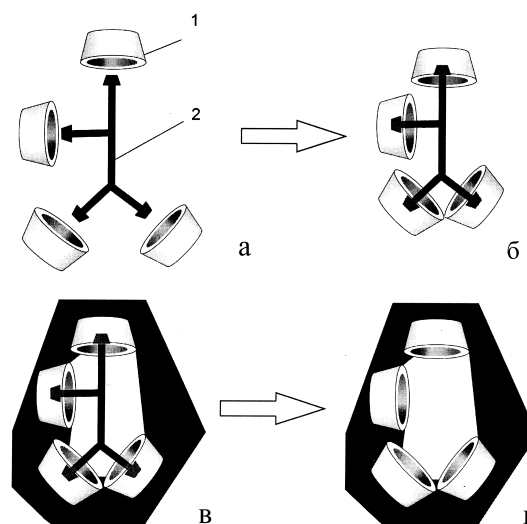


Рис. 2. Схема молекулярного імпринтування з використанням циклодекстрину: а — вихідна суміш; б — передполімеризаційний комплекс; в — зшитий циклодекстрин у присутності молекули-темплату; г — МІП; 1 — циклодекстрин; 2 — темплат.

Відомо декілька підходів і шляхів синтезу МІП-ЦД: у середовищі органічних розчинників (диметилсульфоксиду (ДМСО), хлороформу тощо) (метод А), у воді (метод Б), термічною полімеризацією (метод В), осаджувальною полімеризацією, в емульсії ДМСО/полідиметилсилоксану (ПДМС) (метод Г) та інші. В залежності від мети та заданих молекул-аналітів можна вибирати придатний метод імпринтування.

Метод А. Синтез МІП-ЦД у середовищі органічних розчинників [41—44]. Як правило, за цим методом синтез відбувається з використанням діізоціанатів як зшиваючих біфункціональних агентів [42, 43, 45—49]. На першій стадії, як і при синтезі інших МІП, формують комплекс між ЦД та молекулою-шаблоном (темплатом), з якої необхідно утворити відбитки, у мольному співвідношенні 3:1 або 2:1. Після цього проводиться хімічна зшивка молекул циклодекстрину толуїлен-, гексаметилен-, або дифенілметандіізоціантом, які реагують з гідроксилами ЦД з утворенням уретанових зв'язків. Оскільки кількість ЦД у реакційній суміші є у надлишку по відношенню до темплата, взаємодія діізоціанатів з молекулами темплата на протязі поліконденсації мінімізована. Найбільш прийнятним розчинником для проведення таких реакцій є диметилсульфоксид (ДМСО). У цьому розчиннику комплекси включення між ЦД та молекулами-темплатами реалізуються найбільш успішно [50], що задовольняє одну з основних вимог методу молекулярного імпринтування [12]. Крім того, ДМСО є інертним по відношенню до ізоціанату, в той час як вода досить швидко реагує з останнім і перешкоджає утворенню поперечних зшивок.

Типовий протокол синтезу такий: β -ЦД (4,4 ммоль) та темплат (наприклад, холестерол — 1.5 ммоль) розчиняють у безводному ДМСО (50 мл), потім додають ТДІ (28 ммоль). Після перемішування на магнітній мішалці при температурі 65 °С протягом 2 год одержаний полімер висаджують у воду, промивають ацетоном і розтирають у ступці. Порошок промивають гарячою водою, тетрагідрофураном та гарячим етанолом, після чого висушують під вакуумом при температурі 40 °С впродовж 24 год.

Так були синтезовані рецептори для стероїдів (холестеролу, стигмастеролу), 4,4'-(1,4-фенілендіізопропіліден)бісфенолу, *N*-феніл-1-нафтиламіну, деяких амінокислот. При цьому, як показано в роботі [41], ЦД-МІП, що синтезований у присутності холестеролу шляхом зшивки ГМДІ або толу-

ілен-2,4-діізоціанатом в ДМСО, є ефективним для даного темплату, на відміну від β -ЦД, зшитого епіхлоргідрином у присутності холестеролу у водно-лужному середовищі, для якого адсорбуюча здатність відносно холестеролу була майже нульовою. Встановлено, що імпринтований (нековалентно зв'язаний) холестерол можна повністю видалити з МІП обробкою останнього етанолом, що дуже важливо для подальшого практичного використання.

У роботі [43] приводяться результати використання β -ЦД-МІП як стаціонарної фази у високоефективній рідинній хроматографії (елюент: вода—ацетонітрил) для визначення гідрофобних біомолекул, зокрема холестеролу, стигмастеролу, тестостерону, прогестерону і т.п., які водночас виступали як молекули-темплати при формуванні згаданих МІП. Показано, наприклад, що для неімпринтованого полімеру фактор утримування (k) для холестеролу становив 0.1, але, якщо поліконденсація протікала в присутності холестеролу як темплату, даний показник зростав у 21 раз, тобто $k=2.05$. Для інших стероїдів фактор утримування на холестерол-імпринтованих β -ЦД був значно меншим, хоча за структурою вони подібні до холестеролу, зокрема для стигмастеролу $k=0.59$. Цей факт є свідченням того, що імпринтування обумовлює наявність у β -ЦД-полімері специфічних сайтів зв'язування, комплементарних до молекул-темплатів. Аналогічні результати були одержані, якщо замість холестеролу використовували як шаблон стигмастерол: фактор утримування підвищувався з 0.42 (для неімпринтованого полімера) до 2.5 для МІП- β -ЦД при тих же умовах хроматографування.

Слід відзначити, що при умові використання як мономера α -ЦД замість β -ЦД, імпринтовані α -ЦД-полімери не проявляли жодної активності по відношенню до молекул стероїдів. Це може свідчити про те, що головну роль при селективному зв'язуванні молекул-аналітів у даному випадку відіграє саме розмір порожнини в імпринтованих полімерах, а не функціональні групи ЦД.

Синтез МІП-ЦД у середовищі органічних розчинників має переваги в одержанні штучних рецепторів для речовин, важкорозчинних у воді. В роботі [43] використовували цей метод для розпізнавання аналога токсичної сполуки діоксину — феноксатіну в високоефективній рідинній хроматографії. “Традиційне” молекулярне імпринтування для діоксину затруднено, а для імпринтингу за

методом А діоксин може бути хорошим темплатом, тому що цей метод базується на утворенні комплексів включення ЦД з гідрофобними темплатами жорсткої структури. Показано, що суміші феноксатіну і *p*-терфенілу не можна розділити неімпринтованим полімером, тому що час утримання цих сполук достатньо близький (1.8 для *p*-терфенілу та 3.7 для феноксатіну), в той же час імпринтування підвищує різницю в часі утримання цих молекул (1.8 для *p*-терфенілу та 7.3 для феноксатіну) і сприяє їх розділенню. Таким чином, в імпринтуванні за методом А гідрофобні взаємодії, які зазвичай не селективні, можуть бути використані для селективного і спільного розпізнавання гідрофобних молекул.

Досліджена можливість одержання рецепторів на основі ЦД-МІП для визначення стероїдів у розчині хлороформу [44]. В даному випадку β -ЦД функціоналізували метакрилатними групами. Модифікований β -ЦД-МА кополімеризували з 2-гідроксиетилметакрилатом (ГЕМА) у присутності холестеролу як темплата, при нагріванні за наявності ініціатора полімеризації – азо-біс-ізо-бутиронітрилу. Полімер, що утворився, подрібнювали та інтенсивно промивали хлороформом для видалення темплатних молекул. Паралельно синтезували контрольний полімер без імпринтованих молекул. Порівняння даних по адсорбції холестеролу з суміші останнього з тестостероном показало, що ЦД-МІП адсорбує в 3 рази більшу кількість холестеролу з суміші, ніж контрольний неімпринтований зразок.

У роботі [51] наведені результати дослідження ЦД-МІП, зшитого 1,6-ГМДІ, в розчині ДМСО для селективного визначення білірубину — важливої біологічно активної молекули, що утворюється внаслідок розкладу гемоглобіну. ЦД-МІП одержували згідно з наведеною вище методикою. Встановлено, що білірубін-імпринтований β -ЦД демонструє високу селективну здатність по відношенню до даного темплату з буферного фосфатного розчину (рН 7.4) навіть у присутності в зразках інших сполук (зокрема, тестостерону).

Метод Б. Синтез МІП-ЦД у водному середовищі [52—57]. Даний метод полягає у використанні похідних циклодекстрину з акрилатними або метакрилатними групами, попередньо синтезованих, наприклад, згідно з методикою, описаною в роботі [58]. Перевагами підходу з використанням акрилатів та метакрилатів ЦД є те, що реакції проводяться у водному середовищі, без вико-

ристання органічних розчинників, що є сприятливим для утворення більш стійких комплексів включення з молекулою-шаблоном, що підвищує ефективність імпринтування. Крім того, можливість використання ЦД-МІП у водному середовищі є важливою для визначення розчинних у воді стероїдів, пептидів та інших біологічних молекул, що дозволяє безпосередньо здійснити використання даної технології в харчовій та медичній індустріях.

У роботі [52] наведений синтез у воді ЦД-МІП рецепторів для розпізнавання дипептидів. Цей синтез полегшується при використанні 6-*O*-глікозил- β -ЦД, який краще розчиняється у воді, ніж нативний β -ЦД. Як зшиваючий агент використовувався *N,N'*-метиленбісакриламід, а персульфат калію виступав як ініціатор радикальної полімеризації. Після полімеризації полімер промивали різними розчинниками, аналогічно описаному для методу А.

Одержані 6-*O*-глікозил- β -ЦД-МІП ефективно і селективно зв'язували темплати з фізіологічних розчинів.

Встановлено [53], що ЦД-МІП, які одержані у водному середовищі, мають більшу адсорбційну здатність по відношенню до молекул-темплатів (ванкоміцину, цефазоліну та ін.), ніж ті, що були отримані в ДМСО.

Було також запропоновано новий підхід для створення у водному середовищі рецепторів для нанорозмірних молекул-“гостей” [54], який полягає в тому, щоб організувати декілька молекул “хазяїна” таким чином, аби кожна з них співпадала з певним фрагментом (функціональною групою) заданого “гостя”. За цих умов тільки один з нанорозмірних “гостей” у системі, що аналізується, може бути селективно зв'язаним. Кожна з молекул “хазяїна” в такому впорядкованому ансамблі зв'язує тільки певну частину заданого “гостя”, але ансамбль як ціле розпізнає виключно “гостя”, що визначається. Зв'язування інших “гостей” мінімізовано через нестачу зв'язків у двох (або більше) молекулах “хазяїна” та/або стеричних затруднень. У межах цієї методології масштаб молекулярного розпізнавання може знаходитись від ангстремів до нанометрів.

Щоб побудувати такі впорядковані ансамблі, використовується метод молекулярного імпринтингу, де як “хазяїн” виступає ЦД. По-перше, молекули “хазяїна” (якщо необхідно, то після хімічного модифікування) зв'язуються із заданим “гостем” у розчині. Потім у комплексах “хазяїн—гість” молекули “хазяїна” зшиваються. Завдяки такій проце-

дурі молекули “хазяїна” формують полімерні структури. Згодом кожна з молекул “хазяїна” точно розпізнає невеликий, але точний фрагмент (наприклад, 5×5 Å) заданого нанорозмірного гостя, вони впорядковано утворюють рецептор, і таким чином заданий гість селективно зв’язується. За цією методологією були побудовані штучні рецептори для похідних пептидів, антибіотиків тощо [54].

Досліджено [59] вплив розташування вінільних груп у похідних β -ЦД на ефективність імпринтингу деяких похідних амінокислот та олігопептидів у воді. Так, було синтезовано два види вінілових мономерів β -ЦД, в яких вінільні групи прикріплені або до верхнього, або ж до нижнього вінця β -ЦД. Одержані функціональні мономерні застосовували в імпринтингу по відношенню до похідних амінокислот та олігопептидів у водному середовищі. Моно-3-(N-акрил-амідо)-3-деокси-альтро- β -ЦД (3-ААм-ЦД) показав значний ефект для енантіоселективного розпізнавання захищених амінокислот, таких як N-бензилкарбонілтирозин (Z-Tip). Однак імпринтований полімер з моно-3-(N-акриламідом)-6-деокси-альтро- β -ЦД (6-ААм-ЦД) виявив слабку енантіоселективність. Згідно з даними NOESY в передорганізаційному комплексі в D_2O ароматичні частки Z-Tip включалися в порожнину зі сторони верхнього вінця 3-ААм-ЦД. Вінільні групи розташовувалися поряд з темплатом і полімеризувалися таким чином, що детальна форма темплата точно копіювалася в полімерній матриці. У випадку 6-ААм-ЦД форма темплата не може точно відбиватися через те, що вінільні групи розміщувалися на протилежній стороні порожнини, і, таким чином, зшивка відбувалася на значній відстані від темплатної молекули. З іншого боку, імпринтовані полімери, що синтезовані з обох типів β -ЦД-вінілових мономерів, були ефективними для розпізнавання послідовностей тетрапептидів, які складаються з двох гліцинів та двох фенілаланінів, хоча їхня селективність була незначною. У цих полімерах навіть β -циклодекстринові залишки 6-ААм-ЦД розташовувалися комплементарно до фенольних кілець і зв’язували їх.

У роботі [60] наведені результати дослідження МІП, одержаних у водному середовищі з бісакрилоїл- β -ЦД і 2-акрилоїламідом-2,2'-диметилпропансульфоновою кислотою (AMPSA) як функціональних мономерів, та зшитих N,N'-диакрилоїлпіперазином у присутності темплатів — енантіомерів фенілаланіну (D-Phe та L-Phe). МІП використовували як хіральні стаціонарні фази в вискоэффек-

тивній рідинній хроматографії. Синтезовані МІП демонстрували селективність по відношенню до обох відповідних темплатів. Хроматографічними та флуоресцентними дослідженнями було показано, що найбільш високу селективність по відношенню до молекул темплатів мали ті ділянки розпізнавання, які містили як ЦД, так і AMPSA-функціональні групи.

Метод В. Термічна полімеризація. Термічною полімеризацією, зокрема, одержували синтетичний рецептор на креатинін [61]. Останній виводиться з людського організму через нирки, тому його концентрація є важливим клінічним показником.

Методика синтезу даного виду МІП була такою: в 1 мл водного розчину NaOH при $65^\circ C$ розчиняли 1 г β -ЦД. Потім швидко додавали різні кількості креатиніну (7.5—60 мг), які містили 0.5 мг $NaBH_4$. Після перемішування розчину повільно додавали 0.5 мл епіхлоргідрину (зшиваючий агент). Мольне співвідношення β -ЦД до зшиваючого агента становило 1:10. Полімерна маса була одержана після 5 год реакції. Потім МІП висушували під вакуумом та подрібнювали. Частки полімеру промивали метанолом для повної екстракції креатиніну та просіювали крізь сито з розміром комірок 100—170 меш, щоб одержати порошок з розміром частинок 75—90 мкм. Неімпринтований полімер одержували аналогічним чином без додавання креатиніну.

Здатність до сорбції креатиніну одержаними МІП визначали за допомогою вискоэффективної рідинної хроматографії (ВЕРХ). У кожному досліджуваному розчині концентрація креатиніну становила 10 мг/дЛ.

Як видно з табл. 1, незалежно від співвідношення β -ЦД—темплат кількість адсорбованого креатиніну вище, ніж у неімпринтованого полімеру. Авторами показано, що більшою адсорбцією відрізняється МІП, у якого співвідношення ЦД : темплат становить 3:2.

Т а б л и ц я 1

Кількість адсорбованого креатиніну в залежності від мольного співвідношення β -ЦД/креатинін

β -ЦД : темплат	Креатинін, мг/г	β -ЦД : темплат	Креатинін, мг/г
3:2	5.98 ± 0.525	12:1	1.98 ± 0.450
3:1	4.91 ± 0.100	Неімпринтований полімер	1.53 ± 0.240
6:1	1.88 ± 0.150		

Досліджено розділення креатиніну в суміші з такими його структурними аналогами, як креатин, N-гідрокси-сукцинімід та 2-піролідон. Результати адсорбції з розчинів подвійних та потрійних сумішей зазначених речовин показують, що молекулярно-імпринтований β -ЦД демонструє досить ефективне розпізнавання креатиніну. Таким чином, встановлено, що креатинін-імпринтований полі- β -ЦД має специфічну розпізнавальну властивість і значний потенціал для визначення креатиніну в біологічних рідинах.

Метод Г. Одержання мікросфер молекулярно-імпринтованого циклодекстрину в емульсії ДМ СО/ПДМС (полідиметилсілоксан) [62, 63]. Наведеними вище методами синтезу МІП-ЦД отримують у вигляді порошків. Між тим використання таких матеріалів у фармацевтиці є досить проблематичним, тому що є необхідність одержання порошків з однорідними частинками за розмірами та формою.

У статті [62] приведені результати синтезу МІП-ЦД, одержаних у вигляді мікросфер (МС) в емульсії ДМСО/ПДМС з використанням холестеролу як темплатної молекули. Потім здійснювали розпізнавання холестеролу у присутності прогестерону, тестостерону, тестостерон пропіонату і тестостерон енантату.

Встановлено, що найменший діаметр МС МІП-ЦД був одержаний при температурі реакції 95 °С. Зміною в'язкості ПДМС можна варіювати розмір часток МС МІП-ЦД. Так, при в'язкості ПДМС 50 та 1000 мм²/с діаметр частинок МС МІП-ЦД дорівнював, відповідно, 146 та 43 мкм. Співвідношення β -ЦД та зшиваючого агента (2,4-ТДІ) становило 1:10.

У табл. 2 представлені показники адсорбуючої здатності МС МІП-ЦД, одержаного при температурі 95 °С, в'язкості ПДМС 100 мм²/с, по відношенню до різних стероїдів. Як видно з даної таблиці, адсорбуюча здатність МС МІП-ЦД по відношенню до стероїдів, близьких за структурою до холестеролу, аналогічна для МІП-ЦД і вища, ніж у неімпринтованих полімерів. Цей факт свідчить про те, що холестерол-специфічна адсорбуюча здатність зберігається і в мікросферах.

Метод Д. Прищеплення на силікагель [64—67]. Для одержання МІП на основі ЦД існує також метод, який базується на його прищепленні на силікагель [64—66] або полігліцидилметакрилат (ПГДМА) [67]. Молекулярно-імпринтований ЦД-полімер, іммобілізований на силікагель, викорис-

Т а б л и ц я 2

Адсорбуюча здатність МС МІП-ЦД до стероїдів (%)

Стероїд ("гість")	Мікросфери*		ЦД-полімери*	
	I	II	I	II
Холестерол	51	34	60	16
Прогестерон	54	51	47	35
Тестостерон	32	28	27	18
Тестостерон пропіонат	48	43	43	27
Тестостерон енантат	59	52	55	30

* I — імпринтовані; II — неімпринтовані.

товували для адсорбції холестеролу [64] або як стаціонарну фазу в ВЕРХ для розділення енантіомерів амінокислоти — фенілаланіну (L-Phe та D-Phe), а також деяких антибіотиків [65]. У такий спосіб було одержано МІП з використанням триптофану (молекула-шаблон). За допомогою високоефективної рідинної хроматографії визначено, що одержаний МІП селективно відділяв триптофан від інших амінокислот та розділяв його енантіомери.

Прививкою на силікагель були одержані синтетичні рецептори на деякі фізіологічно активні олігопептиди [66]. Як функціональні мономери використовувались амінопохідні β -ЦД: моно-3-(N-акриламід)-3-деокси- β -ЦД та моно-6-(N-акриламід)-3-деокси- β -ЦД. Досліджено селективність одержаних МІП по відношенню до γ -ендорфіну.

Аналогічно, але з використанням ПГДМА, було одержано МІП для урсолової кислоти та продемонстровано його ефективність при розділенні з олеанолевою кислотою. Встановлено, що при синтезі таких МІП ефективним є використання двох мономерів — ЦД та акриламід (АА), що пов'язано з утворенням комплексів як за рахунок гідрофобної взаємодії з порожниною ЦД, так і водневих зв'язків з функціональними групами АА. Для МІП, одержаних цим методом, на відміну від інших МІП, є характерним наявність двох центрів з високою та низькою зв'язуючою здатністю по відношенню до шаблону. Для цих центрів, за методом Скатчарда, розраховували рівноважну константу дисоціації та максимальну сорбційну ємність.

Таким чином, показано, що на основі природних молекул-макроциклів, якими є циклодекстрини, використовуючи методи молекулярного імпринтингу, можна створювати синтетичні рецептори

для широкого спектру речовин зі застосуванням їх у хімічній, біотехнологічній, фармацевтичній та інших галузях промисловості.

РЕЗЮМЕ. Рассмотрены основные пути и методы получения молекулярно-импринтированных полимеров (МИП) на основе циклодекстринов. В частности, охарактеризовано получение МИП с использованием в качестве шаблонов органических молекул разных размеров и природы, показана зависимость сорбционных и селективных свойств МИП от способа их синтеза.

SUMMARY. The main directions for design and development of molecularly-imprinted polymers (MIPs) based on cyclodextrins are summarized. Particularly, obtaining of MIPs involving organic molecules-templates, having different forms and size are described. Dependency of MIPs' binding ability and selectivity on the methods of their synthesis are being discussed.

1. *Химия комплексов “гость—хозяин”. Синтез, структуры и применение* / Под ред. Р. Регтле, Э. Вебера. -Пер. с англ. -М.: Мир, 1988.
2. *Haupt K., Mosbach K.* // Chem. Rev. -2000. -**100**. -P. 2495—2504.
3. *Piletsky S.A., Alcock S., Turner A.P.F.* // Trends in Biotechnology. -2001. -**19**. -P. 3—11.
4. *Molecularly imprinted polymers-man-made mimics of antibodies and their application in analytical chemistry* / Ed. B. Sellegren. -Amsterdam: Elsevier, 2001.
5. *Komiyama M., Takeuchi T., Mukawa T., Asanuma H.* Molecular Imprinting: From Fundamentals to Applications. -Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
6. *Mayes A.G., Whitcombe M.J.* // Adv. Drug Delivery Rev. -2005. -**57**, № 12. -P. 1742—1778.
7. *Spivak D.A.* // Ibid. -2005. -**57**, № 12. -P. 1779—1794.
8. *Yan M., Ramstrom O.* Molecularly Imprinted Materials: Science and Technology / Ed. Marcel Decker. -New York, 2005.
9. *Лисичкин Г.В., Крутяков Ю.А.* // Успехи химии. -2006. -**75**, № 10. -С. 998—1017.
10. *Бойко В.В., Рябов С.В., Кобріна Л.В., Керча Ю.Ю.* // Полімер. журн. -2008. -**30**, № 2. -С. 97—110.
11. *Сергеева Т.А., Сергеева Л.М., Бровко О.О.* // Там же. -2009. -**31**, № 3. -С. 199—206.
12. *Бойко В.В., Кобилінський С.М., Рябов С.В., Керча Ю.Ю.* // Укр. хім. журн. -2010. -**76**, № 1. -С. 51—59.
13. *Mayes A.G., Andersson L.I., Mosbach K.* // Anal. Biochem. -1994. -**222**. -P. 483—488.
14. *Aherne A., Alexander C., Payne M.J. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. -1996. -**118**. -P. 8771—8772.
15. *Jenkins A.L., Yin R., Jensen J.L.* // Analyst. -2001. -**126**. -P. 798—802.
16. *Ye L., Yu Y., Mosbach K.* // Ibid. -2001. -**126**. -P. 760—765.
17. *Zhy Q.Z., Haupt K., Knopp D., Niessner R.* // Anal.

- Chim. Acta. -2002. -**468**. -P. 217—229.
18. *Szejtli J.* // Chem. Rev. -1998. -**98**, № 5. -P. 1743—1754.
19. *Del Valle E.M.M.* // Process Biochem. -2004. -**39**. -P. 1033—1046.
20. *Donze C., Coleman A.W.* // J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem. -1993. -**16**. -P. 1—15.
21. *Connors K.A.* // Chem. Rev. -1997. -**97**. -P. 1325—1358.
22. *Liu L., Guo Q.-X.* // Ibid. -1998. -**98**, № 5. -P. 1875—1918.
23. *Liu L., Guo Q.-X.* // J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem. -2002. -**42**. -P. 1—14.
24. *Khan A.R., Forgo P., Stine K.J., D'Souza V.T.* // Chem. Rev. -1998. -**98**. -P. 1977—1996.
25. *Takahashi K.* // Ibid. -1998. -**98**. -P. 2013—2033.
26. *Рябов С.В.* Автореф. дис. ... докт. хим.наук. -Київ, 2007.
27. *Lofstson T.* // J. Pharm. Sci. -1996. -**85**. -P. 1017—1025.
28. *Pariot N., Edwards-Levy F., Andry M.C., Levy M.-C.* // Int. J. Pharm. -2000. -**211**. -P. 19—27.
29. *Suzuki I., Egava Y., Mizukawa Y. et al.* // Chem. Commun. -2002. -P. 164—165.
30. *Ruderisch A., Pfeiffer J., Schurig V.* // J. Chromatogr. A. -2003. -**994**. -P. 127—135.
31. *Hishiya T., Asanuma H., Komiyama M.* // Polymer J. -2003. -**35**, № 5. -P. 440.
32. *Vekama K.* // Chem. Pharm. Bull. -2004. -**52**. -P. 900—915.
33. *Davis M.E., Brewster M.E.* // Nat. Rev. Drug Discov. -2004. -**3**. -P. 1023—1035.
34. *Shimpi S., Chauhan B., Shimpi P.* // Acta. Pharm. -2005. -**55**, № 2. -P. 139—156.
35. *Szejtli J., Fenyvesi E.* // Cyclodextrin News. -2005. -**19**. -P. 213—216.
36. *Szejtli J., Fenyvesi E.* // Ibid. -2005. -**19**. -P. 241—245.
37. *Li Fenghyu, Sun Xiaomei, Zhang Haizhen et al.* // J. Appl. Polym. Sci. -2007. -**105**, № 6. -P. 3418—3425.
38. *Потехина Е.В., Ананьев И.А., Шаповалова Е.Н. и др.* // Журн. аналит. химии. -2007. -**62**, № 2. -С. 128—137.
39. *Карцова Л.А., Стрельникова Е.Г.* // Там же. -2007. -**62**, № 8. -С. 797—801.
40. *Белякова Л.А., Варварин А.М., Паляница Б.Б. и др.* // Тез. докл. Всеукр. конф. з міжнарод. участю “Хімія, фізика та технологія поверхні наноматеріалів”. -Київ, 28–30 травня, 2008. -С. 112—113.
41. *Asanuma H., Kakazu M., Shibata M. et al.* // Supramol. Sci. -1998. -**5**, № 3–4. -P. 417—421.
42. *Hishiya T., Shibata M., Kakazu M. et al.* // Macromolecules. -1999. -**32**, № 7. -P. 2265—2269.
43. *Asanuma H., Hishiya T., Komiyama M.* // J. Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chem. -2004. -**50**. -P. 51—55.
44. *Sreenivasan K.* // J. Appl. Polymer Sci. -1998. -**70**. -P. 15—18.
45. *Asanuma H., Kakazu M., Shibata M. et al.* // Chem. Commun. -1997. -P. 1971, 1972.
46. *Ng S.M., Narayanaswamy R.* // Sensors and Actuators B. -2009. -**139**. -P. 156—165.
47. *Xu Z., Xu L., Kuang D. et al.* // Materials Science

- and Engineering C. -2008. -**28**. -P. 1516—1521.
48. *Esmacili M.A., Yazdanparast R.* // Biochim. Biophys. Acta. -2007. -**1770**. -P. 943—950.
49. *Hishiya T., Asanuma H., Komiyama M.* // J. Amer. Chem. Soc. -2002. -**124**, № 4. -P. 570—575.
50. *Bender M.L., Komiyama M.* Cyclodextrin Chemistry. -Berlin: Springer, 1978.
51. *Yu Yang, Yuanyuan Long, Qing Cao et al.* // Anal. Chim. Acta. -2008. -**606**. -P. 92—97.
52. *Asanuma H., Kajiya K., Hishiya T., Komiyama M.* // Chem. Lett. -1999. -P. 665.
53. *Asanuma H., Akiyama T., Kajiya K. et al.* // Anal. Chim. Acta. -2001. -**435**. -P. 25—33.
54. *Asanuma H., Hishiya T., Komiyama M.* // Adv. Materials. -2000. -**12**, №14. -P. 1019—1030.
55. *Matsui T., Osawa T., Shirasaka K. et al.* // J. Inclus. Phenomena and Macrocyclic Chem. -2006. -**56**. -P. 39—44.
56. *Song S.-H., Shirasaka K., Katayama M. et al.* // Macromolecules. -2007. -**40**. -P. 3530—3532.
57. *Zhang W., Qin L., He X.-W. et al.* // J. Chromatography A. -2009. -**1216**. -P. 4560—4567.
58. *Harada A., Furue M., Nozacura S.* // Macromolecules. -1976. -**9**. -P. 701—703.
59. *Osawa T., Shirasaka K., Matsui T. et al.* // Ibid. -2006. -**39**, № 7. -P. 2460—2466.
60. *Piletsky S.A., Andersson H. S., Nicholls I.A.* // Ibid. -1999. -**32**, № 3. -P. 633—636.
61. *Tsai H.-A., Syu M.-J.* // Biomaterials. -2005. -**26**. -P. 2759—2766.
62. *Egawa Y., Shimura Y., Nowatari Y. et al.* // Inter. J. Pharm. -2005. -**293**. -P. 165—170.
63. *Xiao Hong-bo, Wu Hao* // J. Hunan City Univ. Nat. Sci. -2007. -**106**, № 1. -P. 320—326.
64. *Soares C.M.F., Zanin G.M., Moraes F.F. et al.* // J. Inclus. Phenomena and Macrocyclic Chem. -2007. -**57**. -P. 79—82.
65. *Liu H., Liu C., Yang X. et al.* // Anal. Chim. Acta. -2008. -**628**. -P. 87—94.
66. *Song S.-H., Shirasaka K., Hirokawa Y. et al.* // Supramol. Sci. -2010. -**22**, № 3. -P. 149—155.
67. *Qin L., He X.-W., Li W.-Y., Zhang Y.-K.* // J. Chromatography A. -2008. -**1187**. -P. 94—102.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 07.06.2010