

# УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 8

Том 77  
август  
2011

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

## Зміст

### Неорганічна та фізична хімія

- ІВАНЕНКО О.П., КОМПАНИЧЕНКО Н.М., ОМЕЛЬЧУК А.О. Вплив евтектичної суміші фторидів літію та натрію, домішок трифториду гадолінію (ітрію) на стійкість дифториду ітербію 75
- ЛАРИН В.І., ШАПОВАЛОВ С.А. Взаємодія комплексних фероціанідних аніонів з катіоном пінаціанолу у водному розчині 79
- КУТОЛЕЙ Д.О., ШТЕМЕНКО О.В. Взаємодія оксіетилідендифосфонатів купруму з етилендіаміном та 2-аміноетанолом у водних розчинах 84
- ПАВЛОВА О.В., ТРАЧЕВСЬКИЙ В.В., МЕЛЬНИК А.К., СУПРУНОВИЧ В.І., ГОЛОВКО Д.А. Стан хрому (III) в концентрованих лужних розчинах 89
- ДОРОШЕНКО М.М., НАБОКА О.В., МАЗУРЕНКО Є.А., ОГЕНКО В.М. Синтез каталітично активних підложок для одержання наноструктур германію (IV) 94
- БІЛЕНЬКА В.І., ПОП Г.С. Структура та колоїдно-хімічні властивості фосфатидовмісних олійних композицій 99

### Аналітична хімія

- КОСТЕНКО Є.Є. Хіміко-аналітичні властивості азобарвників, іммобілізованих на аніоніті АВ-17х8, та використання їх в аналізі харчових об'єктів 107

### Хімія високомолекулярних сполук

- СТРЮЦЬКИЙ О.В., ЛИСЕНКОВ Е.А., ЗОЛОТАРЬОВ О.Р., ГУМЕННА М.А., ВОРТМАН М.Я., КЛИМЕНКО Н.С., РУДАКОВ В.М., ШЕВЧЕНКО В.В. Літійпровідні органо-неорганічні полімерні електrolіти на основі уретансечовинних алкоксисилільних прекурсорів 116
- ІГНАТОВА Т.Д., КОСЯНЧУК Л.Ф., АНТОНЕНКО О.І., ТОДОСІЙЧУК Т.Т. Вплив хімічної природи компонентів на процес формування *in situ* бінарних сумішей лінійних несумісних полімерів 121

### Інформація. Хроніка

- СУЧАСНА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ В УКРАЇНІ (за матеріалами XVIII Української конференції з неорганічної хімії) 126

## Содержание

### Неорганическая и физическая химия

- ІВАНЕНКО А.П., КОМПАНИЧЕНКО Н.М., ОМЕЛЬЧУК А.А. Влияние эвтектической смеси фторидов лития и натрия, примесей трифторида гадолиния (иттрия) на стойкость дифторида иттербия 75
- ЛАРИН В.И., ШАПОВАЛОВ С.А. Взаимодействие комплексных ферроцианидных анионов с катионом пинацианола в водном растворе 79

|                                                                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| КУТОЛЕЙ Д.А., ШТЕМЕНКО А.В. Взаимодействие оксиэтилидендифосфонатов меди с этилендиамином и 2-аминоэтанолом в водных растворах . . . . .           | 84 |
| ПАВЛОВА О.В., ТРАЧЕВСКИЙ В.В., МЕЛЬНИК А.К., СУПРУНОВИЧ В.И., ГОЛОВКО Д.А. Состояние хрома (III) в концентрированных щелочных растворах . . . . .  | 89 |
| ДОРОШЕНКО М.Н., НАБОКА О.В., МАЗУРЕНКО Е.А., ОГЕНКО В.М. Синтез каталитически активных подложек для получения наноструктур германия (IV) . . . . . | 94 |
| БЕЛЕНЬКАЯ В.И., ПОП Г.С. Структура и коллоидно-химические свойства фосфатидосодержащих масляных композиций . . . . .                               | 99 |

## Аналитическая химия

|                                                                                                                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| КОСТЕНКО Е.Е. Химико-аналитические свойства производных азокрасителей, иммобилизованных на анионите АВ-17×8, и применение их в анализе пищевых объектов . . . . . | 107 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

## Химия высокомолекулярных соединений

|                                                                                                                                                                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| СТРЮЦКИЙ А.В., ЛЫСЕНКОВ Э.А., ЗОЛОТАРЕВ А.Р., ГУМЕННАЯ М.А., ВОРТМАН М.Я., КЛИМЕНКО Н.С., РУДАКОВ В.М., ШЕВЧЕНКО В.В. Литийпроводящие органико-неорганические полимерные электролиты на основе уретанмочевинных алкоксисилильных прекурсоров . . . . . | 116 |
| ИГНАТОВА Т.Д., КОСЯНЧУК Л.Ф., АНТОНЕНКО О.И., ТОДОСИЙЧУК Т.Т. Влияние химической природы компонентов на процесс формирования <i>in situ</i> бинарных смесей линейных несовместимых полимеров . . . . .                                                 | 121 |

## Информация. Хроника

|                                                                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| СОВРЕМЕННАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В УКРАИНЕ (по материалам XVIII Украинской конференции по неорганической химии) . . . . . | 126 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

## Contents № 8

### Inorganic and Physical Chemistry

|                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| IVANENKO A.P., KOMPANICHENKO N.M., OMEL'CHUK A.A. Influence of eutectic mixture of lithium fluoride and sodium fluoride impurities trifluoride gadolinium (yttrium) for resistance ytterbium difluoride . . . . . | 75 |
| LARIN V.I., SHAPOVALOV S.A. Interaction between complex ferrocyanide anions and pinacyanolation in aqueous solution . . . . .                                                                                     | 79 |
| KUTOLEY D.A., SHTEMENKO A.V. Interaction of copper hydroxyethylidene diphosphonates with ethylene diamine and 2-aminoethanol in aqueous solutions . . . . .                                                       | 84 |
| PAVLOVA O.V., TRACHEVSKII V.V., MELNIK A.K., SUPRUNOVICH V.I., GOLOVKO D.A. Chromium (III) state in concentrated alkaline solutions . . . . .                                                                     | 89 |
| DOROSHENKO M.N., NABOKA O.V., MAZURENKO Ye.A., OGENKO V.M. Synthesis of catalytic active substrates for obtaining of nanostructures of germanium (IV) . . . . .                                                   | 94 |
| BELEN'KAYA V.I., POP G.S. Structure and colloid-chemical properties of phosphatide-containing oil compositions . . . . .                                                                                          | 99 |

### Analitical Chemistry

|                                                                                                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| KOSTENKO Ye.Ye. The chemi-analytical characteristics of the immobilization derivatives of azo-dyes at the surface anionite AB-17×8 and their using in analysis of food objects . . . . . | 107 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

### Chemistry of High-Molecular Compounds

|                                                                                                                                                                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| STRUTSKII A.V., LYSENKOV E.A., ZOLOTARYOV A.R., GUMENNAYA M.A., VORTMAN M.Ya., KLYMENKO N.S., RUDAKOV V.M., SHEVCHENKO V.V. Lithiumconducting organic-inorganic polymeric electrolytes on the basis of urethaneurea alkoxy silane precursors . . . . . | 116 |
| IGNATOVA T.D., KOSYANCHUK L.F., ANTONENKO O.I., TODOSIICHUK T.T. Effect of the chemical nature of the components to process of formation in situ of binary mixtures of linear incompatibility polymers . . . . .                                       | 121 |

### Information. News items

|                                                                                                                                               |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| MODERN INORGANIC CHEMISTRY IN UKRAINE (on the basis of the proceedings of the XVIII th Ukrainian Conference on Inorganic Chemistry) . . . . . | 126 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

УДК: 546.16:662.64.667.668+546.16:33.34

О.П. Іваненко, Н.М. Компаніченко, А.О. Омельчук

**ВПЛИВ ЕВТЕКТИЧНОЇ СУМІШІ ФТОРИДІВ ЛІТІЮ ТА НАТРІЮ, ДОМІШОК ТРИФТОРИДУ ГАДОЛІНІЮ (ІТРІЮ) НА СТІЙКІСТЬ ДИФТОРИДУ ІТЕРБІЮ**

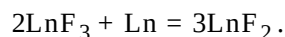
Рентгенофазовим методом (РФА), ІЧ- та УФ-спектроскопією досліджено поведінку дифториду ітербію(тулію) в евтектичному розплаві фторидів літію та натрію в присутності домішок трифториду гадолінію або ітрію. РФА показав наявність у розплаві ітербію(тулію) в тривалентному стані у вигляді сполук типу  $M\text{LnF}_4$  ( $\text{Ln} — \text{Yb}, \text{Tm}, \text{M} — \text{Li}, \text{Na}$ ). В ІЧ-спектрах спостерігаються смуги поглинання, характерні для зв'язку  $\text{Yb}-\text{F}$  в  $\text{YbF}_3$ . УФ-спектри плавлених зразків вказують на присутність у них ітербію в різних ступенях окиснення (+3, +2). У зразках з ітрієм виявлена фаза  $\text{Na}(\text{Y}_{0.57}\text{Yb}_{0.43})\text{F}_4$ , ідентична до  $\text{Na}(\text{Y}_{0.57}\text{Yb}_{0.39}\text{Er}_{0.04})\text{F}_4$ .

**ВСТУП.** На сьогоднішній день найбільш дослідженими є галогенідні системи: хлоридні, бромідні та йодидні, а також системи  $\text{NaF}-\text{LnF}_3$  [1], де  $\text{Ln} —$  майже всі рідкісноземельні елементи. Також частково вивчені потрійні системи на основі трифториду лантану, неодиму, гадолінію в евтектичному розплаві фторидів літію та натрію [2]. Даних про взаємодію евтектичного розплаву  $\text{NaF}-\text{LiF}$  у суміші його з трифторидом лантановіду при додаванні нестехіометричних фторидів рідкісноземельних елементів у літературних джерелах не знайдено.

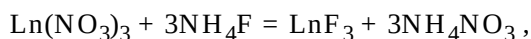
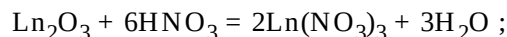
Авторами даної роботи була зроблена спроба дослідити поведінку дифториду ітербію в евтектичному розплаві літію та натрію, а також при додаванні до нього трифторидів гадолінію та ітрію (7, 9 % мол.). Такі дослідження представляють як науковий, так і практичний інтерес у зв'язку з вивченням поведінки нестехіометричного фториду ітербію ( $\text{YbF}_{2+x}$ ) в системі  $\text{LiF}(\text{NaF})-\text{LnF}_3-\text{YbF}_2$  ( $\text{Ln} — \text{Gd}, \text{Y}$ ), яка є частиною склоутворюючої системи  $\text{LiF}(\text{NaF})-\text{ZrF}_4-\text{BaF}_2-\text{LaF}_3-\text{AlF}_3-\text{EuF}_2$  [3].

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.** Дослідження поведінки дифториду ітербію (до 1 % мол.) у сумішах (% мол.)  $\text{LiF}(56)-\text{NaF}(36)-\text{GdF}_3(\text{YF}_3)(7)$  та  $\text{LiF}(55)-\text{NaF}(35)-\text{GdF}_3(9)$ , а також в евтектичному розплаві літію та натрію при додаванні до нього 5 % мол.  $\text{YbF}_2$  проводили в запаяних вакуумованих кварцевих ампулах при температурі 680—700 °С протягом від 10 хв до 1.5 год. Для дослідів використовували попередньо приготовану евтектичну суміш фторидів літію та натрію (% мол.)  $\text{LiF}(61)-\text{NaF}(39)$ , яку отримували шляхом сплавлення компонентів ( $\text{LiF}, \text{NaF}$  марки х.ч.). Температура плавлення евтектичної суміші (650 °С)

співпадає з наведеними в літературі [4]. Дифторид ітербію та нестехіометричний фторид тулію ( $\text{TmF}_{2.40}$ ) були отримані відновленням трифторидів відповідними металами у вакуумованій кварцевій ампулі при температурі 800—900 °С [5, 6] по реакції:



Трифториди гадолінію та ітрію отримували з оксидів відповідних металів марки х.ч. за наступними реакціями:



де  $\text{Ln} — \text{Y}, \text{Gd}$ .

Осади трифторидів промивали дистильованою водою та прожарювали при температурі 400 °С до повного видалення нітрату амонію.

Отримані зразки досліджували методами рентгенофазового аналізу, ІЧ- та УФ-спектроскопії.

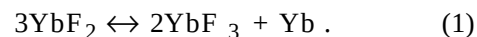
Рентгенофазовий аналіз (РФА) здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3М ( $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання) методом порошку, ідентифікацію фаз — за допомогою картотеки ASTM та по роботах Грайса [7—9]. ІЧ-спектроскопію виконували на спектрофотометрі Specord M-80 в області від 4000 до 200  $\text{cm}^{-1}$  на таблетованих зразках з бромідом калію. Спектроскопію дифузного відбиття досліджували на спектрофотометрі Lambda 9 (Perkin-Elmer) в діапазоні 200—2500 нм.

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Перетерті суміші фторидів складу  $\text{LiF}(56)-\text{NaF}(36)-\text{GdF}_3(7)-\text{YbF}_2(1)$  витримували у кварцевих ампулах впродовж 15 хв при температурі 680 °С з наступною

закалкою їх у холодній воді (0 °С). Після охолодження суміші були білого кольору.

У табл. 1 представлено рентгенофазовий аналіз отриманих зразків. З результатів РФА можна зробити висновок, що в даній системі утворюється

сполука  $\text{NaGdF}_4$ , яка характерна для подвійної ( $\text{NaF—GdF}_3$ ) [1] та потрібної ( $\text{LiF—NaF—GdF}_3$ ) систем [2]. Слід зазначити, що в таких умовах дифторид ітербію перетворюється у трифторид по реакції:



Т а б л и ц я 1

Послідовність рефлексів та ідентифікація фаз за результатами РФА суміші  $\text{LiF(56)—NaF(36)—GdF}_3(7)\text{—YbF}_2(1)$

| Зразок   |              | $\text{NaGdF}_4$ |              | $\text{LiF}$ |              | $\text{NaF}$ |              | $\text{YbF}_3$ |              |
|----------|--------------|------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------|--------------|
| <i>d</i> | <i>I</i> , % | <i>d</i>         | <i>I</i> , % | <i>d</i>     | <i>I</i> , % | <i>d</i>     | <i>I</i> , % | <i>d</i>       | <i>I</i> , % |
| 5.24607  | 30           | 5.208            | 95           | —            | —            | —            | —            | —              | —            |
| 3.17541  | 9            | —                | —            | —            | —            | —            | —            | 3.185          | 100          |
| 3.02281  | 40           | 3.012            | 95           | —            | —            | —            | —            | —              | —            |
| 2.97365  | 49           | 2.976            | 100          | —            | —            | —            | —            | —              | —            |
| 2.6143   | 11           | 2.604            | 5            | —            | —            | —            | —            | —              | —            |
| 2.33822  | 31           | —                | —            | —            | —            | —            | —            | —              | —            |
| 2.3151   | 94           | 2.315            | 35           | 2.325        | 95           | 2.319        | 100          | —              | —            |
| 2.11746  | 45           | 2.114            | 100          | —            | —            | —            | —            | —              | —            |
| 2.02296  | 100          | —                | —            | 2.013        | 100          | —            | —            | 2.028          | 40           |
| 1.74296  | 29           | —                | —            | —            | —            | —            | —            | 1.739          | 60           |
| 1.73528  | 38           | 1.730            | 15           | —            | —            | —            | —            | —              | —            |
| 1.63667  | 26           | —                | —            | —            | —            | 1.639        | 60           | 1.639          | 50           |
| 1.42986  | 19           | —                | —            | 1.424        | 48           | —            | —            | 1.431          | 5            |
| 1.34317  | 10           | —                | —            | —            | —            | 1.338        | 17           | 1.340          | 40           |
| 1.25004  | 9            | —                | —            | —            | —            | —            | —            | —              | —            |

Як показали дослідження, взаємодія при температурі 700 °С і витримці протягом 1.5 год дифториду ітербію  $\text{YbF}_2$  у розплавленій евтектичній суміші фторидів літію та натрію відбувається з утворенням складних фторидів ітербію та літію і натрію ( $\text{LiYbF}_4$ ,  $\text{NaYbF}_4$ ). Результати РФА суміші  $\text{LiF(58)—NaF(37)—YbF}_2(5)$  представлені в табл. 2.

З даних табл. 2 випливає, що компоненти евтектичної суміші впливають на зміщення рівноваги в бік розкладу дифториду по реакції (1) за рахунок утворення складних фторидних сполук тривалентного ітербію. Слід зазначити, що оксофторид ітербію в сумішах не зафіксований. Крім того, на дифрактограмі проявляються малоінтенсивні рефлекси, які не відносяться до жодної з визначених фаз.

При збільшенні вмісту трифториду гадолінію в суміші до 9 % мол. та додаванні незначної кількості дифториду ітербію (0.5 % мол.) з витримкою зразка протягом 10 хв при температурі ~700 °С, спостерігається дещо інша картина (табл. 3).

З результатів РФА можна зробити висновок, що при незначному вмісті дифториду ітербію (0.5 % мол.) у шихті він розподіляється між трифторидом

Т а б л и ц я 2

Рентгенофазовий аналіз зразка складу  $\text{LiF(58)—NaF(37)—YbF}_2(5)$  (% мол.)

| Зразок   |              | $\text{NaF}$ |              | $\text{LiF}$ |              | $\text{NaYbF}_4$ |              | $\text{LiYbF}_4$ |              | Зразок   |              | $\text{NaF}$ |              | $\text{LiF}$ |              | $\text{NaYbF}_4$ |              | $\text{LiYbF}_4$ |              |
|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------------|--------------|------------------|--------------|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------------|--------------|------------------|--------------|
| <i>d</i> | <i>I</i> , % | <i>d</i>     | <i>I</i> , % | <i>d</i>     | <i>I</i> , % | <i>d</i>         | <i>I</i> , % | <i>d</i>         | <i>I</i> , % | <i>d</i> | <i>I</i> , % | <i>d</i>     | <i>I</i> , % | <i>d</i>     | <i>I</i> , % | <i>d</i>         | <i>I</i> , % | <i>d</i>         | <i>I</i> , % |
| 6.006    | 43           | —            | —            | —            | —            | —                | —            | —                | —            | 2.019    | 50           | —            | —            | 2.013        | 100          | —                | —            | —                | —            |
| 3.875    | 35           | —            | —            | —            | —            | —                | —            | —                | —            | 2.000    | 14           | —            | —            | —            | —            | —                | —            | —                | —            |
| 2.993    | 18           | —            | —            | —            | —            | —                | —            | 2.996            | 100          | 1.935    | 10           | —            | —            | —            | —            | 1.942            | 10           | 1.923            | 70           |
| 2.894    | 29           | —            | —            | —            | —            | —                | —            | 2.905            | 30           | 1.812    | 12           | —            | —            | —            | —            | —                | —            | 1.815            | 40           |
| 2.862    | 22           | —            | —            | —            | —            | 2.874            | 100          | —                | —            | 1.667    | 10           | —            | —            | —            | —            | —                | —            | —                | —            |
| 2.607    | 14           | —            | —            | —            | —            | —                | —            | —                | —            | 1.634    | 24           | 1.639        | 60           | —            | —            | —                | —            | —                | —            |
| 2.332    | 33           | —            | —            | 2.325        | 95           | —                | —            | —                | —            | 1.581    | 8            | —            | —            | —            | —            | —                | —            | 1.588            | 50           |
| 2.309    | 100          | 2.319        | 100          | —            | —            | —                | —            | —                | —            | 1.457    | 7            | —            | —            | —            | —            | —                | —            | —                | —            |
| 2.176    | 10           | —            | —            | —            | —            | —                | —            | —                | —            | 1.451    | 6            | —            | —            | —            | —            | —                | —            | 1.452            | 20           |
| 2.087    | 15           | —            | —            | —            | —            | —                | —            | —                | —            | 1.428    | 15           | —            | —            | 1.424        | 48           | —                | —            | —                | —            |
| 2.047    | 13           | —            | —            | —            | —            | 2.062            | 70           | —                | —            | 1.334    | 7            | 1.338        | 17           | —            | —            | —                | —            | i                | —            |

Т а б л и ц я 3

Рентгенофазовий аналіз суміші  $\text{LiF}(55.2)\text{—NaF}(35.3)\text{—GdF}_3(9)\text{—YbF}_2(0.5)$  (% мол.)

| Зразок |      | NaF   |      | LiF   |      | NaGdF <sub>4</sub> |      | Yb    |      | YbF <sub>3</sub> |      |
|--------|------|-------|------|-------|------|--------------------|------|-------|------|------------------|------|
| d      | I, % | d     | I, % | d     | I, % | d                  | I, % | d     | I, % | d                | I, % |
| 5.246  | 30   | —     | —    | —     | —    | 5.208              | 95   | —     | —    | —                | —    |
| 3.181  | 18   | —     | —    | —     | —    | —                  | —    | 3.160 | 100  | 3.185            | 100  |
| 3.023  | 39   | —     | —    | —     | —    | 3.012              | 95   | —     | —    | —                | —    |
| 2.969  | 40   | —     | —    | —     | —    | 2.976              | 100  | —     | —    | —                | —    |
| 2.332  | 28   | —     | —    | 2.325 | 95   | —                  | —    | —     | —    | —                | —    |
| 2.309  | 40   | 2.319 | 100  | —     | —    | 2.315              | 35   | —     | —    | —                | —    |
| 2.115  | 41   | —     | —    | —     | —    | 2.114              | 100  | —     | —    | —                | —    |
| 2.021  | 100  | —     | —    | 2.013 | 100  | —                  | —    | —     | —    | 2.028            | 40   |
| 1.979  | 9    | —     | —    | —     | —    | 1.969              | 10   | —     | —    | 1.988            | 50   |
| 1.945  | 13   | —     | —    | —     | —    | —                  | —    | 1.935 | 80   | —                | —    |
| 1.734  | 34   | —     | —    | —     | —    | 1.730              | 15   | —     | —    | 1.739            | 60   |
| 1.701  | 8    | —     | —    | —     | —    | —                  | —    | —     | —    | —                | —    |
| 1.661  | 9    | —     | —    | —     | —    | —                  | —    | 1.651 | 100  | —                | —    |
| 1.631  | 11   | 1.639 | 60   | —     | —    | —                  | —    | —     | —    | 1.639            | 50   |
| 1.546  | 10   | —     | —    | —     | —    | 1.553              | 5    | —     | —    | 1.550            | 20   |
| 1.429  | 19   | —     | —    | 1.424 | 48   | —                  | —    | —     | —    | 1.431            | 5    |
| 1.344  | 8    | 1.338 | 17   | —     | —    | —                  | —    | —     | —    | 1.340            | 40   |
| 1.329  | 6    | —     | —    | —     | —    | —                  | —    | —     | —    | 1.330            | 40   |
| 1.218  | 10   | —     | —    | 1.214 | 10   | —                  | —    | —     | —    | —                | —    |

ітербію  $\text{YbF}_3$  та металічним ітербієм. Утворення трифториду та металічного ітербію відбувається за реакцією (1). Поява індивідуальної фази трифториду ітербію пов'язана з невеликим часом витримки суміші в розплавленому стані, недостатньому для протікання реакції  $\text{YbF}_3$  з компонентами евтектики. Металічний ітербій залишається в розплаві у вільному стані.

Аналогічне дослідження взаємодії суміші (% мол.)  $\text{LiF}(57)\text{—NaF}(36)\text{—GdF}_3(7)$  з 1 % мол. нестехіометричного фториду тулію ( $\text{TmF}_{2.4}$ ) проводили при температурі 700 °С протягом 15 хв. Результати РФА отриманого зразка, подібні до суміші з дифторидом ітербію, представлені в табл. 4.

Вивчення взаємодії нестехіометричного фториду тулію  $\text{TmF}_{2.40}$  з сумішшю  $\text{LiF}(57)\text{—NaF}(36)\text{—GdF}_3(7)$  є

логічним продовженням досліджень впливу компонентів цієї системи на дифториди лантаноїдів. Дійсно, РФА показав утворення аналогічних сполук ( $\text{NaGdF}_4$ ,  $\text{NaTmF}_4$ ), характерних для системи з  $\text{YbF}_2$ , а також появу в зразках елементного тулію.

При заміщенні гадолінію на трифторид ітрію та додаванні 1 % мол.  $\text{YbF}_2$  у суміші складу (% мол.)  $\text{LiF}(56)\text{—NaF}(36)\text{—YF}_3(7)\text{—YbF}_2(1)$  після її витримки при 700 °С впродовж 15 хв спостерігається утворення сполуки на основі фторидів натрію, ітрію та тривалентного ітербію, ідентичної до  $\text{Na}(\text{Y}_{0.57}\text{Yb}_{0.39}\text{Er}_{0.04})\text{F}_4$ . Результати РФА отриманого зразка представлені в табл. 5.

Швидше за все, склад реальної сполуки наступний:  $\text{Na}(\text{Y}_{0.57}\text{Yb}_{0.43})\text{F}_4$ . По результатам РФА для виявленої нової сполуки розраховані параметри кристалічної ґратки. Складний фторид кристалізується в гексагональній сингонії з параметрами:  $a = 5.9640 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.5242 \text{ \AA}$ ,  $V = 108.56 \text{ \AA}^3$ .

Дослідження ІЧ-спектрів показало, що вони складаються зі смуг поглинання в області  $350 \text{ см}^{-1}$ , характерних для валентних коливань зв'язку  $\text{Ln—F}$  ( $\text{Ln} = \text{Y, Gd, Yb}$ ) у трифторидах та дефор-

Т а б л и ц я 4

Рентгенофазовий аналіз зразка складу  $\text{LiF}(56)\text{—NaF}(36)\text{—GdF}_3(7)\text{—TmF}_{2.4}(1)$  (% мол.)

| Зразок |      | NaF   |      | LiF   |      | NaGdF <sub>4</sub> |      | NaTmF <sub>4</sub> |      | Tm    |      |
|--------|------|-------|------|-------|------|--------------------|------|--------------------|------|-------|------|
| d      | I, % | d     | I, % | d     | I, % | d                  | I, % | d                  | I, % | d     | I, % |
| 5.215  | 45   | —     | —    | —     | —    | 5.208              | 95   | 5.181              | 100  | —     | —    |
| 3.053  | 11   | —     | —    | —     | —    | —                  | —    | —                  | —    | 3.060 | 40   |
| 3.013  | 53   | —     | —    | —     | —    | 3.012              | 95   | —                  | —    | —     | —    |
| 2.959  | 64   | —     | —    | —     | —    | 2.976              | 100  | 2.976              | 100  | —     | —    |
| 2.607  | 12   | —     | —    | —     | —    | 2.604              | 5    | —                  | —    | 2.680 | 100  |
| 2.327  | 28   | 2.319 | 100  | 2.325 | 95   | —                  | —    | —                  | —    | —     | —    |
| 2.307  | 100  | —     | —    | —     | —    | 2.315              | 35   | —                  | —    | —     | —    |
| 2.113  | 53   | —     | —    | —     | —    | 2.114              | 100  | —                  | —    | —     | —    |
| 2.019  | 53   | —     | —    | 2.013 | 100  | —                  | —    | —                  | —    | —     | —    |
| 1.973  | 12   | —     | —    | —     | —    | 1.969              | 10   | —                  | —    | —     | —    |
| 1.796  | 12   | —     | —    | —     | —    | —                  | —    | —                  | —    | 1.766 | 80   |
| 1.729  | 51   | —     | —    | —     | —    | 1.730              | 15   | —                  | —    | —     | —    |

Продовження табл. 4

| Зразок   |              | NaF      |              | LiF      |              | NaGdF <sub>4</sub> |              | NaTmF <sub>4</sub> |              | Tm       |              |
|----------|--------------|----------|--------------|----------|--------------|--------------------|--------------|--------------------|--------------|----------|--------------|
| <i>d</i> | <i>I</i> , % | <i>d</i> | <i>I</i> , % | <i>d</i> | <i>I</i> , % | <i>d</i>           | <i>I</i> , % | <i>d</i>           | <i>I</i> , % | <i>d</i> | <i>I</i> , % |
| 1.697    | 8            | —        | —            | —        | —            | —                  | —            | 1.704              | 55           | —        | —            |
| 1.633    | 19           | 1.639    | 60           | —        | —            | —                  | —            | —                  | —            | —        | —            |
| 1.543    | 12           | —        | —            | —        | —            | —                  | —            | —                  | —            | 1.529    | 20           |
| 1.541    | 10           | —        | —            | —        | —            | —                  | —            | —                  | —            | ”        | ”            |
| 1.539    | 10           | —        | —            | —        | —            | —                  | —            | —                  | —            | ”        | ”            |
| 1.507    | 8            | —        | —            | —        | —            | —                  | —            | 1.508              | 20           | —        | —            |
| 1.427    | 14           | —        | —            | 1.424    | 48           | —                  | —            | 1.431              | 5            | —        | —            |
| 1.344    | 11           | 1.337    | 17           | —        | —            | —                  | —            | —                  | —            | 1.341    | 40           |
| 1.330    | 12           | —        | —            | —        | —            | —                  | —            | 1.325              | 15           | —        | —            |

Таблиця 5

Рентгенофазовий аналіз зразка системи LiF(56)—NaF(36)—YF<sub>3</sub>(7)—YbF<sub>2</sub>(1) (% мол.)

| Зразок   |              | NaF      |              | LiF      |              | Na(Y <sub>0.57</sub> Yb <sub>0.39</sub> Er <sub>0.04</sub> )F <sub>4</sub> |              |
|----------|--------------|----------|--------------|----------|--------------|----------------------------------------------------------------------------|--------------|
| <i>d</i> | <i>I</i> , % | <i>d</i> | <i>I</i> , % | <i>d</i> | <i>I</i> , % | <i>d</i>                                                                   | <i>I</i> , % |
| 5.18516  | 46           | —        | —            | —        | —            | 5.181                                                                      | 100          |
| 2.98822  | 54           | —        | —            | —        | —            | 2.976                                                                      | 85           |
| 2.91215  | 56           | —        | —            | —        | —            | 2.899                                                                      | 75           |
| 2.30939  | 100          | 2.319    | 100          | 2.325    | 95           | —                                                                          | —            |
| 2.27577  | 32           | —        | —            | —        | —            | 2.269                                                                      | 16           |
| 2.08720  | 64           | —        | —            | —        | —            | 2.079                                                                      | 70           |
| 2.01869  | 75           | —        | —            | 2.013    | 100          | —                                                                          | —            |
| 1.95289  | 23           | —        | —            | —        | —            | 1.949                                                                      | 12           |
| 1.76011  | 26           | —        | —            | —        | —            | 1.754                                                                      | 6            |
| 1.72470  | 34           | —        | —            | —        | —            | 1.721                                                                      | 35           |
| 1.70975  | 48           | —        | —            | —        | —            | 1.704                                                                      | 55           |
| 1.63267  | 39           | 1.639    | 60           | —        | —            | —                                                                          | —            |
| 1.51551  | 23           | —        | —            | —        | —            | 1.513                                                                      | 8            |
| 1.49243  | 22           | —        | —            | —        | —            | 1.490                                                                      | 9            |
| 1.42791  | 28           | —        | —            | 1.424    | 48           | 1.433                                                                      | 4            |
| 1.33405  | 28           | 1.338    | 17           | —        | —            | —                                                                          | —            |
| 1.30838  | 20           | —        | —            | —        | —            | 1.305                                                                      | 4            |
| 1.23227  | 22           | —        | —            | —        | —            | 1.229                                                                      | 8            |
| 1.21775  | 20           | —        | —            | 1.214    | 10           | —                                                                          | —            |

маційних — в області 270—290 см<sup>-1</sup> (рис. 1).

У спектрах дифузного відбиття (рис. 2) спостерігається смуга в області 200—400 нм, харак-

терна для 4*f*–5*d* електронних переходів в іонах Yb<sup>2+</sup>, а також при 980 нм — смуга, яка відноситься до 4*f*–4*f*-переходів в іонах Yb<sup>3+</sup>. Слід зазначити, що в евтектичній суміші LiF—NaF дифторид ітербію диспропорціонує на трифторид та метал неповністю, тому Yb<sup>2+</sup> фіксується електронними спектрами. Аналогічна ситуація відбувається і при додаванні до фторидної евтектики невеликих кількостей трифторидів гадолінію та ітербію.

**ВИСНОВКИ.** Таким чином, рентгенофазові дослідження зразків систем LiF—NaF—GdF<sub>3</sub>(YF<sub>3</sub>)—YbF<sub>2</sub> та LiF—NaF—GdF<sub>3</sub>—TmF<sub>2</sub> при нагріванні їх до 700 °C з різним часом витримки (від 10 хв до 1.5 год) показали, що дифторид ітербію(тулію) перетворюється у трифторид шля-

хом зміщення рівноваги LnF<sub>2</sub> ↔ LnF<sub>3</sub> у бік утворення трифториду, тобто вони не стабільні в таких розплавах. Це пов'язано з наступним утворенням подвійних фторидів складу: M<sup>I</sup>F·Yb(Tm)F<sub>3</sub>, де M<sup>I</sup> — Li, Na. Металічний ітербій(тулій), який виділяється при перебігу реакції диспропорції, знаходиться в аморфному стані в об'ємі розплаву.

У системі з ітрієм було зафіксовано утворення сполуки, подібної до Na(Y<sub>0.57</sub>Yb<sub>0.39</sub>Er<sub>0.04</sub>)F<sub>4</sub>, а саме — Na(Y<sub>0.57</sub>Yb<sub>0.43</sub>)F<sub>4</sub>, яка кристалізується в гексагональній сингонії з параметрами кристалічної ґратки: *a* = 5.9640, *c* = 3.5242 Å. Спектри дифузного відбиття вказують на присутність як Yb<sup>3+</sup>, так і Yb<sup>2+</sup>. Слід відмітити, що фторид ітербію (II)

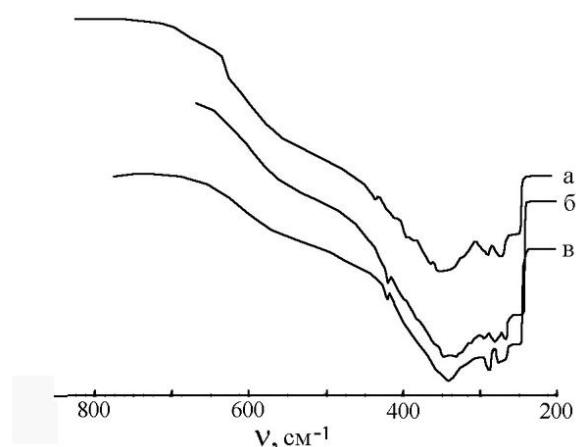


Рис. 1. ІЧ-спектри зразків, % мол.: *a* — LiF(56)—NaF(36)—GdF<sub>3</sub>(7)—YbF<sub>2</sub>(1); *б* — LiF(56)—NaF(36)—YF<sub>3</sub>(7)—YbF<sub>2</sub>(1); *в* — LiF(58)—NaF(37)—YbF<sub>2</sub>(5).

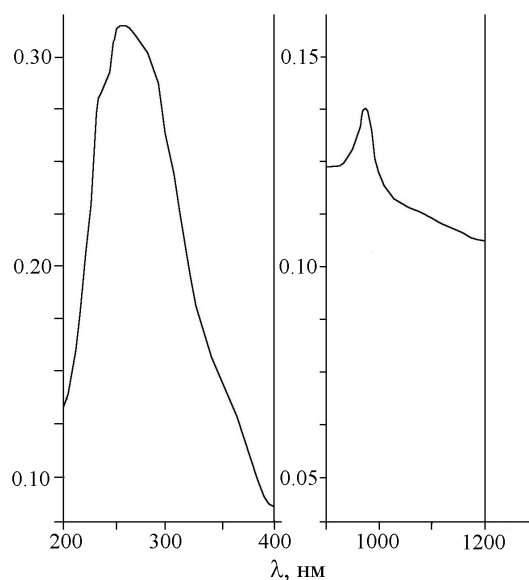


Рис. 2. УФ-спектр зразка складу, % мол.: LiF(56)—NaF(36)—GdF<sub>3</sub>(7)—YbF<sub>2</sub>(1).

не фіксується рентгенофазовим аналізом. Це пов'язано із аморфним станом YbF<sub>2</sub> або знаходженням його у малій кількості в зразках.

**РЕЗЮМЕ.** Рентгенофазовим методом (РФА), ІК-и УФ-спектроскопией исследовано поведение дифторида иттербия (тулия) в эвтектическом расплаве фторидов лития и натрия в присутствии примесей трифторида гадолиния или иттрия. РФА показал наличие в расплаве иттербия (тулия) в трехвалентном состоянии в виде соединений типа MLnF<sub>4</sub> (Ln — Yb, Tm, M — Li, Na). В ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения, характерные для связи Yb—F в YbF<sub>3</sub>. УФ-спектры плавящихся образцов указывают на присутствие в них иттербия

в различных степенях окисления (+3, +2). В образцах с иттрием обнаружена фаза Na(Y<sub>0.57</sub>Yb<sub>0.43</sub>)F<sub>4</sub>, которая идентична Na(Y<sub>0.57</sub>Yb<sub>0.39</sub>Er<sub>0.04</sub>)F<sub>4</sub>.

**SUMMARY.** X-ray diffraction method (XRD), infrared and ultraviolet spectroscopy to investigate the behavior of ytterbium (thulium) difluoride in the eutectic melt of lithium and sodium fluoride in the presence of impurities or yttrium gadolinium trifluoride. XRD showed the presence of a melt of ytterbium (thulium) in the trivalent state in the form of compounds such as MLnF<sub>4</sub> (Ln — Yb, Tm, M — Li, Na). In the IR spectra absorption bands characteristic of the Yb—F due to YbF<sub>3</sub>. The UV spectra of processed samples indicate the presence in them of ytterbium in various oxidation states (+3, +2). In samples with yttrium detected phase Na(Y<sub>0.57</sub>Yb<sub>0.43</sub>)F<sub>4</sub>, which is identical to the Na(Y<sub>0.57</sub>Yb<sub>0.39</sub>Er<sub>0.04</sub>)F<sub>4</sub>.

1. Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. -1999. -**44**, № 11. -С. 1792—1818.
2. Файдюк Н.В., Іваненко О.П., Компаніченко Н.М. та ін. // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 3. -С. 8—10.
3. Bruce Phebus, Boris Getman, Shane Kiley et al. // Solid State Ionics. -2005. -**176**. -P. 2631—2638.
4. Jan Lutzow Holm // Acta Chem. Scandinavica. -1965. -**19**. -P. 638—644.
5. Іваненко А.П., Компаніченко Н.М., Омельчук А.А. и др. // Журн. неорган. химии. -2010. -**55**, № 6. -С. 902—908.
6. Kompanichenko N.M., Omel'chuk A.O., Ivanenko O.P., Zinchenko V.F. // J. Fluorine Chem. -2010. -**131**. -P. 282—287.
7. Powder Diffraction File Completed by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards // Amer. Soc. for Testing Materials (ASTM). -Philadelphia, 1989.
8. Greis Von O. // Z. anorg. all. Chem. -1977. -**430**. -S. 175—198.
9. Greis Von O., Darstellung T. // Ibid. -1977. -**434**. -S. 89—94.

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

Надійшла 14.12.2010

УДК 544.353.3:547.97

**В.И. Ларин, С.А. Шаповалов**

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ФЕРРОЦИАНИДНЫХ АНИОНОВ С КАТИОНОМ ПИНАЦИАНОЛА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

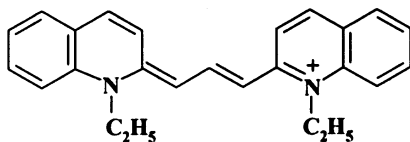
Установлена возможность образования ассоциатов между ферроцианидными металлокомплексными анионами [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> и катионным полиметиновым красителем пинацианолом в водном растворе. Определены энергетические характеристики ассоциатов, рассмотрено влияние на ассоциаты ионных ПАВ.

© В.И. Ларин, С.А. Шаповалов, 2011



**ВВЕДЕНИЕ.** В настоящее время актуально исследование свойств ряда “стандартных” ионов в связи с изучением процессов гетероассоциации [1—3], агрегации [4] и интеркаляции [5, 6] сложных по строению многоатомных частиц, в том числе красителей. Известен ряд работ о разнородной ассоциации неокрашенных органических ионов (тетрафенилборат (ТФБ<sup>−</sup>), тетрафениларсоний-ион (ТФА<sup>+</sup>)) с ионами красителей разных классов [2, 7—9] в водных растворах. Обращает на себя внимание тот факт, что накопление экспериментальных данных о равновесных характеристиках ассоциатов способствует не только развитию теории межмолекулярных взаимодействий, но и прогнозированию термодинамических и спектральных свойств образующихся в растворе соединений [10]. По этой причине представляет интерес взаимодействие красителей с металлокомплексными ионами. В ряду “стандартных” ионов своими характеристиками отличаются ферроцианидные анионы  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ( $\text{An}^{i-}$ ), изучающиеся как электрохимические редокс-системы и используемые для косвенного определения термодинамических характеристик сольватации индивидуальных ионов или разделения на составляющие (кулоновские, ван-дер-ваальсовы и т.д.) сложных меж-ионных взаимодействий [11, 12]. Сходство геометрического строения (правильный октаэдр) и химического состава позволяет объяснить различия в термодинамических характеристиках этих ионов различным проявлением электростатических (кулоновских) взаимодействий.

В ряду катионных красителей удачным сочетанием спектральных и протолитических характеристик обладает цианиновый краситель пинацианол (ПНЦ). Ранее [7, 13—15] установлена возможность взаимодействия катиона ( $\text{St}^+$ ) ПНЦ



(1-этил-2-[3-(1-этил-1Н-хинолин-2-илиден)-пропен-ил]-хинолиния) с рядом органических анионов, результатом которого является образование ионных ассоциатов различного стехиометрического состава.

Задачей данного исследования являлось установление условий (диапазоны и соотношение начальных концентраций компонентов), при кото-

рых катион-анионные взаимодействия приводят к образованию ассоциатов, а также рассмотрение энергетики ассоциатов и влияние на них ионных поверхностно-активных веществ (ПАВ).

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Использовали ПНЦ торговой марки Sigma (содержание основного вещества не менее 99 %). Квалификация солей  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  — х.ч.; их дополнительную очистку не проводили. Кислотность среды создавали фосфатным и боратным буферными растворами, добавками  $\text{HCl}$  или  $\text{NaOH}$ . Компоненты буферных растворов не оказывали заметного влияния на изучаемые взаимодействия. Исходные препараты солей и ПНЦ считали полностью диссоциированными в водном растворе при всех используемых концентрациях. Значения pH контролировали с помощью стеклянного электрода. Спектры поглощения измеряли при комнатной температуре непосредственно после приготовления фотометрируемых растворов на спектрофотометрах Hitachi-U3210, СФ46. Погрешность измеряемых значений длин волн ( $\lambda$ ) в диапазоне 400—690 нм составляла  $\pm 0.5$  нм. Взаимодействие между окрашенным ПНЦ<sup>+</sup> и практически бесцветными  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  исследовалось при кислотности раствора, которая обеспечивала существование соответствующих протолитических форм  $\text{St}^+$  и  $\text{An}^{i-}$  (фосфатный буферный раствор, pH 6.9). Катионное ПАВ — цетилпиридиний бромид (ЦПБ)  $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5]\text{Br}$  и анионное — додецилсульфат натрия (ДДСН)  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$  — содержали не менее 90 % основного вещества. Влияние ПАВ на ассоциаты изучали в интервалах концентраций ЦПБ  $1 \cdot 10^{-6}$ — $9 \cdot 10^{-4}$  и ДДСН  $1 \cdot 10^{-6}$ — $9 \cdot 10^{-3}$  моль/л, принимая во внимание значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) соответственно  $(6.6\text{—}9.0) \cdot 10^{-4}$  и  $8.1 \cdot 10^{-3}$  моль/л [16].

**Разнородная ассоциация  $\text{St}^+$  с  $\text{An}^{i-}$ .** В интервале pH 4.5—9.5 преобладает форма однозарядного катиона ПНЦ (показатель равновесной константы диссоциации двухзарядного катиона 3.5 [17]). Краситель способен к протонизации в сильно кислых растворах и заметно гидролизует при pH более 10. Процессы протонизации и гидролиза сопровождаются нарушением хромофорной системы и, как следствие, приводят к обесцвечиванию раствора. В связи с этим при исследовании ассоциации  $\text{St}^+$  с  $\text{An}^{i-}$  кислотность водных растворов поддерживали в диапазоне 4.5—9.5 ед. pH, обеспе-



чивающем существование необходимых протолитических форм красителя и ферроцианидных солей.

Характерной особенностью ПНЦ является существенная зависимость светопоглощения от собственной концентрации. При увеличении концентрации ПНЦ от  $3.8 \cdot 10^{-6}$  до  $5.6 \cdot 10^{-5}$  моль/л и более имеет место перераспределение интенсивностей полос: длинноволновая ( $\alpha$ -полоса с  $\lambda_{\max} = 600$  нм ( $16670 \text{ см}^{-1}$ )) снижает свою интенсивность, а соседняя ( $\beta$ -полоса с  $\lambda_{\max} = 550$  нм ( $18180 \text{ см}^{-1}$ )) — увеличивает. Такой ход изменений объясняется превращением мономера в димер (логарифм равновесной константы димеризации ПНЦ равен  $4.79 \pm 0.06$ ; более детально спектральные особенности ПНЦ рассмотрены в работах [14, 15, 18]).

Нами экспериментально установлено, что, по мере добавления возрастающих количеств  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  или  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  к неизменному содержанию пинацианола,  $\alpha$ - и  $\beta$ -полосы катиона уменьшают светопоглощение. При этом возникает новая коротковолновая полоса с  $\lambda_{\max} = 475$  нм ( $21050 \text{ см}^{-1}$ ). В качестве примера на рис. 1 показаны соответствующие спектральные сдвиги (отмечены стрелками) для системы ПНЦ +  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Примечательно, что спектральные изменения начинают проявляться независимо от начальной концентрации красителя. Так, концентрации ПНЦ на рис. 1, а и б различаются в 10 раз (на рис. 1, а доля мономера ПНЦ существенно выше доли димера и интенсивность  $\alpha$ -полосы выше, чем  $\beta$ -полосы, кривая 1; на рис. 1, б содержания мономера и димера сопоставимы и преобладает  $\beta$ -полоса, кривая 1). Изменения оптической плотности ( $A$ ) происходят при сравнительно небольших содержаниях  $\text{An}^{i-}$ , даже меньших, чем  $\text{St}^+$  (на рис. 1, а спектры 2, 3; на рис. 1, б спектры 2–4).

Характер спектральных изменений в системах  $\text{St}^+ + \text{An}^{i-}$ , очевидно, связан с возможностью образования соединений разной стехиометрии. На это указывает, наряду с возникновением в спектрах коротковолновой полосы, также уменьшение  $A$  в длинноволновой области ( $15625\text{—}15270 \text{ см}^{-1}$ , см. рис. 1) и экспериментально установленный факт появления в растворе твердой фазы при более высоких концентрациях противоионов ( $\geq 6.0 \cdot 10^{-5}$  моль/л  $\text{St}^+$  и  $\geq (1\text{--}3) \cdot 10^{-4}$  моль/л  $\text{An}^{i-}$ ).

Обращает на себя внимание, что наблюдаемые в системах ферроцианидный анион + катион пинацианола спектральные изменения сходны с ранее установленными для систем катион красителя + ТФБ<sup>-</sup> [19], анион красителя + ТФА<sup>+</sup> [7], катион кра-

сителя + анион красителя [1—3, 8, 19, 20, 21]. Подобные изменения интерпретируются как образование между противоионами разнородных ассоциатов.

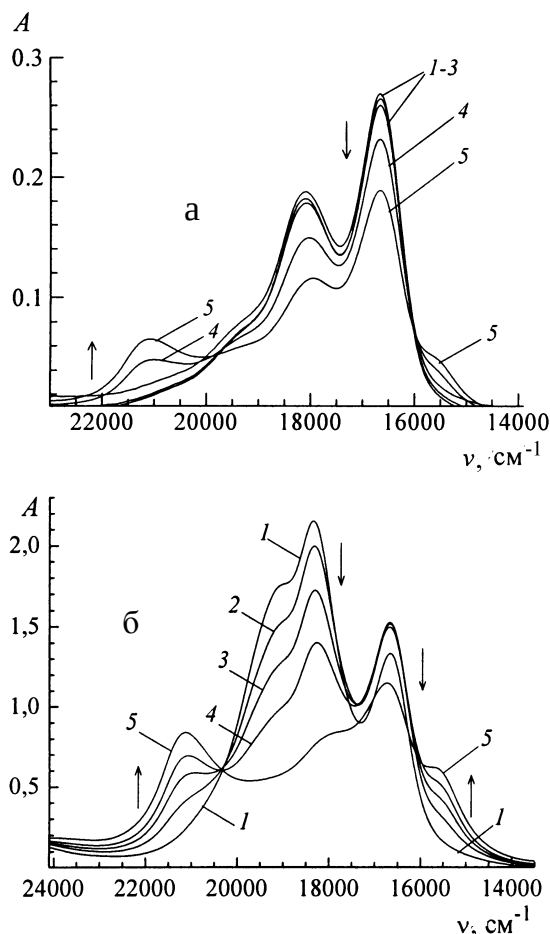


Рис. 1. Спектры поглощения в системе ПНЦ +  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Содержание, моль/л: а — ПНЦ: 1–6 —  $3.8 \cdot 10^{-6}$ ;  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ : 1 — 0; 2 —  $1.0 \cdot 10^{-6}$ ; 3 —  $2.0 \cdot 10^{-6}$ ; 4 —  $4.0 \cdot 10^{-6}$ ; 5 —  $2.0 \cdot 10^{-5}$ ; б — ПНЦ: 1–5 —  $3.8 \cdot 10^{-5}$ ;  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ : 1 — 0; 2 —  $2.0 \cdot 10^{-6}$ ; 3 —  $4.0 \cdot 10^{-6}$ ; 4 —  $6.0 \cdot 10^{-6}$ ; 5 —  $4.0 \cdot 10^{-5}$ . рН 6.9. Здесь и на рис. 3 раствор сравнения — вода; длина поглощающего слоя — 1 см;  $A$  — оптическая плотность, отн. ед.;  $\nu$  — волновое число,  $\text{см}^{-1}$ .

*Энергетика, строение ассоциатов и взаимодействие их с ионными ПАВ.* Нами выяснены энергетические состояния ряда ассоциатов  $\text{St}^+ + \text{An}^{i-}$  различного стехиометрического состава. Исходя из значений стандартной энтальпии образования  $\Delta H_f^0$  для ПНЦ<sup>+</sup>,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (908, 1410 и 2182 кДж/моль соответственно), определена разность между алгебраической суммой  $\Sigma \Delta H_f^0 (n\text{Ct}^+,$

$\text{An}^{\text{I-}}$  компонентов ( $\Delta H_f^{\circ}/\text{сумм}$ ) и величиной  $\Delta H_f^{\circ}$  ассоциатов (таблица; стандартные условия, вакуум, метод РМ6, пакет МОРАС [22]; в расчетной части работы принимал участие Е. Самойлов). Как следует из представленных данных, значения  $\Delta H_f^{\circ}/\text{сумм} - \Delta H_f^{\circ}$  свидетельствуют о разной энергетической “выгодности” образования соединений типа  $(\text{Ct}^+)_2\text{An}^{\text{I-}}$  и  $(\text{Ct}^+)_3\text{An}^{\text{I-}}$ : более предпочтительно образование таких ассоциатов у аниона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

На рис. 2 в качестве примеров изображено взаимное расположение противоионов в ассоциатах  $\text{Ct}^+$ . Как показывают расчеты, варьирование взаимным расположением противоионов в системе

#### Энергетические характеристики ассоциатов ПНЦ<sup>+</sup>

| Состав ассоциатов                                                         | $\Delta H_f^{\circ}$ | $\Delta H_f^{\circ}/\text{сумм} - \Delta H_f^{\circ}$ |
|---------------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------------------------|
|                                                                           | кДж/моль             |                                                       |
| $3\text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{Ct}^+ + \text{Cl}^-$ | 565                  | —                                                     |
| $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 2\text{Ct}^+$                            | 2583                 | 643                                                   |
| $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 3\text{Ct}^+$                            | 2350                 | 1784                                                  |
| $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + 2\text{Ct}^+$                            | 1816                 | 2182                                                  |
| $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + 3\text{Ct}^+$                            | 2531                 | 2375                                                  |
| $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + 4\text{Ct}^+$                            | 2968                 | 2846                                                  |

П р и м е ч а н и е. Размах варьирования величины  $\Delta H_f^{\circ}$  составляет 4—7 кДж/моль.

$3\text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{Ct}^+ + \text{Cl}^-$  не влечет существенно-го изменения получаемых  $\Delta H_f^{\circ}$ , но способно привести к некорректному результату — образованию ковалентных связей между анионом и катионом. В целом финальные варианты геометрической оптимизации структур типа  $\text{Ct}^+ + \text{An}^{\text{I-}}$  характеризуются рядом локальных энергетических минимумов, весьма близких по численным значениям. Особенностью рассматриваемых ассоциатов является также тот факт, что сильнополярные  $-\text{C}=\text{N}-$  группы ферроцианидных анионов индуцируют образование межмолекулярных водородных связей (рис. 2) с участием водородных атомов полиметиновой цепи или гетероатомов  $\text{Ct}^+$ .

Добавки ДДСН или ЦПБ к смесям  $\text{Ct}^+ + \text{An}^{\text{I-}}$  вызывают спектральные изменения, которые свидетельствуют о разрушении ассоциатов (рис. 3). Наиболее полное разрушение ассоциата происходит в мицеллах ПАВ. В спектрах поглощения наблюдается восстановление контуров полос ПНЦ и усиление интенсивности светопоглощения с увеличением содержания ионного ПАВ в растворе. Так, исходный контур спектров поглощения смеси ПНЦ<sup>+</sup> с  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (кривая 2 на рис. 3, а) по мере увеличения концентрации ДДСН существенно изменяется (кривые 3, 4) и в итоге (кривая 5) напоминает собой светопоглощение ПНЦ в мицеллах ДДСН (кривая 6). Аналогичные изменения происходят в системе ПНЦ +  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  + ЦПБ (рис. 3, б). Характерной чертой ПНЦ является то, что в мицеллах ионных ПАВ краситель обладает боль-

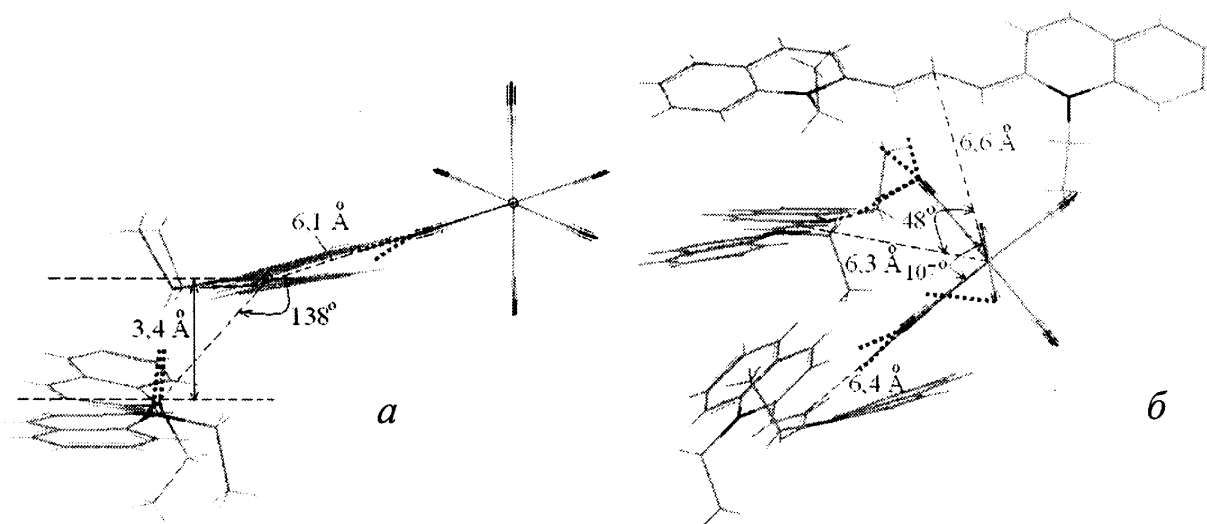


Рис. 2. Взаимное расположение ионов в ассоциатах: а — система  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 3\text{Ct}^+$ ; б — система  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + 2\text{Ct}^+$ . Короткими штрихами обозначена водородная связь.

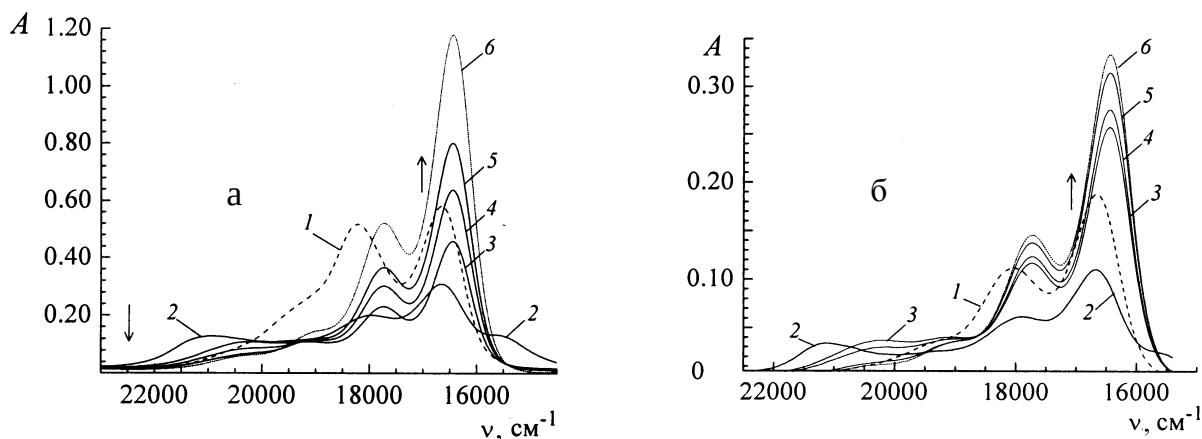
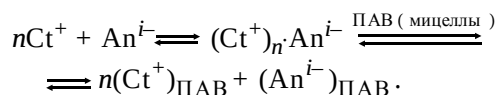


Рис. 3. а — Изменение светопоглощения в системе ПНЦ +  $K_3[Fe(CN)_6]$  + ДДСН. Содержание, моль/л: ПНЦ: 1–6 —  $5.8 \cdot 10^{-6}$ ;  $K_3[Fe(CN)_6]$ : 1, 6 — 0; 2–5 —  $1.2 \cdot 10^{-5}$ ; ДДСН: 1, 2 — 0; 3 —  $2.4 \cdot 10^{-4}$ ; 4 —  $5.9 \cdot 10^{-4}$ ; 5 —  $3.0 \cdot 10^{-3}$ ; 6 —  $9.0 \cdot 10^{-3}$ ; б — ПНЦ: 1–6 —  $1.4 \cdot 10^{-6}$ ;  $K_3[Fe(CN)_6]$ : 1, 6 — 0; 2–5 —  $1.2 \cdot 10^{-5}$ ; ЦПБ: 1, 2 — 0; 3 —  $8.5 \cdot 10^{-5}$ ; 4 —  $1.9 \cdot 10^{-4}$ ; 5 —  $3.0 \cdot 10^{-4}$ ; 6 —  $9.0 \cdot 10^{-4}$ . рН 6.9.

шей интенсивностью окраски, чем в воде, а  $\alpha$ - и  $\beta$ -полосы поглощения претерпевают батохромные сдвиги (например, в мицеллах ДДСН они составляют примерно 7 нм).

При добавках ЦПБ спектральные изменения фиксируются при меньших содержаниях ПАВ, чем при добавлении ДДСН: концентрации ДДСН систематически выше (кривые 3–5 на рис. 3, а), чем концентрации ЦПБ (кривые 3–5 на рис. 3, б). Очевидно, неравноценность воздействия ПАВ на ассоциаты связана с тем обстоятельством, что вышеприведенное значение ККМ у ЦПБ значительно меньше, чем у ДДСН. В мицеллах ионных ПАВ ферроцианидные анионы уже не образуют разнородного ассоциата с катионом. Ионы практически изолированы друг от друга и сольбилизованы мицеллами соответствующего ПАВ. Равновесие между  $St^+$  и  $An^+$  можно представить схемой:



Отметим, что подобные эффекты обнаружены для разнородных ассоциатов различных классов красителей: оксиксантенов [23], родаминов [19], сульфоталеинов [24], ализаринов [25].

Особенностью систем  $St^+ + An^{i-} + ДДСН$ ,  $St^+ + An^{i-} + ЦПБ$  является кинетический характер разрушения ассоциатов: увеличение светопоглощения растворов происходит не сразу после добавления ПАВ, а продолжается определенное время. Заметим, что образование ассоциата, например, меж-

ду катионным цианином и додецилсульфат-анионом (ДДС) также имеет кинетический характер. Но между двумя процессами имеется принципиальное различие. Соединение  $St^+$  с ДДС происходит за доли секунды, с высокой скоростью (константа скорости реакции достигает  $30 \text{ с}^{-1}$  [26]). В отличие от этого, разрушение ассоциата может длиться несколько десятков и сотен секунд (в зависимости от начальных концентраций компонентов, состава ассоциата), особенно при концентрациях ионных ПАВ, существенно меньших ККМ.

Изучение стехиометрии ассоциатов типа  $St^+ + An^{i-}$ , образующихся в водном растворе, является предметом дополнительного исследования. Детальнее предстоит изучить и кинетику их взаимодействия с ионными ПАВ. Однако становится ясным, что весомый вклад в ассоциацию вносят не кулоновские взаимодействия, а полученные результаты подтверждают равновесный характер образования этих соединений и согласуются с имеющимися представлениями о природе разнородных ассоциатов красителей.

**РЕЗЮМЕ.** Встановлено можливість утворення асоціатів між фероціанідними металокомплексними аніонами  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  і катионним поліметиновим барвником пінаціанолом у водному розчині. Визначено енергетичні характеристики асоціатів, розглянуто вплив на асоціати іонних ПАВ.

**SUMMARY.** The possibility of formation of associates between ferrocyanide metal complex anions  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  and cationic polymethine pinacyanol was established in aqueous solution. The energy characteristics of the associates have been determined and the ionic surfactants influence on the associates has been considered.

1. Ларин В.И., Шаповалов С.А. // Укр. хим. журн. -2004. -70, № 5. -С. 10—21.
2. Ищенко А.А., Шаповалов С.А. // Журн. прикл. спектроскопии. -2004. -71, № 5. -С. 557—578.
3. Шаповалов С.А. // Журн. прикл. химии. -2007. -74, № 11. -С. 1801—1806.
4. Шапиро Б.И. // Успехи химии. -2006. -69, № 5. -С. 484—509.
5. Evstigneev M.P., Evstigneev V.P., Hernandez Santiago A.A., Davies D.B. // Europ. J. Pharmaceut. Sci. -2006. -28, № 1–2. -Р. 59—66.
6. Giménez-Romero D., Bueno P.R., Gabrielli C. et al. // J. Phys. Chem. B. -2006. -110, № 39. -Р. 19352—19363.
7. Ищенко А.А., Деревянко Н.А., Попов С.В. и др. // Изв. Академии наук. Сер. хим. -1997. -№ 5. -С. 950—955.
8. Шаповалов С.А., Самойлов Е.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -2007. -50, № 5. -С. 92—97.
9. Ларин В.И., Самойлов Е.А., Добриян М.А., Шаповалов С.А. // Там же. -2007. -50, № 10. -С. 52—57.
10. Шаповалов С.А. // Журн. физ. химии. -2008. -82, № 9. -С. 1685—1691.
11. Hocking R.K., Wasinger E.C., de Groot F.M.F. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2006. -128, № 32. -Р. 10442—10451.
12. Цирлина Г.А., Титова Н.В., Назмутдинов Р.Р., Пет-  
рий О.А. // Электрохимия. -2001. -37, № 1. -С. 15—25.
13. Шаповалов С.А., Добриян М.А., Сахно Т.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -2008. -51, № 2. -С. 38—43.
14. Шаповалов С.А. // Журн. прикл. химии. -2008. -81, № 7. -С. 1082—1087.
15. Шаповалов С.А., Добриян М.А., Сахно Т.В., Киселева Я.С. // Укр. хим. журн. -2008. -74, № 4. -С. 71—76.
16. Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. Поверхностно-активные вещества: Справочник. -Ленинград: Химия, 1979.
17. Herz A.H. // Photogr. Sci. and Eng. -1974. -18, № 2. -Р. 207—215.
18. Шаповалов С.А., Самойлов Е.А. // Изв. Академии наук. Сер. хим. -2008. -№ 7. -С. 1379—1389.
19. Шаповалов С.А., Ларин В.И., Гладков Е.С., Черная Т.А. // Укр. хим. журн. -2004. -70, № 4. -С. 84—87.
20. Shapovalov S.A., Kiseliova Ya.S. // Chem. & Chem. Technol. -2010. -4, № 4. -Р. 271—276.
21. Шаповалов С.А. // Журн. общ. химии. -2010. -80, № 5. -С. 783—793.
22. Stewart J.J.P. MOPAC 2000. User's Manual. -New York: Fujitsu Limited, 2000.
23. Шаповалов С.А., Свищева Я.А. // Журн. прикл. химии. -2002. -75, № 3. -С. 463—467.
24. Шаповалов С.А., Киселева Я.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -2010. -53, № 6. -С. 22—26.
25. Шаповалов С.А., Свищева Я.А. // Вісн. Харків. націон. ун-ту. Хімія. -2010. -№ 932, вип. 19(42). -С. 62—69.
26. Takeda K., Tatsumoto N., Tatsuma Y. // J. Colloid. Interface Sci. -1974. -47, № 1. -Р. 128—133.

Научно-исследовательский институт химии  
при Харьковском национальном университете  
им. В.Н. Каразина

Поступила 11.02.2011

УДК 546.56:54—386

Д.А. Кутолей, А.В. Штеменко

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНАТОВ МЕДИ С ЭТИЛЕНДИАМИНОМ И 2-АМИНОЭТАНОЛОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Методами потенциометрии и фотометрии исследован процесс комплексообразования в системе  $\text{Cu}^{2+}$ —1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты и двух основных лигандов — 2-аминоэтанола и этилендиамина. Доказано образование в водных растворах разнолигандных комплексных соединений, установлен их состав и рассчитаны их константы устойчивости.

**ВВЕДЕНИЕ.** Карбоксил- и фосфорсодержащие комплексоны образуют с биометаллами ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,

$\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) комплексы высокой устойчивости. Физико-химическое изуче-

© Д.А. Кутолей, А.В. Штеменко, 2011

ние процессов комплексообразования с биометаллами и сопоставление с данными биологов и агрохимиков показало, что влияние комплексонов на поведение биометаллов в организме растения и животного симбатно константам устойчивости их комплексов в растворах, то есть в растениях не нарушаются общие физико-химические закономерности [1].

Используя принципы смешанолигандного комплексообразования, когда каждый из лигандов имеет свои специфические функциональные группы, связываемые с ионом металла-комплексообразователя, можно проводить направленное изменение координационной сферы. Такой принцип в природе реализован в виде смешанолигандных соединений биометаллов с аминокислотами и витаминами в форме простейших ферментных систем [2].

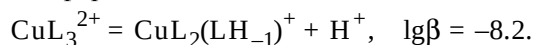
В литературе описано большое количество работ, посвященных образованию гетеролигандных комплексонов [3, 4]. Большая часть этих работ описывает соединения, содержащие в качестве комплексона молекулу этилендиаминтетрауксусной кислоты — ЭДТА или аналогичные полиаминокислоты [5]. Имеются также литературные данные о применении таких препаратов в сельском хозяйстве, где указывается на большую биологическую эффективность гетеролигандных комплексонов по сравнению с гомолигандными [6].

Целью данной работы является исследование взаимодействия моноядерных и биядерных комплексов оксиэтилидендифосфонатов меди(II) с 2-аминоэтанолом и этилендиамином в водных растворах.

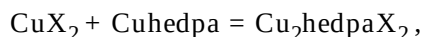
1-гидроксиэтилидендифосфовая кислота — ОЭДФ, помимо устойчивых простых комплексов с большинством переходных металлов, также может образовывать биядерные комплексы. В литературе подробно описаны механизмы формирования и свойства аналогичных биядерных комплексонов ЭДТА, как наиболее изученного комплексона. По данным литературы [7], такие биядерные комплексы могут взаимодействовать в растворе с дополнительными лигандами, переходя в биядерные разнолигандные смешанные по лиганду комплексы. Для ЭДТА образование таких комплексов было показано для комплексонов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  [8]. Для ОЭДФ сведений об образовании таких комплексных соединений в растворах не обнаружено.

Для исследования представляют интерес два таких лиганда как этилендиамин (en) и 2-амино-

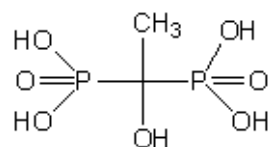
этанол (mea), поскольку оба лиганда образуют несколько типов гомолигандных комплексов в растворе. Логарифмы констант устойчивости ( $\lg\beta$ ) комплексных форм  $[\text{Cu}en]^{2+}$  и  $[\text{Cu}(en)_2]^{2+}$  соответственно составляют 10.55 и 19.6 [9]. С ионами меди(II) 2-аминоэтанол, согласно литературным данным, образует комплексные частицы  $[\text{Cu}mea]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(mea)_2]^{2+}$  и  $[\text{Cu}(mea)_3]^{2+}$  с логарифмами констант устойчивости, соответственно равными 4.50, 4.05 и 3.33 [10]. Причем присоединение четвертого лиганда является маловероятным, а плоско-квадратное окружение реализуется за счет хелатного эффекта при присоединении третьего лиганда в депротонированной форме:



**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Образование двухядерных смешанных соединений оксиэтилидендифосфонатов меди(II) с азотсодержащими лигандами этилендиамином и 2-аминоэтанолом в растворе изучали методом, разработанным в работе [11]. Суть его заключается в измерении отклонения зависимости оптической плотности растворов, содержащих различные соотношения гомолигандных моноядерных комплексов меди(II), от аддитивности. Таким образом, изучалась реакция:



где X — азотсодержащий лиганд, 2-аминоэтанол или этилендиамин; hedpa — анион оксиэтилидендифосфоновой кислоты:



ОЭДФ ( $\text{H}_4\text{hedpa}$ )

Для этого готовили изомольярные серии растворов  $\text{Cu}(\text{hedpa})$  и  $\text{CuX}_2$ . Общая концентрация ионов меди(II) в растворе составляла 0.01 моль/л, концентрация оксиэтилидендифосфоната менялась в широком интервале. Концентрацию лигандов X в рабочих растворах определяли соотношением  $C_X^0 = 2(C_{\text{Cu}^{2+}}^0 - C_{\text{hedpa}}^0) + [\text{X}]$ , где  $[\text{X}]$  — равновесная концентрация лиганда X, представляющая такой избыток лиганда, который необходим, чтобы обеспечить максимальную мольную долю комплекса:

$$\alpha_{\text{CuX}_2} = \beta_2[\text{X}]^2 / (1 + \beta_1[\text{X}] + \beta_2[\text{X}]^2) \approx 1,$$

где  $\beta$  — константы образования моно- и билигандных комплексов.

Ионную силу растворов поддерживали равной 0.2 с помощью  $\text{KNO}_3$ . Оптическую плотность растворов измеряли при  $\lambda = 740$  нм на спектрофотометре СФ-46 в кюветах с толщиной оптического слоя 1.0 см.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Исследования образования моноядерных комплексов меди(II) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой и этилендиамином проведены авторами работы [12] и нами в статье [13]. Показано, что комплексные частицы, содержащие одновременно оксиэтилидендифосфонат-ионы и этилендиамин, образуются в широком диапазоне pH водных растворов. С 2-аминоэтанолом для комплексонатов ЭДТА известны смешанные комплексы. Логарифм константы реакции присоединения:



Данные спектрофотометрии свидетельствуют о том, что при добавлении 2-аминоэтанола к растворам, содержащим оксиэтилидендифосфонат меди(II), наблюдается гипсохромный сдвиг полосы поглощения при увеличении концентрации 2-аминоэтанола в растворах с  $\text{pH} \geq 8.5$  (рис. 1).

Для изучения реакции моноядерного комплекса ОЭДФ с 2-аминоэтанолом проведено потенциометрическое титрование растворов, содержащих ионы меди(II), оксиэтилидендифосфоновую

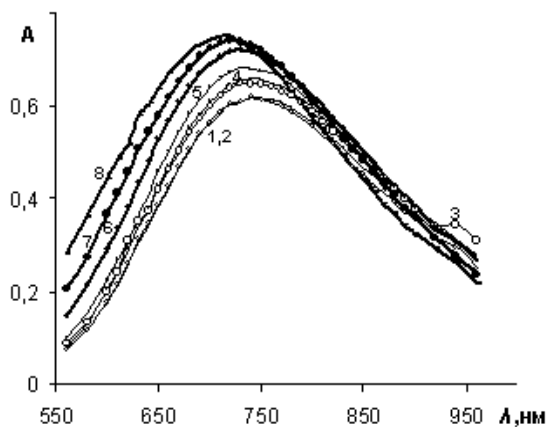


Рис. 1. Спектры поглощения растворов, содержащих ионы  $\text{Cu}^{2+}$  (0.0097 моль/л), ОЭДФ (hedpa) и дополнительный лиганд 2-аминоэтанол (mea), моль/л: 1 — 0.01 hedpa, 0 mea; 2 — 0 hedpa, 0.01 mea; 3 — 0.01 hedpa, 0.005 mea; 4 — 0.01 hedpa, 0.01 mea; 5 — 0.01 hedpa, 0.015 mea; 6 — 0.01 hedpa, 0.04 mea; 7 — 0.01 hedpa, 0.08 mea.  $\text{pH} 8.5$ ,  $I = 0.2 \text{ M KNO}_3$ .

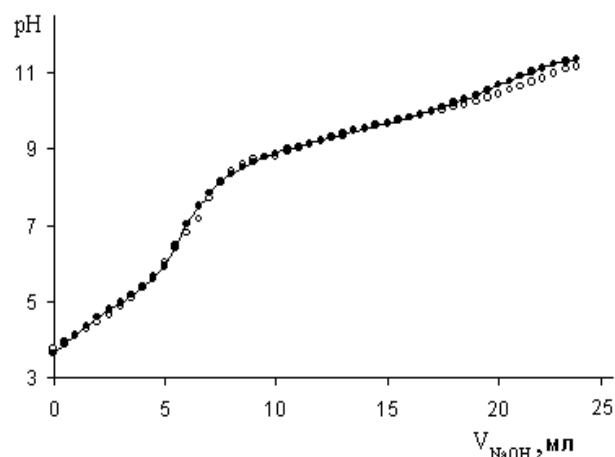


Рис. 2. Кривая pH-метрического титрования раствора, содержащего, моль/л: ионы  $\text{Cu}^{2+}$  — 0.0055, hedpa — 0.01, mea — 0.01 и аналогичная кривая, рассчитанная с помощью математической модели.

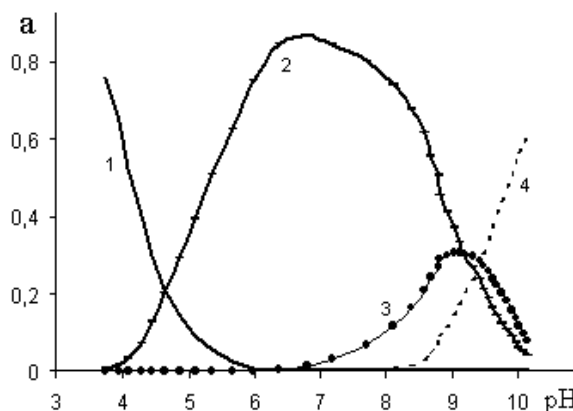
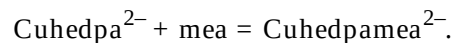


Рис. 3. Диаграмма распределения комплексов в системе  $\text{Cu}^{2+}$ —hedpa—mea.  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.0055$  моль/л: 1 —  $\text{H}_4\text{hedpa}$ ; 2 —  $\text{Cu hedpa 2}$ ; 3 —  $\text{Cu hedpa mea 2}$ ; 4 —  $\text{Cu hedpa mea 3}$ .

кислоту и 2-аминоэтанол в соотношении 1:1:1 (рис. 2). Используя эти данные, с помощью программы CLINP [14] была смоделирована система, содержащая ряд комплексных частиц, и распределение их в зависимости от pH водных растворов (рис. 3). Логарифм константы присоединения ( $\lg \beta_{\text{прис}}$ ) 2-аминоэтанола к депротонированному комплексу  $\text{Cu hedpa}^{2-}$  оказался равным 2.42:



Смешанолигандный комплекс образуется при  $\text{pH} \geq 9$ , в том диапазоне, где могут существовать два комплекса с 2-аминоэтанолом — в виде катиона  $[\text{Cu}(\text{meaH}_1(\text{mea}))^+]$  и незаряженной комплекс-

ной частицы  $[\text{Cu}(\text{mea})_2]$  [15].

Для присоединения этилендиамина к аналогичному комплексу  $\lg\beta_{\text{прис}}$  составляет 4.7 [13].

Для изучения комплексообразования ионов меди(II) в случае образования комплексов состава  $\text{Cu} : \text{hedpa} = 2:1$  были рассмотрены реакции присоединения этих азотсодержащих основных лигандов к биядерным комплексам оксиэтилидендифосфоновой кислоты с ионами меди(II).

На графике зависимости оптической плотности (рис. 4) от соотношения комплексных форм ионов меди замечен излом при стехиометрическом соотношении взаимодействующих комплексов 1:1.

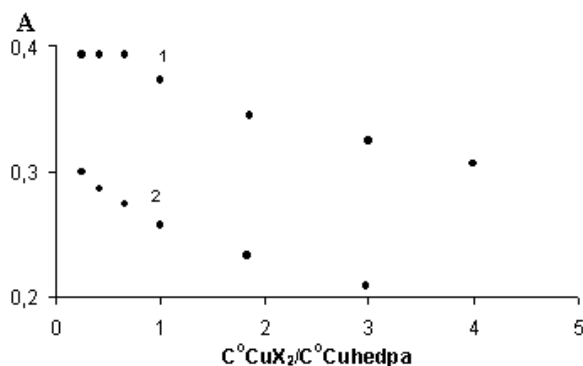


Рис. 4. Зависимость оптической плотности растворов от соотношений  $C^0_{\text{CuX}_2} / C^0_{\text{Cuhedpa}}$ , X — mea (1), en (2).  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.025$  моль/л.

Если при взаимодействии  $\text{Cu}_{\text{en}_2}$  и  $\text{Cu}_{\text{mea}_2}$  с  $\text{Cu}_{\text{hedpa}}$  образуются комплексы  $\text{Cu}_2\text{hedpaen}_2$  и  $\text{Cu}_2\text{hedpamea}_2$ , то уравнению

$$C^0_{\text{Cuhedpa}} \cdot C^0_{\text{CuX}_2} / \Delta A = (C^0_{\text{Cu}^{2+}} + 1/K_D) \cdot 1/\epsilon - \Delta A / (\Delta\epsilon)^2$$

будет соответствовать линейная зависимость

$$C^0_{\text{Cuhedpa}} \cdot C^0_{\text{CuX}_2} / \Delta A \text{ от } A,$$

где  $\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{Cu}_2\text{hedpaen}_2} - 1/2(\epsilon_{\text{CuX}_2} + \epsilon_{\text{Cuhedpa}})$ ,  $\Delta\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{Cu}_2\text{hedpaen}_2}$ ,  $\epsilon_{\text{Cuhedpa}}$ ,  $\epsilon_{\text{CuX}_2}$  — коэффициенты экстинкции соответствующих комплексов;  $\Delta A$  — величина отклонения оптической плотности от аддитивного значения.

На рис. 5 представлены зависимости

$$C^0_{\text{Cuhedpa}} \cdot C^0_{\text{CuX}_2} / \Delta A \text{ от } \Delta A,$$

имеющие вид прямых, что свидетельствует об образовании соединений  $\text{Cu}_2\text{hedpaen}_2$  и  $\text{Cu}_2\text{hedpamea}_2$ .

Таким образом, в растворе протекают соответствующие реакции:

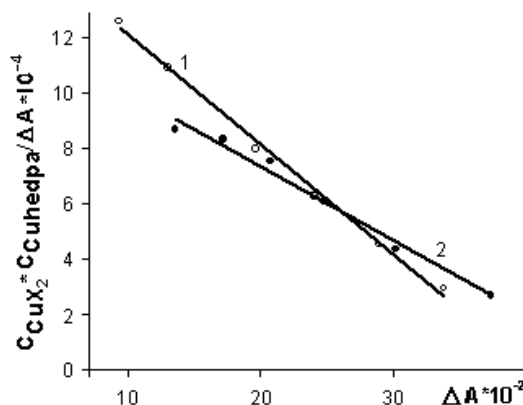
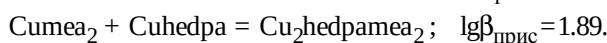
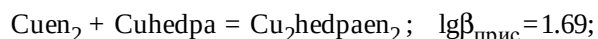


Рис. 5. Зависимость  $C^0_{\text{Cuhedpa}} \cdot C^0_{\text{CuX}_2} / \Delta A$  от  $\Delta A$ , X = en (1), mea (2).  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.025$  моль/л.



На рис. 6 и 7 показаны сдвиги максимумов оптических плотностей растворов оксиэтилидендифосфонатов меди(II) при соотношении  $\text{Cu}^{2+} : \text{hedpa} = 2:1$  в присутствии дополнительного лиганда 2-аминоэтанола при разных pH, а также сдвиги максимумов оптических плотностей растворов оксиэтилидендифосфонатов меди(II) при соотношении  $\text{Cu}^{2+} : \text{hedpa} = 2:1$  с различными концентрациями 2-аминоэтанола. Для сравнения на рис. 8 представлены кривые зависимостей оптических плотностей от длины волны при различных pH систем

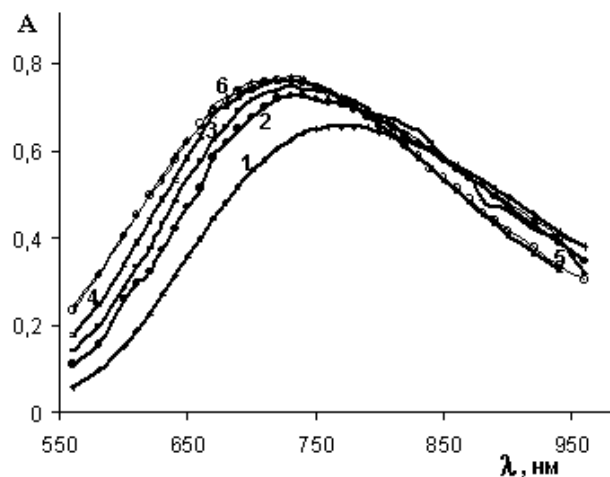


Рис. 6. Спектры поглощения растворов, содержащих, моль/л: ионы  $\text{Cu}^{2+}$  — 0.0097, ОЭДФ (hedpa) — 0.005 и дополнительный лиганд 2-аминоэтанол (mea) — 0.0097, при различных pH водного раствора: 1 — 7.03; 2 — 8.08; 3 — 8.53; 4 — 9.02; 5 — 9.53; 6 — 10.01.



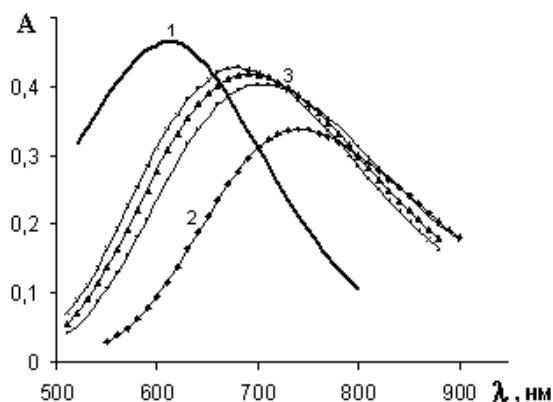


Рис. 7. Спектры поглощения растворов, содержащих, моль/л: ионы  $\text{Cu}^{2+}$  — 0.0097, ОЭДФ (hedpa) — 0.005.  $\text{Cu} : \text{mea} = 1:3$  (1),  $\text{Cu}:\text{hedpa}$  (2), в присутствии двух комплексообразователей (3).

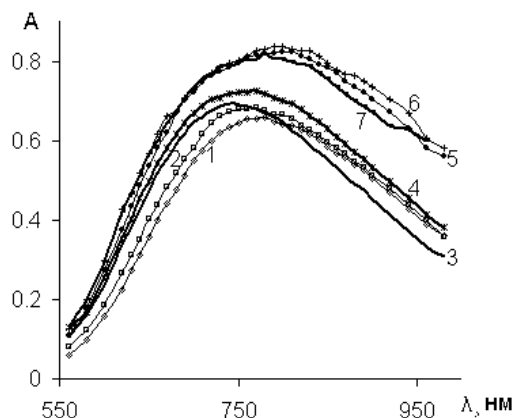


Рис. 8. Спектры поглощения растворов, содержащих, моль/л: ионы  $\text{Cu}^{2+}$  — 0.0097, ОЭДФ (hedpa) — 0.005 при различных pH водного раствора: 1 — 7.02; 2 — 7.58; 3 — 8.54; 4 — 8.99; 5 — 9.51; 6 — 9.96; 7 — 9.31.

$\text{Cu}^{2+} : \text{hedpa} = 2:1$  в отсутствие дополнительных лигандов. Из рисунка видно, что при pH выше 9.0 наблюдается резкое возрастание оптической плотности растворов и bathochromный сдвиг полосы поглощения.

На наш взгляд, такие изменения оптических свойств растворов биядерных комплексов  $\text{Cu}—\text{hedpa}$  при переходе в сильнощелочную среду обусловлены гидролизом биядерного комплексопента, вероятно, с образованием биядерных комплексов, содержащих гидроксил-ион в качестве лиганда. Таким образом, можно предположить, что образование смешанолигандных биядерных комплексов ОЭДФ с ионами меди(II) и дополнительными ос-

новными лигандами — этилендиамином и 2-аминоэтанолом протекает как конкурирующая реакция вхождения этих лигандов в координационную сферу этих ассоциатов вместо образования гидроксокомплексов.

Необходимо отметить тот факт, что концентрированные растворы биядерных разнолигандных комплексопентов с этилендиамином менее стабильны, чем аналогичные растворы с 2-аминоэтанолом. Так, при стоянии в течение 4–5 сут в первом случае наблюдается нерастворимый в воде, белый аморфный осадок, который является, судя по данным ИК-спектроскопии, гомолигандным биядерным комплексом меди с оксиэтилидендифосфоновой кислотой. Растворы, содержащие 2-аминоэтанол, стабильны во времени.

Константа присоединения 2-аминоэтанола к биядерному оксиэтилидендифосфонату меди(II) выше аналогичной с этилендиамином, хотя для реакции вхождения этих аминов в координационную сферу моноядерных комплексопентов ситуация обратная. На наш взгляд, это может быть обусловлено тем, что возникают большие стерические трудности при образовании биядерного ассоциата с этилендиамином. Известно, что молекула 2-аминоэтанола взаимодействует с ионами меди(II) только как монодентантный лиганд, за счет связи с аминогруппой [9], например, в смешанолигандном комплексе  $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CC}_8\text{H}_{17})_2(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ . В квадратном комплексе октаоата атомы азота аминогрупп 2-аминоэтанола занимают координационные места меди в плоскости комплекса, а гидроксигруппы находятся в аксиальных положениях [16]. Такая ориентация дополнительного лиганда при комплексообразовании и может привести к облегчению образования смешанолигандного комплекса.

**ВЫВОДЫ.** Таким образом, в данной работе была показана возможность образования в водных растворах смешанолигандных комплексопентов меди(II) различного состава, где в качестве лиганда-“хозяина” выступает оксиэтилидендифосфонат-ион. Формирующиеся в растворе смешанолигандные металлокомплексы характеризуются более высокими константами устойчивости, чем исходные гомолигандные комплексопенты, и могут использоваться как перспективные хелатные микроудобрения — источники важного микроэлемента в “транспортной” оболочке разнолигандного комплекса.

**РЕЗЮМЕ.** Методами потенціометрії та фотометрії досліджено процес комплексоутворення в системі  $\text{Cu}^{2+}$ —1-гідроксietiлiдендифосфонової кислоти і двох основних лігандів – 2-аміноетанолу та етилендіаміну. Доведено утворення різнолігандних комплексних сполук у водних розчинах, встановлено склад комплексів та обчислено їхні константи стійкості.

**SUMMARY.** The complexation process in a system copper (II)—1-hydroxyethylidene diphosphonic acid with two basic ligands – 2-amino ethanol and ethylene diamine – has been researched by potentiometric and photometric methods. It is confirmed that different-ligand complex compounds form in aqueous solutions; their composition is determined and stability constants are calculated.

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. -М.: Химия, 1988.
2. Фридман Я.Д., Рысмендеева Н.Э. // Координац. химия. -1990. -**16**, № 11.-С. 1511.
3. Барханова Н.Н., Фридман А.Я., Дятлова Н.М. // Журн. неорган. химии. -1972. -**17**, № 12. -С. 2982—2984.
4. Пырзу Д.Ф., Козловский Е.В., Груздев М.С. // Координац. химия. -2010. -**36**, № 4. -С. 293—297.

5. Корнев В.И., Кеппель Н.В. // Вестн. Удмуртского ун-та. -2009. -№ 2. -С. 25—30.
6. Конова Т.А., Кушниренко М.Д., Майорова Л.А., Штефурцо А.А. // Тез. докл. III-го Всесоюз. совещания по химии и применению комплексонов и комплексонатов металлов. -Челябинск, 1988. -С. 242.
7. Дятлова Н.М., Фридман А.Я., Барханова Н.Н. // Журн. неорган. химии. -1974. -**19**, № 5. -С. 986—990.
8. Дятлова Н.М., Фридман А.Я., Барханова Н.Н. // Там же. -1973. -**17**, № 11. -С. 2982.
9. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. -М.: Мир, 1979.
10. Hancock R.D. // Inorg. Chim. Acta. -1981. -**49**. -Р. 145—148.
11. Барханова Н.Н., Фридман А.Я., Дятлова Н.М. // Журн. неорган. химии. -1974. -**19**, № 5. -С. 1318—1321.
12. Амиров Р.Р., Сапрыкова З.А. // Журн. орган. химии. -1987. -**57**, № 7. -С. 1526—1529.
13. Кутолей Д.А., Штеменко А.В. // Вопр. химии и хим. технологии. -2008. -№ 2. -С. 125—129.
14. Холин Ю.В., Коняев Д.С., Мерный С.А. // Вестн. Харьк. ун-та. Химия. -1999. -**3(26)**, № 437. -С. 17—35.
15. Tauler R., Casassas E. // Inorg. Chim. Acta. -1986. -**114**. -Р. 203—209.
16. Petric M., Pohleven F., Turel I. et al. // Polyhedron. -1998. -**17**, № 2—3. -Р. 255—260.

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепрпетровск  
ООО НПЦ “Реаком”, Днепрпетровск

Поступила 06.12.2010

УДК 546.763:543.22

**О.В. Павлова, В.В. Трачевский, А.К. Мельник, В.И. Супрунович, Д.А. Головки**

## **СОСТОЯНИЕ ХРОМА (III) В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ**

Методами спектрофотометрии, ЭПР и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии описано комплексообразование хрома (III) с такими лигандами, как  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$  и  $\text{O}^{2-}$  в растворах с возрастающей основностью.

**ВВЕДЕНИЕ.** В координационной химии хрома относительно форм существования Cr(III) в щелочной среде классическими являются представления, учитывающие ступенчатое образование моноядерных гидроксокомплексов [1, 2]. Причем гидроксид-ион как монодентатный лиганд может входить в координационную сферу хрома (III) путем конкурентного замещения молекул воды или в результате их протолитической диссоциации.

Для хрома (III) в предположении сохранения

координационного числа, равного шести, и октаэдрической конфигурации описаны аквагидроксокомплексы различного состава [1—6].

Очевидно, кроме моноядерных комплексов хрома, при рассмотрении равновесий в изучаемой системе необходимо учитывать образование полиядерных частиц (ди-, три-, тетрамеров и т.п.), которым в связи с проблемами идентификации и разделения уделено недостаточно внимания.

Важно отметить, что определение состояния Cr

© О.В. Павлова, В.В. Трачевский, А.К. Мельник, В.И. Супрунович, Д.А. Головки, 2011

(III) проведено в относительно разбавленных растворах ( $C_{OH^-} < 1$  М) [3, 5—7], данных для щелочных сред (1—10 М) гораздо меньше [4, 5, 8], а системы с диапазоном концентраций основания 10—17 М практически не освещены. Однако именно такие растворы находят широкое применение в аналитической практике при определении оксоферрат (VI)-ионов [9] и являются перспективными для разработки эффективных методик выделения хрома из токсичных отходов [4—7].

Направленность настоящей работы — изучение методами спектрофотометрии, ЭПР и ЯМР  $^1H$  спектроскопии состояния Cr(III) в щелочных растворах.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Водные растворы гидроксидов натрия и калия, а также хлорида хрома (III) приготовлены и стандартизованы согласно [9, 10].

Измерения оптической плотности растворов систем  $MeOH-CrCl_3-H_2O$  проведены на спектрофотометре Specord M-40 в кюветах с толщиной слоя  $l = 1$  см относительно фоновго холостого раствора.

Спектры ЯМР  $^1H$  записаны с помощью спектрометра Avance 400 (Bruker, Германия) при использовании одноимпульсной последовательности в режиме накопления; химические сдвиги ( $\delta$ , м.д.) определены относительно сигнала тетраметиламмония и пересчитаны с учетом значения для общепризнанного репера (тетраметилсилан,  $\delta = 0$  м.д.).

Для регистрации спектров ЭПР использовали спектрометр X-диапазона Eleksys E-580 (Bruker, Германия) с высокочастотным цилиндрическим резонатором SHQ1208 (рабочая частота — 9.87 ГГц).

Проведенные измерения осуществлены при температуре 293 К.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.** Кислотно-основные превращения играют определяющую роль в процессах комплексообразования, и многообразие форм Cr(III) в таком буферном растворителе, как вода, обусловлено существованием реакционноспособных форм, равновесно взаимосвязанных согласно схеме:



Известно, что в кислых средах (рН 0–3) ионы хрома (III) существуют в виде мономера состава  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  [11]. При повышении рН наблюдается формирование гидроксокомплексов различного состава, в том числе и полиядерных. Большин-

ство исследований [1, 2, 4, 5] ограничивается областью доминирования комплексов состава  $[Cr(OH)_4(H_2O)_2]^-$  и сопряженными с ними полимерными формами (среды с рН  $\geq 12$ ).

Экстраполяция известных [12] термодинамических характеристик ряда гидроксокомплексов хрома (III) (рис. 1, а) позволила оценить аналогичные значения для комплексов состава  $[Cr(OH)_5(H_2O)]^{2-}$  и  $[Cr(OH)_6]^{3-}$  и на основании совокупности параметров рассчитать полную диаграмму распределения гидроксоформ в зависимости от рН (рис. 1, б). Хотя приведенная диаграмма и является идеали-

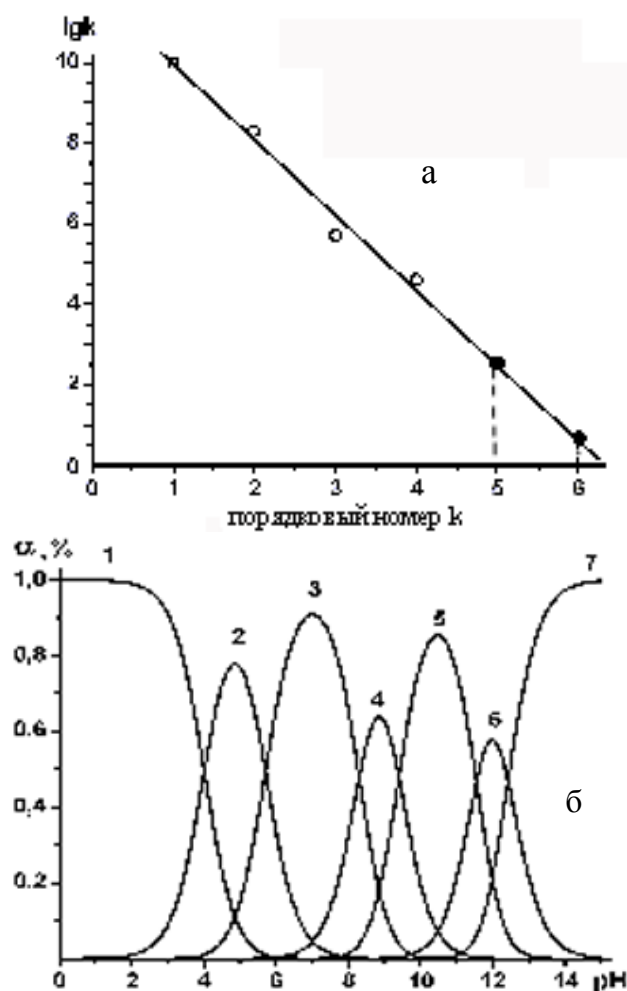
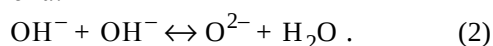


Рис. 1. Экстраполяция значений ступенчатых констант устойчивости гидроксокомплексов хрома (III) (а) и рассчитанное на их основе распределение форм хрома (III) в зависимости от рН (б): 1 —  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ; 2 —  $[Cr(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ ; 3 —  $[Cr(OH)(H_2O)_4]^{+}$ ; 4 —  $[Cr(OH)_3(H_2O)_3]$ ; 5 —  $[Cr(OH)_4(H_2O)_2]^-$ ; 6 —  $[Cr(OH)_5(H_2O)]^{2-}$ ; 7 —  $[Cr(OH)_6]^{3-}$ .

зированной, поскольку не учитывает процессы полимеризации, однако показывает, что конечным продуктом направленно инициируемых превращений является  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ . Комплексы с меньшим числом гидроксогрупп склонны к образованию полимерных частиц, и оптимальные для их существования условия среды определяют область существования хрома (III) преимущественно в виде полиядерных комплексов: от  $\text{pH} \sim 11$  до  $C_{\text{OH}^-} \sim 7 \text{ М}$ . Дальнейшее увеличение концентрации  $\text{OH}^-$ -ионов способствует их деполимеризации.

Системы с высоким содержанием основания (10—17 М), исходя из оценки их свойств, занимают промежуточное положение между растворами и расплавами [13, 14]. Для преодоления искусственного барьера в представлениях об этих системах при описании исследуемых взаимодействий использованы некоторые положения теории расплавов и дополнительно рассмотрены кислотно-основные равновесия, контролируемые активностью  $\text{O}^{2-}$ -иона:



Учитывая равновесие (2), можно ожидать, что с ростом содержания гидроксида в системе будет возрастать концентрация  $\text{O}^{2-}$ -ионов, вхождение которых в координационную сферу хрома (III) будет сопровождаться формированием моно- и полиядерных комплексов с высоким межлигандным отталкиванием. Доминирование в координационной сфере  $\text{Cr}(\text{III})$   $\text{O}^{2-}$ -лигандов приведет к полной деполимеризации, уменьшению координационного числа хрома и к конечной форме существования хрома (III) в виде оксоформ, как это и наблюдается в расплавах щелочей [4].

Корректность развиваемых представлений о комплексообразовании хрома (III) в щелочных растворах можно оценить при диагностике процессов методами спектроскопии.

Примечательно, что растворы хрома (III), отличающиеся концентрацией щелочи, имеют различную окраску. Систематические исследования спектров поглощения этих растворов в видимой области показали, что для  $\text{Cr}(\text{III})$  характеристичным является наличие двух полос поглощения с максимумами в интервалах значений  $\lambda_1 = 420\text{—}430 \text{ нм}$  и  $\lambda_2 = 585\text{—}595 \text{ нм}$  (рис. 2). Известно [5—7], что полимеризация обуславливает рост интенсивности в области  $\lambda_1$  и смещение максимума поглощения в длинноволновую область. Наблюдаемое в изучаемых системах антибатное изменение указанных

параметров спектров свидетельствует об уменьшении степени полимеризации с увеличением концентрации  $\text{NaOH}$  (рис. 2).

Особенности динамики атомов водорода в водных системах зависят от состава растворов и могут быть выявлены методом ЯМР-спектроско-

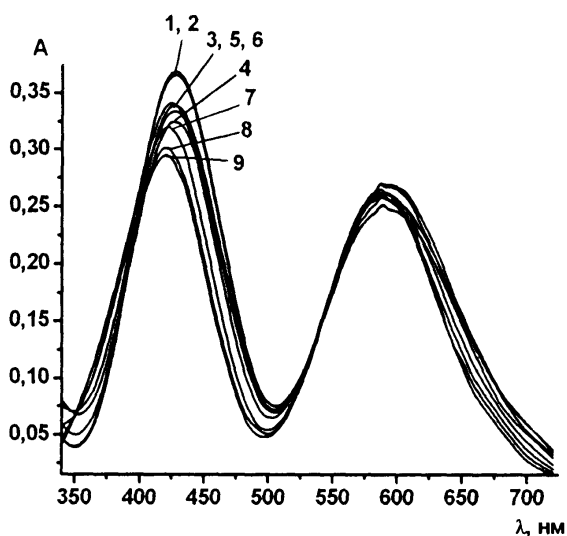


Рис. 2. Электронные спектры поглощения 0.01 М растворов  $\text{Cr}(\text{III})$  с  $C_{\text{NaOH}}$  (М): 1 — 0.5; 2 — 1.0; 3 — 3.0; 4 — 5.0; 5 — 7.0; 6 — 9.0; 7 — 11.0; 8 — 13.0; 9 — 15.0.

пии. При этом необходимо учитывать число протонов в первой координационной сфере парамагнитного иона, характер его связи с молекулами растворителя, а также изменение структурно-функциональных характеристик среды в процессе комплексообразования [15].

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  серии растворов с увеличением концентрации  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$  наблюдается смещение суммарного сигнала протонов системы в область слабого поля (рис. 3, а, кривые 1,2) при практически неизменной полуширине линии  $\Delta H$  (рис. 3, б, кривые 1,2). При введении в указанную систему  $\text{Cr}(\text{III})$  регистрируется как смещение сигнала в слабое поле, так и уширение линии ЯМР  $^1\text{H}$  (рис. 4), свидетельствующие о возрастающей релаксационной эффективности доминирующих в соответствующих условиях форм хрома (III). Необходимо отметить особенности эволюции параметров ЯМР  $^1\text{H}$  с увеличением концентрации  $\text{OH}^-$ -ионов: монотонный ход зависимости  $\delta\text{—}C_{\text{OH}^-}$  нарушается как для растворов  $\text{KOH}$ , так и для  $\text{NaOH}$  при  $C_{\text{OH}^-} = 11\text{—}13 \text{ М}$  (рис. 3, а, кривые 3, 4); зависимость  $\Delta H\text{—}C_{\text{OH}^-}$  характе-

ризуется двумя участками с различной кривизной. При изменении концентрации щелочи в интервале  $\sim 1$ – $9$  М величина  $\Delta H$  возрастает незначительно, а при дальнейшем повышении  $C_{\text{OH}^-}$  наблюдается резкое увеличение  $\Delta H$  (рис. 3, б, кривые 3, 4), что может свидетельствовать об уменьшении степени полимеризации соединений Cr(III) и возрастании эффективности контакта парамагнитных ионов хрома со средой [15, 16]. Замедление возрастания релаксационной эффективности в области  $C_{\text{OH}^-} = 13$ – $14$  М, по-видимому, обусловлено образованием полиядерных комплексов с  $\text{O}^{2-}$  в качестве мостиковых лигандов.

Анализ данных ЭПР для серии растворов с постоянной концентрацией хрома (III) показал, что при увеличении  $C_{\text{OH}^-}$  в интервале от 1 до 15 М зна-

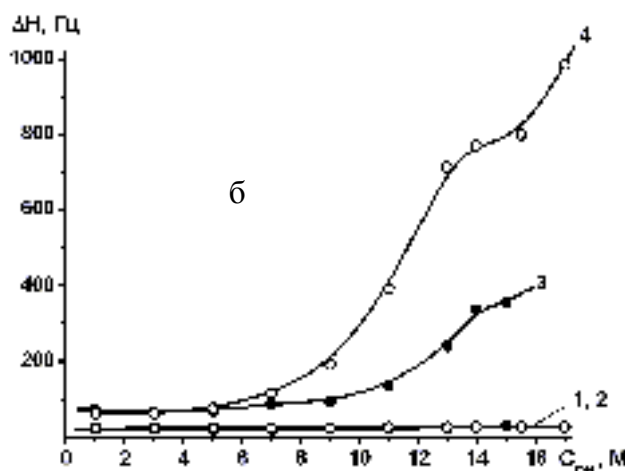
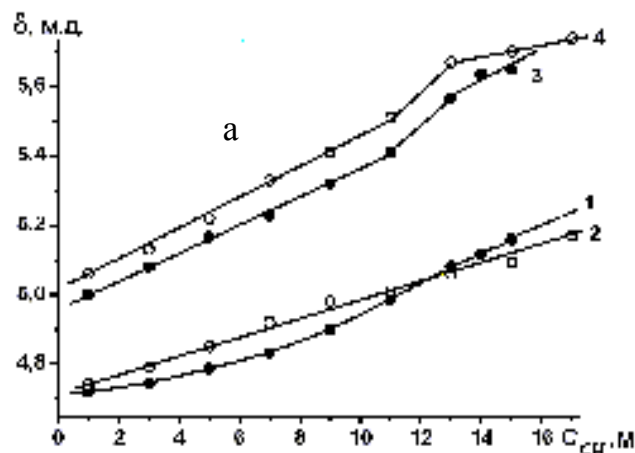


Рис. 3. Зависимость химсдвига  $\delta$  (а) и полуширины линии  $\Delta H$  (б) ЯМР  $^1\text{H}$  спектров от концентрации  $\text{OH}^-$  в растворах: 1 — KOH; 2 — NaOH; 3 — KOH и 0.01 М Cr(III); 4 — NaOH и 0.01 М Cr(III).

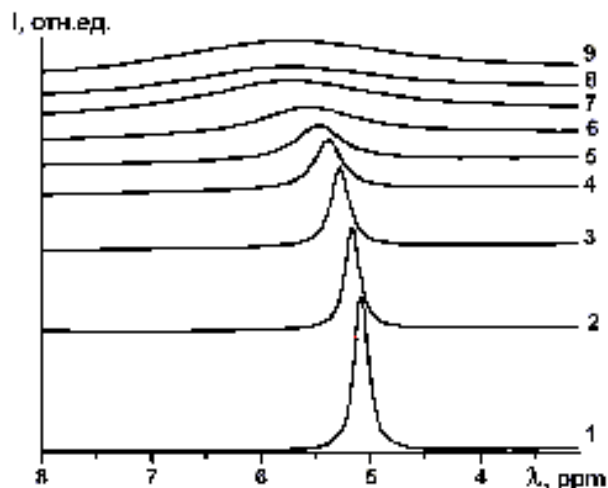


Рис. 4. ЯМР  $^1\text{H}$  спектры 0.01 М растворов Cr(III) с  $C_{\text{NaOH}}$  (М): 1 — 1.0; 2 — 3.0; 3 — 5.0; 4 — 7.0; 5 — 9.0; 6 — 11.0; 7 — 13.0; 8 — 15.0; 9 — 17.0.

Параметры ЭПР 0.01 М растворов Cr(III)

| $C(\text{NaOH}), \text{ М}$ | $g_{\text{эф}}$ | $\Delta H, \text{ Гс}$ |
|-----------------------------|-----------------|------------------------|
| 1.0                         | 1.974           | 335                    |
| 3.0                         | 1.969           | 350                    |
| 5.0                         | 1.964           | 360                    |
| 7.5                         | 1.960           | 410                    |
| 10.0                        | 1.956           | 480                    |
| 12.5                        | 1.942           | 475                    |
| 15.0                        | 1.935           | 475                    |

чение  $g_{\text{эф}}$  наблюдаемого сигнала хрома (III) уменьшается (таблица), что обычно свойственно соединениям с возрастающей степенью ионности связи металл–лиганд. Сопутствующее этому непоследовательное уширение линий хрома (таблица) можно объяснить изменением симметрии полиэдра координационной сферы Cr(III) при переходе от  $[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  до  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ . Таким образом, рассмотрение эволюции состояния Cr(III) в растворах с pH в широком интервале значений позволяет констатировать, что с увеличением основности доминирующих в разных условиях лигандов [17] ( $\text{H}_2\text{O} < \text{OH}^- < \text{O}^{2-}$ ) мономерные формы Cr(III) можно представить как  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  и  $[\text{CrO}_4]^{5-}$ . Переходными между указанными мономерами могут быть полиядерные аквагидроксо- и гидроксооксокомплексы.

По-видимому, наблюдаемое в спектрах ЭПР

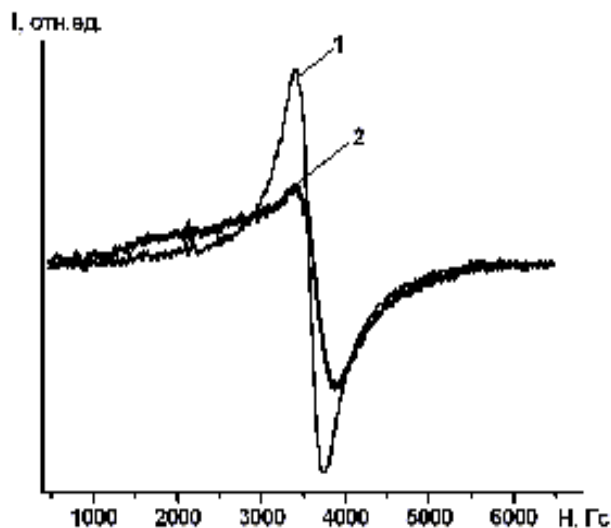
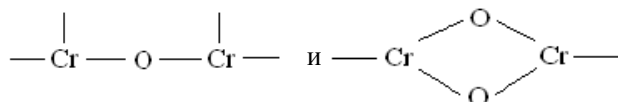


Рис. 5. Спектры ЭПР 0.01 М растворов Cr(III) с  $C_{\text{NaOH}}$ , М: 1 — 1.0; 2 — 15.0.

(рис. 5) перераспределение интегральных интенсивностей между линией, соответствующей  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  ( $g_{\text{эф}} = 1.942$ ), и линиями с  $g_{\text{эф}} \sim 2.1$  и  $2.3$  подтверждает факт формирования оксигидроксоформ, включающих фрагменты:



Наряду с этим, поскольку имеет место уширение линии и уменьшение значения  $g$ -фактора при увеличении  $C_{\text{NaOH}}$  а также известно [18], что мономерные формы хрома (III) имеют значения  $g_{\text{эф}} < 2$ , наблюдаемые изменения могут свидетельствовать, что действительно конечной формой существования Cr(III) в растворах с  $C_{\text{NaOH}} > 15$  М является  $[\text{CrO}_4]^{5-}$ . Такого рода высокозарядные анионы обычно [19] проявляют склонность к внешнесферному комплексообразованию с конечной формой существования  $\{[\text{CrO}_4](\text{Kat})_n\}^{(5-n)-}$ . В таком случае свойства образующихся соединений Cr(III) должны зависеть от природы катиона, вводимого со щелочью. Действительно, при замене  $\text{Na}^+$  на  $\text{K}^+$  в диапазоне  $C_{\text{OH}^-} = 10\text{—}15$  М в спектрах ЭПР соотношение интегральных интенсивностей линий со значениями  $g$ -фактора 1.956, 2.10 и 2.30 существенно отличаются: доминирует  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ , а выход полиядерных комплексов и  $\{[\text{CrO}_4](\text{Kat})_n\}^{(5-n)-}$  значительно меньше. Последнее явление может быть обусловлено особенностями гидратации ионов

$\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  и сопряженной с ней их склонностью к внешнесферному комплексообразованию. Как видно, в присутствии ионов натрия равновесие в большей степени смещается в сторону оксосоединений хрома (III).

Следует отметить, что, в отличие от систем с низкими значениями pH [8, 11], равновесие в изучаемых системах устанавливается за период достижения теплового равновесия со средой. В процессе проведения экспериментальных исследований замечено, что параметры спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и ЭПР растворов с  $C_{\text{Cr(III)}} > 10^{-3}$  М при  $C_{\text{OH}^-} > 3$  М в течение суток оставались неизменными.

Таким образом, совокупность известных и оригинальных экспериментальных данных позволяет констатировать эволюцию состояния Cr(III) от мономерных аквакомплексов, через полиядерные аквагидроксокомплексы, мономерные гидроксокомплексы и полимерные оксигидроксокомплексы до мономерных оксокомплексов с внешнесферными катионами при изменении кислотно-основных характеристик среды в широком диапазоне значений.

**РЕЗЮМЕ.** Методами спектрофотометрії, ЕПР та ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопії описано комплексоутворення хрому (III) з такими лігандами, як  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$  і  $\text{O}^{2-}$  у розчинах з основністю, що зростає.

**SUMMARY.** The chromium (III) complexation with such ligands as  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$  and  $\text{O}^{2-}$  in solutions with growth of alkalinity was described by methods of spectrophotometry, EPR and NMR  $^1\text{H}$  spectroscopy.

1. Zink S., Schoenberg R., Staubwasser M. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* -2010. -74, № 20. -Р. 5729—5745.
2. Аникин В.Ю., Басаргин Н.Н., Косолапова Н.И., Розовский Ю.Г. // Завод. лаборатория. Диагностика материалов. -2008. -74, № 6. -С. 15—19.
3. Смирнова В.В. // *Химия и хим. технология.* -Алма-Ата, 1976. -Вып. 20. -С. 88—93.
4. Rai D., Hess N.J., Rao L. et al. // *J. Sol. Chem.* -2002. 31, № 5. -Р. 343—367.
5. Friese J.I. Dis. for the degree of doctor of philosophy. -Wash. St. Univ., 2002.
6. Rao L., Zhang Z., Friese J.I. et al. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* -2002. -Р. 267—274.
7. Jiang H., Rao L., Zhang Z., Rai D. // *Inorg. Chem. Acta.* -2006. -359. -Р. 3237—3242.
8. Данилина А.Е., Павлов И.М., Калинина Н.А. // *Журн. неорган. химии.* -1980. -25, -№ 10. -С. 2826—2831.
9. Супрунович В.И., Павлова О.В., Головки И.Д., Головки Д.А. // *Вопросы химии и хим. технологии.*

- 2009. -№ 6. -С. 83—87.
10. Тулюпа Ф.М., Панченко І.С. Аналітична хімія: Навчальний посібник. -Дніпропетровськ: Вид-во УДХТУ, 2002.
11. Миронов И.В. // Журн. неорганической химии. -1988. -33. -№ 6. -С. 1455—1459.
12. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия. -1989.
13. Делимарский Ю.К. Химия ионных расплавов. -Киев: Наук. думка, 1980.
14. Волков С.В., Грищенко В.Ф., Делимарский Ю.К. Координационная химия солевых расплавов. -Киев: Наук. думка, 1977.
15. Попель А.А. Магнитно-релаксационный метод анализа неорганических веществ. -М.: Химия, 1978.
16. Ваишман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике. -М.: Наука, 1979.
17. Гарновский А.Д., Садименко А.П., Осипов О.А., Цинцадзе Г.В. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии. -Ростов-на-Дону: Изд-во Рост. ун-та, 1986.
18. Кармангужина Л.К., Маров И.Н., Евтикова Г.А., Факеев А.А. // Журн. неорганической химии. -1983. -28, № 10. -С. 2538—2541.
19. Волков С.В., Засуха В.А. Квантовая химия координационных конденсированных систем. -Киев: Наук. думка, 1985.

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск  
Институт металлофизики НАН Украины  
им. Г.В. Курдюмова, Киев  
Институт сорбции и проблем эндоэкологии  
НАН Украины, Киев

Поступила 25.02.2011

УДК 542.973: 542.92: 546.289

М.Н. Дорошенко, О.В. Набока, Е.А. Мазуренко, В.М. Огенко

## СИНТЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОДЛОЖЕК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУР ГЕРМАНИЯ (IV)

Изложены перспективы применения наноматериалов на основе германия в нанoeлектронике. Определены свойства германиевых наноструктур (ГНС) согласно теоретическим расчетам. С учетом затрудненности образования ГНС на открытой поверхности для синтеза наногермания предложен темплатный *rf* PE MOCVD-метод — высокочастотное металлоорганическое, активированное плазмой химическое осаждение из газовой фазы с использованием каталитически активных подложек и легколетучих прекурсоров — координационных соединений германия (β-дикетонатов). Приведен синтез нанопористых матриц кремнезема и оксида алюминия, с наращиванием на их поверхности каталитически активных наночастиц комбинации оксидов кобальта (II) и (III), а также золота методом термического испарения в вакууме (ТИВ). Представлены первые попытки получения ГНС методом *rf* PE MOCVD.

**ВВЕДЕНИЕ.** Развитие современных технологий требует разработки новых функциональных материалов. В последнее время синтезировано большое число неорганических наноматериалов — нанотрубки, нанопроволоки, наножгуты, наноленты, наноремни, наногвозди, нанопрутики и т.п. Известны работы по синтезу наноструктур как соединений [1—5], так и простых элементов [6—10].

Наименее исследованной, но многообещающей и перспективной является проблема получения наноразмерных материалов на основе элементов IV группы — кремния и германия. Современ-

ный научно-технический прогресс несомненно определяется развитием электроники. Известно, что германий входит в состав полупроводниковых материалов, применяемых в микроэлектронике. Последние достижения науки показывают, что в отличие от традиционной микроэлектроники, потенциальные возможности которой в ближайшее десятилетие, по-видимому, будут исчерпаны, дальнейшее развитие электроники возможно только на базе принципиально новых физических и технологических идей.

При переходе от микроразмерности к разме-



рам элементов порядка десятков или единиц нанометров возникает качественно новая ситуация, состоящая в том, что квантовые эффекты (туннелирование, размерное квантование, интерференционные эффекты) оказывают определяющее влияние на физические процессы в наноструктурах. Синтезированные материалы на основе наногермания с наличием таких свойств смогут найти свое применение в оптоэлектронике. Также на основе ГНС могут быть созданы наноразмерные лазеры и светоизлучающие устройства с возможностью перестройки длины волны.

Если в случае наноструктур углерода (также элемента IV группы) накоплен достаточный экспериментальный материал по синтезу, то для наноструктур германия выполнено очень мало работ. На сегодняшний день известна только одна работа по синтезу германиевых нанотрубок (ГНТ) [11] и несколько работ по синтезу германиевых нанопроволок (ГНП) и других наноструктур [12–15].

В противовес распространенному представлению, что нанотрубки элементного германия трудно стабилизировать, вследствие преобладания  $sp^3$ -гибридизации, они могут быть получены при условии должного завершения оборванных связей открытых концов трубок. Это предположение было подтверждено в работах по моделированию ГНТ. Немецкие исследователи во главе с Сейфертом в 2001 году синтезировали полигермин  $(GeH)_n$  [16]. А затем, используя метод DFT (density functional theory — теория функционала электронной плотности), показали, что нанотрубки GeH стабильны, энергетически жизнеспособны (ширина запрещенной зоны 1.32–1.34 эВ) и могут обладать высокими фотолюминесцентными (ИК-спектр) и полупроводниковыми свойствами [17]. На рис. 1 приведена структура моделей однослойных герминовых нанотрубок: типа “зигзаг” (а) и “кресло” (б) с соответственными индексами хиральности (8.0 и 8.8). Показаны виды сбоку (справа) и торцы (слева).

Таким образом, представляется интересным синтезировать ГНС. Возможны два пути получения наногермания. Следует проводить либо самоорганизованный синтез, завершая оборванные связи атомов германия водородом, либо применять темплатный метод, используя каталитически активные подложки (КАП). Отличительной особенностью КАП является тот факт, что они “принуждают”  $sp^3$ -гибридизированные атомы Ge формировать тубулярную структуру внутри наноразмерных пор.

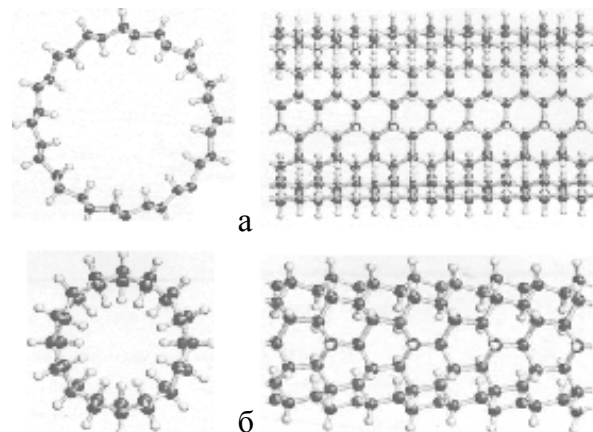


Рис. 1. Структура моделей однослойных герминовых нанотрубок типа “зигзаг” (а) и “кресло” (б), где 8.0 и 8.8 — соответственные индексы хиральности.

Нами был выбран второй путь. Для реализации такого подхода предложен CVD-метод — химическое осаждение из газовой фазы, а точнее его разновидность — *rf* PE MOCVD-метод — высокочастотное металлоорганическое активированное плазмой химическое осаждение из газовой фазы. Основное характерное отличие данного процесса от обычного CVD — наличие низкотемпературной плазмы пониженного давления ( $1\text{--}10^3$  Па), которая играет решающую роль в уменьшении активационного барьера, необходимого для роста НС. Энергия активации роста температуры такого процесса –0.76 эВ (у обычного CVD — 1.21 эВ).

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Для роста наноструктур CVD-методом требуется источник основного элемента (газообразный или легколетучий прекурсор), подложка (пластина или нанопористая мембрана), наночастишки катализатора и тепло.

Известными соединениями германия, которые могут выступать в роли прекурсора, являются герман и его гомологи, галогениды германия, а также легколетучие координационные соединения германия ( $\beta$ -дикетонаты). Главными недостатками германа являются его токсичность и неустойчивость, а галогенидов Ge — более высокая температура сублимации, чем у  $\beta$ -дикетонатов.

Поэтому нами были выбраны и синтезированы  $\beta$ -дикетонаты германия — ацетилацетонат германия и гексафторацетилацетонат германия (IV) Ge (ГФА)<sub>4</sub>. При нагревании ( $\sim 120\text{--}150$  °C) они переходят без разрушения в газовую фазу, а при дальнейшем повышении температуры ( $> 200$  °C)



разлагаются с образованием химически активных ион-радикалов, дальнейший термолиз которых приводит к образованию твердой фазы наноструктуры германия или его соединения. Для синтеза  $\text{Ge}$  (ГФА) $_4$  оксид германия смешивали с  $\beta$ -дикетоном (ацетилацетоном, трифторацетилацетоном, гексафторацетилацетоном) в среде ацетонитрила. Смесь нагревали 5 ч с обратным холодильником при температуре 65 °С. В результате был получен летучий комплекс германия с гексафторацетилацетоном.

Другой важный фактор для синтеза ГНС — правильный подбор подложки и катализатора роста. С учетом затрудненности образования ГНС на открытой поверхности для успешного результата наиболее оптимальным вариантом является выбор нанопористых подложек. Предпочтение было отдано кремнезему и оксиду алюминия как наиболее распространенным материалам подложек для получения наноструктур [18—22]. Гексагональные плотноупакованные поры заранее задают профиль материала, “принуждая” атомы германия формировать цилиндрическую поверхность, и определяют размеры наноструктур (трубок, проволок и т.п.) до 250 нм диаметра и 500 мкм длины. Управление временем осаждения позволяет регулировать образование нанотрубок либо нанопроволок.

Для синтеза НТ наиболее часто используют катализаторы на основе 3d-металлов и оксидов подгруппы Fe: Ni, Co, Fe [23—26] и золота [27, 28]. Нами были выбраны катализаторы на основе комбинации оксидов кобальта (II) и (III), а также Au.

Рост кристаллического германия на золотом катализаторе происходит в соответствии с “газо-жидко-твердофазным” механизмом (vapor-liquid-solid -VLS), предложенным Вангнером еще в 1964 году [29]. В одном случае основа наноканала матрицы оксида алюминия (НКОА) полностью заблокирована золотой пленкой (рис. 2, а, большая вероятность образования нанопроволоки); в другом — она остается открытой, и, таким образом, напыляемые атомы золотого катализатора присоединяются только к стенкам НКОА (рис. 2, б, большая вероятность образования нанотрубки). Реальные условия могут или соответствовать одному из этих случаев или быть промежуточными. Структура трубки формируется вследствие ограничения канала. VLS-реакция происходит только в местах, где присоединены золотые кластеры, приводя таким образом к образованию кристаллического германия. Аморфная фаза формируется на участках, где золо-

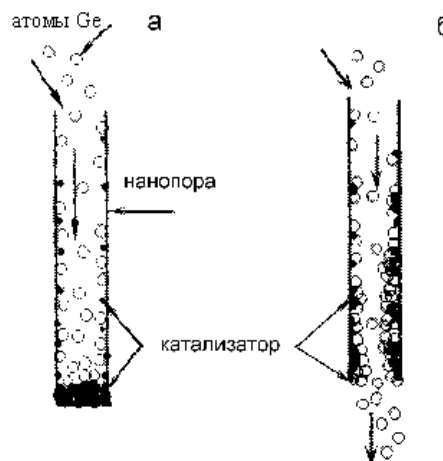


Рис. 2. Модель роста наноструктуры в каталитически активной поре подложки (VLS): закрытая (а) и открытая (б) поры.

тые атомы отсутствуют. Напыленный золотой слой на стенках каналов НКОА не является необходимым для формирования ГНТ, но он облегчает формирование кристаллических нанотубулярных структур при более низких температурах через VLS-механизм.

Для получения нанопористых мембран оксида алюминия применяли процесс анодного оксидирования алюминия (стандартный потенциал алюминия  $E^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1.66 \text{ В}$ ) — хорошо изученный процесс, используемый для образования на поверхности материалов из алюминия защитных, изоляционных и других оксидных пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В результате были синтезированы матрицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с диаметром пор 100—120 нм, после чего образцы передавались для структурных исследований. Диаметр пор матрицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  устанавливали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). На СЭМ-снимке зафиксированы поры диаметром 70—100 нм (рис. 3, а).

На заключительной стадии было осуществлено наращивание каталитически активных нанокластеров золота размером от 5 до 10 нм на поверхности матриц оксида алюминия. Процесс проводили методом термического испарения в вакууме (ТИВ) при температуре 300 °С.

Для получения кремнеземных матриц использовали высокодисперсные кремнеземы и стеклянные микросферы, которые смешивали с органическими растворителями до образования гелей. Полученные гели сушили (естественно) при температуре 21 °С. В результате образовывались ксерогели

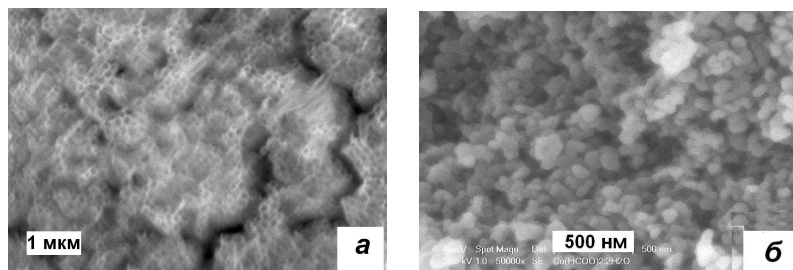


Рис. 3. СЭМ-снимки нанопористых матриц: оксида алюминия (диаметр пор 70—100 нм) (а) и кремнезема с наращенными наночастицами  $\text{Co}_3\text{O}_4$  диаметром 50—100 нм (б).

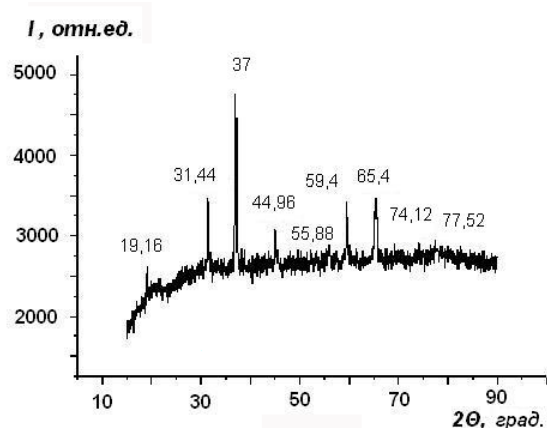


Рис. 4. Рентгенограмма продуктов разложения формиата кобальта на кремнеземистой поверхности.

— пористые материалы с системой открытых пор. Затем готовили 0.1 М раствор формиата кобальта  $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и осуществляли в нем пропитку кремнеземных матриц в течение 1—2 сут. Высушенные пропитанные матрицы передавали для синтеза катализатора.

На следующей стадии проводили наращивание на кремнеземистых матрицах каталитически активных наночастиц оксидов кобальта (II) и (III). Для этого в кварцевую камеру на резистивно-нагреваемую подложку помещали предварительно подготовленную нанопористую матрицу кремнезема. Затем в вакуумной камере создавали разряжение (200—250 Па) и подавали инертный газ-носитель  $\text{Ar}$  со скоростью 300 мл/мин для удаления воздуха. Далее осуществлялся нагрев подложки до температуры разложения формиата кобальта (200 °C). В результате этого на поверхности подложки происходило формирование каталитически активных наночастиц комбинации оксидов кобальта (II) и (III) ( $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ ). Общее время процесса синтеза составило 10 мин. Затем образцы пе-

редавали для изучения их структурных и физико-химических свойств.

Исследование фазового состава продуктов разложения формиата кобальта на кремнеземистой поверхности проводили рентгеноструктурным методом на дифрактометре ДРОН-3М с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -источника излучения. На рентгенограмме (рис. 4) выраженными являются дифракционные максимумы, характерные для комбинации оксидов кобальта (II) и (III) ( $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ). С помощью EDX-метода был определен атомарный состав матрицы. Из диаграммы следует образование именно  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (рис. 5, а).

Диаметр наночастиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , образованных на поверхности нанопористой матрицы кремнезема, определяли методом электронной микроскопии, применяя сканирующий электронный микроскоп.

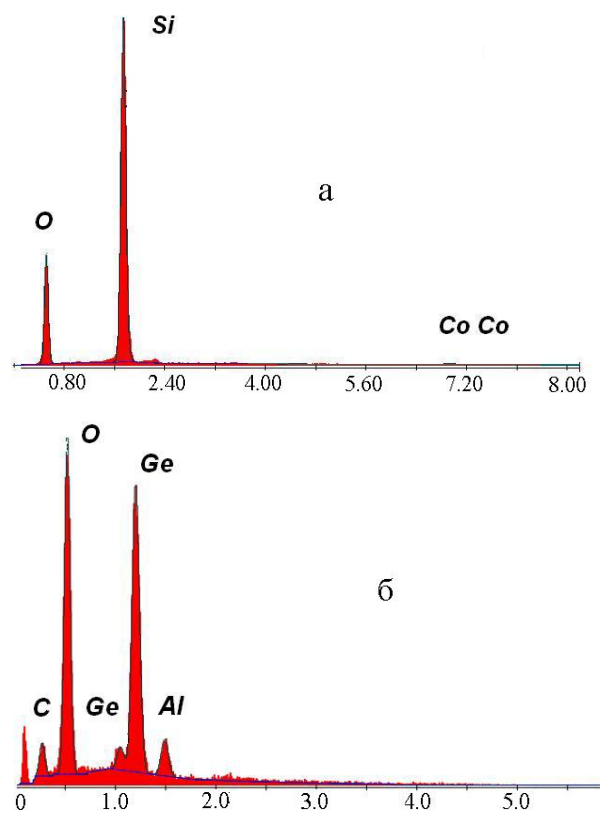


Рис. 5. Диаграммы элементного состава (EDX-метод) кремнеземистой нанопористой матрицы с наночастицами  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (а), нанопористой матрицы оксида алюминия с микрочастицами Ge (б).

На СЭМ-снимке зафиксированы наночастицы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  диаметром 50—100 нм (рис. 3, б).

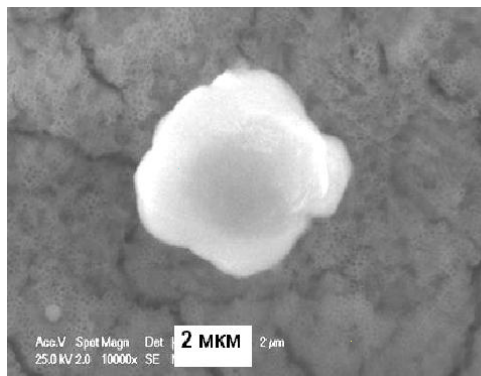


Рис. 6. СЭМ-снимки германиевых микрочастиц диаметром 4 мкм на подложке из нанопористого оксида алюминия.

На завершающей стадии проводили синтез германиевых структур методом *rf* PE MOCVD. Для синтеза использовали лабораторную установку Плазма-600Т (13.56 МГц, мощность 600 Вт). В кварцевую камеру на резистивно-нагреваемую подложку помещали нанопористую мембрану оксида алюминия с предварительно нанесенным слоем катализатора золота. Затем создавали вакуум ( $1\text{--}10^3$  Па) и подавали газ-носитель Ag для удаления воздуха. Далее осуществляли нагрев подложки до температуры роста ГНС (200 °С). С током Ag в реакционную камеру попадал предварительно нагретый до температуры сублимации (120 °С) органо-металлический прекурсор — гексафторацетилацетонат германия (IV)  $\text{Ge}(\text{ГФА})_4$ . После этого осуществлялось зажигание низкотемпературного ВЧ плазменного разряда. При температуре 200 °С происходило разложение газа-прекурсора с последующим осаждением на поверхности нанопористой матрицы твердой фазы германия. Процесс синтеза длился 15 мин, после чего образцы передавали на исследование структурных и физико-химических свойств.

С помощью EDX-метода был определен атомарный состав продуктов разложения гексафторацетилацетоната германия (IV). Диаграмма показала образование Ge (рис. 5, б). Диаметр частиц Ge был определен с помощью сканирующего электронного микроскопа. На СЭМ-снимке видна микрочастица диаметром 4 мкм (рис. 6).

Достигнутые результаты дают хорошие предпосылки для дальнейшего успешного синтеза ГНС

и имеют важное значение для развития химии германия в наноразмерном масштабе.

**РЕЗЮМЕ.** Викладено перспективи застосування наноматеріалів на основі германію в наноелектроніці. Визначено властивості германієвих наноструктур (ГНС) згідно з теоретичними розрахунками. З урахуванням складності утворення ГНС на відкритій поверхні для синтезу наногерманію запропоновано темплатний *rf* PE MOCVD-метод — височастотне металоорганічне, активоване плазмою хімічне осадження із газової фази з використанням каталітично активних підкладок і легколетких прекурсорів — координаційних сполук германію ( $\beta$ -дикетонатів). Наведено синтез нанопористих матриць кремнезему і оксиду алюмінію, із нарощуванням на їх поверхні каталітично активних наночасток комбінації оксидів кобальту (II) і (III), а також золота методом термічного випаровування у вакуумі (ТВВ). Представлено перші спроби отримання ГНС методом *rf* PE MOCVD.

**SUMMARY.** Presented the prospects of nanomaterials based on germanium in nanoelectronics. Illustrates the properties of germanium nanostructures (GeNTs) according to theoretical calculations. Given the difficulty of formation GeNTs on the open surface, for the synthesis of nanogermanium proposed template *rf* PE MOCVD-method — high-frequency plasma activated organometallic chemical vapor deposition using a catalytically active substrates and volatile precursors — the coordination compounds of germanium ( $\beta$ -diketonates). Shown the synthesis of nanoporous silica and aluminum oxide matrices, with the increasing on the surface of catalytically active nanoparticles of a combination of cobalt oxides (II) and (III), and Au by thermal evaporation in vacuum (TEV). Presented the first attempts to synthesis of GeNTs by *rf* PE MOCVD.

1. Lee Y.B. // Appl.Phys. Lett. -2003. -**85**. -P. 999—1001.
2. Jang J. // Adv. Mater. -2004. -**16**. -P. 799—802.
3. Jiang Z.Y., Xie Z.X., Zhang X.H. et al. // Chem. Phys. Lett. -2003. -**378**. -P. 313—317.
4. Wang X.D., Gao P.X., Li J. et al. // Adv. Mater. -2002. -**14**. -P. 1732—1735.
5. Saito Y., Maida M. // J. Phys. Chem. A. -1999. -**103**. -P. 129—132.
6. Steinhart M., Wendorff J.H., Greiner A. et al. // Science. -2002. -**296**. -P. 1997—2002.
7. Bao H.C., Xu Z., Hong H.M. et al. // Scr. Mater. -2004. -**50**. -P. 19—23.
8. Wang D., Yu D., Peng Y. et al. // Nanotechnology. -2003. -**14**. -P. 748—751.
9. Mo M.S., Zeng J.H., Liu X.M. et al. // Adv. Mater. -2002. -**14**. -P. 1658—1661.
10. Liu X.Y., Zeng J.H., Zhang S.Y. et al. // Chem. Phys. Lett. -2003. -**374**. -P. 348—351.
11. Mei Y.F., Siu G.G., Li Z.M. et al. // J. Cryst. Growth.

-2005. -285. -P. 59—65.

12. Heath J.R., Le Goues F.K. // Chem. Phys. Lett. -1993. -208. -P. 263—267.
13. Greytak A.B., Lauhon L.J., Gudiksen M.S. et al. // Appl. Phys. Lett. -2004. -84. -P. 4176—4182.
14. Dailey J.W., Taraci J., Clement T. et al. // J. Appl. Phys. -2004. -96. -P. 7556—7563.
15. Kamins T.I., Li X., Williams R.S. // Nano Lett. -2004. -4. -P. 503—507.
16. Seifert G., Kuyhler Th., Hajnal Z. et.al. // Solid State Commun. -2001. -119. -P. 653—657.
17. Frauenheim Th. // Nanotubes and nanowires. -SPIE Annual Meeting, 2003.
18. Ziegler K.J., Harrington P.A., Ryan K.M. et.al. // J. Phys.: Condens. Matter. -2003. -15. -P. 8303—8309.
19. Hernadi K., Fonseca A., Nagy J.B. et al. // Carbon. -1996. -34. -P. 1249—1253.
20. Li W.Z., Xie S.S., Qian L.X. et al. // Science. -1996. -274. -P. 1701—1706.

21. Hornyak G.L., Schneider J.J., Czap N. et al. // Abstr. 4th Int. Conf. on Nanostructure Materials NANO'98. -Stockholm, 1998. -P. 84
22. Nielsch K., Castano F. J., Matthias S. et al. // Adv. Engineer. Mater. -2005. -7. -P. 217—224.
23. Fan S.S., Chapline M.G., Franklin N.R. et al. // Science. -1999. -283. -P. 512—517.
24. Chhowalla R.M., Teo K.B.K., Ducati C. et al. // J. Appl. Phys. -2001. -90. -P. 5308—5312.
25. Bower C., Zhou O., Zhu W. et al. // Appl. Phys. Lett. -2000. -77. -P. 2767—2773.
26. Sohn J.I., Lee S., Kim H. // Ibid. -2001. -78. -P. 901—907.
27. Jose-Yacamán M., Miki-Yoshida M., Rendon L. et.al. // Ibid. -1993. -62. -P. 657—659.
28. Sha J., Niu J., Ma X. et. al. // Adv. Mater. -2002. -14. -P. 1219—1225.
29. Wangner R.S., Ellis W.C. // Appl. Phys. Lett. -1964. -4. -P. 89—95.

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

Поступила 25.01.2011

УДК 544.77.33; 544.778.3; 665.37

**В.І. Біленька, Г.С. Поп**

## **СТРУКТУРА ТА КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФОСФАТИДОВІСНИХ ОЛІЙНИХ КОМПОЗИЦІЙ**

Досліджено склад та колоїдно-хімічні властивості (поверхневий натяг, адсорбція, солюбілізація, реологія) фузу, гідрофузу та кофосу, які утворюються як побічні продукти у процесі очищення олій. Проаналізовано колоїдну структуру фосфоолієвісних композицій у взаємозв'язку з особливостями їх поведінки у середовищах різної полярності. Розвинено уявлення про двошарову міцелярну структуру ПАР у розведених водних та вуглеводневих середовищах. Зважаючи на високу солюбілізаційну й адсорбційну здатність природних ПАР у складі олієвісних продуктів на їх основі одержано низку зворотних емульсійних систем, які характеризуються, порівняно з очищеними фосфатидами, високою структурованістю та стійкістю у часі.

Останнім часом через пошук виробництва біодизелю (метилові чи етилові естери кислот олій) і зростання обсягів виробництва фосфатидів як побічних продуктів актуальним є їх використання для технічних потреб, зокрема, як екологічно безпечних реагентів комплексної дії для нафтогазовидобувної промисловості [1] — диспергаторів-стабілізаторів інвертних систем, інгібіторів корозії, адгезивів і гідрофобізаторів. Спроби безпосереднього використання амонійно-фосфатидних солей у вигляді прямих емульсій “олія у воді” (о/в) як технологічних систем для глушіння свердловин не дали бажаних результатів через за-

купорку порового простору водним фільтратом і набряканням нафтонасичених порід колектора [2]. З метою усунення цих недоліків у даній роботі акцент зроблено на створенні емульсійних систем зворотного типу. Доцільність застосування фосфатидів у цих композиціях беззаперечна як з міркувань кваліфікованого використання побічних продуктів очищення олій [3], так і з боку захисту навколишнього природного середовища, оскільки на стадії утилізації відпрацьованих систем на вуглеводневій основі рослинні фосфатиди, завдяки аутооксидатії і відщепленню жирних кислот, легко розщеплюються мікроорганізмами.

© В.І. Біленька, Г.С. Поп, 2011

Виходячи з викладеного, метою роботи є вивчення складу, структури і властивостей фосфатидовмісних олій з наступним розробленням на їх основі екологічно безпечних поверхнево-активних систем.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.** Основним джерелом фосфатидів були олії, а саме найбільш збагачені ними вторинні продукти, які утворюються у процесі очищення і рафінації олій — фуз, гідрофуз та кофос. У дослідженнях використано наведені нижче речовини.

Фуз — продукт самочинного осадження у відстійних баках, що являє собою інвертну дисперсію води (31 %) в олії (51 %), стабілізовану фосфатидами (18 %); густа коричнева маса із запахом олії з густиною  $998 \text{ кг/м}^3$  і температурою замерзання  $-5^\circ\text{C}$ .

Гідрофуз — мастилоподібний продукт світло-коричневого кольору з густиною  $1100 \text{ кг/м}^3$  і температурою замерзання  $-(1-2)^\circ\text{C}$ , що утворюється при обробленні олій водяною парою з температурою  $55-60^\circ\text{C}$ . Він являє собою стійку емульсію олії (22 %) у воді (50 %), стабілізовану фосфатидами (28 %).

Кофос (концентрат фосфатидний) — коричнева маса із суміші фосфатидів (47 %) і олії (52.5 %) із залишковою вологістю 0.5 %. Його одержують шляхом висушування фосфатидної емульсії у вакуумі (266 кПа) при температурі  $70-90^\circ\text{C}$ . Відповідно до ТУ 9146-203-00334534-97, кофос — текучий в'язкий продукт з густиною  $1087 \text{ кг/м}^3$  і температурою замерзання  $-6^\circ\text{C}$ .

Середня молекулярна маса кофосу соняшникової олії, розрахована на основі їх жирнокислотного складу (% мас.):  $C_{16:1}$  — 11.7 %;  $C_{18:0}$  — 4.9;  $C_{18:1}$  — 19.8;  $C_{18:2}$  — 54.3;  $C_{20:0}$  — 3.6;  $C_{20:1}$  — 5.4 %, складає 762.

У роботі використані також виділені з кофосу і очищені переосадженням ацетоном з 1 %-х розчинів у хлороформі лецитинова та кефалінова фракції [4].

Водні дисперсії для досліджень готували на бідистильованій воді, а вуглеводневі — на очищених неполярних розчинниках (гексан—гексадекан) з концентрацією ПАР  $7.3 \cdot 10^{-5}$ — $4.5 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Інвертні емульсійні системи отримували наступним чином. У скляному стакані ємністю 150 см<sup>3</sup> диспергували розраховану кількість ПАР у відповідному органічному розчиннику (наприклад, гексадекані з  $T_{\text{кип}} = 270^\circ\text{C}$  і  $\rho = 773 \text{ кг/м}^3$ ). В утворений вуглеводневий розчин при перемішуванні

зі швидкістю обертання 7000 об/хв невеликими порціями додавали водну фазу. Поступове введення води попереджає утворення множинної емульсії, забезпечує рівномірний розподіл дисперсної фази по об'єму і прискорює утворення стійких емульсій. Далі емульсію при сталому режимі перемішування витримували 10 хв для гомогенізації системи і досягнення нею сталих фізико-хімічних параметрів.

Вивчення поверхнево-активних властивостей фосфатидів на межі поділу фаз вода—повітря чи вуглеводень—повітря проводили методом Вільгельмі — зважуванням платинової пластинки при температурі  $30-60^\circ\text{C}$ . Реологічні властивості водних і вуглеводневих дисперсій фосфатидів та їх емульсійних систем визначали на віскозиметрі Reotest-2 при градієнтах швидкості 1312 та  $145.8 \text{ с}^{-1}$ . Для врівноваження систем їх термостатували 15—20 хв у вимірних ємностях віскозиметра. Стійкість емульсій оцінювали візуально за розшаруванням систем при температурі 20 і  $90^\circ\text{C}$ .

**РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.** Відомо, що фосфатидаи як природні ПАР здатні знижувати поверхневий натяг [4]. З рис. 1 видно, що досліджувані фосфатидовмісні олії мають аналогічні властивості. Фуз, завдяки додатковій гідрофобізації адсорбційного шару молекулами тригліцеридів, проявляє підвищену поверхневу активність у порівнянні з більш гідрофільним гідрофузом та, відповідно, відмінною структурною організацією молекул у водних розчинах.

Стосовно лецитинової фракції відносно кефа-

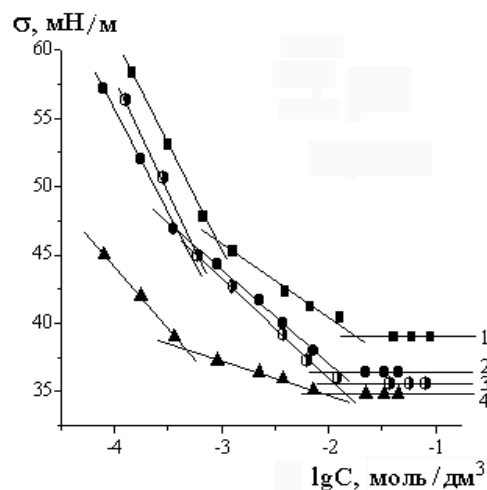
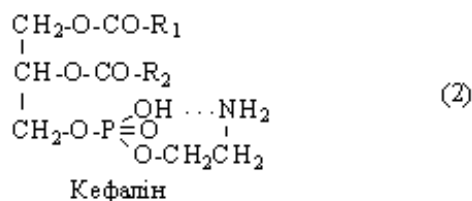
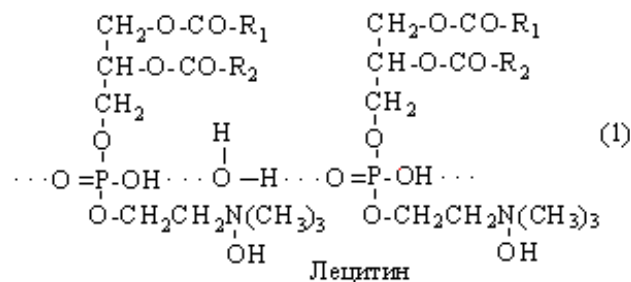


Рис. 1. Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів рослинних фосфатидів: 1 — кефалінова фракція; 2 — гідрофуз; 3 — лецитинова фракція; 4 — фуз.

лінової бачимо, що перша характеризується вищою поверхневою активністю, оскільки молекули лецитину, як це видно із схеми (1), легко приєднують воду й утворюють при її надлишку замкнуті ламели (везикули) з розмірами 0.02—100 мкм [5]:



Інша справа з фосфатидилетаноламінами і фосфатидилсеринами у складі кефалінової фракції, які не спроможні зв'язувати воду через утворення сильних внутрішньомолекулярних водневих зв'язків між групами  $-\text{NH}_2$  етаноламіну та  $-\text{OH}$  фосфорного залишку (2) [6], що перешкоджає вільному проникненню молекул води до полярних груп молекул фосфатидів. За таких умов їх гідратація істотно зменшується, формування асоціатів в об'ємі розчинів та адсорбція молекул на поверхні поділу фаз уповільнюється, що збільшує час досягнення рівноваги і спричиняє підвищення поверхневого натягу ( $\sigma$ ).

На ізотермах поверхневого натягу водних дисперсій фосфатидів (рис. 1) чітко прослідковується наявність двох критичних концентрацій міце-

лоутворення —  $\text{KKM}_1$  та  $\text{KKM}_2$ . Поява їх зумовлена, як і для інших ПАР, формуванням в об'ємі розчину різних структур та фазовими переходами. Зокрема, утворенням доміцелярних асоціатів з декількох молекул фосфатидів при  $10^{-6}$ — $10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>, сферичних міцел при вмісті ПАР  $10^{-5}$ — $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> ( $\text{KKM}_1$ ), циліндричних чи дископодібних міцел (біцел) при  $10^{-4}$ — $10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>, з яких надалі утворюються їх стопки і реєструються як  $\text{KKM}_2$ . При концентрації ПАР  $> 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> формуються рідинно-кристалічні коагуляційні структури, які властиві ПАР, схильним до самоорганізації. Наближене число агрегації молекул фосфатидів, які входять до складу сферичної міцели, розраховане за формулами, наведеними нижче [7], складає 454:

$$\begin{aligned}
 N &= 4\pi l_c^3 / 3v_c; \\
 l_c &= 1.5 + 1.265n_c; \\
 v_c &= 27.4 + 26.9n_c,
 \end{aligned}$$

де  $N$  — число агрегації;  $l_c$  — довжина вуглеводневого радикалу, Å;  $v_c$  — об'єм вуглеводневого радикалу, Å<sup>3</sup>;  $n_c$  — кількість атомів вуглецю у вуглеводневому радикалі.

Як і очікувалося, з підвищенням температури поверхневий натяг закономірно зменшується до величин 32—35 мН/м і відповідно змінюється гранична адсорбція фосфатидів, яка залежить, як видно з таблиці, від ступеня гідратації природних ПАР. Для лецитинової фракції найбільший ступінь гідратації й максимальне збагачення адсорбційного шару молекулами ПАР зафіксовано в області 40 °С, для кефалінової — при 50 °С. Така поведінка ПАР добре корелює з особливостями структури їх молекул. Гідратація лецитинів настає найшвидше і при нижчій температурі, оскільки вони є найбільш полярними речовинами, які не ут-

#### Характеристики поверхневого шару фосфатидів на межі поділу фаз вода—повітря

| t, °C | Гідрофуз                                |                                  |                                | Фуз                                     |                                  |                                | Лецитинова фракція                      |                                  |                                | Кефалінова фракція                      |                                  |                                |
|-------|-----------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
|       | $\Gamma_{\text{max}}, \text{ моль/м}^2$ | $S_0 \cdot 10^{20}, \text{ м}^2$ | $\sigma \cdot 10^8, \text{ м}$ | $\Gamma_{\text{max}}, \text{ моль/м}^2$ | $S_0 \cdot 10^{20}, \text{ м}^2$ | $\sigma \cdot 10^8, \text{ м}$ | $\Gamma_{\text{max}}, \text{ моль/м}^2$ | $S_0 \cdot 10^{20}, \text{ м}^2$ | $\sigma \cdot 10^8, \text{ м}$ | $\Gamma_{\text{max}}, \text{ моль/м}^2$ | $S_0 \cdot 10^{20}, \text{ м}^2$ | $\sigma \cdot 10^8, \text{ м}$ |
| 30    | $7.4 \cdot 10^{-5}$                     | 2.2                              | 5.1                            | $1.6 \cdot 10^{-5}$                     | 0.10                             | 1.1                            | $3.8 \cdot 10^{-5}$                     | 4.4                              | 2.7                            | $2.3 \cdot 10^{-5}$                     | 7.1                              | 1.5                            |
| 40    | $5.6 \cdot 10^{-5}$                     | 2.9                              | 4.3                            | $1.1 \cdot 10^{-5}$                     | 0.14                             | 0.76                           | $4.2 \cdot 10^{-5}$                     | 4.0                              | 3.1                            | $2.0 \cdot 10^{-5}$                     | 8.3                              | 1.3                            |
| 50    | $4.3 \cdot 10^{-5}$                     | 3.8                              | 3.3                            | $7.4 \cdot 10^{-6}$                     | 0.22                             | 0.56                           | $2.7 \cdot 10^{-5}$                     | 6.1                              | 2.0                            | $2.5 \cdot 10^{-5}$                     | 6.9                              | 1.6                            |
| 60    | $2.1 \cdot 10^{-5}$                     | 7.9                              | 1.4                            | $7.2 \cdot 10^{-6}$                     | 0.21                             | 0.51                           | $2.3 \cdot 10^{-5}$                     | 7.1                              | 1.7                            | $1.8 \cdot 10^{-5}$                     | 8.9                              | 1.2                            |



ворюють внутрішньомолекулярних водневих зв'язків через повну трансформацію протону групи Р-ОН і зв'язування його з утворенням групи амонію. У фосфатидів кефалінової фракції енергія гідратації менша через утворені внутрішні зв'язки, які при підвищенні температури до 50 °С слабшають, що забезпечує доступ молекулам води до найбільш полярного залишку фосфорної кислоти. У фузу та гідрофузу максимальне насичення поверхневого шару відмічено вже при 30 °С завдяки вихідній гідратованості суміші фосфатидів у продуктах у процесі їх одержання. З підвищенням температури адсорбція знижується внаслідок посиленого теплового руху молекул фосфатидів і десорбції їх з поверхні поділу фаз.

На відміну від водних дисперсій, у яких величина адсорбції  $\Gamma > 0$ , вуглеводневі дисперсії мають  $\Gamma = 0$ , тобто поверхнева активність на межі поділу фаз вуглеводень—повітря не проявляється, оскільки міжмолекулярна взаємодія фосфатидів між собою чи їх міцелами більша, ніж з молекулами середовища. Об'єднання фосфатидів відбувається за допомогою різних міжмолекулярних сил [8]: слабких хімічних, зумовлених утворенням водневих зв'язків та комплексів; орієнтаційних для молекул з постійним жорстким диполем; індукційних для молекул з постійним диполем; дисперсійних для миттєвих диполів, утворених завдяки певному положенню електронів у молекулі. Приведені взаємодії та наявність потужної гідрофільної області, яка представлена фосфорним залишком, сприяють швидкій асоціації фосфатидів навіть за невеликої їх кількості. Зокрема, утворення сферичних міцел проходить за участю всього 4–5 молекул [9]. За таких умов поверхневий натяг вуглеводневих дисперсій не залежить від вмісту фосфатидів і відповідає поверхневому натягу чистого розчинника.

Більш інформативно за трансформацією міцел в об'ємі водних і вуглеводневих дисперсій можна прослідкувати за реологічними дослідженнями. Як видно з рис. 2, на якому приведені ізотерми ефективної в'язкості гідрофузу, із збільшенням концентрації ПАР в обох випадках в'язкість зростає мало, далі більш інтенсивно і, нарешті, — стрибкоподібно. Характер кривих однаковий, відповідно, в об'ємі проходить формування однотипних міцелярних структур. Ймовірно, при вмісті ПАР  $10^{-5}$ — $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> формуються поодинокі сферичні асоціати близької форми та розмірів, які не взаємодіють між собою, у зв'язку з чим дисперсії мають найменшу ньютонівську в'язкість, яка підпо-

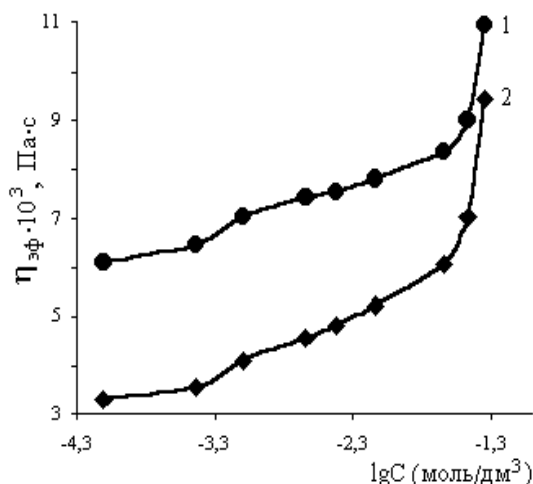


Рис. 2. Залежність в'язкості розведених вуглеводневих (1) та водних (2) дисперсій від концентрації фосфатидів.

рядковується рівнянню Ейнштейна [10]:

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha \cdot \varphi),$$

де  $\eta$  — в'язкість розчину;  $\eta_0$  — в'язкість розчинника;  $\varphi$  — об'ємна частка дисперсної фази;  $\alpha$  — коефіцієнт, що залежить від форми частинок ( $\alpha = 2.5$ ).

Підвищення кількості ПАР до  $10^{-4}$ — $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> приводить до зростання об'єму і кількості сферичних міцел з поступовим трансформуванням їх у циліндричні міцели. Зокрема, у водних дисперсіях термодинамічна нестабільність сферичних міцел та перехід їх у циліндричні зумовлена посиленням гідрофобного зв'язування молекул фосфатидів між собою, у вуглеводневих — посиленням диполь-дипольних взаємодій та гідрофільного зв'язування молекул ПАР у міцелах. Такі міцелярні перебудови забезпечують підвищення реологічних показників і наділяють системи аномальними властивостями, що відображаються у зменшенні величин в'язкості при збільшенні градієнту швидкості. Відповідно, системи вже є неньютонівськими, псевдопластичними.

Наступне збільшення концентрації фосфатидів до  $10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> надає системам високої структурованості, що віддзеркалюється різким підвищенням в'язкості через формування вже ламелярних мезофаз та об'ємних просторових структур з молекул ПАР у водному середовищі чи масивних циліндричних (дископодібних) міцелярних структур у вуглеводневому розчиннику. Слід відмітити, що згідно з роботою [5] фосфатидам не властиве утворення рідинно-кристалічних мезофаз у неполярних розчинниках.

Як видно з рис. 2, ідентичні за концентрацією фосфатидів розведені вуглеводневі дисперсії, порівняно з водними, характеризуються більшою в'язкістю, завдяки солюбілізованій воді, яка локалізована у полярній частині міцел. Присутні у водних дисперсіях тригліцериди розташовуються у гідрофобному ядрі й частково — у малополярній області міцел, утвореній залишками гліцерину.

Наявність у молекулах фосфатидів об'ємних біполярних частин й надійного екранування води чи олії у розведених дисперсіях будь-якого типу дозволяє припустити, що фосфатидам властива незвична двошарова модель будови міцел. Формування такої структури в сферичних міцелярних асоціатах детально описано авторами [11, 12] в оксигетильованих дізононілфенолах (ОДНФ). Структура останніх підтверджена методами фото-кореляційної та ЯМР-спектроскопії, малокутового розсіювання рентгенівських променів і нейтронів. На нашу думку, як і в ОДНФ, рослинні фосфатиди і тригліцериди у воді формують пошарову структуру: гідрофобне ядро — ліпофільно-гідрофільний шар — гідрофільний шар. На рис. 3 схематично зображено таку міцелярну структуру. Видно, що довгі вуглеводневі ланцюги ( $C_{16}$ – $C_{20}$ ) ацильних залишків формують внутрішнє гідрофобне ядро, малополярні (C–O–C)-групи фосфатидів та тригліцеридів — перехідний гідрофобно-гідрофільний шар, а найбільш полярний залишок фосфорної кислоти та функціональні групи холіну, коламіну, серину тощо — зовнішню гідрофільну оболонку.

У вуглеводневих розчинах, навпаки, об'єднання фосфатних груп зумовлює утворення компактного гідрофільного ядра. Паралельно до полярної частини прилягають функціональні групи — холін, коламін, серин. Останні, разом з малополярними залишками гліцеридів, формують перехідний гідрофільно-ліпофільний шар, а вуглеводневі ацильні радикали утворюють гідрофобну оболонку, яка надійно екранує полярну та малополярну частини від неполярного середовища.

У концентрованих водних дисперсіях фосфатиди та триацилгліцериди утворюють змішану ламелярну рідиннокристалічну мезофазу  $L_\alpha$ , що складається з паралельно розміщеними ламелами у вигляді бімолекулярного шару. Полярні групи молекул фосфоліпідів зорієнтовані до поверхні бішарів, а вуглеводневі радикали разом

з гліцеридами заповнюють внутрішній об'єм ламел. Вода формує водневий прошарок між ними та гідратну оболонку полярних груп, як це зображено на рис. 4 (1).

Автори робіт [13, 14] на основі даних флюоресценції припускають, що, окрім глобулярної та біцелярної структур, формуються ще й ліпосфероїди (біцела + глобулярна міцела, рис. 4 (2)), кількість та стійкість яких є найвищою через інтердигитивне розташування молекул ліпідів, тобто за особливим контактом як “ключ до замку”. Виходячи з цього та власних досліджень можна припустити, що гідрофуз, який містить 22 % фосфатидів та 50 % води і є типовою емульсією о/в, поруч з

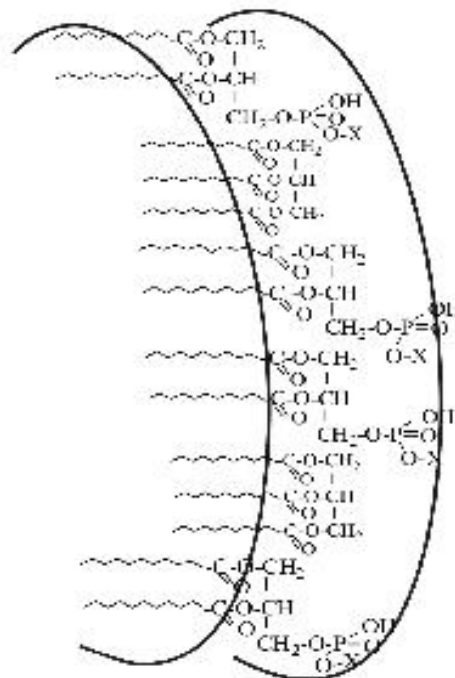


Рис. 3. Двошарова міцелярна структура фосфатидів і тригліцеридів у воді.

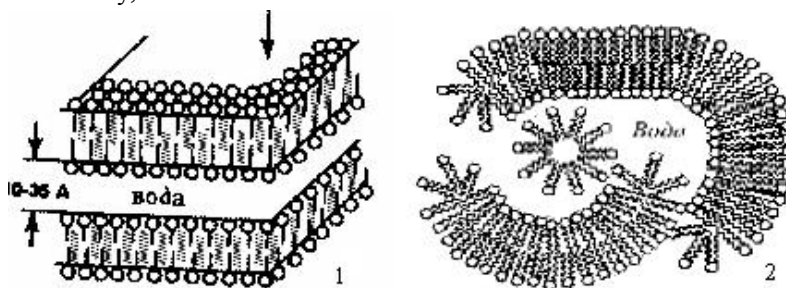


Рис. 4. Схематичне зображення ламелярної рідиннокристалічної мезофазу (1) [5] та ліпосфероїду (2) [13].



ламелярною мезофазою формує також складні ліпосфероїди. Висококонцентровані інвертні системи фузу та кофосу (18 і 47 % фосфатидів відповідно) складаються переважно з циліндричних (дископодібних) міцел та ліпосфероїдів зворотного типу. Структурну організацію фузу, гідрофузу та кофосу зображено на рис. 5.

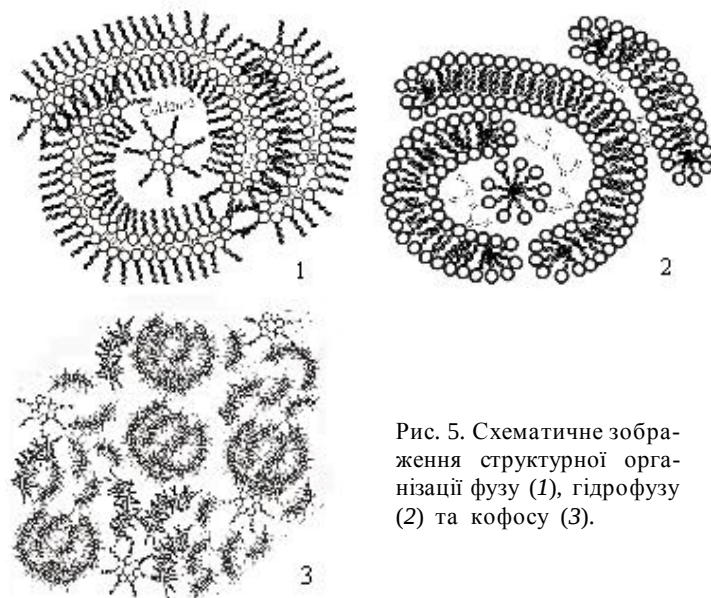


Рис. 5. Схематичне зображення структурної організації фузу (1), гідрофузу (2) та кофосу (3).

Справедливість такої складної організації підтверджується властивостями фосфатидовмісних систем. Встановлено, що порівняно з очищеними фосфатидами, наприклад, лецитином, який солюбілізує до 8 % мас. *n*-алканів [5], гідрофуз зв'язує майже у 2 рази більше — до 15 % мас. Останні локалізуються у різних місцях змішаної ламелярної мезофазы та ліпосфероїдів, а саме у неполярній частині біцел, частково у ліпофільному ядрі сферичних міцел і перехідному гідрофільно-ліпофільному шарі. Колоїдна розчинність *n*-алканів зумовлена як молекулярними взаємодіями між розчинником та неполярною частиною фосфатидів, так і додатковим включенням до складу мезофазы, окрім лецитинів, фосфатидилсеринів, фосфатидилетаноламінів і гліцеридів. Сумісна дія складових та структури фосфатидів у загальному надає високої структурованості й спричиняє значне збільшення об'єму продукту, що, як відмічають автори [15], зумовлено ростом агрегатів та їх набряканням по мірі збільшення зв'язаного вуглеводню. Алкани проникають поміж вуглеводневих ланцюгів фосфоліпідів і збільшують у цій області латеральний тиск. Останній забезпечує зростання безроз-

мірного упакувального параметру  $S_p$ , який відповідає за компактність молекул і сприяє фазовому переходу. Подальше зростання вмісту розчинника приводить до розпушування структури й обернення фаз з утворенням інвертних систем, яким притаманне закономірне зменшення в'язкості. Дані перетворення зумовлюють трансформацію ламелярної мезофазы  $L_\alpha$  у зворотну гексагональну, на що вказують і автори [16, 17].

Солюбілізація властива не тільки прямим концентрованим системам, але й зворотним, до яких належить фуз і кофос. Даний факт підтверджується утворенням стійких інвертних емульсій завдяки солюбілізації доданої води внутрішньою гідрофільною частиною міцел з наступним її емульгуванням. Максимально насичений водою продукт (48 % об. для фузу, 15 % для кофосу) змінює співвідношення вода—вуглеводень у бік утворення гідрофільних систем, внаслідок чого відбувається інверсія фаз. Вода при цьому формує сольватну оболонку навколо функціональних груп, збільшує ефективну площу перетину полярної області фосфатидів й одночасно зменшує параметр  $S_p$  [16, 17]. Колоїдна розчинність полярних розчинників зворотними системами є закономірним явищем, однак, як виявилось, фуз та кофос зв'язують і вуглеводні, відповідно до 18 і 4 %, що реєструється підвищенням реологічних властивостей. Найбільш прийнятним місцем для зв'язування вуглеводневої фази у зворотній системі фузу є внутрішня гідрофобна порожнина ліпосфероїдів поміж глобулярною міцелою і біцелами, область вуглеводневих радикалів біцел, а також перехідний гідрофільно-ліпофільний шар. Стосовно кофосу, то у нього процеси солюбілізації, зокрема неполярних розчинників, виражені надто слабо через високу ліофілізацію триацилгліцеридами. Підвищення вмісту вуглеводню, як і у випадку з гідрофузом, приводить до розрідження системи й втрати седиментаційної стійкості.

Узагальнюючи наведені вище результати досліджень, можна стверджувати, що фосфатидовмісні олійні композиції, маючи складну структурну організацію, володіють високою роботою адсорбції, здатні знижувати міжфазовий натяг, солюбілізувати значні кількості (фуз, гідрофуз) як полярних, так і неполярних розчинників й при цьому істотно підвищувати структуру дисперсних систем. Це дозволило розробити низку інвертних емуль-

сійних систем з керованими властивостями, відповідно до практичних потреб. З рис. 6, на якому зображена концентраційна залежність в'язкості, видно, що найбільш високов'язкими є емульсії, стабілізовані фосфатидами гідрофузу. Дещо слабша

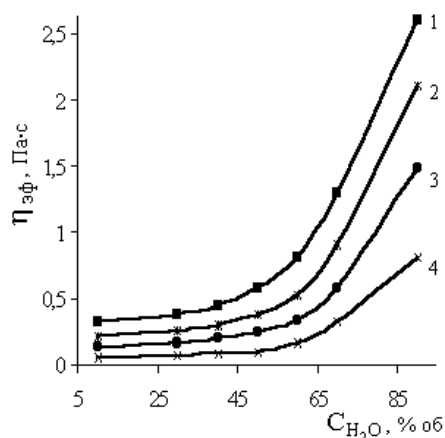


Рис. 6. Залежність в'язкості емульсійних систем від концентрації водної/вуглеводневої фази із вмістом ПАР 2 % об.: 1 — гідрофуз; 2 — фуз; 3 — лецитинова фракція; 4 — кофос.

структурованість систем на основі фузу, тоді як емульсії на кофосі взагалі мало структуровані й швидко розшаровуються. Високі структуроутворюючі властивості фосфатидів гідрофузу зумовлені тим, що вони, будучи найбільш гідратованими, формують об'ємну просторову сітку з водневих зв'язків і разом з вуглеводнями утворюють міцні гелеподібні адсорбційно-сольватні шари, які забезпечують високі реологічні властивості та стабільність систем (відділення вуглеводневої фази протягом 6 міс складає 3—5 %). У фосфатидів фузу незначна кількість самочинно поглинутої води сприяє формуванню більш пухкої сітки з водневих зв'язків, яка забезпечує меншу структурованість емульсійних розчинів й відповідно зростає кількість відшарованого вуглеводню до 15 %. За інших рівних умов таких результатів не вдалося одержати на кофосі. Інвертні емульсії, незалежно від його вмісту, — нестійкі й через 6–8 діб розшаровуються, що спричинено частковим розміщенням тригліцеридів у внутрішній порожнині ліпосфероїдів, які перешкоджають гідратації полярних груп та розрідженню ними адсорбційно-сольватного шару. При цьому менш поверхнево-активні тригліцериди заважають фосфатидам формувати щільний адсорбційний шар на поверхні поділу фаз і утворюють рідинно-розтягнуту плів-

ку, яка накладає певний відбиток на властивості емульсійних систем.

Помічено, що емульсії на основі лецитину, порівняно із розглянутими фосфатидовмісними продуктами, мають слабкі структуроутворюючі властивості та низьку стійкість. Утворюючи полімероподібні олеогелі при низьких концентраціях води (3—12 моль  $H_2O$ /моль лецитину) [18], молекули лецитину не здатні до об'ємного структурування дисперсійного середовища, що приводить до коагуляції емульсійних частинок. На кефаліновій фракції, через розглянуте вище внутрішньомолекулярне блокування гідрофільних груп, одержати стійкі емульсії не вдалося ні за яких умов — системи руйнуються миттєво.

Співставлення зворотних емульсійних систем на основі рослинних фосфатидів засвідчує, що за структуроутворюючою здатністю речовини розміщуються у наступному порядку (за спаданням): гідрофуз > фуз > лецитин > кофос > кефалін. Використання найбільш гідратованих фосфатидів, які входять до складу гідрофузу та фузу, завдяки своїй вихідній гелеподібній структурі дають унікальні можливості створювати різноманітні емульсійні композиції в широкому інтервалі співвідношення фаз (10—90 % об.) та мінералізації водної фази (5—30 % мас.), а введенням наповнювачів — суспензійні системи з регульованою густиною, що викладено у роботах [19, 20].

Приведені комплексні дослідження колоїдної структури фосфатидовмісних складів у поєднанні зі встановленими колоїдно-хімічними важелями керування їх властивостями дозволили розробити й запропонувати одержані зворотні композиції для закінчення та ремонту свердловин в умовах аномальних пластових тисків [21, 22].

**ВИСНОВКИ.** На основі літературних даних та власних експериментальних досліджень проведено узагальнення результатів стосовно складу, структури і властивостей фосфатидовмісних олій (фуз, гідрофуз, кофос), лецитинової і кефалінової фракцій. Показано, що рослинні продукти володіють поверхнево-активними властивостями на межі поділу фаз, завдяки яким забезпечують здатність до емульгування дисперсної фази з утворенням стійких систем прямого і зворотного типів.

В об'ємі розчинів при низькій концентрації ( $10^{-5}$ – $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>) фосфатиди формують своєрідну двошарову міцелярну структуру: внутрішнє ядро — проміжний гідрофільно-ліпофільний шар — зовнішній шар, тоді як у високонцентрованих

розчинах ( $10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>) — змішані рідинно-кристалічні мезофази, ліпосфероїди. Наявність такої складної структурної організації надає фосфатидовмісним продуктам високої солюбілізуючої, емульгуючої й стабілізуючої здатності, що у поєднанні з керованою структурованістю та екологічною безпечністю дисперсних систем дозволило розробити й запропонувати низку зворотних композицій для закінчення і ремонту свердловин в умовах аномальних пластових тисків.

**РЕЗЮМЕ.** Исследованы состав и коллоидно-химические свойства (поверхностное натяжение, адсорбция, солюбилизация, реология) фуза, гидрофуза и кофоса, которые образуются как побочные продукты в процессе очистки растительных масел. Проанализирована коллоидная структура фосфомаслосодержащих композиций во взаимосвязи с особенностями их поведения в средах различной полярности. Развита представления о двухслойной мицеллярной структуре ПАВ в разбавленных водных и углеводородных средах. Учитывая высокую солюбилизационную и адсорбционную способность природных ПАВ в составе маслосодержащих продуктов, на их основе получены обратные эмульсионные системы, которые обладают, по сравнению с очищенными фосфатидами, высокой структурированностью и устойчивостью во времени.

**SUMMARY.** The composition and colloid-chemical properties (surface tension, adsorption, solubilization, rheology) of fuse, hydrofuse and kofose, which are formed as byproducts during the purification process of vegetable oils are considered. We analyzed colloidal structure of phosphor- and oil-containing compositions and peculiarities of their behavior in media of different polarity. Two-layer micellar structure of surfactants in the diluted water and hydrocarbon environments is considered. In view of the high solubilization and adsorption capacity of natural surfactants in the oil-containing products, there were obtained the number of inverse emulsion systems which, as compared to purified phosphatides, are more structured and stable in time.

1. Пат. 31553 Україна, МПК6 С 09 К 7/02, С 08 L 3/02. -Опубл. 13.12.2000.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії  
НАН України, Київ

2. Савула С.Ф., Держко Я.В. // 36. праць. наук.-практ. конф. "Стан і перспективи впровадження технологій інтенсифікації видобування газу та нафти на родовищах України". -Ів.-Франківськ, 2001. -С. 187—192.
3. Біленька В.І. Дис. ... канд. хім. наук. -ІБОНХ НАНУ, Київ, 2008.
4. Gaonkar Anilkumar G. // J. Colloid Interface Sci. -1991. -**149**, № 1. -Р. 256—260.
5. Щипунов Ю.А. // Успехи химии. -1997. -**66**, № 4. -С. 328—350.
6. Арутюнян Н.С., Корнена Е.П. Фосфолипиды растительных масел. -М.: Агропромиздат, 1986.
7. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. -СПб.: Химия, 1992.
8. Еремін В.Н. Основы химической термодинамики. -М.: Высш. шк., 1974.
9. Elworthy P.H. // J. Phys. Chem. -1964. -**68**, № 12. -Р. 3448—3452.
10. Воловик Л.С., Ковалевська Е.І., Манк В.В. Колоїдна хімія. -Київ: УДУХТ, 1999.
11. Поп Г.С., Лебовка Н.І., Манк В.В. // Коллоид. журн. -1993. -**55**, № 6. -С. 96—102.
12. Поп Г.С., Гарамус В.М., Мищенко Н.І. // Там же. -1994. -**56**, № 3. -С. 416—421.
13. Топалы В.П. // Биофизика. -2006. -**7**. -С. 135—156.
14. Топалы В.П., Топалы Э.Е. // Там же. -2006. -**7**. -С. 108—129.
15. Nelson P. // J. Chem. Phys. -1999. -**110**, № 19. -Р. 9673—9680.
16. Gruner S.M. // Proc. Natl. Acad. Sci. -1985. -**82**. -Р. 3665—3669.
17. Gruner S.M. // Faraday Discuss. Chem. Soc. -1986. -**81**. -Р. 29—37.
18. Luisi P.L. // J. Colloid and Polymer Science. -1990. -**268**, № 4. -Р. 360—370.
19. Поп Г.С., Біленька В.І. // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2002. -№ 5. -С. 38—42.
20. Поп Г.С., Біленька В.І. // Катализ и нефтехимия. -2000. -№ 5-6. -С. 1—9.
21. Поп Г.С., Біленька В.І., Кучеровський В.М. // Матеріали наук.-техн. конф. "Підвищення ефективності використання поверхнево-активних речовин у нафтогазовидобутку". -Ів.-Франківськ, 2000. -С. 30—33.
22. Декларац. пат. № 52981 Україна, А МПК7 С 09 К 7/02. -Опубл. 15.01.2003; Бюл. №1.

Надійшла 21.05.2010

УДК 543.068.53:543.068.52:543.422.3:541.183

Є.Є. Костенко

**ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АЗОБАРВНИКІВ, ІММОБІЛІЗОВАНИХ НА АНІОНІТІ АВ-17×8, ТА ВИКОРИСТАННЯ ЇХ В АНАЛІЗІ ХАРЧОВИХ ОБ'ЄКТІВ**

Досліджено адсорбційні властивості аніоніту АВ-17×8, що модифікований похідними хромотропової кислоти і ЕХЧ, по відношенню до іонів Cu(II), Pb(II), Zn(II), Hg(II), Fe(III), Sn(IV), Zr(IV) і Ti(IV). Встановлено, що адсорбція іонів металів відбувається за рахунок утворення комплексних сполук складу 1:1 з іммобілізованими лігандами, що дає можливість порівняти їх з такими ж комплексами у розчині. Стійкість комплексів, утворених у твердій фазі, нижча, ніж у розчині, що пояснюється більшими енергетичними витратами на комплексоутворення у фазі сорбенту. На основі отриманих даних розроблено нові методики твердофазного спектрофотометричного визначення металів, які не потребують десорбції аналіту, що дозволяє досягати високих коефіцієнтів розподілу (до  $1 \cdot 10^5 \text{ дм}^3/\text{г}$ ) і концентрування (близько 30).

*ВСТУП.* Серед важливих завдань аналітичної хімії — надійне і експресне визначення мікрокількостей іонів металів у харчових продуктах. Цю проблему не можна вирішити, не використовуючи для оцінки якості продукції сучасні аналітичні методи контролю. Через відсутність на підприємствах і у районних СЕС високочутливих та селективних методів визначення металів (наприклад, ІСР-МС) більшість лабораторій контролю якості широко застосовує прості й надійні фотометричні та, при можливості, атомно-абсорбційні методи. Тому розробка науково обгрунтованого комбінованого спектрофотометричного забезпечення екологічного контролю харчових продуктів на вміст нормованих речовин на рівні 0.1 ГДК і нижче є актуальною.

Оскільки твердофазна спектрофотометрія дозволяє поєднувати сорбційне концентрування іонів металів і їх наступне фотометричне визначення у твердій фазі, перспективним є використання в якості сорбентів слабо розсіюючих світло іонообмінних смол з іммобілізованими аналітичними реагентами. Раніше [1] нами були вивчені системи з іммобілізованими сульфоталейновими барвниками. В даному дослідженні використовували іммобілізовані азобарвники (арсеназо III, сульфоназо III, кислотний хром темно-синій, еріохром чорний, СПАДНС — 2-(4-сульфогенілазо)-1,8-діоксинафталін-3,6-дисульфокислоту) з високою спорідненістю до іонообмінників та важливими аналітичними характеристиками, а саме: індикаторні реакції цих реагентів з більшістю досліджуваних

іонів металів характеризуються високою чутливістю, контрастністю та, в ряді випадків, вибірковістю [2—4]. У літературі є окремі відомості щодо аналітичного застосування іммобілізованих на іонообмінниках похідних хромотропової кислоти для аналітичного концентрування певних металів [5—15], проте дослідження, в якому проведено узагальнення хіміко-аналітичних властивостей таких гетерофазних реагентів, не проводилось. Тому метою даної роботи було дослідження, що систематизує аналітичне застосування іммобілізованих на АВ-17×8 похідних хромотропової кислоти для аналітичного концентрування іонів Cu(II), Pb(II), Zn(II), Fe(III), Hg(II), Cd(II), Sn(IV), Zr(IV), Ti(IV) та їх твердофазно-спектрофотометричного визначення у харчових об'єктах.

*ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ.* Вихідні 0.1 моль/дм<sup>3</sup> розчини солей Cu(II), Pb(II), Zn(II), Fe(III), Hg(II), Cd(II), Sn(IV), Zr(IV), Ti(IV) готували розчиненням наважок: CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (х.ч.), Zn<sup>0</sup> і Cd<sup>0</sup> (ос.ч.) у 0.1 і 1.0 моль/см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·0.5H<sub>2</sub>O (х.ч.) у 0.1 моль/см<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> [16]; Sn<sup>0</sup> [17], Ti<sup>0</sup> (ос.ч.), ZrCl<sub>4</sub> (х.ч.) у HCl (ос.ч.) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.02 і 5.0 моль/дм<sup>3</sup> HCl. Стандартизацію проводили: йодометрично (Cu) [18], комплексометрично (Pb) [19], (Zn) [20], гравіметрично (Fe) [16], (Zr) [21], перманганатометрично (Fe) [16], меркуриметрично (Hg) [22], броматометрично (Ti) [3].

Використовували арсеназо III (АРС), х.ч., очищений за методикою [23], сульфоназо III (СФАЗ), 2-(4-сульфогенілазо)-1,8-діоксинафталін-3,6-ди-

сульфокислоту (СПАДНС) ч.д.а. (Chemapol), кислотний хром темно-синій К (КХТС) і еріохром чорний Т (ЕХЧ) ч.д.а. (Reanal).

Застосовували  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaCl}$ , уротропін (Merk). Водні розчини цитрату калію  $\text{K}_3\text{Cit}$  ( $0.5 \text{ моль/дм}^3$ ), аскорбінової кислоти ( $0.02 \text{ моль/дм}^3$ ),  $0.1 \%$  гідроксиламіну отримували з наважок препаратів кваліфікації ч.д.а. Воду очищали, як описано в роботі [24]. Робочі розчини готували розведенням вихідних перед проведенням експерименту.

Аніонообмінник АВ-17х8 (АВ) з розмірами зерен  $0.30 \text{ мм}$  готували за рекомендаціями, наведеними у публікаціях [25, 26]. Підготовлений АВ-СІ використовували для іммобілізації похідних хромотропової кислоти з водних розчинів. Отримані твердофазні барвники (ТФБ) — прозорі різнозабарвлені гранули, які при  $\lambda = 480\text{—}520 \text{ нм}$  пропускають до  $50 \%$  світла. Іммобілізовані аналітичні форми не змінюють свої властивості при тривалому зберіганні (протягом 6 міс) під шаром води в щільно закритій темній склянці.

Дослідження хіміко-аналітичних властивостей твердофазних реагентів показали, що для різних партій АВ і барвників кількісні характеристики сорбційних і комплексоутворювальних властивостей іммобілізованих реагентів залишаються практично незмінними.

Сорбцію барвників та іонів металів іонообмінниками з іммобілізованими барвниками вивчали в статичних умовах, контролюючи склад розчину над іонообмінником спектрофотометричним методом (за поглинанням барвника чи комплексу металу з фотометричним реагентом) та методом диференціальної полярографії (за відновленням іонів металу) [20, 27—34]. Поглинання світла продуктами, що утворилися у фазі іонообмінника, вимірювали з використанням прийомів твердофазної спектрофотометрії [1, 35].

За результатами вивчення кінетики сорбції при різних об'ємах ( $25, 50, 100, 300, 500, 800, 1000 \text{ см}^3$ ) і масі іонообмінника готували серії розчинів зі сталими концентраціями солей металів і рН. За даними досліджень будували залежності ступеня вилучення ( $\Gamma, \%$ ) від рН, часу сорбції та об'єму розчину. Константи сорбції барвників ( $k$ ) обчислювали за рівнянням  $k = 1/b \cdot a_{\text{max}}$ , де  $b$  — відрізок, що відсікає пряма, побудована в координатах  $[C]/a_i$ — $[C]$ , де  $[C]$  — рівноважні концентрації відповідних форм барвників;  $a_i$  — вміст (моль/г) адсорбованого барвника [1, 36, 37];  $a_{\text{max}}$  — максимальна сорб-

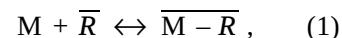
ційна ємність (СОЄ) іонообмінників за іммобілізованими барвниками, моль/г. Ступінь вилучення ( $\Gamma, \%$ ) барвників іонообмінниками розраховували за формулою:  $\Gamma, \% = (C_{\text{R}}^0 - [R^-]) \cdot 100 / C_{\text{R}}^0$ , де  $C_{\text{R}}^0$  — загальна концентрація барвника, моль/дм<sup>3</sup>;  $[R^-]$  — рівноважна концентрація барвника у розчині, моль/дм<sup>3</sup>.

Константи сорбції іонів металів обчислено за лінеаризацією ізотерм їх сорбції аналогічно викладеному вище. Ступінь вилучення ( $\Gamma, \%$ ), коефіцієнт розподілу ( $D, \text{ см}^3/\text{г}$ ) розраховували за формулами:  $\Gamma, \% = (C_{\text{M}}^0 - [M^{+i}]) \cdot 100 / C_{\text{M}}^0$ ;  $D = \Gamma \cdot V / (100 - \Gamma) \cdot m$ , де  $C_{\text{M}}^0$  — загальна концентрація іонів металу, моль/дм<sup>3</sup>;  $[M^{+i}]$  — рівноважна концентрація іонів металу у розчині, моль/дм<sup>3</sup>;  $V$  — об'єм розчину, дм<sup>3</sup>;  $m$  — маса сорбенту, г.

Склад, стійкість комплексів металів з барвниками та форму ліганду, що координується до іона металу, визначали за методом Бента—Френча [38], використовуючи метод зсуву рівноваги. Для цього готували серії розчинів з  $C_{\text{M}}^0 = \text{const}$  і зростаючою концентрацією іммобілізованого ліганду, а також серії розчинів зі зростаючою концентрацією іонів металу і  $C_{\text{R}}^0 = \text{const}$  та вимірювали оптичну густину твердих фаз, як це описано в роботі [39]. Будували залежності  $\lg A_i / (A_{\text{max}} - A_i) - \lg [H_m R]$  (або  $\lg [M^{+i}]$ ) і за  $\text{tg} \alpha$  знаходили кількість координованих молекул ліганду або іонів металу.

Хімічні форми металів у розчині при заданому значенні рН знаходили за значеннями констант стійкості гідросокомплексів металів [40].

Константа сорбції металу ( $k$ ) дорівнює константі рівноваги реакції взаємодії іонів металів з іммобілізованими на АВ барвниками, що відбувається за схемою [1]:



де  $M$  — іони металу в розчині ( $M^{z+}$  і його гідросокомплекси);  $\overline{R}$  — іммобілізований на аніонообміннику барвник;  $\overline{M - R}$  — металокомплекс у фазі іонообмінника. Константи стійкості для всіх досліджуваних систем обчислювали, як у роботі [1] за рівнянням:

$$\lg \beta = \lg k + \lg \Phi - \lg \alpha_{m-x}, \quad (2)$$

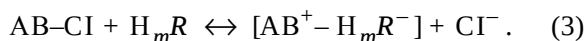
$$\text{де } \alpha_{m-x} = \left( \beta_{H_{m-x}} [H^+]^{m-x} \right) \bigg/ \left( \sum_{j=0}^N \beta_{H_j} [H^+]^j \right); \beta_{H_j} —$$

константа протонізації ФАУ барвника за  $j$ -м ступенем (у розрахунках використовували значення

констант дисоціації ФАУ відповідних сульфобарвників, введених до складу полімерних комплексоутворювальних сорбентів [41—44]);  $\Phi$  — функція Фронеуса,  $\Phi = 1 + \sum \beta_i^{\text{OH}} [\text{OH}]^i$ ;  $\beta_i^{\text{OH}}$  — константа стійкості  $i$ -го гідроксокомплексу в розчині [40].

Спектри світлопоглинання розчинів знімали, користуючись спектрофотометрами СФ-46 і Specord UV VIS. Пропускання гранул іонообмінника у воді вимірювали на КФК-3 в кюветі з  $l = 0.1$  см при оптимальній довжині хвилі ( $\lambda_{\text{опт}}$ ) відносно іонообмінника. Кислотність розчинів контролювали іономіром И-160 зі скляним електродом. Ультразвукову пробопідготовку проводили у відповідності до рекомендацій, викладених у роботі [45], користуючись установкою УП-1 фірми SELMI (акустична потужність  $20 \text{ Вт/см}^2$ , частота  $43 \text{ кГц}$ ). Полярнографічне і атомно-абсорбційне визначення металів виконували за допомогою полярографа ПУ-01 і атомно-абсорбційного спектрометра С-115-М1.

Встановлено [1], що іммобілізація всіх азобарвників (АРС, СФАЗ, СПАДНС, КХТС, ЕХЧ) на поверхні АВ-С1 відбувається за іонообмінним механізмом згідно зі схемою:



З табл. 1 видно, що сорбція названих барвників на АВ-С1 описується ізотермами  $L$ - та  $H$ -типів. Це свідчить про їх високу спорідненість до іонообмінника. Барвники десорбуються в розчин лише дією 2–6 М розчинів сильних кислот і основ.

Попередні дослідження показали, що АВ-С1 вилучає іони  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Sn(IV)}$ ,  $\text{Zr(IV)}$  та  $\text{Ti(IV)}$  у присутності похідних хромотропової кислоти і ЕХЧ у розчині [15]. Проте стеричні перешкоди під час дифузії

Т а б л и ц я 1

Параметри сорбції похідних хромотропової кислоти на АВ-17х8-СІ (діапазон рН 2.5—5.0;  $2.5 < \text{pH}_{\text{опт}} < 4.0$ )

| Реагент | Тип ізотерми | $a_{\text{max}} \cdot 10^{-5}$ , моль/г | $k \cdot 10^5$ , дм <sup>3</sup> /моль |
|---------|--------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|
| КХТС    | $L$          | $1.69 \pm 0.11$                         | 3.99                                   |
| ЕХЧ     | $L$          | $1.68 \pm 0.10$                         | 3.55                                   |
| СПАДНС  | $L$          | $1.57 \pm 0.09$                         | 3.20                                   |
| СФАЗ    | $H$          | $1.49 \pm 0.09$                         | —                                      |
| АРС     | $H$          | $1.29 \pm 0.08$                         | —                                      |

об'ємної комплексної часточки через гідрофобну матрицю іонообмінника до іонообмінного центру АВ уповільнюють процес встановлення рівноваги у гетерогенних системах. На прикладі вилучення іонів  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Sn(IV)}$ ,  $\text{Zr(IV)}$  та  $\text{Ti(IV)}$  нами продемонстровано [5—14], що більш ефективним виявилось застосування модифікованого іонообмінника для сорбційного концентрування іонів металів за рахунок їх комплексоутворення з іммобілізованими лігандами. Встановлені кінетичні особливості процесу адсорбції підтверджують наше припущення про його хімічний характер. Про утворення комплексів у фазі аніоніту свідчать зміни у спектрах світлопоглинання іонообмінників з іммобілізованими барвниками після їх обробки розчинами солей металів. У спектрах світлопоглинання комплексів, утворених у фазі сорбенту, максимума поглинання спостерігаються в тому ж діапазоні довжини хвилі, що і для комплексів, утворених у розчині [6].

Оскільки за обраних умов у розчині формуються комплекси складу  $\text{M} : \text{H}_m\text{R} = 1:1$ , можна припустити, що у фазі іоніту утворюються комплекси такої ж стехіометрії. Це припущення підтверджено результатами визначення складу металокомплексів у фазі іоніту за методом зсуву рівноваги та близькістю значень максимальної сорбційної ємності за барвником та катіоном металу.

Враховуючи викладене вище, можна припустити, що з двох можливих схем адсорбції металів на поверхні  $\text{H}_m\text{R}$  (специфічна і неспецифічна) переважає перша: за рахунок комплексоутворення з іммобілізованими барвниками. З метою узагальнення цього спостереження було встановлено оптимальні умови взаємодії іонів металів з іммобілізованими у твердій фазі барвниками: вивчено залежності ступеня вилучення ( $\Gamma$ , %) від рН розчину, терміну контакту фаз ( $\tau$ ), концентрації металу ( $C_M$ ) і об'єму розчину ( $V$ ). Результати представлено в табл. 2. Постійність значень ступеня вилучення іонів металів від співвідношення об'єму розчину і маси сорбенту показала, що у статичних умовах концентрування металів на модифікованому АВ коректно проводити з об'ємів розчинів до  $1000 \text{ см}^3$ , використовуючи наважку сорбенту  $m_c \geq 0.3 \text{ г}$  (табл. 2).

Було показано [11], що повнота вилучення металів на модифікованому АВ зростає із збільшенням значень рН. Проте оптимальні ( $\geq 90\%$ ) значення повноти вилучення для деяких металів досягаються вже при  $\text{pH} \geq 1$  [5—14]. Зокрема, інтер-

вал максимального вилучення Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV), Fe(III), наприклад, на  $\overline{\text{СФАЗ}}$  знаходиться в межах 1—7 одиниць рН (табл. 2). Це дозволяє проводити їх концентрування в широких межах рН.

Т а б л и ц я 2

Оптимальні умови взаємодії іонів металів з  $\overline{\text{H}_m\text{R}}$  ( $m_c = 0.3$  г,  $V = 50.0$  см<sup>3</sup>,  $I = 0.1$  М)

| Система | Сорбент           | Розчин | τ, хв  | V <sub>max</sub> |
|---------|-------------------|--------|--------|------------------|
|         | рН <sub>опт</sub> |        |        |                  |
| Pb–СФАЗ | 1–7               | 3–4    | 20     | 300              |
| Pb–АРС  | 5–7               | 5.0    | 20     | 300              |
|         |                   |        | 24 год | 1000             |
| Hg–СФАЗ | 1–7               | 3–4    | 20     | 300              |
| Zr–СФАЗ | 2–7               | 3.0    | 180    | 300              |
| Ti–КХТС | 6–8               | 7.0    | 20     | 500              |

Для визначення ефективності вилучення іонів металів модифікованими іонообмінниками вивчали їх ізотерми сорбції за оптимальних умов. Результати, наведені в табл. 3, вказують на те, що більшість з них належить до ізотерм  $L$ -типу. Це свідчить про можливість використання досліджуваних іонітів з іммобілізованими барвниками для концентрування мікрокількостей іонів металів з розчинів [46].

Максимальна сорбційна ємність ( $a_{\max}$ ) твердофазних реагентів за металами в усіх системах близька до розрахованої ємності за барвниками (табл. 3).

Виявлено (табл. 2), що для більшості систем адсорбційна рівновага встановлюється протягом

Т а б л и ц я 3

Основні параметри сорбції іонів металів на  $\overline{\text{H}_m\text{R}}$  ( $m_c = 0.3$  г)

| Система                        | Тип ізотерм | $a_{\max}$ , мкмоль/г |                                    | $a_{\max}^*$ | $k \cdot 10^5$ , дм <sup>3</sup> /моль | $D \cdot 10^4$ , см <sup>3</sup> /г |
|--------------------------------|-------------|-----------------------|------------------------------------|--------------|----------------------------------------|-------------------------------------|
|                                |             | за М                  | за $\overline{\text{H}_m\text{R}}$ | за М         |                                        |                                     |
| Pb- $\overline{\text{АРС}}$    | $L$         | 12.3                  | 13.0                               | 6            | 1.40                                   | 5.4                                 |
| Pb- $\overline{\text{СФАЗ}}$   | $L$         | 13.5                  | 14.9                               | 6            | 1.51                                   | 1.9                                 |
| Cu- $\overline{\text{СПАДНС}}$ | $L$         | 14.6                  | 15.7                               | 9            | 1.48                                   | 8.2                                 |
| Pb- $\overline{\text{ЕХЧ}}$    | $L$         | 14.7                  | 15.1                               | 9            | 1.24                                   | 1.9                                 |
| Cd- $\overline{\text{КХТС}}$   | $L$         | 12.5                  | 15.9                               | 9            | 1.28                                   | 1.0                                 |
| Hg- $\overline{\text{СФАЗ}}$   | $L$         | 14.5                  | 14.9                               | 6            | 1.98                                   | 2.6                                 |
| Fe- $\overline{\text{АРС}}$    | $L$         | 13.0                  | 13.0                               | 11           | 1.75                                   | 1.3                                 |
| Sn- $\overline{\text{КХТС}}$   | $S$         | 15.6                  | 15.9                               | 11.5         | —                                      | 0.6                                 |

\*  $a_{\max}^*$  — Максимальна ємність сорбенту в області Генрі, мкмоль/г.

20 хв. Виключенням є адсорбція іонів металів, що легко гідролізують (Fe(III) на  $\overline{\text{АРС}}$ , Zr(IV) на  $\overline{\text{СФАЗ}}$ ) та двохзарядних іонів металів при  $\text{pH} > 5$  (наприклад, Cd(II) на  $\overline{\text{АРС}}$  чи  $\overline{\text{ЕХЧ}}$ , Cu(II) і Zn(II) на  $\overline{\text{КХТС}}$ , Cu(II) на  $\overline{\text{СПАДНС}}$ ), коли рівновага встановлюється протягом 3—12 год. Прискорити процес адсорбції можна дією на систему ультразвуком (УЗ). Вже після двохсекундної дії УЗ адсорбційна рівновага встановлюється протягом 20 хв [14]. За цих умов ступінь вилучення металів також зростає.

Порівняння коефіцієнтів розподілу ( $D$ ) металів між розчином та твердою фазою показало, що і у випадку використання іонообмінників з іммобілізованими барвниками обробка адсорбційних систем ультразвуком приводить до збільшення ефективності вилучення іонів металів (табл. 3, 4).

Т а б л и ц я 4

Максимальні значення коефіцієнтів розподілу ( $D \cdot 10^4$ , см<sup>3</sup>/г) при оптимальній кислотності розчину для систем  $\overline{\text{M}}-\overline{\text{H}_m\text{R}}$  (дія УЗ – 2 с)

| М       | Реагент                    | $\text{pH}_{\text{опт}}$ | $D_{\max} \cdot 10^4$ , см <sup>3</sup> /г |
|---------|----------------------------|--------------------------|--------------------------------------------|
| Cu(II)  | $\overline{\text{СПАДНС}}$ | 5.0                      | 8.2                                        |
| Pb(II)  | $\overline{\text{АРС}}$    | 5.0                      | 5.4                                        |
| Hg(II)  | $\overline{\text{СФАЗ}}$   | 6.0                      | 2.6                                        |
| Fe(III) | $\overline{\text{АРС}}$    | 5.0                      | 1.3                                        |
| Zr(IV)  | $\overline{\text{КХТС}}$   | 3.0                      | 19.5                                       |
| Ti(IV)  | $\overline{\text{СПАДНС}}$ | 1.0                      | 16.5                                       |

У більшості випадків запропоновані іоніти з іммобілізованими барвниками характеризується високими ( $\geq 10^4$ ) значеннями  $D$ . За цією ознакою придатність запропонованих адсорбентів для селективного концентрування іонів металів порівнювали за значеннями рН, при яких спостерігається вилучення 50 % іонів металу з розчину на  $\overline{\text{H}_m\text{R}}$  ( $\text{pH}_{1/2}$ ) (табл. 5). З таблиці видно, що деякі з адсорбентів (наприклад,  $\overline{\text{ЕХЧ}}$ ) можуть бути використані для групового концентрування іонів металів (значення  $\text{pH}_{1/2}$  для металів різняться мало, менше ніж на 2 одиниці), тоді як інші (наприклад,  $\overline{\text{АРС}}$ ) — для їх розділення.

Т а б л и ц я 5

Значення  $pH_{1/2}$  металів для різних зразків  $\overline{H_mR}$ 

| М       | $\overline{APC}$ | $\overline{KXTC}$ | $\overline{CFAZ}$ | $\overline{CПAДHC}$ | $\overline{EXЧ}$ |
|---------|------------------|-------------------|-------------------|---------------------|------------------|
| Cu(II)  | 4.0              | 6.8               | 3.0               | 3.0                 | 1.0              |
| Pb(II)  | 2.5              | 5.0               | 0.5               | —                   | 1.0              |
| Zn(II)  | 5.0              | 9.0               | —                 | —                   | 2.0              |
| Cd(II)  | 5.2              | 2.0               | —                 | —                   | 5.5              |
| Hg(II)  | 3.2              | —                 | 0.5               | —                   | 1.0              |
| Fe(III) | 0.5              | —                 | —                 | —                   | —                |
| Sn(IV)  | —                | 3.8               | —                 | —                   | —                |
| Zr(IV)  | 2.0              | 0.5               | 1.0               | 1.5                 | 1.0              |
| Ti(IV)  | —                | 0.5               | —                 | 0.5                 | —                |

Нами була визначена також максимальна ємність адсорбентів за металами. З табл. 6 видно, що для забезпечення ефективного вилучення токсичних металів з розчинів харчових об'єктів або з питної води ємності сорбентів достатньо. Наприклад, достатньо 1 кг:  $\overline{APC}$ ,  $\overline{KXTC}$  чи  $\overline{EXЧ}$  для вилучення іонів Pb(II) з 100.0 Дл води; а для вилучення іонів Hg(II) з 1000.0 Дл води достатньо 1 кг  $\overline{APC}$ ,  $\overline{CFAZ}$  тощо.

Оскільки ФАУ барвників не беруть участь у реакції його закріплення на матриці носія, в ряді досліджуваних систем досягається висока контрастність аналітичних реакцій. Наприклад, для реакцій іонів Cu(II), Pb(II), Zn(II) чи Hg(II) з  $\overline{EXЧ}$   $\Delta\lambda = 60\text{—}100$  нм.

Раніше [5—13] для оцінки відносної стійкості комплексів у фазі АВ нами були розраховані константи стійкості цих форм без урахування конс-

тант гідролізу металів та іонізації ФАУ іммобілізованих барвників, як це було запропоновано в роботах [47—49]. З метою покращення адекватності моделі, що описує адсорбційні властивості модифікованих АВ в умовах, що є оптимальними для аналітичного концентрування металів, у цьому дослідженні ми застосували підхід, запропонований в роботі [1], і обчислювали константи стійкості за рівнянням (2). Деякі результати розрахунків наведені в табл. 7, з якої видно, що стійкість комплексів іонів металів у фазі АВ нижча на декілька порядків за стійкість таких же комплексів у розчині, що співпадає з даними літератури [41]. Встановлено, що за величинами констант стійкості іммобілізованих комплексів для досліджених систем метали розташовуються у наступні ряди:  $M\text{--}\overline{APC}$  —  $Zr(IV) > Fe(III) > Hg(II) > Pb(II) > Cu(II) > Zn \approx$

Т а б л и ц я 7

Константи стійкості комплексів іонів металів з барвниками у фазі сорбенту та у розчині ( $\text{дм}^3/\text{моль}$ ) ( $P=0.95$ ,  $n=6$ )

| М       | Реагент             | $\lg\beta^*$   | $\lg\beta_1^{**}$ | pH  |
|---------|---------------------|----------------|-------------------|-----|
| Zr(IV)  | $\overline{APC}$    | $30.6 \pm 0.6$ | $39.8 \pm 0.1$    | 1.0 |
| Fe(III) | $\overline{APC}$    | $12.4 \pm 0.5$ | $28.7 \pm 0.2$    | 3.0 |
| Pb(II)  | $\overline{APC}$    | $8.5 \pm 0.6$  | $23.1 \pm 0.2$    | 5.0 |
| Ti(IV)  | $\overline{KXTC}$   | $30.3 \pm 0.5$ | $33.7 \pm 0.5$    | 5.0 |
| Zr(IV)  | $\overline{CFAZ}$   | $32.5 \pm 0.8$ | $39.5 \pm 0.3$    | 2.0 |
| Hg(II)  | $\overline{CFAZ}$   | $15.4 \pm 0.7$ | $31.9 \pm 0.4$    | 3.0 |
| Cu(II)  | $\overline{CПAДHC}$ | $5.8 \pm 0.5$  | $20.1 \pm 0.3$    | 6.8 |

\* Фаза сорбенту при pH 5.0; \*\* розчин.

Т а б л и ц я 6

Максимальна ємність модифікованих сорбентів за металами (мг/г) в оптимальних умовах

| $\overline{H_mR}$   | Cu      | Pb      | Zn    | Cd       | Hg        | Fe   | Sn   | Zr   | Ti   |
|---------------------|---------|---------|-------|----------|-----------|------|------|------|------|
| $\overline{APC}$    | 0.80    | 3.00    | 0.90  | 1.60     | 2.00      | 0.70 | —    | 1.80 | —    |
| $\overline{KXTC}$   | 0.95    | 3.02    | 1.06  | 1.62     | —         | —    | 1.50 | 1.19 | 0.64 |
| $\overline{CFAZ}$   | 0.93    | 2.79    | —     | —        | 3.24      | —    | —    | 1.23 | —    |
| $\overline{CПAДHC}$ | 0.93    | —       | —     | —        | —         | —    | —    | 1.49 | 0.60 |
| $\overline{EXЧ}$    | 1.04    | 3.04    | 1.14  | 1.6      | 2.63      | —    | —    | 1.36 | —    |
| ГДК*                | 1.00    | 0.03    | 5.0   | 0.003    | 0.001     | 0.25 | —    | —    | —    |
| ГДК**               | 0.5–100 | 0.05–10 | 3–200 | 0.01–2.0 | 0.005–0.6 | 5.0  | 200  | —    | —    |

\* ГДК у питній воді, мг/дм<sup>3</sup>; \*\* у харчових продуктах, мг/кг.

Cd(II);  $M\text{--}\overline{KXTC}$  —  $Zr(IV) \geq Ti(IV) > Cu(II) > Cd(II) \approx Pb(II) \approx Zn(II)$ ;  $M\text{--}\overline{CFAZ}$  —  $Zr(IV) > Hg(II) > Pb(II) \approx Cu(II)$ ;  $M\text{--}\overline{CПAДHC}$  —  $Zr(IV) > Ti(IV) > Cu(II)$ ;  $M\text{--}\overline{EXЧ}$  —  $Zr(IV) > Hg(II) > Pb(II) = Zn(II) > Cu(II) > Cd(II)$ . Видно, що у всіх системах виконується залежність  $Zr(IV) \geq Ti(IV) > Fe(III) > Hg(II) \geq Pb(II) \geq Cu(II) > Zn(II) > Cd(II)$ , тобто —  $M(IV) > M(III) > M(II)$ , що узгоджується з даними літератури для розчинів [4, 50, 51].

Аналогічним чином впо-



рядковано іммобілізовані барвники у наступні ряди. Cu(II):  $\overline{\text{СФАЗ}} > \overline{\text{АРС}} > \overline{\text{СПАДНС}} > \overline{\text{ЕХЧ}}$ ; Pb(II):  $\overline{\text{СФАЗ}} > \overline{\text{КХТС}} \approx \overline{\text{АРС}} > \overline{\text{ЕХЧ}}$ ; Zn(II):  $\overline{\text{КХТС}} > \overline{\text{АРС}} > \overline{\text{ЕХЧ}}$ ; Hg(II):  $\overline{\text{СФАЗ}} > \overline{\text{АРС}} > \overline{\text{ЕХЧ}}$ ; Cd(II):  $\overline{\text{КХТС}} > \overline{\text{АРС}} > \overline{\text{ЕХЧ}}$ ; Zr(IV):  $\overline{\text{СФАЗ}} > \overline{\text{КХТС}} \approx \overline{\text{АРС}} > \overline{\text{СПАДНС}} > \overline{\text{ЕХЧ}}$ ; Ti(IV):  $\overline{\text{КХТС}} > \overline{\text{СПАДНС}}$ , що співпадає з літературними даними для розчинів [4, 50, 51].

Т а б л и ц я 8

Коефіцієнти селективності

| М       | $\overline{\text{АРС}}, \beta_{\text{Hg}}/\beta_{\text{M}}$ | $\overline{\text{СПАДНС}}, \beta_{\text{Cu}}/\beta_{\text{M}}$ | $\overline{\text{СФАЗ}}, \beta_{\text{Hg}}/\beta_{\text{M}}$ | $\overline{\text{КХТС}}, \beta_{\text{Ti}}/\beta_{\text{M}}$ | $\overline{\text{ЕХЧ}}, \beta_{\text{Zr}}/\beta_{\text{M}}$ |
|---------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Pb(II)  | $\geq 10^3$                                                 | $> 100$                                                        | $\geq 10^3$                                                  | $\geq 10^3$                                                  | $\geq 10^3$                                                 |
| Cu(II)  | $\geq 10^3$                                                 | —                                                              | $\geq 10^3$                                                  | $\geq 10^3$                                                  | $\geq 10^3$                                                 |
| Hg(II)  | —                                                           | —*                                                             | —                                                            | $\geq 10^3$                                                  | $\geq 10^3$                                                 |
| Zn(II)  | $\geq 10^3$                                                 | —*                                                             | $\geq 10^3$                                                  | $\geq 10^3$                                                  | $\geq 10^3$                                                 |
| Cd(II)  | $\geq 10^3$                                                 | —*                                                             | $\geq 10^3$                                                  | $\geq 10^3$                                                  | $\geq 10^3$                                                 |
| Fe(III) | $< 1$                                                       | —*                                                             | —                                                            | $\geq 10^3$                                                  | $\geq 10^3$                                                 |
| Zr(IV)  | $< 1$                                                       | $< 1$                                                          | $< 1$                                                        | 1                                                            | —                                                           |
| Ti(IV)  | $< 1$                                                       | $< 1$                                                          | $< 1$                                                        | —                                                            | $< 1$                                                       |

\* Не утворюються комплексні сполуки.

За величинами  $\beta$  були обчислені коефіцієнти селективності гетерофазних реакцій (табл. 8), з яких видно, що селективне визначення Zr(IV) у присутності інших іонів металів забезпечують всі досліджувані іонообмінники. З іншого боку, присутність Ti(IV) і Zr(IV) заважає визначенню інших іонів металів з іммобілізованими барвниками. Проте відсутність названих іонів у більшості харчових об'єктів нівелює цей недолік. Визначенню іонів Fe(III) заважають тільки іони Ti(IV), Zr(IV) і Hg(II) у співвідношенні 1:10. Значне підвищення селективності визначення іонів Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II) можна досягти регулюванням кислотності розчину. Іммобілізовані на АВ АРС, СФАЗ, ЕХЧ можуть бути застосовані для визначення іонів Hg(II) у харчових об'єктах при рН 5.0.

Отримані параметри сорбції та константи стійкості комплексів іонів металів з іммобілізованими азобарвниками були використані для обґрунтування оптимальних умов концентрування та визначення іонів металів, вибору маскуючих речовин і розрахунку їх оптимальних концентрацій.

З табл. 9–12 видно, що розроблені методики перевищують більшість стандартних та кращі аналогічні, відомі з літератури, за чутливістю та селек-

тивністю. Високі коефіцієнти розподілу ( $D \geq 10^4$  см<sup>3</sup>/г) визначуваних іонів забезпечують високу чутливість іммобілізованих на іонообмінниках барвників порівняно з ними у розчині. Пропоновані методики твердофазно-спектрофотометричного визначення металів у харчових об'єктах поступають за чутливістю тільки методам ААС визначення Cd(II) і Hg(II) і полярографічному визначенню Cd(II) [53, 54]. Проте  $C_{\min}$  пропонованих методик цих металів достатня для визначення іонів Cd(II) і Hg(II) у харчових продуктах на рівні ГДК [55]. У випадку визначення Pb(II), Zn(II), Cu(II), Fe(III) розроблені методики перевищують за чутливістю стандартні методики визначення іонів металів у харчових продуктах [55]. Іммобілізовані барвники та методики ТФС визначення за їх участю екологічно безпечні, оскільки не потребують використання токсичних органічних реагентів; прості у виконанні та економічно вигідні через низьку собівартість застосовуваних матеріалів і реагентів.

**ВИСНОВКИ.** Таким чином, показано, що АВ

Т а б л и ц я 9

Метрологічні характеристики розроблених твердофазно-спектрофотометричних і фотометричних методик

| Аналіт   | ТР (реагент у розчині)     | Метод детектування | $\lambda_{\text{опт, нм}}$ | Діапазон лінійності ГГ | $C_{\min}$ |
|----------|----------------------------|--------------------|----------------------------|------------------------|------------|
|          |                            |                    |                            | мкг/см <sup>3</sup>    |            |
| Cu(II)   | $\overline{\text{АРС}}$    | ТФС                | 680                        | 0.01–4.10              | 0.0007     |
| Pb(II)   | $\overline{\text{АРС}}$    | ”                  | 660                        | 0.04–8.28              | 0.002      |
| Cu(II)** | $\overline{\text{АРС}}$    | Ф                  | 620                        | 0.04–4.10              | 0.04       |
| Zr(IV)   | $\overline{\text{АРС}}$    | ТФС                | 580                        | 0.06–0.46              | 0.001      |
| Sn(IV)   | $\overline{\text{КХТС}}$   | Ф                  | 600                        | 0.12–2.37              | 0.1        |
| Zr(IV)   | $\overline{\text{КХТС}}$   | ТФС                | 460                        | 0.09–7.28              | 0.02       |
| Ti(IV)   | $\overline{\text{КХТС}}$   | ”                  | 660                        | 0.05–3.80              | 0.005      |
| Hg(II)   | $\overline{\text{СФАЗ}}$   | ”                  | 660                        | 0.20–12.00             | 0.02       |
| Pb(II)*  | $\overline{\text{СФАЗ}}$   | Ф                  | 700                        | 0.15–10.0              | 0.2        |
| Cu(II)** | $\overline{\text{СФАЗ}}$   | Ф                  | 620                        | 0.26–5.12              | 0.3        |
| Zr(IV)   | $\overline{\text{СФАЗ}}$   | ТФС                | 660                        | 0.18–1.40              | 0.03       |
| Cu(II)   | $\overline{\text{СПАДНС}}$ | ”                  | 640                        | 0.0064–2.05            | 0.0006     |
| Zr(IV)   | $\overline{\text{СПАДНС}}$ | ”                  | 460                        | 0.18–18.0              | 0.02       |
| Ti(IV)   | $\overline{\text{СПАДНС}}$ | ”                  | 660                        | 0.05–3.80              | 0.005      |
| Zr(IV)   | $\overline{\text{ЕХЧ}}$    | ”                  | 555                        | 0.009–3.64             | 0.0005     |

**П р и м і т к и.** Параметри ГГ вказані для об'єму розчину 10\*, 25\*\*, 50 см<sup>3</sup>;  $C_{\min}$  розрахована для максимального коефіцієнту розподілу; аналітичний відгук  $\Delta A$ .

Т а б л и ц я 10

Порівняльна характеристика розробленої та відомих сорбційно-спектроскопічних методик визначення Cu(II)

| Сорбент                 | Реагент                         | $C_{\min}$ ,<br>мкг/дм <sup>3</sup> | Метод<br>детек-<br>тування | $V/m$          | $\tau$ , хв | $C_{Pb/Cu}$ | $C_{Pb/Zn}$ | $C_{Pb/Cd}$ | $C_{Pb/Hg}$ | $C_{Pb/Fe}$ | $C_{Pb/Sn}$ | Літера-<br>тура |
|-------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|
| АВ-17х8                 | СПАДНС                          | 0.64                                | ТФС                        | 700/0.3        | 120         | $>10^3$     | $>10^3$     | $>10^3$     | $>10^3$     | 500         | $>10^3$     | [10]            |
| ПАН-волок-<br>но з КУ-2 | Піридилазо-<br>нафтол-2         | 32                                  | СДВ                        | 100/0.01       | 10          | $10^3$      | $10^3$      | $10^3$      | $10^3$      | 1           | $10^3$      | [15, 56]        |
| АВ-17х8                 | Тіазолілазо-<br>нафтол-Br       | 50                                  | ТФС                        | 10/0.3         | 60          | 10          | 100         | 100         | 10          | 100         | 10          | [15, 57]        |
| Кремнезем               | Піридиндикар-<br>бонова кислота | 20                                  | П                          | 25–<br>100/0.2 | 5           | 10          | 100         | 10          | 1           | 1           | —           | [58]            |
| Силікагель<br>СГ2       | Тіазоліл-<br>азонафтол          | 15                                  | СДВ                        | 100/0.1        | 10          | 100         | 100         | 100         | 100         | 20          | —           | [36]            |

П р и м і т к и.  $\tau$  — термін встановлення гетерогенної рівноваги, П — полярографічне визначення в 5 см<sup>3</sup> елюату.

Т а б л и ц я 11

Хіміко-аналітичні характеристики твердофазних реагентів, запропонованих для аналізу харчових об'єктів

| Аналіт | Твердо-<br>фазний<br>реагент | pH <sub>опт</sub> | $C_{\min}$ (А),<br>мкг/дм <sup>3</sup> | $C_{\min}$ (Б), мкг/дм <sup>3</sup><br>(мкг/кг) | ГДК, мкг/кг<br>(мкг/дм <sup>3</sup> ) | Визначенню не заважають іони                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|--------|------------------------------|-------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Cu(II) | СПАДНС                       | 5.0–8.0           | 0.6                                    | 100 (Ф)<br>100 (П)<br>13–50 (ААС)               | 500                                   | Pb(II) — утворює малостійкий комплекс;<br>Hg(II), Fe(III), Sn(IV), Zn(II), Cd(II) — не утво-<br>рюють комплексів; 1:200-Zr(IV); 1:1000-<br>лзм, Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SCN <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Ac <sup>-</sup> ,<br>C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
| Pb(II) | АРС                          | 5.5               | 2                                      | —                                               | —                                     | 1:10-Fe(III), Cu(II), Zn(II); Sn(IV); 1:500-<br>Cd(II), Co(II), Ni(II), Al(III), 1:1000-Zr(IV),<br>лзм, F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Ac <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup>                                                                                                                          |
| Cd(II) | ЕХЧ                          | 9.0               | 100                                    | 20 (П)<br>4 (ААС)                               | 100                                   | 1:1-Hg(II), Fe(III); 1:10-Cu(II), Zn(II); 1:100-<br>Pb(II), Hg(II), лзм; 1:500-Sn(IV), Zr(IV),<br>Ti(IV), Co(II), Ni(II); 1:1000-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ,<br>F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Ac <sup>-</sup>                                                                                 |
| Hg(II) | ТФАЗ                         | 1.0               | 20                                     | 800 (ПК)<br>0.1 (ААС)                           | 20                                    | 1:1-Pb(II), Zr(IV); 1:100-Fe(III); 1:500-Cu(II);<br>1:1000-Zn(II), Cd(II), Al(III), Sn(IV), лзм,<br>NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Ac <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                                                                                                                                   |
| Zr(IV) | КХТС                         | 3.0               | 18                                     |                                                 |                                       | 1:1-F; 1:10-Fe(III); 1:1000-Cu(II), Pb(II), Zn(II),<br>Cd(II), Hg(II), Co(II), Ni(II); Al(III), лзм,<br>NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Ac <sup>-</sup> , Sal <sup>-</sup>                                                             |
| Ti(IV) | КХТС                         | 6.0–8.0           |                                        |                                                 |                                       | 1:10-Fe(III); 1:50-Sn(IV); >1000-Zr(IV), Cu(II),<br>Pb(II), Zn(II), Hg(II), Cd(II), Co(II), Ni(II),<br>Al(III), лзм, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Ac <sup>-</sup> , Sal <sup>-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                                                                                |

П р и м і т к и. Методики: А — нова, Б — стандартна, Ф — фотометрична, П — полярографічна, ААС — атомно-абсорбційна з ультразвуковою пробопідготовкою, ПК — порівняльна колориметрична у вигляді тетра-йодмеркуріату купруму.

Т а б л и ц я 12

Окремі результати аналізу харчових об'єктів за новими (А) і стандартними (Б) методиками ( $n=3$ ,  $P=0.95$ )

| Аналіт  | Реагент                    | Методи<br>(А)/(Б) | Об'єкт аналізу, $m_{\text{зразка}}$                                                           | Внесено<br>іона     | Знайдено<br>іона (А) | $S_r$ | Знайдено<br>іона (Б),<br>мкг/дм <sup>3</sup> | $S_r$ |
|---------|----------------------------|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|----------------------|-------|----------------------------------------------|-------|
|         |                            |                   |                                                                                               | мкг/дм <sup>3</sup> |                      |       |                                              |       |
| Cu(II)  | $\overline{\text{СПАДНС}}$ | (А)ТФС            | Питна водопровідна вода<br>(Київ), 1.5 дм <sup>3</sup>                                        | —                   | 6.0 ± 0.5            | 0.03  | 6.1 ± 0.4                                    | 0.03  |
|         |                            | (Б) П             |                                                                                               | 6.4                 | 12.5 ± 1.0           | 0.03  | 13 ± 2                                       | 0.05  |
| Pb(II)  | $\overline{\text{АРС}}$    | (А)ТФС            | Модельна суміш, що імітує<br>середній склад золи харчових<br>продуктів, 100.0 см <sup>3</sup> | —                   | 41 ± 2               | 0.02  | 41 ± 1                                       | 0.03  |
|         |                            | (Б) П             |                                                                                               | 10                  | 60 ± 3               | 0.02  | 50 ± 2                                       | 0.01  |
| Sn(IV)  | КХТС                       | (А) Ф             | Молоко згущене консерво-<br>ване, 10 г                                                        | —                   | 5.5 ± 0.4            | 0.03  | 5.2 ± 0.5                                    | 0.04  |
|         |                            | (Б) П             |                                                                                               | 10                  | 15 ± 1               | 0.02  | 15 ± 1                                       | 0.02  |
|         |                            |                   |                                                                                               | —                   | 8 ± 1                | 0.03  | 7.5 ± 0.4                                    | 0.02  |
|         |                            |                   |                                                                                               | 10                  | 18 ± 1               | 0.01  | 18 ± 1                                       | 0.01  |
|         |                            |                   |                                                                                               | —                   | 8.5 ± 0.4            | 0.02  | 8 ± 1                                        | 0.01  |
| Fe(III) | $\overline{\text{АРС}}$    | ТФС/П             | Печериця                                                                                      | 10                  | 18 ± 1               | 0.03  | 18.8 ± 0.4                                   | 0.01  |
|         |                            |                   |                                                                                               | —                   | 8 ± 1                | 0.03  | 8.0 ± 0.4                                    | 0.03  |
| Hg(II)  | $\overline{\text{СФАЗ}}$   | (А)ТФС<br>(Б)ААС  | Тунець с/м, 30г                                                                               | 5                   | 13 ± 1               | 0.03  | 13 ± 2                                       | 0.05  |
|         |                            |                   |                                                                                               | —                   | 11 ± 4               | 0.14  | 11.40 ± 3.5                                  | 0.12  |
|         |                            |                   |                                                                                               | 10                  | 22 ± 4               | 0.07  | 21 ± 4                                       | 0.07  |

з іммобілізованими похідними хромотропової кислоти і ЕХЧ можуть бути використані для аналітичного концентрування іонів металів з наступним їх фотометричним визначенням у фазі сорбенту. Запропонований підхід не передбачає застосування складного коштовного обладнання і токсичних реагентів. Відсутність стадії десорбції аналіту дозволяє досягати високих коефіцієнтів розподілу (до  $1 \cdot 10^5 \text{ дм}^3/\text{г}$ ). Встановлено, що адсорбція іонів металів з розчину обумовлена процесами комплексоутворення з ФАУ іммобілізованого барвника. Висока контрастність фотометричного визначення забезпечується тим, що ФАУ барвників не беруть участь в іммобілізації барвників на АВ.

Для всіх вивчених систем стабільність комплексів у твердій фазі нижча, ніж у розчині, що обумовлено більшими енергетичними витратами на комплексоутворення у фазі аніонообмінника.

**РЕЗЮМЕ.** Установлены условия иммобилизации азокрасителей — производных хромотроповой кислоты и ЭХЧ на поверхности анионита АВ-17х8. Изучено взаимодействие Cu(II), Pb(II), Zn(II), Hg(II), Fe(III), Sn(IV), Zr(IV), Ti(IV) с полученными твердофазными реагентами. Определены оптимальные условия реакций, количественные характеристики состава и прочности образующихся на поверхности комплексов, показатели эффективности анионообменников с иммобилизованными азо-

красителями. Разработан ряд новых твердофазно-спектрофотометрических методик для определения ионов металлов в пищевых объектах на уровне  $0.1\text{—}0.5 \text{ ПДК}$ .

**SUMMARY.** The conditions of the immobilization azo-dyes — derivatives of chromotropic acid and EChB at the surface anionite АВ-17х8 were found. The interaction of Cu(II), Pb(II), Zn(II), Hg(II), Fe(III), Sn(IV), Zr(IV), Ti(IV) with the surface reagents was studied. The optimum conditions of the reactions, quantitative characteristics of the composition and the surface compounds stability; the effective dates of the modified sorbents have been obtained. A new solid-phase spectrophotometric procedures was developed for determination of the metal ions in the different objects at  $0.1\text{—}0.5 \text{ MAC}$ .

1. Костенко Є.Є. // Методи і об'єкти хім. аналізу. -2011. -6, № 1. -С. 58—72.
2. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. -М.: Химия, 1968.
3. Марченко З. Фотометрическое определение элементов / Пер. с польск. -М.: Мир, 1971.
4. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюни Г. Комплексные соединения в аналитической химии. -М.: Мир, 1975.
5. Костенко Є.Є., Штокало М.Й., Христіансен М.Г., Іванова С.М. // Фізика і хімія тв. тіл. -2008. -9, № 1. -С. 138—142.
6. Костенко Е.Е. // Методи і об'єкти хім. аналізу. -2007. -2, № 2. -С. 177—181.
7. Костенко Є.Є., Штокало М.Й., Христіансен М.Г., Іванова С.М. // Вісн. Одеського націон. ун-ту. Сер. Хімія. -2007. -12, № 2. -С. 114—122.

8. Костенко Є.Є., Штокало М.Й., Бутенко О.М., Іванова С.М. // Наук. записки Тернопільського націон. пед. ун-ту. Сер. Хімія. -2006. -**10**. -С. 20—27.
9. Костенко Є.Є., Штокало М.Й. // Східно-європейський журн. передових технологій. -2006. -**6**, № 24. -С. 45—48.
10. Kostenko E.E. // Functional Materials. -2003. -**10**, № 4. -Р. 671—675.
11. Костенко Е.Е. // Журн. аналит. химии. -2000. -**55**, № 7. -С. 719—722.
12. Штокало М.Й., Костенко Е.Е., Жук И.З. // Там же. -1991. -**46**, № 6. -С. 1093—1097.
13. Костенко Є.Є. // Наук. праці УДУХТ. -2001. -**9**. -С. 41—45.
14. Костенко Є.Є. // Тр. Сесії наукової ради з проблем аналітичної хімії. -Крим, Новий Світ, 2009. -С. 28.
15. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. // Журн. аналит. химии. -1995. -**50**, № 5. -С. 484—491.
16. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -М.: Химия, 1967.
17. ГОСТ 19251. 5-79. Олово. Методы определения олова. -Взамен ГОСТ 19251. 5-73; Введ. 01.01.80. -М.: Изд-во стандартов, 1979. -С. 27—29.
18. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Аналитическая химия элементов. Медь. - М.: Наука, 1990.
19. Полянский Н.Г. Аналитическая химия элементов. Свинец. -М.: Наука, 1986.
20. Живописцев В.П., Селезнева Е.А. Аналитическая химия цинка. -М.: Наука, 1975.
21. Анализ минерального сырья / Под ред. Ю.Н. Книпович, Ю.В. Морачевского. -Л.: Госхимиздат, 1956.
22. Глазьев В.П., Левицкая С.А., Филиппова Л.М. Аналитическая химия ртути. -М.: Наука, 1974.
23. Боганова А.Н., Немодрук А.А. // Журн. аналит. химии. -1977. -**32**, № 10. -С. 1961—1963.
24. Методы анализа чистых химических реактивов. -М.: Химия, 1984.
25. Айвазов Б.В. Практическое руководство по хроматографии. -М.: Высш. шк., 1968.
26. Тулунов П.Е. Стойкость ионообменных материалов. -М.: Химия, 1984.
27. Костенко Є.Є., Ковбаса В.М., Бутенко О.М., Кабан О.П. // Наук. праці УДУХТ. -2002. -№ 11. -С. 75—76.
28. Костенко Е.Е., Христиансен М.Г., Бутенко Е.Н. // Химия и технол. воды. -**24**, № 6. -С. 558—561.
29. Пат. № 49538 А. Україна, МПК 7 C01G13/00. -Опубл. 16.09.2002; Бюл. № 9.
30. Бирмантас И.И., Ясинскене Э.И. // Журн. аналит. химии. -1965. -**20**, № 7. -С. 811—813.
31. Багдасаров К.Н., Коваленко П.Н., Шемякина М.А. // Там же. -1968. -**23**, В. 4. -С. 515—520.
32. Спаковский В.Б. Аналитическая химия олова. - М.: Наука, 1975.
33. Елинсон С.В., Петров К.И. Аналитическая химия циркония и гафния. -М.: Наука, 1975.
34. Ootomo M. // Bull. Chem. Soc. Japan. -1963. -**36**, № 10. -Р. 1341—1346.
35. Костенко Є.Є. // Укр. хім. журн. -2009. -**75**, № 3—4. -С.107—112.
36. Запорожець О.А. Дис. ... докт. хім. наук. -Київ, 2003.
37. Моросанова Е.И. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -М., 2001.
38. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. -М.: Химия, 1968.
39. Пилипенко А.Т., Сафронова В.Г., Закревская Л.В. // Журн. аналит. химии. -1989. -**44**, № 9. -С. 1594—1598.
40. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1979.
41. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. -М.: Химия, 1980.
42. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. -М.: Наука, 1984.
43. Швоева О.П., Сорочан А.М., Саввин С.Б., Мясоедова Г.В. // Журн. аналит. химии. -1980. -**35**, вып. 6. -С. 1074—1080.
44. Toshikatsu Sata. Ion Exchange Membranes. -Japan: adv. chem. sciences, 2002.
45. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика. -Днепропетровск: РИЦ Днепропетр. ун-та, 2001.
46. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Пер. с англ. -М.: Мир, 1986.
47. Трофимчук А.К. // Укр. хим. журн. -1990. -**56**, № 9. -С. 930—935.
48. Холин Ю.В., Зайцев А.Н., Донская Н.Д. // Журн. неорган. химии. -1990. -**35**, № 6. -С. 1569—1574.
49. Трофимчук А.К. // Укр. хим. журн. -1994. -**60**, № 12. -С. 818—822.
50. Бишоп П. Индикаторы / Пер. с англ. -М.: Мир, 1979. -Ч. 1.
51. Stability constants of metal-ion complexes. Pt. B. Organic Ligands / Ed. D.D. Perrin. -Oxford; New York; Toronto; Sydney; Paris; Frankfurt: Pergamon Press, 1988.
52. Саввин С.Б. Органические реагенты группы арсеназо III. -М.: Атомиздат, 1971.
53. Сырье и продукты пищевые. Методы определения токсичных элементов. -М.: Госстандарт СССР, 1986.
54. Чмиленко Ф.О., Соболев Л.В. Хімічний контроль якості продуктів харчування. -Дніпропетровськ: РВВ ДНУ, 2001.
55. СанПиН. 43-123-4089-56. Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах. -М.: Минздрав СССР, 1986.
56. Швоева О.П., Саввин С.Б., Трутнева А.М. // Журн. аналит. химии. -1990. -**45**, № 2. -С. 476—479.
57. Брыкина Г.Д., Степанова Н.Л., Белявская Т.А. // Там же. -1982. -**37**, № 2. -С. 208—212.
58. Рева Т.Д. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. -Харків, 2009.

УДК 678.01: 678.664: 678.84

А.В. Стрюцкий, Э.А. Лысенков, А.Р. Золотарев, М.А. Гуменная, М.Я. Вортман,  
Н.С. Клименко, В.М. Рудаков, В.В. Шевченко

### ЛИТИЙПРОВОДЯЩИЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ УРЕТАНМОЧЕВИННЫХ АЛКОКСИСИЛИЛЬНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

Получен органо-неорганический полимерный литийпроводящий электролит совместной конденсацией уретанмочевинных мономерного, содержащего литийсульфовую группу в своем составе, и оксиэтиленсодержащего олигомерного алкоксисилильных прекурсоров. Данный композит характеризуется уровнем проводимости  $1.5 \cdot 10^{-6}$  См/см при 20 °С и  $5.2 \cdot 10^{-5}$  См/см при 100 °С. Дополнительное введение соли  $\text{LiClO}_4$  приводит к повышению уровня проводимости электролита в 3—3.5 раза. Температурная зависимость проводимостей описывается уравнением Вогеля–Таммана–Фальчера, связывающего механизм ионного переноса с сегментальной подвижностью олигоэфирных цепей.

**ВВЕДЕНИЕ.** Литиевые химические источники тока (ХИТ) имеют высокие удельные энергетические характеристики и представляют интерес для энергоснабжения разнообразных автономных объектов [1, 2]. Использование жидких электролитов в ХИТ, представляющих собой раствор литиевых солей ( $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$  и др.) в апротонных полярных растворителях (пропиленкарбонат, этиленкарбонат, диэтилкарбонат, диметилкарбонат), а также систем типа полимер—растворитель—литиевая соль сопряжено с возможностью испарения растворителя, химической активностью растворителя по отношению к литию, а также возможностью соинтеркаляции молекул растворителя и материала катода [1]. Применение в литиевых ХИТ твердых полимерных электролитов (ТПЭ), состоящих из полимерной матрицы и диспергированных в ней литиевых солей (и других наполнителей), устраняет недостатки вышеописанных систем. Для изготовления ТПЭ используют различные полимеры, в состав основной цепи которых входят электронодонорные по отношению к различным катионам группы, что обеспечивает их ионную проводимость [1, 3]. В качестве таковых наиболее часто применяют полиэтиленоксиды и полиэтиленимины различной молекулярной массы [1—6].

Однако полученные на сегодняшний день ТПЭ, как правило, имеют низкую ионную проводимость при комнатной температуре ( $10^{-5}$ — $10^{-8}$  См/см); в процессе ионного переноса в данных электроли-

тах могут участвовать анионы, что обуславливает концентрационную поляризацию, а также возможно образование переходного слоя с высоким сопротивлением на границе электрод/электролит [1, 4].

С целью увеличения уровня ионной проводимости ТПЭ, повышения стабильности электролита по отношению к литиевому электроду, увеличения количества рабочих циклов электролита, а также уменьшения сопротивления на границе электрод/электролит в состав электролита вводят металлоксидные наполнители, такие как  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$  [7—10]. Недостатком металлоксидных наполнителей является склонность к агрегации ввиду их несовместимости с полимерной матрицей [4]. В то же самое время для обеспечения улучшения свойств ТПЭ необходимым условием является гомогенное распределение наполнителя в электролите [11]. Применение золь-гель метода позволяет достичь равномерного распределения неорганического компонента по органической матрице без существенной сегрегации фаз [12]. Однако на сегодняшний день золь-гель метод, как правило, применяют для получения микропористых и гелевых литийпроводящих электролитов, содержащих полярный органический растворитель [2, 5, 13—15], проводимость которых достигает  $10^{-3}$ — $10^{-2}$  См/см при комнатной температуре. Известны также полиэтиленоксидсодержащие ТПЭ, полученные с использованием золь-гель метода [16], но их уровень проводимости составляет  $10^{-5}$  См/см при комнатной температуре.

© А.В. Стрюцкий, Э.А. Лысенков, А.Р. Золотарев, М.А. Гуменная, М.Я. Вортман, Н.С. Клименко, В.М. Рудаков, В.В. Шевченко, 2011

Ранее [17] нами использован золь–гель метод для получения органо-неорганических протон-проводящих мембран на основе смеси алкоксисилильных уретанмочевинных олигооксиэтиленсодержащего и сульфокислотного прекурсоров. В данной работе предложенный подход был использован для синтеза литийпроводящих ТПЭ, причем с применением тех же прекурсоров. Как и в предыдущем случае, это позволяет получать электролиты с проводящей олигооксиэтиленовой фазой и наноразмерными неорганическими областями при условии одноионного механизма проводимости.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** 3-(изоцианатопротил)триэтоксисилан (Aldrich), 3-(аминопропил)триэтоксисилан (Aldrich), 2-аминоэтансульфокислота (ч.д.а),  $\text{LiClO}_4$  (ч.д.а) были использованы без дополнительной очистки; диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО) были перегнаны перед применением. Толуиленидиизоцианат (смесь изомеров 2,4- и 2,6- в соотношении 20:80, Bayer AG) очищали вакуумной перегонкой перед использованием. Олигооксиэтиленгликоль с  $M_n$  1000 (Aldrich) обезвоживали нагреванием в вакууме при 90 °С.

**Литиевая соль алкоксисилильного сульфокислотного прекурсора I.** В токе азота при температуре 150 °С растворяли 2.00 г (0.0153 моль) литиевой соли 2-аминоэтансульфокислоты в 9 мл ДМСО, охлаждали полученный раствор до 80 °С, добавляли 3.77 г (0.0153 моль) 3-(изоцианатопротил)триэтоксисилана и проводили реакцию до исчезновения изоцианатных групп. Полученный прекурсор использовали в виде 37 %-го раствора в ДМСО.

**Олигооксиэтиленсодержащий алкоксисилильный прекурсор II.** В токе азота при 80 °С растворяли 5.00 г (0.0037 моль) изоцианатного форполимера на основе олигооксиэтиленгликоля  $M_n$  1000 и толуиленидиизоцианата ( $\text{OH}/\text{NCO}=1:2$ ) в 1.5 мл ДМФА, добавляли 1.64 г (0.0074 моль) 3-(аминопропил)триэтоксисилана. Реакцию осуществляли до исчезновения изоцианатных групп. Продукт реакции использовали в виде 80 %-го раствора в ДМФА.

**Золь–гель синтез ТПЭ на основе прекурсоров I и II.** При комнатной температуре к 1.50 г 80 %-го раствора прекурсора II (1.20 г (0.0007 моль) сухого вещества) прибавляли 3.9 мл ДМФА, затем 2.00 г (0.8 г (0.0021 моль) сухого вещества) 40 %-го раствора прекурсора I. Реакционную смесь гомогенизировали 5–3 мин, добавляли 0.20 г 0.1 н.  $\text{HCl}$ , перемешивали 2–3 мин, выливали на тefло-

новую подложку, выдерживали 24 ч при комнатной температуре, термообработывали по 1 ч при температурах 60, 80, 100 °С и далее 2 ч при 120 °С. Полученную пленку (ТПЭ-1) снимали с подложки. Также была получена мембрана (ТПЭ-2) по аналогичной методике, однако на стадии смешения компонентов в реакционную смесь добавляли 10 %  $\text{LiClO}_4$  от массы реагентов [1, 14].

ИК-спектры с Фурье-преобразованием снимали на спектрофотометре TENSOR 37 в спектральной области 600–4000  $\text{cm}^{-1}$ . Термогравиметрический анализ проводили на установке TA Instruments TGA Q50 в температурном диапазоне 0–1000 °С со скоростью нагрева 10 град/мин.

Удельную теплоемкость образцов в сухой азотной атмосфере определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра TM Instruments DSC Q2000 при скорости нагревания образцов 10 град/мин в диапазоне температур от –100 до 200 °С, находящегося ниже температур деструкции для синтезированных материалов. При этом проводили по два сканирования для каждого образца.

Ионную проводимость синтезированных мембран определяли методом диэлектрической релаксационной спектроскопии в температурном интервале 20–100 °С с использованием диэлектрического спектрометра на основе моста переменного тока P5083 с двухэлектродной ячейкой из нержавеющей стали. Частотный диапазон измерений составлял 0.1–100 кГц. Перед началом исследования образец прогревали до 100 °С в течение 30 мин в токе азота для удаления влаги, сорбированной из воздуха и стабилизации толщины мембраны.

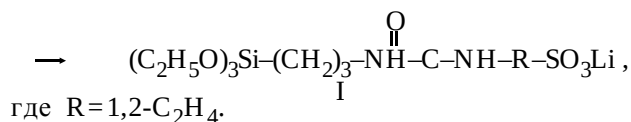
Проводимость синтезированных ППМ определяли по формуле:

$$\sigma_{dc} = \frac{d}{S \cdot R_{dc}}, \quad (1)$$

где  $\sigma_{dc}$  — проводимость постоянного тока, См/см;  $S$  — площадь образца,  $\text{cm}^2$ ;  $d$  — толщина образца, см;  $R_{dc}$  — объемное сопротивление при постоянном токе, Ом.

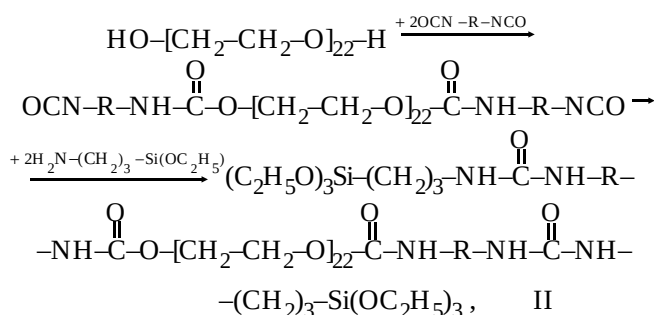
**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.** В данной работе представлен подход получения литийпроводящих органо-неорганических ТПЭ золь–гель методом, основанный на совместной конденсации двух типов карбофункциональных алкоксисилильных прекурсоров. Прекурсор I синтезирован согласно методике, изложенной в [17], с тем отличием, что он был получен в виде литиевой соли:





Такое строение прекурсора I позволяет получать ТПЭ с ковалентно присоединенными литий-сульфоновыми группами, что исключает анионную проводимость в композитах на его основе.

Олигомерный прекурсор II, содержащий гибкий олигооксиэтиленовый блок и жесткие уретаномочевинные фрагменты, получен по методике [17]:



где  $R=2,4-, 2,6-C_6H_3(CH_3)$ .

В его ИК-спектре присутствуют полосы валентных колебаний  $C=O$  и  $NH$ -групп уретанового фрагмента ( $1720$  и  $3300\text{ см}^{-1}$  соответственно), а также полосы, отвечающие валентным колебаниям  $Si-O-C$ -связей алкоксисилильных групп в интервалах  $800-850$  и  $1000-1110\text{ см}^{-1}$  [18].

Назначение данного прекурсора состоит в придании пленкообразующих свойств формируемого ТПЭ, а также содействию диссоциации литийсульфоновых групп и транспорту ионов лития при отсутствии растворителей или пластифицирующих агентов в системе [1, 3, 5, 6]. Перенос ионов лития в такой системе связан с сегментальной подвижностью олигооксиэтиленовых фрагментов (механизм Гротгуса (Grotthus)) [3, 5]. Наличие в составе прекурсоров уретаномочевинных жестких сегментов, способных к самоассоциации, может содействовать ТПЭ с регулярными ионпроводящими каналами, необходимыми для обеспечения ионной проводимости (по аналогии с [19]).

Путем вариации соотношения прекурсоров установлено, что мембрана с оптимальными прочностными показателями образуется при массовом соотношении прекурсоров I:II=40:60. При этом соотношение  $Li:O$  составляет 1:4. Дальнейшее повышение содержания неорганической составляющей приводило к потере пленкообразующих свойств формируемым материалом.

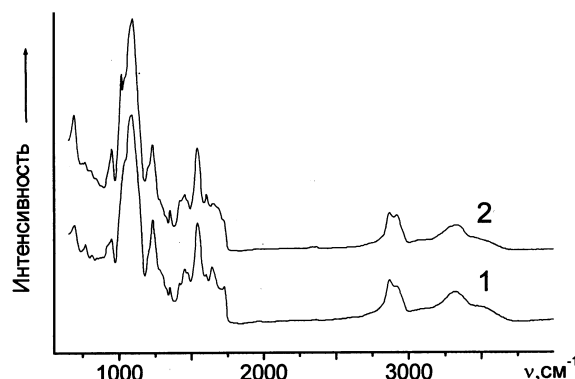


Рис. 1. ИК-спектры ТПЭ-1 (1) и ТПЭ-2 (2).

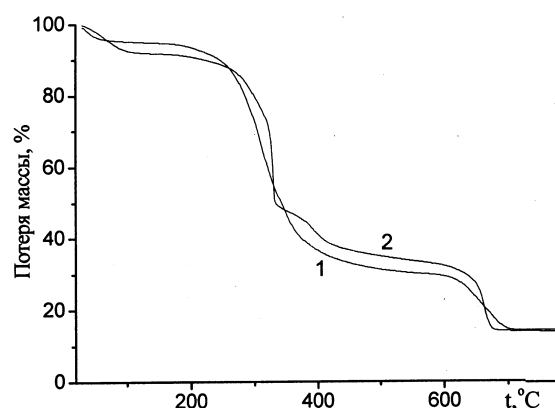


Рис. 2. Термогравиметрический анализ ТПЭ-1 (1) и ТПЭ-2 (2).

Для повышения концентрации ионов лития в составе ТПЭ-1 дополнительно вводили  $LiClO_4$  (образец ТПЭ-2) в количестве, обеспечивающем соотношение  $Li:O=1:12$ . Это соотношение является оптимальным для достижения наиболее высоких значений ионной проводимости [1, 14].

Синтезированные ТПЭ в конденсированном состоянии являются гибкими пленками, не растворимыми в органических растворителях, разбавленных растворах кислот и щелочей. В их ИК-спектрах (рис. 1) присутствуют полосы валентных колебаний  $C=O$  и  $NH$ -групп уретанового фрагмента ( $1720$  и  $3300\text{ см}^{-1}$  соответственно), а также полосы, отвечающие валентным колебаниям  $Si-O-Si$ -связей силсесквиоксанового каркаса в области  $1000-1160\text{ см}^{-1}$  [18]. Полосы валентных колебаний  $S=O$ -связей литийсульфоновых групп находятся в интервалах  $1030-1070$  и  $1140-1250\text{ см}^{-1}$ .

Согласно данным ТГА (рис. 2), потеря массы этими образцами проходит в три стадии. В температурном интервале  $50-100\text{ °C}$  потеря массы 4—7 % происходит благодаря удалению влаги, сор-

бированной из воздуха и образующейся в процессе доконденсации остаточных силанольных групп [20]. Начало интенсивного разложения наблюдается при температурах 235—280 °С, а потеря массы 60 % на этом этапе происходит благодаря деструкции сульфогрупп [21] и олигооксиэтиленовых фрагментов [22]. На третьей стадии при температурах выше 600 °С происходит разложение остаточной органической части композитов и составляет 10—15 %.

Зависимость удельной теплоемкости ТПЭ-1 и ТПЭ-2 от температуры в атмосфере сухого азота определяли по двум сканированиям. На кривых ДСК 1 и 3 (рис. 3, скан 1 образцов ТПЭ-1 и ТПЭ-2 соответственно) наблюдаются температурные переходы стеклования при –31 и –24 °С соответственно, а также широкие эндотермические пики, связанные с удалением влаги, сорбированной из воздуха и образовавшейся в результате доотверждения систем за счет оставшихся силанольных групп [20]. На кривой 2 ДСК образца ТПЭ-1 (рис. 3, скан 2) наблюдаются два температурных перехода при –32 и 23 °С. Первый из них связан со стеклованием олигооксиэтиленовых фрагментов и указывает на аморфную структуру полученного материала, способствующую переносу ионов лития [1, 3—6, 14]. Второй температурный переход при 23 °С вызван разрушением комплексов, образованных ионами лития и атомами кислорода олигоэфирных цепей [23]. При введении в состав образца соли  $\text{LiClO}_4$  (образец ТПЭ-2, рис. 3, кривая 4, скан 2) значение его температуры стеклования повышается до 10 °С в связи с увеличением количества комплексов лития с атомами кис-

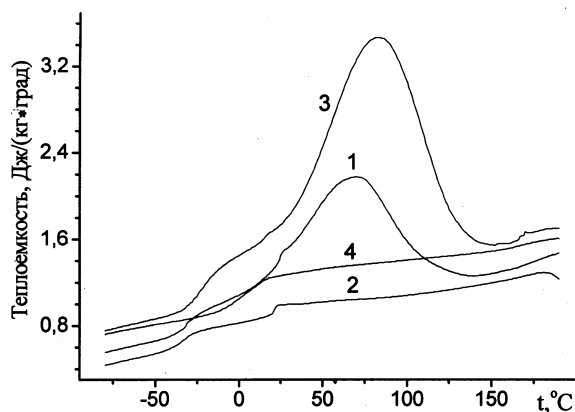


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости ТПЭ-1 (1 — скан 1, 2 — скан 2) и ТПЭ-2 (3 — скан 1, 4 — скан 2).

лорода олигоэфирных цепей, следствием чего является повышение жесткости последних. Температурный переход, связанный с разрушением комплексов ионов лития с атомами кислорода олигоэфирных цепей, на кривой 4 не наблюдается, что, вероятно, обусловлено сдвигом этого перехода в область температур термоокислительной деструкции образца.

Температурную зависимость ионной проводимости ( $\sigma_{dc}$ ) синтезированных систем измеряли в атмосфере сухого азота (рис. 4). Повышение проводимости с возрастанием температуры указыва-

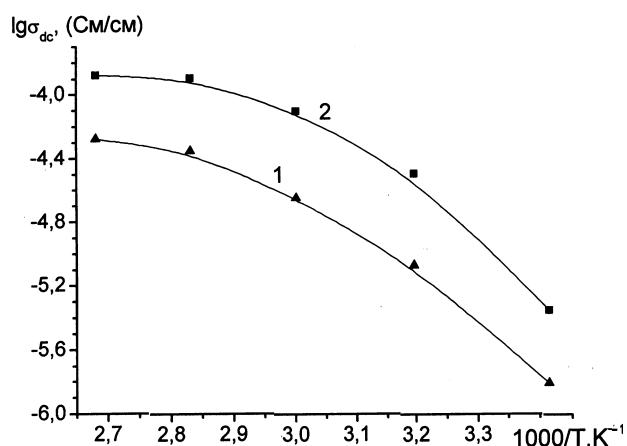


Рис. 4. Температурная зависимость ионной проводимости синтезированных ТПЭ-1 (1) и ТПЭ-2 (2).

ет на ее ионный характер [24]. Ионная проводимость образца ТПЭ-1 составляет  $1.5 \cdot 10^{-6}$  См/см при 20 °С и  $5.2 \cdot 10^{-5}$  См/см при 100 °С. С введением соли  $\text{LiClO}_4$  (образец ТПЭ-2) наблюдается возрастание проводимости, которая равна  $4.2 \cdot 10^{-6}$  См/см при 20 °С и  $1.3 \cdot 10^{-4}$  См/см при 100 °С. Для сравнения, полиэтиленоксидсодержащие ТПЭ, которые получены в работе [2] и не содержат металлоксидных включений, характеризуются проводимостью  $1.5 \cdot 10^{-8}$ — $2.0 \cdot 10^{-7}$  См/см при 20 °С и  $3.2 \cdot 10^{-7}$ — $7.9 \cdot 10^{-6}$  См/см при 100 °С. Проводимость органо-неорганических полиэтиленоксидсодержащих ТПЭ, синтезированных с использованием золь-гель метода [16], составляет  $10^{-5}$  См/см при 25 °С. Приведенные данные свидетельствуют о перспективности предложенного подхода к формированию ТПЭ.

Температурные зависимости ионной проводимости для синтезированных мембран в “аррениусовских” координатах (рис. 4) имеют нелинейный вид и описываются уравнением Вогеля–Там-



мана–Фальчера (ВТФ) (2), связывающего механизм ионного переноса с сегментальной подвижностью олигоэфирных цепей [5, 11, 25]:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k \cdot (T - T_0)}\right), \quad (2)$$

где  $E_A$  — энергия псевдоактивации ионного переноса;  $T_0$  — температура Вогеля (температура такого состояния полимера, в котором доля свободного объема равна нулю);  $\sigma_0$  — проводимость при постоянном токе при условии  $T \rightarrow T_0$ ;  $k$  — постоянная Больцмана. Параметры уравнения ВТФ для синтезированных композитов приведены в таблице.

Параметры уравнения Вогеля–Таммана–Фальчера

| Образец | $E_A$ , мэВ | $T_0$ , К | $\sigma_0 \cdot 10^{-2}$ ,<br>См/см |
|---------|-------------|-----------|-------------------------------------|
| ТПЭ-1   | 374         | 208       | 1.00                                |
| ТПЭ-2   | 258         | 202       | 0.12                                |

Параметр  $E_A$  является формальной величиной, характеризующей энергетический барьер вращения сегментов полимерных цепей, от подвижности которых зависит величина проводимости. Как следует из таблицы, потенциальный барьер ионного переноса для ТПЭ-1 больше, чем для ТПЭ-2, что соответствует результатам измерений температурной зависимости ионной проводимости. Параметры  $T_0$  и  $\sigma_0$  также формальны и определяются путем аппроксимации уравнения ВТФ по экспериментальным данным [26].

Следует заметить, что для проводимости ТПЭ-1 и ТПЭ-2 характерно конкурентное влияние двух факторов. С одной стороны, при введении в состав электролита дополнительно  $\text{LiClO}_4$  (образец ТПЭ-2) происходит повышение температуры стеклования, связанное с ограничением подвижности олигооксиэтиленовых фрагментов вследствие дополнительного комплексообразования, но, с другой стороны, увеличивается количество носителей заряда, что в конечном счете приводит к более высокому уровню проводимости данного образца.

Таким образом, предложенный подход к синтезу твердых полимерных литийпроводящих электролитов золь–гель методом позволяет получать электролиты, способные к одноионному механизму проводимости в отсутствие органических растворителей и других пластифицирующих

агентов. Введение дополнительного количества  $\text{LiClO}_4$  увеличивает уровень проводимости электролита в 3.0—3.5 раза.

**РЕЗЮМЕ.** Отримано органо-неорганічний полімерний літійпровідний електроліт сумісною конденсацією уретансечовинного полімерного, який містить літійсульфонову групу в своєму складі, та оксиетиленвмісного олігомерного алкоксисилільних прекурсорів. Даний композит характеризується рівнем провідності  $1.5 \cdot 10^{-6}$  См/см при  $20^\circ\text{C}$  і  $5.2 \cdot 10^{-5}$  См/см при  $100^\circ\text{C}$ . Додаткове введення солі  $\text{LiClO}_4$  приводить до збільшення рівня провідності електроліту в 3—3.5 рази. Температурна залежність провідностей описується рівнянням Вогеля–Таммана–Фальчера, що зв'язує механізм іонного переносу з сегментальною рухливістю олігоєфірних ланцюгів.

**SUMMARY.** Organic-inorganic polymeric lithium-conducting electrolyte is obtained by joint condensation of urethaneurea alkoxy silane monomeric precursor comprising lithium sulfonic group and alkoxy silane oxyethylene containing oligomeric precursor. Those electrolyte is characterized by conductivity level of  $1.5 \cdot 10^{-6}$  S/cm at  $20^\circ\text{C}$  and  $5.2 \cdot 10^{-5}$  S/cm at  $100^\circ\text{C}$ . The addition of  $\text{LiClO}_4$  salt to that one causes increment of conductivity level by the factor of 3—3.5. The temperature dependence of conductivity is expressed by Vogel–Tammann–Fulcher equation which links proton transfer mechanism with segmental motion of oligoether chains.

1. Колосницын В.С., Духанин Г.П., Думлер С.А., Новиков И.А. // Журн. прикл. химии. -2005. -**78**, № 1. -С. 3—16.
2. He X., Shi Q., Zhou X. et al. // Electrochim. Acta. -2005. -**51**, № 6. -P. 1069—1075.
3. Liang W.J., Kuo P.L. // Macromolecules. -2004. -**37**, № 3. -P. 840—845.
4. Tanaka R., Sakurai M., Sekiguchi H., Inoue M. // Electrochim. Acta. -2003. -**48**, № 14. -P. 2311—2316.
5. Ghosh B.D., Lott K.F., Ritchie J.E. // Chem. Materials. -2005. -**17**, № 3. -P. 661—669.
6. Barker R.E. // Pure & Appl. Chem. -1976. -**46**, № 2-4. -P. 157—170.
7. Shukla N., Thakur A.K. // J. Materials. Sci. -2010. -**45**, № 15. -P. 4236—4250.
8. Lee J.Y., Lee Y.M., Bhattacharya B. et al. // J. Solid State Electrochem. -2010. -**14**, № 8. -P. 1445—1449.
9. Zhang J., Huang X., Weib H. et al. // Electrochim. Acta. -2010. -**55**, № 20. -P. 5966—5974.
10. Ramesh S., Arof A.K. // J. Mater. Sci. -2009. -**44**, № 23. -P. 6404—6407.
11. Ghosh B.D., Ritchie J.E. // Chem. Materials. -2010. -**22**, № 4. -P. 1483—1491.
12. Urman K., Otaigbe J.U. // Prog. Polym. Sci. -2007. -**32**, № 12. -P. 1462—1498.
13. Zelozovska E., Borczyk-Lozcka M., Rysiakiewicz-Roi-

- sek E. // Physica status solidi. -2007. -4, № 3. -P. 774—777.
14. Ritchie J.E., Crisp J.A. // Anal. Chim. Acta. -2003. -496, № 1–2. -P. 65—71.
15. Wu P.W., Holm S.R., Doung A.T. et al. // Chem. Materials. -1997. -9, № 4. -P. 1004—1011.
16. Mustarelli P., Quartarone E., Tomasi C., Magistris A. // Solid State Ionics. -1996. -86–88, Pt 1. -P. 347—351.
17. Шевченко В.В., Стрюцкий А.В., Гуменная М.А. и др. // Доп. НАН України. -2010. -№ 8. -С. 157—162.
18. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
19. Michau M., Barboiu M. // J. Materials. Chem. -2009. -19, № 34. -P. 6124—6131.
20. Aparicio M., Duran A. // J. Sol-Gel Sci. Techn. -2004. -31, № 1–3. -P. 103—107.
21. Jalani N.H., Dunn K., Datta R. // Electrochim. Acta. -2005. -51, № 3. -P. 553—560.
22. Honma I., Nomura S., Nacajima H. // J. Membrane Sci. -2001. -185, № 1. -P. 83—94.
23. Chen H.W., Chang F.C. // Polymer. -2001. -42, № 24. -P. 9763—9769.
24. Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J. // J. Polymer Sci.: Pt B: Polymer Physics. -1995. -33, № 12. -P. 1737—1750.
25. Gray F.M. Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications. -New York: VCH Publ., Inc., 1991.
26. Migahed M.D., Ahmed M.T., Kotp A.E. // J. Macromol. Sci.: Pt B – Physics. -2005. -44, № 1. -P. 43—53.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев  
Институт проблем химической физики РАН,  
Черноголовка

Поступила 30.11.2010

УДК 541.64:539.2:536.7

Т.Д. Игнатова, Л.Ф. Косянчук, О.И. Антоненко, Т.Т. Тодосийчук

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ КОМПОНЕНТОВ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ *IN SITU* БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ЛИНЕЙНЫХ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Для формирующихся *in situ* смесей полиметилметакрилата (ПММА) с полиуретанами (ПУ) разной химической природы определены время достижения максимальной скорости полимеризации метилметакрилата и степень конверсии компонентов при этой скорости, а также степень конверсии компонентов и доля образовавшихся полимеров в момент начала фазового разделения для смесей ПММА/ПУ и полистирол/ПУ. Показано, что значения определяемых параметров зависят от химической природы компонентов и их термодинамической совместимости в реакционной системе.

**ВВЕДЕНИЕ.** В последние десятилетия большое внимание уделяется реакционному смешению полимеров [1, 2], частным случаем которого является формирование *in situ* полимерных смесей [3, 4]. Ранее в наших работах по исследованию смесей несовместимых линейных полимеров, компоненты которых образуются одновременно по реакциям с разными механизмами (радикальной полимеризации и полиприсоединения) [5—9], было установлено, что изменение условий протекания одной из них влияет на скорость образования второго компонента. На определенных стадиях реакций образования компонентов в смеси происходит фазовое разделение. Показано, что на начальных стадиях оно осуществляется по механизму спиновального распада, при этом начальные стадии фазо-

вого разделения не влияют на кинетику реакций.

Для более полного понимания процесса формирования таких смесей целесообразным представляется исследование влияния химической природы смешиваемых компонентов на ряд параметров, характеризующих этот процесс, в частности, на время достижения максимальной скорости реакции полимеризации и степень конверсии компонентов при этой скорости, а также на степень конверсии и долю образовавшихся полимеров в момент начала фазового разделения. Эти знания важны, поскольку условия формирования смеси (проходящие химические реакции и индуцированное ими фазовое разделение) определяют конечную морфологию, а следовательно, и свойства получаемого полимерного материала. С этой целью бы-

© Т.Д. Игнатова, Л.Ф. Косянчук, О.И. Антоненко, Т.Т. Тодосийчук, 2011

ли изучены кинетика реакций и фазовое разделение при формировании *in situ* трех бинарных смесей линейных полимеров разного состава, отличающихся химической природой компонентов.

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Объектами исследования были смеси полиметилметакрилата (ПММА) с двумя полиуретанами (ПУ) с различной природой как гибких, так и жестких блоков. Первый синтезирован из макродиизоцианата на основе олиготетраметилэгликоля (ОТМГ) с  $M=1000$ , гексаметилендиизоцианата в соотношении 1:2 и диэтиленгликоля как удлинителя цепи (ПУ-1), второй — из макродиизоцианата на основе олигопропиленгликоля (ОПГ) с  $M=1000$ , смеси 2,4- и 2,6-толуилendiизоцианата (65:35) при соотношении 1:2 и бутандиола как удлинителя цепи (ПУ-2). Также исследована смесь полистирола (ПС) с ПУ-2. В готовые уретановые смеси вводили рассчитанное количество метилметакрилата (ММА) или стирола с растворенным в них инициатором  $\alpha, \alpha'$ -азо-бис-изобутиронитрилом (0.005 моль/л для ММА и 0.02 моль/л для стирола). Катализатором уретанообразования для ПУ-1 был дибутилдилауринат олова ( $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л), ПУ-2 синтезировали без катализатора. Совместные реакции полиприсоединения и полимеризации проводили при 333 К. Кинетику этих процессов изучали методом изотермической калориметрии на приборе ДАК-1-1А. Разделение реакций уретанообразования и полимеризации ММА или стирола осуществляли по методике, описанной в работе [10]. Кинетические кривые образования ПММА и ПС были типичными для радикальной полимеризации с автоускорением (гель-эффектом) [11]. Из кинетических кривых дифференцированием зависимости степени превращения  $\alpha$  от времени  $t$  определяли скорость реакции  $d\alpha/dt$ . Располагая данными о степени конверсии компонентов, рассчитывали долю образовавшихся полимеров  $w_i$  (по отношению к общей массе реакционной смеси) по соотношению  $w_i = \alpha_i W_i / W$ , где  $\alpha_i$  — степень конверсии компонента  $i$ ,  $W_i$  — его доля в исходной смеси, а  $W=1$ .

Фазовое разделение в формирующихся смесях изучали методом светорассеяния [12, 13]. Реакционные смеси помещали между двумя стеклами в виде сэндвича в камеру прибора светорассеяния, нагретую до 333 К, и наблюдали за изменением интенсивности светорассеяния  $I$  со временем  $t$ . По излому на зависимости  $I = f(t)$  оценивали время начала фазового разделения. Поскольку на

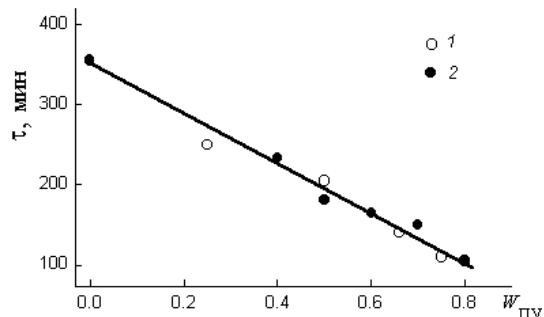


Рис. 1. Зависимость времени достижения максимальной скорости полимеризации ММА от состава исходных смесей ПММА/ПУ-1 (1) и ПММА/ПУ-2 (2).

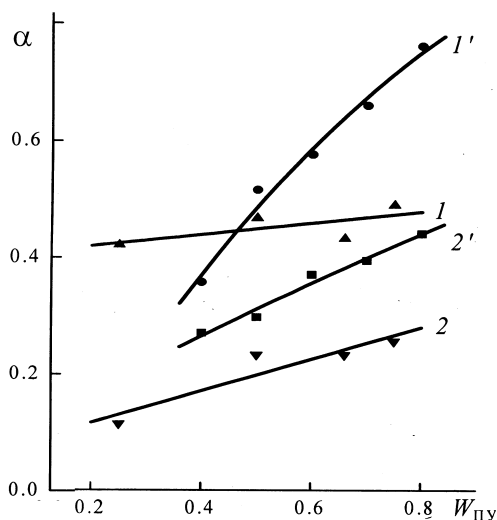


Рис. 2. Зависимость степени конверсии ММА (1, 1') и NCO-групп (2, 2') при максимальной скорости полимеризации ММА от состава исходных смесей ПММА/ПУ-1 (1, 2) и ПММА/ПУ-2 (1', 2').

начальных стадиях фазового разделения зависимость  $\ln I = f(t)$  оказалась прямолинейной [5, 7, 9], для характеристики кинетики фазового разделения в процессе реакций формально была использована теория Кана–Хилларда спиноподобного механизма фазового разделения [14], согласно которой зависимость интенсивности светорассеяния от времени описывается соотношениями в виде [15]:

$$I = I_0 \exp[2R(q)t] \quad (1)$$

или

$$\ln(I/I_0) = 2R(q)t, \quad (2)$$

где  $R(q)$  — фактор “усиления”, который характеризует скорость нарастания флуктуаций концентрации при изотермическом фазовом разделении.

На рис. 1 приведена зависимость времени достижения максимальной скорости полимеризации

ММА, а на рис. 2 — степени конверсии ММА и NCO-групп (последняя является характеристикой реакции уретанообразования) при этой скорости от содержания ПУ в исходных смесях. Зависимость времени достижения максимальной скорости полимеризации ММА от содержания ПУ независимо от его химической природы описывается одной и той же кривой (рис. 1). В то же время степени конверсии ММА при максимальной скорости его полимеризации в смесях с ПУ на основе ОТМГ и ОПГ существенно различаются (рис. 2).

Так, при малых концентрациях ПУ степень конверсии ММА в смесях ПММА/ПУ-2 меньше, чем в смесях ПММА/ПУ-1. С увеличением концентрации ПУ степень конверсии ММА в смесях ПММА/ПУ-2 существенно возрастает и превышает степень конверсии ММА в смесях ПММА/ПУ-1. Степень конверсии NCO-групп для обоих ПУ возрастает с увеличением их концентрации в смесях практически одинаково независимо от химической природы, при этом степень конверсии для ПУ-2 даже без катализатора выше, чем для ПУ-1. Существенный рост скорости полимеризации ММА при увеличении концентрации ПУ-2 может быть обусловлен большей скоростью образования ПУ-2, чем ПУ-1, и, следовательно, большей вязкостью системы при максимальной скорости полимеризации ММА, приводящей к падению величины константы скорости обрыва цепи [11].

Следует отметить, что зависимость времени достижения максимальной скорости полимеризации ММА в среде ПУ разной химической природы от состава исходных смесей описывается одной и той же кривой, в то время как степень конверсии ММА в максимумах разная. Это происходит вследствие того, что разница в исходных вязкостях макродиизоцианатов на основе ОПГ и ОТМГ компенсируется разными скоростями реакции уретанообразования (степенями конверсии для ПУ) [16], то есть в процессе реакции вязкости среды обеих смесей становятся близкими. Несмотря на возможно большую вязкость макродиизоцианата на основе ОТМГ, степень конверсии для ПУ на его основе при максимальной скорости полимеризации ММА меньше, чем для ПУ на основе ОПГ (см. кривые 2 и 2' на рис. 2), то есть действительно скорость реакции образования ПУ-1 меньше, чем ПУ-2.

На рис. 3 и 4 приведены зависимости степени конверсии ММА и NCO-групп, а также доли образовавшихся ПММА и ПУ в момент начала фазового разделения от состава исходных смесей. Вид-

но, что в начале фазового разделения эти величины для всех исходных составов в системе с ПУ-2 больше, чем в системе с ПУ-1. На основе полученных данных можно предположить, что совместимость компонентов в системе ПММА/ПУ-2 больше, чем в системе ПММА/ПУ-1. Такое утверждение можно сделать, если рассмотреть исследуемые системы с термодинамических позиций. Представляя формирующиеся системы ПММА/ПУ

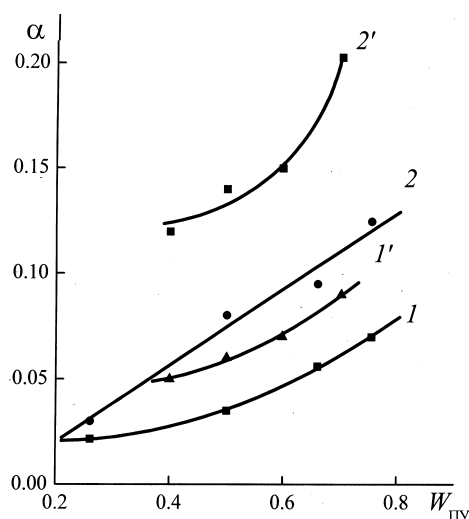


Рис. 3. Зависимость степени конверсии ММА (1, 1') и NCO-групп (2, 2') в момент начала фазового разделения от состава исходных смесей ПММА/ПУ-1 (1, 2) и ПММА/ПУ-2 (1', 2').

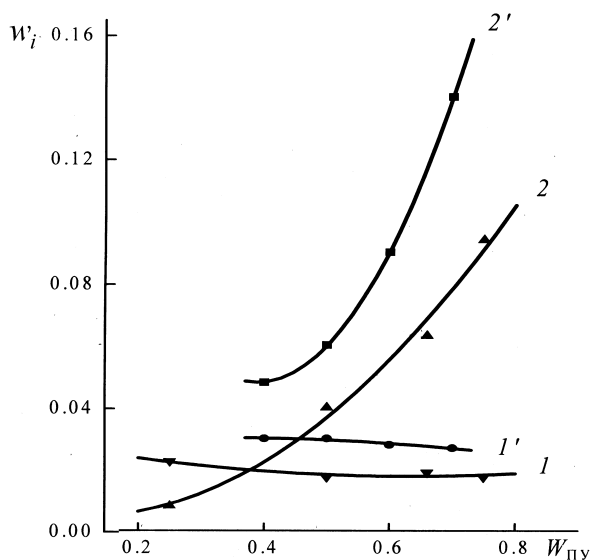


Рис. 4. Зависимость доли образовавшихся ПММА (1, 1') и ПУ (2, 2') в момент начала фазового разделения от состава исходных смесей ПММА/ПУ-1 (1, 2) и ПММА/ПУ-2 (1', 2').

как тройные смеси полимер 1—полимер 2—растворитель, где в качестве растворителя может быть смесь ММА с уретановыми компонентами, и принимая, что параметры термодинамического взаимодействия ПММА с ММА и ПУ с уретановыми компонентами равны нулю [4], можно записать выражение для общего параметра термодинамического взаимодействия в виде:

$$\chi_{\text{общ}} = \chi_{\text{ПММА/урет.комп}} \Phi_{\text{ПММА}} \Phi_{\text{урет.комп}} + \chi_{\text{ПУ/ММА}} \Phi_{\text{ПУ}} \Phi_{\text{ММА}} + \chi_{\text{ПММА/ПУ}} \Phi_{\text{ПММА}} \Phi_{\text{ПУ}}, \quad (3)$$

где  $\chi_{ij}$  — термодинамические параметры парных взаимодействий, а  $\Phi_i$  — массовые доли компонентов в реакционной смеси.

Поскольку рассматриваются системы в момент начала фазового разделения, параметры  $\chi_{\text{общ}}$  и  $\chi_{\text{ПММА/ПУ}}$  являются положительными. Из того факта, что для одного и того же состава исходной смеси в момент начала фазового разделения  $\Phi_{\text{ПММА}}$  и  $\Phi_{\text{ПУ}}$  для смеси ПММА с ПУ-2 выше, чем для смеси ПММА с ПУ-1 (рис. 4), следует, что в первой системе параметр  $\chi_{\text{общ}}$  достигает величины, при которой начинается фазовое разделение, при больших концентрациях образовавшихся ПММА и ПУ, чем во второй системе. Из уравнения (3) видно, что для системы ПММА/ПУ-2 величина  $\chi_{\text{общ}}$  при которой начинается фазовое разделение, достигает такого же значения, как и для системы ПММА/ПУ-1, при меньших значениях параметров термодинамического взаимодействия, входящих в это уравнение, то есть компоненты в системе ПММА/ПУ-2 более совместимы, чем в системе ПММА/ПУ-1.

Следует отметить, что величины  $2R(q)$ , характеризующие скорость фазового разделения, для смесей ПММА/ПУ-2 больше, чем для смесей ПММА/ПУ-1 (таблица). Эти данные как будто противоречат предположению о том, что совместимость компонентов в смеси ПММА/ПУ-1 меньше, чем в смеси ПММА/ПУ-2. Однако в работе [5] было показано, что для системы ПММА/ПУ-1 на зависимостях  $\ln I = f(t)$ , из наклонов которых рассчитываются величины  $2R(q)$ , на более поздних стадиях реакции наблюдаются вторые прямолинейные участки с большим наклоном, что свидетельствует о возрастании скорости фазового разделения на этих стадиях, причина чего пока неясна.

Влияние совместимости компонентов на начало фазового разделения более четко можно наблюдать при замене ПММА на ПС в смесях с ПУ одной и той же химической природы, в данном

Зависимость времени начала фазового разделения  $t$  и его скорости  $2R(q)$  от состава исходных реакционных смесей

| Состав смесей, % мас. | ПММА/ПУ-1 [5] |                                      | ПММА/ПУ-2 [7] |                                      | ПС/ПУ-2 [9] |                                      |
|-----------------------|---------------|--------------------------------------|---------------|--------------------------------------|-------------|--------------------------------------|
|                       | $t$ , мин     | $2R(q) \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup> | $t$ , мин     | $2R(q) \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup> | $t$ , мин   | $2R(q) \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup> |
| 75/25                 | 66            | 3.80                                 |               |                                      |             |                                      |
| 70/30                 |               |                                      |               |                                      | 12.5        | 16.70                                |
| 60/40                 |               |                                      | 62            | 2.83                                 |             |                                      |
| 50/50                 | 41            | 4.75                                 | 58            | 2.81                                 | 15.0        | 14.20                                |
| 40/60                 |               |                                      | 34            | 7.78                                 | 22.0        | 12.00                                |
| 34/66                 | 48            | 3.42                                 |               |                                      |             |                                      |
| 30/70                 |               |                                      | 51            | 6.34                                 | 22.5        | 9.80                                 |
| 25/75                 | 56            | 1.51                                 |               |                                      |             |                                      |
| 20/80                 |               |                                      | 78            | 5.80                                 |             |                                      |

случае с ПУ на основе ОПГ. Как видно из таблицы, для систем с ПС времена начала фазового разделения существенно меньше, а скорости фазового разделения больше, чем для систем с ПММА. Из рис. 5 и 6, на которых в зависимости от состава исходных смесей приведены степень конверсии компонентов и массовая доля образовавшихся полимеров в момент начала фазового разделения, видно, что степень конверсии стирола и доля ПС значительно меньше, чем степень конверсии ММА и доля ПММА (кривые 1 и 1' соответственно). Аналогично степень конверсии НСО-групп и доля

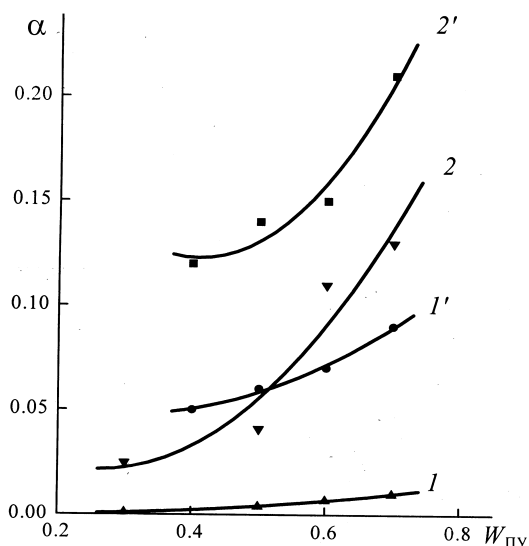


Рис. 5. Зависимость степени конверсии стирола (1), ММА (1') и НСО-групп (2, 2') в момент начала фазового разделения от состава исходных смесей ПС/ПУ-2 (1, 2) и ПММА/ПУ-2 (1', 2').

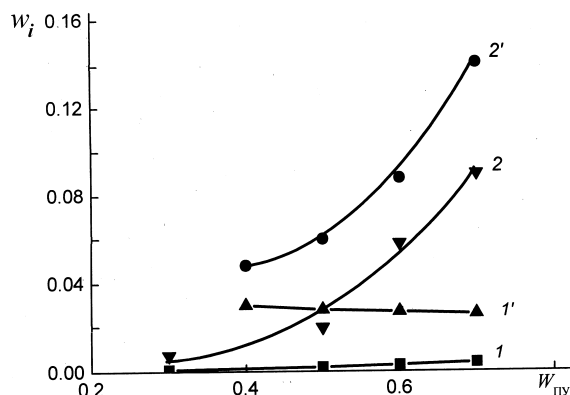


Рис. 6. Зависимость доли образовавшихся ПС (1), ПММА (1') и ПУ (2, 2') в момент начала фазового разделения от состава исходных смесей ПС/ПУ-2 (1, 2) и ПММА/ПУ-2 (1', 2').

ПУ-2 в момент начала фазового разделения в смесях с ПС меньше, чем в смесях с ПММА (кривые 2 и 2' соответственно), что связано с меньшей совместимостью ПУ-2 с ПС, чем с ПММА [9].

Приведенные результаты показывают, что процесс формирования *in situ* смесей ПММА/ПУ-1, ПММА/ПУ-2 и ПС/ПУ-2 имеет общие закономерности независимо от химической природы исходных компонентов. В частности, для исследуемых смесей характер концентрационной зависимости степени конверсии компонентов практически одинаков как в области максимума скорости полимеризации, так и в области начала фазового разделения. Одинаков также и характер зависимости доли образовавшихся полимеров в момент начала фазового разделения от состава исходных смесей. Изменение химической природы смешиваемых компонентов сказывается лишь на абсолютных величинах определяемых параметров, что обусловлено как различной реакционной способностью компонентов, приводящей к различным скоростям реакций образования одного компонента в присутствии другого, так и их различной термодинамической совместимостью друг с другом.

Авторы благодарят доктора химических наук А.Е. Нестерова за детальное и квалифицированное обсуждение экспериментальных результатов.

**РЕЗЮМЕ.** Для сумішей поліметилметакрилату (ПММА) з поліуретанами (ПУ) різної хімічної природи, які формуються *in situ*, визначено час досягнення мак-

симальної швидкості полімеризації метилметакрилату і ступінь конверсії компонентів при цій швидкості, а також ступінь конверсії компонентів і частку утворених полімерів у момент початку фазового розділення для сумішей ПММА/ПУ і полістирол/ПУ. Показано, що значення цих параметрів залежать від хімічної природи компонентів та їх термодинамічної сумісності в реакційних сумішах.

**SUMMARY.** The time of reaching of maxima reaction rate of methyl methacrylate polymerization and the conversion degree of components at this rate were determined for the mixtures of poly(methyl methacrylate) (PMMA) and polyurethanes (PU) with different chemical nature forming *in situ*. The conversion degree of components and fraction of formed polymers at the moment of the phase separation onset for the mixtures of PMMA/PU and polystyrene/PU were determined too. It was shown that the values of these parameters depend on chemical nature of components and their thermodynamic compatibility in the reaction mixtures.

1. Utracki L.A. Polymer Alloy and Blends: Thermodynamics and Rheology. -Munich: Hanser Publ., 1989.
2. Баранов А.О., Котова А.В., Зеленецкий А.Н., Прут Э.В. // Успехи химии. -1997. -**66**, № 10. -С. 972—984.
3. Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T. // Adv. Polym. Sci. -2007. -**208**. -P. 1—234.
4. Lipatov Yu.S., Nesterov A.E. Thermodynamics of polymer blends. -Lancaster-Basel: Technomic Publ. Co., 1997.
5. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E. // Polym. Int. -2002. -**51**, № 9. -P. 772—780.
6. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E., Antonenko O.I. // Ibid. -2003. -**52**, № 5. -P. 664—669.
7. Косянчук Л.Ф., Липатов Ю.С., Яровая Н.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -2004. -**46**, № 9. -С. 1549—1557.
8. Игнатова Т.Д., Косянчук Л.Ф., Нестеров А.Е., Ярова Н.В. // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 12. -С. 109—113.
9. Косянчук Л.Ф., Игнатова Т.Д., Липатов Ю.С. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -2009. -**51**, № 7. -С. 1165—1173.
10. Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Росовицкий В.Ф. // Докл. АН СССР. -1989. -**307**, № 4. -С. 883—887.
11. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радиальная полимеризация при глубоких степенях превращения. -М.: Наука, 1974.
12. Reich S., Cohen Y. // J. Polym. Sci: Polym. Phys. Ed. -1981. -**19**, № 8. -P. 1255—1267.
13. Horichko E.Y., Kuksin A.M., Horichko V.V. et al. // React. Funct. Polym. -1997. -**33**, № 2—3. -P. 351—357.
14. Cahn J.W. // J. Chem. Phys. -1965. -**42**, № 1. -P. 93—99.
15. Van Aartsen J.J., Smolders C.A. // Eur. Polym. J. -1970. -**6**, № 8. -P. 1105—1112.
16. Kosyanchuk L.F., Lipatov Yu.S., Babkina N.V. et al. // J. Polym. Mater. -2005. -**21**, № 1. -P. 105—114.

## Сучасна неорганічна хімія в Україні (за матеріалами XVIII Української конференції з неорганічної хімії)

За ініціативою Міжнародного союзу теоретичної та прикладної хімії (ІЮПАК), підтриманою ЮНЕСКО, Організація Об'єднаних Націй оголосила 2011 рік Міжнародним роком хімії, девіз якого „Хімія – наше життя, наше майбутнє”, підкреслюючи цим, що хімічна освіта і поширення знань про хімію мають надзвичайно важливе значення для вирішення таких проблем, як глобальна зміна клімату, забезпечення надійних джерел чистої води, продовольства і енергії, здорового стану довкілля, підвищення якості життя людей.

XVIII Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених була проведена в рамках Міжнародного року хімії і мала на меті ознайомлення наукової, студентської аудиторії та громадськості з хімічними досягненнями неорганічної хімії та розповсюдження їх за межами країни.

Традиційно українські конференції з неорганічної хімії проводяться раз у 3—4 роки у різних регіонах країни і відзначаються актуальністю обговорюваних проблем, високим науковим рівнем, творчою атмосферою. XVIII конференція відбулась 27 червня—1 липня 2011 року в Харкові. Організатори — Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України (ІЗНХ), Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна (ХНУ), наукова рада НАН України з проблеми “Неорганічна хімія”, НТК „Інститут монокристалів” НАН України, спонсор — Асоціація випускників, викладачів і друзів ХНУ.

Конференція зібрала понад 150 науковців-хіміків, серед яких 5 членів Академії наук України — С.В. Волков, А.Г. Білоус, Г.Л. Камалов, В.М. Огєнко, В.І. Пєхньо, 75 докторів і кандидатів наук, співробітники академічних інститутів і викладачі вузів, інженери, аспіранти, студенти з України, Росії, Білорусії, Бразилії.

У збірнику конференції опубліковано понад 300 тез доповідей її учасників за матеріалами досліджень, виконаних в останні роки в академічних та науково-дослідних установах, на хімічних кафедрах вищих навчальних закладах та в інших організаціях, у тому числі з України — 227, Росії — 36, інших країн — 8. Частина досліджень хіміків-неорганіків України виконана сумісно з ученими інших країн (31 теза доповіді).

З привітаннями до учасників конференції звернулись проректор з науково-педагогічної роботи Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна, професор Ю.В. Холін та голова наукової ради НАН України з проблеми “Неорганічна хімія”, директор Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, академік НАН України С.В. Волков. У своєму виступі Сергій Васильович окреслив найбільш важливі проблеми нашого суспільства, за якими буде розвиватися фундаментальна наука XXI століття, — це екологічно нешкідлива енергетика, інформаційні системи та інформаційно-комунікаційні технології, раціональне природокористування, створення нових речовин і матеріалів. Ознайомив з переліком пріоритетних тематичних напрямів наукових досліджень та науково-технічних розробок до 2015 року, звернувши увагу на значний технологічний аспект досліджень. Визначив основні напрями, за якими розвивається сучасна неорганічна хімія в Україні — фізико-неорганічна хімія, метастабільна хімія, нанохімія і нанотехнологія, „зелена” хімія — хімічна екологія, біохімія, гетерофазна координаційна хімія, створення нових високоефективних хімічних процесів і матеріалів. З короткою презентацією хімічного факультету ХНУ виступив декан О.М. Калугін.

Робота конференції проводилась за секціями: хімія координаційних сполук, хімія твердого тіла, фізико-неорганічна хімія та нанохімія. На шести засіданнях було заслухано 4 пленарних та 37 усних доповідей, на двох стендових сесіях представлено біля 120 постерних повідомлень.

Важливою задачею досліджень з усіх напрямів є не тільки одержання нових речовин і всебічне вивчення властивостей, але й чітко визначена їх практична направленість.

Значний інтерес до координаційних сполук обумовлений тим, що, утворюючись як гібридні, проміжні структури або стійкі комплекси у різних середовищах, вони здатні проявляти унікальні, корисні властивості і їх можна використовувати як каталізатори, ефективні активатори багатьох реакцій, люмінофори, магнітні матеріали, інгібітори корозії, перетворювачі сонячної енергії, біологічно активні речовини. Тому значна кількість допо-

відей, представлених на конференції, стосувалась синтезу, вивчення структури і функцій гомо- і гетероядерних комплексів з різними лігандами, гібридних структур, спейсерованих комплексів, супрамолекулярних сполук. З пленарними доповідями на секції хімії координаційних сполук виступили академік НАНУ Г.Л. Камалов (Фізико-хімічний інститут НАНУ) та член-кореспондент НАН України В.І. Пехньо із співавторами (ІЗНХ). У першій доповіді мова йшла про вплив природи, складу, структури та нуклеарності гомо- та гетеролігандних карбоксилатів 3d-металів (більше 150 комплексів) на їх каталітичну активність у реакціях рідиннофазного окиснення дибензилового ефіру та циклогексану повітрям і пероксидом водню. Розглянуто можливі механізми реакцій та утворення виділених комплексів. У другій доповіді на прикладі комплексних сполук  $\alpha$ -амінодифосфонатів паладію обговорено визначальні фактори синтезу багатоядерних сполук із солями міді, кобальту, нікелю, а саме — властивості лігандів, дослідження будови координаційних вузлів, об'єднання їх молекулою дифосфонової кислоти з утворенням супрамолекулярних структур за рахунок багаточисельних водневих зв'язків.

На секційних засіданнях з хімії координаційних сполук змістовні доповіді зробили професори В.М. Кокозей (КНУ), В.Ф. Шульгін (ТНУ), О.В. Штеменко (ДНВЗ УДХТУ), В.І. Стародуб (ХНУ), доктори хімічних наук В.О. Гельмбольдт (ОНМедУ), О.А. Варзацький (ІЗНХ), кандидати хімічних наук С.В. Колотилів (ІФХ НАНУ), Ю.І. Сливка (ЛНУ), О.К. Трунова, С.І. Орисик та О.М. Козачкова (ІЗНХ).

Засідання секції хімії твердого тіла було розпочато виступом академіка НАН України А.Г. Білоуса. Темою його пленарної доповіді були мультифероїки — клас кристалічних твердих тіл (сегнетомагнетиків), в яких одночасно проявляються сегнетоелектричне та магнітне упорядкування, завдяки чому можна керувати магнітними властивостями з допомогою електричного поля, і, навпаки, виконувати модуляцію електричних властивостей магнітним полем. Наведено приклади отриманих в останні роки об'ємних багатофазних і багатошарових композиційних структур на основі феромагнітних і п'єзоелектричних матеріалів, в яких проявляється значний магнітоелектричний ефект при кімнатній температурі, ознайомлено присутніх з тенденціями розвитку досліджень мультифероїків у світі, проведено аналіз можливих зас-

тосувань сегнетоелектричних матеріалів у техніці.

Останні десятиліття інтенсивно розвиваються дослідження будови і властивостей діелектричних, напівпровідникових, оптичних, феромагнітних високочистих оксидних, халькогенгалогенідних складних сполук і наноконпозицій, надпровідної кераміки, монокристалів з метою одержання композиційної кераміки і нових матеріалів для оптоелектроніки, інтерференційної оптики, лазерної та інших галузей нової техніки. Цим дослідженням приділено велику увагу у доповідях професорів С.А. Неділька (КНУ), М.А. Зиновика (Кіровоградський НТУ), Г.Д. Семченко (НТУ "ХП"), Л.Х. Козіна (ІЗНХ), докторів хімічних наук В.Ф. Зінченка та В.П. Доценка (ФХІ), В.Л. Чергинця (Інститут сцинтиляційних матеріалів НАНУ), кандидатів хімічних наук Г.М. Розанцева (ДонНУ), Б.Д. Белан (ЛНУ), К.В. Тереміленко (КНУ), Д.О. Дуриліна і С.О. Солопана (ІЗНХ).

Нанохімія — це шлях до високих технологій ХХІ століття. Подальший прогрес у галузі нанохімії визначається одержаними в останнє десятиріччя фундаментальними знаннями про властивості оптичного ближнього поля. Саме тому пленарна доповідь члена-кореспондента НАНУ В.М. Огенька стосувалась практики та перспектив нанофотоніки ближнього поля у хімії. Розглянуто нові технології світла за межами дифракційного ліміту (межі) і експериментальні результати щодо використання оптичних фононів і плазмонів у фізико-хімічних дослідженнях нанооб'єктів. Детально обговорена практика використання явища ближнього поля в нанофотохімії при синтезі наносистем, направленої зміни розмірів наночастинок за рахунок реакцій, стимульованих ближнім полем, у бездефектній хімічній поліровці поверхні та ін.

У доповідях на секції фізико-неорганічної хімії й нанохімії йшлося про нові результати науковців у сфері фізико-хімічних досліджень плівок, поверхневих шарів і покриттів, провідних структур, сенсорів, прекурсорів, про можливості методів квантової хімії та молекулярно-динамічного моделювання для вивчення нанооб'єктів, фізико-хімії розчинів електролітів і практичної електрохімії. Синтезу і вивченню наночасток, вуглецевих нанотрубок і функціональних матеріалів на їх основі, перспективам використання наноматеріалів було приділено увагу у виступах професорів Й. Гушикема (UNICAMP, Бразилія), Е.В. Панова (ІЗНХ), Ю.В. Холіна та О.М. Калугіна (ХНУ), І.О. Фрицького (КНУ), М.Д. Сахненка (НТУ "ХП"), В.Д. Ка-



лугіна (Національний університет громадянського захисту України), докторів наук Ю.Л. Зуба (ІХП НАНУ), Ю.К. Пирського (ІЗНХ), кандидатів наук Д.С. Софронова (Інститут монокристалів НАНУ), В.Г. Гроссман (Байкальський інститут природокористування СВ РАН), А.І. Герасимчука (ІЗНХ), Ю.Б. Халавки (ЧНУ), О.М. Корсуна (ХНУ).

Якщо серед виступаючих на засіданнях були переважно „ступенні” науковці (професори, доктори й кандидати наук), то постери представили головню молоді дослідники та аспіранти, які продемонстрували високий рівень отриманих результатів, актуальність поставлених задач, володіння сучасним спектром фізико-хімічних методів аналізу. З ряду причин, фінансових і не тільки, на конференцію не приїхали заявлені учасники з Ужгороду, Івано-Франківська, значна частина киян, одеситів та гостей з інших країн. З 57 усних доповідей, заявлених за програмою, „озвучена” була 41, тобто 72 %, а постери були в наявності лише на 50 %. Активну участь в обговоренні доповідей під час засідань та в загальній дискусії взяли всі члени академії, а також професори В.П. Доценко, Ю.Л. Зуб, В.Ф. Зінченко, які високо оцінили і усні доповіді, і постери — за рівнем подачі матеріалу, актуальності та оформлення вони не поступалися міжнародним стандартам. Професор В.І. Стародуб зробив деякі зауваження щодо інтерпретації одержаних даних електронної спектроскопії.

Дослідження в галузі сучасної неорганічної хімії за такими пріоритетними напрямками вирішено продовжувати

– гетерогенна-гетерофазна координаційна хімія, а саме розробка методів синтезу координаційних сполук у різних середовищах та вивчення складу, будови, властивостей гомо- і поліядерних комплексів, супрамолекулярних структур, дослід-

ження комплексоутворення на поверхні твердого тіла; вивчення фізіологічно активних комплексів, синтез комплексів з такими природними лігандами, що присутні в організмі людини і включені в обмінні процеси; пошук цінних властивостей нових комплексів та речовин і застосування їх у народному господарстві;

– хімія та технологія твердого тіла — синтез нових типів сполук та неорганічних речовин, матеріалів на їх основі, удосконалення технологій вирощування монокристалів, отримання тонких плівок, надпровідних і напівпровідних матеріалів; дослідження метастабільного стану, гібридних сполук, нерівноважних процесів, синтез наноструктур, наноматеріалів нового покоління тощо; впровадження нових розробок для науки і техніки майбутнього;

– дослідження, направлені на покращення екологічного стану довкілля, створення безвідходних або маловідходних технологій з утилізації вторинної сировини і шкідливих викидів хімічної промисловості.

На конференції було прийнято:

\* провести XIX Українську конференцію з неорганічної хімії у 2014 році в Одесі;

\* практикувати і далі організацію конференцій з більш активною участю нашої наукової молоді (бажано з доповідями англійською мовою) і міжнародним представництвом;

\* сприяти розповсюдженню хімічних знань, усвідомленню суспільством важливості хімічної науки і промисловості;

\* висловити щирю подяку проректору Ю.В. Холіну, декану О.М. Калугіну та співробітникам хімічного факультету Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна за успішну організацію конференції.

*Л. Коваль,  
учений секретар наукової ради*