

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 9

Том 77
сентябрь
2011

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- МАРДИНКО О.Е., СЕЙФУЛЛІНА І.Й., ПІССАРОГЛЮ О.Г. Одержання та характеристика різнометальних комплексів s -(Na, K, Mg, Ca, Sr)-металів на основі біс(цитрато)германатної кислоти 3
- ГУСЕВ А.М., ТОПІЛОВА З.М., МЕШКОВА С.Б., ШУЛЬГІН В.Ф. Синтез і люмінесцентні властивості комплексів цинку з азометиновими похідними 3-(піридин-2-іл)-5-(2-амінофеніл)-1Н-1,2,4-триазолів 7
- ГЕТЬМАН Є.І., ПНАТОВ О.В., ЛОБОДА С.М., МУХАММЕД А.Б. АБДУЛЬ ДЖАБАР, ПАСІЧНИК Л.В., ЖЕГАЙЛО А.О. Тверді розчини в системі $Pb_{8-x}Nd_xNa_2(PO_4)_6 \square_{2-x/2}O_{x/2}$ 10
- АНТРАПЦЕВА Н.М., ТКАЧОВА Н.В. Термічні перетворення дифосфатів твердого розчину $Co_{2-x}Mn_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$ 15
- КОВАЛЬЧУК Є.П., КОРЕНЬ Я.М. Синтез та дослідження структури композитів поліаніліну і срібла 20
- КОЗЬМА А.А., ПЕРЕШ Є.Ю., БАРЧІЙ І.С., САБОВ М.Ю., БЕЦА В.В., ЦИГІКА В.В. Термоелектричні властивості евтектичних сплавів систем $TlBiSe_2-SnSe_2$ (Tl_2SnSe_3 , Tl_4SnSe_4) і $Tl_4SnSe_4-Tl_9BiSe_6$ 23

Електрохімія

- КОЗІН Л.Х., ЛІСОГОР О.І., КОВАЛЕВСЬКИЙ В.І. Перенапряга виділення водню в лужному розчині на модифікованому електроді із нержавіючої сталі 27
- БОЛДИРСЬ С.І., ШМАРОВ С.В., ЖЕЛЕЗНОВА Л.І., БИСТРИК О.В. Композитні матеріали на основі оксидних сполук хрому та кобальту 38

Аналітична хімія

- ЧУГУНОВ Б.М., КОВАЛЬЧУК Т.М., АНТОНОВИЧ В.П., МАЛИНОВСЬКИЙ С.К. Застосування криоскопії для атестації нових стандартних зразків складу пестицидів 48
- ЗАХАРІЯ О.М., КОЛПАК Р.М., ПОЛІЩУК А.А., ЧЕБОТАРЬОВ О.М., МОЗОЛЕВСЬКА Т.М., ЖУРАВЛЬОВ А.С. Гібридний і неполум'яний варіанти атомно-абсорбційного визначення миш'яку і селену в природних водах 51

Органічна хімія

- КУШНІР О.В., ДОРОХОВ В.І., МЕЛЬНИЧЕНКО Н.В., ВОВК М.В. Циклоконденсація 1-арил-2,2-трифторо-1-хлороетилізоціанатів з циклічними α -ароїл-N,N-кетенаміналами 58
- ФІЛІПЕНКО Т.А., НІКОЛАСВСЬКИЙ А.М., ГРІБОВА Н.Ю. Особливості антиоксидантної дії фенолів при окисненні етилбензолу в емульсії масло—вода 61
- ДУТКА В.С. Термічний розклад лаурилпероксиду в органічних розчинниках 64
- БРАТЕНКО М.К., ПАНАСЕНКО Н.В., ВОВК М.В. Синтез нітрилів 1-[2-(1,3,4-оксадіазоліл)етил]-1Н-піразол-4-карбонової кислоти 68

Інформація. Хроніка

- Євгену Вікторовичу Лебедєву — 70 72

Бібліотека Інституту
загальної та неорганічної
хімії Академії наук України

Содержание

Неорганическая и физическая химия

МАРЦИНКО Е.Э., СЕЙФУЛЛИНА И.И., ПЕСАРОГЛО А.Г. Получение и характеристика разнометалльных комплексов s -(Na, K, Mg, Ca, Sr)-металлов на основе бис(цитрато)германатной кислоты	3
ГУСЕВ А.Н., ТОПИЛОВА З.М., МЕШКОВА С.Б., ШУЛЬГИН В.Ф. Синтез и люминесцентные свойства комплексов цинка с азометиновыми производными 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазолов	7
ГЕТЬМАН Е.И., ИГНАТОВ А.В., ЛОБОДА С.Н., МУХАММЕД А.Б., АБДУЛЬ ДЖАБАР, ПАСЕЧНИК Л.В., ЖЕГАЙЛО А.О. Твердые растворы в системе $Pb_{8-x}Nd_xNa_2(PO_4)_6 \square_{2-x/2}O_{x/2}$	10
АНТРАПШЕВА Н.М., ТКАЧЕВА Н.В. Термические превращения дифосфатов твердого раствора $Co_{2-x}Mn_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$	15
КОВАЛЬЧУК Е.П., КОРЕНЬ Я.М. Синтез и исследование структуры композитов полианилина и серебра	20
КОЗЬМА А.А., ПЕРЕШ Е.Ю., БАРЧИЙ И.Е., САБОВ М.Ю., БЕЦА В.В., ЦИГИКА В.В. Термоэлектрические свойства эвтектических сплавов систем $TlBiSe_2-SnSe_2$ (Tl_2SnSe_3 , Tl_4SnSe_4) и $Tl_4SnSe_4-Tl_6BiSe_6$	23

Электрохимия

КОЗИН Л.Ф., ЛИСОГОР А.И., КОВАЛЕВСКИЙ В.И. Перенапряжение выделения водорода в щелочном растворе на модифицированном электроде из нержавеющей стали	27
БОЛДЫРЕВ Е.И., ШМАРОВ Е.В., ЖЕЛЕЗНОВА Л.И., БЫСТРИК О.В. Композитные материалы на основе оксидных соединений хрома и кобальта	38

Аналитическая химия

ЧУГУНОВ Б.М., КОВАЛЬЧУК Т.Н., АНТОНОВИЧ В.П., МАЛИНОВСКИЙ Е.К. Применение криоскопии для аттестации новых стандартных образцов состава пестицидов	42
ЗАХАРИЯ А.Н., КОЛПАК Р.Н., ПОЛИЩУК А.А., ЧЕБОТАРЕВ А.Н., МОЗОЛЕВСКАЯ Т.Н., ЖУРАВЛЕВ А.С. Гидридный и непламенный варианты атомно-абсорбционного определения мышьяка и селена в природных водах	51

Органическая химия

КУШНИР О.В., ДОРОХОВ В.И., МЕЛЬНИЧЕНКО Н.В., ВОВК М.В. Циклоконденсация 1-арил-2,2,2-трифторо-1-хлорэтилизоцианатов с циклическими α -ароил-N,N-кетенаминами	58
ФИЛИППЕНКО Т.А., НИКОЛАЕВСКИЙ А.Н., ГРИБОВА Н.Ю. Особенности антиоксидантного действия фенолов при окислении этилбензола в эмульсии масло—вода	61
ДУТКА В.С. Термическое разложение лаурилпероксида в органических растворителях	64
БРАТЕНКО М.К., ПАНАСЕНКО Н.В., ВОВК М.В. Синтез нитрилов 1-[2-(1,3,4-оксадиазолил)-этил]-1Н-пиразол-4-карбоновой кислоты	68

Информация. Хроника

Евгению Викторовичу Лебедеву — 70	72
-----------------------------------	----

УДК 541.49+546.72

Е.Э. Марцинко, И.И. Сейфуллина, А.Г. Песарогло

**ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА РАЗНОМЕТАЛЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ
s-(Na, K, Mg, Ca, Sr)-МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ БИС(ЦИТРАТО)ГЕРМАНАТНОЙ КИСЛОТЫ**

Синтезирован ряд новых разнометалльных комплексов s-(Na, K, Mg, Ca, Sr)-металлов на основе бис(цитрато)германатной кислоты $H_2[Ge(HCit)_2]$ (H_4Cit — лимонная кислота). Описаны разработанные методики получения пяти координационных соединений состава $M_2[Ge(HCit)_2] \cdot 2H_2O$ ($M = Na(I), K(II)$), $[M(H_2O)_6][Ge(HCit)_2] \cdot H_2O$ ($M = Mg(III), Ca(IV), Sr(V)$). На основании результатов исследования методами элементного, рентгенофазового анализов, термогравиметрии и ИК-спектроскопии предложена схема комплексного аниона в соединениях I–V.

ВВЕДЕНИЕ. В настоящее время появилось большое число работ, посвященных синтезу и исследованию свойств различных гетерометаллических координационных соединений. Оказалось, что во многих случаях гетероядерные комплексы по своим функциональным (спектральным, магнитным, биологическим и др.) свойствам превосходят моноядерные [1, 2]. Практический интерес представляют комплексы на основе гидроксокарбоновых кислот, поскольку они находят применение в науке, технике, пищевой и фармацевтической промышленности.

Так, лимонная кислота является непосредственным участником цикла трикарбоновых кислот — процесса, обеспечивающего в живом организме окисление промежуточных продуктов расщепления питательных веществ, и применяется в медицине в составе средств, улучшающих энергетический обмен. С учетом того, что смеси GeO_2 с некоторыми гидроксокарбоновыми кислотами используются как добавки в медицине и косметологии [3], можно предположить, что комплексные соединения $Ge(IV)$ с теми же кислотами окажутся еще более эффективными. Поэтому исследование разнометалльных комплексов германия на основе лимонной кислоты, установление связи между их строением и физико-химическими характеристиками открывает пути для получения новых соединений с полезными функциональными свойствами.

Выделение в твердом виде и исследование бисцитратогерманатных комплексов с внешнесферными лигандами состава $(HNic)_2[Ge(HCit)_2] \cdot 3H_2O$, $(HDphg)_2[Ge(HCit)_2] \cdot H_2O$ (H_4Cit — лимонная кислота, Nic — никотиновая кислота, $Dphg$ — дифе-

нилгуанидин) [4–6], подтвердили существование в растворе [7] достаточно устойчивой бисцитратогерманатной кислоты, которой соответствует формула $H_2[Ge(HCit)_2]$. Кислотный характер и наличие в $H_2[Ge(HCit)_2]$ свободных донорных центров, способных к образованию связей с другими металлами, определили возможность использования бисцитратогерманатной кислоты в качестве конструкционного блока для синтеза гетерометаллических комплексов. Так, ранее нами были получены разнометалльные бис(цитрато)германаты бария [8] и 3d-металлов (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) [9].

В продолжение этих исследований была сформулирована цель настоящей работы — синтез гетерометаллических комплексов на основе бис(цитрато)германатной кислоты и катионов s-металлов (Na, K, Mg, Ca, Sr), а также определение их строения и свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для синтеза комплексов использовали поэтапный метод “конструкционных блоков”. На первом этапе навески 1.046 г (0.01 моль) GeO_2 и 4.2 г (0.02 моль) моногидрата лимонной кислоты $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ вносили в 400 мл горячей воды. Смесь нагревали (80–90 °C) при постоянном перемешивании до полного растворения реагентов, а затем полученный прозрачный раствор (pH 1.5–2) упаривали на водяной бане до объема 100 мл (~2 ч) и охлаждали. На втором этапе к 20 мл (0.002 моль) насыщенного раствора бис(цитрато)германатной кислоты (70–80 °C) добавляли при постоянном перемешивании до полного растворения навески по 0.004 моль $KHCO_3$ и $NaHCO_3$ (комплексы I и II соответственно) и по 0.002 моль $MgCO_3$ (III), $CaCO_3$

© Е.Э. Марцинко, И.И. Сейфуллина, А.Г. Песарогло, 2011

Т а б л и ц а 1

Результаты элементного анализа комплексов I–V

Соединение	Брутто-формула	Найдено, %				Вычислено, %			
		Ge	M	C	H	Ge	M	C	H
I	$C_{12}H_{14}O_{16}GeNa_2$	13.55	8.58	27.00	2.50	13.63	8.64	27.04	2.63
II	$C_{12}H_{14}O_{16}GeK_2$	12.78	13.59	25.00	2.40	12.86	13.82	25.50	2.48
III	$C_{12}H_{24}O_{21}GeMg$	12.01	4.01	23.85	4.00	12.09	4.04	23.96	3.99
IV	$C_{12}H_{24}O_{21}GeCa$	11.68	6.37	23.03	3.80	11.75	6.49	23.36	3.89
V	$C_{12}H_{24}O_{21}GeSr$	10.69	13.10	21.50	3.65	10.93	13.19	21.68	3.61

Т а б л и ц а 2

Результаты исследования термической устойчивости комплексов I–V

Соединение	-nH ₂ O			Деструкция, горение		Остаток	
	t _{max} [*] (ДТА), °C	Δm _{практ}	Δm _{теор}	t _{max} (ДТА), °C	Δm _{практ} , % (суммарно)	Δm _{практ}	Δm _{теор}
		%				%	
I	60–140 (105↓)	6.70 n=2	6.76	180–290 (250↑) 290–500 (450↑) 500–780 (720↑) 780–880 (825↑)	62.30	31.00	31.28 Na ₂ GeO ₃
II	60–130 (100↓)	6.25 n=2	6.38	190–290 (260↑) 290–500 (410↑) 540–700 (710↑) 780–870 (820↑)	60.75	33.00	33.18 K ₂ GeO ₃
III	100–180 (160↓)	21.25 n=7	20.98	190–300 (280↑) 300–550 (480↑) 550–780 (630↑) 780–870 (820↑)	55.25	23.50	24.08 MgGeO ₃
IV	80–230 (170↓)	19.90 n=7	20.43	230–330 (280↑) 330–500 (430↑) 500–730 (620↑)	54.00	26.10	26.05 CaGeO ₃
V	90–240 (170↓)	19.00 n=7	18.97	210–330 (280↑) 350–510 (430↑) 510–800 (680↑)	50.00	31.00	31.35 SrGeO ₃

* ↓ — эндо-, ↑ — экзотермический эффект.

(IV), $SrCO_3$ (V). Полученные растворы (pH 4–5) оставляли при комнатной температуре.

Для выделения осадков комплексов I, II и IV к их растворам добавляли двукратный избыток 96 %-го этанола (выход продуктов 70–75%). Осадки соединений III и V выпадали из соответствующих растворов через 1–2 сут (выход продуктов 80–85 %). Полученные осадки отделяли на филь-

тре Шотта, промывали водно-спиртовым раствором и эфиром, а затем сушили до постоянной массы при комнатной температуре.

Содержание германия и других металлов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 2000 DV (фирма Perkin Elmer), углерода и водорода — с помощью полуавтоматическо-

го C,N,H-анализатора. Гидратный состав устанавливали с привлечением расчетов по термогравиметрической кривой. Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе Q-1500Д (воздушная атмосфера, интервал температур 20—1000 °С, скорость нагрева 10 град/мин), рентгенофазовый анализ (РФА) — на дифрактометре ДРОН-0,5 на медном антикатоде с никелевым фильтром. ИК-спектры поглощения (400—4000 см⁻¹) комплексов записывали на спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S.

На основании элементного анализа (табл. 1) продуктов синтеза разнометалльных бисцитратных комплексов германия (IV) с ионами *s*- и *d*-элементов установлено, что в зависимости от иона второго металла образуются соединения различного состава: Na (К) : Ge : лиганд = 2:1:2 и Mg (Ca, Sr) : Ge : лиганд = 1:1:2.

По результатам рентгенофазового анализа все комплексы являются кристаллическими, их штрих-рентгенограммы характеризуются собственным набором межплоскостных расстояний, что исключает наличие примеси исходных веществ.

При исследовании термической устойчивости соединений I–V установлено, что их термоллиз носит сложный, ступенчатый характер (табл. 2). На первой стадии в интервале температур 60—240 °С наблюдается эндотермический эффект. Для комплексов III–V по сравнению с I, II его более широкий температурный интервал и высокая температура начала позволяет заключить, что соединения III–V содержат молекулы не только кристаллизационной, но и координированной воды. Дальнейшее разложение комплексов I–V протекает однотипно: за указанным эндоэффектом наблюдается ряд следующих друг за другом экзоэффектов, происходит окислительная термодеструкция веществ. На основании расчета убыли массы по термогравиметрической кривой и данных РФА установлено, что конечными продуктами термоллиза при 1000 °С являются метагерманаты соответствующих металлов (табл. 2).

Обнаруженный однотипный характер термоллиза комплексов I, II и III–V косвенно указывает на образование соединений аналогичного строения. Это нашло подтверждение в том, что набор характеристических частот полос поглощения в ИК-спектрах соединений I, II и III–V соответственно оказался практически одинаковым. Для примера на рис. 1 приведены ИК-спектры комплексов II и III.

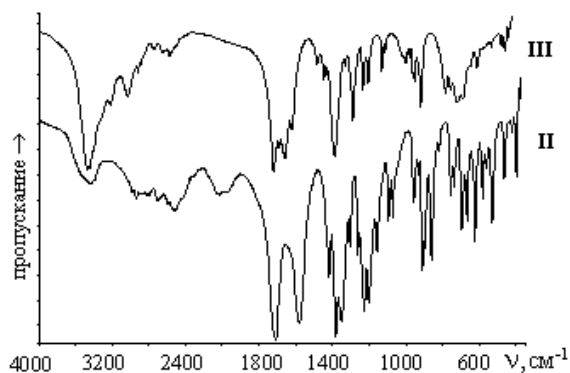


Рис. 1. ИК-спектры комплексов II и III.

Т а б л и ц а 3

Характеристические частоты в ИК-спектрах комплексов I–V

Отнесение, ν , см ⁻¹	Комплекс				
	I	II	III	IV	V
$\nu(\text{OH})$ (H ₂ O)	3470	3450	3523	3521	3524
$\nu(\text{C}=\text{O})$ (своб. COOH)	1708	1709	1705	1707	1706
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1580	1579	1677	1674	1672
			1601	1602	1599
$\nu_s(\text{COO}^-)$	1420	1421	1421	1418	1420
	1350	1352	1359	1358	1360
$\nu(\text{C}-\text{O})$ (COOH)	1255	1260	1255	1248	1255
$\nu(\text{C}-\text{O})$ (OH)	1072	1073	1072	1071	1072
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	—	—	1641	1630	1639
$\rho(\text{H}_2\text{O})$ маятниковые	—	—	731	729	730
$\omega(\text{H}_2\text{O})$ веерные	—	—	471	470	470
$\nu(\text{Ge}-\text{O})$	667	668	665	663	670
	630	628	633	637	634

Отнесение полос поглощения, обнаруженных в рассматриваемых ИК-спектрах (табл. 3), было сделано в соответствии с данными, полученными для бис(цитрато)германатов с экзо-лигандами и другими металлами [4—6, 8, 9], а также с информацией, имеющейся в литературе об аква- и карбоксилатных комплексах различных металлов [10, 11]. В ИК-спектрах соединений I–V присутствуют полосы валентных колебаний молекул воды в области 3450—3520 см⁻¹ в зависимости от комплекса.

О наличии вакантной группы COOH в молекулах соединений I–V свидетельствуют имеющиеся в их ИК-спектрах частоты $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1704—1710$ и $\nu(\text{C}-\text{O}) = 1260—1248$ см⁻¹. Во всех комплек-

сах отмечено появление характеристических полос двух $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ и двух $\nu_s(\text{COO}^-)$ в более и менее высокочастотной области (табл. 3), а также $\nu(\text{C}-\text{O})$ алкоголятного типа в области 1069—1073 cm^{-1} [13] при отсутствии деформационных колебаний $\text{C}-\text{OH}$. Зафиксированные особенности ИК-спектров соединений I–V были интерпретированы следующим образом: в данных комплексах сохраняется не только такая же, как и в бис(цитрато)-германатах с органическими катионами, барием и d-металлами [4–6, 8, 9], координируемая форма HCitr^{3-} , но и сам полиэдр германия GeO_6 (в связях участвуют кислороды депротонированных двух карбоксильных и одной гидроксильной групп). Это находит подтверждение в появлении полос, характерных для колебаний связей $\nu(\text{Ge}-\text{O})$ (табл. 3).

Отличием ИК-спектров комплексов III–V является наличие полос деформационных $\delta(\text{H}_2\text{O})$, маятниковых $\rho(\text{H}_2\text{O})$ и веерных $\omega(\text{H}_2\text{O})$ колебаний, характерных для гексааквакомплексов двухвалентных металлов [11].

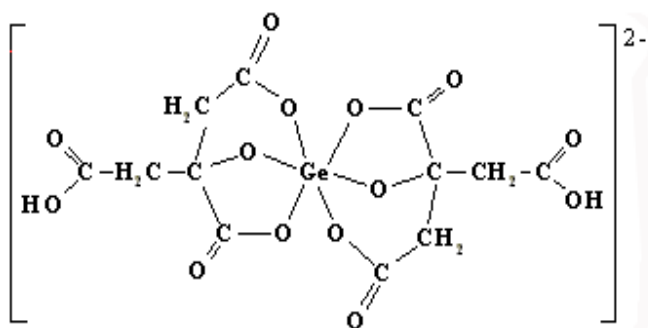


Рис. 2. Схема строения комплексного аниона в соединениях I–V.

На основании совокупности данных, полученных различными методами исследования, для комплексов I–V предложены следующие молекулярные формулы: $\text{M}_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K(I)}, \text{Na(II)}$), $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg(III)}, \text{Ca(IV)}, \text{Sr(V)}$). С учетом структуры ранее полученных бис(цитрато)германатов [4–6, 8, 9] строение комплексного аниона, одинакового для всех рассмотренных соединений, можно представить схемой, приведенной на рис. 2.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано ряд новых різнометальних комплексів s-(Na, K, Mg, Ca, Sr)-металів на основі біс(цитрато)германатної кислоти $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]$ (H_4Citr — лимонна кислота). Описано розроблені методики одержання п'яти координаційних сполук складу $\text{M}_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na(I)}, \text{K(II)}$), $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg(III)}, \text{Ca(IV)}, \text{Sr(V)}$). На підставі результатів дослідження методами елементного, рентгенофазового аналізу, термогравіметрії та ІЧ-спектроскопії запропоновано схему будови комплексного аніону в сполуках I–V.

SUMMARY. The row of new mixed-metal complexes of s-(Na, K, Mg, Ca, Sr)-metals on the basis of bis(citrate)germanate acid $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]$ (H_4Citr — citric acid) was synthesized. Methods of synthesis of 5 coordination compounds of composition $\text{M}_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na(I)}, \text{K(II)}$), $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg(III)}, \text{Ca(IV)}, \text{Sr(V)}$) were described. The scheme of complex anion in I–V compounds was proposed on the basis of element, X-ray powder diffraction analysis, thermogravimetry and IR-spectrometry.

1. Пилипенко А.Г., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометальные комплексы и их применение в аналитической химии. -М.: Химия, 1983.
2. Lehn J.M. Supramolecular Chemistry. – Weinheim: VCH, 1995.
3. Лукевиц Э.Я., Гар Т.К., Игнатович Л.М., Миронов В.Ф. Биологическая активность соединений германия. -Рига: Зинатие, 1990.
4. Сейфуллина И.И., Песарогло А.Г., Марцинко Е.Э. и др. // Журн. неорг. химии. -2006. -**51**, № 12. -С. 2010—2017.
5. Сейфуллина И.И., Песарогло Л.Г., Миначева Л.Х. и др. // Там же. -2007. -**52**, № 4. -С. 550—555.
6. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 1. -С. 3—8.
7. Сейфуллина И.И., Белоусова Е.М., Пожарицкий А.Ф., Бобровская М.М. // Журн. неорг. химии. -1973. -**18**, № 10. -С. 2766—2771.
8. Песарогло А.Г., Марцинко Е. Э., Миначева Л. Х. и др. // Там же. -2010. -**55**, № 9. -С. 1449—1455.
9. Марцинко Е. Э., Миначева Л. Х., Песарогло А.Г. и др. // Там же. -2011. -**56**, № 8.
10. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
11. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. -М.: Наука, 1977.

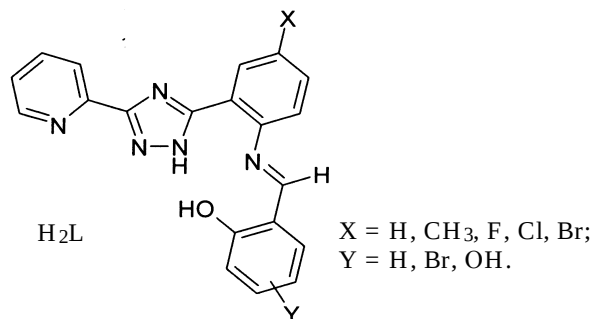
А.Н. Гусев, З.М. Топилова, С.Б. Мешкова, В.Ф. Шульгин

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА С АЗОМЕТИНОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ 3-(ПИРИДИН-2-ИЛ)-5-(2-АМИНОФЕНИЛ)-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ

Синтезированы новые координационные соединения цинка с продуктами конденсации 2-гидроксibenзальдегидов с 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-амино-4-*R*-фенил)-1Н-1,2,4-триазолами. По данным исследования комплексов методами элементного и термогравиметрического анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии установлено, что лиганд координирован в дважды депротонированной азометиновой форме. В твердом состоянии комплексы проявляют интенсивную люминесценцию в видимом диапазоне ($\lambda_{\text{max}} = 490\text{—}510$ нм).

ВВЕДЕНИЕ. Одним из интенсивно развивающихся направлений современной координационной химии является исследование комплексов, проявляющих фото- и электролюминесцентные свойства. Основной областью практического применения соединений данного типа является создание электролюминесцентных устройств (ЭЛУ) — перспективных материалов для производства дисплеев и эффективных источников света нового поколения [1]. Традиционно выделяют три типа координационных соединений, для которых характерна электролюминесценция: комплексы лантанидов, металлов платиновой группы и металлов с закрытой *d*-оболочкой. Люминофоры разных типов имеют свои преимущества и недостатки. Комплексы металлов с завершённой электронной оболочкой (особенно цинка и алюминия) привлекательны с точки зрения доступности [2—4]. В литературе описано большое число люминесцирующих комплексов цинка, причем многие из них перспективны для использования в качестве эмиттеров для ЭЛУ. Помимо высокой излучательной способности важным требованием, предъявляемым к материалам электролюминесцентных устройств, является высокая термическая стабильность и дырочная или электронная проводимость. Обычно в качестве электрон-транспортных слоев в ЭЛУ-устройствах применяют производные 1,3,4-оксадиазола и 1,2,4-триазола [1]. Описано также несколько примеров фотолюминесцентных комплексов цинка с производными триазола [5], среди них комплекс цинка с 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазолом — продуктом конденсации салицилового альдегида и 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазола, проявляющий высокую фото- и электролюминесцентную активность [6, 7]. С целью расширения числа соединений данного типа нами бы-

ли изучены комплексы цинка с продуктами конденсации салицилового альдегида и его аналогов с 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-амино-4(6)-*R*-фенил)-1Н-1,2,4-триазолами.



Используемые в работе 3-пиридин-2-ил-5-(2'-амино-4*R*-фенил)-1Н-1,2,4-триазолы получали взаимодействием нитрила пиколиновой кислоты с гидразидами 2-аминобензойных кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Синтез исследуемых координационных соединений осуществляли по следующей методике. Раствор 2.1 ммоль соответствующего альдегида в 10 мл этанола добавляли к раствору 2 ммоль 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-амино-4*R*-фенил)-1Н-1,2,4-триазола в 10 мл этанола. Полученную реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке при нагревании в течение часа. К образовавшейся суспензии прибавляли 438 мг (2 ммоль) дигидрата ацетата цинка и перемешивали еще 2 ч. Осадок оставляли на ночь под маточным раствором, отфильтровывали, промывали спиртом и высушивали на воздухе. Выход продуктов составил около 65—87 % от теоретического в расчете на исходный триазол.

$[\text{Zn}_2(\text{L}^1)_2] \cdot 2\text{EtOH}$ (I) (H_2L^1 — 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилиденимино-4-метилфенил)-1Н-1,2,4-триазол). Вычислено: Zn 14.10; N 15.07.

$C_{46}H_{42}N_{10}O_4Zn_2$. Найдено: Zn 14.22; N 15.14. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 1608 — $\nu(C=N_{\text{Шифф}})$, 1534, 1462, 1444, 1378, 1324, 1146, 754.

$[Zn_2(L^2)_2] \cdot EtOH$ (II) (H_2L^2 — 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилиденимино-4-фторфенил)-1H-1,2,4-триазол). Вычислено: Zn 14.70; N 15.71. $C_{42}H_{30}F_2N_{10}O_3Zn_2$. Найдено: Zn 14.89; N 15.74. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max}}$, cm^{-1}): 1610 — $\nu(C=N_{\text{Шифф}})$, 1534, 1462, 1444, 1324, 1170, 1150, 758.

$[Zn_2(L^3)_2] \cdot EtOH$ (III) (H_2L^3 — 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилиденимино-4-хлорфенил)-1H-1,2,4-триазол). Вычислено: Zn 14.18; N 15.15. $C_{42}H_{30}Cl_2N_{10}O_3Zn_2$. Найдено: Zn 14.09; N 15.26. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max}}$, cm^{-1}): 1610 — $\nu(C=N_{\text{Шифф}})$, 1532, 1448, 1368, 1326, 1172, 1148, 756.

$[Zn_2(L^4)_2] \cdot EtOH$ (IV) (H_2L^4 — 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилиденимино-4-бромфенил)-1H-1,2,4-триазол). Вычислено: Zn 12.93; N 13.82; C 49.75; H 2.96. $C_{42}H_{30}Br_2N_{10}O_3Zn_2$. Найдено: Zn 13.15; N 14.01; C 49.79; H 2.88. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max}}$, cm^{-1}): 1610 — $\nu(C=N_{\text{Шифф}})$, 1532, 1446, 1366, 1326, 1174, 1148, 756.

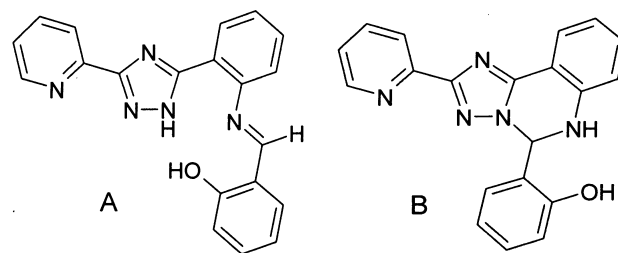
$[Zn_2(L^5)_2] \cdot 2EtOH$ (V) (H_2L^5 — 3-(пиридин-2-ил)-5-(5-бром-2-салицилидениминофенил)-1H-1,2,4-триазол). Вычислено: Zn 12.61; N 13.24. $C_{44}H_{36}Br_2N_{10}O_4Zn_2$. Найдено: Zn 12.37; N 13.22. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max}}$, cm^{-1}): 1612 — $\nu(C=N_{\text{Шифф}})$, 1518, 1456, 1418, 1384, 1314, 1160, 756.

$[Zn_2(L^6)_2] \cdot 2EtOH$ (VI) (H_2L^6 — 3-(пиридин-2-ил)-5-(4-гидрокси-2-салицилидениминофенил)-1H-1,2,4-триазол). Вычислено: Zn 13.94; N 15.02. $C_{44}H_{38}N_{10}O_6Zn_2$. Найдено: Zn 13.64; N 14.81. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max}}$, cm^{-1}): 1612 — $\nu(C=N_{\text{Шифф}})$, 1588, 1534, 1474, 1442, 1330, 1180, 752.

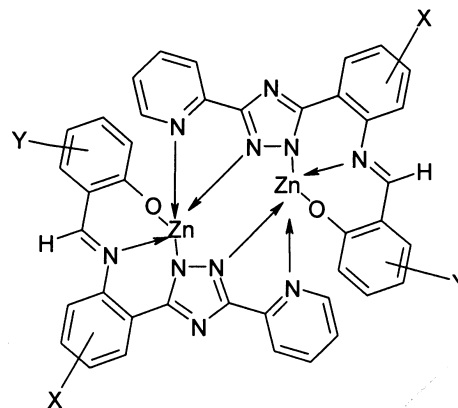
Содержание цинка рассчитано на основании данных трилометрического титрования после термического разложения навески [8], азот определен микрометодом по Дюма [9]. ИК-спектры записаны в диапазоне 4000—400 cm^{-1} на спектрофотометре Nicolet Nexus 470, использована стандартная методика прессования образца с бромидом калия. ЯМР-спектры получены на спектрометре (Bruker VXR-400) (400 МГц), внутренний стандарт Me_4Si , растворитель — $DMCO-d_6$. Термогравиметрические исследования проведены на Q-дегидратографе системы Паулик–Паулик–Эрдей в статической воздушной атмосфере. Скорость нагревания 10 °C/мин, навеска вещества — 0.100 г, держатель образца — керамический тигель без крышки, эталон — прокаленный оксид алюминия. Регистрацию спектров люминесценции твердых об-

разцов проводили на дифракционном спектрометре СДЛ-1 (ЛОМО) с фотоумножителем ФЭУ-79. Спектры возбуждения исследуемых соединений записывали на приборе Fluorolog-FL 3-22 (HORIBA Jobin-Yvon Inc., Франция) с ксеноновой лампой (450 Вт).

Ранее [6, 10] было установлено, что используемые в работе лиганды могут существовать в двух формах: линейной (азометиновой) и циклической:



Взаимодействие исследуемых триазолов с ацетатом цинка приводит к образованию комплексов с соотношением металл : лиганд, равным 1:1. Способ координации лиганда и строение координационных соединений были установлены методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Полученные данные свидетельствуют о координации триазолов в депротонированной азометиновой форме:



В ИК-спектрах исследуемых комплексов регистрируется интенсивная полоса с максимумом поглощения при 1612—1608 cm^{-1} , отвечающая валентным колебаниям азометиновой группы. Координация феноксильного атома кислорода сопровождается смещением полосы валентных колебаний $C_{\text{фен}}-O$ от 1282—1292 cm^{-1} в исходных триазилах до 1314—1330 cm^{-1} в комплексных соединениях. Кроме этого, в спектре отсутствуют полосы валентных колебаний групп N—H и O—H, что свидетельствует о депротонировании лиганда при координации.

нации. В спектре ПМР комплексов наиболее показательным является наличие сигнала азометинового атома водорода в виде синглета в области 8,80 м.д. Сигналы “кислых” протонов отсутствуют, что согласуется с предположением о депротонировании триазолов.

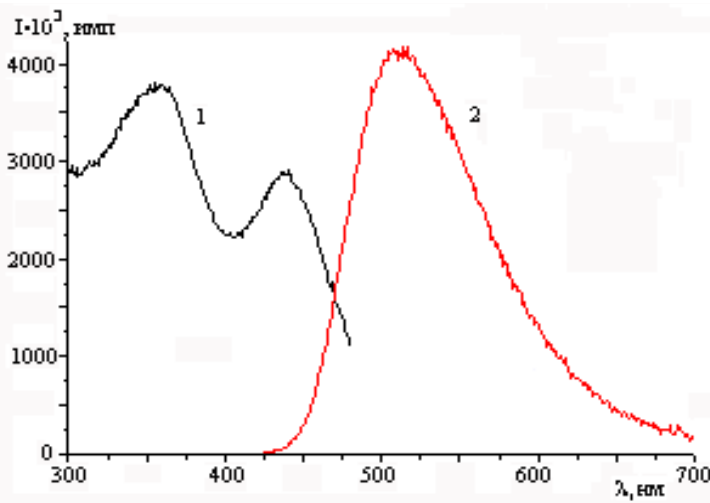
Термическую устойчивость комплексов I–VI оценивали по температурам начала термоокислительной деструкции на термограммах. Установлено, что исследуемые комплексы устойчивы до температуры 80 °С, повышение температуры приводит к их десольватации. Удаление кристаллизационных молекул этанола происходит в интервале 80—240 °С и не сопровождается заметными термическими эффектами. После десольватации для всех соединений наблюдается область термической устойчивости вплоть до температуры 390—430 °С, по достижении которой начинается термоокислительная деструкция лиганда, переходящая в процесс выгорания органического остатка. Выгорание сопровождается серией мощных экзотермических эффектов в области 580—700 °С и заканчивается при температуре 910—1000 °С.

Спектры фотолюминесценции всех исследуемых комплексов содержат широкую полосу с максимумами излучения при 490—510 нм (таблица), обусловленную переносом энергии между высшей занятой и низшей вакантной молекулярными орбиталями.

Интенсивность люминесценции исследуемых соединений (значения $I_{\text{люм}}$ приведены к одинаковым условиям эксперимента)

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$I_{\text{люм}}$, отн.ед.	Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$I_{\text{люм}}$, отн.ед.
I	510	57	IV	510	78
II	510	10	V	490	6
III	510	60	VI	510	32

На рисунке для примера приведены спектры возбуждения и люминесценции комплекса Zn с L4. По сравнению со спектрами люминесценции свободных лигандов полоса излучения в спектрах соединений I–VI претерпевает bathochromic shift (40—80 нм). Подобное смещение связано с переходом лиганда в азометиновую депротонирован-



Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{люм}} = 510$ нм) (1) и фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 363$ нм) (2) комплекса цинка с L4 в твердом состоянии.

ную форму при координации и, как следствие, с увеличением цепочки сопряженных связей. Лучшие показатели яркости были получены для соединений I, III и IV. Однако по сравнению с ранее описанным комплексом цинка с 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилидениминофенил)-1H-1,2,4-триазолом [6] интенсивность излучения в 2–3 раза меньше. Данный эффект может быть связан с появлением новых энергетических уровней в возбужденном состоянии при введении заместителей в бензольное кольцо и, как следствие, значительными безызлучательными потерями энергии. Тем не менее сочетание высокой термической стабильности и высокой яркости излучения позволяет рекомендовать описанные соединения для использования в качестве эмиттеров в электролюминесцентных устройствах.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано нові координаційні сполуки цинку з продуктами конденсації 2-гідроксибензальдегідів з 3-(піридин-2-іл)-5-(2-аміно-4-Р-феніл)-1H-1,2,4-триазолами. За даними дослідження комплексів методами елементного та термогравіметричного аналізу, ІЧ-та ЯМР-спектроскопії встановлено, що ліганд є координованим у депротонованій азометиновій формі. У твердому стані комплекси проявляють інтенсивну люмінесценцію у видимій ділянці спектру ($\lambda_{\text{макс}} = 490\text{—}510$ нм).

SUMMARY. The coordination compounds of zinc with condensation products of 3-(pyridyl)-5-(2-amino-4R-phenyl)-1,2,4-triazoles and salicylic aldehyde derivatives are obtained. The azomethine form of ligand was detected by

elemental and thermogravimetric analysis, IR- and PMR-spectra. It was shown strong luminescence in visible region for complexes in solid state ($\lambda_{\text{max}} = 490\text{--}510\text{ nm}$).

1. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // Успехи химии. -2005. -**74**, № 12. -С. 1193—1215.
2. Brooks J., Babayan Y., Lamansky S. et al. // Inorg. Chem. -2002. -**41**. -Р. 3055—3066.
3. Wu P.-C., Yu J.-K., Song Y.-H. et al. // Organometallics. -2003. -**22**. -Р. 4938—4946.
4. Suning Wang // Coord. Chem. Rev. -2001. -**215**. -Р. 79—98.
5. Du J.-Y. // Trans. Metal Chem. -2004. -**29**. -Р. 699—702.
6. Гусев А.Н., Шульгин В.Ф., Мешкова С.Б. и др. //

- Журн. неорганической химии. -2011. -**56**, № 1. -С. 35—42.
7. Еремина Н.С., Дегтяренко К.М., Гадиров Р.М. и др. // Вестн. Черкасского ун-та. Сер. Хим. науки. -2010. -№ 175. -С. 100—102
 8. Пришибил Р. Аналитическое применение этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений / Пер. с англ. -М.: Мир, 1975.
 9. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. -М.: Химия, 1975.
 10. Гусев А.Н., Шульгин В.Ф., Кискин М.А., Еременко И.Л. // Координац. химия. -2011. -**37**, № 2. -С. 119—123.
 11. Котова О.В. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. -М., 2008.

Таврический национальный университет
им. В.И. Вернадского, Симферополь
Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса

Поступила 28.03.2011

УДК-548.32

Е.И. Гетьман, А.В. Игнатов, С.Н. Лобода, Мухаммед А.Б. Абдуль Джабар,
Л.В. Пасечник, А.О. Жегайло

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМЕ $\text{Pb}_{8-x}\text{Nd}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 2-x/2\text{O}_{x/2}$

Методом рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии изучено замещение ионов свинца ионами неодима в соединении $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ в соответствии со схемой $\text{Pb}^{2+} + 1/2 \rightarrow \text{Nd}^{3+} + 1/2\text{O}^{2-}$, что соответствует образованию твердых растворов состава $\text{Pb}_{8-x}\text{Nd}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 2-x/2\text{O}_{x/2}$ ($0 \leq x \leq 2.0$). Найдено, что однофазные твердые растворы, синтезированные как керамическим, так и полукерамическим методом при температуре 800°C , образуются в области составов $x < 1.0$. Уточнение кристаллической структуры некоторых образцов проведено с помощью метода Ритвелда. Установлено, что ионы неодима локализуются в позиции Pb(2), вследствие чего расстояния в полиэдре Pb(2) структуры апатита уменьшаются.

ВВЕДЕНИЕ. Соединения со структурой апатита имеют состав $\text{M}_{10}(\text{EO}_4)_6(\text{Z})_2$, где М — одно-, двух- и трехвалентные катионы (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Eu^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , ионы лантанидов и др.), Е — четырех-, пяти- и шестивалентные катионы (Si^{4+} , Ge^{4+} , P^{5+} , V^{5+} , As^{5+} , S^{6+} , Cr^{6+} и др.), Z — анионы OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} и вакансии ().

Для структуры апатита характерно наличие двух структурно неэквивалентных позиций в катионной подрешетке, условно обозначаемых М(1) и М(2). Позиция М(1) имеет окружение из девяти атомов кислорода (каждый из которых входит в состав тетраэдров PO_4), образующих координа-

ционный полиэдр — девятивершинник. Координационное окружение позиции М(2) составляют шесть атомов кислорода, входящих в состав тетраэдров PO_4 и F^- (Cl^- , OH^- , O^{2-} и т.д.) ионы, которые образуют координационный полиэдр — семивершинник. Равносторонние треугольники М(2) в структуре апатита образуют канал, в котором располагаются ионы F^- (Cl^- , OH^- , O^{2-} и т.д.) [1].

В последние годы интерес исследователей к соединениям с такой структурой не ослабевает, по крайней мере, по двум причинам. Во-первых, они обладают комплексом практически важных свойств и могут быть использованы, например, в качестве твердых стабильных форм для утилиза-

© Е.И. Гетьман, А.В. Игнатов, С.Н. Лобода, Мухаммед А.Б. Абдуль Джабар, Л.В. Пасечник, А.О. Жегайло, 2011

ции радиоактивных отходов, сорбентов [2, 3], твердых электролитов [4], катализаторов [5], люминофоров, лазерных материалов [6] и во многих других случаях. Во-вторых, для них характерен широкий спектр изоморфных замещений, что позволяет регулировать их свойства введением изоморфных компонентов. В частности, путем частичного замещения в структуре апатита ионов двухвалентных элементов на ионы редкоземельных и других элементов получают люминесцентные и лазерные материалы [7, 8].

Поэтому актуально исследование гетеровалентных замещений по схеме $M^{2+} + Z^{-} \rightarrow Ln^{3+} + O^{2-}$ в системах $M_{10-x}Ln_x(EO_4)_6Z_{2-x}O_x$, где M^{2+} — ионы двухвалентных элементов, Ln^{3+} — ионы редкоземельных элементов. К настоящему времени изучены замещения щелочно-земельных на большинство редкоземельных элементов (например, [9—11]). Однако, несмотря на то, что ионный радиус свинца (1.33 Å) близок по размерам к радиусам ионов щелочно-земельных элементов (Ca — 1.15, Sr — 1.31, Ba — 1.51 Å [12]), которые замещаются на редкоземельные элементы в структуре апатита, в литературе отсутствуют сведения о замещении свинца на редкоземельные элементы в системах $Pb_{10-x}Ln_x(PO_4)_6OH_{2-x}O_x$. Системы с апатитами свинца характеризуются существенно меньшими температурами синтеза (800 °C [13]) в сравнении с апатитами щелочно-земельных элементов (1200—1450 °C [9]), что упрощает методику синтеза и способствует получению мелкодисперсных зерен.

В связи с этим представляет интерес исследование замещений по схеме $Pb^{2+} + 1/2 \bullet \rightarrow Nd^{3+} + O^{2-}$, описанное для систем $Pb_{8-x}Ln_xNa_2(PO_4)_6 \bullet_{2-x/2}O_{x/2}$ (Ln — Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er). Однако эти системы изучали только для составов с $x=0.25$ [14]. В данной работе исследовано замещение свинца неодимом в структуре $Pb_8Na_2(PO_4)_6 \bullet_2$ в широком интервале составов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для синтеза образцов системы $Pb_{8-x}Nd_xNa_2(PO_4)_6 \bullet_{2-x/2}O_{x/2}$ ($0 \leq x \leq 2$) в качестве исходных реактивов использовали PbO (х.ч.), Nd_2O_3 (НдО-1), Na_2CO_3 (х.ч.) и $(NH_4)_2HPO_4$ (ч.д.а.). Исследовали составы с x , равным 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.40, 0.60, 0.80, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0. Все образцы синтезировали двумя методами — керамическим и полукерамическим.

При керамическом методе синтеза взвешенные в стехиометрических соотношениях исходные вещества перемешивали в агатовой ступке в течение

20 мин и прокачивали в алундовых тиглях при температуре 300 °C в течение 3 ч, после чего температуру повышали до 800 °C, прокачивание при которой проводилось на протяжении 5 ч. После прокачивания образцы гомогенизировали и исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) для определения фазового состава. После этого образцы вновь прокачивали при температуре 800 °C, подвергали гомогенизации и изучали методом РФА. Данный цикл операций проводили до достижения постоянного фазового состава. В результате суммарное время прокачивания при температуре 800 °C составило 50 ч.

При полукерамическом методе синтеза взвешенные на аналитических весах стехиометрические количества исходных веществ растворяли в разбавленной азотной кислоте, после чего полученный раствор упаривали, а твердый остаток прокачивали в интервале температур 500—800 °C. Суммарное время прокачивания образцов при температуре 800 °C, также, как и при керамическом методе синтеза, составило 50 ч.

Рентгенофазовый анализ проводили на модернизированном дифрактометре ДРОН-3 (CuK_{α} излучение, Ni-фильтр) с электронным управлением и обработкой результатов. Скорость вращения счетчика при обзорной съемке для определения фазового состава образцов составляла 2°/мин. Для уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда использовали массив данных, полученный из порошковой рентгенограммы, снятой в интервале углов от 15 до 140° (2 θ). Шаг сканирования и время экспозиции в каждой точке составляли соответственно 0.05° и 3 с. Уточнение проводили с использованием программы FULLPROF. 2k (версия 3.40) [15] с графическим интерфейсом WinPLOTR [16].

Оценку размеров зерен и полуколичественный элементный анализ осуществляли на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV (JEOL, Япония) с применением рентгеновского энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments, Англия). Различия в величинах экспериментального и теоретического содержания элементов не превышало 2 %, что допустимо для этого метода анализа в подобных системах, например, в работе [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Полученные по указанным выше методикам образцы действительно были мелкодисперсны, а размеры зерен составляли от нескольких сотен нанометров (рис. 1).

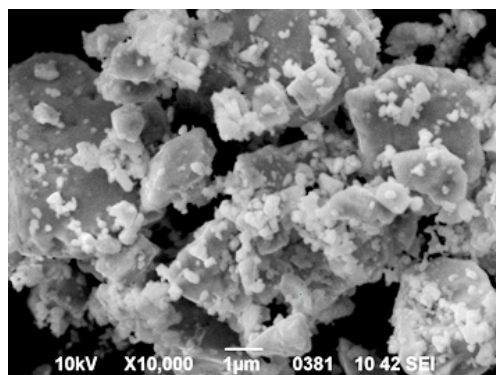


Рис. 1. Микрофотография образца системы $\text{Pb}_{8-x}\text{Nd}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 2-x/2\text{O}_{x/2}$ ($x=0.2$) $\times 10000$.

Т а б л и ц а 1

Элементный состав (% мас.) образцов $\text{Pb}_{8-x}\text{Nd}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 2-x/2\text{O}_{x/2}$

x	P	Pb	Nd	Na
0	7.85*	71.20*	—	1.94*
0	8.86 (8.18)	74.84 (72.80)	—	1.51 (2.02)
0.2	8.60 (8.23)	73.00 (71.46)	1.18 (1.28)	1.64 (2.03)

* Данные работы [18].

Вследствие того, что оксид свинца в условиях синтеза может возгоняться, был проведен полуколичественный элементный анализ на содержание Pb, P, Nd и Na для образцов состава $x = 0, 0.2$, результаты которого представлены в табл. 1. Для образца состава $x=0$ определение содержания элементов проводили в 24 точках, расположенных на 5 шлифах (в скобках приведены расчетные величины). Результаты сопоставлены с аналогичными данными, полученными в работе [18] с помощью различных методов химического анализа (содержание свинца и натрия определяли методом атомно-абсорбционного анализа, а содержание фосфора — фотоколориметрическим методом в составе фосфомолибдатного комплекса).

Как видно из табл. 1, если возгонка свинца и имела место, то она не сказалась существенно на химическом составе образцов.

Рентгенофазовый анализ образцов, полученных как по керамическому, так и полукерамическому методу, показал одинаковые результаты, что свидетельствует о достижении образцами равновесного состояния. Согласно данным рентгенофа-

зового анализа, твердые растворы со структурой апатита образуются во всей области исследованных составов. В области составов до $x=0.6$ на рентгенограммах присутствуют только рефлексы фазы со структурой апатита. В образцах состава $x=0.8—1.0$ на рентгенограммах, помимо рефлексов структуры апатита, обнаруживается один рефлекс, интенсивность которого составляет около 3 % в сравнении с максимальной интенсивностью рефлекса структуры апатита. Так как его интенсивность практически не зависит от величины x , можно предположить, что это либо сверхструктурный рефлекс, либо рефлекс компонента, не входящего изоморфно в структуру. В области составов $x=1.2—2.0$ на рентгенограммах присутствуют также рефлексы структуры фосфата неодима NdPO_4 , интенсивность которых с увеличением значения x закономерно возрастает. Это позволяет полагать, что предел изоморфного замещения соответствует составу с величиной $x < 1.2$.

Зависимость параметров элементарных ячеек структуры апатита от состава представлена на рис. 2. Как видно из приведенных данных, с увеличением x от 0 до 1.2 параметр a практически не изменяется, параметр c незначительно уменьшается (ошибка определения параметров лежит в пределах $\pm 0.003 \text{ \AA}$). Однако это изменение не соответствует существенной разнице в размерах замещающихся структурных единиц, так как кристаллический ионный радиус Nd^{3+} ($1.12 \text{ \AA}$) меньше радиуса Pb^{2+} ($1.33 \text{ \AA}$) на $0.21 \text{ \AA}$ (здесь и далее размеры взяты для координационного числа 6 [18]). Для объяснения причины этого сопоставим размеры элементарных ячеек апатитов состава $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6$

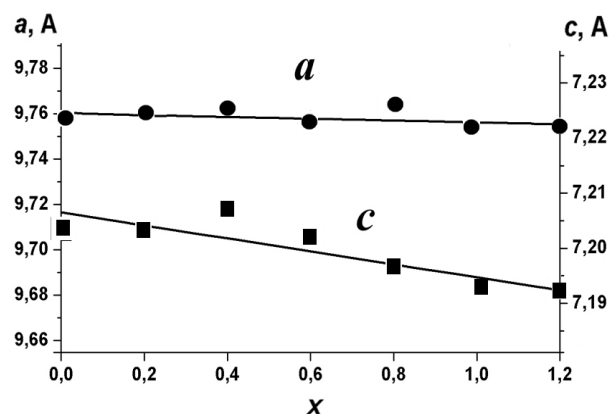


Рис. 2. Зависимость параметров элементарных ячеек структуры апатита в системе $\text{Pb}_{8-x}\text{Nd}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 2-x/2\text{O}_{x/2}$ от состава x .

(OH)₂, Pb₈Na₂(PO₄)₆•₂ и Pb₈K₂(PO₄)₆•₂, которые приведены в табл. 2.

Как следует из данных таблицы, при замещении свинца на щелочные металлы происходит существенное уменьшение параметров ячейки не только в случае Na (параметры *a* и *c* уменьшаются соответственно на 0.136 и 0.234 Å), но и совершенно неожиданно в случае K (соответственно на 0.034 и 0.120 Å), хотя ион калия (1.52 Å) существенно больше иона свинца (1.33 Å).

Т а б л и ц а 2

Параметры и объемы элементарных ячеек некоторых свинцовых апатитов

Состав	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	Литература
Pb ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	9.8612(4)	7.4242(2)	721.95	[19]
Pb ₈ Na ₂ (PO ₄) ₆ • ₂	9.7249(8)	7.190(1)	679.98	[20]
Pb ₈ K ₂ (PO ₄) ₆ • ₂	9.827(1)	7.304(1)	705.35	[21]

Таким образом, введение щелочных металлов в структуру Pb₁₀(PO₄)₆(OH)₂ настолько уменьшает размеры ячейки апатита, что частичная замена свинца на неодим, который также имеет меньший, чем свинец, размер уже практически не сказывается на ее величине. Примерно на такие же величины изменяются параметры ячеек в образце состава Pb_{7.75}Ln_{0.25}Na₂(PO₄)₆O_{0.125} при замещении редкоземельными элементами в ряду Се—Ег (на 0.0206 и 0.0118 Å для параметра *a* и *c* соответственно), хотя радиусы ионов Се³⁺ и Ег³⁺ отличаются на 0.12 Å [14].

Следовательно, различие в размерах замещающихся ионов в данном случае не оказывает определяющего влияния на изменение параметров элементарных ячеек. Причину этого, также как и причину отсутствия замещения в системах Pb_{10-x}Ln_x(PO₄)₆OH_{2-x}O_x, по-видимому, следует искать в особенности электронного строения иона свинца. Свинец имеет свободную электронную пару, которая может быть активна и способна увеличивать прочность химической связи, что в свою очередь приводит к уменьшению межатомных расстояний и уплотнению структуры. Действительно, в работе [21] показано, что в Pb₈K₂(PO₄)₆•₂ расстояние Pb(2)—O(2) уменьшается до 2.24 Å, что значительно меньше суммы ионных радиусов свинца и кислорода (≈ 2.5—2.6 Å) [12].

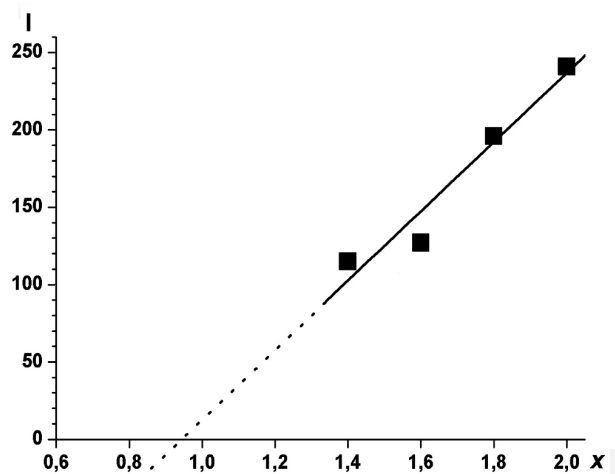


Рис. 3. Зависимость абсолютной интенсивности рефлекса 120 фазы фосфата неодима от состава *x*.

Ввиду незначительного уменьшения параметров ячеек уточнение пределов замещения проводили также методом “исчезающей фазы” [22]. Экстраполяция зависимости интенсивности рефлекса (*hkl* = 120) фосфата неодима NdPO₄ к оси абсцисс (рис. 3) дает предел замещения *x* ≈ 0.93.

В качестве начальных данных для уточнения кристаллической структуры использовали координаты соответствующих атомов в структуре гидроксипатита кальция, которые представлены в работе [23], а также результаты работы [20], в которой показано, что ионы натрия в структуре Pb₈Na₂(PO₄)₆•₂ преимущественно локализируются в позиции Pb(1).

Уточнение проводили для составов *x*, равных 0 и 0.3, по 874 и 832 отражениям и 35 и 34 параметрам соответственно. Факторы достоверности составили соответственно: 7.42 и 7.17 (*R_p*); 5.20 и 6.91 (*R_f*); 5.85 и 6.90 (*R_b*); 1.69 и 1.33 (*χ*²).

Ранее было показано, что при замещении в структуре гидроксипатита кальция преимущественное заселение катионных позиций определяется разностью эффективных зарядов замещающих друг друга ионов. В случае, если эффективный заряд у замещающего иона меньше, чем у иона Ca²⁺, он занимает места Ca(1), если больше — Ca(2) [8].

Аналогичная картина наблюдается и при замещении свинца на неодим в твердых растворах состава Pb_{8-x}Nd_xNa₂(PO₄)₆•_{2-x/2}O_{x/2}. Поскольку эффективный заряд ионов Pb²⁺ меньше, чем эффективный заряд ионов Nd³⁺, то последние при замещении в структуре апатита ионов Pb²⁺ лока-

Т а б л и ц а 3

Заселенность для позиций Pb(1) и Pb(2) в структуре $\text{Pb}_{8-x}\text{Nd}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot \frac{2-x}{2} \text{O}_{x/2}$

Позиции атомов	$x = 0$	$x = 0.3$
Pb(1) (4f-положение)	2.051	2.0
Na(1) (4f-положение)	1.949	2.0
Nd(1) (4f-положение)	—	—
Pb(2) (6h-положение)	5.949	5.7
Nd(2) (6h-положение)	—	0.3
Na(2) (6h-положение)	0.051	—

Т а б л и ц а 4

Некоторые средние межатомные расстояния (Å) в структуре $\text{Pb}_{8-x}\text{Nd}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot \frac{2-x}{2} \text{O}_{x/2}$

Средние межатомные расстояния	$x = 0$	$x = 0.3$
Pb(1) — O(1,2,3)	2.63	2.74
Pb(2) — O(1,2,3)	2.51	2.48
Pb(2) — (OH),O(4)	—	2.51
Pb(2) — Pb(2)	4.344	4.393
Pb(2) — O(2)	—	2.15

лизуются в позиции Pb(2) структуры, что представлено в табл. 3.

В результате уточнения кристаллической структуры были рассчитаны межатомные расстояния, некоторые из которых приведены в табл. 4. Как видно, преимущественная локализация ионов неодима в позиции Pb(2) структуры приводит к уменьшению среднего расстояния Pb(2)—O(1,2,3), что объясняется меньшим кристаллическим ионным радиусом Nd^{3+} (1.12 Å) в сравнении с радиусом Pb^{2+} (1.33 Å) [12] и большим его зарядом. Уменьшение межатомных расстояний в полиэдре Pb(2) вызывает, в свою очередь, увеличение межатомных расстояний в полиэдре Pb(1).

Так же, как и в структуре $\text{Pb}_8\text{K}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 2$ [21], в соединении $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 2$ расстояние Pb(2)—O(2) в координационном полиэдре Pb(2) минимально и составляет 2.25 Å, а в твердом растворе при вхождении Nd^{3+} оно уменьшается до 2.15.

ВЫВОДЫ. Методом рентгенофазового анализа установлено, что замещение свинца на неодим в системе $\text{Pb}_{8-x}\text{Nd}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot \frac{2-x}{2} \text{O}_{x/2}$, синте-

зированной как керамическим, так и полукерамическим методом, происходит в области составов $0 < x < 1.0$, однако вхождение ионов Nd^{3+} в структуру твердого раствора не оказывает существенного влияния на изменение параметров элементарной ячейки. Уточнение кристаллической структуры твердого раствора показало, что ионы неодима локализируются в позиции Pb(2) структуры апатита, вследствие чего средние межатомные расстояния Pb(2)—O(1,2,3) уменьшаются, вызывая в свою очередь увеличение средних расстояний в полиэдре Pb(1).

РЕЗЮМЕ. Методом рентгенофазового анализа та скануючої електронної мікроскопії вивчено заміщення іонів свинцю іонами неодиму в сполуці $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot \frac{2-x}{2}$ у відповідності зі схемою $\text{Pb}^{2+} + 1/2 \bullet \rightarrow \text{Nd}^{3+} + 1/2 \text{O}^{2-}$, що відповідає утворенню твердих розчинів складу $\text{Pb}_{8-x}\text{Nd}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot \frac{2-x}{2} \text{O}_{x/2}$ ($0 \leq x \leq 2.0$). Знайдено, що однофазні тверді розчини, синтезовані як керамічним, так і полукерамічним методами за температури 800 °C, утворюються в області до $x < 1.0$. Уточнення кристалічної структури деяких зразків проведено з використанням алгоритму Рітвельда. Встановлено, що іони неодиму локалізуються в позиції Pb(2), внаслідок чого відстані в поліедри Pb(2) структури апатиту зменшуються.

SUMMARY. The substitution of neodymium with lead in the compound $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot \frac{2-x}{2}$, in accordance with the scheme $\text{Pb}^{2+} + 1/2 \bullet \rightarrow \text{Nd}^{3+} + 1/2 \text{O}^{2-}$ has been investigated by XRD and SEM methods, that corresponds to the compound of solid solutions $\text{Pb}_{8-x}\text{Nd}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot \frac{2-x}{2} \text{O}_{x/2}$ ($0 \leq x \leq 2.0$). It was established that single-phase solid solutions, synthesized by ceramic as well as semi ceramic methods at 800 °C, are formed in the range from $x=0$ up to $x=1.0$. Refinement of the crystal structure of some samples was performed using the Rietveld method. Established that neodymium ions are located in positions Pb (2), resulting in the distance in a polyhedron Pb (2) the structure of apatite decreased.

1. Брег У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. -М.: Мир, 1967.
2. Rakovan J., Reeder R.J., Elzinga E.J. et al. // Environ. Sci. Technol. -2002. -**36**. -P. 3114—3117.
3. Manecki M., Maurice P.A., Traina S.J. // Amer. Miner. -2000. -**85**. -P. 932—942.
4. Laperche V., Logan T.J., Gaddam P., Traina S.J. // Environ. Sci. Technol. -1997. -**31**. -P. 2745—2753.
5. Yamashita K., Owada H., Kanazawa T. // Solid State Ionics. -1990. -**35**. -P. 401—404.
6. Blasse G. // J. Solid State Chem. -1975. -**14**. -P. 181—184.
7. Gaft M., Reisfeld R., Panczer G. et al. // Optical Materials. -1999. -**13**, № 1. -P. 71—79.

8. Cantelar E., Lifante G., Calderon T. et al. // J. Alloys and Compounds. -2001. -P. 323—324.
9. Serret A., Cabanas M.V., Vallet Regi M. // Chem. Mater. -2000. -12. -P. 3836—3841.
10. Get'man E., Yablochkova N., Loboda S. et al. // J. Solid. State Chem. -2008. -181. -P. 2386—2392.
11. Ardanova L., Get'man E., Loboda S. et al. // Inorg. Chem. -2010. -49. -P. 10687—10693.
12. Shannon R. // Acta Crystallogr. A. -1976. -32. -P. 751—767.
13. Verbeeck R., Lassuyt C., Heijligers H. et al. // Calcif. Tissue Int. -1981. -33. -P. 243—247.
14. Brixner L., Bierstedt P. // J. Solid State Chem. -1975. -13. -P. 24—31.
15. Rodriguez-Carvajal J. // Program FullProf.2k (version 3.40. November 2005. LLB JRC).
16. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. // Mat. Sci. Forum. Proc. of the Seventh Europ. Powder Diffraction Conf. (EPDIC 7). -Barcelona, 2000. -P. 118.
17. Arcos D., Rodriguez-Carvajal J., Vallet-Regi M. // Chem. Mater. -2005. -17. -P. 57—64.
18. Ternan R., Ferid M., Trabelsi-Ayedi M., Piriou B. // Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. -1999. -55. -P. 1793.
19. Kim J., Fenton R., Hunter B., Kennedy B. // Full source Australian J. Chem. -2000. -53. -P. 679—686.
20. Elkoumri M., Oishi S., Sato S. et al. // Materials Res. Bull. -2000. -35. -P. 503—513.
21. Mathew M., Brown W., Austin M., Negas T. // J. Solid State Chem. -1980. -35. -P. 69—76.
22. Качанов Н., Миркин Л. Рентгеноструктурный анализ (поликристаллов). -М.: ГНТИ машиностроительной литературы, 1960.
23. Wilson R., Elliot J., Dowker S. // Amer. Mineralogist. -1999. -84. -P. 1406—1414.

Донецкий национальный университет

Поступила 10.03.2011

УДК 543.226:546.185.73'712

Н.М. Антрапцева, Н.В. Ткачева

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИФОСФАТОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Исследована последовательность термических твердофазных превращений, сопровождающих термолиз дифосфатов твердого раствора $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.23$). Комплексным исследованием продуктов частичного и полного обезвоживания $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ установлено, что их термолиз осуществляется одновременно по двум направлениям. Согласно первому, конечный продукт термолиза — твердый раствор состава $\alpha\text{-Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$, $0 < x \leq 0.23$ (моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/c$, $Z=2$) образуется в результате термической дегидратации исходного кристаллогидрата. Второе направление предусматривает твердофазное взаимодействие конденсированных фосфатов и оксидов, образующихся на промежуточных стадиях термолиза. Предложена общая схема термических превращений $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

ВВЕДЕНИЕ. Неорганические фосфатные материалы, полученные на основе безводных дифосфатов, широко используют в качестве основы активных катализаторов, пигментов, люминесцентных материалов, фосфатных стекол и др. [1—3].

Одним из наиболее рациональных способов получения безводных солей является термообработка их кристаллогидратов. Для управления этим процессом и получения продуктов заданного состава необходимо знание последовательности термических превращений, сопровождающих обезвоживание кристаллогидратов, состава и термической стабильности продуктов частичного и полного обезвоживания.

Термолиз индивидуального $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — дифосфата-матрицы, на основе которого образуется твердый раствор $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.23$), в основном изучен [4, 5]. Термическое поведение дифосфатов твердого раствора, в значительной мере зависящее от природы катиона, в литературе не описано.

Цель настоящей работы — установить последовательность термических твердофазных превращений, состав, температурные интервалы образования и термической стабильности продуктов частичного и полного обезвоживания дифосфатов твердого раствора $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.23$).

© Н.М. Антрапцева, Н.В. Ткачева, 2011

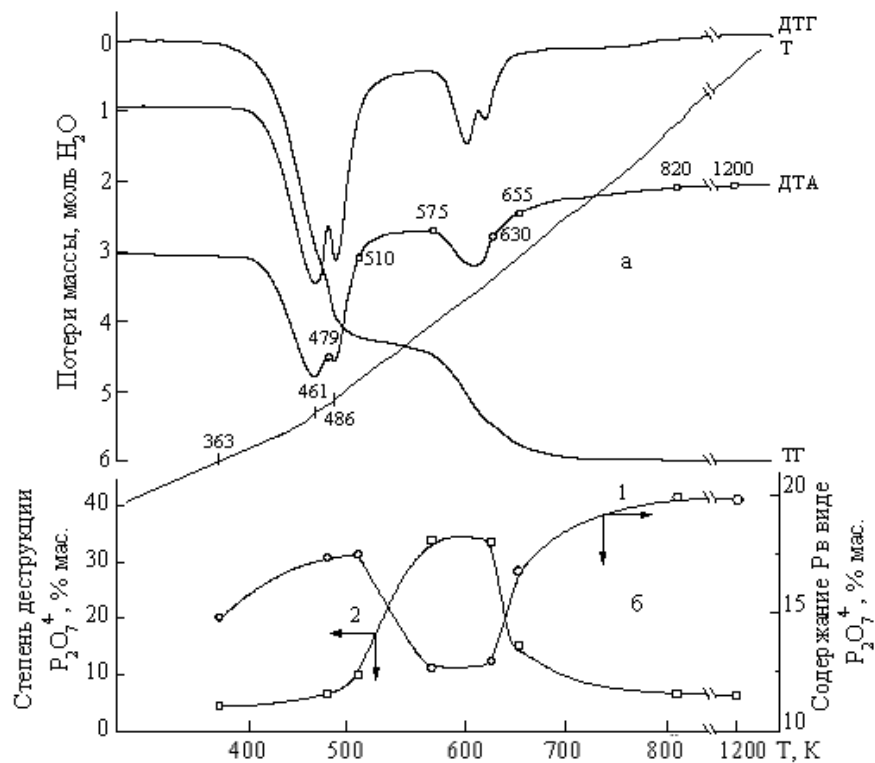


Рис. 1. Результаты комплексного исследования термоллиза $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: а — кривые термического анализа в условиях динамического режима нагревания; б — температурная зависимость содержания дифосфата в продуктах термоллиза (1) и степени его деструкции (2); —○— место отбора проб образца для анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Синтезировали гидратированные дифосфаты осаждением из смеси водных растворов CoSO_4 и MnSO_4 калий дифосфатом концентрации 0.1 моль/л аналогично [6]. В качестве основного объекта исследования использовали дифосфат с максимальным содержанием Mn(II) состава $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Получали его при соотношении в исходных растворах $n = \text{P}_2\text{O}_7^{4-}/\Sigma\text{Co}^{2+}$, $\text{Mn}^{2+} = 0.2$ и $K = \text{Co}^{2+}/\text{Mn}^{2+} = 19.00$.

Термические превращения изучали в условиях термографирования при нагревании дифосфатов на воздухе в интервале 298—1200 К (дериватограф Q-1500D, тигли платиновые с крышкой, эталон — свежeproкаленный Al_2O_3 , навеска образца — 100–300 мг, скорость нагревания 5 град/мин, точность определения температуры $\pm 5^\circ$). Продукты термообработки, полученные при температурах, соответствующих тепловым эффектам на кривых ДТА, анализировали аналогично [5] с помощью комплекса методов анализа — хими-

ческого, рентгенофазового, ИК-спектроскопического. Анионный состав продуктов обезвоживания устанавливали, применяя количественную хроматографию на бумаге.

Согласно результатам термоаналитических исследований, нагревание $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ регистрируется на кривой ТГ двумя четкими ступенями потери массы в интервалах 363—510 и 575—655 К (рис. 1). Первая стадия на кривой ДТА описывается, в отличие от обезвоживания $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [5], двумя частично наложенными друг на друга эндотермическими эффектами, которые подчеркивают влияние второго катиона (марганца) на координационно связанную воду. В области первого из них (363—479 К, максимум процесса при 461 К) удаляется 3.54 моль H_2O , второй эффект (479—510 К, максимум при 486 К) соответствует удалению 0.69 моль H_2O . Вторая стадия термоллиза регистрируется на кривой ДТА довольно широким эндо-

термическим эффектом неправильной формы (575—655 К), который, учитывая характер кривой ДТГ, является результатом практически полного наложения двух тепловых эффектов. Суммарные потери массы на второй стадии отвечают 1.45 моль H_2O . Остаточное количество воды (0.32 моль) удаляется в интервале 655—820 К.

Результаты исследования продуктов частичного обезвоживания $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ показали, что при нагревании до 479 и 510 К кристаллическая структура дифосфата сохраняется. Удаление воды происходит по молекулярному механизму с образованием дифосфата меньшей гидратности — $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2, а), идентифицированного по известным для $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ рентгенометрическим и спектроскопическим данным [4, 5, 7]. Качественный состав продуктов обезвоживания, полученных в этом температурном интервале, сохраняется. Изменения касаются количественных соотношений дифосфатов разной гидратности. При 479 К преобладает исходный гекса-

гидрат, дигидрат присутствует в значительно меньшем количестве. По мере удаления H_2O (суммарные потери массы при 510 К составляют 4.23 моль) содержание дигидрата $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ становится доминирующим, гексагидрат фиксируется лишь в качестве примесной фазы.

В ИК-спектрах образование дигидрата регистрируется уменьшением количества и интенсивности полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям ОН-групп (с 6 до 2) и деформационным колебаниям молекул воды $\delta(\text{H}_2\text{O})$ (рис. 2, б). Изменения наблюдаются и в области колебаний анионной подрешетки: полоса $\nu_{as}(\text{PO}_4)$ 923 cm^{-1} смещается в высокочастотную область спектра, плечо $\nu_{as}(\text{PO}_4)$ 881 cm^{-1} и полоса 825 cm^{-1} трансформируются в плечо 814 cm^{-1} , полоса $\nu_s(\text{PO}_4)$

738 cm^{-1} расщепляется на две — 782 и 723 cm^{-1} . Появление дополнительных полос в области диагностических частот P_2O_7 -групп характеризует неэквивалентность анионов $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, присутствующих в составе продуктов термоллиза.

Дальнейшее нагревание частично обезвоженного дифосфата до 575 К сопровождается незначительной потерей массы (0.32 моль H_2O) и образованием рентгеноаморфной твердой фазы. По данным хроматографического анализа содержание дифосфата в продуктах термоллиза уменьшается до 12.7 % мас., монофосфатов — увеличивается до 6.1 % мас. (таблица). Это дает основание предположить, что аморфизация твердой фазы является следствием термической деструкции дифосфатного аниона, которая, согласно [8], связа-

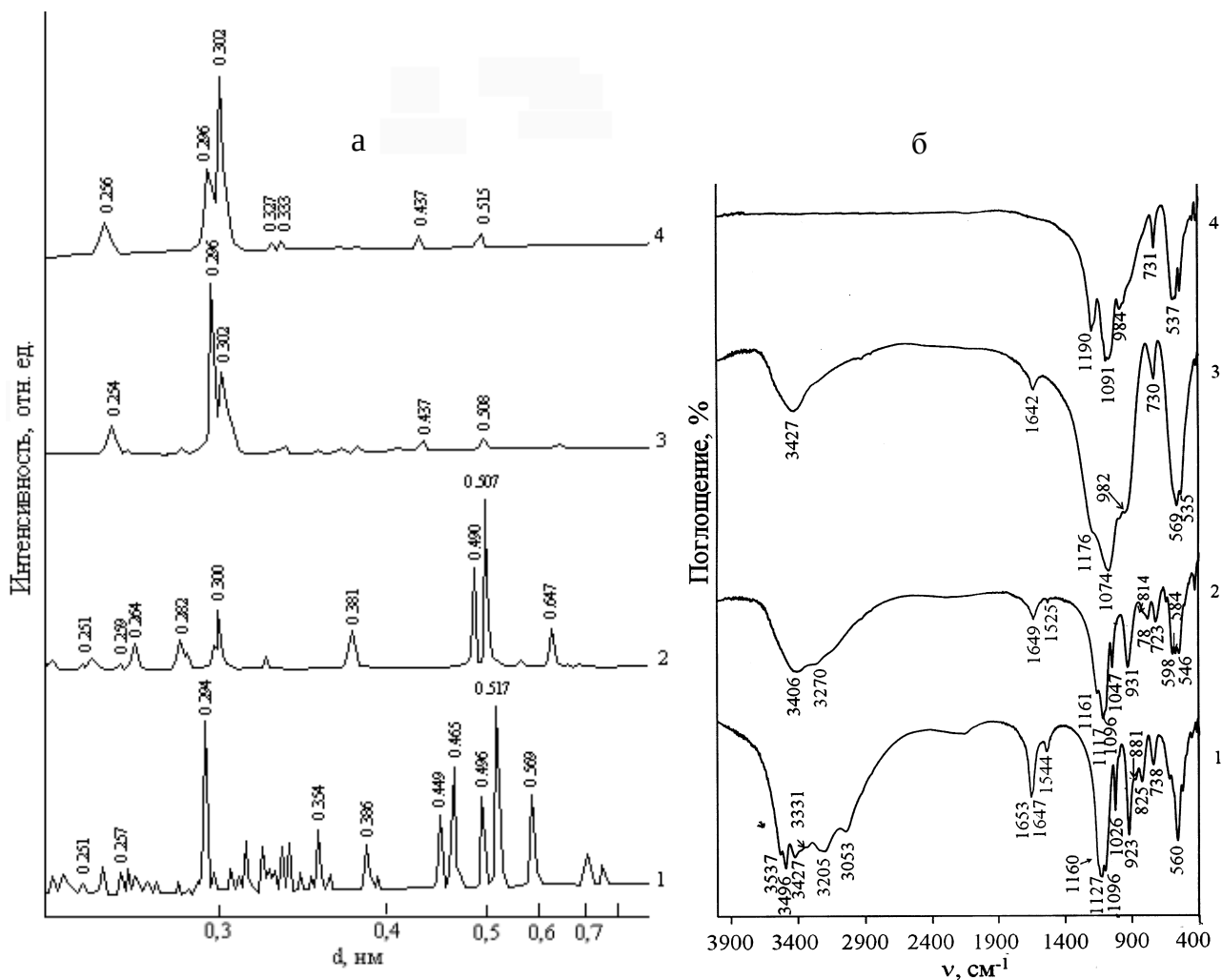


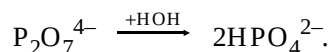
Рис. 2. Рентгенограммы (а) и ИК-спектры (б) продуктов термоллиза $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полученных при 363 (1), 510 (2), 655 (3), 820–1200 К (4).

Анионный состав продуктов термолитиза $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

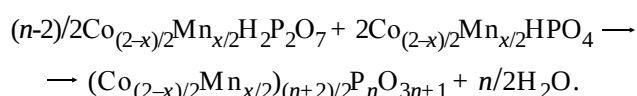
T, K	Потери массы, моль H_2O	$P_{\text{общ}}, \% \text{ мас.}$	Содержание фосфора (% мас.) в виде						
			моно-	ди-	три-	тетра-	пента-	гекса-	гепта-фосфата
363	—	15.53	0.7*	14.8	—	—	—	—	—
479	3.54	18.48	1.2*	17.3	—	—	—	—	—
510	4.23	19.19	1.9	17.3	—	—	—	—	—
575	4.55	19.54	6.1	12.7	0.5	0.2	—	—	—
630	5.45	20.59	5.6	13.0	1.1	0.4	0.3	<0.1	<0.1
655	5.68	20.88	3.1	16.9	0.8	—	—	—	—
820–1200	6.00	21.30	1.4*	19.9	—	—	—	—	—

* Результат гидролиза дифосфата во время подготовки образца к анализу.

на с гидролитическим разрушением связей P–O–P по схеме:



Наряду с деструкцией дифосфатного аниона начинаются процессы анионной конденсации. Наличие в продуктах термолитиза, полученных при 575 K, полифосфатов со степенью поликонденсации (n) 3–4 (таблица) свидетельствует о том, что кристаллогидратная вода, связанная более прочными H-связями, принимает участие во внутримолекулярном гидролизе соли с образованием групп типа P–OH и M–OH. Дальнейшее термическое превращение кислых групп по механизму поликонденсации можно представить общей схемой:

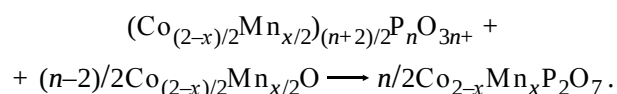


Наиболее сложные структурные превращения происходят на третьей стадии термолитиза (575–655 K) $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Продукты частичного обезвоживания, полученные при 630 K, полностью рентгеноаморфны и содержат высококонденсированные фосфаты, степень поликонденсации которых достигает 7 (таблица). Сравнительный анализ количественных соотношений полифосфатных анионов свидетельствует о том, что в интервале 575–630 K углубляются процессы анионной конденсации.

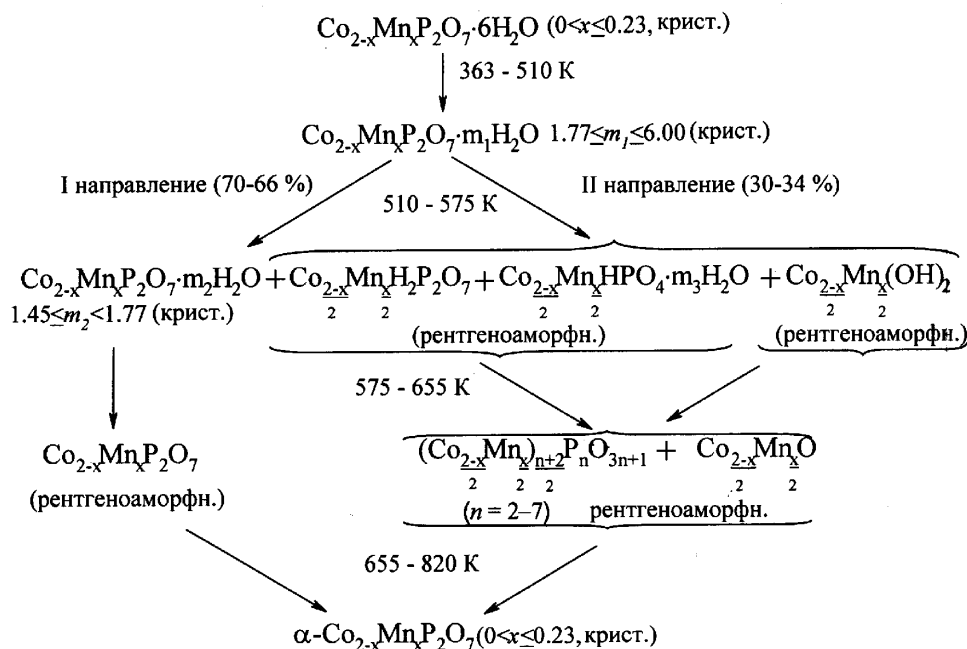
Удаление последующих 0.23 моль H_2O (630–655 K) сопровождается упрощением анионного состава продуктов обезвоживания: отсутствуют кон-

денсированные фосфаты с $n=4-7$, количество моно- и трифосфата уменьшается (до 3.1, 0.8 % мас. соответственно), увеличивается содержание дифосфата (таблица). На рентгенограмме продуктов, полученных при 655 K (рис. 2, а), фиксируется кристаллическая фаза — $\alpha\text{-Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7$, дифракционные отражения которой аналогичны известным для $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [9]. В ИК-спектре полученного образца образование $\alpha\text{-Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7$ регистрируется появлением полос поглощения (рис. 2, б), характерных для α -модификации безводного кобальт (II) дифосфата [4, 10].

Согласно полученным данным, формирование кристаллической структуры безводного $\alpha\text{-Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7$ является следствием твердофазного взаимодействия промежуточно образующихся конденсированных фосфатов и оксида:



Кристаллизация $\alpha\text{-Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7$ завершается при 820 K — температуре полного обезвоживания $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2, а). В ИК-спектре кристаллического $\alpha\text{-Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7$ улучшается разрешение полос, которое происходит на фоне сохранения общего характера спектра поглощения продуктов, полученных при 655 K (рис. 2, б). ИК-спектроскопические характеристики $\alpha\text{-Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7$ свидетельствуют о том, что дифосфатный анион в его структуре имеет нецентросимметричное строение. Величина угла POP не превышает 160° , на что указывает высокая частота и ин-



тенсивность полосы $\nu_s(\text{POP})$ — 731 см^{-1} .

Соединение $\alpha\text{-Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7$ кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр гр. $P2_1/c$, $Z=2$) с параметрами элементарной ячейки, нм: $a=0.7020$ (2), $b=0.8371$ (4), $c=0.9032$ (3); $\beta=113.9$ (19) $^\circ$; $V=0.485$ (5) нм 3 .

Общая последовательность физико-химических и структурных превращений, сопровождающих термоліз $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.23$), приведена на схеме.

Установленная последовательность термических твердофазных превращений сохраняется при изменении состава твердого раствора $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в пределах $0 < x \leq 0.23$. Влияние природы катиона сказывается (при прочих равных условиях обезвоживания) на температурных режимах образования частично и полностью обезвоженных дифосфатов: температура уменьшается на 5—15 градусов при увеличении значения x от 0 до 0.23.

Таким образом, термоліз $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.23$) реализуется одновременно по двум направлениям с образованием в качестве конечного продукта твердого раствора безводных дифосфатов состава $\alpha\text{-Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ ($0 < x \leq 0.23$). Согласно первому из них, до 70—66 % $\alpha\text{-Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ образуется в результате термической дегидратации исходного гексагидрата. Второе направление предусматривает образование до 30—34 % $\alpha\text{-Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$

P_2O_7 в результате твердофазного взаимодействия промежуточных продуктов термоліза.

РЕЗЮМЕ. Досліджено послідовність термічних твердофазних перетворень, що супроводжують термоліз дифосфатів твердого розчину $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.23$). Комплексним дослідженням продуктів часткового та повного зневоднення $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ встановлено, що їх термоліз здійснюється одночасно за двома напрямками. Згідно з першим кінцевий продукт термолізу — твердий розчин складу $\alpha\text{-Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$, $0 < x \leq 0.23$ (моноклінна сингонія, просторова група $P2_1/c$, $Z=2$) утворюється в результаті термічної дегідратації вихідного кристалогідрату. Другий напрямок передбачає твердофазну взаємодію конденсованих фосфатів і оксидів, що з'являються на проміжних стадіях термолізу. Запропоновано загальну схему термічних перетворень $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

SUMMARY. The sequence of thermal solidphase transformations accompanying thermolysis of $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.23$) was investigated. By complex research of the partial and full dehydration products of $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was established that their thermolysis realize simultaneously on two directions. According to the first of them the final product of the thermolysis — solid solution of the composition $\alpha\text{-Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$, $0 < x \leq 0.23$ (monoclinic system, sp. gr. $P2_1/c$, $Z=2$) form as a result of thermal dehydration of initial crystalhydrate. The second direction provide for solidphase interaction of condensed phosphates and oxides, forming on intermediate stages of process. The general scheme of thermal transformations of $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was proposed.

1. Каназава Т. Неорганічні фосфатні матеріали / Пер. с англ. под ред. А.П. Шпака, В.Л. Карбовського. -Київ: Наук. думка, 1998.
2. Щегров Л.Н. Фосфати двохвалентних металів. -Київ: Наук. думка, 1987.
3. Констант З.А., Диндуне А.П. Фосфати двохвалентних металів. -Рига: Зинатне, 1987.
4. Harcharras M., Ennaciri A., Capitelli F., Mattei G. // Vibrational Spectroscopy. -2003. -33. -Р. 189—195.
5. Антрапцева Н.М., Ткачева Н.В. // Журн. прикл. хімії. -2009. -81, № 7. -С. 1153—1159.
6. Антрапцева Н.М., Ткачева Н.В. // Вопр. хімії і хім. технології. -2007. -№ 6. -С. 7—12.
7. Effenberger H., Pertlik F. // Monatshefte fur Chemie Chemical Monthly. -1993. -124. -Р. 381—389.
8. Продан Е.А., Павлюченко М.М., Продан С.А. Закономерности топохимических реакций. -М.: Наука и техника, 1976.
9. Powder Diffraction Fill. JCPDS. Publ. Int. Centre for Diffraction Data. -Swarthmore, USA. 1986. k. 79—0825.
10. Атлас інфрачервоних спектрів фосфатів. Конденсовані фосфати / Р.Я. Мельникова, В.В. Печковский, Е.Д. Дзюба, І.Е. Малашонок. -М.: Наука, 1985.
11. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. -Л.: Наука, 1968.

Національний університет біоресурсів
і природопольовання України, Київ

Поступила 10.12.2010

УДК 543.824

Є.П. Ковальчук, Я.М. Корень

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ КОМПОЗИТІВ ПОЛІАНІЛІНУ І СРІБЛА

Синтезовано композит аніліну і срібла за принципом наповнювальної полімеризації. Запропоновано можливий механізм реакції. Структуру одержаних композитів досліджено методами атомно-силової мікроскопії і FTIR-спектроскопії. Простежено еволюцію морфології поверхні композиту із зміною масової частки срібла в композиті.

ВСТУП. Композити на основі провідних полімерів і благородних металів знаходять широке застосування в конструюванні хемо- та біосенсорів, проектуванні електродів, електрокаталізі, каталізі та інших галузях. Використання срібла дозволяє зменшити собівартість матеріалу в порівнянні з іншими благородними металами, без втрати електропровідності.

Властивості подібних композитів, а отже і практичне застосування, залежать від їх структури на нанорозмірному рівні [1], тому важливою є розробка методів синтезу, які забезпечили б утворення високоструктурованого продукту.

Загалом відомо три основні хімічні методи синтезу композитів поліаніліну, наповненого сріблом: синтез поліаніліну за наявності металевих часток [2]; використання поліаніліну як відновника солей чи кислот благородних металів [3]; окиснення аніліну сполуками благородних металів [4].

До недоліків наведених вище способів можна віднести: неповне перетворення вихідних речовин, довгий час проведення синтезу, неоднорідність про-

дуктів. Тому метою даної роботи було розробити швидкий та ефективний метод синтезу композитів поліанілін—срібло та вивчити вплив умов синтезу на структуру композиту.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. В основі запропонованого способу синтезу полімер-металічного композиту лежить метод наповнювальної полімеризації, тобто одночасного утворення полімерної матриці і металічних частинок.

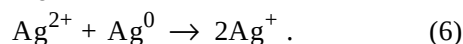
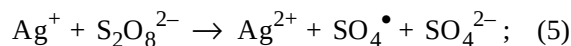
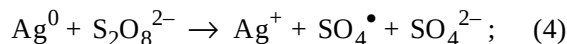
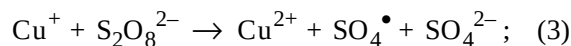
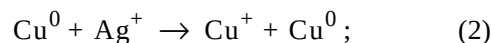
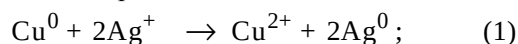
Для синтезу композитів анілін переганяли під вакуумом в атмосфері аргону. Інші реактиви (сірчану кислоту, порошок міді, аргентум сульфат, амоній пероксидисульфат) використовували марки х.ч. без попередньої підготовки. Всі розчини готувались на бідистилаті.

В 1 М H_2SO_4 розчиняли анілін (0.05—0.2 М), потім додавали наважку аргентум сульфату (0.03—0.7 г). Приготований таким чином розчин перемішували магнітною мішалкою і в нього малими порціями додавали суміш порошку міді і амоній пероксидисульфату в мольному співвідношенні до аргентум сульфату і аніліну в розчині як 1:1 від-

повідно. Реакцію проводили протягом 1 год.

Реакційне середовище одразу після змішування набуло темно-зеленого забарвлення, що свідчить про утворення провідної форми поліаніліну — емеральдинової солі. Одержаний композит фільтрували на фільтрі Шота за допомогою водоструминного насоса і багатократно промивали дистильованою водою для видалення солей і залишків незв'язаної сульфатної кислоти. Після цього продукт сушили у вакуумі над фосфор (V) оксидом до постійної маси. Вихід композиту по масі склав ≈ 80 — 90 % від теоретичного.

Можна припустити, що в реакційній суміші між неорганічними речовинами протікають такі окисно-відновні процеси:



Запропонована окисно-відновна система є ефективним ініціатором реакції утворення полімерної матриці тому, що відбувається швидке накопичення сульфат-радикалів, які каталізують першу лімітуючу стадію реакції поліконденсації аніліну шляхом протонізації його молекули. Утворення сульфат-радикалів відбувається при протіканні реакцій (3), (4) та (5) [5]. На поверхні сріб-

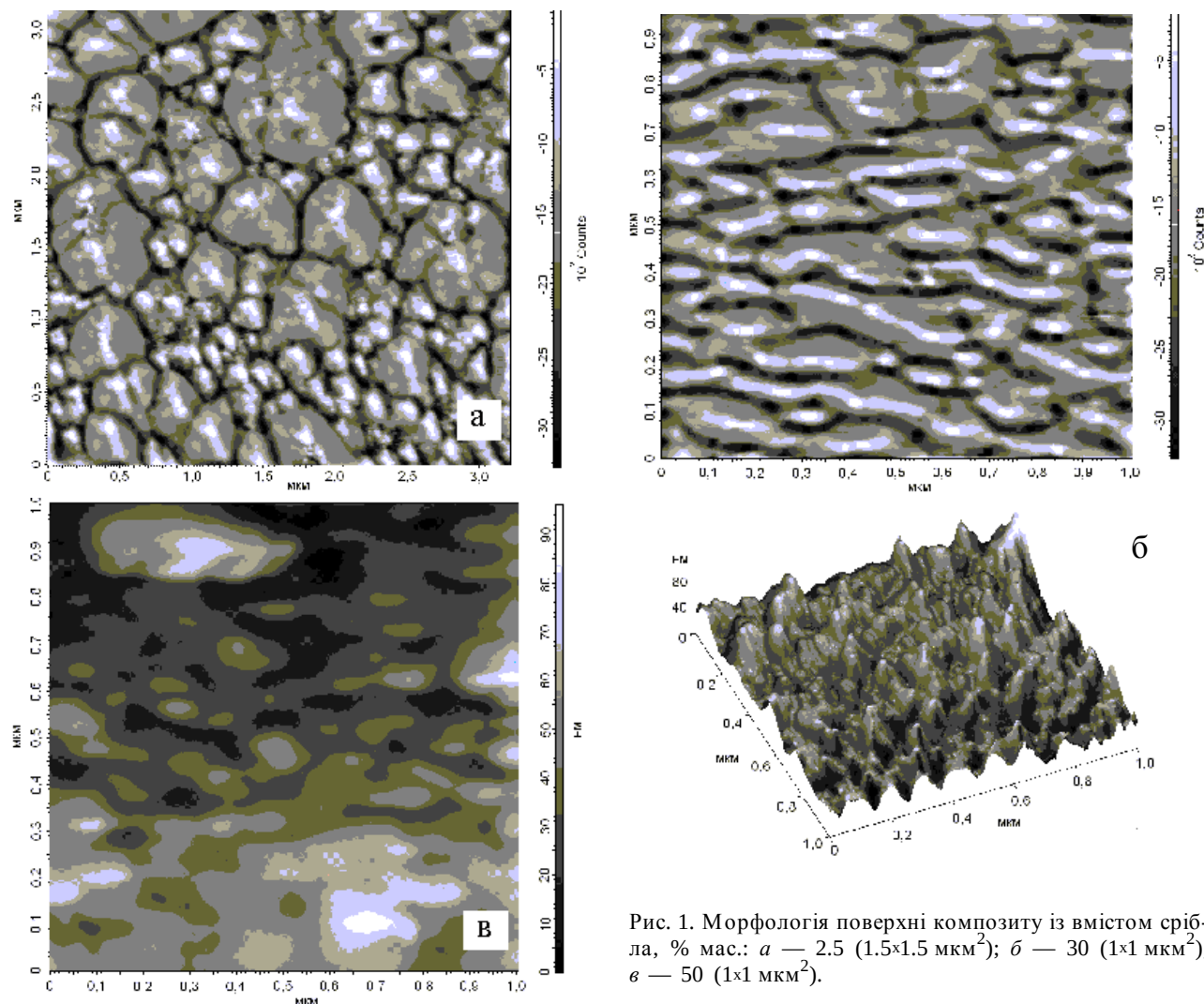


Рис. 1. Морфологія поверхні композиту із вмістом срібла, % мас.: а — 2.5 ($1.5 \times 1.5 \text{ мкм}^2$); б — 30 ($1 \times 1 \text{ мкм}^2$); в — 50 ($1 \times 1 \text{ мкм}^2$).

ла утворюються сульфат-радикали (реакція (4)), які сприяють зародженню полімерного ланцюга. Отже, можна припустити, що частинки металу стають центрами росту полімерної матриці. Іони срібла в розчині можуть відновлюватися до металічного срібла емеральдиноюю сіллю поліаніліну [3].

Були проведені дослідження морфології поверхні одержаних зразків на атомно-силовому мікроскопі (АСМ) Solver P47-PRO напівконтактним методом [6]. Морфологія поверхні композиту значно залежить від співвідношення органічної і неорганічної фази, при цьому треба враховувати, що вміст срібла в композиті 50 % мас. відповідає ≈ 15 % об.

Поверхня композиту із вмістом срібла 2.5 % мас. представлена крупними утвореннями (рис. 1, а). Ми припускаємо, що це згорнуті макромолекули полімеру. Оскільки в реакційній суміші в значному надлишку перебуває мономер, то досить легко уявити ріст полімерних ланцюгів на нечисленних центрах його зародження, після чого вони набувають вигідної згорнутої конфірмації.

При зростанні концентрації срібла в композиті до 30 % мас. можливе огортання частинок срібла полімерною матрицею. Про це свідчить і морфологія поверхні, яка є перехідною між аморфною морфологією полімеру і морфологією кристалізованого металу, для якої характерні чіткі грані (рис. 1, б). При подальшому зростанні вмісту срібла до 50 % мас. у композиті відбувається злипання окремих сусідніх частинок з утворенням крупних кристалічних конгломератів, які розділені між собою полімерними ланцюгами (рис. 1, в). Очевидно, що зростання концентрації срібла буде посилювати процес агрегації і руйнування впорядкованої структури.

Щоб кількісно характеризувати перехід від одного виду морфології до іншого через проміжний упорядкований стан, було здійснено статистичну обробку зображень атомно-силової мікроскопії пакетом програм Nova 1.0.26, який спеціально розроблений для обробки зображень, одержаних на використаному мікроскопі, зокрема проведено гранулометричний аналіз [7].

Як і очікувалося, найбільших значень обчислені геометричні параметри набувають для зразка із вмістом срібла 2.5 % мас. ($V_{\text{зерна}} = 17.8 \text{ мкм}^3$) за рахунок об'ємних полімерних глобул, які здійснюють основний вклад у формування морфології композиту. Для композиту із вмістом срібла 30 % мас. характерні проміжні значення геометричних

параметрів ($V_{\text{зерна}} = 0.4 \text{ мкм}^3$) у порівнянні з композитами, що містять 2.5 і 50 % мас. срібла. Для композиту із вмістом срібла 50 % мас. спостерігається збільшення розміру зерен ($V_{\text{зерна}} = 0.9 \text{ мкм}^3$) у порівнянні із зразком, що містить 30 % мас. металу. Це пояснюється агрегацією срібла, але ці зерна на порядок менші, ніж для зразка із вмістом срібла 2.5 % мас., що додатково вказує на різну природу речовин, що формують морфологію поверхні. Значне зменшення об'єму зерна композитів із високим вмістом срібла також можна пояснити тим, що відбувається розгортання полімерного ланцюга за рахунок міжфазової взаємодії з металом. На зображенні АСМ один і той самий ланцюг може бути представлений декількома зернами, які відповідають його виступам над поверхнею.

Нами були одержані FTIR-спектри композитів поліанілін—срібло на спектрометрі IFS 66 (рис. 2).

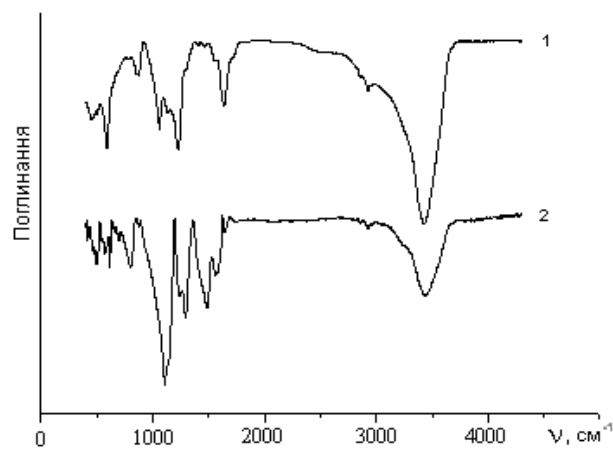


Рис. 2. FTIR-спектри композитів поліанілін—срібло із вмістом металу: 1 – 2.5; 2 – 50 % мас.

Широка смуга поглинання між 3600—3200 см^{-1} відноситься до водневих зв'язків, які утворюються за рахунок NH- і NH^+ -груп, що вказує на наявність провідної форми поліаніліну. Сусідній слабо виражений пік 2923 см^{-1} відповідає водневим зв'язкам між атомами гідрогену основного ланцюга, смуга 1640 см^{-1} — хіноїдному кільцю, а 1492 см^{-1} — бензоїдному. Смуги поглинання між 1300—1100 см^{-1} характерні для основної і протонованої форм поліаніліну, менше 800 см^{-1} — для C—H зв'язків.

Розщеплення основних смуг поглинання із збільшенням вмісту срібла в композиті вказує на зростання міжфазової взаємодії. Ріст інтенсивності смуги поглинання, що відповідає хіноїдному

кільцю, вказує на те, що при підвищенні концентрації срібла частина емеральдину витрачається на його відновлення, одночасно переходячи в окислену непровідну форму.

ВИСНОВКИ. Таким чином, в роботі запропоновано метод синтезу композиту поліанілін—срібло методом наповнювальної поліконденсації. Досліджено морфологію поверхні одержаних композитів. За допомогою гранулометричного аналізу показано, що вона змінюється від полімерної до металічної із зростанням вмісту срібла в композитах. Отримано FTIR-спектри композитів. Показано, що із зростанням вмісту срібла зростає міжфазова взаємодія між компонентами, а також можливість протікання реакції відновлення іонів срібла поліаніліном.

РЕЗЮМЕ. Синтезирован композит анилина и серебра по принципу наполнительной полимеризации. Предложен возможный механизм реакции. Структура полученных композитов исследована методами атомно-силовой микроскопии и FTIR-спектроскопии. Показана

эволюция морфологии поверхности композита в зависимости от изменения содержания серебра в композите.

SUMMARY. The synthesis of the polyaniline-silver composites was carried out according to the principle of filling polymerisation. A possible mechanism of reaction was proposed. The structure of the composites was studied by atomic force microscopy, and FTIR-spectroscopy. The depending of surface morphology from the silver content was investigated.

1. Stejskal J., Trchova M. // Synth Met. -2010. -**160**. -P. 1479—1486.
2. Shengyu J., Shuanqxi X. // Mat. Lett. -2007. -**61**. -P. 2794—2797.
3. Stejskal J., Trchova M., Kovarova J. // Chem Pap. -2008. -**62**. -P. 181—186.
4. Blinova V., Stejskal J. // Polymer. -2009. -**50**. -P. 50—56.
5. Решетняк О.В., Ковальчук Є.П., Пасічник Р.І. // Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. -1997. -Вип. 37. -С. 3—7.
6. Миронов В.Л. Основы зондовой сканирующей микроскопии. -Нижний Новгород: Институт физики микроструктур, 2004.
7. Nova. Программное обеспечение для СЗМ. Справочное руководство. Нанотехнологии-МДТ, 2009.

Львівський національний університет ім. Івана Франка

Надійшла 16.02.2011

УДК 546.683.1'814'87'23:537.322

А.А. Козьма, Є.Ю. Переш, І.Є. Барчій, М.Ю. Сабов, В.В. Беца, В.В. Цигика

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕВТЕКТИЧНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМ TlBiSe_2 — SnSe_2 (Tl_2SnSe_3 , Tl_4SnSe_4) І Tl_4SnSe_4 — Tl_9BiSe_6

Методом спрямованої кристалізації одержано полікристалічні зразки евтектичних складів систем TlBiSe_2 — SnSe_2 (Tl_2SnSe_3 , Tl_4SnSe_4) і Tl_4SnSe_4 — Tl_9BiSe_6 , досліджено їх термоелектричні властивості. Встановлено, що сплави $(\text{SnSe}_2)_{0.55}(\text{TlBiSe}_2)_{0.45}$ і $(\text{Tl}_4\text{SnSe}_4)_{0.85}(\text{Tl}_9\text{BiSe}_6)_{0.15}$ характеризуються високими значеннями коефіцієнта термо-ЕРС та термоелектричної добротності.

Системи TlBiSe_2 — SnSe_2 (Tl_2SnSe_3 , Tl_4SnSe_4) і Tl_4SnSe_4 — Tl_9BiSe_6 , які виступають в якості внутрішніх квазібінарних перерізів квазіпотрійної системи Tl_2Se — SnSe_2 — Bi_2Se_3 , відносяться до евтектичного типу взаємодії. Координати евтектик:

55 % мол. SnSe_2 —45 % мол. TlBiSe_2 (727 K),
85 % мол. Tl_2SnSe_3 —15 % мол. TlBiSe_2 (724 K),
80 % мол. Tl_4SnSe_4 —20 % мол. TlBiSe_2 (674 K),
85 % мол. Tl_4SnSe_4 —15 % мол. Tl_9BiSe_6 (687 K) [1].

Евтектичні сплави систем, як і індивідуальні сполуки, не змінюють свій склад у процесі кристалізації, але, складаючись з різних компонентів, здатні володіти відмінними від вихідних речовин властивостями, зокрема, вищою термоелектричною ефективністю, завдяки меншій теплопровідності, що зумовлено розсіюванням фононів на границі поділу фаз [2]. Термоелектричні властивості вихідних бінарних та тернарних сполук наведених си-

© А.А. Козьма, Є.Ю. Переш, І.Є. Барчій, М.Ю. Сабов, В.В. Беца, В.В. Цигика, 2011

стем досліджені авторами робіт [3—11].

Мета роботи полягала в одержанні методом спрямованої кристалізації та дослідженні термоелектричних властивостей щільних зразків евтектичних сплавів внутрішніх квазібінарних перерізів квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{Se}—\text{SnSe}_2—\text{Bi}_2\text{Se}_3$.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Евтектичні сплави складів $(\text{SnSe}_2)_{0.55}(\text{TlBiSe}_2)_{0.45}$ (I), $(\text{Tl}_2\text{SnSe}_3)_{0.85}(\text{TlBiSe}_2)_{0.15}$ (II), $(\text{Tl}_4\text{SnSe}_4)_{0.80}(\text{TlBiSe}_2)_{0.20}$ (III) і $(\text{Tl}_4\text{SnSe}_4)_{0.85}(\text{Tl}_9\text{BiSe}_6)_{0.15}$ (IV) готували із попередньо синтезованих бінарних і тернарних сполук. Умови синтезу підбирали на основі відповідних $T—x$ діаграм стану [1]. Шихту витримували протягом 24 год при максимальній температурі у вакуумованих до 0.13 Па кварцевих ампулах. З метою одержання компактних зразків розплави спрямовано кристалізували зі швидкістю 5 мм/доб. Із середніх частин злитків вирізали циліндричні зразки діаметром 7—8 мм і довжиною 10—12 мм. Термоелектричні властивості досліджували методом Хармана в температурному інтервалі 300—600 К [12].

Температурна залежність термоелектричної добротності (Z) та коефіцієнта термо-ЕРС (α) досліджених евтектичних сплавів представлені на рисунку. Встановлено, що евтектичні сплави складу $(\text{SnSe}_2)_{0.55}(\text{TlBiSe}_2)_{0.45}$ та $(\text{Tl}_4\text{SnSe}_4)_{0.85}(\text{Tl}_9\text{BiSe}_6)_{0.15}$ характеризуються високими значеннями термоелектричної добротності ($1.52 \cdot 10^{-3}$ та $1.45 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ відповідно). Максимальні значення Z сплаву $(\text{Tl}_4\text{SnSe}_4)_{0.80}(\text{TlBiSe}_2)_{0.20}$ не перевищують $0.60 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Для $(\text{Tl}_2\text{SnSe}_3)_{0.85}(\text{TlBiSe}_2)_{0.15}$ термоелектричну добротність не вдалося зафіксувати у зв'язку з низькими значеннями у дослідженому температурному інтервалі коефіцієнта термо-ЕРС (таблиця).

Виявлення закономірностей зміни термоелектричних властивостей досліджених евтектичних сплавів ускладнене з декількох причин. По-перше, дані щодо термоелектричних параметрів бінарних і тернарних фаз, які формують відповідні евтектичні сплави, суперечливі, оскільки дослідження проводились за різних умов, в різних температурних інтервалах, на зразках різної природи (тонкі аморфні та полікристалічні плівки, масивні моно- та полікристали). По-друге, на сьогодні у науковій літературі не встановлено чітких кореляцій між властивостями евтектичних сплавів та їх складових компонентів. Зокрема, дослідження коефіцієнта термо-ЕРС сплавів квазібінарних систем вказують на можли-

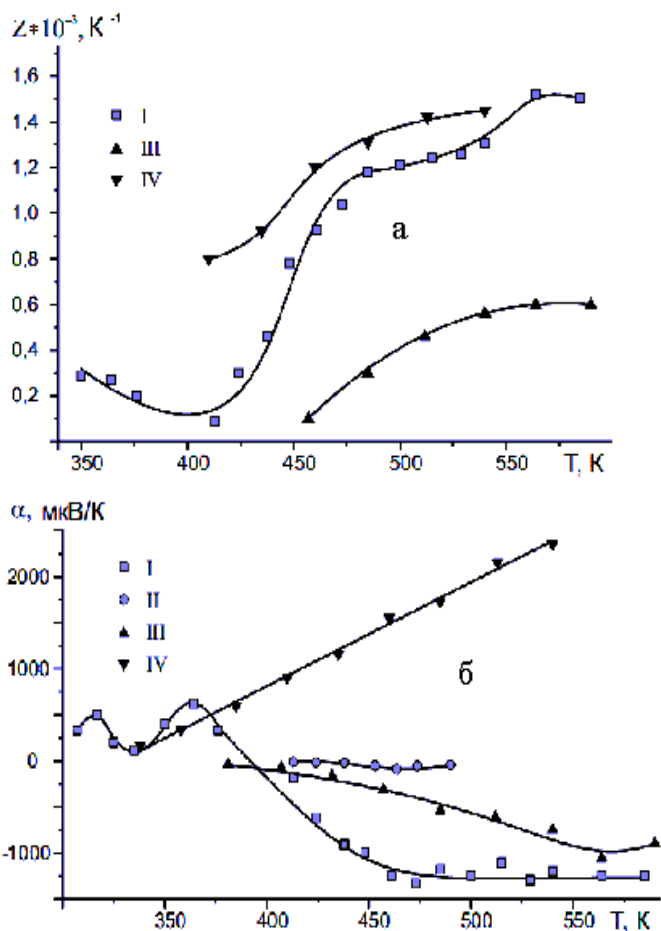
вість як його збільшення [13], так і зменшення для евтектичних композицій.

Водночас термоелектрична добротність (Z), згідно із загальновідомим виразом

$$Z = \alpha^2 \sigma \chi^{-1}, \quad (1)$$

визначається не тільки коефіцієнтом термо-ЕРС (α), але і значеннями питомої електропровідності (σ) та теплопровідності (χ) [14]. Тобто високу термоелектричну ефективність забезпечують високі значення електропровідності та коефіцієнта термо-ЕРС і низька теплопровідність. Необхідно зазначити, що методика Хармана дозволяє безпосередньо розрахувати Z , не визначаючи теплопровідність.

Важливо відмітити, що для досліджених зразків електропровідність не перевищує відповідні показники складових компонентів евтектичних сумішей (таблиця), що узгоджується з описаними в



Температурна залежність термоелектричної добротності (а) і коефіцієнта термо-ЕРС (б) евтектичних сплавів I, III, IV.

Термоелектричні показники евтектичних сплавів та індивідуальних сполук систем $\text{TlBiSe}_2\text{—SnSe}_2$ (Tl_2SnSe_3 , Tl_4SnSe_4) і $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{—Tl}_9\text{BiSe}_6$

Склад сполуки або евтектики	$\alpha_{\text{макс}}$, мкВ/К	σ (295 К), См/м	$Z \cdot 10^{-3}$, K^{-1}
SnSe_2 [3]	645 (600 К)	0.5	$0.19 \cdot 10^{-3}$ (300 К)
$(\text{SnSe}_2)_{0.55}(\text{TlBiSe}_2)_{0.45}$ (I)	625 (364 К) –1330 (473 К)	1.9	1.52 (564 К)
TlBiSe_2	–620 (525–570 К) [4]	$10^3\text{--}10^5$ [5–8]	0.60 (570 К) [4]
$(\text{Tl}_2\text{SnSe}_3)_{0.85}(\text{TlBiSe}_2)_{0.15}$ (II)	–60 (465 К)	$1.3 \cdot 10^{-3}$	—
Tl_2SnSe_3	–316 (380 К) [9]	$0.3 \cdot 10^{-4}$ [10]	0.3 (431–440 К) [9]
$(\text{Tl}_4\text{SnSe}_4)_{0.80}(\text{TlBiSe}_2)_{0.20}$ (III)	–1060 (564 К)	$1.3 \cdot 10^{-2}$	0.60 (540–590 К)
Tl_4SnSe_4	–97 (345 К) [9]	10^{-6} [10]	0.10 (425 К) [9]
$(\text{Tl}_4\text{SnSe}_4)_{0.85}(\text{Tl}_9\text{BiSe}_6)_{0.15}$ (IV)	2350 (540 К)	$1.7 \cdot 10^{-3}$	1.45 (540 К)
Tl_9BiSe_6	1630 (570 К) [4]	$1.2 \cdot 10^3$ [11]	1.53 (590 К) [4]

літературі дослідженнями електропровідності евтектичних композицій [15].

З огляду на сказане можна констатувати, що невисока термоелектрична ефективність зразка II обумовлена низькими значеннями коефіцієнта термо-ЕРС. Вища ефективність сплаву IV, у порівнянні з III, спричинена високими значеннями α , що компенсує його дещо гіршу електропровідність. Цікавим є те, що при практично рівних значеннях термоелектричної добротності евтектичних композицій I і IV останній характеризується суттєво нижчими значеннями електропровідності. Різниця у значеннях α не пояснює цей факт, проте імовірно причиною служить нижча теплопровідність зразка IV порівняно з I, що впливає з виразу (1).

Нижча теплопровідність евтектичних композицій порівняно з однофазними індивідуальними компонентами є закономірною, внаслідок розсіювання фононів на міжфазних границях. Однак ефективність цього розсіювання у зразка IV вища, ніж у I, що може бути пов'язане з особливостями кристалічних структур складових компонентів евтектичних сумішей SnSe_2 і TlBiSe_2 , Tl_4SnSe_4 і Tl_9BiSe_6 .

Незважаючи на неізоструктурність SnSe_2 (ПГ: $P\bar{3}m1$, $a = 0.3811$ нм; $c = 0.6137$ нм; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ [16]) та TlBiSe_2 (ПГ: $R\bar{3}m$, $a = 0.4240$ нм; $c = 2.2330$ нм; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ [17]), структура обох характеризується найщільнішою упаковкою атомів Se, в яких атоми металів займають половину і всі октаедричні порожнини відповідно.

Водночас Tl_4SnSe_4 (ПГ: $P2_1/c$, $a = 0.8481$ нм; $b = 0.8411$ нм; $c = 1.5800$ нм; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 102.4^\circ$

[18]) та Tl_9BiSe_6 (ПГ: $I4/mcm$, $a = 0.8490$ нм; $c = 1.2630$ нм; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [19]) характеризуються різними структурними мотивами. Кристалічна структура Tl_4SnSe_4 складається з псевдотетрагональних шарів $\{\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\}_8$, що лежать у площині XY і складаються з ізольованих тетраедрів $[\text{SnSe}_4]$ та атомів Tl. Структура Tl_9BiSe_6 сформована з'єднаннями вершинами октаедрів атомів Se, центри однієї половини яких зайняті атомами Bi, а інших — Tl. Атоми Tl, що не знаходяться в центрах октаедрів, розташовуються над гранями октаедрів.

Таким чином, міжфазові границі евтектичної композиції IV, на відміну від сплаву I, розділяють фази з абсолютно різними структурними мотивами, що спричиняє більшу ефективність при розсіюванні фононів, а відтак і нижчу теплопровідність. Особливості кристалічної структури відповідних бінарних і тернарних фаз обумовлюють також особливості взаємодії у системах $\text{TlBiSe}_2\text{—SnSe}_2$ та $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{—Tl}_9\text{BiSe}_6$, зокрема ширину областей граничних твердих розчинів. Так, у системі $\text{TlBiSe}_2\text{—SnSe}_2$ межі взаємної розчинності вихідних компонентів більші, ніж у системі $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{—Tl}_9\text{BiSe}_6$ [1].

Проведені дослідження показали, що сплави $(\text{SnSe}_2)_{0.55}(\text{TlBiSe}_2)_{0.45}$ і $(\text{Tl}_4\text{SnSe}_4)_{0.85}(\text{Tl}_9\text{BiSe}_6)_{0.15}$ мають високу ефективність та можуть бути рекомендовані в якості робочих елементів термоелектричних пристроїв [20].

РЕЗЮМЕ. Получены массивные поликристаллические образцы эвтектических сплавов систем $\text{TlBiSe}_2\text{—SnSe}_2$ (Tl_2SnSe_3 , Tl_4SnSe_4), $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{—Tl}_9\text{BiSe}_6$, исследо-

ваны их термоэлектрические свойства. Установлено, что сплавы $(\text{SnSe}_2)_{0.55}(\text{TlBiSe}_2)_{0.45}$ и $(\text{Tl}_4\text{SnSe}_4)_{0.85}(\text{Tl}_9\text{BiSe}_6)_{0.15}$ характеризуются высокими значениями термоэлектрических параметров.

SUMMARY. The thermoelectric parameters of the $\text{TlBiSe}_2\text{—SnSe}_2$ (Tl_2SnSe_3 , Tl_4SnSe_4), $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{—Tl}_9\text{BiSe}_6$ quasibinary systems eutectic alloys were investigated. It was found that the eutectic polycrystals $(\text{SnSe}_2)_{0.55}(\text{TlBiSe}_2)_{0.45}$ and $(\text{Tl}_4\text{SnSe}_4)_{0.85}(\text{Tl}_9\text{BiSe}_6)_{0.15}$ show excellent thermoelectric features.

1. Козьма А.А., Переш Є.Ю., Барчій І.Є., Цигика В.В. // Укр. хім. журн. -2010. -**76**, № 4. -С. 80—84.
2. Леонов В.В., Спектор Ю.Е. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1980. -**16**, № 8. -С. 1358—1360.
3. Насибов И.О., Султанов Т.И., Рустамов П.Г., Алиджанов М.А. // Неорган. материалы. -1977. -**13**, № 6. -С. 982—985.
4. Козьма А.А., Барчій І.Є., Переш Є.Ю. та ін. // Вісн. Ужгород. націон. ун-ту. Сер. Хімія. -2010. -Вип. 23—24. -С. 22—25.
5. Войнова Л.Г., Базакуца В.А., Дембовский С.А. и др. // Изв. вузов. Физика. -1971. -**14**, № 5. -С. 154—155.
6. Гицу Д.В., Гринчешен Й.Н., Попович Н.С., Чебановский А.В. // Неорган. материалы. -1980. -**16**, № 6. -С. 1111—1112.
7. Гицу Д.В., Попович Н.С., Чебановский А.В. // Там же. -1980. -**16**, № 6. -С. 988—990.
8. Mitsas C.L., Siapkias D.I., Polychroniadis E.K. et al. // Phys. Stat. Sol. (a). -1993. -**136**. -Р. 483—495.
9. Малаховська Т.О., Глух О.С., Сабов М.Ю. та ін. // Укр. хім. журн. -2009. -**75**, № 5. -С. 25—27.
10. Лазарев В.Б., Переш Е.Ю., Староста В.И., Мудрый В.В. // Журн. неорган. химии. -1985. -**30**, № 6. -С. 1502—1506.
11. Wolfing B., Kloc C., Ramirez A., Bucher E. // 18th Int. Conf. on Thermoelectrics. -Baltimore, MD, USA, 08—09/02/1999. -Р. 546—549.
12. Harman T.C., Cahn J.H., Logan M.J. // J. Appl. Phys. -1959. -**30**, № 9. -Р. 1351—1359.
13. Лазарев В.Б., Беруль С.И., Сомов А.В. Тройные полупроводниковые соединения в системах Al—BV—CVI. -М.: Наука, 1982. -С. 148.
14. Йоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. -М.-Л., 1956. -С. 105.
15. Сомов А.И., Тихоновский М.А. Эвтектические композиции. -М.: Металлургия. -1975. -С. 304.
16. Palosz B., Salje E. // J. Appl. Crystallography. -1989. -**22**, № 6. -Р. 622—623.
17. Ман Л.И., Семилетов С.А. // Кристаллография. -1962. -**7**, № 6. -С. 844—849.
18. Akinochi G., Houenou P., Oyetola S. et al. // J. Solid State Chem. -1991. -**93**. -Р. 336—340.
19. Ворошилов Ю.В., Гурзан М.И., Киш З.З., Лада Л.В. // Неорган. материалы. -1988. -**24**, № 6. -С. 1479—1484.
20. Пат. 53638 Україна МПК Н 01 L 35/00. -Опубл. 11.10.10.; Бюл. №19.

Ужгородський національний університет

Надійшла 28.12.2010

УДК 541.13

Л.Ф. Козин, А.И. Лисогор, В.И. Ковалевский

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

Установлены закономерности и определены кинетические параметры выделения водорода из 30 %-го раствора КОН на неактивированных и активированных матрицах катодов из нержавеющей стали Х18Н10Т в зависимости от температуры. Найдено, что на активированных электродах перенапряжение выделения водорода в зависимости от температуры снижается в 2—2.5 раза. Показано, что угловой коэффициент и коэффициент переноса заряда в зависимости от $\eta_{H_2} - \lg i_k$ на активированном электроде близки к теоретическим значениям. Предложен механизм разряда индуцированных протонов молекул воды поверхности электрода, включающий образование моногидридов компонентов сплава. Рассчитаны энергии активации выделения водорода. Обнаружено, что скорость выделения водорода как на неактивированном, так и на активированных электродах лимитируется кинетическими ограничениями. Получены величины предельного перенапряжения и предельного тока выделения водорода в безактивационной области.

ВВЕДЕНИЕ. При получении водорода электролизом основными требованиями к материалу катода являются низкое перенапряжение водорода и высокая коррозионная стойкость электрода в используемом щелочном (30 %-м) электролите при проведении технологического процесса. Обычно в качестве материала катода применяют никель и углеродистые стали [1]. Известно, что наиболее низкое перенапряжение водорода наблюдается на палладии и платинированной платине, которые недоступны для технического электролиза [1, 2]. Поэтому естественно стремление исследователей к поиску путей создания новых материалов с величиной перенапряжения водорода, приближающейся к таковой на палладии и платинированной платине. Предложен ряд способов снижения перенапряжения водорода при электролизе воды [1, 3—9]. Наиболее перспективным методом активирования электродной поверхности является алитирование и цинкование катодного материала с последующим выщелачиванием алюминия и цинка [7, 9, 10].

В настоящей работе исследована кинетика выделения водорода в зависимости от температуры раствора на неактивированных и активированных электродах из нержавеющей стали Х18Н10Т. Поверхность электродов активировали горячим цинкованием методом погружения в расплавленный цинк с последующим выщелачиванием цинка в щелочном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве матрицы катода использовали листовую нержавеющую сталь Х18Н10Т толщиной примерно 1 мм, из которой вырезали образцы размером 10×10 мм и токоподводом шириной 2 мм. Перед цинкованием образцы обезжировали последовательно в уайт-спирите, ацетоне и спирте, затем промывали дистиллированной водой и высушивали. Цинкование осуществляли в корундовом тигле под флюсом состава (% мол.): KCl — 60, NaCl — 15, ZnCl₂ — 25 в расплавленном цинке квалификации ч.д.а при оптимальной температуре 1023 К. Образцы вначале выдерживали в расплавленном хлоридном флюсе при заданной температуре над расплавленным цинком в течение 5 с, а затем погружали в расплавленный цинк на 15 с. Оцинкованные образцы отмывали от флюса и высушивали. Перед снятием поляризационных кривых (ПК) для развития каталитических свойств цинк удаляли с поверхности электрода выщелачиванием в 30 %-м растворе КОН в течение 1.5 ч при 50 °С. Затем температуру раствора медленно поднимали до 95 °С и выщелачивание продолжали еще 30 мин. Активированные образцы тщательно промывали в проточной водопроводной, а затем в дистиллированной воде и высушивали. Обратную сторону и токоподвод образцов покрывали эпоксидной смолой.

Катодные потенциодинамические ПК снимали в 30 %-м растворе КОН марки ч.д.а с использованием потенциостата ПИ-50-1 и программато-

ра ПР-8. Скорость наложения потенциала составляла $2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. ПК регистрировали с помощью лабораторного компенсационного двухкоординатного прибора ЛКД-4.

Ячейку емкостью 0.1 дм^3 с термостатирующей рубашкой и капилляром Лuggина изготавливали из пирексового стекла. Катодное и анодное пространства в ячейке отделяли пористой стеклянной перегородкой. Заданную температуру раствора в ячейке поддерживали с точностью 0.5°C при помощи термостата U-10. В качестве анода использовали платиновую пластину размером $20 \times 20 \text{ мм}$, токоподвод к которой (платиновая проволока) впаивали в стеклянную трубку. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1 М 3.1 и пересчитывали на нормальный водородный. Стационарный потенциал неоцинкованных, а следовательно, неактивированных и активированных электродов в 30 %-м растворе КОН принимали равным равновесному [12]. Перенапряжение выделения водорода определяли как разность потенциалов электрода при поляризации и при равновесном состоянии. С целью восстановления оксидов, образующихся в атмосферных условиях, при исследуемых температурах в растворах снимали последовательно две катодные ПК, а после снятия третьей (рис. 1, а) регистрировали и обратный ход катодной ПК.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

На рис. 1 приведены прямой и обратный ход катодных потенциодинамических ПК, снятых на неактивированных электродах из нержавеющей стали X18H10T. Из их сравнения видно, что гистерезис слабо наблюдается на кривых, снятых при температуре 298—358 К, причем кривые обратного хода располагаются практически плотно над кривыми прямого хода. Наблюдаемую зависимость можно объяснить образованием на поверхности нержавеющей стали в процессе ее проката тонких слоев хроматов (NiCrO_4) и бихроматов никеля ($\text{Ni}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$), титанатов никеля (NiTiO_3 , NiTi_2O_5) и иль-

менита — титанистого железняка (FeTiO_3), титаната никеля (Ni_2TiO_4) и железа (Fe_2TiO_4) [11], которые при снятии ПК могут лишь частично восстанавливаться до промежуточных оксидов на поверхности электродов, обладающих лишь частичной электронной проводимостью. При катодной поляризации электрода из нержавеющей стали наблюдается лишь частичное восстановление тонких слоев некоторых из приведенных выше оксидов, зависящее от времени, и поэтому при обратном ходе катодных кривых отчетливый гистерезис проявляется лишь при приближении к $i=0$, то есть при расходе определенного количества электричества на катодный процесс электровосстановления ионов водорода и приведенных выше соединений [12—24].

При активации электрода из нержавеющей стали X18H10T расплавленным цинком под слоем хлоридов при 1023 К с последующим удалением цинка с поверхности катода выщелачиванием гистерезис отмечается, как видно из рис. 1, б (вставка), на всех катодных кривых, снятых на акти-

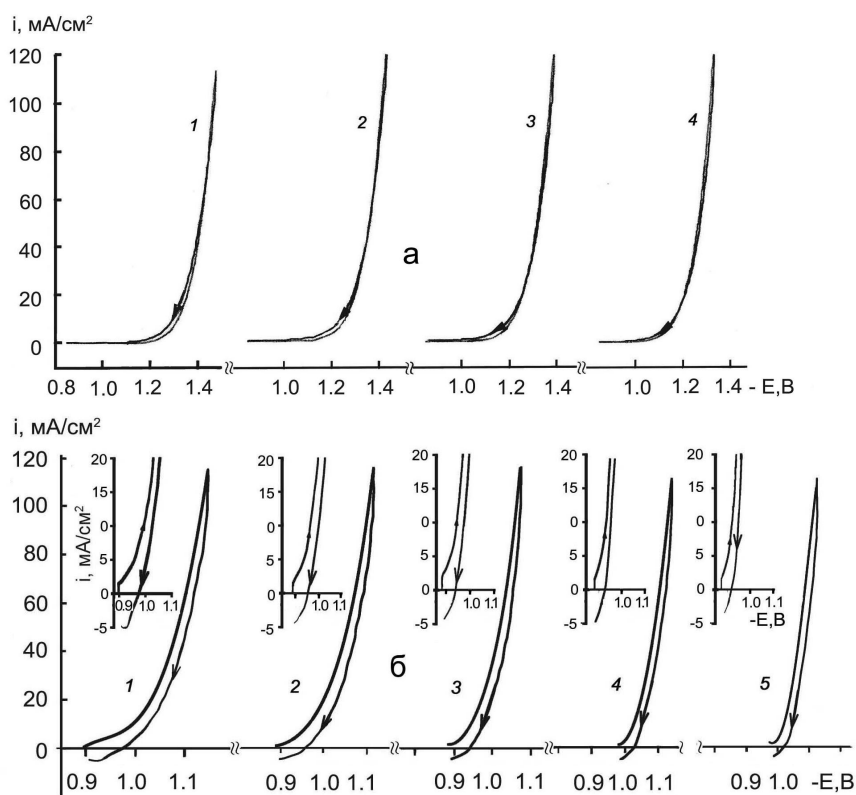
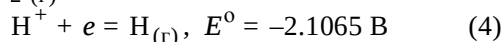
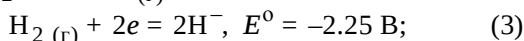
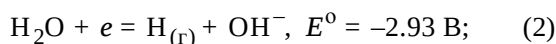


Рис. 1. Поляризационные кривые выделения водорода, снятые на неактивированном (а) и активированном (б) электродах из нержавеющей стали X18H10T в 30 %-м растворе КОН. Температура, К: 1 — 298; 2 — 313; 3 — 328; 4 — 343 (а, б) и 5 — 358 (б).

вированных электродах при температурах 298—358 К. В этом случае ПК обратного хода расположены под i, E -кривыми прямого хода. На ПК вблизи равновесного потенциала наблюдается анодный ток. Последнее обусловлено появлением, как показано в работах [12, 13], анодной составляющей, обладающей более отрицательным потенциалом по отношению к суммарной брутто-реакции выделения водорода в щелочном растворе:



в протекании которой участвуют частные электродные реакции [14]:



с образованием атомарного водорода по реакциям (2) и (4), гидрид иона H^- по реакции (3) и моногидридов металлов — компонентов сплава, которым сопутствует реакция молизации с образованием молекулы водорода H_2 из двух атомарных водородов:



с выделением энергии, равной 432.07 кДж/моль [15]. Следовательно, исходя из величины Q , можно утверждать, что молекула H_2 обладает прочной межатомной связью $\text{H}:\text{H}$.

На рис. 1, б (вставка) сопоставлены прямой и обратный ход ПК, снятых на активированной матрице катода из стали X18H10T. Для большей наглядности начальные участки ПК на вставках рис. 2, б показаны в увеличенном в 2.82 раза масштабе. В этом случае ход обратных ПК, снятых на активированных цинком матрицах, а затем выщелоченных 30 %-м раствором КОН при 323 К, сдвигается в более отрицательную сторону, что обусловлено адсорбционными процессами, а также обменными реакциями между компонентами матрицы катода в электрическом поле электрода, зависящими от потенциала нулевого заряда компонентов катода [16].

Содержание хрома в матрице катода составляло 18 % мас., никеля — 10, Ti — ~4, остальное, ~68 % мас. — железо и их потенциалы нулевого заряда ($E_{\text{н.з.}}$) соответственно равны: -0.45, -0.25, -0.70, -0.35 В относительно нормального водородного электрода (н.в.э.) [14].

Известно, что потенциал жидкого амальгамного электрода и расплавленного сплава определяется более электроотрицательным компонентом

амальгамы [15—17] и любого жидкого сплава [18—20]. Нам представляется, что потенциал нулевого заряда многокомпонентного твердого сплава, каковым является нержавеющая сталь X18H10T, можно рассчитать методом средневзвешенного потенциала. Рассчитанное значение средневзвешенного потенциала нулевого заряда катодной матрицы приведенного выше состава $E_{\text{н.з.}}^{\Sigma} = -0.4375 \text{ В}$.

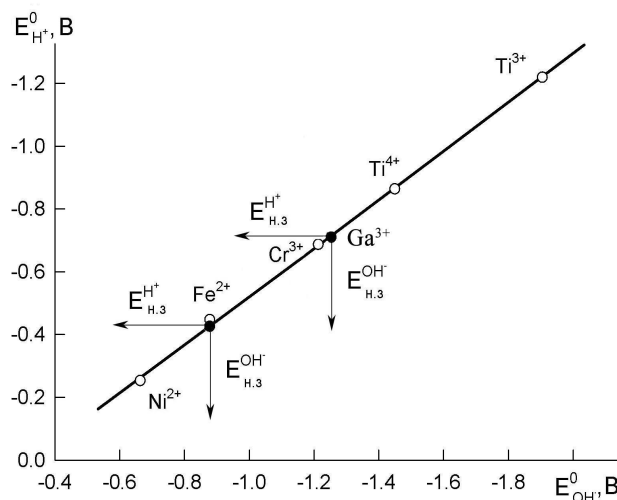


Рис. 2. Взаимосвязь стандартных электродных потенциалов в кислых и щелочных средах по данным Глестона [24] и Сухотина [14] и потенциалов нулевого заряда нержавеющей стали заряда: в кислых растворах $E_{\text{н.з.}}^{\text{H}^+} = -0.4375 \text{ В}$, в щелочных — $E_{\text{н.з.}}^{\text{OH}^-} = -0.886 \text{ В}$.

Для расчета $E_{\text{н.з.}}^{\Sigma}$ сплава нами были использованы потенциалы нулевого заряда для кислых растворов [14]. В реальных щелочных растворах потенциалы электродов сдвигаются в более электроотрицательную сторону. Поэтому в фундаментальных изданиях по теоретической электрохимии приводятся таблицы стандартных потенциалов для кислых и щелочных растворов [14, 15, 23, 24]. Различаются также и потенциалы нулевого заряда металлов и металлоидов в кислых и щелочных растворах.

Как видно из рис. 2, стандартные потенциалы компонентов исследуемой нержавеющей стали (НЖС) X18H10T (Ni, Fe, Cr, Ti) в кислых и щелочных растворах хорошо укладываются на прямую, что указывает на их взаимосвязь. Между ними существует четкая пропорциональная зависимость $E_{\text{H}^+}^0 - E_{\text{OH}^-}^0$ с отношением $\Psi = E_{\text{OH}^-}^0 / E_{\text{H}^+}^0 = 1.140$. Такая же зависимость наблюдается для потенциалов нулевого заряда в кислых и щелочных растворах. Поэтому на прямую $E_{\text{H}^+}^0 - E_{\text{OH}^-}^0$ также хорошо

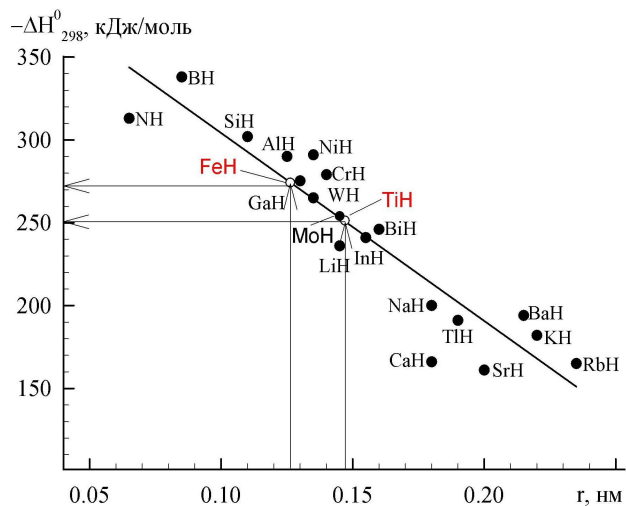
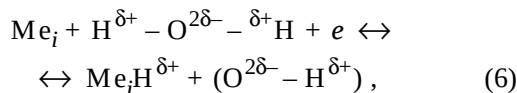


Рис. 3. Зависимость теплоты образования моногидридов некоторых металлов от величины атомного радиуса.

укладываются потенциалы нулевого заряда для галлия $H_{H,3}^{Ga} = -0.69$ В в кислом растворе 0.01 М $HClO_4$ [14] и -1.25 В — в щелочном (30 % КОН) [18]. Используя расчетное средневзвешенное значение $E_{H,3}^{\Sigma} = -0.4375$ В для НЖС в кислых растворах, определили его значение в щелочных растворах — $E_{H,3} = -0.886$ В.

Полученные данные показывают, что в щелочных растворах в области потенциалов $E_i = -0.886$ — -1.45 В поверхность катода из НЖС заряжена отрицательно, и разряду ионов водорода H^+ на нем предшествуют адсорбционные процессы молекул воды (H_2O), в которых распределение электронной плотности анизотропно [16—19, 25]. На двух атомах водорода в молекуле воды сосредоточены два положительных заряда примерно по $+0.3 e$ (e — заряд электрона) и отрицательные заряды по $-0.3 e$ на двух неподеленных парах электронов на кислороде [16]:



где $\delta^+ = 0.3 e$, а концентрацию образующихся гидридов металлов $Me_i H$ согласно [26] можно представить уравнением:

$$[Me_i H] = k_1 i_k = k_2 a_{H_2O} \exp\left(-\frac{\alpha E_i F}{RT}\right). \quad (7)$$

После кратких преобразований получим:

$$i_k = k_i a_{H_2O} [Me_i H]^{-1} \exp\left(-\frac{\alpha E_i F}{RT}\right), \quad (8)$$

где k_i — константа скорости, $k_i = k_2/k_1$; a — активность молекул воды в двойном электрическом слое [16—20], остальные — общеизвестные величины.

На рис. 3 приведена зависимость стандартных энтальпий реакций диссоциации моногидридов некоторых переходных металлов VIII, VI подгрупп (NiH, CrH, MoH, WH и др.) и металлов IIIb подгруппы и др. Используя метод сравнительного расчета физико-химических свойств М.Х. Карапетьянца [21], из зависимости $\Delta H_{298}^0 - r_w$ определили значения ΔH_{298}^0 моногидридов TiH и FeH, компоненты которых (Ti, Fe) входят в состав нержавеющей стали. Для моногидридов TiH, FeH, NiH и CrH значения ΔH_{298}^0 соответственно равны: -250 , -272 , -290 и -276 кДж/моль (рис. 3).

Из данных рис. 1 видно, что наблюдаемые стационарные потенциалы при $i_k = 0$ близки к равновесным потенциалам реакции выделения водорода из воды ($E_{равн} = E_{ст}$). Поэтому $E_{ст}$ были использованы для расчета перенапряжения выделения водорода по уравнению [12]:

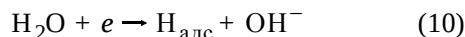
$$\eta_{H_2} = E_{ст} - E_i. \quad (9)$$

Для определения кинетических параметров реакции выделения водорода на неактивированных (рис. 4) и активированных (рис. 5) катодах из нержавеющей стали X18H10T зависимость перенапряжения η_{H_2} от плотности тока строили в полулогарифмических координатах $\eta_{H_2} - \lg i_k$.

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что перенапряжение выделения водорода $a_k^a = \eta_{H_2}^a$ на активированном катоде при температурах 313—358 К в 2.05—2.49 раза ниже, чем на неактивированном. Угловые коэффициенты b_k^H для процесса выделения водорода на неактивированном катоде при повышении температуры от 313 до 358 К возрастают на 55.8 %, а на активированном катоде — уменьшаются на 1.613 %. Такое различие в величинах угловых коэффициентов обусловлено редокс-реакциями, протекающими при катодном восстановлении хроматов, титанатов, ферратов и др. Полученные ПК позволили рассчитать кинетические параметры реакции катодного выделения водорода на неактивированном и активированном катодах в 30 %-м растворе КОН при температуре 298—358 К. Из анализа хода кривых перенапряжения выделения водорода в интервале температур 298—358 К и кинетических параметров, приведенных в табл. 1, следует, что реакция электровосстановления водорода из воды проте-

кает по двухстадийному механизму.

Первая стадия отвечает уравнению



и описывается уравнением Фольмера–Батлера [22]:

$$\eta_k = \frac{2.303RT}{\alpha z F} \lg i_0 + \frac{2.303RT}{\alpha z F} \lg i_k, \quad (11)$$

при z , равном числу электронов, принимающих участие в реакции, в данном случае $z=1$.

Вторая стадия — реакция Гейровского:

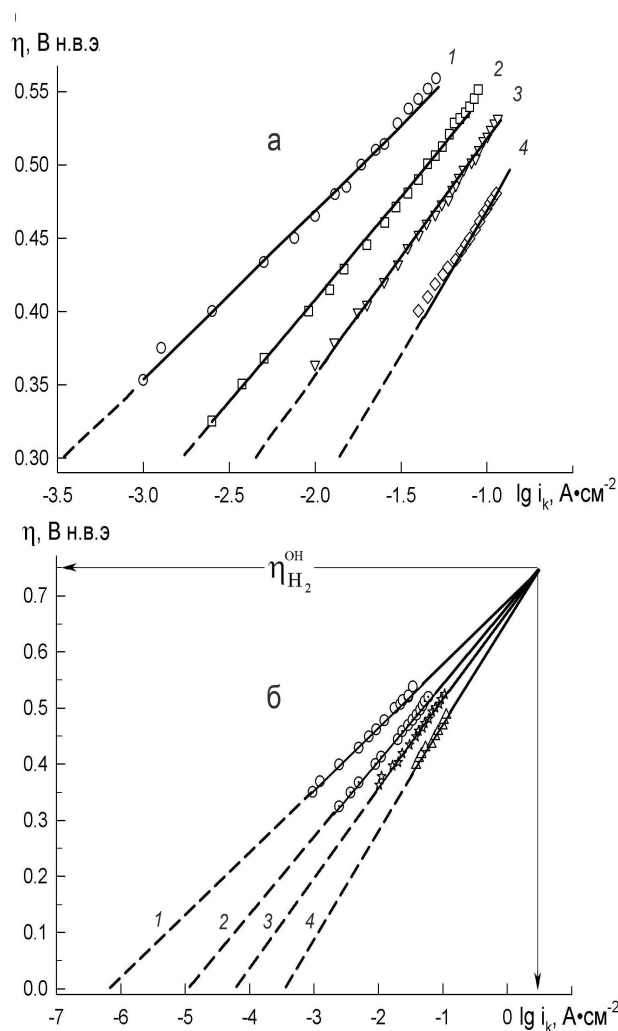
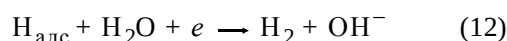


Рис. 4. Зависимость перенапряжения катодной реакции выделения водорода от $\lg i_k$ (а) и определение предельных перенапряжения $\eta_{\text{H}_2}^{\text{OH}}$ и плотности тока i_k^{OH} в области потенциалов 0.35—0.55 В (б) на неактивированном электроде из нержавеющей стали X18H10T при T , К: 1 — 298; 2 — 313; 3 — 328; 4 — 343.

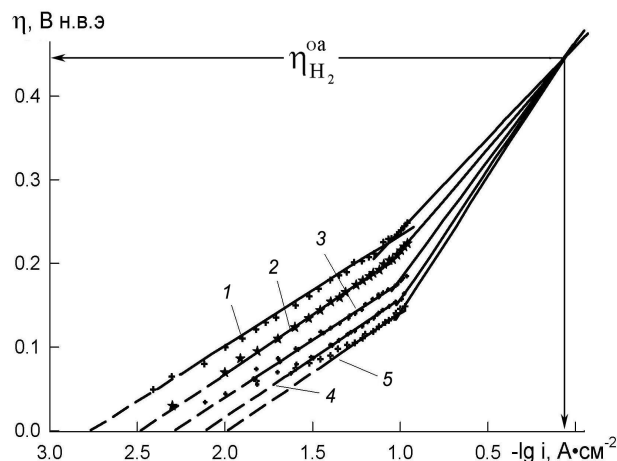


Рис. 5. Зависимость перенапряжения выделения водорода на активированном электроде из нержавеющей стали X18H10T от температуры, К: 1 — 298; 2 — 313; 3 — 328; 4 — 343; 5 — 358 и определение предельных перенапряжения $\eta_{\text{H}_2}^{\text{oa}}$ и плотности тока i_k^{oa} .

отвечает уравнению Гейровского [12, 13, 27]:

$$\eta_{\text{H}_2} = \frac{2.303 RT}{\alpha_{\text{r}} F} \lg i_0 + \frac{2.303 RT}{\alpha_{\text{r}} F} \lg i_k = a_k + b_k \lg i_k, \quad (13)$$

где a_k — постоянная, зависящая от температуры и природы металла катода, равная перенапряжению выделения водорода η_{H_2} при плотности тока $i_k = 1 \text{ A/cm}^2$; b_k — угловой коэффициент зависимости $\eta_{\text{H}_2} - \lg i_k$; α_{r} — коэффициент переноса электронов в уравнении Гейровского [27].

При расчете b_k в уравнении (13), для случая $z=1$, $\alpha_{\text{r}}=0.5$ и температур 298, 313, 328, 343, 358 К получим следующие значения теоретических угловых коэффициентов: 0.1182, 0.124, 0.13018, 0.13612, 0.14208 соответственно. Величины перенапряжения выделения водорода при температурах 298—358 К на неактивированных ($a_k^{\text{H}} = \eta_k^{\text{H}}$) (рис. 4) и активированных ($a_k^{\text{a}} = \eta_k^{\text{a}}$) катодах из стали X18H10T (рис. 5) приведены в табл. 1. На неактивированном катоде наблюдается отчетливая зависимость $\eta_{\text{H}_2} - \lg i$ от температуры: так, при $\eta_{\text{H}_2}^{\text{OH}} = 0.75 \text{ В}$ $i_k^{\text{H}} = 3.16 \text{ A/cm}^2$, а для активированного катода при $\eta_{\text{H}_2}^{\text{oa}} = 0.442 \text{ В}$ $i_k^{\text{a}} = 0.89 \text{ A/cm}^2$.

Данные табл. 1 показывают, что перенапряжение выделения водорода на неактивированном катоде $a_k^{\text{H}} = \eta_k^{\text{H}}$ при $i_k = 1 \text{ A/cm}^2$ и температурах 313 и 358 К составляет 0.686 и 0.660 В, а на активированном $a_k^{\text{a}} = \eta_k^{\text{a}}$ равно 0.335 и 0.265 В соответственно. Следовательно, активация поверхности катода жидким металлическим цинком с после-

Т а б л и ц а 1

Кинетические параметры реакции электрохимического выделения водорода на неактивированном и активированном катодах из нержавеющей стали в 30 %-м растворе КОН в зависимости от температуры

Параметры	Температура, К					Расчетные значения параметров
	298	313	328	343	358	
a_k^H , В	0.696	0.686	0.679	0.664	0.660	$E_i^H = 116.54$
b_k^H , В	0.116	0.140	0.162	0.194	0.213	$\eta_{H_2}^{OH} = 0.750$; $i_k^{OH} = 3.16$
α	0.509	0.443	0.401	0.351	0.300	$E_{\eta_{H_2}}^{OH} = \eta_{H_2}^{OH} \cdot \alpha z F = 36.182$
i_0^H , А/см ²	$6.92 \cdot 10^{-7}$	$1.15 \cdot 10^{-5}$	$6.17 \cdot 10^{-5}$	$3.80 \cdot 10^{-4}$	$2.40 \cdot 10^{-3}$	
a_k^a , В	0.364	0.335	0.298	0.276	0.265	$E_i^a = 49.78$
b_k^a , В	0.124	0.124	0.122	0.124	0.122	$\eta_{H_2}^{oa} = 0.442$; $i_k^{oa} = 0.89$
α	0.476	0.500	0.533	0.548	0.582	$E_{\eta_{H_2}}^{oa} = \eta_{H_2}^{oa} \cdot \alpha z F = 20.299$
i_0^a , А/см ²	$1.66 \cdot 10^{-3}$	$2.63 \cdot 10^{-3}$	$4.27 \cdot 10^{-3}$	$6.31 \cdot 10^{-3}$	$8.32 \cdot 10^{-3}$	
a_k^H / a_k^a	1.91	2.05	2.28	2.41	2.49	
i_0^a / i_0^H	$2.40 \cdot 10^3$	$2.29 \cdot 10^2$	$0.69 \cdot 10^2$	16.61	0.228	

дующим его удалением снижает перенапряжение выделения водорода при 313 и 358 К в 2.05 и 2.49 раза соответственно. При этом токи обмена для активированных катодов при температурах 298—328 К возрастают в $2.40 \cdot 10^3$ — $0.69 \cdot 10^2$ раза (табл. 1).

Интересно, что если продлить поляризационные кривые η_{H_2} — $\lg i$ до их взаимного пересечения (рис. 4 и 5), то получим точку пересечения кривых, которая отвечает предельному перенапряжению $\eta_{H_2}^0$, описываемому уравнением А.В. Гордынского [28]:

$$\eta_{H_2}^0 = E_{\eta_{H_2}}^0 / \alpha z F. \quad (14)$$

Экстраполяцией $\lg i_k$ -кривых до точки пересечения $\eta_{H_2}^{OH}$ — $\lg i_k$ для неактивированных (рис. 4) и активированных катодов (рис. 5) были получены $\eta_{H_2}^{OH} = 0.75$ В и $\eta_{H_2}^{oa} = 0.442$ В соответственно (табл. 1).

Для расчета и сопоставления энергий активации электродных реакций, рассчитанных из предельного перенапряжения, уравнение (14) преобразуют к виду [28]:

$$E_{\eta_{H_2}}^0 = \eta_{H_2}^0 \cdot \alpha z F, \quad (15)$$

где $\eta_{H_2}^0$ — предельное перенапряжение выделения водорода; α — коэффициент переноса заряда; z — число электронов, принимающих участие в электродной реакции, равное 1; F — число Фарадея (96484).

Значение энергии активации $E_{\eta_{H_2}}^{OH}$ для элект-

родной реакции выделения водорода на неактивированных катодах из нержавеющей стали, протекающей по двухстадийному механизму (уравнения (10) и (12) при 298 К), рассчитано по уравнению:

$$E_{\eta_{H_2}}^{OH} = \eta_{H_2}^{OH} \cdot \alpha z_1 F, \quad (16)$$

где $\eta_{H_2}^{OH} = 0.75$ В; $\alpha = 0.509$; $z = 1$. Тогда $E_{\eta_{H_2}}^{OH} = 0.75 \cdot 0.509 \cdot 196484 = 36832.8$ Дж/моль (36.833 кДж/моль).

Значение энергии активации, полученное на катоде из неактивированной нержавеющей стали, свидетельствует о том, что скорость реакции выделения водорода из воды в щелочном растворе лимитируется кинетическими ограничениями [12, 13, 27, 28].

Для электродной реакции выделения водорода на активированном катоде из той же марки стали предельное перенапряжение $\eta_{H_2}^{oa} = 0.442$ В и коэффициент переноса электронов $\alpha = 0.476$ (табл. 1), то есть практически почти в 2 раза меньше. Поэтому рассчитанная по уравнению (17) энергия активации реакции (1), протекающей по двухстадийному механизму на активированном катоде из той же стали, составляет:

$$E_{\eta_{H_2}}^{oa} = \eta_{H_2}^{oa} \cdot \alpha z_1 F, \quad (17)$$

где $\eta_{H_2}^{oa} = 0.442$; $\alpha = 0.476$; $z = 1$; $T = 298$ К.

Подставив числовые значения в уравнение

(17), получим: $E_{\eta_{H_2}}^{oa} = 0.442 \cdot 0.476 \cdot 1.96484 = 20299.46$ Дж/моль (20.299 кДж/моль). В этом случае скорость выделения водорода из воды на активированном катоде с получением наноструктурированной матрицы в щелочном растворе лимитируется диффузионными ограничениями.

Чем же обусловлены различающиеся величины энергии активации, полученные на неактивированной матрице катода и активированной? Почему энергия активации выделения водорода на активированной матрице катода примерно в 2 раза меньше? Чтобы ответить на эти вопросы, необходимо определить количественный состав поверхностных слоев, образующихся на поверхнос-

ти активированных катодов из нержавеющей стали X18H10T, методом электронной ОЖЕ-спектроскопии. Спектры на поверхности катодов снимали на спектрометре Jamp-10S фирмы JEOL с участка поверхности образцов размером 10 мкм^2 . На рис. 6 приведены электронные спектрограммы, которые свидетельствуют, что в состав катодных матриц входит также и кислород. Очевидно, при высокотемпературной прокатке листов нержавеющей стали кислород проникает на значительные глубины с образованием оксидных соединений хроматов, титанатов, ферратов (Ni(II), Cr(VI), Ti(IV), Fe(III) и др.). Поэтому каталитические свойства на неактивированных катодных матрицах не проявляются (табл. 2), а в случае

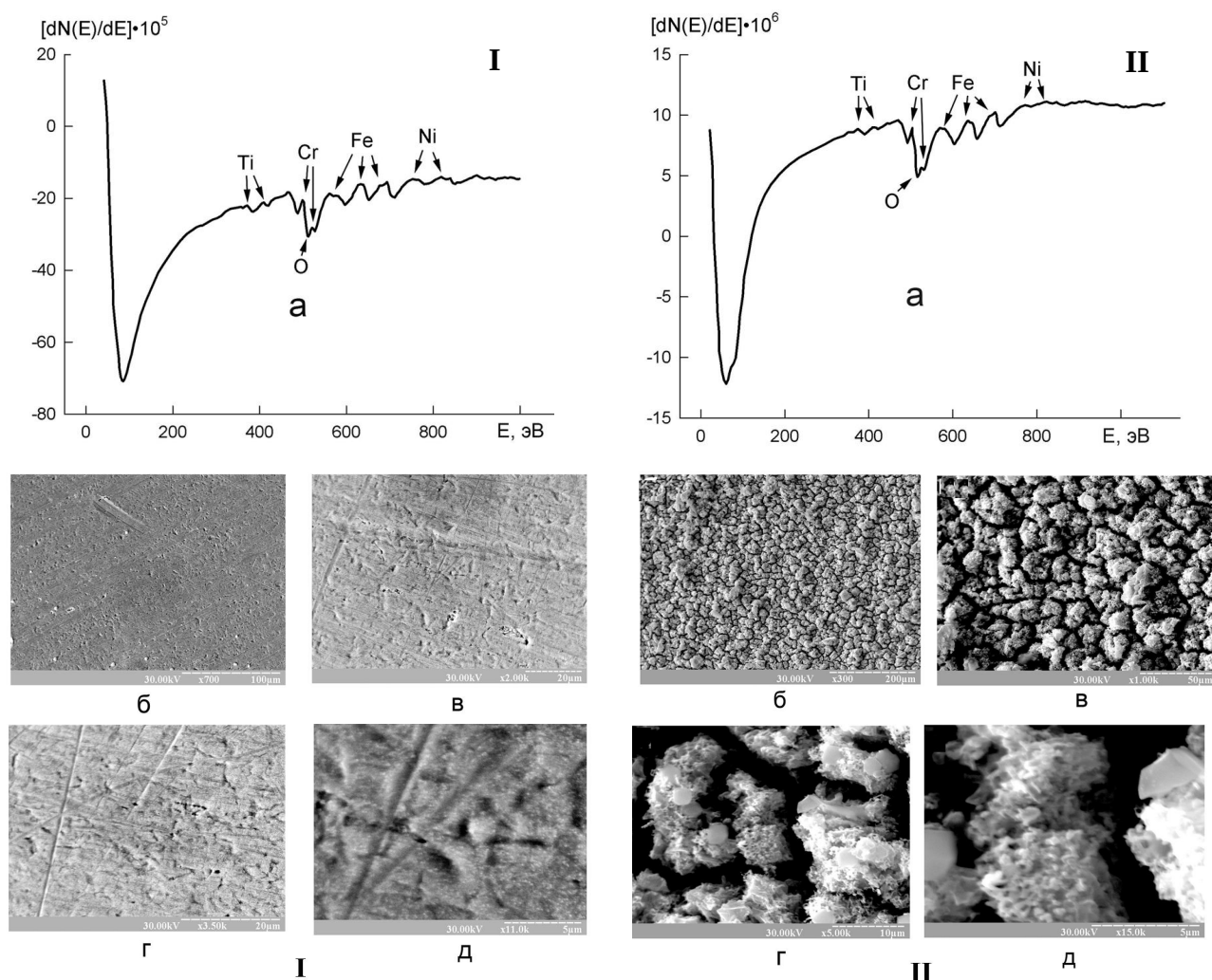


Рис. 6. Электронная ОЖЕ-спектрограмма (а) поверхностного слоя катодов из нержавеющей стали X18H10 и их микрофотографии (б–д): б — поляризационные кривые не снимались; в–д — снимались в 30 %-м КОН на катодах из неактивированной (I) и активированной (II) нержавеющей стали.

Т а б л и ц а 2

Параметры ЭОС при количественном анализе поверхностных пленок на неактивированных матрицах катодов из стали X18H10T8, полученных при различном времени травления аргонном высокой чистоты

Элемент	I	II	K	A	C _i	C _{пл}
Опыт 1, $\tau = 0$ мин, исходная поверхность						
Ti	407.0	412.0	0.230	20740	1.39	NiTiO ₃ – 1.71; Ni ₂ TiO ₄ – 2.51
O	508.0	521.0	0.350	1271291	56.26	FeTiO ₃ – 1.67; Fe ₂ TiO ₄ – 2.46
Cr	526.0	531.0	0.290	73256	3.93	NiCrO ₄ – 7.24; NiCr ₂ O ₇ – 11.26
Fe	698.0	709.0	0.150	215946	22.31	FeO – 48.35
Ni	844.0	858.0	0.220	229201	16.12	NiO – 7.71; Ni – 17.09
Опыт 2, $\tau = 10$ мин, $h = 150$ Å						
Ti	383.0	390.0	0.230	18039	2.92	NiTiO ₃ – 3.38; Ni ₂ TiO ₄ – 5.01
O	508.0	520.0	0.350	511629	55.48	FeTiO ₃ – 3.32; Fe ₂ TiO ₄ – 4.88
Cr	524.0	532.0	0.290	54731	7.18	NiCrO ₄ – 12.50; NiCr ₂ O ₇ – 19.65
Fe	700.0	711.0	0.150	103687	26.24	FeO – 40.79
Ni	840.0	856.0	0.220	47025	8.10	Ni – 1.99
Опыт 3, $\tau = 10$ мин, $h = 150$ Å						
Ti	419.0	423.0	0.230	18655	0.58	NiTiO ₃ – 2.77; Ni ₂ TiO ₄ – 4.11
O	508.0	521.0	0.350	2891202	59.70	FeTiO ₃ – 2.72; Fe ₂ TiO ₄ – 4.01
Cr	525.0	531.0	0.290	175790	4.37	NiCrO ₄ – 10.26; NiCr ₂ O ₇ – 16.13
Fe	697.0	711.0	0.150	566147	27.29	Fe ₂ O ₃ – 52.65
Ni	844.0	863.0	0.220	245357	8.07	NiO – 2.44; Ni – 4.91
Опыт 4, $\tau = 20$ мин, $h = 300$ Å						
Ti	415.0	424.0	0.230	60055	2.94	NiTiO ₃ – 3.34; Ni ₂ TiO ₄ – 4.95
O	508.0	522.0	0.350	1691641	54.34	FeTiO ₃ – 3.28; Fe ₂ TiO ₄ – 4.83
Cr	526.0	531.0	0.290	76334	2.96	NiCrO ₄ – 5.07; NiCr ₂ O ₇ – 7.97
Fe	696.0	718.0	0.150	442600	33.17	FeO – 65.34
Ni	844.0	856.0	0.220	129048	6.60	NiO – 4.89; Ni – 0.33

П р и м е ч а н и я. Здесь и в табл. 3 I и II — максимальные и минимальные энергетические параметры соответственно, эВ; K — коэффициент чувствительности при послойном ЭОС-анализе; A — амплитуда спектра; C_i — реальное содержание компонентов в фазовой пленке, % ат.; C_{пл} — состав пленки катодной матрицы, % мас.; τ — время ионного травления, мин; h — толщина травленного слоя, Å.

активированных цинком по описанной выше методике — проявляются (табл. 3).

Из рис. 6, I, б–д видно, что поверхность неактивированных матриц катодов остается практически гладкой при увеличении в 300, 1000, 5000 и даже 15000 крат. Структура активированной матрицы катода сильно отличается от структуры неактивированной матрицы (рис. 6, II, б–д).

Структура катодов из неактивированной НЖС (рис. 6, I, б–д) близка к прокатно-ровной поверхности, покрытой слоем хроматов никеля, титанатов никеля, титанистого железняка и др., которые имеют высокое перенапряжение выделения водорода. Катоды из активированной НЖС (рис. 6,

II, б–д) имеют микроструктурированную, сильно развитую поверхность, состоящую из моногидридов NiH, CrH, TiH, FeH и дигидридов NiH₂, CrH₂, TiH₂ и FeH₂, образование которых сопровождается деполяризационными эффектами под действием напряженности двойного электрического слоя, достигающего 10⁶ В [18]. Эти моногидриды и дигидриды участвуют также в реакциях рекомбинации и диспропорционирования, которые обуславливают низкое предельное перенапряжение ($\eta_{H_2}^{oa} = 0.442$ В) и высокие значения токов обмена. В результате активации поверхность матриц катодов приобретает большую активность, поскольку реальная (истинная) поверхность многократно уве-

Т а б л и ц а 3

Параметры ЭОС при количественном анализе модифицированных поверхностных пленок на катодных матрицах из стали X18H10T, полученных при различном времени травления аргонном высокой чистоты

Элемент	I	II	K	A	C_i	$C_{пл}$
Опыт 1, $\tau = 0$ с, исходная поверхность						
Ti	407.0	417.0	0.230	90757	5.43	NiTiO ₃ – 4.95; Ni ₂ TiO ₄ – 7.35
O	497.0	510.0	0.350	1015192	39.92	FeTiO ₃ – 4.86; Fe ₂ TiO ₄ – 7.16
Cr	518.0	524.0	0.290	112857	5.35	NiCr ₂ O ₇ – 11.55
Fe	691.0	708.0	0.150	422880	38.79	FeO – 2.21; Fe – 44.02
Ni	837.0	846.0	0.220	168016	10.51	Ni – 10.55
Опыт 2, $\tau = 10$ с, $h = 5 \text{ \AA}$						
Ti	405.0	417.0	0.230	118109	3.86	NiTiO ₃ – 3.91; Ni ₂ TiO ₄ – 5.80
O	497.0	511.0	0.350	2083087	44.70	FeTiO ₃ – 3.84; Fe ₂ TiO ₄ – 5.65
Cr	518.0	520.0	0.290	–35922	0.96	NiCrO ₄ – 1.46; NiCr ₂ O ₇ – 1.87
Fe	689.0	710.0	0.150	678900	34.75	ZnO – 6.29; FeO – 46.52
Ni	832.0	846.0	0.220	370268	12.78	Fe – 10.44; Ni – 14.22
Zn	990.0	996.0	0.170	64724	2.95	
Опыт 3, $\tau = 30$ с, $h = 15 \text{ \AA}$						
Ti	409.0	424.0	0.230	85619	3.80	NiTiO ₃ – 3.89; Ni ₂ TiO ₄ – 5.78
O	501.0	514.0	0.350	1559730	45.54	FeTiO ₃ – 3.82; Fe ₂ TiO ₄ – 5.63
Cr	522.0	528.0	0.290	104467	3.69	NiCrO ₄ – 5.70; NiCr ₂ O ₇ – 8.96
Fe	697.0	707.0	0.150	452825	30.84	FeO – 35.64; Fe – 13.74
Ni	840.0	851.0	0.220	347246	16.13	Ni – 16.84
Опыт 4, $\tau = 60$ с, $h = 30 \text{ \AA}$						
Ti	410.0	420.0	0.230	225940	6.13	NiTiO ₃ – 6.08; Ni ₂ TiO ₄ – 9.01
O	502.0	515.0	0.350	2331776	41.57	FeTiO ₃ – 5.96; Fe ₂ TiO ₄ – 8.78
Cr	523.0	529.0	0.290	278233	5.98	NiCrO ₄ – 8.11; NiCr ₂ O ₇ – 14.04
Fe	698.0	709.0	0.150	764026	31.80	Fe – 39.03
Ni	842.0	855.0	0.220	511615	14.52	Ni – 8.99
Опыт 5, $\tau = 480$ с, $h = 240 \text{ \AA}$						
Ti	409.0	422.0	0.230	151314	4.96	NiTiO ₃ – 4.58; Ni ₂ TiO ₄ – 6.79
O	502.0	514.0	0.350	187322	39.81	FeTiO ₃ – 4.49; Fe ₂ TiO ₄ – 6.62
Cr	523.0	529.0	0.290	223197	5.81	NiCrO ₄ – 8.09; NiCr ₂ O ₇ – 12.73
Fe	697.0	708.0	0.150	687216	34.55	FeO – 2.91; Fe – 44.60
Ni	841.0	855.0	0.220	433925	14.87	Ni – 10.19

П р и м е ч а н и е. τ — время ионного травления, с.

личивается и проявляет каталитическую активность [12, 13, 28, 29].

Как видно из табл. 3, образовавшаяся после активации развитая поверхность содержит те же исходные компоненты, которые характерны для НЖС. Различие наблюдается только для хрома, содержание которого в исходной нержавеющей стали составляет 18 %, а в сплаве после активации — только 4.94 %, что обусловлено высокой растворимостью хрома в цинке и, как следствие,

низкой эвтектической температурой, равной 415 °С [30]. Растворимость хрома в цинке при 464 °С — 1.0 % мас. [30], а при 500 °С — 1.5 % ат. [31]. Для никеля, титана и железа отклонение обнаруженных количеств компонентов наблюдается в допустимых пределах (табл. 2). Следует отметить, что в табл. 3 приведены результаты ОЖЕ-спектрального анализа поверхности катодных сплавов после многократного снятия поляризационных кривых выделения водорода из 30 %-го раствора

КОН при температурах 298—358 К. Образовавшаяся после активации развитая поверхность содержит меньше кислорода примерно на 15—20 %, следовательно, количество хроматов NiCrO_4 , NiCr_2O_7 , титанатов NiTiO_3 , FeTiO_3 , Ni_2TiO_4 , Fe_2TiO_4 , ферратов $\text{Fe}[\text{Fe}_2\text{O}_4]$, $\text{Ni}[\text{Fe}_2\text{O}_4]$, $\text{Fe}[\text{Ni}_2\text{O}_4]$, Fe_2O_3 при активации цинком уменьшается в результате восстановления до низших соединений или до элементного состояния. Как следствие, токи обмена на активированных матрицах катодов возрастают в зависимости от температуры на 2—3 порядка (табл. 1 и рис. 7).

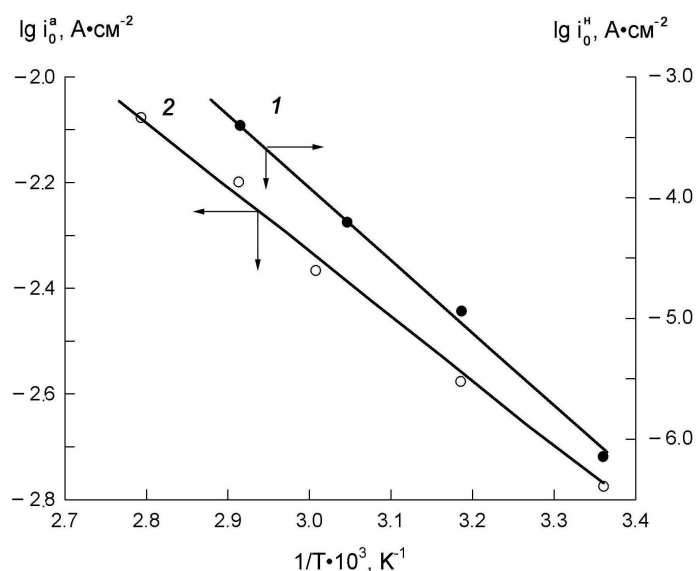
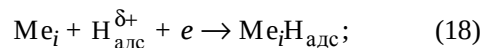


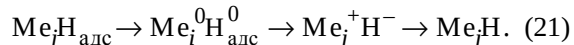
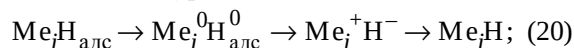
Рис. 7. Определение энергии активации выделения водорода на неактивированном (1) и активированном (2) электродах из нержавеющей стали X18H10T по температурной зависимости токов обмена. $E_{i_0}^H = 116.54$; $E_{i_0}^a = 49.78$ кДж/моль.

Данные рис. 7 были использованы для расчета энергии активации. Полученные значения E_a показывают, что реакция восстановления водорода из воды в щелочном 30 %-м растворе КОН на неактивированных матрицах катода сопровождается энергией активации, равной 116.54 кДж/моль, на активированной матрице эта величина составляет 49.78 кДж/моль. Высокие значения энергий активаций химических реакций, характерных для кинетического контроля, в данном случае обусловлены образованием на границе раздела фаз матрица катода—электролит барьерного слоя, состоящего из хроматов и бихроматов, титанатов Ni(II) , Fe(II) , Cr(VI) и др., обладающих низкой электропроводностью и близкой к нулевой ионной про-

водимостью. Поэтому устранение барьерного слоя путем восстановления жидким цинком (при температуре 750 °С в расплаве хлоридов) хроматов, бихроматов, титанатов до металлического состояния привело к активации поверхности нержавеющей стали и приданию ей каталитических свойств. После активации цинком поверхность матриц катодов из НЖС приобрела в щелочных растворах отрицательный потенциал, и на атомах Cr, Ni, Ti и Fe стали адсорбироваться индуцированные положительно заряженные диполи $\text{H}^{\delta+}-\text{O}^{2\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ молекул воды, ориентирующиеся положительно индуцированными атомами водорода к приведенным выше отрицательно заряженным поверхностным атомам компонентов сплава-катода. Механизм индуцированной адсорбции диполя $\text{H}^{\delta+}-\text{O}^{2\delta-}-\text{H}^{\delta+}$, детально рассмотренный в работе [12], можно представить следующей совокупностью уравнений:



Образовавшиеся в процессе электровосстановления частицы с адсорбированным атомарным водородом $\text{Me}_i\text{H}_{\text{адс}}$ и $\text{Me}_j\text{H}_{\text{адс}}$ стимулируют, вследствие высокой энергии сродства водорода к электрону, обменные реакции с атомами водорода по уравнениям типа $\text{Me}_i + \text{H} = \text{Me}_i^+ + \text{H}^- = \text{Me}_i\text{H}$, превращаясь за наносекунды или тысячные миллидоли секунды в гидриды Me_iH или моногидриды в соответствии с уравнениями:



Из-за высокого сродства электрона к атомному водороду в молекулах Me_iH и Me_jH образуются гидрид-ионы H^- и моногидриды с высокими, как было показано выше, значениями теплот образования гидридов (рис. 3) и энергий связи [20]. Причем в данном случае при образовании молекул гидридов участвуют по два электрона: по электрохимической реакции (один e) и по обменным реакциям — второй электрон ($\Sigma e = 2$) в соответствии с уравнениями (18)—(21). Поэтому энергия активации реакции выделения водорода на активированных катодах при $z = 2$ отвечает уравнению:

$$E_{\alpha\eta_{\text{H}_2}}^a = 0.442 \cdot 0.476 \cdot 2 \cdot 96484 = 40599.0 \text{ Дж/моль} = 40.60 \text{ кДж/моль}. \quad (22)$$

Следовательно, на активированной поверхности катода из нержавеющей стали Х18Н10Т скорость выделения водорода по реакциям (20), (21) лимитируется кинетическими ограничениями.

Межэлектронное взаимодействие в двойном электрическом слое приводит к ротации молекул воды поворотом двух частично положительно заряженных против ($H^{\delta+}$) к отрицательно заряженной поверхности электрода и, как следствие, к адсорбции двух частиц $H^{\delta+}$ из каждой молекулы воды [18]. Последнее и обуславливает кинетические ограничения скорости катодного выделения водорода на активированном электроде из Х18Н10Т.

На неактивированной матрице катода из-за высокой концентрации кислорода в хроматах и бихроматах никеля, железа, а также титанатах никеля и других активность кислорода высокая и поэтому гидриды с кислородсодержащими компонентами сплава не образуются, что приводит к низким скоростям обменных процессов. Как следствие, токи обмена (табл. 1) на неактивированной матрице катода имеют малые значения, энергии активации — большие.

Таким образом, нами разработан метод активации поверхности матриц катодов из нержавеющей стали Х18Н10Т, заключающийся в нанесении пленки цинка методом погружения в ванну жидкого цинка с выдержкой в течение 15 с при 1023 К, с последующим удалением цинка и получением развитой поверхности, обладающей каталитическими свойствами и, как следствие, малым перенапряжением выделения водорода, что позволяет изготавливать высоко эффективные катоды для электролитического получения водорода.

РЕЗЮМЕ. Встановлено закономірності виділення водню з 30 %-го розчину КОН на неактивованих і активованих матрицях катодів з нержавіючої сталі Х18Н10Т у залежності від температури. Знайдено, що на активованих електродах перенапруга виділення водню в залежності від температури зменшується в 2—2.5 рази. Визначено кінетичні параметри виділення водню на неактивованих і активованих електродах. Показано, що кутовий коефіцієнт і коефіцієнт переносу заряду в залежності $\eta_H - \lg i_k$ на активованому електроді близькі до теоретичних значень. Запропоновано механізм розряду індикованих протонів молекул води на поверхні електрода, який включає також створення моногідрідів компонентів сплаву. Розраховано енергії активації виділення водню. Виявлено, що швидкість виділення водню як на неактивованих, так і на активованих електродах лімітується кінетичними обмеженнями. Отри-

мано величини граничної перенапруги і граничного струму виділення водню в безактиваційній області.

SUMMARY. The laws governing hydrogen evolution from a 30% KOH solution at unactivated and activated matrices of Kh18N10T stainless steel cathodes depending on temperature have been established. It has been found that hydrogen evolution overpotential at activated electrodes decreases by a factor of 2—2.5 depending on temperature. The kinetic parameters of hydrogen evolution at unactivated and activated electrodes have been determined. It has been shown that the angular coefficient and charge-transfer coefficient in the relation $\eta_H - \lg i_k$ at activated electrode are close to the theoretical values. A discharge mechanism of induced protons of electrode surface water molecules, which involves formation of monohydrides of alloy constituents, is proposed. The activation energies of hydrogen evolution have been determined. It has been shown that the hydrogen evolution rate both at unactivated and at activated electrode is controlled by kinetic restrictions. The values of limiting overpotential and limiting hydrogen evolution current in the activation-free region have been determined.

1. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. -М.: Химия, 1977. -С. 264.
2. Couper A.M., Pletcher D., Walsh F.C. // Chem. Rev. -1990. -90, № 5. -Р. 837—865.
3. А.с. №170473 СССР. -Опубл. 1965; Бюл. № 9.
4. Пат. 1065821 ФРГ. -Опубл. 1961.
5. Пат. 1052370 ФРГ. -Опубл. 1956.
6. Пат. 1183892 ФРГ. -Опубл. 1964.
7. Пат. 1496954 ФРГ. -Опубл. 1973.
8. Пат. 884905 Великобритания. -Опубл. 1961.
9. Пат. 2278798 Франция. -Опубл. 1975.
10. Пат. 1072915 Канада. -Опубл. 1980.
11. Реми Г. Курс неорганической химии. -М.: Мир, 1974. -Т. 2.
12. Козин Л.Ф., Машкова Н.В. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 10. -С. 106—115.
13. Козин Л.Ф., Машкова Н.В. // Там же. -2009. -75, № 11. -С. 48—54.
14. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.
15. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В. др. Свойства неорганических соединений. -Л.: Химия, 1983.
16. Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. -Киев: Наук. думка, 1989.
17. Козин Л.Ф. Физикохимия и металлургия высокочистой ртути и ее сплавов. -Киев: Наук. думка, 1992.
18. Козин Л.Ф., Гайдин А.В. // Журн. прикл. химии. -2009. -82, № 3. -С. 414—423.
19. Козин Л.Ф., Волков С.В. Химия и технология высокочистых металлов и металлоидов. -Киев: Наук. думка, 2002. -Т. 1.

20. Делимарский Ю.К., Марков Б.Ф. Электрохимия расплавленных солей. -Металлургиздат, 1960.
21. Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. -М.: Наука, 1965.
22. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. -М.: Мир, 2003.
23. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. -М.: Изд-во иностр. лит., 1954.
24. Глестон С. Введение в электрохимию. -М.: Изд-во иностр. лит., 1951.
25. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987.
26. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. // Защита металлов. -1984. 20, № 1. -С. 14—24.
27. Феттер К. Электрохимическая кинетика. -М.: Химия, 1967.
28. Городынский А.В. Вольтамперометрия. Кинетика стационарного электролиза. -Киев: Наук. думка, 1988.
29. Физика твердого тела. Энциклопедический словарь / Под ред. В.Г. Барьяхтара. -Киев: Наук. думка, 1998. -Т. 2.
30. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. -М.: Metallurgizdat, 1962.
31. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. -М.: Металлургия, 1970. -Т. 1.

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

Поступила 31.03.2011

УДК 551.138.661.876

Е.И. Болдырев, Е.В. Шмаров, Л.И. Железнова, О.В. Быстрик

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА И КОБАЛЬТА

Исследована возможность синтеза композитных материалов электролизом из водных электролитов на основе оксидных соединений хрома и кобальта. Найдены оптимальные условия их получения и максимальная скорость осаждения на различных материалах. Состав композита определен с помощью химического, термogrавиметрического и ИК-спектроскопического методов.

ВВЕДЕНИЕ. Композиты являются новыми неорганическими материалами, обладающими функциональными возможностями, расширяющими их применение в различных областях науки и техники. Диапазон применения композитов очень широк: от деталей бытовой техники до конструкций современных лазерных установок, сенсорных систем и катализаторов [1].

Как правило, в композитных материалах (КМ) используют несколько компонентов, на основе свойств которых, их объемной доли, размеров фаз возможно прогнозирование соответствующих свойств [2]. В качестве КМ часто используют оксиды тугоплавких материалов, так как они характеризуются высокой химической стойкостью, стабильностью в широком температурном диапазоне и др. [3]. Свойства композитных материалов зависят также и от метода их получения: нанесение покрытий плазменным напылением, вакуум-

ное и эмиссионное нанесение, электрохимическое осаждение, осаждение из газовой фазы [4].

В данной работе был выбран метод электрохимического осаждения из водных электролитов как наиболее технологичный, позволяющий получать КМ воспроизводимого состава, что является его существенным преимуществом. Плотность тока и величина потенциала позволяют сравнительно легко регулировать состав получаемых композитных материалов.

Цель данной работы — создание нового КМ на основе оксидных соединений хрома и кобальта, а также определение состава полученного материала. Для этого нами использованы основные положения теории бифункциональной электрохимической системы, на основании которых можно синтезировать электролизом водных растворов соединения оксидного характера неполного восстановления [5].

© Е.И. Болдырев, Е.В. Шмаров, Л.И. Железнова, О.В. Быстрик, 2011

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Композитные материалы на основе оксидных соединений хрома и кобальта получали из электролита, содержащего, г·л⁻¹: CrO₃ — 300; HF — 0.2–0.4; CoCO₃ — 0.01–0.03. Для того, чтобы не вводить в водный электролит другие лиганды (кроме F⁻ в виде фтористоводородной кислоты), использовали углекислую соль кобальта, анион которой удалялся из раствора в виде диоксида углерода. Карбонат кобальта готовили по методике, описанной в работе [6].

Условия электролиза: температура 18–25 °С, катодная плотность тока 25 А·дм⁻². Материалом катода являлись: сталь марки 1Х18Н10Т, никель, медь и платина. После электролиза осадок тщательно промывали, высушивали на воздухе и механически отделяли от катода. Содержание хрома и кобальта в полученном осадке определяли атомно-абсорбционным методом.

Термогравиметрический анализ был выполнен на оборудовании МОМ-Будапешт с Al₂O₃-эталоном. Навеска составляла 145 мг, скорость нагрева 5 °С/мин, температурный интервал 18–600 °С. Чувствительность гальванометров ДТГ — 1/10, ДТА — 1/3. ИК-спектроскопическое исследование оксидных соединений хрома и кобальта выполняли на Фурье-спектрофотометре ФСМ-1201 в области 500–4000 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. В процессе электролиза были получены плотные черные покрытия, характеризующиеся хорошей адгезией с материалом основы для всех вышеприведенных металлов. В основе метода получения КМ лежит принцип саморегулирования соотношения скоростей электрохимических и химических реакций на границах электрод—пленка и пленка—электролит. На границе раздела пленка—электролит происходит формирование самой пленки за счет восстановления ионов разряжающегося металла или растворения самого металла до промежуточной степени окисления, а на границе электрод—пленка — расходование вещества пленки за счет дальнейшего восстановления его до низших валентных форм, вплоть до металла. С помощью физико-химических методов (термогравиметрии и ИК-спектроскопии) установлено, что синтезированное таким образом соединение является оксидно-гидроксидным [5].

Предварительными опытами были определены условия совместного осаждения оксидных соединений хрома и кобальта. Для установления за-

висимости содержания кобальта от состава электролита и условий электролиза была проведена оптимизация условий синтеза КМ. Как известно [7], материал основы играет важную роль при получении электрохимических осадков. Было исследовано влияние материала основы на количество осаждающегося кобальта. Результаты приведены на рис. 1, а. Из них следует, что на стали и никеле наблюдается максимальное количество кобальта в композите, а на подложке из платины были об-

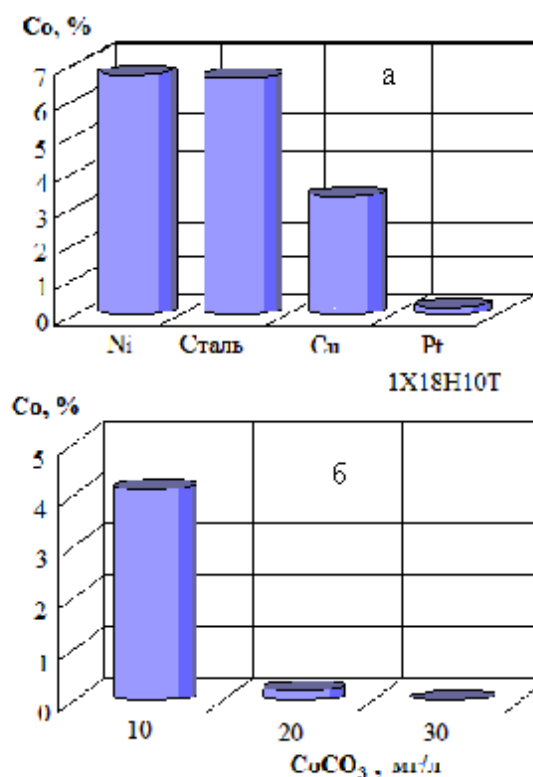


Рис. 1. Содержание кобальта в осадке в зависимости от применяемого материала основы (а) и количества вводимого карбоната кобальта (б).

наружены лишь его следы. Исследовано влияние концентрации ионов кобальта в электролите на его количество в полученном композитном материале (рис. 1, б). Из рисунка видно, что увеличение концентрации ионов кобальта в электролите приводит к снижению его содержания в КМ, осаждаемом на катоде из стали.

Процесс совместного осаждения, естественно, зависит от применяемой плотности тока при электролизе. В связи с этим было исследовано влияние плотности тока на количество кобальта в осадке. Результаты представлены ниже:

$i, \text{A} \cdot \text{дм}^{-2}$	15	25	40	60	80	100
Co, %	5.5	7.3	4.3	2.4	1.5	0.5

Увеличение плотности тока от 15 до 25 $\text{A} \cdot \text{дм}^{-2}$ приводит к максимальному количеству кобальта в осадке — 7.3 %, а дальнейшее ее возрастание при осаждении ведет к снижению содержания кобальта.

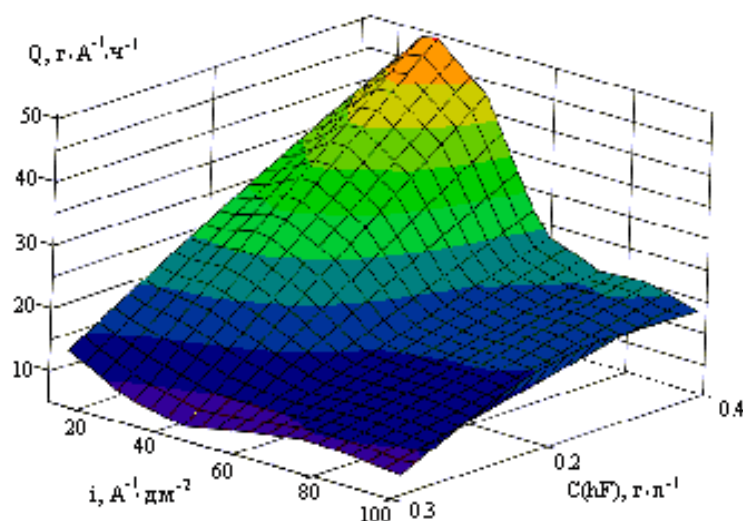


Рис. 2. Зависимость привеса продукта от плотности тока и концентрации плавиковой кислоты в электролите.

Далее оптимизацию проводили при помощи исследования трехмерной зависимости — привеса продукта ($Q, \text{г} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$) от плотности тока ($i, \text{A} \cdot \text{дм}^{-2}$) и концентрации HF в электролите ($C(\text{HF}), \text{г} \cdot \text{л}^{-1}$). Согласно полученной зависимости (рис. 2) было установлено, что максимальный привес продукта с наивысшим содержанием кобальта можно полу-

чить из электролита состава, $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$: CrO_3 — 200, HF — 0.4, CoCO_3 — 0.01 при плотности тока 30 $\text{A} \cdot \text{дм}^{-2}$ на стальной или никелевой подложке.

Состав композиционного материала исследовали с помощью ИК-спектроскопического и термогравиметрического методов анализа.

Термогравиметрический метод исследования позволил получить более детальную информацию о составе КМ, в частности, о содержании в нем различных видов воды и OH^- -групп. Общее количество воды и OH^- -групп оценивали, исходя из потери веса в температурном интервале 18—600 °C. На термограмме (рис. 3) образца композитного материала наблюдаются три эндозффекта: первый при 100—160 °C связан с потерей воды, второй эндозффект связан с окончательным удалением остатков воды в диапазоне температур 260—310 °C. Дальнейшее нагревание образца приводит к появлению эндозффекта в температурном интервале 370—400 °C, что можно объяснить полным удалением гидроксидных групп. Таким образом, общая потеря массы составляет 9 %, из которых 6.2 % соответствуют потере воды и 2.8 % — OH^- -групп. Дальнейшее увеличение температуры приводит к появлению экзозффекта при 500 °C и увеличению веса образца, что обусловлено его окислением воздухом и перестройкой кристаллической структуры.

Данные ИК-спектров (рис. 4) согласуются с результатами термогравиметрии. Анализ ИК-спектров композитного материала, синтезированного

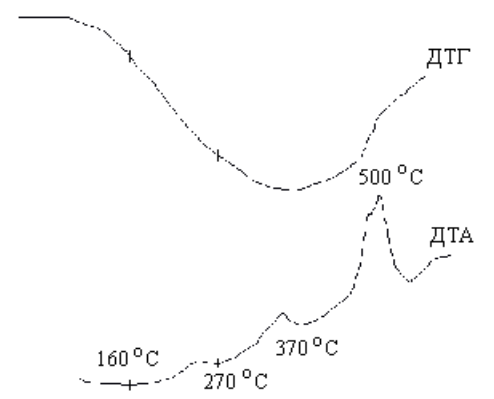


Рис. 3. Термогравиметрические кривые синтезированного композитного материала.

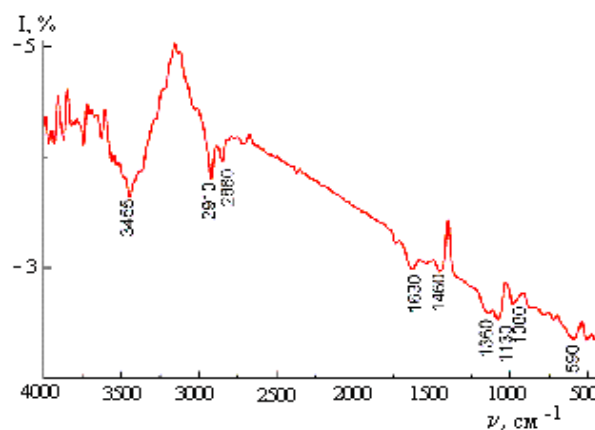


Рис. 4. ИК-спектры синтезированного композитного материала.

электрохимическим методом, показал наличие молекул воды и гидроксигрупп, имеющих различную природу связи.

Широкая интенсивная полоса поглощения в области $3400\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ соответствует $\nu_{\text{H}_2\text{O}(\text{OH})}$ кристаллизационно и химически связанных молекул воды. Полосы при 1600 см^{-1} отвечают деформационным колебаниям OH^- -групп и химически связанных молекул воды. О наличии гидроксидных групп можно судить по полосе поглощения деформационных колебаний ниже 1200 см^{-1} (на наших спектрах эта полоса наблюдается при 1080 см^{-1}). В низкочастотной области колебаний проявляются полосы, характерные для связи металл—кислород при $660\text{--}500\text{ см}^{-1}$.

ВЫВОДЫ. Определены условия получения нового композитного материала на основе продуктов неполного восстановления (оксидо-гидроксидных соединений хрома и кобальта), полученного из водного электролита методом электросинтеза. Проведена оптимизация состава электролита и установлены условия получения максимальной массы продукта, содержащего наибольшее количество кобальта, $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$: CrO_3 — 300, HF — 0.2, CoSO_3 — 0.01 при плотности тока $30\text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$ на стальной основе. Продукт является оводненным композиционным материалом, в котором содержится 6.2 % воды и 2.8 % гидроксидных групп, что подтверждается физико-химическими анализами — термогравиметрии и ИК-спектроскопии.

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

РЕЗЮМЕ. Досліджено можливість отримання композитних матеріалів електролізом водних розчинів електролітів на основі оксидних сполук хрому та кобальту. Знайдено оптимальні умови їх синтезу та максимальну швидкість осадження на різних матеріалах. Встановлено склад композитного матеріалу за допомогою хімічного, термогравіметричного та ІЧ-спектроскопічного методів.

SUMMARY. We have studied the possibility of producing composite materials by electrolysis of aqueous electrolytes on the base of chromium and cobalt oxide compounds. Optimum conditions for their obtaining are developed and the maximum rate of deposition on different materials is found. The constituents of the composite material are determined with the help of chemical and IR-spectroscopic techniques.

1. Мэтьюз Ф., Ролингс Р. Композитные материалы. Механика и технология. -М.: Техносфера, 2004.
2. Чвалун С.Н. // Природа. -2000. № 7. -С 39—42.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. -М.: Физматлит, 2005.
4. Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Новоторцев В.М. // Успехи химии. -2010. -79, № 8. -С. 758— 779.
5. Иванова Н.Д., Иванов С.В. // Там же. -1993. -62, № 10. -С. 963—974.
6. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. -М.: Химия, 1974.
7. Иванова Н.Д., Тараненко Н.И., Квятковская Г.А. и др. // Технология и организация производства. -1975. -№ 8. -С. 59—63.

Поступила 03.02.2011

УДК 543.57: 543.38: 53.089.68

Б.М. Чугунов, Т.Н. Ковальчук, В.П. Антонович, Е.К. Малиновский**ПРИМЕНЕНИЕ КРИОСКОПИИ
ДЛЯ АТТЕСТАЦИИ НОВЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ПЕСТИЦИДОВ**

На материале независимых стандартных образцов состава пестицидов изучены измерительные возможности нескольких вариантов предложенной нами методики криоскопического анализа. Показаны методические преимущества определения общего содержания примесей в образце с использованием экспериментально установленных криоскопических констант. Этот способ предложен для применения в качестве одного из нескольких независимых методов анализа при реализации программы аттестации материала стандартных образцов пестицидов с массовым содержанием основного вещества более 98 %. Метрологическая оценка полученных данных свидетельствует о достоверности результатов криоскопического анализа.

ВВЕДЕНИЕ. Широкое применение пестицидов (гербицидов, инсектицидов, фунгицидов и др.) в различных сферах хозяйственной деятельности [1] вызывает необходимость высокочувствительного определения этих органических токсикантов в водах, почвах, донных отложениях, биообъектах, продуктах питания. Для решения этой актуальной задачи используют, как правило, различные инструментальные методы анализа, в которых для градуировки средств измерительной техники (преимущественно) и контроля правильности получаемых результатов (в ряде случаев) необходимы стандартные образцы состава (СО) пестицидов.

Надежное измерение содержания основного компонента с относительной погрешностью не более 2 % в препарате действующего вещества пестицида — необходимое условие изготовления соответствующего СО. В ДСТУ-Н ISO Guide 34:2006 [2] приведены четыре основных подхода для установления нормируемой характеристики стандартного образца: а) измерение одним методом анализа в одной лаборатории; б) измерение двумя и более независимыми методами в одной лаборатории; в) измерение сетью лабораторий, использующих один метод; г) измерение сетью лабораторий, использующих два и более независимых метода.

При создании СО чистых веществ вариант "в" неприемлем, а вариант "г" не имеет преимуществ перед вариантом "б", так как при достаточной квалификации исполнителей лабораторий-участников погрешность определения массовой доли основного компонента в индивидуальном веществе, обусловленная варьированием операторов и средств

измерительной техники, будет незначимой по сравнению с погрешностью, связанной с варьированием методов анализа.

В то же время использование только одного метода анализа (вариант "а") при отсутствии подробной информации о всех имеющихся в образце примесях и о возможном их влиянии на результаты анализа может привести к существенным ошибкам. Однако получение такой информации затруднительно при работе с большим набором небольших количеств веществ разной природы и поступивших из различных источников. Выходом в такой ситуации может стать использование независимых СО тех же веществ для оценки правильности аттестации. Однако такие СО не всегда доступны. Кроме того, применение независимого СО для аттестации собственного ухудшает метрологические характеристики последнего на величину погрешности аттестации независимого СО, что также нежелательно.

Таким образом, при аттестации СО состава чистых органических веществ (в том числе пестицидов) наиболее предпочтительным представляется сочетание нескольких независимых методов анализа (вариант "б"), так как этот подход позволяет избежать грубых промахов и минимизировать погрешность аттестации. При этом результаты, полученные разными методами, объединяются, а суммарная погрешность рассчитывается как корень квадратный из суммы квадратов суммарных погрешностей каждого метода и стандартного отклонения среднего значения (или разности между значениями, если метода два) результатов,

полученных каждым способом.

Для обеспечения единства измерений в количественном химическом анализе важно реализовать передачу размера единицы измерения (прослеживаемость, *traceability*) от национальных или международных эталонов, являющейся характеристикой результата измерения, благодаря которой он может быть связан с соответствующими эталонами посредством неразрывной цепи сопоставлений. Эту функцию выполняют, в основном, стандартные образцы веществ и материалов. Поэтому желательно, чтобы хотя бы один из методов аттестации самих СО обеспечивал такую прослеживаемость. Руководство ДСТУ-Н ISO Guide 35:2006 [3] для обеспечения прослеживаемости аттестованных характеристик СО к единицам СИ устанавливает несколько "первичных" методов (кулонометрия, гравиметрия, криоскопия, титриметрия, масс-спектрометрия с изотопным разбавлением). Из перечисленных методов для аттестации СО чистых органических веществ наибольший интерес представляют титриметрия и криоскопия, которая позволяет устанавливать общее содержание примесей в образце, независимо от их природы.

Ранее нами была предложена методика криоскопического анализа, пригодная для использования в технологии СО [4, 5]. Поскольку возможность применения криоскопии при аттестации стандартных образцов пестицидов практически не изучена, целью данной работы было исследование возможности использования предложенной криоскопической методики применительно к широкому кругу пестицидов и оценка её метрологических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для взвешивания образцов применяли весы Ohaus AR 2140 2-го класса точности. В качестве независимых СО использовали ГСО ВНИИ химических средств защиты растений (Российская Федерация), аналитические стандарты Riedel-de-Haën и собственные образцы (2,4-Д кислота, бентазон и дикотекс), материал которых был аттестован независимыми методами.

Дифференциальный способ регистрации температуры образца в процессе плавления обладает большей чувствительностью к тепловым эффектам по сравнению с использовавшимся ранее [4] интегральным способом. Это позволяет повысить прецизионность измерений и уменьшить навеску анализируемого образца. Поэтому в данной рабо-

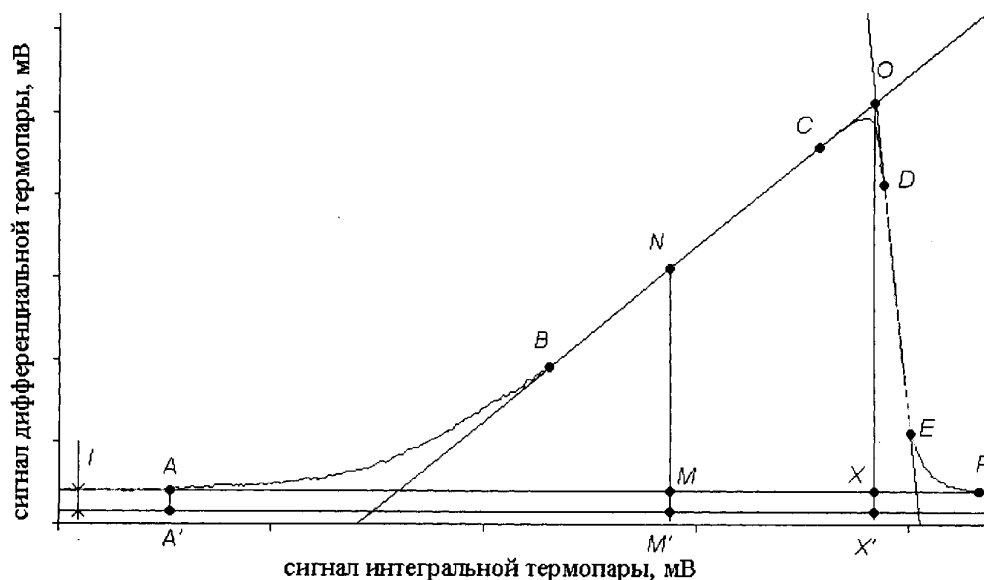
те мы использовали только дифференциальную измерительную схему.

Суть нашей методики состоит в следующем [5]. В стеклянную пробирку внешним диаметром 5 мм, содержащую анализируемый образец массой 25—30 мг, помещали один из рабочих спаев дифференциальной термопары, другой рабочий спай которой был помещен в такую же пробирку, содержащую несколько капель силиконового масла ПМС 300. Дифференциальную термопару изготавливали, спаивая одноименные концы двух термопар типа К (хромель—алюмель). В качестве нагревательного блока использовали термостат колонок газового хроматографа Кристалл-2000М (СКБ Хроматек, Россия). Температуру в термостате хроматографа измеряли аналогичной термопарой типа К, рабочий спай которой помещали в такую же пробирку, что и анализируемый образец, содержащую несколько капель силиконового масла, а холодный спай термостатировали в ледяной бане при 0 °С. Калибровали термопару по платиновому термометру сопротивления класса допуска А (по ГОСТ 6651-94). ЭДС дифференциальной и интегральной термопар в ходе анализа измеряли прецизионным мультиметром Picotest M3500A (Тайвань), укомплектованным десятиканальным устройством расширения измерительных входов.

Термограммы исследуемых образцов записывали в диапазоне 35—40 °С, начиная с температуры примерно на 20—25 °С ниже температуры плавления образца и заканчивая при температуре приблизительно на 15 °С выше температуры плавления. Скорость увеличения температуры нагревательного блока во всех случаях составляла 0.3 градуса в минуту. В данной работе криоскопическому анализу были подвергнуты вещества с температурами плавления в диапазоне от 29—30 °С (триаллат) до 245 °С (карбазол).

Затем строили зависимость сигнала дифференциальной термопары (ось ординат) от ЭДС интегральной термопары (ось абсцисс), которая вблизи температуры плавления образца имела вид, представленный на рисунке (кривая *ABNCDEF*).

Поскольку энергия, полученная образцом за единицу времени, пропорциональна разнице температур между нагревательным блоком (им в условиях эксперимента фактически является пробирка, в которой находится образец) и образцом, а сигнал интегральной термопары прямо пропорционален времени, прошедшему с начала анализа, то



Общий вид зависимости сигнала дифференциальной термопары от температуры термостата в области плавления образца.

площадь фигуры $A'ABNCOXX'M'$ пропорциональна энергии, затраченной на плавление образца. Здесь точка A соответствует началу плавления, точка O , образованная пересечением касательных BNC и DE , — окончанию процесса плавления; линия $A'M'X'$ — ходу температуры нагревательного блока, AMF — ходу температуры образца в отсутствие теплового эффекта плавления. Линии AMF и $A'M'X'$ параллельны друг другу, расстояние l между ними находили расчетным способом, исходя из равенства площадей фигур $A'ABNCOXX'M'$ и $ABNCDEFX'M$. Площадь фигуры $XODEF$, отвечающая энергии, необходимой на нагревание образца и термопары от температуры, соответствующей точке O , до температуры, соответствующей точке F , равна площади фигуры $A'AMXX'M'$, а l равно отношению площади фигуры $XODEF$ к длине отрезка AMX .

Температуру образца в отсутствие плавления принимали равной температуре, регистрируемой интегральной термопарой, так как она фактически регистрирует температуру образца силиконового масла с массой, примерно равной массе анализируемого образца и находящегося в тех же условиях. Разницей температур, обусловленной различием их масс и теплоемкостей, мы пренебрегали, полагая, что она намного меньше суммарной погрешности измерения температуры. Температуру образца в ходе плавления находили по разности между сигналами интегральной и дифферен-

циальной термопар с учетом нулевого смещения сигнала последней. Так, например, температура образца (в мВ) в произвольно взятой точке N равна разнице между значением абсциссы точки N и длиной отрезка MN (этот отрезок перпендикулярен оси абсцисс). Вблизи точки плавления (участок CD кривой $ABNCDEF$) значение сигнала дифференциальной термопары находили из уравнения соответствующей касательной. Долю жидкой фазы f в произвольно взятой точке N находили из отношения площадей фигур $A'ABNMM'$ и $A'ABNCOXX'M'$, первая из которых соответствует энергии, затраченной на плавление той части образца, которая перешла в жидкую фазу при температуре, соответствующей точке N , а вторая — энергии, необходимой на плавление всего образца.

Все расчеты площадей производили в программе Microsoft Excel путем суммирования площадей простых фигур, на которые разбивали фигуру, площадь которой требовалось определить. Длины отрезков и координаты точек пересечения прямых также находили расчетным способом. Депрессию температуры плавления образца ΔT , необходимую для расчета суммарного содержания примесей, находили из соотношения:

$$\Delta T = T_{\text{пл}} - T_{0.5}, \quad (1)$$

где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления образца; $T_{0.5}$ — температура, при которой расплавилась ровно половина образца. Ее значение находили из зави-

симости температуры образца от обратной величины доли жидкой фазы [5, 6]. При этом $T = T_{0.5}$ если $1/f = 2$.

Суммарное содержание примесей в образце может быть найдено методом добавок графическим способом либо по формуле:

$$W_{\text{прим}}, \% \text{ мол.} = \frac{a \cdot \Delta T}{\Delta T' - \Delta T}, \quad (2)$$

где a — концентрация искусственной добавки (в % мол.); ΔT — криоскопическое понижение температуры плавления исходного образца; $\Delta T'$ — криоскопическое понижение температуры плавления образца того же препарата в присутствии искусственной добавки [4, 7]; либо непосредственно из кривых плавления анализируемого препарата по формуле:

$$W_{\text{прим}}, \% \text{ мол.} = A \cdot \Delta T, \quad (3)$$

где $W_{\text{прим}}$ — суммарное содержание примесей в образце; ΔT — криоскопическое понижение температуры плавления (в градусах Кельвина); A — криоскопическая константа, % мол./К), которая численно равна общему содержанию примесей (% мол.), вызывающему понижение температуры плавления основного компонента на 1 К. Следует отметить, что константа A , используемая в работах по аналитическому применению криоскопии, отличается от той, которую обычно приводят в литературе по физической химии, что связано с различием способов выражения содержания примесей. Необходимые для оценки общего содержания примесей по уравнению (3) криоскопические константы (A) исследуемых веществ находили по уравнениям:

$$A = \frac{\Delta H_{\text{мольн}}}{R \cdot T_0^2}; \quad (4)$$

$$\Delta H_x = K \cdot \frac{S_x}{m_x \cdot E_x}; \quad (5)$$

$$K = \frac{\Delta H_{\text{эт}} \cdot m_{\text{эт}} \cdot E_{\text{эт}}}{S_{\text{эт}}}, \quad (6)$$

где $H_{\text{мольн}}$ — мольная энтальпия плавления основного компонента; R — универсальная газовая постоянная; T_0 — температура плавления основного компонента при отсутствии в нем примесей (в градусах Кельвина); ΔH_x и $\Delta H_{\text{эт}}$ — удельные энтальпии плавления (в Дж/г) анализируемого и эталонного веществ соответственно; m_x и $m_{\text{эт}}$ — массы (в г) подвергнутых плавлению образцов

анализируемого и эталонного веществ соответственно; S_x и $S_{\text{эт}}$ — площади (в мВ^2), образованные кривыми плавления (площади соответствующих фигур $ABNCDEFXM$ на рисунке) образцов анализируемого и эталонного веществ соответственно; E и $E_{\text{эт}}$ — коэффициенты чувствительности термопары (мВ/К) для областей плавления анализируемого и эталонного веществ соответственно [6].

Из уравнений (5) и (6) видно, что K (Дж/(мВ·К)) не зависит от природы вещества сравнения и определяется только чувствительностью измерительной схемы к тепловому эффекту. Поэтому для расчета K можно использовать ряд различных веществ, что позволит учесть погрешность измерения теплоемкости, обусловленную различием механических свойств разных соединений в твердом состоянии, переведя ее в разряд случайных ошибок. В табл. 1 приведены результаты определения коэффициента K для ряда веществ, которые мы использовали в дальнейшем для определения теплоемкостей плавления анализируемых препаратов пестицидов. Мольная доля основного вещества перечисленных соединений найдена по формуле (3), криоскопические константы рассчитаны по формуле (4), исходя из литературных данных.

Т а б л и ц а 1

Результаты определения коэффициента K и мольной доли основного вещества $W_{\text{осн}}$ (найден криоскопическим способом) в веществах, использованных для калибровки измерительной схемы по теплоемкости плавления

Соединение	K , Дж/(мВ·К)	$W_{\text{осн}}$, % мол.
Стеариновая кислота	52.20	98.8
Пальмитиновая кислота	66.07	99.5
Ацетанилид	46.63	99.8
Бензойная кислота	51.90	99.8
Адипиновая кислота	52.87	99.7
Салициловая кислота	41.42	99.8
Антрацен	50.47	99.6
Карбазол	50.88	99.5

Усреднив все экспериментальные (а не только средние, приведенные в табл. 1) значения коэффициента K , получили $K = 52.8 \pm 3.3$ Дж/(мВ·К) при доверительной вероятности $P = 0.95$.

Метод добавок позволяет получить более надежные результаты, так как сводит к минимуму си-

Т а б л и ц а 2

Результаты определения суммарного содержания примесей ($W_{\text{прим}}$, % мол.) в стандартных образцах бентазона, дикотекса, диниконазола, пиразона и флудиоксонила методом добавок с использованием формулы (2)

Образец	Смесь 1	Смесь 2	Смесь 3	Смесь 4
Бентазон (ба- загран)	0.12 ± 0.02 (4,4'-дихлор- бензофенон, 0.9)*	0.12 ± 0.02 (4,4'-ди- хлорбензофенон, 2.0)	0.14 ± 0.03 (дико- текс, 1.4)	
Дикотекс	0.31 ± 0.05 (ацетани- лид, 0.44)	0.34 ± 0.07 (ацетани- лид, 0.81)	0.35 ± 0.09 (ацетани- лид, 1.89)	0.41 ± 0.08 (4,4'-дихлор- бензофенон, 0.99)
Диниконазол (суми-8)	0.4 ± 0.1 (диизооктил- фталат, 0.74)	0.31 ± 0.08 (диизоок- тилфталат, 1.2)	0.33 ± 0.08 (диизоок- тилфталат, 1.64)	0.38 ± 0.06 (моспи- лан, 1.3)
Пиразон (фе- назон)	0.44 ± 0.09 (диизоок- тилфталат, 0.68)	0.40 ± 0.09 (диизоок- тилфталат, 1.23)	0.64 ± 0.15 (диизоок- тилфталат, 1.78)	0.62 ± 0.12 (4,4'-дихлор- бензофенон, 0.55)
Флудиоксонил (максим)	0.41 ± 0.07 (диизоок- тилфталат, 0.95)	0.33 ± 0.11 (диизоок- тилфталат, 1.41)	0.34 ± 0.13 (диизоок- тилфталат, 1.8)	0.4 ± 0.11 (4,4'-дихлор- бензофенон, 0.98)

* В скобках указана использовавшаяся искусственная добавка и ее мольная доля.

стематические погрешности анализа. Калибровка термодатчиков в единицах температуры не требуется. В то же время при таком способе необходимо измерить депрессию температуры плавления не только анализируемого препарата, но и искусственных смесей, приготовленных на его основе. Кроме того, существенный вклад в суммарную погрешность анализа может внести и сама процедура приготовления искусственных смесей, так как состав полученной смеси может отличаться от заданного за счет остаточных количеств растворителя и потерь искусственной примеси при сушке. Использование расчета суммарного содержания примесей по уравнению (3) позволяет получить все необходимые данные из кривых плавления только исходного препарата, что значительно сокращает длительность и трудоемкость анализа, требует значительно меньшего количества вещества. Однако результаты, полученные таким образом, могут содержать значительные систематические погрешности, что требует дополнительного исследования правильности метода применительно к конкретным объектам. Кроме того, требуется калибровка термодатчиков в единицах температуры. В рамках данной работы представляет интерес сравнительная оценка измерительных возможностей перечисленных методических модификаций криоскопии применительно к независимым СО пестицидов. Искусственные смеси с концентрацией добавки в диапазоне 0.5—2 % мол. готовили, растворяя точную навеску (100 мг) анализируемого образца в определенном объеме раствора добавки с точно известной кон-

центрацией и упаривая полученный раствор при пониженном давлении на ротационном испарителе. Остаток высушивали под вакуумом (1—2 мм.рт.ст.) без нагревания в течение 12 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. В табл. 2 приведены результаты, полученные методом добавок по формуле (2). Ранее в качестве добавок мы старались использовать вещества с близкой к основному компоненту температурой плавления [4]. Однако в ходе работы было установлено, что диизооктилфталат наилучшим образом подходит в качестве искусственной добавки, так как имеет высокую температуру кипения, не возгорается в процессе сушки и имеет довольно большую молекулярную массу, что способствует повышению точности дозирования. Кроме того, это соединение имеет структуру, отличающуюся от структур исследуемых соединений, что сводит к минимуму вероятность образования твердого раствора с анализируемым образцом. Из приведенных в табл. 2 данных можно заключить, что природа использованных добавок, как и ожидалось, не влияла на результат анализа.

Суммарную погрешность определения общего содержания примесей в образце при использовании расчетного метода добавок выполняли по формуле:

$$\frac{\delta W_{\text{прим}}}{W_{\text{прим}}} = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{\delta(\Delta T_{\text{чист}})}{\Delta T_{\text{чист}}}\right)^2 + \left(\frac{\delta(\Delta T_{\text{смеси}})}{\Delta T_{\text{смеси}}}\right)^2}, \quad (7)$$

где $\delta(\Delta T_{\text{чист}})/T_{\text{чист}}$ — относительная погрешность определения температурной депрессии образца без добавки, причем $\delta(\Delta T_{\text{чист}})$ равно стандартному отклонению среднего значения измеренной величины, $\Delta T_{\text{чист}}$ — среднее значение температурной депрессии образца без добавки; $\delta(\Delta T_{\text{смеси}})/T_{\text{смеси}}$ — относительная погрешность определения температурной депрессии искусственной смеси.

В случае нескольких различных добавок суммарную относительную погрешность определения общего содержания примесей в образце $dW_{\text{прим}}/W_{\text{прим}}$ рассчитывали как суперпозицию относительных погрешностей, найденных для измерений по каждой отдельной добавке:

$$\frac{dW_{\text{прим}}}{W_{\text{прим}}} = \sqrt{\left(\frac{\delta W_{1\text{прим}}}{W_{1\text{прим}}}\right)^2 + \left(\frac{\delta W_{2\text{прим}}}{W_{2\text{прим}}}\right)^2}. \quad (8)$$

За результат определения общего содержания примесей в образце принимали среднее арифметическое значений, полученных по каждой отдельной добавке. Доверительный интервал при $P=0.95$ принимали равным удвоенной абсолютной суммарной погрешности определения мольной доли примесей.

При изготовлении искусственных смесей состав рассчитывали по процедуре приготовления, так как экспериментальные способы установления состава обладают значительной погрешностью и требуют дополнительных затрат вещества, что неприемлемо при работе с малыми количествами образца. Однако рассчитанный таким способом состав смеси в случае твердых веществ может значительно отличаться от фактического за счет присутствия остаточного содержания растворителей в смесях, потеря искусственной добавки при сушке образца, а также потеря остаточных количеств растворителей, содержащихся в исходном образце. Следует учесть, что поскольку молекулярная масса большинства органических растворителей (и воды) во много раз меньше молекулярной массы анализируемого вещества, даже следовые количества последних оказывают ощутимое влияние на депрессию температуры плавления. Указанные погрешности можно учесть, используя несколько искусственных смесей и объединяя полученные результаты. Возможное присутствие в образце значительных количеств остаточных растворителей может быть выявлено в результате повторного анализа исходного препарата после дополнительной сушки. Кроме того, на присутствие остаточных количеств растворителя в образце указывает также существенное занижение ре-

зультата криоскопического анализа по отношению к данным хроматографии. В данной работе в методе добавок общее содержание примесей $W_{\text{прим}}$ рассчитывали не только по формуле (2), но и графическим способом. В этом случае строили зависимость температурной депрессии (ΔT) от концентрации искусственной добавки (a). Суммарное содержание примесей находили по формуле:

$$W_{\text{прим}} = -\alpha/\beta, \quad (9)$$

где α и β — коэффициенты в уравнении зависимости $\Delta T = f(a)$, найденные методом наименьших квадратов. Погрешность определения суммарного содержания примесей находили по формуле:

$$\frac{\delta W_{\text{прим}}}{W_{\text{прим}}} = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{\delta \alpha}{\alpha}\right)^2 + \left(\frac{\delta \beta}{\beta}\right)^2}. \quad (10)$$

Абсолютные значения погрешностей $\delta \alpha$ и $\delta \beta$ расчета коэффициентов находили согласно [8] по формулам:

$$\delta \beta = \sqrt{\frac{m \cdot S_0^2}{m \cdot \sum_{i=1}^m \alpha_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m \alpha_i\right)^2}}; \quad (11)$$

$$\delta \alpha = \sqrt{\frac{\delta \beta^2}{m} \cdot \sum_{i=1}^m \alpha_i^2}; \quad (12)$$

$$S_0^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\Delta T - \Delta T_{\text{расч}})^2}{n - 2}, \quad (13)$$

где m — число исследованных искусственных смесей, включая и исходный образец; n — число измеренных значений ΔT для исходного препарата и всех искусственных смесей, изготовленных на его основе; $\Delta T_{\text{расч}}$ — значение ΔT , которое рассчитывали для каждого ΔT_i по уравнению зависимости $\Delta T = f(a)$, подставляя в него соответствующие значения мольной доли искусственной примеси a . Доверительный интервал при $P=0.95$, как и в расчетном методе добавок, принимали равным удвоенной абсолютной суммарной погрешности определения мольной доли примесей.

В табл. 3 обобщены результаты определения общего содержания примесей в образце графическим и расчетным вариантами метода добавок. Из приведенных здесь данных можно заключить, что расчетный вариант метода добавок является более предпочтительным, чем графический, так как обладает лучшими метрологическими характеристиками.

Т а б л и ц а 3

Результаты определения общего содержания примесей в образцах расчетным и графическим вариантами метода добавок

Образец	$W_{\text{прим}}$, % мол.	
	расчетный способ	графический способ
Бентазон	0.13 ± 0.03	0.1 ± 0.4
Дикотекс	0.36 ± 0.15	0.4 ± 0.7
Диниконазол	0.35 ± 0.11	0.3 ± 0.8
Пиразон	0.52 ± 0.18	0.7 ± 0.9
Флудиоксонил	0.38 ± 0.18	0.3 ± 0.8

Суммарную относительную погрешность определения общего содержания примесей в образце $\delta W_{\text{прим}}/W_{\text{прим}}$ при использовании уравнения (3) находили по формуле:

$$\frac{\delta W_{\text{прим}}}{W_{\text{прим}}} = 100 \cdot \quad (14)$$

$$\sqrt{\left(\frac{\delta(\Delta T)}{\Delta T}\right)^2 + \left(\frac{\delta E_x}{E_x}\right)^2 + \left(\frac{\delta(S_x \cdot m_x)}{(S_x \cdot m_x)}\right)^2 + \left(\frac{\delta K}{K}\right)^2 + \left(\frac{\delta T_0}{T_0}\right)^2},$$

где $\delta(S_x/m_x)/(S_x/m_x)$, $\delta T_0/T_0$, $\delta E_x/E_x$, $\delta K/K$ — соответственно относительные погрешности определения приведенной площади, температуры плавления анализируемого соединения при отсутствии примесей, температурной чувствительности термопары в области плавления исследуемого образца, коэффициента K , характеризующего чувствительность измерительной схемы к тепловому эффекту; $\delta(\Delta T)/\Delta T$ — относительная погрешность определения температурной депрессии образца, причем $\delta(\Delta T)$ равно стандартному отклонению среднего значения измеренной величины, ΔT — среднее значение температурной депрессии образца. Погрешность измерения чувствительности термопары не учитывали, поскольку ее значение ($<0.1\%$) пренебрежимо мало по сравнению со значениями других составляющих уравнения (4) (например, $\delta K/K = 3.13\%$). Поскольку T_0 находим из соотношения (15), где T — температура плавления исследуемого образца в градусах Кельвина:

$$T_0 = T + \Delta T, \quad (15)$$

то погрешность δT_0 рассчитывали по формуле:

$$(\delta T_0)^2 = (\delta T)^2 + (\delta(\Delta T))^2. \quad (16)$$

Первое слагаемое уравнения (16) в свою очередь является суперпозицией погрешности калибровки $\delta T_{\text{кал}}$ которая определяется точностью термометра, по которому калибруется термопара, и случайной погрешностью измерения температуры термопарой $\delta T_{\text{сл}}$ ($\delta T_{\text{сл}}$ — стандартное отклонение среднего ряда измеренных значений температуры плавления образца). Для платинового термометра сопротивления класса допуска А с НСХ 100П максимально допустимая погрешность измерения температуры ($\delta T_{\text{кал}}$) согласно паспорту термометра:

$$\delta T_{\text{кал}} = 0.15 + 0.002 \cdot t, \quad (17)$$

где t — температура плавления в градусах Цельсия.

Таким образом, суммарную относительную погрешность $\delta T_0/T_0$ находили по формуле:

$$\frac{\delta T_0}{T_0} = \sqrt{\left(\frac{\delta(\Delta T)}{\Delta T}\right)^2 + \left(\frac{\delta T_{\text{кал}}}{T_0}\right)^2 + \left(\frac{\delta T_{\text{сл}}}{T_0}\right)^2}. \quad (18)$$

Предположив, что молярная масса каждой присутствующей в образце примеси не превышает молярную массу основного компонента более чем в 2 раза, мольную долю можно принять равной массовой доле [9]. При этом границы абсолютной погрешности рассчитывают по формуле:

$$\Delta, \% \text{ мас.} = \sqrt{(100 - W_{\text{осн}})^2 + (\Delta, \% \text{ мол.})^2}, \quad (19)$$

где $\Delta, \% \text{ мол.}$ — границы абсолютной погрешности в мольных процентах; $\Delta, \% \text{ мас.}$ — границы абсолютной погрешности в массовых процентах.

В табл. 4 сопоставлены результаты определе-

Т а б л и ц а 4

Результаты определения содержания основного компонента ($W_{\text{осн}}$) в независимых стандартных образцах криоскопическим методом добавок и расчетным способом с использованием криоскопических констант

Независимый СО	$W_{\text{осн}}$, % мас.		Аттестованное значение СО, % мас.
	метод добавок	расчетный метод	
Бентазон (база-гран)	99.9 ± 0.2	99.7 ± 0.3	99.7 ± 0.3
Дикотекс	99.6 ± 0.4	99.6 ± 0.4	99.6 ± 0.4
Диниконазол	99.7 ± 0.4	99.7 ± 0.3	99.7 ± 0.3
Пиразон	99.5 ± 0.6	99.4 ± 0.6	99.6 ± 0.4
Флудиоксонил (максим)	99.6 ± 0.4	99.7 ± 0.3	99.8 ± 0.2

ния содержания основного вещества ($W_{\text{осн}}$, % мас.) в некоторых независимых СО пестицидов, полученные расчетным методом добавок и расчетным методом с использованием криоскопических констант, с аттестованными значениями содержания основного вещества. Метрологическая оценка приведенных в табл. 4 данных, проведенная согласно работе [10], свидетельствует о достоверности результатов криоскопического анализа. Однако метод добавок не имеет преимуществ перед расчетным методом с использованием криоскопических констант, вероятно, вследствие сложности приготовления искусственных смесей со строго заданным содержанием загрязнителей. Расчетный метод с использованием криоскопических констант обладает даже несколько лучшими метрологическими характеристиками и, кроме того, требует значительно меньших затрат времени, труда и исследуемого материала. Поэтому мы решили в дальнейшем использовать именно эту модификацию криоскопического анализа.

Результаты криоскопического анализа ряда СО пестицидов приведены в табл. 5. Полученные данные сопоставлены с аттестованными значениями. В большинстве приведенных примеров результат криоскопического определения содержания основного вещества близок к аттестованному значению. Однако в ряде случаев получены статистически значимые отклонения. Так, например, аттестованное значение содержания основного вещества в СОП флуотриафола значительно ниже найденного криоскопическим путем. Поскольку информация о методе аттестации данного СОП (как, впрочем, и других СО и СОП) отсутствует, для выяснения причин отмеченного расхождения мы выполнили дополнительное исследование материала данного СОП хроматографическими методами и получили следующие результаты: 98.6 % по данным газожидкостной хроматографии (пламенно-ионизационный детектор) и 95.8 % по данным ВЭЖХ (УФ-220 нм). Это говорит о том, что для аттестации СОП флуотриафола была использована именно ВЭЖХ с ультрафиолетовым детектором, отклик которого в гораздо большей степени зависит от

Т а б л и ц а 5

Результаты определения содержания основного компонента ($W_{\text{осн}}$) в независимых стандартных образцах криоскопическим способом

Независимый СО	$W_{\text{осн}}$		Аттестованное значение СО, % мас.
	% мол.	% мас.	
Флуорогликофен-этил (сатис)	97.6 ± 0.4	97.62 ± .4	99.1 ± 0.9
Фуратиокарб (промет)	96.9 ± 0.6	96.9 ± 3.2	98.9 ± 1.1
Феноксикарб (инсегар)	99.1 ± 0.2	99.1 ± 0.9	99.0 ± 1.0
Иллоксан (дихлофоп-метил)	99.0 ± 0.1	99.0 ± 1.0	98.5 ± 1.5
Оксадиксил (сандофан)	99.5 ± 0.1	99.5 ± 0.4	99.3 ± 0.7
Ипродион (ровраль)	98.1 ± 0.4	98.1 ± 2.0	98.3 ± 1.0
Бромпропилат (неорон)	98.9 ± 0.3	98.9 ± 1.1	99.1 ± 0.9
Дазомет (тиазон)	99.7 ± 0.2	99.7 ± 0.4	98.9 ± 1.1
Пропахизафоп (шогуи)	99.2 ± 0.2	99.2 ± 0.8	99.5 ± 0.5
Хлортолурон (дикуран)	99.8 ± 0.1	99.8 ± 0.3	99.8 ± 0.2
Фенаримол. (рубиган)	98.1 ± 0.2	98.1 ± 1.9	99.9 ± 0.1
Фастак	99.0 ± 0.1	99.0 ± 1.0	99.4 ± 0.6
Триаллат	99.3 ± 0.1	99.3 ± 0.7	99.2 ± 0.8
Линурон	99.3 ± 0.2	99.3 ± 0.7	99.6 ± 0.4
2,4-Д кислота	99.6 ± 0.1	99.6 ± 0.4	99.6 ± 0.4
Севин	99.0 ± 0.5	99.0 ± 1.1	98.9 ± 1.1
Флутриафол (импакт)	98.6 ± 0.2	98.6 ± 1.4	95.6 ± 1.4
Гексахлорбензол	99.7 ± 0.1	99.7 ± 0.3	99.6 ± 0.8
Тропотокс	97.0 ± 0.4	97.0 ± 3.0	98.0 ± 1.0

природы вещества, чем отклик ПИД.

В случае Дазомета дополнительное исследование материала СО методом газожидкостной хроматографии (ПИД) привело к значению массовой доли основного вещества 99.8 % мас., что очень близко к результату, найденному криоскопическим способом. Дополнительные исследования материала СО Фуратиокарба и Флуорогликофен-этила методом ГЖХ–ПИД привело, соответственно, к результатам 99.3 и 99.2 % мас., что ближе к аттестованному значению, чем к результатам криоскопического анализа. Возникшее расхождение можно объяснить остаточным содержанием растворителей в материале СО.

Указанные соединения имеют низкие температуры плавления (42.8 и 57.8 °С соответственно), что исключает их сушку при повышенных температурах. Обнаружение таких микроколичеств растворителей хроматографическим методом весьма затруднительно. Следует отметить, что криоскопия обладает высокой чувствительностью по отноше-

нию к остаточному содержанию растворителей, что является несомненным достоинством метода. Расхождение аттестованного значения и результата криоскопического анализа в случае СО Фенаримола, вероятно, также объясняется остаточным содержанием растворителей. Существенно, что во всех рассмотренных случаях расхождений доверительные интервалы аттестованного значения содержания основного вещества в СО и результата криоскопического анализа перекрываются. Это позволяет даже в этих случаях использовать данные криоскопии в сочетании с другими методами для аттестации материала СО.

В приведенных в табл. 5 примерах границы абсолютной погрешности определения мольной доли основного компонента колеблются в диапазоне от 0.1 до 0.6 % мол. Однако доминирующий вклад в суммарную погрешность анализа вносит погрешность, обусловленная переходом от мольной доли к массовой, а она, согласно формуле (19), мало зависит от прецизионности измерительной схемы и определяется чистотой анализируемого препарата. Численное значение границ суммарной погрешности криоскопического анализа приблизительно равно мольной (массовой) доле примесей, если результат выражен в массовых процентах. Таким образом, криоскопический анализ позволяет получить удовлетворительный результат только для образцов с чистотой более 98 %, поскольку в противном случае погрешность будет неприемлемо велика. Этот вывод согласуется с литературными данными о применимости криоскопического метода только при малом суммарном содержании примесей в образце (не более 2—3 % мол.) [7].

При криоскопическом анализе СО Линурола на термограмме, помимо пика, соответствующего тепловому эффекту плавления, был обнаружен еще один пик (соответствующий, вероятно, тепловому эффекту полиморфного превращения), предшествующий плавлению и накладывающийся на него. Так как получить интересующие нас данные о чистоте образца из такой термограммы невозможно, мы предприняли попытку избавиться от мешающего теплового эффекта. Было замечено, что при повторной плавке образца, предпринятой сразу после кристаллизации расплава, дополнительный пик на термограмме отсутствует. Однако, если повторная плавка была предпринята через сутки, дополнительный пик на термограмме снова появлялся. Нам удалось элиминировать указанный эффект без плавления образца следующим

способом: предварительно растворяли исходный образец в ацетоне, удаляли растворитель и сушили остаток при 70 °С и 1 мм рт.ст. в течение 4 ч. Приведенные в табл. 5 данные о чистоте материалов СО Линурола и 2,4-Д кислоты получены именно таким способом. Поскольку полученные криоскопическим способом значения массовой доли основного вещества в этих СО хорошо согласуются с аттестованными значениями, использованный подход может быть применен к веществам, плавлению которых предшествуют полиморфные превращения.

ВЫВОДЫ. На примере ряда СО различных пестицидов изучены измерительные возможности нескольких вариантов предложенной нами методики криоскопического анализа. На основании полученных данных обоснован способ оценки общего содержания примесей в материале СО непосредственно из кривых плавления образца с использованием экспериментально установленных криоскопических констант. Согласно разработанному методу можно получать достоверные результаты на материале СО с содержанием основного вещества более 98 %. Предложен прием, позволяющий при криоскопическом анализе органических веществ элиминировать мешающее влияние полиморфных превращений. Проведены метрологические оценки результатов аттестации стандартных образцов пестицидов криоскопическим и хроматографическими методами.

РЕЗЮМЕ. На матеріалі незалежних стандартних зразків складу пестицидів вивчено вимірювальні можливості кількох варіантів запропонованої нами методики криоскопічного визначення загального вмісту домішок у зразках з використанням експериментально встановлених криоскопічних констант. Цей спосіб запропоновано в якості одного з декількох незалежних методів аналізу при реалізації програми атестації матеріалу стандартних зразків пестицидів з масовим вмістом основної речовини більше 98 %. Метрологічна оцінка отриманих даних свідчить про достовірність результатів криоскопічного аналізу.

SUMMARY. The measuring capabilities some of variants of cryoscopy analysis methods proposed by us have been studied on the base of independent reference materials of pesticides composition. The advantages of method for the determination of admixture total content in sample with the use of experimentally determined cryoscopy constants have been demonstrated. Given method is proposed as one of independent methods of analysis for the program of evaluation of the material of pesticide reference material

with a mass percent of the basic substance of more than 98 %. Metrological evaluation of the obtained data testifies to the correctness of the results of the cryoscopy analysis.

1. *Пестициды в экосистемах. Проблемы и перспективы. Аналитический обзор.* -Новосибирск: СО РАН, 1994.
2. *ДСТУ-Н ISO Guide 34:2006.* Загальні вимоги до компетентності виробників стандартних зразків.
3. *ДСТУ-Н ISO Guide 35:2006.* Атестація стандартних зразків. Загальні та статистичні принципи.
4. *Чугунов Б.М., Ковальчук Т.Н., Антонович В.П. // Методы и объекты химического анализа.* -2009. -4, № 2. -С. 120—126.
5. *Ковальчук Т.Н., Чугунов Б.М., Антонович В.П., Малиновский Е.К. // Вестн. КазНУ. Сер. хим.* -2010.

-№ 4(60). -С. 249—254.

6. *Ляшкевич Н.И.* Криоскопический метод определения степени чистоты органических соединений с использованием малых навесок. -Тр. комиссии по аналитической химии. -Т. 13 (Органический анализ). -М.: Изд-во АН СССР, 1963. -С. 36—43.
7. *Попков В.А., Дугачева Г.М.* Криоскопический метод определения чистоты лекарственных веществ. -М.: Медицина, 1999.
8. *Дерфель К.* Статистика в аналитической химии. - М.: Мир, 1994.
9. *РМГ 55-2003.* Стандартные образцы состава чистых органических веществ. Методы аттестации. Основные положения.
10. *РМГ 61-2003.* Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа.

СКТБ ОП Физико-химического института
им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса
Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса

Поступила 11.07.2011

УДК 543.422

А.Н. Захария, Р.Н. Колпак, А.А. Полищук, А.Н.Чеботарев, Т.Н.Мозолева, А.С. Журавлев **ГИДРИДНЫЙ И НЕПЛАМЕННЫЙ ВАРИАНТЫ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО** **ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА И СЕЛЕНА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ**

Проведено сравнение аналитических характеристик гидридного и электротермического вариантов атомно-абсорбционного определения в различных природных водах мышьяка и селена. Показано, что в отличие от электротермического правильность результатов анализа гидридного варианта метода в значительной мере зависит от степени окисления определяемых элементов, что требует их предварительного восстановления. Помехи при электротермическом определении мышьяка и селена, обусловленные присутствием сульфатов и хлоридов, устраняли, испаряя исследуемые растворы с платформы Львова в присутствии палладий-магниевого модификатора матрицы.

ВВЕДЕНИЕ. Определение мышьяка (As) и селена (Se) является важной и актуальной задачей, которая обусловлена, с одной стороны, их высокой токсичностью, а с другой, важной биогенной ролью. Оба элемента распространены в окружающей среде весьма неравномерно, формируя так называемые “геохимические провинции”, а диапазон их концентраций в природных водах составляет от 0.0001 до 10 мг·дм⁻³ [1]. Для определения As и Se в различных природных водах международные стандарты рекомендуют электротермический (ЭТ) [2, 3] и гидридный (ГВ) [4, 5] варианты атомно-абсорбционного (ААС) метода.

Характеристическая концентрация (концентрация элемента, соответствующая 1 %-му поглощению света) ГВ ААС определения As составляет 0.08, а Se — 0.33 мкг·дм⁻³ [6]. При этом, как правило, помехи, обусловленные присутствием в водах хлоридов и сульфатов, отсутствуют. Тем не менее в случае анализа вод, содержащих переходные металлы-комплексобразователи, другие гидридообразующие элементы, окислители/восстановители, а также As и Se в форме различных химических соединений, необходима предварительная подготовка проб [6].

Характеристическая концентрация ЭТ ААС оп-

© А.Н. Захария, Р.Н. Колпак, А.А. Полищук, А.Н.Чеботарев, Т.Н.Мозолева, А.С. Журавлев, 2011

ределения As и Se составляет 1.1 и 3.5 мкг·дм⁻³ соответственно [7], а помехи, характерные для ГВ-метода незначительны. Однако присутствие в водах ≥ 1 г·дм⁻³ Cl⁻ и SO₄²⁻ вызывает некомпенсируемое неселективное поглощение света и потери As и Se на стадии предварительной термической обработки (ПТО) анализируемых растворов и на начальном этапе их атомизации [7]. Для устранения или снижения указанных помех предлагается использовать концепцию STPF-техники (Stabilised Temperature Platform Furnace) [8] или ее отдельные элементы: испарение растворов с платформы Львова [9], различные модификаторы матрицы (ММ), в том числе на основе Pd [10], Зеемановскую коррекцию фона [11], поперечный нагрев печи атомизатора [3] и др.

Данная работа посвящена сравнительной оценке аналитических характеристик и возможностей ЭТ и ГВ ААС определения As и Se в природных водах умеренной минерализации (Σ), то есть с суммарным содержанием растворенных солей до 1—2 г·дм⁻³.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Использовали атомно-абсорбционный спектрофотометр Shimadzu AA 6800 с приставкой генератора гидридов Shimadzu HVG-1 и непламенный атомизатор GFA-EX7. Аналитические линии As и Se — 193.7 и 196.0 нм соответственно, ширина щели монохроматора — 0.5 мм. Источником первичного излучения служили соответствующие спектральные лампы с полым катодом типа ЛПК. При ЭТ варианте ААС метода анализируемые растворы (10 мкл) испаряли с платформы Львова, встроенной в электротермическую графитовую трубчатую печь с пиролитическим покрытием. В случае ГВ атомизатором служила Т-образная кварцевая трубка в пламени ацетилен—воздух. Расход ацетилена составлял 2 дм³·мин⁻¹. Градуировочные (калибровочные) растворы As(V) и Se(VI) готовили последовательным разбавлением в 10—100 раз бидистиллированной водой соответствующих исходных стандартных образцов производства фирмы Merck, а растворы As(III) и Se(IV) — из Государственных стандартных образцов раствора металла ГСОМ (производство СКТБ ФХИ им. А.В. Богатского, Одесса). “Защитным” газом при ЭТ и “несущим” при ГВ служил аргон марки ос.ч. Расход “защитного” газа составлял 200, а “несущего” — 70 см³·мин⁻¹. Все вспомогательные реактивы: иодид калия (KI), аскорбиновая кислота (Asc), борогидрид натрия (NaBH₄), гидроксид натрия

(NaOH), хлористоводородная (HCl) и азотная (HNO₃) кислоты были марки ос.ч. или suprapure. В качестве ММ исследовали раствор смеси (1:2) Pd(NO₃)₂ и Mg(NO₃)₂ (производство фирмы Merck, марки suprapure), в котором концентрация Pd и Mg составляла 1 и 2 г·дм⁻³ соответственно. Выбор указанного ММ обусловлен его универсальностью и высокой эффективностью при решении сложных аналитических задач в ЭТ ААС. Компенсацию неселективного поглощения света осуществляли с помощью дейтериевого корректора фона.

При определении As и Se по ГВ ААС методу руководствовались рекомендациями стандартов [4, 5]. В связи с тем, что скорость и полнота превращения указанных элементов в гидриды зависит от степени окисления элементов, их предварительно восстанавливали с помощью смеси KI с Asc и HCl до As(III) и Se(IV) соответственно. Для этого при определении As к 50 мл исследуемой пробы добавляли 2 мл смеси 3 М раствора KI и 1.75 М раствора Asc и оставляли стоять на 2 ч при комнатной температуре. При определении Se к 50 мл пробы добавляли 30 мл 1 М раствора HCl, а затем кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч. После восстановления As(V) и Se(VI) до As(III) и Se(IV) для перевода их в форму соответствующих гидридов — AsH₃ и SeH₄ пользовались 0.4 %-м (масса/объем) раствором NaBH₄ в среде 0.5 %-го (масса/объем) раствора NaOH и 5 М HCl при их смешивании в реакционной колонке генератора гидридов HVG-1. Анализируемый образец вводили в колонку со скоростью 3.2, а перечисленные выше реагенты — 1.2 см³·мин⁻¹.

В связи с тем, что скорость превращения As(V) и Se(VI) в AsH₃ и SeH₄ меньше, чем As(III) и Se(IV), степень окисления этих элементов в растворе оказывает существенное влияние на величину их атомного поглощения, а соответственно, и на чувствительность определений (рис. 1).

Предварительное восстановление элементов с помощью смеси KI с Asc (для As(V)) и HCl (для Se(VI)) позволяет существенно уменьшить влияние степени их окисления на результаты ГВ ААС определений (рис. 2).

Тем не менее, как отмечено в работе [13], для ряда гидридообразующих элементов — Hg, Te и Bi, помехи, обусловленные присутствием в растворах KI настолько значительны, что для последующих определений рекомендуется работать с реакционными емкостями, кюветой, магистральными трубами и сепаратором, которые не подвер-

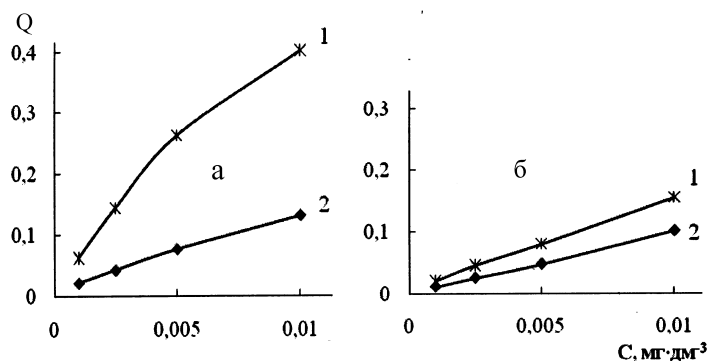


Рис. 1. Градуировочные графики ГВ ААС определения As (а) и Se (б), в том числе As(III) (1), As(V) (2) и Se(IV) (1), Se(VI) (2), в отсутствие предвосстановителей.

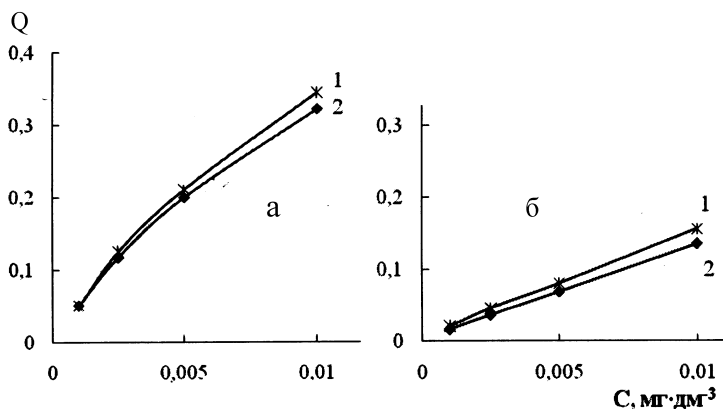


Рис. 2. Градуировочные графики ГВ ААС определения As (а) и Se (б), в том числе As(III) (1), As(V) (2), в присутствии смеси KI и Asc и Se(IV) (1), Se(VI) (2) в присутствии HCl.

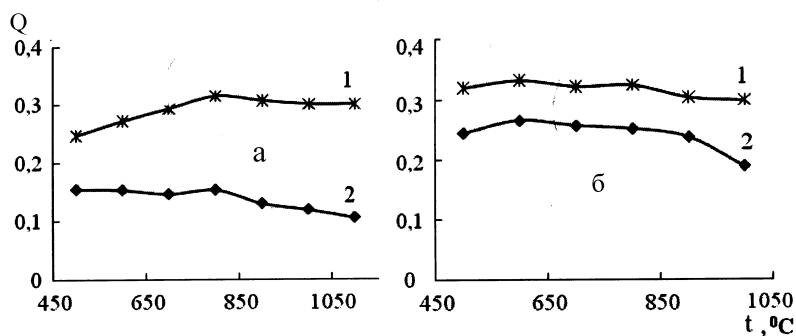


Рис. 3. Влияние температуры печи на стадии озоления (t , °C) на абсорбционность (Q) атомов As (а) и Se (б) при их испарении с платформы Львова в присутствии $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (1) и без него (2).

гались его воздействию.

Установлено, что при использовании KI в ГВ ААС определения As чувствительность последующего определения Se значительно уменьшает-

ся. Таким образом, процедура предварительного восстановления As(V) и Se(VI) с помощью указанного реагента вызывает определенные сложности для последующего определения других гидридообразующих элементов. Кроме того, вероятность нахождения As и Se в некоторых природных водах в виде различных комплексных соединений, в том числе с органическими лигандами, а также в виде коллоидных частиц, обуславливает необходимость предварительного разложения проб и уравнивания кислотности анализируемых растворов и стандартных образцов [13].

При выполнении ЭТ ААС определения в водах As и Se, согласно рекомендациям стандартов [2, 3], для достижения наибольшей чувствительности и устранения возможных влияний в каждом конкретном случае операционные параметры следует оптимизировать. В данном случае микроколичества определяемых элементов ($2.5 \cdot 10^{-10}$ г As и $5 \cdot 10^{-10}$ г Se) испаряли с платформы Львова, регистрируя соответствующие абсолютные (Q) и относительные (Q/Q_0) значения поглощательной способности (абсорбционности) их атомов, где Q и Q_0 — абсорбционность в присутствии и отсутствие мешающего компонента и/или ММ соответственно. При работе с ММ в печь вносили $1 \cdot 10^{-5}$ г $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и $2 \cdot 10^{-5}$ г $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Показано, что испарение As и Se с платформы Львова в присутствии указанного ММ позволяет повысить чувствительность определений, а также температуру печи на стадии озоления до 900—1000 °C (рис. 3). Таким образом, частично, а в ряде случаев полностью можно удалить из нее некоторые основные компоненты анализируемых вод, в частности карбонаты, хлориды и сульфаты, температура разложения и/или кипения которых меньше или близка к указанной величине.

Известно [14], что Cl^- и SO_4^{2-} -ионы, присутствующие в природных водах, обуславливают появление помех при ЭТ ААС определении различных элементов, в том числе As и Se.

Исследования показали (рис. 4), что количес-

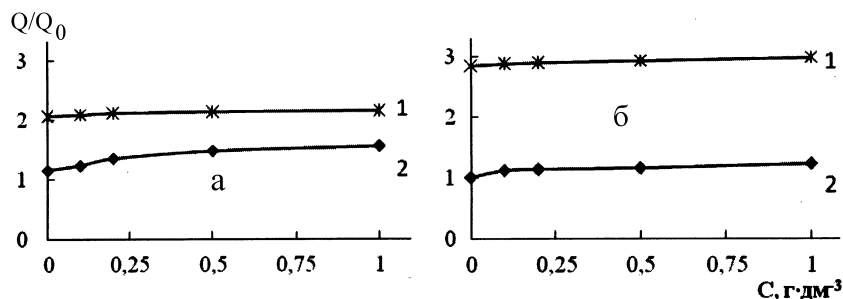


Рис. 4. Влияние Cl^- -ионов на относительную величину абсорбционности (Q/Q_0) атомов As (а) и Se (б) при их испарении с платформы Львова в присутствии $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (1) и без него (2).

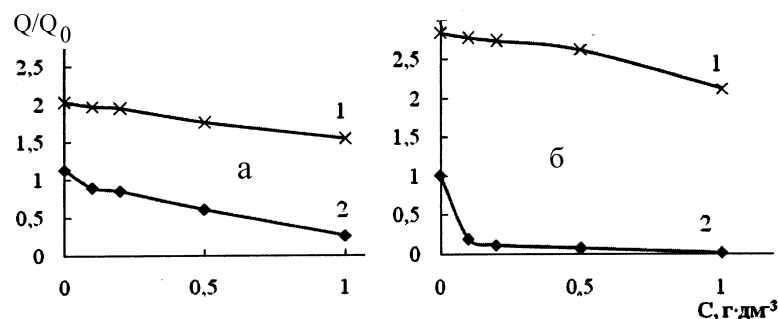


Рис. 5. Влияние SO_4^{2-} -ионов на относительную величину абсорбционности (Q/Q_0) атомов As (а) и Se (б) при их испарении с платформы Львова в присутствии $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (1) и без него (2).

ство Cl^- -ионов до 1 г·дм^{-3} не оказывает значимого влияния на абсорбционность атомов As и Se, причем, независимо от способа их испарения — непосредственно с платформы Львова или с платформы Львова в присутствии ММ. В данном случае при концентрации $\text{Cl}^- \sim 0.4\text{--}0.5 \text{ г·дм}^{-3}$ неселективное поглощение света удастся учесть с помощью дейтериевого корректора фона; при больших концентрациях Cl^- -ионов сходимость результатов измерений абсорбционности атомов элементов, характеризуемая величиной относительного стандартного отклонения (S_r), значительно ухудшается. Таким образом, ЭТ ААС определение As и Se в природных водах, содержащих $>1 \text{ г·дм}^{-3}$ Cl^- , усложнено из-за некомпенсируемого неселективного поглощения света.

В отличие от Cl^- даже небольшие количества ($\geq 0.1 \text{ г·дм}^{-3}$) SO_4^{2-} -ионов оказывают существенное влияние на результаты ЭТ ААС определения As и Se (рис. 5). Так, при содержании в растворах $\geq 0.5 \text{ г·дм}^{-3}$ SO_4^{2-} в отсутствие ММ относительная величина абсорбционности атомов (Q/Q_0) As уменьшается $\sim$ в 2, а Se $\sim$ в 10

раз. Использование ММ позволяет существенно устранить указанные помехи.

Установлено, что при испарении растворов с платформы Львова в присутствии ММ влияние карбонатов (CO_3^{2-}) и гидрокарбонатов (HCO_3^-) отсутствует, поскольку при температуре $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ они разлагаются и удаляются из атоизатора на стадии предварительной термической обработки (ПТО). Влияние смеси Cl^- и SO_4^{2-} -ионов в соотношениях 5:1, 2:1, 1:1, 1:2 и 1:5 на результаты ЭТ ААС определения As и Se незначительно отличается от индивидуального влияния перечисленных веществ.

В оптимизированных условиях (табл. 1) рассматривали основную аналитическую зависимость абсорбционности (Q) атомов As и Se от их концентрации (C , мг·дм^{-3}) (рис. 6).

Оценку метрологических характеристик ГВ и ЭТ ААС методов выполняли в ЦХБЛ ОАО “ИНФОКСводоканал”, на кафедре аналитической химии и в Центре экомониторинга ОНУ

им. И.И. Мечникова, в том числе по результатам программы профессионального тестирования. Последнюю проводили в рамках межлабораторных сличительных испытаний по проекту “Техническая помощь в планировании менеджмента нижнего Днестра”, руководствуясь положениями стандарта [15]. В данном случае пользовались тестовы-

Т а б л и ц а 1

Операционные параметры ЭТ ААС определения As и Se при испарении с платформы Львова в присутствии ММ

Стадия	Температура печи, $^\circ\text{C}$		Скорость нагрева, $^\circ\text{C·с}^{-1}$	τ , с	Расход Ag, $\text{см}^3\cdot\text{мин}^{-1}$
	As	Se			
Высушивание	120	120	10	20	200
Озоление	250	250	20	15	200
Озоление	1000	900	50	25	200
Предатоизация	1000	900	—	3	0
Атоизация	2400	2400	~ 2000	2–5	0
Очистка	2700	2700	~ 2000	2	200

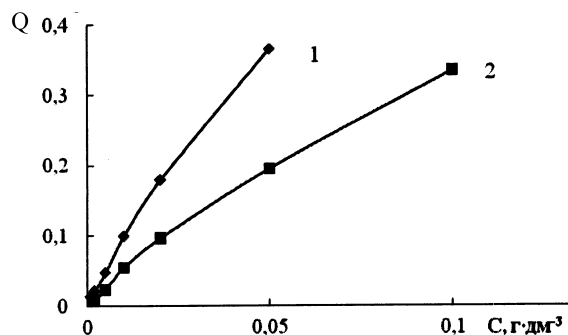


Рис. 6. Градуировочный график ЭТ ААС определения As (1) и Se (2) при их испарении с платформы Львова в присутствии ММ — смеси (1:2) $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

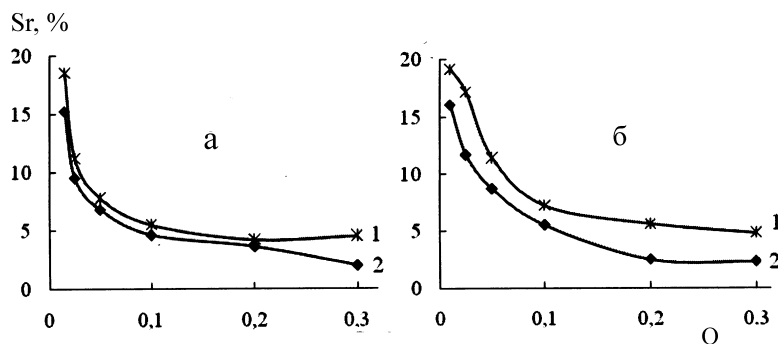


Рис. 7. Зависимость величины относительного стандартного отклонения (S_r) от абсорбционности (Q) атомов ГВ (1) и ЭТ (2) ААС определения As (a) и Se (б).

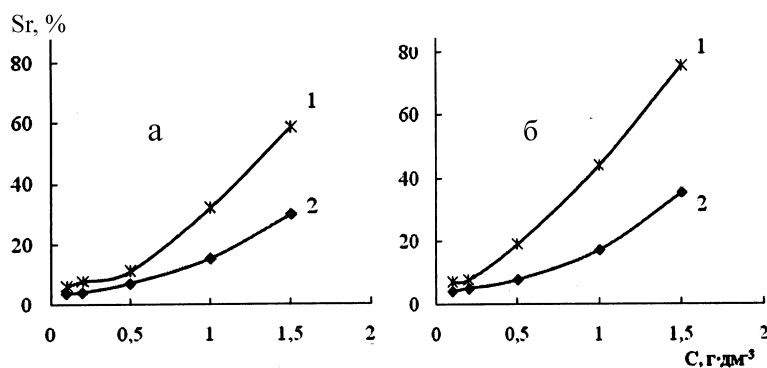


Рис. 8. Влияние Cl^- (1) и SO_4^{2-} -ионов (2) на величину относительного стандартного отклонения (S_r) результатов ЭТ ААС определений As (a) и Se (б) при их испарении с платформы Львова в присутствии ММ (концентрация As и Se — 25 и 50 $\text{мкг}\cdot\text{дм}^{-3}$ соответственно).

ми образцами химического состава воды умеренной минерализации ($\Sigma \leq 1.5 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$) и аттестованным содержанием (4.3 — 11.2 $\text{мкг}\cdot\text{дм}^{-3}$ As и Se) в различных степенях их окисления (производство фирмы Aquacheck).

Правильность результатов выполняемых анализов, включающую случайную и систематическую погрешности используемых методов, понимали как степень их близости к аттестованному содержанию в тестовом образце, принятому за условно истинное. Сходимость (повторяемость) оценивали по близости результатов анализа одной и той же пробы, выполняемых по одной и той же методике (ГВ или ЭТ ААС), в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же комплекта оборудования в течение короткого промежутка времени (3 дня), а воспроизводимость — близостью результатов анализа одной и той же пробы,

выполненного по единой методике, с применением различного оборудования и разными операторами в перечисленных выше лабораториях. Правильность полученных данных оценивали по формуле: правильность = полученное значение/аттестованное значение $\cdot 100\%$.

Одновременно с этим рассматривали зависимость величины относительного стандартного отклонения (S_r) от абсорбционности (Q) атомов As и Se при ГВ и ЭТ вариантах их ААС определения (рис. 7), а также от концентрации главных компонентов анализируемых вод: Cl^- и SO_4^{2-} -ионов (рис. 8).

В оптимизированных операционных параметрах при испарении элементов с платформы Львова в присутствии ММ — смеси $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (табл. 2) нижняя граница определяемых концентраций As и Se составляет 1.0 и 2.0 $\text{мкг}\cdot\text{дм}^{-3}$ соответственно, а величина S_r не превышает 11 %.

Результаты сравнения аналитических характеристик ГВ и ЭТ вариантов ААС определения As и Se в природных водах умеренной минерализации ($\Sigma \leq 1\text{—}2 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$) приведены в табл. 2.

Полученные данные использовали при мониторинге и эколого-аналитических исследованиях качества питьевой воды в Одессе и р. Днестр в районе Беляевского водозабора ($\Sigma \leq 0.5\text{—}0.7 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$), а также минеральной воды “Кульчик” с $\Sigma \leq 2 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ (табл. 3).

Т а б л и ц а 2

Аналитические характеристики разных вариантов ЭТ и ГВ атомно-абсорбционного определения As и Se ($n=5$, $P=0.95$)

Аналитическая характеристика	ЭТ		ГВ	
	As	Se	As	Se
Характеристическая концентрация элемента, $\text{мкг}\cdot\text{дм}^{-3}$	0.50	1.2	0.08	0.33
Диапазон определяемых концентраций, $\text{мкг}\cdot\text{дм}^{-3}$	1–50	2–100	0.2–10	0.6–20
Сходимость, %	2.0	2.3	4.5	4.8
Воспроизводимость, %	7.1	6.4	12.1	14.2
Правильность, %	103	99	105	107
Мешающее влияние хлоридов, $\text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$	≥ 0.7 . Неселективное поглощение >0.2 единиц Q		Отсутствует	
Мешающее влияние сульфатов, $\text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$	≥ 0.5 . Неселективное поглощение >0.2 единиц Q , депрессирующий эффект		Отсутствует	
Влияние химической формы	Отсутствует		Существенно	
Влияние комплексообразователей и коллоидных частиц	Отсутствует		Существенно	

Т а б л и ц а 3

Результаты прямого ГВ и ЭТ ААС определения As и Se в некоторых природных водах ($n=3$; $P=0.95$)

Объект анализа	Элемент	Определено элемента ($C_{\text{ср}} \pm \Delta C$), $\text{мкг}\cdot\text{дм}^{-3}$			
		ЭТ ААС*	S_{r1} , %	ГВ ААС	S_{r2} , %
Питьевая вода (Одесса)	As	0.79 ± 0.10	5	0.72 ± 0.18	11
	Se	0.86 ± 0.17	8	0.91 ± 0.25	11
Вода р. Днестр	As	0.92 ± 0.14	6	0.80 ± 0.18	9
	Se	1.22 ± 0.18	6	1.10 ± 0.27	10
Минеральная вода "Куяльник"	As	≤ 1.0	Не рассматривали	0.95 ± 0.16	7
	Se	≤ 2.0		0.85 ± 0.13	6

* Трехкратная инъекция пробы.

ВЫВОДЫ. Таким образом, отмечены достоинства и недостатки гидридного и электротермического вариантов атомно-абсорбционного метода определения As и Se в различных природных водах. Показано, что при использовании ГВ большое влияние на чувствительность и правильность результатов выполняемых определений оказывает степень окисления элементов. Отмечены проблемы, возникающие при использовании в качестве восстановителя иодида калия, присутствие которого в исследуемых растворах мешает последующему

определению других гидридообразующих элементов. В приведенных условиях нижняя граница определяемых концентраций As и Se ГВ ААС составляет 0.2 и 0.6 $\text{мкг}\cdot\text{дм}^{-3}$ соответственно.

В отличие от гидридного ЭТ вариант ААС метода, основанный на испарении анализируемых растворов с платформы Львова в присутствии ММ, менее чувствителен: нижняя граница определяемых концентраций As составляет 1.0, а Se — 2.0 $\text{мкг}\cdot\text{дм}^{-3}$. В данном случае присутствие в растворах $\geq 0.7 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ Cl^- и/или $\geq 0.5 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ SO_4^{2-} приводит к помехам, обусловленным неселективным поглощением света, депрессирующему эффекту на

величину атомного поглощения и существенному ухудшению сходимости результатов измерений абсорбционности атомов As и Se.

Сравнительная оценка метрологических характеристик ГВ и ЭТ вариантов ААС метода, выполненная в рамках программы соответствующих межлабораторных сличительных испытаний, показала, что вследствие большей простоты и, следовательно, меньшего числа источников неопределенности, ЭТ вариант характеризуется лучшей сходимостью, воспроизводимостью и точностью. По-

этому ГВ ААС можно рекомендовать для определения от 0.2 и 0.6 мкг·дм⁻³ неорганического As и Se в высокоминерализованных водах ($\Sigma = 5$ г·дм⁻³), не содержащих взвешенных и коллоидных частиц, а также повышенных концентраций переходных металлов (100 мкг·дм⁻³) и гидридообразующих элементов (0.1 мкг·дм⁻³). Прямой ЭТ ААС вариант метода может быть использован для определения от 1.0 и 2.0 мкг·дм⁻³ общего As и Se в слабоминерализованных водах и водах умеренной минерализации ($\Sigma = 1\text{--}2$ г·дм⁻³). При этом перечисленные выше вещества, мешающие при ГВ, практически не влияют на результаты соответствующего анализа.

РЕЗЮМЕ. Проведено порівняння аналітичних характеристик гідридного та електротермічного варіантів атомно-абсорбційного визначення в природних водах арсену та селену. Показано, що правильність результатів гідридного варіанту методу значною мірою залежить від ступеня окиснення визначуваних елементів, що вимагає застосування попереднього відновлення. Перешкоди електротермічному варіанту визначення арсену та селену, що викликані присутністю хлоридів та сульфатів, усували, використовуючи платформу Львова в присутності паладій-магнієвого модифікатора матриці.

SUMMARY. It have been compared the analytical characteristics of hydride and electrothermal atomic absorption determination in natural waters of arsenic and selenium. Shown that a trueness result of hydride variant method is significant depends from its degree of oxidation, which requires the previous reduction. Interferences of electrothermal atomic absorption determination of arsenic and selenium, caused by chloride and sulfate ions, are eliminated using the L'vov platform at the presence of palladium/magnesium matrix modifier.

Одесский национальный университет,
им. И.И. Мечникова

1. *Виноградов А.П.* Биогеохимические провинции и их роль в органической эволюции. -М.: Геохимия, 1963.
2. *ISO 15586* Water quality — Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace.
3. *EPA Method 200.9* Determination of Arsenic in Drinking Water Using THGA Graphite Furnace Atomic Absorption.
4. *ISO 17378-2* Water quality - Determination of arsenic Pt 2: Method using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS).
5. *ISO 17379-2* Water quality — Determination of Selenium. Part 2: Method using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS).
6. *Cervera M.L., Lopez J.C., Montoro R.* // Microchem. J. -1994. -**49**. -P. 20—25.
7. *Lopez J.C., Reija C., Montoro R. et al.* // J. Anal. At. Spectrom. -1994. -**9**. -P. 651—657.
8. *Slavin W., Manning D.C., Carnrick G.R.* // At. Spectrosc. -1982. -**2**. -P. 137—146.
9. *Львов Б.В., Пелиева Л.А., Шарнопольский А.И.* // Журн. прикл. спектроскопии. -1977. -**27**. -С. 395—399.
10. *Tsalev D., Slaveykova V.I., Mandjukov P.B.* // Spectrochim. Acta Rev. -1990. -**13**. -P. 225—274.
11. *De Loos-Vollebregt M.T.C., De Galan L.* // Spectrochim. Acta. -1988. -**43B**. -P. 1147—1156.
12. *Instruction manual HVG-1 hydride vapor generator.* -Kyoto: Shimadzu Corp., 1992.
13. *Technical Report.* A critical survey of hydride generation techniques in atomic spectroscopy // Pure & Appl. Chem. -1992. -**64**, № 2. -P. 227—244.
14. *Cassiana S. Nomura, Paulo R.M. Correia, Pedro V. Oliveira, Elisabeth Oliveira* // J. Braz. Chem. Soc. -2004. -**15**, № 1. -P. 75—82.
15. *ГОСТ ИСО 5725:2005.* Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерения.

Поступила 21.03.2011

УДК 547.853.5 + 547.781.3

О.В. Кушнір, В.І. Дорохов, Н.В. Мельниченко, М.В. Вовк

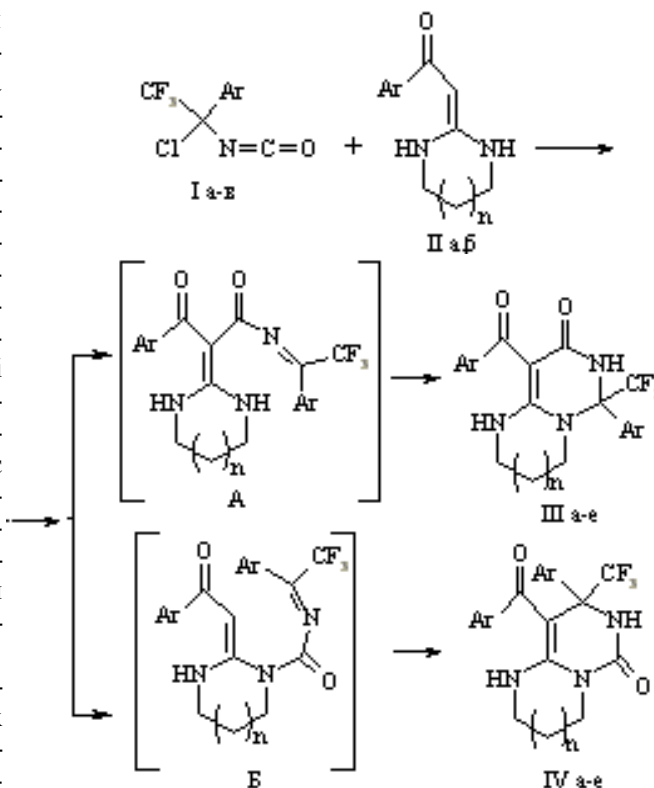
ЦИКЛОКОНДЕНСАЦІЯ 1-АРИЛ-2,2,2-ТРИФТОРО-1-ХЛОРОЕТИЛІЗОЦІАНАТІВ
З ЦИКЛІЧНИМИ α -АРОЇЛ-N,N-КЕТЕНАМІНАЛЯМИ

Циклоконденсацією 1-арил-2,2,2-трифторо-1-хлороетилізоціанатів з циклічними α -ароїл-N,N-кетенаміналями синтезовані 7(8)-трифторометилпохідні імідазо[1,2-с]піримідин-5(1*H*)-ону та 6*H*-піримідо[1,6-*a*]піримідин-6-ону.

ВСТУП. Упродовж останніх трьох десятиліть 1-хлороалкілізоціанати широко використовуються як ефективні біелектрофільні реагенти в різноманітних гетероциклізаціях [1]. Особливо важливою видається їх роль в новій стратегії формування піримідинового циклу, яка базується на циклоконденсації із структурами енамінного типу [2—4]. При детальному дослідженні таких взаємодій було виявлено особливості впливу природи реагентів та реакційних умов на їх перебіг. Зокрема встановлено, що 1-хлоробензилізоціанати та їх α -трифторометилзовані аналоги — 1-арил-2,2,2-трифторо-1-хлороетилізоціанати — утворюють структурно ізомерні продукти циклізації з амінокротонатами [3, 5], N,S-ароїлкетенацеталами [6], діалкіламінофумаратами [7]. Окрім цього, нещодавно ми показали [8], що конденсація 1-хлоробензилізоціанатів із α -ароїл-N,N-кетенаміналями відбувається за схемою С-ізоціанатоалкілювання і приводить до похідних 7-арилімідазо[1,2-с]піримідин-5(1*H*)-ону та 8-арил-6*H*-піримідо[1,6-*a*]піримідин-6-ону. Предметом даного повідомлення є дослідження циклізації 1-арил-2,2,2-трифторо-1-хлороетилізоціанатів (I а–в) з циклічними α -ароїл-N,N-кетенаміналями (II а–б) — типовими представниками енамічних сполук, які є зручними синтетичними блоками при конструюванні полігетероциклічних систем [9].

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. З урахуванням виражених карбамойлюючих властивостей ізоціанатів (I) і раніше отриманих результатів [5—7] доволі вірогідним видавався перебіг реакції через утворення первинних продуктів С-карбамойлювання А, які потім циклізуються в конденсовані піримідини III а–е із CF₃-групою в амінальному фрагменті молекули. Насправді при

взаємодії ізоціанатів (I а–в) з кетенаміналями в киплячому толуолі в присутності органічної основи домінуючим є альтернативний напрямок реакції, який приводить до регіоізомерних піримідинових IV а–в або IV г–е із незначною кількістю (5—12 %) піримідинових III г–е, які були ідентифіковані методами ЯМР ¹⁹F та хромато-мас-спектрометрії.



I: Ar=Ph (а), 4-FC₆H₄(б), 4-MeOC₆H₄ (в); II: n=0, Ar=4-BrC₆H₄(а); n=1, Ar=4-ClC₆H₄ (б); III,IV: n=0, Ar=Ph (а), 4-FC₆H₄ (б), 4-MeOC₆H₄ (в); n=1, Ar=Ph (г), 4-FC₆H₄ (д), 4-MeOC₆H₄ (е).

Додаткова кристалізація суміші речовин IV г–е та III г–е дозволяє виділити піримідопіримідини IV г–е в аналітично чистому вигляді.

Така реалізація процесу, очевидно, обумовлена первинним N-карбамоїлюванням кетенаміналів (II) і утворенням інтермедіатів типу Б, які при підвищеній температурі схильні до внутрішньомолекулярної конденсації до піримідоанельованих 1,3-діазагетероциклів IV а–е. При цьому варто зазначити і вплив розміру циклу в кетенаміналях на нуклеофільність атомів азоту і відповідно на характер взаємодії. Так, в разі сполуки II б із шестичленним кетенамінальним фрагментом стає можливим і мінорне C-карбамоїлювання, що приводить до сполук III г–е.

Структура синтезованих сполук IV а–е строго доведена із використанням комплексу фізико-хімічних методів. Зокрема, їх ІЧ-спектри характеризуються смугами поглинання груп C=O, які накладаються, при 1715–1720 см⁻¹ та груп NH при 3240–3260 см⁻¹. У спектрах ЯМР ¹⁹F фіксується синглетний сигнал в області –73 — –74 м.ч., що вказує на зв'язок групи CF₃ із атомом вуглецю фрагмента C–C(CF₃)Ar–NH [10]. Однак найбільш доказовими є спектри ЯМР ¹³C, в яких атоми вуглецю в положенні 7 сполук IV а–в або в положенні 8 сполук IV г–е прописуються в діапазоні 63–65 м.ч. кватретами із КССВ з атомами фтору екзоциклічної групи CF₃ 25.8–28.8 Гц. У випадку структур типу III слід було очікувати поглинання атома вуглецю в положенні 5 або 6 в області 80 — 81 м.ч. [11]. Особливістю спектрів ЯМР ¹H усіх синтезованих сполук є сильнопольне зміщення дублетного сигналу орто-протонів арильного замісника в положенні 7 або 8 в область 6.48–6.65 м.ч. за рахунок їх екранування ароїльним фрагментом молекули. Окрім цього, простежується відмінність у хімічних зсувах NH протонів в положенні 1 біциклічної системи: для похідних імідазолідину IV а–в вони проявляються при 8.96–8.98 м.ч., а для похідних гексагідропіримідину IV г–е зміщуються в область 12.69–12.77 м.ч., що, вірогідно, пов'язано із можливістю утворення водневого зв'язку із групою C=O ароїльного замісника.

Таким чином, на прикладі конденсації 1-арил-2,2,2-трифторо-1-хлороетилізоціанатів з циклічними α-ароїл-N,N-кетенацеталами реалізовано ефективний підхід до нових конденсованих піримідинів, наявність у структурі яких фармакофornoї трифторометильної групи [12, 13] створює спри-

ятливі умови для їх використання в раціональному пошуку біоактивних речовин.

ІЧ-спектри сполук у таблетках КВг записані на приладі UR-20. Спектри ЯМР ¹H та ¹³C в ДМСО-*d*₆ виміряні на приладі Bruker Avance DRX-500 (500.13, 125.75 МГц відповідно), внутрішній стандарт — ТМС. Спектри ЯМР ¹⁹F отримані на спектрометрі Varian-Gemini (188.14 МГц), внутрішній стандарт — CCl₃F. Хромато-мас-спектри виміряні на приладі Agilent 1100/DAD/MSD/VLG 119562.

7-Арил-8-ароїл-7-трифторометил-2,3,6,7-тетрагідропіримідазо[1,2-с]піримідин-5-(1H)-они (IV а–в) та 8-арил-9-ароїл-8-трифторометил-1,2,3,4,7,8-гексагідро-6H-піримідо[1,6-а]піримідин-6-они (IV г–е). До розчину 4 ммоль α-ароїл-N,N-кетенацеталу (II а,б) у 20 мл безводного толуолу послідовно додавали 4 ммоль ізоціанату (I а–в) в 5 мл толуолу, 0.4 мл триетиламіну в 3 мл толуолу, перемішували при кімнатній температурі 2 год, а потім кип'ятили впродовж 2 год. Утворений осад відфільтровували, промивали водою, висушували і кристалізували. Сполуки IV г–е повторно кристалізували із суміші етанол : ДМФА = 1:6.

8-(4-Бромобензоїл)-7-феніл-7-(трифторометил)-2,3,6,7-тетрагідропіримідазо[1,2-с]піримідин-5-(1H)-он (IV а). Вихід 69 %, т.топл. 283–285 °C (етанол : ДМФА = 1:2). ІЧ-спектр, ν, см⁻¹: 1715 (C=O), 3250 (N–H). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 3.67–3.92 м (4H, 2CH₂), 6.55 д (2H_{аром}, J=6.8 Гц), 7.08–7.22 м (7H_{аром}), 8.47 с (1H, NH), 8.98 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.ч.: –73.99. Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.ч.: 42.01 (CH₂), 42.68 (CH₂), 65.52 кв (C⁷, J_{C–F}=26.3 Гц), 84.40 (C⁸), 126.25 кв (CF₃, J_{C–F}=287.5 Гц), 120.30, 127.26, 127.32, 127.64, 127.74, 129.76, 139.34, 141.66 (C_{аром}), 149.41 (C⁵), 156.63 (C⁹), 188.96 (C=O).

Знайдено, %: C 51.70; H 3.20; N 8.88. [M+1]⁺ 467. C₂₀H₁₅BrF₃N₃O₂. Розраховано, % : C 51.52; H 3.24; N 9.01. M 466.25.

8-(4-Бромобензоїл)-7-(4-фторофеніл)-7-(трифторометил)-2,3,6,7-тетрагідропіримідазо[1,2-с]піримідин-5-(1H)-он (IV б). Вихід 63 %, т.топл. 300 °C (еталацетат : ацетонітрil = 1:10). ІЧ-спектр, ν, см⁻¹: 1720 (C=O), 3245 (N–H). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 3.69–3.98 м (4H, 2CH₂), 6.65 д (2H_{аром}, J=7.0 Гц), 6.92 д (2H_{аром}, J=6.8 Гц), 7.23 м (4H_{аром}), 8.49 с (1H, NH), 8.96 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.ч.: –74.34, –115.22. Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.ч.: 42.19 (CH₂), 42.01 (CH₂), 60.11 кв (C⁷, J_{C–F}=28.8 Гц), 84.16 (C⁸), 125.55 кв (CF₃, J_{C–F}=284.6 Гц), 114.04, 120.45, 127.75, 129.64, 129.79, 135.31, 141.59

(C_{аром}), 149.33 (C⁵), 156.55 (C⁹), 161.20 д (C_{аром} J_{C-F}=250.4 Гц), 188.67 (C=O).

Знайдено, % : С 49.87; Н 3.00; N 8.79. [M+1]⁺ 485. C₂₀H₁₄BrF₄N₃O₂. Розраховано, % : С 49.61; Н 2.91; N 8.68. М 484.24.

8-(4-Бромобензоїл)-7-(4-метоксифеніл)-7-(трифторометил)-2,3,6,7-тетрагідроімідазо[1,2-с]піримідин-5(1H)-он (IV в). Вихід 72 %, т.топл. > 300 °С (етанол : ДМФА = 1:2). ІЧ-спектр, КВг, ν, см⁻¹: 1720 (C=O), 3260 (N-H). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 3.65–3.88 м (7H, 2CH₂ + CH₃O), 6.48 д (2H_{аром} J=7.6 Гц), 6.61 д (2H_{аром} J=7.4 Гц), 7.01 д (2H_{аром} J=7.6 Гц), 7.11 д (2H_{аром} J=7.4 Гц), 8.38 с (1H, NH), 9.23 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.ч.: -74.52. Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.ч.: 41.86 (CH₂), 42.58 (CH₂), 65.66 кв (C⁷, J_{C-F} = 26.8 Гц), 84.57 (C⁸), 125.39 кв (CF₃, J_{C-F} = 288.4 Гц), 112.62, 119.75, 127.56, 128.84, 129.56, 130.76, 141.84, 158.45 (C_{аром}), 149.39 (C⁵), 156.64 (C⁹), 189.21 (C=O).

Знайдено, % : С 51.01; Н 3.50; N 8.40. [M+1]⁺ 497. C₂₁H₁₇BrF₃N₃O₃. Розраховано, % : С 50.82; Н 3.45; N 8.47. М 496.28.

8-(4-Трифторометил)-8-феніл-9-(4-хлоробензоїл)-1,2,3,4,6,7-гексагідро-6H-піримідо[1,6-a]піримідин-6-он (IV з). Вихід 47 %, т.топл. > 300 °С (етанол : ДМФА = 1:3). ІЧ-спектр, ν, см⁻¹: 1725 (C=O), 3240 (N-H). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 1.94–1.98 м (2H, CH₂), 3.58–3.92 м (4H, 2CH₂), 6.48 д (2H_{аром} J=7.0 Гц), 6.89–7.17 м (7H_{аром}), 8.56 с (1H, NH), 12.77 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.ч.: -74.24. Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.ч.: 19.52 (CH₂), 42.62 (CH₂), 48.91 (CH₂), 64.04 кв (C⁸, J_{C-F} = 26.6 Гц), 86.17 (C⁹), 126.51 кв (CF₃, J_{C-F} = 285.8 Гц), 126.56, 127.16, 127.35, 127.63, 128.28, 130.43, 139.77, 141.67 (C_{аром}), 149.49 (C⁶), 155.82 (C¹⁰), 188.40 (C=O).

Знайдено, % : С 57.64; Н 4.01; N 9.72. [M+1]⁺ 436. C₂₁H₁₇ClF₃N₃O₂. Розраховано, % : С 57.87; Н 3.93; N 9.64. М 435.82.

8-(4-Трифторометил)-8-(4-фторофеніл)-9-(4-хлоробензоїл)-1,2,3,4,6,7-гексагідро-6H-піримідо[1,6-a]піримідин-6-он (IV д). Вихід 51 %, т.топл. > 300 °С (етанол : ДМФА = 1:5). ІЧ-спектр, КВг, ν, см⁻¹: 1720 (C=O), 3260 (N-H). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 1.88–1.99 м (2H, CH₂), 3.43–3.89 м (4H, 2CH₂), 6.50 д (2H_{аром} J=7.0 Гц), 6.83–7.12 м (6H_{аром}), 8.61 с (1H, NH), 12.69 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.ч.: -74.57, -115.03. Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.ч.: 19.42 (CH₂), 38.06 (CH₂), 44.07 (CH₂), 63.52 кв (C⁸, J_{C-F} = 25.8 Гц), 86.01 (C⁹), 126.53 кв (CF₃, J_{C-F} = 284.6 Гц), 113.99, 126.27, 127.26, 128.97, 130.49, 133.03, 141.73 (C_{аром}), 149.46 (C⁶), 156.66 д (C_{аром}

J_{C-F} = 250.8 Гц), 162.41 (C¹⁰), 184.48 (C=O).

Знайдено, % : С 55.73; Н 3.44; N 9.43. [M+1]⁺ 454. C₂₁H₁₆ClF₄N₃O₂. Розраховано, % : С 55.58; Н 3.55; N 9.26. М 453.82.

8-(4-Метоксифеніл)-8-(4-трифторометил)-9-(4-хлоробензоїл)-1,2,3,4,6,7-гексагідро-6H-піримідо[1,6-a]піримідин-6-он (IV е). Вихід 55 %, т.топл. 290–293 °С (етанол : ДМФА = 1:6). ІЧ-спектр, КВг, ν, см⁻¹: 1715 (C=O), 3240 (N-H). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 1.92–1.99 м (2H, CH₂), 3.49–3.88 м (7H, 2CH₂ + CH₃O), 6.42 д (2H_{аром} J=7.6 Гц), 6.54 д (2H_{аром} J=7.4 Гц), 6.84–6.92 м (4H_{аром}), 8.54 с (1H, NH), 12.99 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.ч.: -74.69. Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.ч.: 19.42 (CH₂), 20.92 (CH₂), 38.04 (CH₂), 55.02 (CH₃O), 64.43 кв (C⁸, J_{C-F} = 27.4 Гц), 86.17 (C⁹), 127.32 кв (CF₃, J_{C-F} = 282.6 Гц), 112.70, 125.19, 126.35, 126.83, 128.07, 139.77, 141.67, 158.44 (C_{аром}), 149.50 (C⁶), 155.78 (C¹⁰), 188.45 (C=O).

Знайдено, % : С 57.02; Н 4.04; N 8.91. [M+1]⁺ 466. C₂₂H₁₉ClF₃N₃O₃. Розраховано, % : С 56.72; Н 4.11; N 9.02. М 465.85.

РЕЗЮМЕ. Циклоконденсацией 1-арил-2,2,2-трифторо-1-хлорэтилизотиоцианатов с циклическими α-ароил-N,N-кетенаминами синтезированы 7(8)-трифторметил производные имидазо[1,2-с]пиримидин-5(1H)-она и 6H-пиридино[1,6-a]пиримидин-6-она.

SUMMARY. 7(8)-Trifluoromethyl derivatives of imidazo[1,2-c]pyrimidin-5(1H)-one and 6H-pyrimido[1,6-a]pyrimidin-6-one were synthesised by cyclocondensation of 1-aryl-1-chloro-2,2,2-trifluoroethylisocyanates with cyclic α-aroyl-N,N-ketenamines.

1. Больбут А.В., Вовк М.В. // Журн. орган. фарм. хімії. -2003. -1, № 3–4. -С.26–44.
2. Вовк М.В., Сукач В.А. // Там же. -2005. -41, № 8. -С. 1261–1262.
3. Sukach V.A., Bol'but A.V., Sinitsa A.D., Vovk M.V. // Synlett. -2006. -№ 3. -Р. 375–378.
4. Sukach V.A., Bol'but A.V., Petin A.Yu., Vovk M.V. // Synthesis. -2007. -№ 6. -Р. 835–844.
5. Вовк М.В., Пироженко В.В. // Химия гетероцикл. соединений. -1994. -№ 1. -С. 424–428.
6. Кушнір О.В., Сукач В.А., Вовк М.В. // Журн. орган. хімії. -2009. -45, № 5. -С. 768–774.
7. Кушнір О.В., Сукач В.А., Цымбал І.Ф., Вовк М.В. // Там же. -2010. -46, № 5. -С. 716–722.
8. Кушнір О.В., Сукач В.А., Вовк М.В. // Журн. орган. фарм. хімії. -2010. -8, № 2. -С. 61–63.
9. Huang Z.-T., Wang M.-X. // Heterocycles. -1994. -37, № 2. -Р. 1233–1262.

10. Вовк М.В., Лебедь П.С., Пироженко В.В., Цымбал І.Ф. // Журн. орган. хімії. -2004. -**40**, № 1. -С. 1715—1724.
11. Вовк М.В., Лебедь П.С., Чернега А.Н. и др. // Хімія гетероцикл. соединений. -2004. -№ 1. -С. 52—63.

12. Kirk K.L. // J. Fluor. Chem. -2006. -**127**, № 8. -Р. 1013—1029.
13. Kirk K.L. // Current Topics in Med. Chem. -2006. -**6**, № 14. -Р. 1447—1456.

Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича
Житомирський національний агроекологічний університет
Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 07.02.2011

УДК 544.146.5:547.56

Т.А. Філіпенко, А.М. Ніколаєвський, Н.Ю.Грибова

ОСОБЛИВОСТІ АНТИОКСИДАНТНОЇ ДІЇ ФЕНОЛІВ ПРИ ОКИСНЕННІ ЕТИЛБЕНЗОЛУ В ЕМУЛЬСІЇ МАСЛО—ВОДА

Встановлено, що дія фенольних антиоксидантів при окисненні етилбензолу в емульсії має ряд особливостей, пов'язаних з впливом колоїдно-хімічних факторів системи. Антиоксидантна активність фенолів в емульсії етилбензол—вода залежить від розподілу фенолів між фазами, гідрофільно-ліпофільних властивостей молекул фенолів, їх поверхневої активності та кислотної дисоціації у водній фазі.

ВСТУП. Алкілароматичний вуглеводень — етилбензол (ЕТБ) застосовують як модельну систему при вивченні закономірностей радикально-ланцюгового окиснення органічних речовин та для оцінювання в таких процесах антиоксидантної активності (АОА) сполук. Рідкофазне окиснення ЕТБ у гомогенних системах є добре вивченим процесом, який ефективно гальмується фенольними антиоксидантами (АО) [1, 2]. Але потреби практики обумовлюють необхідність антиоксидантної стабілізації субстратів, які перебувають у гетерогенних системах, зокрема, в емульсіях (харчові продукти, ліки, косметичні вироби тощо). Закономірності гальмування таких процесів досліджені вкрай недостатньо, а результати застосування при цьому фенолів свідчать про суттєві особливості їх антиоксидантної дії в гетерогенних системах [3—4].

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У попередніх роботах авторів [5] було доведено, що ініційоване азодізобутиронітрилом (АІБН) окиснення етилбензолу в емульсії масло—вода (1:4), стабілізованій додецилсульфатом натрію (ДДС), відбувається за радикально-ланцюговим механізмом, і швидкість цього процесу залежить від площі поверхні поділу фаз, концентрації в системі водної фази та емульгатору. У порівнянні з гомо-

генною системою (розчин ЕТБ в хлорбензолі 1:4) окиснення вуглеводню в емульсії йде повільніше. Зазначена емульсія була обрана в якості моделі для вивчення антиоксидантної дії фенолів. Досліджувались як жиророзчинні (іонол, фенозан та ін.), так і водорозчинні (галова, кавава кислоти та ін.) фенольні АО. Феноли, попередньо очищені перекристалізацією або сублімацією, розчиняли у спорідненій фазі до приготування емульсії. Емульсію ЕТБ—вода (1:4) готували диспергуванням етилбензолу у воді в присутності ДДС (0.03 М), концентрація АІБН у вуглеводні складала 0.01 М. Окиснення ЕТБ в емульсії проводили в реакторі барботажного типу з безперервною подачею в нього повітря при 343 К. За кінетикою процесу слідували за накопиченням у системі пероксидних сполук (ПС), концентрацію яких встановлювали йодометричним методом [6]. АОА фенолів характеризували періодом індукції (τ) окиснення етилбензолу, який відповідав часу досягнення в системі концентрації ПС 0.035 М, τ_0 — період індукції окиснення без фенолу. Коефіцієнт розподілу фенолів між вуглеводневою і водною фазами визначали після встановлення рівноваги (30 хв) розподілу при 20 °С, контролюючи концентрацію фенолу в ЕТБ фотокolorиметричним методом після проведення реакції відновлення фенолом стабільного

© Т.А. Філіпенко, А.М. Ніколаєвський, Н.Ю.Грибова, 2011

радикалу дифенілпкірилгідразилу (ДФПГ) [7].

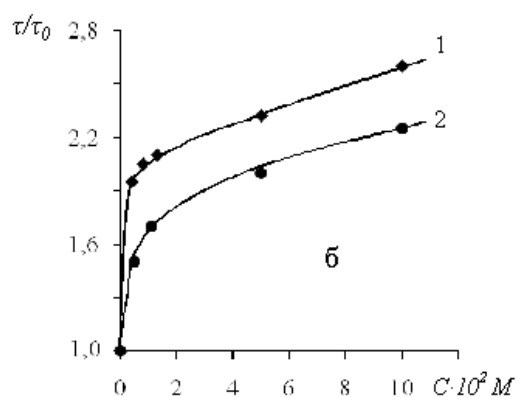
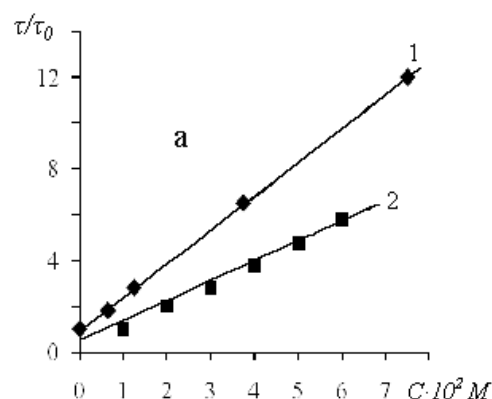
Більшість досліджених фенолів гальмують окиснення етилбензолу в емульсії, але, водночас, усі вони менш ефективні як антиоксиданти в цій системі порівняно з гомогенною (розчин ЕТБ в хлорбензолі). На кінетичних кривих інгібованого фенолами окиснення етилбензолу в емульсії не спостерігається чітко означених періодів індукції. Відомо [1], що дія фенольних антиоксидантів пов'язана зі здатністю молекул (PhOH) обривати ланцюги окиснювального процесу по реакції з пероксирадикалами ($RO_2^\bullet$) субстрату: $PhOH + RO_2^\bullet = PhO^\bullet + ROOH$. Оскільки процес ініційованого окиснення ЕТБ в емульсії зосереджений головним чином в органічній фазі і частково на межі поділу фаз, то стає зрозумілою більша ефективність в цій системі гідрофобних АО (іонол та його похідні), хоча їх реакційна здатність по відношенню до $RO_2^\bullet$ -радикалів ЕТБ (k_7) нижча (табл. 1), ніж у гідрофільних фенолів (галова кислота та її етери). Зменшення АОА фенолів у емульсіях, порівняно з гомогенними системами, можна пояснити рядом фак-

Т а б л и ц я 1

Параметри антиоксидантної дії фенолів при ініційованому окисненні етилбензолу в гомогенній системі (k_7) і в емульсії (τ/τ_0)

Фенол	k_7 л/моль·с*, 333 К	τ/τ_0	K_0/K_b
Іонол	$1.3 \cdot 10^4$	3.2	9.6
Фенозан-1	$1.6 \cdot 10^4$	3.4	5.7
Фенозан-23	$3.0 \cdot 10^5$	2.0	>100
Фенозан-28	$1.5 \cdot 10^4$	3.8	>100
α -Нафтол	$4.4 \cdot 10^5$	>10	1.5
Гідрохінон	$3.9 \cdot 10^5$	2.5	0.008
Пірокатехін	$5.0 \cdot 10^5$	>10	0.015
Резорцин	$2.5 \cdot 10^5$	1.0	0.010
Протокатехова кислота	$5.6 \cdot 10^5$	0.7	0.038
Галова кислота	$4.0 \cdot 10^4$	2.0	0.006
Етиловий ефір галової кислоти	$4.8 \cdot 10^5$	2.3	0.016
Кофейна кислота	$8.9 \cdot 10^4$	1.7	0.100
Ферулова кислота	$1.6 \cdot 10^4$	1.2	0.228
Бузкова кислота	$4.0 \cdot 10^4$	1.3	0.012
Ванілінова кислота	$1.0 \cdot 10^4$	1.6	0.023
Кверцетин	$7.4 \cdot 10^4$	0.8	0.010

* Літературні дані.



Залежність періоду індукції окиснення етилбензолу в емульсії від концентрації: а — фенозану-28 (1), іонолу (2); б — етилового ефіру галової кислоти (1), галової кислоти (2). $C_{\text{АІБН}} = 1 \cdot 10^{-2}$, $C_{\text{ДДС}} = 3 \cdot 10^{-2}$ М; 343 К.

торів. У першу чергу, спроможністю молекул фенолів утворювати водневі зв'язки з водою, що призводить до блокування реакційного центру (ОН-група). Особливо це позначається на активності гідрофільних фенолів. Зрозуміло, що феноли в емульсії концентруються в спорідненій фазі, але необхідно мати на увазі також здатність їх по-різному розподілятися між водною і органічною фазами, яка залежить від багатьох чинників: розчинності в обох фазах, гідрофільно-ліпофільних властивостей (ГЛВ), поверхневої активності тощо.

Як можна бачити з табл. 1, не спостерігається досить чіткої залежності між антиоксидантною дією фенольних сполук та коефіцієнтом їх розподілу між органічною і водною фазами (K_0/K_b), що свідчить про вплив на АОА й інших факторів. Прямолинійні залежності періоду індукції окиснення від концентрації іонолу і фенозану-28 (рисунк, а) свідчать на користь того, що ліпофільні феноли діють переважно в об'ємі органічної фази.

Для більшості гідрофільних фенолів (галова кислота та її етери) не спостерігається такої залежності τ від концентрації (рисунк, б). Вигляд кривих можна пояснити з точки зору дії водорозчинних фенолів переважно на межі поділу фаз, а також можливості непродуктивного витрачання таких фенолів у побічних реакціях у водній фазі (з киснем та його активними формами). Дійсно, *o*- і *n*-поліфеноли, як було доведено в роботі [8], вже у слабколужних середовищах взаємодіють з киснем, утворюючи відповідні хінони. Інтенсивність цього процесу залежить від кислотної дисоціації фенолу в воді з утворенням фенолят-аніону. В системі вода—етилбензол кількість таких аніонів залежить, по-перше, від розподілу фенолу між фазами, від концентрації у воді, від полярності органічної фази. Окрім цього, поверхнево-активні речовини (ПАР-емульгатори) в концентраціях, що перевищують критичну (табл. 2), здійснюють специфічний вплив на стабільність фенолу по відношенню до кисню, пов'язаний зі

Т а б л и ц я 2

Вплив концентрації ДДС на антиоксидантну дію (τ/τ_0) фенолів при окисненні етилбензолу в емульсії (343 К)

$C_{\text{ддс}} \cdot 10^{-2}$, моль/л	Етиловий етер галової кислоти	Іонол
0.5	3.0	4.8
3.0	2.3	3.2
6.0	1.9	3.2
9.0	2.1	3.1

зміщенням значень pK фенолу в область нижчих значень у мицелярних розчинах ПАР і, відповідно, до зростання концентрації фенолят-аніонів у воді. Все це обумовлює часткове витрачання гідрофільних фенолів у реакціях прямого окиснення киснем та його активними формами, що і приводить до зменшення антиоксидантної дії таких фенолів у реакції з пероксирадикалами субстрату. Для ліпофільних фенолів (іонол) специфічний вплив ПАР обумовлений частковим розчиненням фенолу всередині мицел у водній фазі, що зменшує концентрацію антиоксиданта в етилбензолі. Локалізацією переважно у водній фазі і активним непродуктивним витрачанням в ній можна пояснити прооксидантні властивості деяких фенолів (протокатехова, ванилінова кислоти, кверцетин) в емульсії ЕТБ,

хоча в гомогенному розчині ці феноли виявляють виражені антиоксидантні властивості по відношенню до радикалів $RO_2^\bullet$ етилбензолу (значення k_7). Дуже важливим фактором, що, ймовірно, впливає на рівень АОО фенолів в емульсіях, є також їх спроможність адсорбуватися на міжфазній поверхні [4]. Адсорбція при цьому може як збільшувати, так і зменшувати антиоксидантну дію фенолу в залежності від ролі поверхні поділу в активації процесу окиснення (розкладання пероксидів) та його гальмуванні. Цією обставиною, можливо, пояснюється висока активність пірокатехину і α -нафтолу як антиоксидантів в емульсії ЕТБ і неочікувано низька активність у цій системі фенозану-23 і гідрохінону.

Таким чином, ліпофільні фенольні сполуки є достатньо ефективними інгібіторами процесу окиснення етилбензолу в емульсії, проте їх АОО є нижчою в порівнянні з гомогенною системою. Гідрофільні феноли при окисненні вуглеводню в емульсії значною мірою втрачають антиоксидантні властивості і можуть бути навіть прооксидантами. Різниця в характері дії ліпо- і гідрофільних фенольних сполук обумовлена рядом факторів, серед яких: розчинність, гідрофільно-ліпофільні властивості (ГЛВ), поверхнева активність, здатність до утворення фенолят-аніонів.

РЕЗЮМЕ Установлено, что действие фенольных антиоксидантов при окислении этилбензола в эмульсии имеет ряд особенностей, связанных с влиянием коллоидно-химических факторов системы. Антиоксидантная активность фенолов в эмульсии этилбензол—вода зависит от распределения фенолов между фазами, гидрофильно-липофильных свойств молекул фенолов, их поверхностной активности и кислотной диссоциации в водной фазе.

SUMMARY It was established that the action of phenolics antioxidants in the oxidation of ethylbenzene in the emulsion has a number of features associated with exposure to the colloid-chemical factors of the system. Antioxidant activity of phenols in ethylbenzene-water emulsion depends on the distribution of phenols between phases, hydrophilic-lipophilic properties of molecules of phenols, their surface activity and acid dissociation in aqueous phase.

1. Эмануэль Н.М. Окисление этилбензола (модельная реакция). -М.: Наука, 1984.
2. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. -М.: Наука, 1988.
3. Кучер Р.В. Химические реакции в эмульсиях. -Киев: Наук. думка, 1973.

4. Frankel E.N., Huang S., Kannar J.B. // J. Agric. Food Chem. -1994. -42. -Р. 1054—1059.
5. Івлева Т.Н., Филиппенко Т.А., Николаевский А.Н. Кинетические закономерности ингибированного окисления этилбензола в эмульсии. Материалы IV Международ. конф. “Сучасні проблеми фізичної хімії”. -Донецк, 2009.
6. Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. -М.: Химия, 1972.
7. Инструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений. -М.: Мир, 1974.
8. Книга О.П., Івлева Т.М., Ніколаєвський А.М. та ін. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 10. -С. 102—105.

Національний університет біоресурсів
і природокористування України, Київ

Надійшла 10.05.2011

УДК 661.729.542.92

В.С. Дутка

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЛАУРИЛПЕРОКСИДА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Изучена реакция термического распада лаурилпероксида в органических растворителях. Показано, что первичный гомолитический распад пероксида в растворах сопровождается реакциями цепного индуцированного разложения, вклад которых в суммарный процесс зависит от природы растворителя. Найден константы скорости термораспада, параметры индуцированного разложения и энергии активации реакции.

ВВЕДЕНИЕ. Лаурилпероксид (ПЛ) широко применяется как инициатор радикальных процессов. Этот инициатор используют для получения полистирола, полиэтилена и других полимеров [1, 2]. Процессы разложения диацильных пероксидов в стироле или растворителях, близких по строению к виниловым мономерам, изучены хорошо и для этого процесса найдены константы скорости и описаны стадии реакции термоллиза [3—5]. В литературе рассмотрены реакции пероксидных инициаторов в суперосновных средах [6, 7]. Исследование влияния реакционной среды на скорость термического распада ПЛ изучено в меньшей мере, а имеющиеся данные часто неполны и противоречивы. В настоящей работе приведены результаты изучения термоллиза ПЛ в различных органических растворителях. Результаты этого исследования могут быть полезны для расчетов радикальных процессов, протекающих при участии ПЛ в органических средах.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Все органические растворители, которые использовали в работе, тщательно очищали согласно методикам [8, 9] и перегоняли в атмосфере аргона. Лаурилпероксид синтезировали из хлорангидрида лауриловой кислоты и пероксида натрия. После синтеза ПЛ несколько раз прекристаллизовывали. После очистки содержание ПЛ в изучаемых

образцах, согласно данным иодометрического анализа, составляло 98.5—99.5 %. Скорость термического распада ПЛ изучали ампульным методом. Рассчитанное количество инициатора в соответствующем растворителе помещали в ампулу, продували аргоном и запаивали. Ампулы помещали в термостат, температура в котором поддерживалась с точностью ± 0.05 К, через определенное время ампулу извлекали из термостата и резко охлаждали. Ампулу вскрывали и анализировали на содержание неразложившегося ПЛ иодометрически [10]. Применение этой методики дает надежные, хорошо воспроизводимые результаты.

Процесс термоллиза ПЛ хорошо описывается кинетическим уравнением скорости реакции первого порядка (рис. 1). Однако скорость термической деструкции исследуемого пероксида зависит от природы растворителя. Так, при 348 К в тетрахлорметане процесс протекает с наименьшей скоростью, а в пропанол-2 скорость реакции в 16 раз выше. По тангенсу угла наклона зависимостей рис. 1 на начальных стадиях процесса были рассчитаны эффективные константы скорости термоллиза (k), численные значения которых приведены в табл. 1. С увеличением температуры величины k растут. По температурной зависимости численных значений k были рассчитаны суммарные энергии активации процесса термического распада ПЛ (E_a)

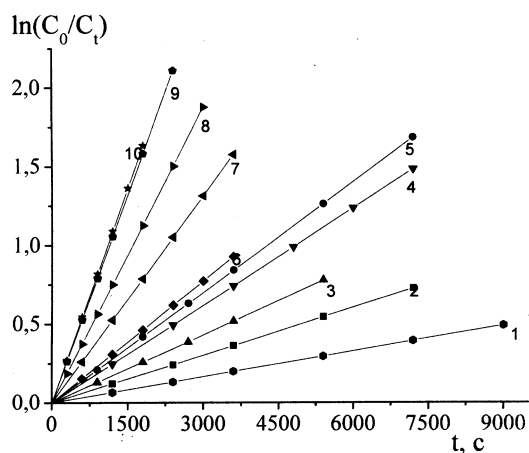


Рис. 1. Кинетические кривые реакции термического разложения лаурилпероксида при 348 К. Растворитель: 1 — тетрахлорметан; 2 — бензол; 3 — этилацетат; 4 — уксусный ангидрид; 5 — диоксан; 6 — дибутиловый эфир; 7 — диметилформамид (ДМФА); 8 — диметилсульфоксид (ДМСО); 9 — пропанол-2; 10 — тетрагидрофуран (ТГФ). Здесь и на рис. 2 исходная концентрация ПЛ — 0.05 моль/л.

Т а б л и ц а 1

Суммарные константы скорости термического распада лаурилпероксида в исследованных растворителях (исходная концентрация ПЛ 0.05 моль/л)

Растворитель	$k \cdot 10^5, \text{с}^{-1}; \Delta k = 0.03 k$					** σ
	338 К	343 К	348 К	353 К	353 К*	
Тетрахлорметан	1.51	2.83	5.52	11.1	10.8	0.027
Гексан	1.72	3.29	6.80	13.6	11.3	0.169
Бензол	3.20	5.63	10.1	19.2	18.4	0.042
Пропионовая кислота	3.36	6.25	11.3	22.9	22.7	0.009
Этилацетат	3.03	7.57	14.4	23.2	21.1	0.091
Хлороформ	3.97	7.87	14.1	23.7	23.2	0.021
Диоксан	6.29	13.0	23.4	36.5	29.9	0.181
Уксусный ангидрид	6.89	11.7	20.6	38.2	35.0	0.084
Дихлорэтан	6.06	12.4	21.2	39.6	34.5	0.129
Дибутиловый эфир	7.90	14.2	25.8	43.3	20.1	0.536
Ацетонитрил	6.86	12.6	24.5	44.0	31.6	0.282
ДМФА	13.0	21.7	43.8	77.0	55.8	0.275
ДМСО	19.6	34.6	62.6	107	87.6	0.118
Пропанол-2	27.9	46.6	87.9	130	40.9	0.685
ТГФ	32.2	61.1	90.8	131	—	—

* Определена в присутствии 0.05 моль/л ионола; ** σ — доля индуцированного распада.

и параметры переходного состояния изучаемой реакции (табл. 2). Численные значения E_a находятся в довольно широких пределах от 85.1 для процесса, который проводили в ТГФ до 142.3 кДж/моль для реакции термолитиза в гексане. Величины параметра $\Delta H^\ddagger$ переходного состояния лежат в интервале 139.4—82.2 кДж/моль, тогда как численные значения $\Delta S^\ddagger$ имеют как отрицательные, так и положительные значения (табл. 2). Параметры $\Delta G^\ddagger$ активированного комплекса изменяются незначительно. Между величинами $\Delta H^\ddagger$ и $\Delta S^\ddagger$ имеется линейная взаимосвязь, указывающая на наличие в серии наших опытов компенсационного эффекта. Изокинетическая температура, найденная по наклону зависимости $\Delta H^\ddagger = f(\Delta S^\ddagger)$, равна 403 ± 10 К и несколько выше температуры наших опытов. Наличие компенсационного эффекта указывает на сложный характер влияния растворителя на процесс термического разложения ПЛ. Полученные результаты указывают на то, что суммарная реакция термолитиза наряду с первичным гомолитическим распадом пероксидной группы включает в себя вторичные процессы цепного индуцированного разложения.

Для оценки вклада индуцированного распада в реакционную смесь вводили известный ингибитор свободнорадикальных процессов ионол (2,4-третбутил-4-метилфенол) 0.05 моль/л. Долю индуцированного распада (σ) в суммарном процессе рассчитывали по формуле: $\sigma = 1 - k^*/k$, где k^* — константа скорости термолитиза ПЛ, определенная в присутствии 0.05 моль/л ионола, k — суммарная константа скорости. Числовые значения величин k^* , k и σ при 353 К приведены в табл. 1. Вклад реакций индуцированного распада в суммарный процесс для исследованных растворителей неодинаковый. Численное значение доли индуцированного распада для пропионовой кислоты — наименьшее, а в пропанол-2 вклад этих реакций в суммарный процесс составляет больше 68 % (табл. 1).

Следует отметить, что растворитель влияет на ингибирующую способность ионола. Увеличение концентрации ионола приводит к уменьшению скорости термолитиза ПЛ (рис. 2). При этом в логарифмических координатах

Т а б л и ц а 2

Активационные параметры реакции термоллиза лаурилпероксида в исследованных растворителях (исходная концентрация ПЛ 0.05 моль/л)

Растворитель	E_a^* , кДж/моль	$\Delta H^\ddagger$, кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$, Дж/моль·К	$\Delta G^\ddagger$, кДж/моль
Тетрахлорметан	129	126.1	42.8	110.8
Гексан	142	139.1	82.8	110.2
Бензол	117	114.1	12.8	109.2
Пропионовая кислота	125	122.1	38.7	108.6
Этилацетат	132	129.1	56.9	108.6
Хлороформ	117	114.0	15.4	108.6
Диоксан	119	116.1	24.4	107.3
Уксусный ангидрид	113	110.1	21.4	102
Дихлорэтан	118	115.1	-3.63	115.9
Дибутиловый эфир	108	105.1	37.0	92.4
Ацетонитрил	123	120.1	37.0	106.7
ДМФА	115	112.1	20.1	105.1
ДМСО	109	106.1	6.15	104.1
Пропанол-2	105	102.1	-3.27	103.6
ТГФ	85	82.1	-60.4	103.5

* E_a определена с точностью ± 5.0 кДж/моль, $\Delta E = 5.0$.

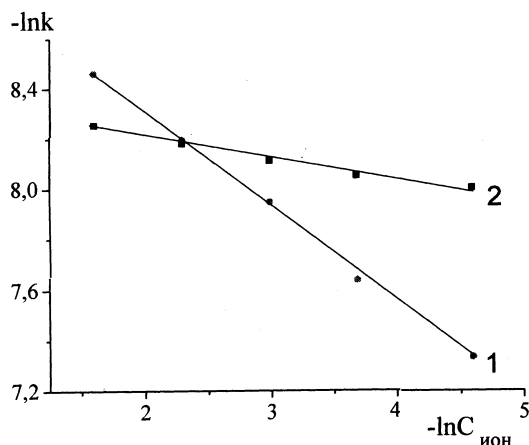


Рис. 2. Зависимость суммарной константы скорости термоллиза лаурилпероксида от концентрации ионола в растворе в логарифмических координатах. Растворитель: 1 — пропанол-2, 348 К; 2 — диоксан, 353 К.

тах зависимости линейны. Угловым коэффициентом зависимостей (рис. 2) является порядок реакции термического разложения в исследуемых растворителях по ингибитору — ионолу (m) и для пропанола-2 равен -0.39 , а для диоксана составляет -0.10 . Разные значения порядка реакции могут

свидетельствовать о неодинаковом влиянии растворителя на реакционную способность ингибитора. Кроме того, необходимо учитывать различные механизмы выхода из “клетки” в этих растворителях. Для процессов распада ПЛ в присутствии ионола можно предложить кинетическое уравнение скорости термического распада:

$$W = k_2[\text{ПЛ}][\text{Инг}]^m, \quad (1)$$

где W — скорость реакции термического разложения; $[\text{ПЛ}]$ — концентрация лаурилпероксида, $[\text{Инг}]$ — концентрация ионола; k_2 — константа скорости термодеструкции ПЛ, определенная в присутствии ионола.

Вклад реакций индуцированного цепного распада в суммарный процесс можно определить, исследуя влияние начальной концентрации ПЛ на эффективную константу скорости термоллиза (k). Результаты такого исследования приведены на рис. 3. Увеличение исходной концентрации ПЛ в реакционной смеси приводит к росту суммарных констант скорости термоллиза (k). Изменение концентрации ПЛ в ДМФА от 0.01 до 0.15 моль/л приводит к росту k от $59.7 \cdot 10^{-5}$ до $114 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Такое же увеличение концентрации пероксида в этилацетате увеличивает k всего на 9.0 %. Кинетику реакции термического распада можно описать известным уравнением:

$$-\frac{dc}{dt} = k_0C + k_iC^n, \quad (2)$$

где k_0 — константа скорости первичного гомолитического разложения ПЛ; k_i — константа скорости индуцированного цепного распада; n — порядок реакции индуцированного разложения; C — исходная концентрация ПЛ.

Уравнение (2) легко можно преобразовать к виду, удобному для расчета числовых значений k_0 , k_i и n . Величины k_0 находили экстраполяцией на нулевую концентрацию зависимостей суммарных констант скорости термоллиза (k) на нулевую концентрацию (рис. 3). Зависимости $\ln(k_{\text{эф}} - k_0)$ от $\ln C$ являются линейными. Угловым коэффициентом зависимости равен $n - 1$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, — $\ln k_i$. Числовые значения величин k_0 , k_i и n приведены в табл. 3. Числовые значения k_i увеличиваются в ряду ДМФА > диоксан >

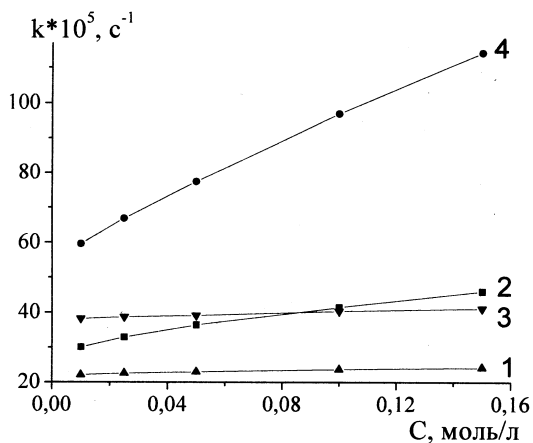


Рис. 3. Зависимость эффективных констант скорости термолитического разложения от исходной концентрации лаурилпероксида. $T=353$ К. Растворитель: 1 — этилацетат; 2 — диоксан; 3 — дихлорэтан; 4 — ДМФА.

Т а б л и ц а 3

Константы скорости первичного гомолитического (k_0) и индуцированного (k_i) распада лаурилпероксида в различных растворителях при 353 К

Растворитель	$k_0 \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$	$k_i \cdot 10^5, (\text{моль/л})^{n-1} \cdot \text{с}^{-1}$	n
Этилацетат	21.8	8.20	1.65
Хлороформ	23.3	5.55	1.67
Диоксан	27.3	67.6	1.68
Дихлорэтан	37.7	12.3	1.68
ДМФА	54.0	318.0	1.87

дихлорэтан > этилацетат > хлороформ (табл. 3). В такой же последовательности изменяются числовые значения доли индуцированного распада в суммарном процессе (σ) в изученных растворителях (табл. 1). Во всех растворителях порядок реакции индуцированного распада n практически одинаковый и лежит в пределах 1.65—1.87. Константы скорости первичного гомолитического распада ПЛ зависят от природы растворителя, при этом в ДМФА числовое значение k_0 наибольшее, тогда как в этилацетате — наименьшее (табл. 3). Авторы работ [11, 12] на примере радикальных реакций разложения азобисизобутиронитрила и дитретбутилпероксида в различных растворителях показали, что определяющим фактором, ускоряющим процесс термораспада, являются плотность энер-

гии когезии растворителей и их способность к электрофильной сольватации. Для реакций термического разложения ПЛ, по-видимому, кроме специфической сольватации, необходимо учитывать неспецифическую сольватацию пероксида.

Таким образом, реакционная среда оказывает влияние как на первичную реакцию гомолитического разложения ПЛ, так и на вторичные реакции индуцированного распада.

РЕЗЮМЕ. Вивчено реакцію термічного розкладу лаурилпероксиду в органічних розчинниках. Показано, що первинний гомолітичний розклад пероксиду в розчині супроводжується реакціями ланцюгового індукованого розкладання, вклад яких у сумарний процес залежить від природи розчинника. Знайдено константи швидкості терморозкладання, параметри реакції індукованого розпаду та енергії активації реакції.

SUMMARY. The reaction of thermal decomposition of lauryl peroxide in organic solvents was studied. It is shown that primary homolytic decomposition of peroxide in solutions was accompanied the reactions of chain induct decomposition. The contribution of this induct process to total reaction depends on solvent nature. The rate constants of thermal decomposition, parameters of inducted reaction and energies of activation were found.

1. *Иванчев С.С.* Радикальная полимеризация. -Л.: Химия, 1985.
2. *Антоновский В.Л.* Органические перекисные инициаторы. -М.: Химия, 1972.
3. *Рахимов А.И.* Химия и технология органических перекисных соединений. -М. Химия, 1979.
4. *Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А., Ениколопан Н.С.* Кинетика полимеризационных процессов. -М.: Химия, 1978.
5. *Дутка В.С., Цветков Н.С., Марковская Р.Ф.* // Кинетика и катализ. -1982. -23, № 5. -С. 1071.
6. *Лявинец А.С.* // Журн. физ. химии. -1999. -73, № 4. -С. 661—665.
7. *Лявинец А.С.* // Журн. общ. химии. -2005. -75, № 5. -С. 803—806.
8. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.* Органические растворители. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
9. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. -М.: Мир, 1976.
10. *Антоновский В.Л., Бузуланова М.М.* Аналитическая химия органических пероксидных соединений. -М.: Химия, 1978.
11. *Мидьяна Г.Г., Макитра Р.Г., Пальчикова Е.Я.* Журн. орган. химии. -2004. -40, №10. -С. 1459—1463.
12. *Макитра Р.Г., Полюжин И.П., Головата И.П.* Журн. общ. химии. -2005. -75, № 2. -С. 196—200.

УДК 547.771 + 577.793.4

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

СИНТЕЗ НІТРИЛІВ 1-[2-(1,3,4-ОКСАДІАЗОЛІЛ)ЕТИЛ]-1H-ПІРАЗОЛ-4-КАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ

Розроблено метод синтезу нітрилів 1-[2-(1,3,4-оксадіазоліл)етил]-1H-піразол-4-карбонової кислоти, який базується на простих перетвореннях доступних 1-[2-(карбокси)етил]-4-форміліпіразолів.

ВСТУП. 4-Функціонально заміщені піразоли є представниками азольної системи з вираженим комплексом фармакологічної та фізіологічної дії [1]. Серед них, в силу синтетичних та біологічних закономірностей, особливу зацікавленість викликають 4-ціанопіразоли. По перше, ціаногрупа може бути легко модифікована в різноманітні ациклічні та гетероциклічні функціональні фрагменти [2, 3]. По-друге, в їх ряду виявлені сполуки з високою бактерицидною активністю, а також здатністю інгібувати ксантиноксидазу [6, 7], що дуже важливо для профілактики та лікування захворювань, пов'язаних із аномалією сивороткового рівня сечової кислоти. При цьому варто зазначити, що відомі 4-ціанопіразоли обмежені сполуками із ароматичними замісниками в положенні 1 ядра. В той же час наявні літературні джерела [8, 9] засвідчують, що для прояву біоактивності піразольних систем важливою є наявність замісників, прикріплених до циклу за допомогою етиленового спейсера. Саме тому, враховуючи високу біофорну здатність 1,3,4-оксадіазольного циклу [10, 12], видавалось доцільним та обґрунтованим отримати нові 4-ціанопіразоли із 1-(оксадіазоліл)етильними фрагментами.

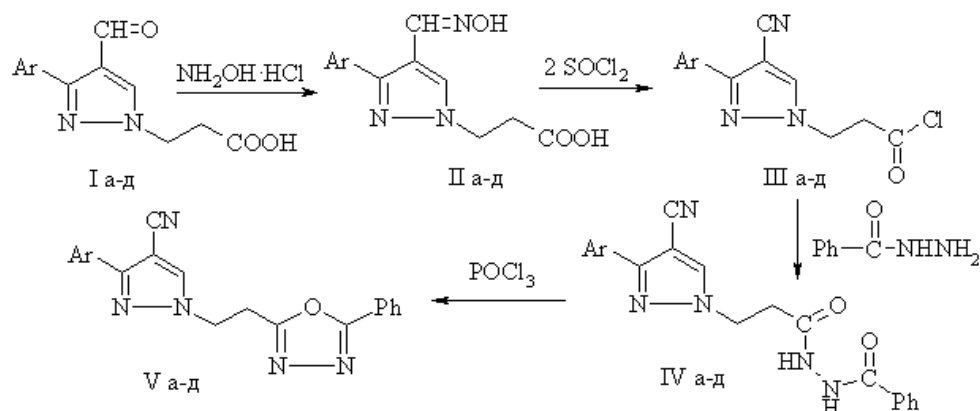
ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. У ролі базових сполук дослідження були обрані раніше описані нами [13] доступні 1-(2-карбоксиетил)-4-форміліпіразоли (I а–д), в яких альдегідна група піддавалась модифікації в нітрильну групу, а карбоксиетильна — в 1,3,4-оксадіазольний цикл. Запропонований ланцюг послідовних перетворень включає стадії отримання проміжних оксимів (II а–д), хлороангідридів (III а–д) та гідразидів (IV а–д) 3-(4-ціанопіразоліл-1)пропанових кислот. Останні при кип'ятінні впродовж 5 год у хлорокислі фосфору були перетворені у нітрили 1-[2-(1,3,4-оксадіазол-2-іл)етил]-1H-піразол-4-карбонової кислоти (V а–д) з виходами 77–87 %. Склад та структура проміжних і цільових продуктів надійно підтверджена їх фізико-хімічними характе-

ристиками (таблиця). Зокрема, в ІЧ-спектрах сполук V а–д наявні смуги поглинання групи $C\equiv N$ при $2240\text{--}2245\text{ см}^{-1}$, а в спектрах ЯМР 1H містяться триплети метиленових груп етиленового фрагмента при 3.59–3.65 та 4.73–4.78 м.ч., а також синглети протонів у положенні 5 піразольного циклу при 8.69–8.80 м.ч. При цьому варто відзначити зміщення β -метиленних протонів сполук V на 0.7 м.ч. у слабке поле в порівнянні з аналогічними протонами кислот II та гідразидів IV, що обумовлено вираженим акцепторним характером 1,3,4-оксадіазольного циклу (схема).

ІЧ-спектри записані на приладі UR-20 в таблєтках KBr. Спектри ЯМР 1H отримані на приладі Bruker Avance DRX-500 (500.13 МГц) у розчинах $DMCO-d_6$, внутрішній стандарт — TMS.

3-{3-Арил-4-[(гідроксиіміно)метил]-1H-піразол-1-іл}пропанові кислоти (II а–д). До 30 мл 0.1 М розчину гідроксиду натрію послідовно додавали 0.01 моль альдегіду (I а–д) і 1 г (0.015 моль) гідрохлориду гідроксиламіну. Реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі 2 год, підкислювали 1 М розчином соляної кислоти, утворений осад відфільтровували, промивали водою, сушили і кристалізували з етанолу.

N'-[3-(3-Арил-4-ціано-1H-піразол-1-іл)пропанол-іл] бензогідразиди (IV а–д). До 0.005 моль оксиму (II а–д) у 20 мл хлористого метилєну додавали розчин 1.8 г (0.015 моль) хлористого тїонїлу в 10 мл хлористого метилєну та 2 краплі диметилформамїду. Реакційну суміш перемішували 2 год при $50^\circ C$, випарювали розчинник до 1/3 об'єму і до залишку додавали 15 мл гексану. Твердий осад відфільтровували, промивали гексаном і сушили у вакуумі. Отримували хлорангідриди III а–д (вихід 90–96 %), які без додаткової очистки додавали до суспензії 0.68 г (0.005 моль) бензоїлгідразину і 0.5 г (0.005 моль) триетиламіну в 20 мл етанолу. Реакційну суміш кип'ятили 2 год, утворений після охолодження осад відфільтровували, промивали водою, сушили і кристалізували з етанолу.



I—V: Ar = 3-ClC₆H₄ (а); 3-BrC₆H₄ (б); 4-FC₆H₄ (в); 4-ClC₆H₄ (г); 4-NO₂C₆H₄ (д).

3-{3-Арил-4-[(гідроксиіміно)метил]-1H-піразол-1-іл}пропанові кислоти (II а-д), N'-[3-(3-арил-4-ціано-1H-піразол-1-іл)пропанойл]бензогідразиди (IV а-д) та нітрили 3-арил-1-[2-(5-феніл-1,3,4-оксадіазол-2-іл)-1H-піразол-4-карбонових кислот (V а-д)

Сполука	Вихід, %	$T_{\text{топл}}$, °C	Формула	Знайдено розраховано, %			ІЧ-спектр	Спектри ЯМР ¹ H, δ, м.ч.
				C	H	N		
II а	90	138–140	C ₁₃ H ₁₂ ClN ₃ O ₃	$\frac{52.85}{53.15}$	$\frac{4.23}{4.09}$	$\frac{14.51}{14.31}$	1640 3455	2.86 т (2H, CH ₂ , J=6.5 Гц), 4.42 т (2H, CH ₂ , J=6.5 Гц), 7.31 с (1H, CH=), 7.44–7.51 м (4H _{аром}), 8.56 с (1H, H ⁵), 11.52 м.ч. (2H, OH + COOH)
б	88	141–142	C ₁₃ H ₁₂ BrN ₃ O ₃	$\frac{46.91}{46.15}$	$\frac{3.40}{3.55}$	$\frac{12.59}{12.43}$	1640 3456	2.85 т (2H, CH ₂ , J=6.0 Гц), 4.42 т (2H, CH ₂ , J=6.0 Гц), 7.30 с (1H, CH=), 7.41–7.55 м (4H _{аром}), 8.56 с (1H, H ⁵), 11.45 м.ч. (2H, OH + COOH)
в	95	209–211	C ₁₃ H ₁₂ FN ₃ O ₃	$\frac{56.06}{56.32}$	$\frac{4.22}{4.33}$	$\frac{15.33}{15.16}$	1635 3440	2.84 т (2H, CH ₂ , J=6.5 Гц), 4.50 т (2H, CH ₂ , J=6.5 Гц), 7.27–7.58 м (5H, CH= + H _{аром}), 8.68 с (1H, H ⁵), 11.54 м.ч. (2H, OH + COOH)
г	96	222–224	C ₁₃ H ₁₂ ClN ₃ O ₃	$\frac{53.42}{53.15}$	$\frac{4.00}{4.09}$	$\frac{14.17}{14.31}$	1640 3445	2.87 т (2H, CH ₂ , J=6.5 Гц), 4.46 т (2H, CH ₂ , J=6.5 Гц), 7.29 с (1H, CH=), 7.32 д (2H _{аром} , J=7.5 Гц), 7.58 с (2H _{аром} , J=7.8 Гц), 8.60 с (1H, H ⁵), 11.47 м.ч. (2H, OH + COOH)
д	93	235–237	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ O ₅	$\frac{51.60}{51.32}$	$\frac{4.05}{3.95}$	$\frac{18.57}{18.42}$	1645 3450	2.87 т (2H, CH ₂ , J=7.0 Гц), 4.45 т (2H, CH ₂ , J=7.0 Гц), 7.34 с (1H, CH=), 7.79 д (2H _{аром} , J=8.2 Гц), 8.26 д (2H _{аром} , J=8.2 Гц), 8.62 с (1H, H ⁵), 11.60 м.ч. (2H, OH + COOH)
IV а	78	184–185	C ₂₀ H ₁₆ ClN ₅ O ₂	$\frac{61.28}{60.99}$	$\frac{3.92}{4.07}$	$\frac{17.60}{17.77}$	2225 1660 3335	2.90 т (2H, CH ₂ , J=6.0 Гц), 4.52 т (2H, CH ₂ , J=10.0 Гц), 7.46–7.91 м (9H _{аром}), 8.63 с (1H, H ⁵), 10.33 с (1H, NH), 10.54 с (1H, NH)
б	87	174–175	C ₂₀ H ₁₆ BrN ₅ O ₂	$\frac{54.42}{54.79}$	$\frac{3.80}{3.65}$	$\frac{16.14}{15.98}$	2230 1660 3340	2.90 т (2H, CH ₂ , J=6.0 Гц), 4.53 т (2H, CH ₂ , J=10.0 Гц), 7.47–7.92 м (9H _{аром}), 8.63 с (1H, H ⁵), 10.67 с (1H, NH), 10.33 с (1H, NH)

Сполука	Вихід, %	$T_{\text{топл}}$, °C	Формула	Знайдено розраховано, %			ІЧ-спектр	Спектри ЯМР ^1H , δ , м.ч.
				C	H	N		
в	83	106–107	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{FN}_5\text{O}_2$	$\frac{63.42}{63.66}$	$\frac{4.31}{4.24}$	$\frac{18.42}{18.57}$	2225 1665 3345	2.89 т (2H, CH_2 , $J=6.2$ Гц), 4.57 т (2H, CH_2 , $J=6.2$ Гц), 7.29–8.02 м (9H _{аром}), 8.70 с (1H, H^5), 10.07 с (1H, NH), 10.55 с (1H, NH)
г	85	159–161	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ClN}_5\text{O}_2$	$\frac{61.20}{60.99}$	$\frac{4.19}{4.07}$	$\frac{17.93}{17.77}$	2230 1660 3340	2.89 т (2H, CH_2 , $J=6.2$ Гц), 4.57 т (2H, CH_2 , $J=6.2$ Гц), 7.96–7.97 м (9H _{аром}), 8.67 с (1H, H^5), 10.07 с (1H, NH), 10.55 с (1H, NH)
д	79	157–159	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_4$	$\frac{59.74}{59.41}$	$\frac{4.09}{3.96}$	$\frac{21.01}{20.79}$	2235 1665 3350	2.92 т (2H, CH_2 , $J=6.5$ Гц), 4.57 т (2H, CH_2 , $J=6.5$ Гц), 7.39–7.52 м (3H _{аром}), 7.89 д (2H _{аром} , $J=7.5$ Гц), 8.17 д (2H _{аром} , $J=8.5$ Гц), 8.69 с (2H _{аром} , $J=8.5$ Гц), 8.70 с (1H, H^5), 10.69 с (1H, NH), 10.34 с (1H, NH)
V а	81	153–155	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{ClN}_5\text{O}$	$\frac{64.12}{63.91}$	$\frac{3.75}{3.73}$	$\frac{18.81}{18.64}$	2240	3.59 т (2H, CH_2 , $J=6.0$ Гц), 4.74 т (2H, CH_2 , $J=6.0$ Гц), 7.45–7.96 м (9H _{аром}), 8.73 с (1H, H^5)
б	77	149–151	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{BrN}_5\text{O}$	$\frac{57.33}{57.14}$	$\frac{3.18}{3.33}$	$\frac{16.92}{16.67}$	2240	3.59 т (2H, CH_2 , $J=6.0$ Гц), 4.75 т (2H, CH_2 , $J=6.0$ Гц), 7.43–7.97 м (9H _{аром}), 8.73 с (1H, H^5)
в	87	137–138	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{FN}_5\text{O}$	$\frac{67.06}{66.85}$	$\frac{3.95}{3.90}$	$\frac{19.34}{19.50}$	2245	3.59 т (2H, CH_2 , $J=6.0$ Гц), 4.73 т (2H, CH_2 , $J=6.0$ Гц), 7.24–7.98 м (9H _{аром}), 8.69 с (1H, H^5)
г	85	139–140	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{ClN}_5\text{O}$	$\frac{63.70}{63.91}$	$\frac{3.88}{3.73}$	$\frac{18.90}{18.64}$	2245	3.60 т (2H, CH_2 , $J=6.0$ Гц), 4.74 т (2H, CH_2 , $J=6.0$ Гц), 4.48 д (2H _{аром} , $J=8.0$ Гц), 7.54–7.62 м (3H _{аром}), 7.83 д (2H _{аром} , $J=7.5$ Гц), 7.95 д (2H _{аром} , $J=7.5$ Гц), 8.71 с (1H, H^5)
д	83	164–165	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_3$	$\frac{62.35}{61.18}$	$\frac{3.57}{3.63}$	$\frac{21.53}{21.76}$	2245	3.63 т (2H, CH_2 , $J=6.2$ Гц), 4.78 т (2H, CH_2 , $J=6.2$ Гц), 7.79 т (2H, CH_2 , $J=6.2$ Гц), 7.44–7.59 м (3H _{аром}), 7.78 д (2H _{аром} , $J=7.5$ Гц), 8.08 д (2H _{аром} , $J=8.0$ Гц), 8.32 д (2H _{аром} , $J=8.0$ Гц), 8.10 с (1H, H^5)

Нітрили 3-арил-1-[2-(5-феніл-1,3,4-оксадіазол-2-іл)]-1H-піразол-4-карбонової кислоти (V а–д). Суспензію 0.002 моль гідрозиду (IV а–д) в 10 мл хлорокису фосфору кип'ятили впродовж 5 год, надлишок хлорокису фосфору відганяли до 1/3 об'єму, залишок після охолодження виливали на 50 г подрібненого льоду. Через 1 год утворений осад відфільтровували, промивали водою, сушили і кристалізували з етанолу.

РЕЗЮМЕ. Розробтан метод синтеза нітрилов 1-[2-(1,3,4-оксадіазоліл)етил]-1H-піразол-4-карбонової

кислоти, оснований на простих превращениях доступных 1-[2-(карбокси)етил]-4-формилпиразолов.

SUMMARY. The method of synthesis of 1-[2-(1,3,4-oxadiazolyl)ethyl]-1H-pyrazole-4-carbonitrile based on the simple transformations of accessible 1-[2-(carboxy)ethyl]-4-formylpyrazole has been developed.

1. Вовк М.В., Братенко М.К., Чорноус В.О. 4-Функционально замещені піразоли. -Чернівці: Прут, 2008.
2. Reddy J.G., Sailaja S., Raos K. // Ind. J. Chem. B. -2009. -44. -P. 138—143.
3. Reddy J.G., Manjula D., Srinivasa R.K. et al. // Ibid.

-
- 2005. -**44**. -P. 2412—2415.
4. *Genin M. I., Allwine D.A., Audersin D.J. et al.* // J. Med. Chem. -2000. -**43**. -P. 953—962.
5. *Prakash O., Punder R., Ranjan P. et.al.* // Ind. J. Chem. B. 13. -2009. -**48**. -P. 563—568.
6. *Пам. ЕР 1932833 А1.* -Опубл. 2008 // [http:// ep. espacenet.com/](http://ep.espacenet.com/)
7. *Пам. ЕР 2133331.* -Опубл. 2009 // [http:// ep. espacenet.com /](http://ep.espacenet.com/)
8. *Meonwell N.A., Rosenfeld M.J., Trehan A.A. et al.* // J. Med. Chem. -1992. -**35**.- P. 3498—3512.
9. *Penning T.D., Kramer S.W., Lee L.F.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. -1997. -**7**, № 16. -P. 2121—2124.
10. *Crimmin H.J., O'Haulon P.J., Rogers N.U., Walker G.J.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans 1. -1989. -P. 2047—2650.
11. *Urlek B.B., Blaney F.E., Brawn F. et al.* // J. Med. Chem. -1997. -**34**. -P. 2726—2735.
12. *Khan M.T.H., Choidhary M.J., Khan K.M et al.* // Bioorg. Med. Chem. -2005.-**13**. -P. 3385—3395.
13. *Братенко М.К., Черноус В.А., Волошин Н.П., Вовк М.В.* // Химия гетероцикл. соединений. -1999. -№ 9. -С. 1219—1221.

Буковинський державний університет, Чернівці

Надійшла 20.12.2010