

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 12

Том 77
декабрь
2011

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ТРУНОВА О.К., РУСАКОВА Н.В., БЕРЕЖНИЦЬКА О.С., СМОЛА С.С., СНУРНИКОВА О.В., МАКОТРИК Т.О. Синтез та спектрально-люмінесцентні властивості комплексів лантанідів з фосфонометил-аміноянтарною кислотою 67
- ЯНКО О.Г. Новий селенвмісний ліганд Se_9 74
- ЗІНЧЕНКО В.Ф., МАГУНОВ І.Р., САДКОВСЬКА Л.В., СТОЯНОВА І.В., ТІМУХІН Є.В., ВІТЮКОВА К.О., КОВАЛЕВСЬКА І.П. Взаємодія у системі $ZnS-ZnO-Sb_2S_3$ 78
- МОРЕНКО В.В. В'язкість розплавів на основі оксидів барію і бору 82
- ХАЛЯВКА Т.О. Фотокаталітична та сорбційна активність титанцинкових і титанкадмієвих композитів 84
- ФРЕЙК Д.М., ПРОКОПІВ В.В. (мол.), ГОРІЧОК І.В. Термодинаміка власних точкових дефектів телуриду стануму 88
- РУДНИЦЬКА Г.А., КАМЕНЬСЬКА Т.А. Схема зв'язку між характеристичними термодинамічними функціями та їх змінними параметрами 91
- БАБ'ЮК Д.П., НЕЧИПОРУК В.В. Дослідження двоканальної реакційної динаміки за допомогою трьохвимірних квантових траєкторій 95

Аналітична хімія

- ЗАХАРІЯ А.М., ЖУРАВЛІОВ А.С., ЧЕБОТАРЬОВ А.М., КОЛПАК Р.М., ПОЛІЩУК А.А. Пряме електротермічне атомно-абсорбційне визначення нікелю в рослинних жирах і оліях 100
- СИМОНОВА Т.М., ДУБРОВІНА В.А., СКЛЯРОВА Ю.А. Екстракційно-фотометричне визначення хрому (III) з 4-(2-піридилазо)резорцином у водних системах, що розширюються 105

Органічна хімія

- ГАЛСТЯН А.Г., ЗЬОМА І.А., ГОЛОВЧЕНКО А.С. Кінетика та продукти рідкофазного окиснення 4-амінотолуєну озоном у присутності стоп-реагенту 111
- СМОЛЯР М.М., КОВАЛЬ Т.С., БОРОДКІН Я.С., ЄНЯ В.І. Взаємодія 6-бром-5-нітро-1,3-дигідроксимидазо[4,5-*b*]піридин-2-ону і його N^1, N^3 -діалкілпохідних з циклоалкіл(арил)амінами 116

Інформація. Хроніка

- І Міжнародна конференція з прикладної фізико-неорганічної хімії 120
- Показник до тому 77 Українського хімічного журналу за 2011 рік 122

Содержание

Неорганическая и физическая химия

ТРУНОВА Е.К., РУСАКОВА Н.В., БЕРЕЖНИЦКАЯ А.С., СМОЛА С.С., СШУРНИКОВА О.В., МАКОТРИК Т.А. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства комплексов лантанидов с фосфонометиламиноянтранной кислотой	67
ЯНКО О.Г. Новый селенсодержащий лиганд Se_9	74
ЗИНЧЕНКО В.Ф., МАГУНОВ И.Р., САДКОВСКАЯ Л.В., СТОЯНОВА И.В., ТИМУХИН Е.В., ВИТЮКОВА Е.О., КОВАЛЕВСКАЯ И.П. Взаимодействие в системе $ZnS-ZnO-Sb_2S_3$	78
МОРЕНКО В.В. Вязкость расплавов на основе оксидов бария и бора	82
ХАЛЯВКА Т.А. Фотокалатическая и сорбционная активность титанцинковых и титанкадмиевых композитов	84
ФРЕИК Д.М., ПРОКОПИВ В.В.(мл.), ГОРИЧОК И.В. Термодинамика собственных точечных дефектов теллурида олова	88
РУДНИЦКАЯ А.А., КАМЕНСКАЯ Т.А. Схема связи между характеристическими термодинамическими функциями и их переменными параметрами	91
БАБЮК Д.П., НЕЧИПОРУК В.В. Исследование двухканальной реакционной динамики с помощью трехмерных квантовых траекторий	95

Аналитическая химия

ЗАХАРИЯ А.Н., ЖУРАВЛЕВ А.С., ЧЕБОТАРЕВ А.Н., КОЛШАК Р.Н., ПОЛИЩУК А.А. Прямое электротермическое атомно-абсорбционное определение никеля в растительных жирах и маслах	100
СИМОНОВА Т.Н., ДУБРОВИНА В.А., СКЛЯРОВА Ю.А. Экстракционно-фотометрическое определение хрома (III) с 4-(2-пиридилазо)резорцином в расслаивающихся водных системах	105

Органическая химия

ГАЛСТЯН А.Г., ЗЬОМА И.А., ГОЛОВЧЕНКО А.С. Кинетика и продукты жидкофазного окисления 4-аминотолуена озоном в присутствии стоп-реактанта	111
СМОЛЯР Н.Н., КОВАЛЬ Т.С., БОРОДКИН Я.С., ЕНЯ В.И. Взаимодействие 6-бром-5-нитро-1,3-дигидроимидазо[4,5- <i>b</i>]-пиридин-2-она и его N^1, N^3 -диалкилпроизводных с циклоалкил(арил)аминами	116

Информация. Хроника

I Международная конференция по прикладной физико-неорганической химии	120
Указатель к тому 77 Украинского химического журнала за 2011 год	122

УДК 546.650 : 54-386

Е.К. Трунова, Н.В. Русакова, А.С. Бережницкая, С.С. Смола, О.В. Снурникова, Т.А. Макотрик
СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ
ЛАНТАНИДОВ С ФОСФОНОМЕТИЛАМИНОЯНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ*

Синтезированы новые комплексы лантанидов (Pr, Nd, Gd, Ho, Er) с фосфометиламиноянтарной кислотой. Физико-химическими методами исследования показано, что *f*-металлы координируют атом азота и три атома кислорода фосфоновой и α - и β -карбоксильных групп молекулы rhmas с образованием комплексов состава 1:1 для Pr(III) и Er(III) и димеров для Nd(III) и Gd(III). Установлено, что для фосфометиламиноянтарной кислоты наблюдается молекулярная флуоресценция в широком диапазоне pH. Квантовые выходы 4*f*-люминесценции для комплексов Ndprhmas в твердом виде и растворе составляют 0.0028 и 0.0011 соответственно. Экспериментально установлены условия получения наноразмерных частиц комплекса неодима с rhmas. Показано, что наночастицы имеют размер 89 нм.

ВВЕДЕНИЕ. Наноматериалы, допированные лантанидами, представляют интерес благодаря ценным люминесцентным свойствам. Это открывает возможность их практического использования в качестве люминесцентных сенсоров, светодиодов, в оптических телекоммуникационных системах, биоанализе и др. [1—5]. Для комплексных соединений лантанидов с органическими лигандами люминесценция является структурно чувствительным свойством, поэтому можно установить корреляцию между составом, строением комплексов и их эмиссионными характеристиками [6]. По характеру люминесценции комплексы РЗЭ можно разделить на две группы — люминесцирующие в видимой области и в ближнем ИК-диапазоне. Набор длин волн люминесценции каждого иона лантанида сохраняется независимо от выбора лиганда. С другой стороны, выбор лиганда очень важен, поскольку именно от этого зависит стабильность, растворимость комплекса и, как следствие, эффективность 4*f*-люминесценции. Необходимо также учитывать, что для реализации эффективного внутримолекулярного переноса энергии возбуждения величина энергетического зазора между триплетным уровнем лиганда и уровнем лантанид-иона должна находиться в диапазоне 2500—3500 см⁻¹. Комплексные соединения лантанидов с полидентатными ациклическими или мак-

роциклическими лигандами отвечают этим требованиям, поскольку введение в их состав светопоглощающих сенситизаторов, роль которых играют не только органические, но и металлоорганические хромофоры, позволяет улучшить люминесцентные характеристики материала. При этом для селективного связывания с разными ионами металлов лиганды должны иметь гетеродентатную природу и ненасыщенный характер [7, 8]. Именно такими являются политопные аминокарбоксифосфоновые комплексоны. Комплексы лантанидов с комплексоны подобного класса очень мало изучены. В работе [9] описан синтез комплексов лантанидов с фосфометилглицином (prmg) общей формулы LnC₃H₅NO₅P·*n*H₂O (Ln = La(III), Ce(III), Nd(III), Er(III); *n* = 1, 1.5, 2). На основании термического, дифрактометрического и ИК-спектроскопического анализов установлено, что ион лантанида координирует к prmg через атомы кислорода карбоксильной и фосфоновой групп и атом азота. В работе [10] определены константы устойчивости фосфометилглицинатных комплексов Pr(III), Nd(III) и Ga(III). Однако ни в одной из приведенных работ не получены данные о спектрально-люминесцентных характеристиках синтезированных соединений.

Нами был синтезирован новый аминокарбоксифосфоновый комплексон — фосфометилами-

* Работа выполнена в рамках проекта “Новые типы нанокompозитных систем полифункционального действия на основе лантанидсодержащих инфракрасных излучателей” государственной целевой научно-технической программы “Нанотехнологии и наноматериалы” на 2010—2014 годы”.

ноянтарная кислота (phmas, H_4L) [11], проведены исследования его свойств и комплексов phmas с некоторыми 3d-металлами. Целью настоящей работы является синтез и исследование взаимодействия ионов лантанидов с phmas в водных растворах, выделение комплексов в твердом состоянии, изучение их свойств методами ИК-, электронной спектроскопии, термического анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для синтеза комплексонатов лантанидов использовали нитраты лантанидов $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ($Ln = Pr(III), Nd(III), Gd(III), Ho(III)$) и карбонат эрбия $Er_2(CO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

Синтез phmas осуществляли по методике [11]. Растворы необходимой концентрации готовили по точно взятой навеске.

Элементный анализ синтезированных комплексов на содержание металлов и фосфора проводили на приборе ICPE 9000 фирмы Shimadzu. pH измеряли на pH-метре 150-МА, точность определения — ± 0.05 .

ИК-спектры записывали на спектрофотометре Specord M-80 в области $4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$ в таблетках с KBr, термограммы — на дериватографе Q-1500° D системы Paulik–Paulik–Erdely в интервале температур $20\text{—}500\text{ °C}$ со скоростью нагрева 5 град/мин в платиновом тигле в присутствии носителя Al_2O_3 (безводный).

Исследования в растворах проводили методом электронной спектроскопии поглощения при эквимольном соотношении компонентов и $C_{Ln(III)} = 1 \cdot 10^{-3}\text{ М}$. ЭСП записывали на спектрофотометре Specord M-40 в области $50000\text{—}11000\text{ см}^{-1}$ в кварцевых кюветах ($l = 1\text{ см}$).

Спектры возбуждения, флуоресценции, фосфоресценции, а также 4f-люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре Fluorolog FL 3-22 (Horiba Jobin Yvon, безозоновая лампа Xe-450 W), снабженным ФЭУ R928P (Hamamatsu, Япония) для видимой области спектра и охлаждаемым до 77 К фотосопротивлением InGaAs (DSS-IGA020L, Electro-Optical Systems Inc., США) — для ИК-области.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Введение в молекулу комплексона фосфоновой группы существенно изменяет систему водородных связей в лиганде, что приводит к возникновению молекулярной люминесценции во всей области pH. На подобных объектах эти эффекты практически не исследованы.

На рис. 1 представлены спектры люминесценции водных растворов phmas при различных pH

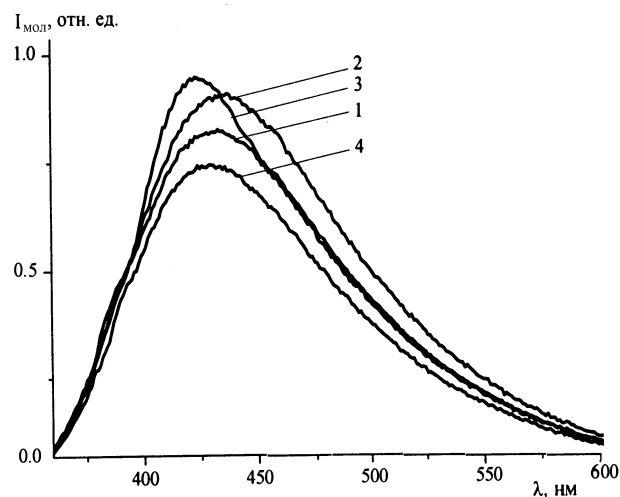


Рис. 1. Спектры флуоресценции водных растворов H_4 -phmas при различных pH: 1 — 1; 2 — 2.5; 3 — 5; 4 — 7 ($\lambda_{exc} = 290\text{ нм}$, $C = 5 \cdot 10^{-2}\text{ М}$, 298 К).

среды. При возбуждении в полосе поглощения лиганда при 290 нм при комнатной температуре наблюдается широкая бесструктурная полоса в области $370\text{—}600\text{ нм}$, положение максимума которой зависит от pH. Так, при pH 1 (кривая 1) максимум полосы флуоресценции находится при 433 нм , при pH 2.5 (кривая 2) — 437 нм . В соответствии с диаграммой распределения диссоциированных форм phmas [11] при данных pH молекула комплексона имеет цвиттер-ионное строение с положительным зарядом на аммонийном узле и отрицательным на фосфоновой группе. При pH 5 (кривая 3) максимум полосы флуоресценции лежит при 422 нм , что соответствует присутствию в растворе смеси форм лиганда различной степени протонирования с преобладающей формой H_2L^{2-} . Следует отметить, что спектр флуоресценции phmas в твердом виде состоит из полосы с максимумом при 420 нм , что, по-видимому, вызвано присутствием как цвиттер-ионной, так и депротонированной форм. Время жизни флуоресценции в максимуме данной полосы составляет $12.61 \pm 0.26\text{ нс}$. При дальнейшем повышении pH в растворе преобладает HL^{3-} -форма, что в спектрах флуоресценции отражено в длинноволновом смещении максимума полосы 429 нм при pH 7 (кривая 4) и 430 нм при pH 9. Данная полоса исчезает при регистрации спектра при температуре 77 К , вместо которой появляется широкая полоса с колебательной структурой, максимум которой находится при 453 нм . Таким образом, синглетный и триплетный уровни фосфометилами-

ноянтарной кислоты составляют 23250 и 22070 см^{-1} соответственно, что делает возможным внутримолекулярный перенос энергии возбуждения от органической части молекулы комплекса на излучательные урони ионов лантанидов.

Нами проведен синтез комплексов Pr(III) , Nd(III) , Gd(III) , Ho(III) и Er(III) с rphmas взаимодействием солей РЗЭ с калиевой солью фосфометиламиноянтарной кислоты в горячих водных растворах (50—60 °C) при эквимольном соотношении компонентов и концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ М. Твердые комплексы лантанидов с фосфометил-аминоянтарной кислотой выделяли осаждением из горячих водных растворов этиловым спиртом. Осадок отфильтровывали и промывали раствором этанола. Полученные мелкодисперсные осадки комплексов имели светло-салатовый цвет в случае Prphmas , розовый — Ndphmas , белые — Gdphmas и Ho-phmas и бледно-розовый — Erphmas . Полученные комплексы, за исключением Erphmas , мало-растворимы в воде и других полярных растворителях, комплекс Erphmas растворяется в воде без ограничений.

Данные элементного анализа лантанидсодержащих комплексов представлены в табл. 1. Результаты элементного анализа показывают, что комплексы Prphmas и Erphmas являются соединениями эквимольного состава, а комплексы Nd(III) и Gd(III) с rphmas высаживаются из растворов в виде димеров.

Гидратный состав выделенных комплексов, их термическую устойчивость и строение устанавливали на основании данных ДТА и ИК-спектроскопии. Термограммы всех комплексов сходны между собой. При температуре 75—90 °C отщепляются от двух до трех молекул кристаллизационной воды. В интервале температур 120—150 °C отщепляются две (комплексы Nd и Gd) или три (комплексы Pr и Er) внутрисферно связанных молекул воды. Процессы дегидратации сопровождаются эндоэффектами. При температуре >260 °C происходит разложение органической части комплексов.

Характеристические частоты в ИК-спектрах для каждого из комплексов и их отнесение приведены в табл. 2. В ИК-спектрах лантанидных комплексов наблюдается полоса поглощения приблизительно при 480 см^{-1} , соответствующая

связи металл–азот. На образование связи Ln-N указывает также наличие в ИК-спектрах полосы ν_{NH} 2880—2820 см^{-1} , которая смещена относительно соответствующей полосы в ИК-спектрах чистого лиганда в низкочастотную область. Полосы средней силы в области 550—650 см^{-1} относятся к валентным колебаниям связи Ln-O .

Наиболее информативной областью для определения строения комплексов является область 1100—1700 см^{-1} , в которой наблюдаются колебания карбоксильных и фосфоновых групп. Так, для синтезированных соединений в области 1310—1400 и 1500—1600 см^{-1} имеются сильные сигналы,

Т а б л и ц а 1

Данные элементного анализа комплексов лантанидов с фосфометиламиноянтарной кислотой

Комп- лекс	Ln		P		Na	
	мг/л	$\cdot 10^{-5}$ моль	мг/л	$\cdot 10^{-5}$ моль	мг/л	$\cdot 10^{-5}$ моль
Ndphmas	11.0	7.64	6.9	22.1	0.228	0.9
Erphmas	2.8	1.67	0.52	1.67	—	—
Gdphmas	11.0	7.0	6.8	22.0	9.10	39.0
Prphmas	2.4	1.17	0.55	1.18	17.0	74.0

Т а б л и ц а 2

Основные колебательные частоты ИК-спектров и их отнесение в H_4phmas и комплексах Lnphmas , см^{-1}

Группа	H_4phmas	Prphmas	Ndphmas	Erphmas	Gdphmas
$\nu(\text{COOH})$	1720	—	—	—	—
$\nu^{\text{as}}(\text{COO})$	1640	1596–1616	1520–1610	1592	1514; 1598–1613
$\nu^{\text{s}}(\text{COO})$	1400	1313–1386; 1422	1310–1390	1306–1333; 1409	1310–1400
$\nu(\text{NH})$	2880	2830	2830	2820	2825
$\delta(\text{N}^+\text{H}_2)$	798	728	748	753	716
$\nu^{\text{s}}(\text{PO})$	940	973	980	983	993
$\nu^{\text{as}}(\text{PO})$	1065	1081	1065–1085	1068–1109	1082–1090
$\nu(\text{P=O})$	1168	1181	1175	1176	1173
$\nu(\text{Ln-O})$	—	518; 656	538; 658	550; 618–673	550–560; 684
$\nu(\text{Ln-N})$	—	479	480	482	481
$\nu(\text{H}_2\text{O})_{\text{внут}}$	—	3184	3254	3272	3242
$\nu(\text{H}_2\text{O})_{\text{внеш}}$	3480	3432	3435	3424	3432

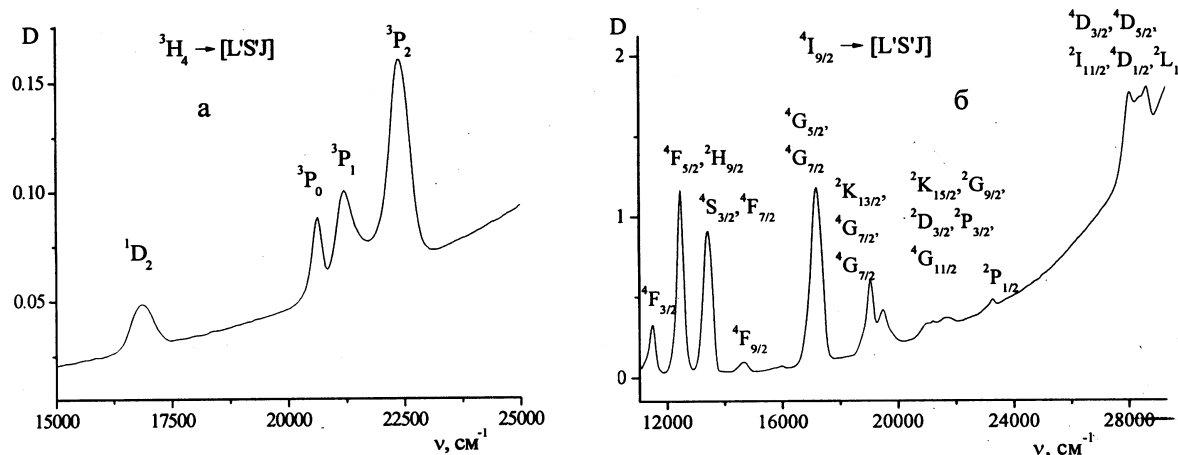


Рис. 2. Электронные спектры поглощения и отнесение полос для комплексов Prphmas (а) и Ndphmas (б). $C_{Ln} = 1 \cdot 10^{-3}$ М; pH 8.5.

относящиеся соответственно к асимметричным и симметричным валентным колебаниям карбоксильных групп лиганда.

Относительно аналогичных полос в спектрах чистого комплексона полосы существенно смещены в область низких частот, что указывает на образование связи ионов металлов с диссоциированными карбоксильными группами. Отсутствие полосы в области 1720 см^{-1} означает, что в комплексах отсутствуют свободные карбоксильные группы. Исходя из количества достаточно хорошо выраженных расщеплений, присутствующих в сигналах, можно заключить, что в образовании координационной связи принимает участие от 3 до 4 СОО-групп комплексона. Разница в положении полос $\nu_{\text{S}}\text{COO}^-$ и $\nu_{\text{AS}}\text{COO}^-$ ($\Delta\nu$) для комплексов составляет около 200 см^{-1} , что свидетельствует о мостиковом характере связывания карбоксильных групп.

Полосы поглощения в области $970\text{—}1180\text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям фосфоновой группы, которые в спектрах комплексов претерпевают существенный сдвиг относительно соответствующих полос для рhmas. Это однозначно свидетельствует о координации фосфоновых групп ионами лантанидов. Проявление дублетного или мультиплетного расщепления этих полос говорит о разном способе координации фосфоновых групп в комплексах.

Об образовании металлокомплексов свидетельствуют изменения интенсивности и положения полос в электронных спектрах поглощения водных растворов Lnphmas. Наличие в спектрах

ионов лантанидов узких полос с линейчатой структурой связано с особенностью строения их глуболежащей 4f-оболочки, экранированной от влияния окружающих полей заполненной наружной оболочкой $5s^25p^6$.

На рис. 2 представлены спектры поглощения комплексов Prphmas и Ndphmas. Наибольшие смещения полос f-f-переходов наблюдаются в спектрах поглощения комплексов именно этих ионов. Для рассмотрения влияния поля лигандов были выбраны полосы, соответствующие переходам ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$ и ${}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$ в спектре комплекса Pr(III) и ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, ${}^2G_{7/2}$ — для Nd(III). Выбор первых полос в спектрах соединений Ln (III) обусловлен тем, что данные переходы при отсутствии магнитного поля вырождены и, как следствие, наблюдается только одна полоса поглощения. В комплексах эти полосы претерпевают смещение под действием кристаллического поля лигандов, и по его величине можно судить об отклонении от ионности связи лантанид–лиганд.

Спектр поглощения комплекса Pr(III) (рис. 2, а) состоит из четырех интенсивных полос в видимой области спектра, которые соответствуют переходам с уровня 3H_4 на мультиплеты возбужденных уровней 3P_j ($j = 0, 1, 2$) в области $22730\text{—}20410\text{ см}^{-1}$ и 1D_2 в области $17240\text{—}16700\text{ см}^{-1}$. В табл. 3 приведены значения длинноволновых сдвигов указанных выше полос. Известно, что величина длинноволнового сдвига полос зависит не только от природы образующихся связей, но и от их количества и является аддитивной величиной [12]. Наибольшее смещение в спектре комплекса Pr(III)

Т а б л и ц а 3

Величины длинноволновых сдвигов полос $f-f$ -переходов в спектрах поглощения, отношение сил осцилляторов комплекса к аква-иону и значения параметра $b^{1/2}$ для фосфонометиламиносукцинатов лантанидов

Переход	$\nu_{\text{аква}} - \nu_{\text{компл}}, \text{см}^{-1}$	$P_{\text{компл}}/P_{\text{аква}}$	$b^{1/2} \cdot 10^2$
Prphmas			
$^3H_4 \rightarrow ^1D_2$	454	1.4	0.75
$^3H_4 \rightarrow ^3P_0$	750	3.7	
Ndphmas			
$^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$	119	2.8	0.25
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$	100	10.4	
Gdphmas			
$^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{11/2, 13/2, 15/2}$	40	2.6	0.11
Hoпрhmas			
$^5I_8 \rightarrow ^5G_6, ^5F_1$	20	7.9	0.09
$^5I_8 \rightarrow ^5G_5, ^3H_5, ^3H_6, ^5F_2, ^3F_2, ^5G_2$	60	7.4	
Erphmas			
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$	40	12.2	0.08
$^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$	30	15.8	

наблюдаются у полосы, соответствующей переходу $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$ ($\Delta\nu = 750 \text{ см}^{-1}$). Полосы, соответствующие переходам на уровни 3P_j , проявляют чувствительность к изменению поля лиганда и претерпевают изменения аналогично переходу на уровень 1D_2 . В спектре комплекса Nd(III) наблюдается только одна полоса, соответствующая переходу

$^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$, что свидетельствует о существовании в растворе одного типа соединения. Смещение максимума данной полосы составляет 119 см^{-1} , что характерно для комплексов с невысокими координационными числами. В спектре поглощения Ndphmas полуширина полосы “сверхчувствительного” перехода $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$ составляет 243 см^{-1} , а сама полоса не претерпевает расщеплений, что наблюдается для соединений с низкой симметрией [13]. Величины смещения максимумов полос и увеличения сил осцилляторов переходов в комплексах Pr(III) и Nd(III) свидетельствуют о разном характере влияния поля лигандов, которое может быть вызвано отличиями в строении координационного окружения иона лантанида в соответствующих соединениях.

Уровни возбужденного состояния иона гадолиния в комплексе Gdphmas расположены в ультрафиолетовой области, где имеется лишь один основной уровень $^8S_{7/2}$, характерный для $4f$ -оболочки, заполненной наполовину (табл. 3). Поскольку “сверхчувствительные” переходы на уровни $^6P_{5/2}$ и $^6P_{7/2}$ характеризуются низкой интенсивностью, для исследования была выбрана наиболее интенсивная полоса, соответствующая переходу $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{11/2, 13/2, 15/2}$. Силы осцилляторов данного перехода в комплексе возрастают по сравнению с аква-ионом в 2.6 раза, что, по-видимому, связано с достаточно высоким положением возбужденного уровня и защищенностью его от воздействий поля лиганда.

В спектре поглощения комплекса Ho(III) (рис. 3, а) наблюдается большое количество по-

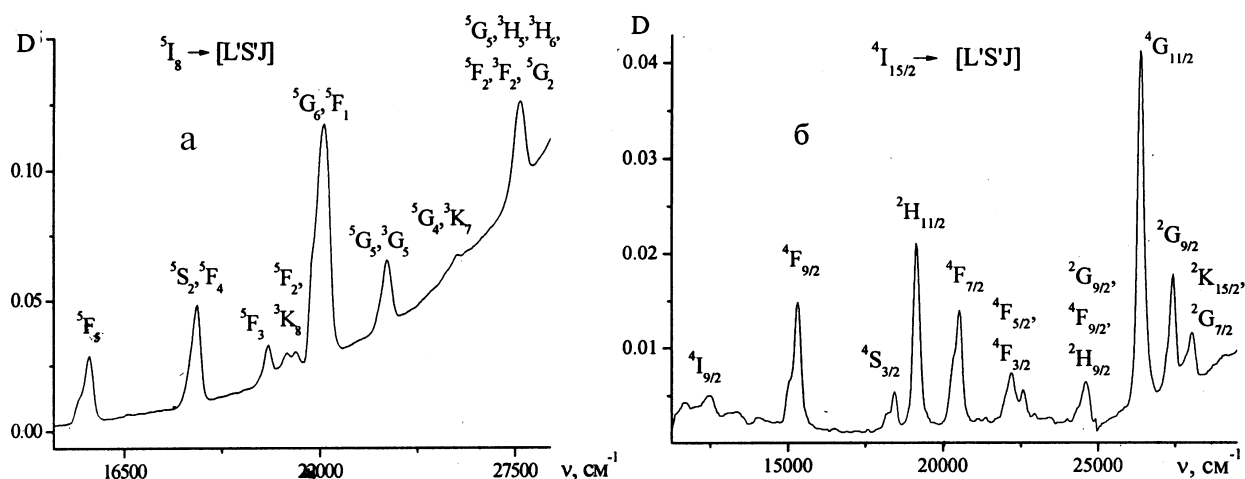


Рис. 3. Электронные спектры поглощения и отнесение полос для комплексов Hoпрhmas (а) и Erphmas (б). $C_{Ln} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; pH 8.5.

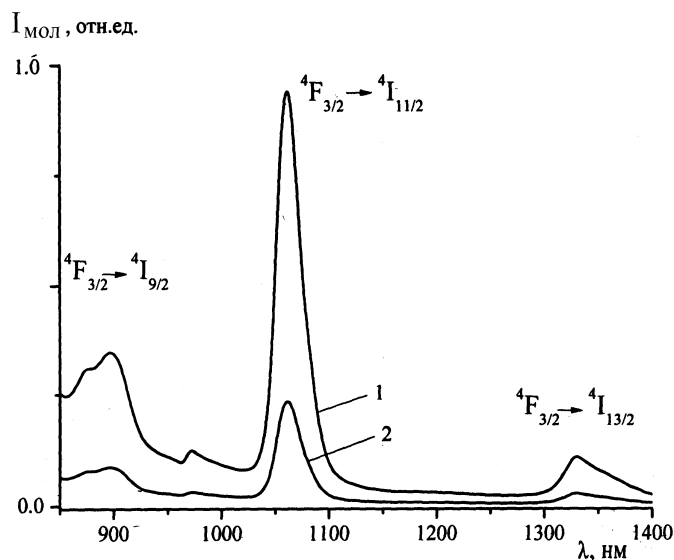


Рис. 4. Спектры люминесценции комплекса Ndphmas в твердом виде (1) и в растворе (2) (298 К, $\lambda_{\text{exc}} = 290$ нм; H_2O , $C_{\text{Ln}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М).

лос, среди которых “сверхчувствительными” являются переходы $^5I_8 \rightarrow ^5G_5$, 3H_5 , 3H_6 , 5F_2 , 3F_2 , 5G_2 , $^5I_8 \rightarrow ^5G_6$, 5F_1 , с максимумами при 27640 и 22120 см^{-1} соответственно. В спектре комплекса Er(III) (рис. 3, б) для исследования были выбраны полосы, соответствующие переходам $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ и $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$, которые также являются “сверхчувствительными”. Увеличение интенсивности полос поглощения, соответствующих “сверхчувствительным переходам”, наблюдается для всех изученных комплексов (табл. 3). Аналогично комплексам Pr(III) и Nd(III) различия в увеличении сил осцилляторов свидетельствуют о неэквивалентных составах ближайшего координационного окружения иона лантанида вследствие образования соединений разного состава. Значение параметра $b^{1/2}$, характеризующего степень ковалентности связи лантанид–лиганд [14], свидетельствует об увеличении ковалентности связи при переходе от комплексов Pr(III) к Er(III).

Таким образом, при формировании комплексов лантанидов с фосфометиламиноянтарной кислотой образуются комплексы состава 1:1 (Pr и Er) и 2:2 (Nd и Gd). Вероятно, в первом случае координационное окружение иона лантанида формируется атомами кислорода фосфоновой и α - и β -карбоксильных групп, атомом азота молекулы rhmas и 3 молекулами воды. В случае димеров лиганд проявляет дентатность 4 относительно одного иона металла. Координационная емкость центрального

атома дополнена двумя молекулами воды, а β -карбоксильная группа лиганда является мостиковой.

В результате исследования спектров люминесценции фосфометиламиносукцинатов неодима в твердом виде и в растворах (рис. 4) обнаружено, что при возбуждении в области поглощения лиганда наблюдается интенсивная 4f-люминесценция в ближней ИК-области. В спектрах люминесценции комплексона Nd(III) наблюдаются три полосы, соответствующие переходам с возбужденного уровня $^4F_{3/2}$ на мультиплеты основного уровня 4I_j , $j = 9/2$ (901 нм), $11/2$ (1061 нм) и $13/2$ (1332 нм). Поэтому перенос энергии осложнен гасящим действием молекул воды вследствие большой величины энергетического зазора между возбужденными уровнями иона. Квантовый выход 4f-люминесценции для фосфометиламиносукцината неодима в твердом виде и растворе составляет 0.0028 и 0.0011 соответственно. Следует также отметить, что при переходе от водных растворов комплексов к их состоянию в твердом виде структура спектров люминесценции и положение максимумов полос не изменяется, что является следствием отсутствия существенных структурных изменений ближайшего окружения иона лантанида при переходе из твердого состояния в раствор [13, 15].

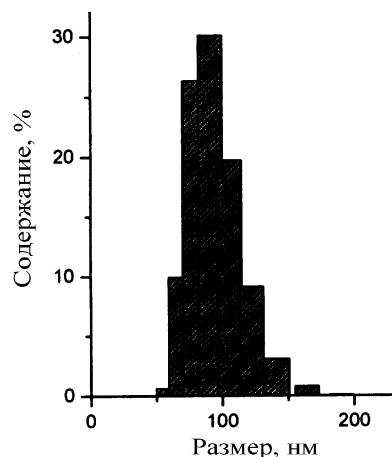


Рис. 5. Распределение наночастиц комплекса Ndphmas по дисперсности.

Нами были экспериментально установлены условия получения наноразмерных частиц комплекса неодима с rhmas (pH 7.5–9; соотношение компонентов 1:1; концентрация $1 \cdot 10^{-1}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; температура — 55 °C). Определение размера час-

тиц проводили при 25 °С на приборе Zeta Sizer Malvern. Результаты исследования (рис. 5) показали, что данная система является монодисперсной, так как в ней преобладают частицы с размером 89 нм (99.96 %). При концентрации металла 8—10 % мас. система является тиксотропно обратимой, то есть во времени степень дисперсности не меняется. Вероятно, что сама фосфометиламиноянтарная кислота обладает поверхностной активностью, поэтому в дополнительной стабилизации данная дисперсная система не нуждается и, следовательно, частицы самопроизвольно не коагулируют.

Таким образом, комплексы лантанидов с phmas могут оказаться перспективными для получения люминесцентных наноматериалов в ближней ИК-области.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано нові комплекси лантанідів (Pr, Nd, Gd, Ho, Er) з фосфометиламіноянтарною кислотою. Фізико-хімічними методами дослідження встановлено, що *f*-метали координують атоми азоту та три атоми кисню фосфонової та α - і β -карбоксильних груп молекули phmas з утворенням комплексів складу 1:1 для Pr(III) та Er(III) і димерів для Nd(III) та Gd(III). Встановлено, що для фосфометиламіноянтарної кислоти спостерігається молекулярна флуоресценція в широкому діапазоні рН. Квантовий вихід 4*f*-люмінесценції для комплексу Ndphmas у твердому стані та розчині становить 0.0028 та 0.0011 відповідно. Експериментально визначено умови отримання нанорозмірних частинок комплексу неодиму з phmas. Показано, що наночастки мають розмір 89 нм.

SUMMARY. The new complexes of lanthanide (Pr, Nd, Gd, Ho, Er) with phosphonomethylaminosuccinic acid was synthesized. By physico-chemical methods it was determined that *f*-metals coordinate nitrogen atom and three oxygen atoms of phosphonic and α - and β -carboxyl groups of the molecule forming 1:1 complexes in the case

of Pr(III) and Er(III) and dimers in the case of Nd(III) and Gd(III). It was found that phosphonomethylaminosuccinic acid have molecular fluorescence in wide pH range. The quantum yield of 4*f*-luminescence of the complex Ndphmas in solid state and solution is 0.0028 and 0.0011 respectively. It was determined experimentally the conditions for obtaining nano-sized particles of the neodymium complex with phmas. It was shown that nanoparticles have a size of 89 nm.

1. Suzuki H., Hattori Y., Iizuka T. et al. // Thin solid films. -2003. -**438–439**. -P. 288—293.
2. Cristovan F.H., Nascimenko C.M., Bell M.J.V. et al. // Chem. Phys. -2006.
3. Benatson M., Capoen B., Boazaoui M. et al. // Appl. Phys. Lett. -1997. -**66**. -P. 428—434.
4. Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Никифорова Т.В. // Неорган. материалы. -2006. -**42**. -С. 876—884.
5. Грузинцев А.Н., Бартхоу К., Беналул П. // Физика и техника полупроводников. -2008. -**42**. -№ 3. -С. 365—369.
6. Петроченкова Н.В., Буквецкий Б.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. // Координац. химия. -2002. -**28**, № 1. -С. 67—73.
7. Korovin Yu., Rusakova N. // Rev. Inorg. Chem. -2001. -**21**, № 3–4. -P. 299—329.
8. Korovin Yu., Rusakova N. // J. Alloys. Compd. -2004. -**374**. -P. 311—314
9. Ptaszynski B., Zwolinska A. // Polish J. Environmental Studies. -2001. -**10**. -№ 4. -P. 257—262.
10. Pangunoori R., Ram K. // Asian J. Chem. -1995. -**7**. -P. 223—229.
11. Шовкова Г.В., Трунова О.К., Гудима А.О. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, -№ 9. -С. 79—85.
12. Костромина Н.А. Комплексоны редкоземельных элементов. -М.: Наука, 1980.
13. Vicentini G., Zinner L.B., Felicissimo A.M.P., Zinner K. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1979. -**41**, № 11. -P. 1611—1614.
14. Sinha S.P. // Spectrochim. Acta. -1966. -**22**. -P. 57—62.
15. Horrocks Jr. Dew. W., Sudnick D.R. // Acc. Chem. Res. -1981. -**14**, № 12. -P. 384—392.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Физико-химический институт им. А.В.Богатского
НАН Украины, Одесса

Поступила 11.07.2011

УДК 546.97.23.13

О.Г. Янко

НОВЫЙ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИЙ ЛИГАНД Se_9

В комплексе $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$ обнаружено существование нового кольцевого лиганда Se_9 — шестидентатной неорганической “короны”. Комплекс образуется в результате нагревания $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в среде Se_2Cl_2 при 100°C . Спектроскопические исследования (ИК, КР, РЭ) показали присутствие в комплексе связей $\text{Rh}-\text{Cl}$, $\text{Rh}-\text{Se}$, $\text{Se}-\text{Se}$ и родия в степени окисления 3^+ . Рентгеноструктурный анализ (РСА) порошкового образца подтвердил наличие структурных группировок RhCl_3 , объединенных в биядерный комплекс центральным фрагментом Se_9 . Расчеты методами B3LYP и B3PW91 показали термодинамическую стабильность кольцевой структуры Se_9 , не известной ранее ни в виде аллотропа, ни в составе комплексов. Особенности рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) $\text{Se}3d$ с соотношением интенсивностей $E_{\text{св}}$ (эВ) $I_{55,6}/I_{56,8} = 1:2$ хорошо коррелируют с данными РСА, где в кольце Se_9 шесть атомов селена связаны с родием, а три — только между собой.

ВВЕДЕНИЕ. Атомы селена входят в состав многих органических и неорганических соединений, участвуют в качестве лигандов в синтезе комплексных соединений металлов. Способность селена находиться в различных степенях окисления дает возможность формирования разнообразных комплексных форм и определяет многообразие селеносодержащих комплексов.

Перспективными для синтеза селенгалогенидных комплексов металлов являются молекулярные расплавы галогенидов селена, регулирующие степень окисления селена и позволяющие получить различные формы селеносодержащих лигандов. Так, в ходе систематических фундаментальных исследований было установлено, что в средах с избытком селена реализуются низшие степени окисления Se^{2-} , Se^0 , а при избытке галогена происходит окисление селена до Se^{2+} , Se^{4+} .

Селен в формальной степени окисления Se^{2+} с переходными металлами участвует в образовании комплексов молекулярного типа $[\text{MHal}_x(\text{SeHal}_2)_y]$ (M — Au, Pt, Pd, Rh, Ir; Hal — Cl, Br) [1—3]. Лиганды SeHal_2 монодентатны и связываются с атомом металла через атом селена. Наличие координационно-ковалентной связи $\text{M}-\text{Se}$ зафиксировано спектроскопическими характеристиками и подтверждено РСА [4—6]. Перенос электронной плотности $\text{L} \rightarrow \text{M}$ с нижней разрыхляющей МО молекул SeHal_2 , как и следует ожидать, стабилизирует эти молекулы, неустойчивые в свободном состоянии, но существующие в комплексах до 150°C .

С повышением степени окисления до Se^{4+} уменьшается заселенность ННМО, появляются акцеп-

торные свойства, и тетрагалогениды селена существуют в виде тетрамеров с кубаноподобным симметричным остовом Se_4Hal_4 , где атом селена находится в окружении шести атомов галогена SeHal_6 [7]. Комплексные соединения тетрагалогенидов селена с p -металлами имеют катион-анионное строение $[\text{SeHal}_3]^+[\text{MHal}_n]^-$, где донорный атом — галоген [8—9]; комплексы с d -металлами являются полиядерными, они содержат внешнесферный октаэдрический фрагмент SeHal_6 , который объединяет координационные полиэдры $[\text{MHal}_n]$ в сложные структуры [10—12].

Комплексы с селеном в формальной степени окисления 1^+ в виде лигандов Se_2Hal_2 неизвестны. В процессе синтеза в средах этих моногалогенидов при $100\text{—}200^\circ\text{C}$ определяющую роль играет их термическое диспропорционирование с образованием окисленных Se^{2+} , Se^{4+} и восстановленных Se^0 , Se^{2-} форм. Из растворов Se в S_2Hal_2 селен входит в состав комплексов в окисленной Se^{2+} форме. Так образуются биядерные комплексы $[\text{MHal}_3(\mu\text{-S}_2)(\text{SeHal}_2)_2]$ (M — Mo, W) [13]. А из раствора Se в Se_2Br_2 восстановленная форма Se^{2-} может входить в комплексы с металлами в виде лигандов $\mu_3\text{-Se}^{2-}$, $\mu\text{-Se}_2^{2-}$ и формируется трехъядерный кластерный комплекс рения $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu\text{-Se}_2)_3\text{Br}_6]^+\text{Br}^-$ [14].

В селенгалогенидных комплексах переходных металлов типа $\text{Nb}_2(\mu\text{-Se}_2)_2\text{Hal}_4$, $\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu\text{-Se}_2)_3\text{Hal}_4$, $\text{Nb}_4(\mu_3\text{-Se})_4\text{Hal}_4$, $\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_6\text{Hal}_2$ и других, полученных твердофазным синтезом, селен присутствует, как правило, в восстановленной форме в виде лигандов $\mu_3\text{-Se}^{2-}$, $\mu\text{-Se}_2^{2-}$, $\mu\text{-Se}_2^{2-}$ [15].

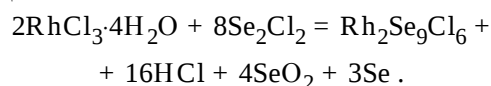
Способность селена образовывать цепочеч-

ные полимерные структуры реализуется в полиселенидных анионах, например: $[\text{Ba}(222\text{-Crypt})]\text{Se}_4$ [16], $(\text{PPh}_4)_2\text{Se}_5$ [17], $[\text{Sr}(15\text{Krone-5})_2]\text{Se}_9$ [18]. Известен также и семичленный кольцевой катион с цепочкой Se_2Cl в $(\text{Se}_9\text{Cl})^+(\text{SbCl}_6)^-$ [19].

В ИК-спектре нового селенохлорида родия $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$ найдены частоты, отвечающие связям $\text{Rh}-\text{Cl}$, $\text{Rh}-\text{Se}$, $\text{Se}-\text{Se}$. Однако только PCA позволил расшифровать структуру этого соединения и предположить неожиданное, не известное ранее состояние селена, которое было определено нами как кольцевой Se_9 -лиганд [20]. Новое соединение $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$ нельзя отнести ни к одному из перечисленных типов селенсодержащих комплексов.

Цель настоящей работы — обоснование существования селена в виде девятичленной кольцевой молекулы, не известной ни для аллотропного селена, ни для селенсодержащих фрагментов в комплексах, а также формирования этой формы селена в реакции комплексообразования кристаллогидрата трихлорида родия с молекулярным расплавом монохлорида селена.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Селенохлорид родия $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$ образуется при нагревании $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с Se_2Cl_2 в запаянном Г-образном стеклянном реакторе при 100°C по реакции:



После отделения жидкой фазы, промывания и высушивания в вакууме твердого продукта получается оранжево-красный кристаллический порошок, имеющий экспериментально найденный состав, %: $\text{Rh} - 18.52$, $\text{Se} - 63.44$, $\text{Cl} - 18.04$; расчетный для $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$, %: $\text{Rh} - 18.23$, $\text{Se} - 62.93$, $\text{Cl} - 18.84$. Кристаллографические характеристики подтверждают индивидуальность соединения: параметры ячейки $a = 12.20346(9)$, $c = 23.7125(3)$ Å; пространственная группа $I4_1/a-f^8e$; символ Пирсона $tI136$; объем элементарной ячейки $3531.38(6)$ Å³, расчетная плотность 4.247 г/см³.

Межатомные расстояния $\text{Rh}-\text{Cl}$ равны 2.301 , 2.323 , 2.398 Å; $\text{Rh}-\text{Se} - 2.380$, 2.415 и 2.422 Å; валентные углы $\text{Cl}-\text{Rh}-\text{Se} \sim 174$, $\text{Cl}-\text{Rh}-\text{Cl} \sim 92$, $\text{Se}-\text{Rh}-\text{Se} \sim 82^\circ$, что соответствует деформированному октаэдру $[\text{RhCl}_3\text{Se}_3]$ (рис. 1), характерному для комплексов родия в степени окисления +3. Межатомные расстояния $\text{Se}-\text{Se}$ и углы $\text{Se}-\text{Se}-\text{Se}$ лежат в интервале $2.36-2.43$ Å и $94.5-97.7^\circ$, что несколько отличается от значений для структуры кольца

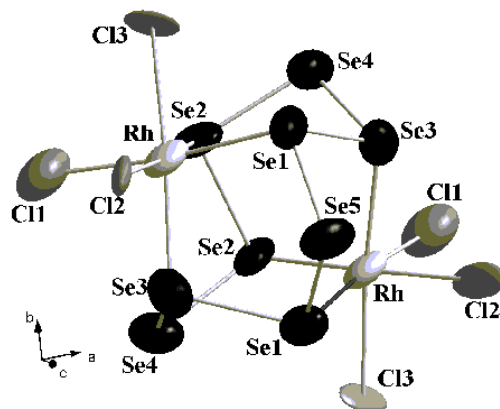


Рис. 1. Формульная единица селенохлорида родия — “молекула” $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$.

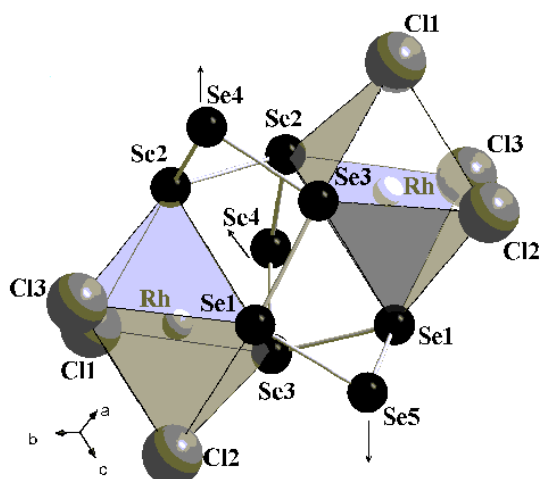


Рис. 2. Деформированные октаэдры $[\text{RhCl}_3\text{Se}_3]$ в структуре соединения $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$.

аллотропа Se_9 : $\text{Se}-\text{Se}$ 2.33 Å и $\text{Se}-\text{Se}-\text{Se}$ $104-107^\circ$ [21]. Для атомов Se1 , Se2 и Se3 характерно координационное число 3 и неплоская треугольная координация ($\mu_3\text{-Se}$). Для атомов Se4 и Se5 координационное число равно 2 ($\mu\text{-Se}$) и ему соответствует угловая координация. Два октаэдра $[\text{RhCl}_3\text{Se}_3]$ соединяются между собой через грани посредством двух связей $\text{Se1}-\text{Se3}$ и одной связи $\text{Se2}-\text{Se2}$ (рис. 2), в то время как атомы Se4 и Se5 каркаса Se_9 непосредственного участия в соединении октаэдров не принимают. Предположено существование селена в виде “кольца-короны”, что требует доказательств, поскольку для аллотропов селена известны только кольца с четным числом звеньев.

ИК- и КР-спектры соединения $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$ содержат сложные наборы частот, повторяющиеся и в одном и другом спектрах. В области 310 , 315 ,

333, 353 см^{-1} (ИК) и 300, 310, 319, 333, 352 см^{-1} (КР) лежат колебания связей Rh–Cl и Rh–Se, близкие к этим значениям в комплексах Rh^{3+} с селеном и хлором [20]; 215, 239, 250, 276 см^{-1} (ИК) и 209, 219, 228, 233, 255 см^{-1} (КР) близки к значениям валентных колебаний в цепочечных структурах Se_n [20]; ниже 200 см^{-1} лежат деформационные колебания.

Рентгеноэлектронный спектр родия состоит из одной компоненты с $E_{\text{св}} \text{Rh}3d_{5/2} = 309.6$ эВ, что подтверждает присутствие Rh^{3+} в комплексе. В спектре хлора обнаружены две компоненты $E_{\text{св}} \text{Cl}2p_{3/2}$ 199.6 и 198.0 эВ, которые соответствуют состоянию атома хлора во внутренней координационной сфере комплексов Rh(III). В спектрах селена имеются две компоненты $E_{\text{св}} \text{Se}3d$ 55.6 и 56.8 эВ. Для аллотропа селена $E_{\text{св}} \text{Se}3d = 55.8$ эВ, для селенидов металлов – ~ 53 –53.5 эВ. Как и следовало ожидать, появление отрицательного заряда на Se^{2-} приводит к снижению величины $E_{\text{св}}$. Первое значение $E_{\text{св}} \text{Se}3d$ близко к величине в аллотропном селене. Отсутствие в спектре низколежащей компоненты исключает наличие в комплексе селенид-иона Se^{2-} [22].

Рентгеноструктурные и спектроскопические исследования подтвердили наличие в структуре комплекса $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$ координационного полиэдра $[\text{RhCl}_3\text{Se}_3]$, состояние же селена в виде кольца Se_9 требует дополнительных доказательств, так как аллотропы селена известны только в виде циклов с четным количеством звеньев Se_4 , Se_6 , Se_8 .

С этой целью были выполнены расчеты для комплекса и четырех конформеров Se_9 [20]. Использование расчетных методов B3LYP и B3PW 91 показало стабильность зигзагообразной кольцевой структуры Se_9 , аналогичной фрагменту Se_9 в комплексе $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$ и подтвердило данные РСА о наличии в структуре комплекса селена в конфигурации “кольцо–корона”, объединяющей две молекулы RhCl_3 в биядерный комплекс. Положительный заряд, рассчитанный на атомах селена в молекуле, подтвердил образование координационной связи с переносом электронной плотности с донорных атомов селена: $\text{Se} \rightarrow \text{Rh}$. Положительный заряд на атомах селена хорошо подтверждается данными РЭС, где обнаружены атомы селена с $E_{\text{св}} 56.8$ эВ, повышенной по сравнению со спектром аллотропа селена вследствие переноса электронов $\text{Se} \rightarrow \text{Rh}$. Примерное соотношение интенсивностей $I_{55.6}/I_{56.8} \sim 1:2$ хорошо коррелирует со структурными данными, где три атома селена

связаны в цепочке $\text{Se}4\text{--Se}5\text{--Se}2$ ($\mu\text{-Se}$), а шесть атомов $\text{Se}1$, $\text{Se}2$, $\text{Se}3$ — с атомами родия ($\mu_3\text{-Se}$) (рис. 1). В свою очередь, особенности РЭС хлора хорошо коррелируют со строением полиэдра $[\text{RhCl}_3\text{Se}_3]$, где на основании РСА установлено транс-расположение лигандов селена и хлора ($\omega_{\text{Se--Rh--Cl}} \sim 174^\circ$), однако связь Rh–Cl3 длиннее. В соответствии с представлениями о взаимном влиянии лигандов, в частности транс-влиянии, появление в координационной сфере сильного донора — селена приводит к переносу электронной плотности на атомы хлора в транс-положении $\text{Se} \rightarrow \text{Rh} \rightarrow \text{Cl}$, а повышение отрицательного заряда на атомах Cl1 и Cl2 вызывает снижение $E_{\text{св}} \text{Cl}2p_{3/2}$ до 198.0 эВ. Примерное соотношение интенсивностей $I_{198.0}/I_{199.6} \sim 2:1$ соответствует тому, что межатомное расстояние Rh–Cl3 2.398 Å длиннее на 3.6 % связей Rh–Cl1 и Rh–Cl2 (рис. 1), и влияние селена менее ощутимо. Аналогичное удлинение связи M–Cl (4.7 %) отмечено в комплексе $\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$ и вызвано вторичным связыванием, а именно, взаимодействием с металлом соседней молекулы, что характерно для кристаллов [23].

Для формирования необычной, неизвестной в свободном состоянии аллотропной формы Se_9 оказываются благоприятными условия реакции кристаллогидрата трихлорида родия с избытком монохлорида селена (см. уравнение реакции выше). Комплекс $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$ образует твердую фазу, не растворимую в реакционной среде; газообразный HCl удаляется из сферы реакции; селенсодержащие продукты растворяются в маточнике, где обнаружены полосы поглощения в ИК-спектрах 980_{плр}, 960_{ср}, 910_{ср}, 880_{ср}, которые близки к колебаниям связей Se–O и Se–Cl в молекулах SeO_2 и SeOCl_2 . Синтез происходит по методу “возникающих реагентов”, когда в ходе реакции гидролитического диспропорционирования $4\text{Se}^{4+} \rightarrow \text{Se}^{4+} + 3\text{Se}^0$ возникающие атомы селена стремятся объединяться в цепи с четным числом звеньев. Присутствие в реакционной среде молекул активного комплексобразователя RhCl_3 симметрии D_3 снимает кинетические затруднения образования колец с нечетным числом звеньев и способствует формированию девятичленного кольца Se_9 , термодинамическая стабильность которого была подтверждена расчетами. Согласно принятой номенклатуре, название комплекса — бисродиогексахлорононаселенотригомокубан (рис. 3), а формула — $[\text{Rh}_2\text{Cl}_6\mu_6(\text{Se}_9)_{\text{кольцо}}]$, с новым шестидентатным селенсодержащим лигандом Se_9 .

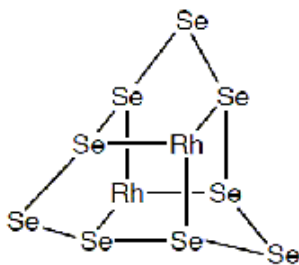


Рис. 3. Бисродіононаселенотрисгомокубановий остов соединения $Rh_2Se_9Cl_6$.

Автор благодарит З.А. Фокину, Р.Е. Гладышевского, П.Ю. Демченко, И.Н. Степаненко, А.А. Фокина, Л.Б. Харьков, Н.Г. Александрову, А.Н. Кордубана за помощь в работе.

РЕЗЮМЕ. У комплексі $Rh_2Se_9Cl_6$ знайдено існування нового кільцевого ліганду Se_9 — шестидентатної неорганічної “корони”. Комплекс утворюється в результаті нагрівання $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ у середовищі Se_2Cl_2 при $100^\circ C$. Спектроскопічні дослідження (ІЧ, КР, РЕ) показали присутність у комплексі зв’язків Rh–Cl, Rh–Se, Se–Se і родію в ступені окиснення 3^+ . Рентгеноструктурний аналіз (РСА) порошкового зразка підтвердив наявність структурних угруповань $RhCl_3$, об’єднаних у біядерний комплекс центральним фрагментом Se_9 . Розрахунки методами B3LYP та B3PW91 показали термодинамічну стабільність кільцевої структури Se_9 , не відомої раніше ні у вигляді алотропу, ні у складі комплексів. Особливості рентгеноелектронної спектроскопії (РЕС) $Se3d$ із співвідношенням інтенсивностей $E_{3\gamma}$ (eV) $I_{55.6}/I_{56.8} = 1:2$ добре корелює з даними РСА, де у кільці Se_9 шість атомів селену зв’язані з родієм, а три — тільки між собою.

SUMMARY. In the complex $Rh_2Se_9Cl_6$, the existence of a new ring ligand Se_9 , a hexadentate inorganic “crown” has been detected. The complex is formed by heating $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ in Se_2Cl_2 at $100^\circ C$. IR, Raman, X-ray electron spectroscopic studies showed the presence in the complex of Rh–Cl, Rh–Se, Se–Se bonds and rhodium in the oxidation state 3^+ . An X-ray structural analysis (XSA) of a powder sample confirmed the presence of structural groupings $RhCl_3$, united into a binuclear complex by a central fragment Se_9 . Calculations by the methods B3LYP and B3PW91 showed thermodynamic stability of Se_9 ring structure, which was unknown earlier either as allotrope or as a part of complexes. The peculiarities of X-ray electron spectra of $Se3d$ with the intensity ratio $E_{3\gamma}$ (eV) $I_{55.6}/I_{56.8} = 1:2$ correlate well with the data of the XSA, where in the Se_9 six selenium atoms are bonded to rhodium and three selenium atoms only to one another.

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

Поступила 24.05.2011

1. Фокина З.А., Кузнецов С.И., Брюхова Е.В., Тимошенко Н.И. // Координац. химия. -1980. -**6**, № 9. -С. 1463—1465.
2. Фокина З.А., Кузнецов С.И., Тимошенко Н.И., Брюхова Е.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1986. -№ 7. -С. 1545—1548.
3. Volkov S.V., Fokina Z.A., Timoshchenko N.I. // Rev. chim. miner. -1983. -**20**. -P. 776—785.
4. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др. // Укр. хим. журн. -1992. -**58**, № 1. -С. 12—16.
5. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др. // Там же. -1992. -**58**, № 5. -С. 359—363.
6. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др. // Журн. структур. химии. -1992. -**33**, № 3. -С. 146—148.
7. Kniep R., Korte L., Mootz P. // Z. Naturforsch. -1981. -**36**, № 12. -P. 1660—1665.
8. Stork-Blaisse B.A., Romers C. // Acta Cryst. -1971. -**27**, № 2. -P. 386—392.
9. Christian B.H., Collins M.J., Gillespie R.J., Sawyer J.F. // Inorg. Chem. -1986. -**25**, № 6. -P. 777—788.
10. Volkov S.V., Pechnyo V.I., Fokina Z.A., Rybakov V.B. // Polyhedron. -1996. -**15**, № 23. -P. 4145—4154.
11. Троянов С.И., Рыбаков В.Б., Фокина З.А., Тимошенко Н.И. // Журн. неорган. химии. -1994. -**39**, № 3. -С. 370—373.
12. Рыбаков В. Б., Асланов Л. А., Волков С. В. и др. // Там же. -1991. -**36**, № 10. -С. 2541—2548.
13. Kolesnichenko V.L., Rybakov V.B., Aslanov L.A., Volkov S.V. // J. Cluster Science. -1997. -**8**, № 1. -P. 1—19.
14. Beck J., Müller-Buschbaum K. // Z. anorg. allg. Chem. -1999. -**625**. -P. 1212—1216.
15. Федоров В.Е., Мищенко А.В., Федин В.П. // Успехи химии. -1985. -**54**, № 4. -С. 694—719.
16. König T., Eisenmann B., Schäfer H. // Z. anorg. allg. Chem. -1983. -**498**. -P. 99—104.
17. Chau C.N., Würdler R.W.M., Ibers J.A. // Acta Crystallogr. -1988. -**44**. -P. 883—891.
18. Müller V., Grebe C., Müller U., Dehnikе K. // Z. anorg. allg. Chem. -1993. -**619**. -P. 416—422.
19. Faggiani R., Gillespie R.J., Kolis J.W., Malhotra K.C. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. -1987. -№ 8. -P. 591—592.
20. Demchenko P.Y., Gladyshevskii R.E., Volkov S.V. et al. // Chem. Commun. -2010. -**46**. -P. 4520—4522.
21. Miyamoto Y. // Jpn. J. Appl. Phys. -1980. -**19**. -P. 1813—1819.
22. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. -М.: Химия, 1984. -С. 32.
23. Volkov S.V., Gladyshevskii R.E., Demchenko P.Y. et al. // Chem. Met. Alloys. -2010. -**3**. -P. 191—196.

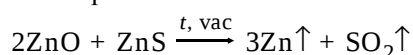
УДК 539.216.539.26:546.162

В.Ф. Зинченко, И.Р. Магунов, Л.В. Садковская, И.В. Стоянова, Е.В. Тимухин, Е.О. Витюкова, И.П. Ковалевская

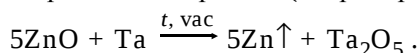
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ $\text{ZnS—ZnO—Sb}_2\text{S}_3$

Исследован характер взаимодействия между ZnO и Sb_2S_3 в интервале температур 500—700 °С. Методами РФА, спектроскопии диффузного отражения и ИК-спектроскопии, а также термодинамических расчетов установлен обменный механизм реакций с отгонкой наиболее летучего из продуктов, Sb_2O_3 . Конечным и единственным продуктом взаимодействия в системе является ZnS кубической модификации (сфалерит) без фазовых примесей. Таким образом удается произвести полное удаление кислородсодержащих примесей (в основном ZnO) из сульфида цинка, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Сульфид цинка служит основой создания целого ряда оптических материалов, в частности люминофоров, материалов для интерференционной оптики, пигментов и т.д. [1—3]. Производимый различными методами продукт, кроме основного вещества, содержит (зачастую в заметном количестве) кислородсодержащие примеси (оксид, гидроксид, карбонат, сульфат цинка и др.). В силу различных причин они не нормируются производителями продуктов. Указанные примеси, в случае использования ZnS как исходного материала для нанесения тонкослойных покрытий с высоким показателем преломления термическим испарением в вакууме, ухудшают оптические и эксплуатационные параметры интерференционной оптики. Это обусловлено возможностью протекания в глубоком вакууме и при высоких температурах реакций взаимодействия оксидной примеси с базовым материалом:



либо с материалом испарителя (например, тантал):



Летучий в этих условиях металлический цинк, конденсируясь в покрытии вместе с сульфидом цинка, формирует центры оптического поглощения и рассеивания, что также приводит к механическим напряжениям. Помимо этого, кислородсодержащие примеси являются причиной возникновения „провалов” в области 14—15 мкм, что ограничивает область прозрачности оптической керамики на основе ZnS [4].

Поэтому максимально возможному устранению кислородсодержащих примесей в ZnS в по-

следнее время уделяется значительное внимание.

Недавно нами разработан целый ряд легирующих добавок — преимущественно сульфидов лантанидов, связывающих ZnO за счет обменных реакций в менее реакционноспособную форму — оксосульфиды лантанидов [5—7]. В то же время методы полного удаления кислородсодержащих примесей из сульфида цинка к настоящему времени не разработаны. Более того, это касается и количественной оценки содержания примесей.

Цель настоящей работы — изучение возможности применения Sb_2S_3 в качестве сульфидирующего агента либо сульфидирующей добавки с одновременным удалением летучих оксидных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве исходных реагентов использованы: оксид цинка (ZnO), полученный прокаливанием гидроксокарбоната цинка состава $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ квалификации ос.ч. при 1250 °С с последующим охлаждением в эксикаторе над CaCl_2 ; сульфид цинка (ZnS) и сульфид сурьмы (III) (Sb_2S_3) производства СНПП „Новые материалы и технологии”, Одесса (ТУ ВЗ-639-88 и ТУ ВЗ-613-84 соответственно). Сульфид цинка получен по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [8], а сульфид сурьмы — сплавлением компонентов в вакуированной ампуле. По содержанию хромоформных примесей (Cu , Fe , Cr) — на уровне $10^{-3}\%$ — вещества соответствуют квалификации ос.ч. Содержание ZnO в ZnS не нормируется, однако сам способ синтеза — из серы и порошка металлического цинка марки ПЦ1, содержащего до 4 % мол. ZnO , — указывает на возможность присутствия оксидной примеси — в виде отдель-

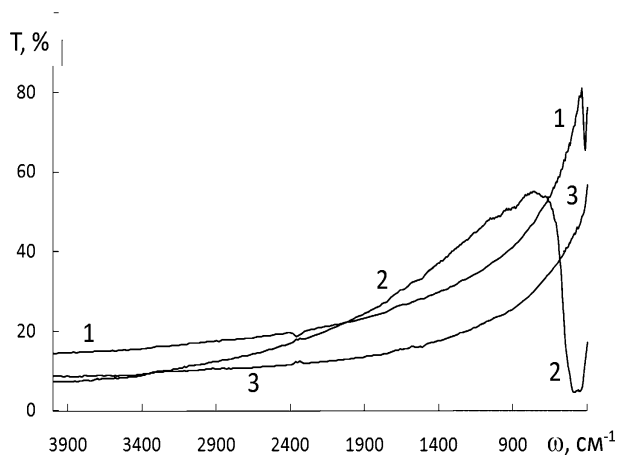
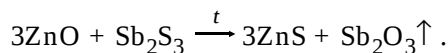


Рис. 1. ИК-спектры пропускания образцов системы ZnS—ZnO—Sb₂S₃: 1 — ZnS; 2 — ZnO; 3 — Sb₂S₃.

ной фазы ZnO либо его твердого раствора в ZnS. Образованию твердого раствора благоприятствует значительное содержание вюрцита в продукте СВС, поскольку ZnO кристаллизуется в аналогичной (гексагональной) структуре. Это подтверждают данные ИК-спектроскопии (рис. 1): на ИК-спектре в области 400—500 см⁻¹ выявлены скрытые и явный пик поглощения, соответствующие валентным колебаниям Zn—O в решетке ZnS. Последнее следует из сравнения положения и интенсивности указанных пиков с полосой решеточных колебаний в оксиде цинка (рис. 1, кривая 2), а также наличия рефлексов фазы ZnO в сульфиде цинка на рентгеновской дифрактограмме последнего. На ИК-спектре сульфида сурьмы полос поглощения в области 500—800 см⁻¹, соответствующих валентным колебаниям связей Sb—O, не обнаружено (рис. 1, кривая 3). Рентгенофазовый анализ (РФА) подтвердил однофазность ZnO (гексагональная структура) и Sb₂S₃ (ромбическая); в то же время образец ZnS содержит как сфалеритную (кубическая структура), так и вюрцитную (гексагональная) модификации. Как следует из спектров диффузного отражения, ZnS и ZnO содержат полосы поглощения в УФ-диапазоне со слабым „хвостом” поглощения в видимом диапазоне спектра (рис. 2, кривые 1, 2). Сульфид сурьмы непрозрачен в ультрафиолетовом и видимом диапазонах спектра (полоса поглощения с максимумом при 740 нм) (рис. 2, кривая 3).

Предварительно исследована возможность сульфидирования отдельной фазы ZnO с помощью Sb₂S₃. Предполагаемый механизм сульфиди-

рующего действия Sb₂S₃ на ZnO заключается в обменной реакции между ними по схеме:



Термодинамическая оценка ($\Delta G_T^0 = -130$ кДж/моль при $T=873$ К) позволяет положительно ответить на вопрос о возможности реакции.

Термообработку шихты ZnO + Sb₂S₃ производили в атмосфере глубоко очищенного аргона в высокотемпературной трубчатой (горизонтальной) печи РНТС 80-450 производства фирмы Nabertherm (Германия) с автоматическим регулированием температуры с точностью ± 1 °С. Выбор режима термообработки следует из необходимости учета нескольких факторов:

а) проведения процесса в жидкофазной области одного из реагентов, а именно, Sb₂S₃ ($t_{\text{пл}} \sim 560$ °С);

б) проведения процесса взаимодействия при минимальной упругости пара Sb₂S₃ (менее 0.1 мм рт.ст.) и максимальном соотношении упругости паров одного из летучих продуктов реакции Sb₂O₃ и сульфида сурьмы (следует отметить, что летучесть ZnO и ZnS в этой области ничтожно мала);

в) проведения полной отгонки летучего продукта Sb₂O₃ в жидкофазном режиме ($t_{\text{пл}} \sim 660$ °С).

Как следует из температурных зависимостей упругости паров Sb₂S₃ и Sb₂O₃ (рис. 3), построенных по данным работы [9], наиболее благоприятное соотношение $P_{\text{Sb}_2\text{O}_3}/P_{\text{Sb}_2\text{S}_3}$ находится в температурном интервале 550—700 °С. С учетом изложенного выше нами выбраны температуры тер-

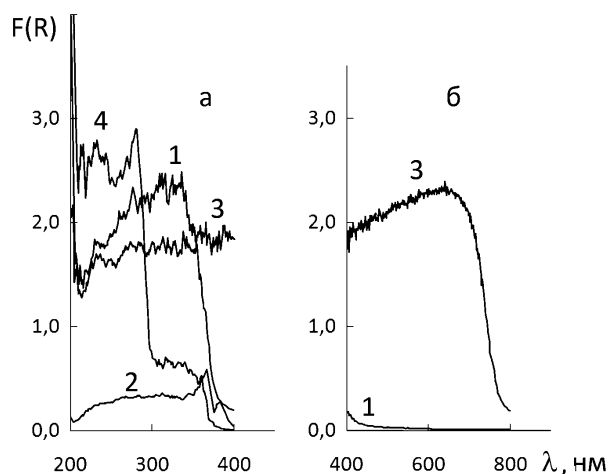


Рис. 2. Спектры диффузного отражения в УФ (а) и видимом (б) диапазонах образцов системы ZnS—ZnO—Sb₂S₃: 1 — ZnS; 2 — ZnO; 3 — Sb₂S₃; 4 — Sb₂O₃.

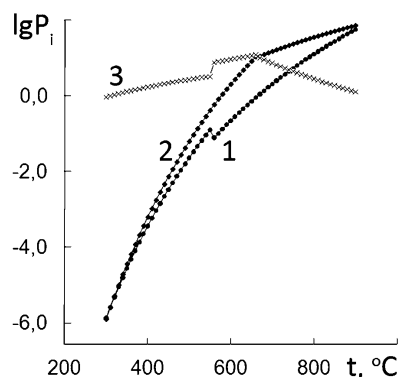


Рис. 3. Температурные зависимости упругостей паров в полулогарифмических координатах: 1 — Sb_2S_3 ; 2 — Sb_2O_3 ; 3 — их соотношение.

моообработки 600 и 700 °С, а длительность, соответственно, 4 и 3 ч. Также исследовано влияние температуры и продолжительности термообработки на степень взаимодействия между ZnO и Sb_2S_3 . Для этого образцы шихты, состоящей из компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении, подвергали последовательной ступенчатой термообработке (в течение 2 ч на каждой ступени) при температурах 500, 600 и 700 °С. Исходя из оценочного значения содержания ZnO в сульфиде цинка 3–5 % мол., проведено также сульфидирование СВС продукта с помощью Sb_2S_3 . Для этого приготовлены прессованные образцы, содержащие смесь ZnS (с примесью ZnO) и Sb_2S_3 (1 и 3 % мол. соответственно). Образцы спекали в указанном выше ступенчатом режиме, а в случае необходимости проводили дополнительную термообработку для отгонки избыточного количества Sb_2S_3 , о наличии которого судили по черной либо темносерой окраске образца.

Идентификацию образцов проводили методом количественного рентгеновского фазового анализа (РФА) на автоматизированной установке ДРОН-3М (CuK_α -излучение). ИК-спектры в области 4000–400 см^{-1} записывали на спектрометре Shimadzu FT IR 8400S с Фурье-преобразованием. Для записи спектра образцы измельчали с предварительно прокаленным KBr (ч.д.а.) в соотношении 1:20. Электронные спектры диффузного отражения (СДО) снимали на спектрофотометре Lambda 9 (Perkin Elmer) в УФ (200–400 нм), видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра; образцом сравнения служил тонкодисперсный MgO . Записывали спектральные зависимости функции Кубелки–Мунка:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s}, \quad (4)$$

где R — относительное отражение; k , s — коэффициенты поглощения и рассеяния соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Результаты спектроскопии диффузного отражения образцов системы $\text{ZnO-Sb}_2\text{S}_3$, прошедших термообработку при 500, 600 и 700 °С, представлены на рис. 4. Как следует из представленных данных, уже при 500 °С наблюдается заметное взаимодействие между компонентами, что проявляется в изменении характера спектра в видимом и УФ-диапазонах по сравнению с таковым для исходной шихты (рис. 4, кривые 1, 2). С повышением температуры термообработки различия в СДО усиливаются, и спектр образца, прокаленного при 700 °С (рис. 4, кривая 4), становится весьма близким к спектру ZnS как по интенсивности, так и по положению полос поглощения. Следует отметить, что СДО образца, прошедшего термообработку при 600 °С, содержит дополнительно интенсивную полосу поглощения с максимумом при ~400 нм, видимо, принадлежащую промежуточным продуктам взаимодействия (ZnSb_2S_4 либо твердому раствору Sb_2S_3 в Sb_2O_3). Их наличие подтверждают также данные РФА.

Длительная последовательная термообработка шихты стехиометрического соотношения $\text{ZnO} : \text{Sb}_2\text{S}_3 = 3:1$ при 600 и 700 °С приводит в конечном итоге к получению продукта, нацело состоящего

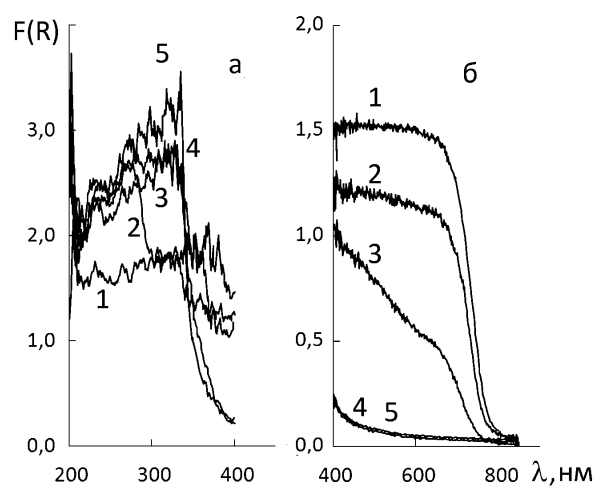


Рис. 4. Влияние термообработки на характер спектров диффузного отражения в УФ (а) и видимом (б) диапазонах образцов системы $\text{ZnO-Sb}_2\text{S}_3$: 1 — исходная шихта; 2 — 500; 3 — 600; 4 — 700 °С (по 2 ч); 5 — конечный продукт (600 °С, 4 ч + 700 °С, 3 ч).

из сфалерита (кубической модификации ZnS). Интересно отметить, что потери массы шихты при указанных температурах (9.3 и 22.0 % соответственно) коррелируют со значениями упругости пара Sb_2O_3 (рис. 3). В случае образца, содержащего недостаточное количество Sb_2S_3 ($\text{ZnO} : \text{Sb}_2\text{S}_3 < 3:1$), одним из продуктов реакции, кроме ZnS, является сложный оксид состава ZnSb_2O_4 (наиболее устойчивое соединение в системе $\text{ZnO}-\text{Sb}_2\text{O}_3$). Следует заметить, что цвет возгона (белый с сероватым оттенком) подобен окраске образца Sb_2O_3 , полученного сжиганием сульфида сурьмы путем прокаливания на открытом воздухе при 700 °C. ИК-спектр этого образца (рис. 1, кривая 4), кроме характерных для Sb_2O_3 полос валентных колебаний связей Sb—O, содержит также полосы поглощения, свойственные SO_3 -группам.

Что касается взаимодействия Sb_2S_3 с образцами ZnS (ZnO), РФА однозначно указывает на изменение фазового состава последних (исчезновение фаз вюрцита и ZnO). Фаз Sb_2S_3 и Sb_2O_3 , а также твердых растворов на их основе не обнаружено. Изменение окраски также свидетельствует о существенном влиянии добавки Sb_2S_3 . Так, образец, содержащий 1 % мол. Sb_2S_3 , уже после термообработки при 600 °C приобретает белый, с бежевым оттенком, цвет, причем в возгоне не отмечено даже следов Sb_2S_3 (отсутствует оранжевый налет в холодных частях реактора). После термообработки при 700 °C появляется довольно много возгона белого и совсем немного — оранжевого и черного цветов. В случае образца, содержащего 3 % мол. добавки Sb_2S_3 , после термообработки при 600 °C сохраняется его черная окраска, и лишь после прокаливания при 700 °C поверхность его приобретает темно-серый цвет (в разломе черная окраска сохраняется). В результате нескольких термообработок (до 4) для отгонки избытка Sb_2S_3 удастся добиться почти полного устранения темного оттенка образца. Спеченные таблетки отличаются высокой твердостью и прочностью, хотя они, как это следует из наблюдения их на изломе под микроскопом, пронизаны множеством микропор, что обусловлено испарением летучих компонентов (Sb_2O_3 и Sb_2S_3). Спектры ДО указанных образцов практически не различаются между собой и подобны таковым для исходного образца ZnS, не прошедшего термообработку с Sb_2S_3 . В то же время характер ИК-спектров ZnS после термообработки с сульфидом сурьмы существенно изменя-

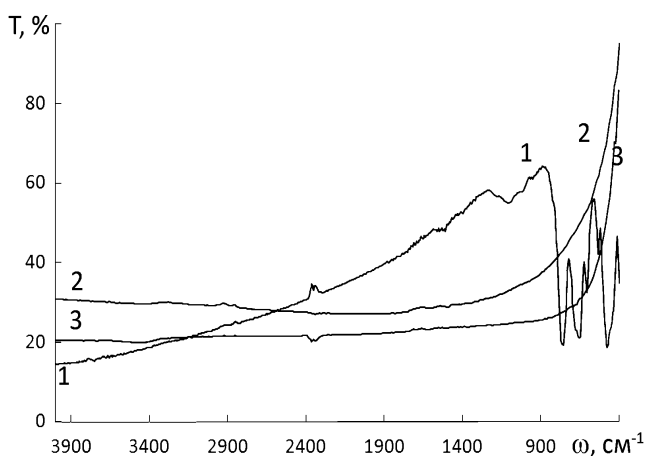


Рис. 5. ИК-спектры пропускания продуктов взаимодействия в системе $\text{ZnS}-\text{ZnO}-\text{Sb}_2\text{S}_3$: 1 — Sb_2O_3 ; 2 — $\text{ZnS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ (1 % мол.); 3 — $\text{ZnS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ (3 % мол.).

ется (рис. 5, кривые 2, 3). На них отсутствуют характерные пики поглощения связей Zn—O, причем образец с добавкой 1 % мол. Sb_2S_3 отличается более высоким пропусканием, чем с добавкой 3 % мол., что, очевидно, объясняется влиянием следов непрореагировавшего и не полностью отогнанного сульфида сурьмы.

РЕЗЮМЕ. Досліджено характер взаємодії між ZnO та Sb_2S_3 в інтервалі температур 500—700 °C. Методами РФА, спектроскопії дифузного відбиття та ІЧ-спектроскопії, а також термодинамічних розрахунків встановлено обмінний механізм реакцій з відгонкою найлеткішого з продуктів взаємодії, Sb_2O_3 . Кінцевим і єдиним продуктом взаємодії у системі є ZnS кубічної модифікації (сфалерит) без фазових домішок. Таким чином вдається провести цілковите видалення оксигенвмісних домішок (переважно ZnO) зі сульфїду цинку, одержаного методом самопоширюваного високотемпературного синтезу.

SUMMARY. Character of the interaction between ZnO and Sb_2S_3 in the temperature interval from 500 to 700 °C is studied. By the methods of XRPDA, diffuse reflectance spectroscopy, IR spectroscopy as well as by the thermodynamic calculations it has been established an exchange mechanism of the reaction with sublimation of the most volatile among products of the interaction, namely Sb_2O_3 . ZnS of cubic modification (sfalerite) without phase admixtures is a resulting and only product of the interaction in the system. In such a manner it becomes possible to carry out an entire removal of oxygen-containing admixtures (presumably, ZnO) from zinc sulphide obtained by the self-propagating high-temperature synthesis.

1. Морозова Н.К., Кузнецов В.А. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства. -М.: Наука, 1987.
2. Окатов М.А., Антонов Э.А., Байгожин А. и др. Справочник технолога-оптика, 2-е изд., перераб. и доп. / Под ред. М.А. Окатова. -СПб.: Политехника, 2004.
3. Handbook of Infrared Optical Materials / Ed. P. Klocek. -New-York; Basel; Hong Kong: Marcel Dekker Inc., 1991.
4. Абилюштов Г.А., Голубев В.С., Гонтарь В.Г. и др. Технологические лазеры. Справочник / Под общ. ред. Г.А. Абилюштова. -М.: Машиностроение, 1991. -Т. 2.
5. Пат. 42231 Україна (51), МПК (2009) G02B 5/28. -Опубл. 25.06.2009; Бюл. № 12.
6. Зінченко В.Ф., Соболев В.П., Кочерба Г.І., Тімухін Є.В. // Фізикохім. тв. тіла. -2007. -8, № 3. -С. 441—450.
7. Zinchenko V.F., Chivireva N.O., Kocherba G.I. et al. // Chemistry of Metals and Alloys. -2010. -3, № 3—4. -Р. 75—82.
8. Козицкий С.В., Писарский В.П., Полищук Д.Д. и др. Неорган. материалы. -1980. -26, № 12. -С. 2472—2475.
9. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. -Л.: Химия, 1983.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса

Поступила 18.03.2011

УДК 544.012-016;544.032.4+532.133

В.В. Моренко

ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ БАРИЯ И БОРА

Определены величины вязкости стеклообразующего расплава $\text{B}_2\text{O}_3\text{—BaO—BaF}_2$ в интервале температур 1320—1420 К. После быстрой закалки растворителя выполнен рентгенофазовый анализ продуктов кристаллизации. Полученные результаты сопоставлены с подобными характеристиками других оксидных систем.

ВВЕДЕНИЕ. Преимущественно для получения пленочных и объемных монокристаллов ферритов раствор-расплавным методом используются оксидные растворители. В работах [1—3] нами было показано, что из растворов-расплавов на основе растворителей $\text{PbO—B}_2\text{O}_3\text{—BaO—BaF}_2$ и $\text{B}_2\text{O}_3\text{—BaO—BaF}_2$ можно получать объемные монокристаллы гексаферрита бария ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$). Для выполнения ростовых экспериментов применялись невысокие скорости охлаждения ($\sim 2.5 \cdot 10^{-3}$ град/с), соответственно, и размеры полученных частиц были достаточно велики — чешуйчатые кристаллы толщиной 10 мкм и 3 мм в плоскости. Известно, что наноразмерные порошки гексаферрита бария используются в современных наукоемких технологиях — медицина [4], строительство [5] и создание носителей со сверхвысокой плотностью информации [6]. Дисперсность выращиваемых частиц феррита большей частью зависит от скорости закалки системы, вязкости расплавленного растворителя и его склонности к стеклованию [6]. Целью данной работы было изучение зависимости вязкости расплавов растворителя $\text{B}_2\text{O}_3\text{—BaO—}$

BaF_2 от температуры и качественный анализ продуктов быстрой закалки расплава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для проведения экспериментов было использовано оборудование, описанное в работах [1—3]. Вязкость высокотемпературного расплава определяли вибрационным методом с использованием платиновой пластинки [7], плотность расплава — по методике, описанной в работе [8]. Быструю закалку расплава производили, сливая жидкий расплав в охлаждаемые водой емкости. Оптические наблюдения выполняли на оптических микроскопах МБС-2. Для получения микрофотографий использовали фотоаппарат Panasonic DMC-FS5. Рентгенофазовый анализ продуктов кристаллизации осуществляли на установке ДРОН-3. Для приготовления многокомпонентных расплавов и проведения дополнительных операций были использованы реактивы марок ч.д.а. и ос.ч. Перед использованием реактивы просушивали в муфельной печи.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В работе были сопоставлены характеристики следующих оксидных систем: $\text{PbO—B}_2\text{O}_3\text{—BaO—BaF}_2$ [2] (1), $0.40\text{B}_2\text{O}_3$

—0.45BaO—0.15BaF₂ (2), BaO—B₂O₃ и BaO—0.6B₂O₃ [6] (3). Благодаря содержанию ангидрида борной кислоты (B₂O₃) в их составе, эти растворители можно отнести к стеклообразующим системам. Даже при относительно невысоком содержании B₂O₃ в составе четырехкомпонентного растворителя (в два и более раз меньше, чем в составах 2 и 3) он также является стеклообразующим. При быстрой закалке составов 1 и 2 формируются весьма схожие кристаллизованные массы (рис. 1, 1,2), отличить их можно по цвету: желтый и белый соответственно. А в результате быстрой кристаллизации растворов-расплавов оксида железа (III) образуются визуально не отличимые темно-коричневые стекла (рис. 1, 3,4).

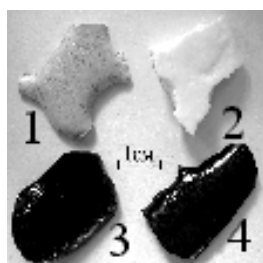


Рис. 1. Микрофотографии стеклообразующих растворителей и растворов-расплавов на их основе: 1 – PbO—B₂O₃—BaO—BaF₂; 2 – B₂O₃—BaO—BaF₂; 3 – Fe₂O₃—(PbO—B₂O₃—Ba—BaF₂); 4 – Fe₂O₃—(B₂O₃—BaO—BaF₂).

Близкий стехиометрический состав исследуемых систем, в основном, и определяет результаты качественного анализа продуктов быстрой закалки этих расплавов. Для идентификации продуктов кристаллизации составов 1 и 2 был использован рентгенофазовый анализ. Полученные дифрактограммы кристаллизованных растворителей и справочные штрихрентгенограммы соединений [9, 10], которые могут образовываться в результате закалки, представлены на рис. 2. Согласно полученным данным, фазовый состав кристаллизованных растворителей 1 и 2 представлен в основном боратом и фторидом бария (BaB₂O₄ и BaF₂ соответственно). В составе 1 эти соединения являются более тугоплавкими (1368 и 1626 К соответственно) по сравнению со свинцовой компонентой, по этой причине при быстром охлаждении системы кристаллизуются первыми. Согласно литературным данным [6], при быстрой закалке растворителей состава 3 также образуется борат бария — BaOB₂O₃.

В температурном интервале 1180—1500 К зависимости вязкости от температуры представляют собой прямые линии с высокими коэффициентами корреляции: 0.992, 0.987, 0.986 и 0.968 соот-

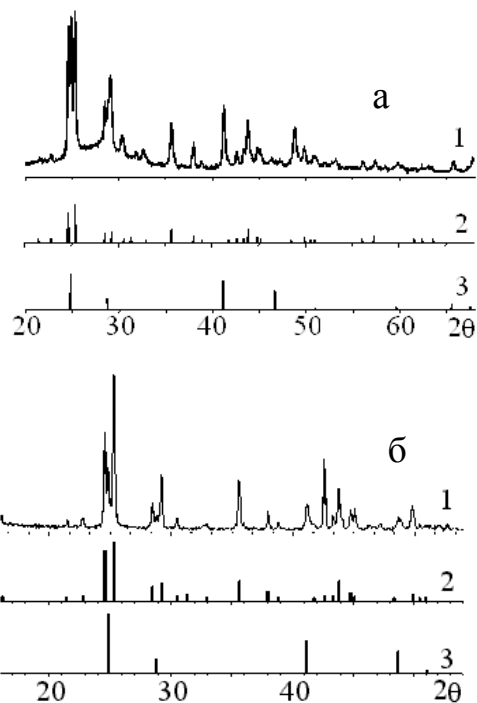


Рис. 2. Дифрактограммы кристаллизованных растворителей PbO—B₂O₃—BaO—BaF₂ (1) (а) и B₂O₃—BaO—BaF₂ (1) (б) и штрихрентгенограммы соединений BaB₂O₄ (2) и BaF₂ (3) по картотеке JCPDS [9, 10].

ветственно нумерации зависимостей на рис. 3. Среди исследованных систем самые высокие значения динамической вязкости имеет состав BaO·B₂O₃. В интервале температур 1340—1400 К величины вязкости составов 2 и BaO·0.6B₂O₃ достаточно близки по величине (зависимости 2 и 3, рис. 3), вероятно, причиной этому является пример-

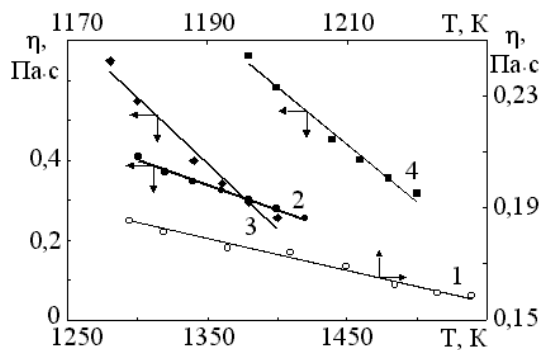


Рис. 3. Зависимости вязкости расплавов растворителей от температуры: 1 – PbO—B₂O₃—BaO—BaF₂; 2 – B₂O₃—BaO—BaF₂; 3 – BaO—0.6B₂O₃ [6]; 4 – BaO—B₂O₃ [6].

но одинаковое содержание ангидрида бора в этих системах.

По температурным зависимостям динамической вязкости от температуры в координатах Арениуса ($\eta = \eta_0 \exp(E_\eta/RT)$) были рассчитаны энергии активации вязкого течения (E_η). Для составов растворителей $\text{PbO—B}_2\text{O}_3\text{—BaO—BaF}_2$, $0.40\text{B}_2\text{O}_3\text{—}0.45\text{BaO—}0.15\text{BaF}_2$, $\text{BaO—}0.6\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO—B}_2\text{O}_3$ E_η соответственно равна 40.8, 58.7, 115.8, 105.9 кДж/моль. Зависимости вязкости от температуры для двух последних составов взяты из работы [6].

Различные величины E_η в составах 1 и 2 можно объяснить сравнением температурных зависимостей вязкости для чистых оксидов свинца (PbO) и бора. В интервале температур 1173—1473 К величина температурного градиента вязкости для B_2O_3 на два порядка выше, чем для PbO [8]. В состав растворителя 1 входит PbO , в состав 2 PbO не входит, а содержание B_2O_3 в два раза меньше, чем в составе 2. Это и приводит к разнице в величинах E_η . Составы 3 являются бинарными бор-бариевыми системами и имеют достаточно высокие E_η . Однако сопоставление величин E_η для составов 2 и 3 нельзя объяснить различным (составы 3) или примерно одинаковым (составы 2 и $\text{BaO—}0.6\text{B}_2\text{O}_3$) содержанием B_2O_3 . Вероятно, бинарные бор-бариевые системы склонны к ассоциированию в расплаве в виде разных по составу боратов (BaB_xO_y), вязкость которых не только высока, но и имеет высокие температурные градиенты [8].

Таким образом, результаты выполненного анализа показали, что растворы-расплавы на основе растворителя состава 2 можно опробовать для получения наноразмерных частиц гексаферрита бария методом быстрой закалки.

Донецкий национальный университет

Поступила 20.04.2011

УДК 544.526.5 + 549.514.6.352.26

Т.О. Халевка

ФОТОКАТАЛИТИЧНА ТА СОРБЦІЙНА АКТИВНІСТЬ ТИТАНЦИНКОВИХ І ТИТАНКАДМІЄВИХ КОМПОЗИТИВ

Синтезовано титанцинкові та титанкадмієві композитні матеріали. Досліджено їх структурні, сорбційні та фотокаталітичні властивості. Встановлено, що в усіх зразках наявна фотокаталітично активна фаза анатазу. Композитні матеріали виявили підвищену фотокаталітичну та сорбційну активність у порівнянні

© Т.О. Халевка, 2011

РЕЗЮМЕ. Визначено величини в'язкості склоутворюючого розплаву $\text{B}_2\text{O}_3\text{—BaO—BaF}_2$ в інтервалі температур 1320—1420 К. Після швидкого закалювання розчинника виконано рентгенофазовий аналіз продуктів кристалізації. Отримані результати порівняно з подібними характеристиками для інших оксидних систем.

SUMMARY. In the temperature range 1320—1420 K the values of viscosity of glass forming melt $\text{B}_2\text{O}_3\text{—BaO—BaF}_2$ are determined. After rapid quenching of solvent was performed X-ray analysis of the products of crystallization. The results are compared with similar characteristics for other oxide systems.

1. Моренко В.В., Лыгина Е.С., Марченко В.И. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 8. -С. 98—100.
2. Моренко В.В., Белый А.В., Игнатов А.В. // Там же. -2004. -70, № 12. -С. 80—83.
3. Моренко В.В. // Вісн. Донецького ун-ту. Сер. А: Природничі науки. -2009. -Вип. 1. -С. 278—281.
4. Halbedel B., Krieger U., Georgi Ch. et al. // The 15th Riga and 6th PAMIR Conf. on Fundamental and App. MHD Electromagnetic processing of materials. -2006. -P. 261—264.
5. Toyoda T., Kitagawa K., Yamawaki K. et al. // J. Ceram. Soc. Japan. -2004. RacRim5 Special Issue. -112, № 5. -P. 1455—1458.
6. Витинг Л.М., Хасанов В.В., Бурцева О.Г. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 2. -2000. -41, № 1. -С. 37—38.
7. Соловьев А.Н., Каплун А.Б. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей. -Новосибирск: Наука, 1970.
8. Тимофеева В.А. Рост кристаллов из растворов-расплавов. -М.: Наука, 1978.
9. Reference database "Powder diffraction file compiled by the Joint committee on powder diffraction standards". -№ 24—86.
10. Reference database "Powder diffraction file compiled by the Joint committee on powder diffraction standards". -№ 4—452.

з чистим діоксидом титану по відношенню до барвників метиленового блакитного та тетрахлорфлуоресцеїну і біхромат-аніонів, що пов'язано з розвиненою питомою поверхнею, утворенням нових типів кислотних центрів та гетеропереходів між різними фазами у композитах. Величини констант швидкості фотокаталітичних реакцій зростають зі збільшенням кількості сорбованої речовини.

ВСТУП. Серед екологічних проблем однією з найбільш важливих є очистка водних стоків. Стічні води — це не чисті стабільні розчини, а суміш розчинених, колоїдних та завислих у воді домішок органічного та неорганічного характеру.

Глибoku очистку водних стоків від забруднювачів можуть забезпечити фотокаталітичні методи. Відомим нетоксичним, хімічно стійким фотокаталізатором є діоксид титану. Багато робіт проводиться у напрямку підвищення його фотокаталітичної активності. Крім того, важливим є отримання матеріалів з розвиненою питомою поверхнею, що сприятиме концентруванню забруднювача на поверхні матеріалу з подальшою його фотокаталітичною деструкцією. Одним із шляхів досягнення цієї мети є синтез композитних матеріалів на основі TiO_2 . Інтерес викликають системи, які складаються із декількох напівпровідників з різною шириною забороненої зони [1—3]. У таких матеріалах можна досягти більш продуктивного розподілу зарядів та підвищення часу їх життя завдяки наявності міжфазових переносів. Напівпровідниками, які виявилися фотокаталітично активними, є оксид цинку [4, 5] та сульфід кадмію [6—8] (менше уваги приділялося їх сорбційним властивостям).

Метою роботи було з'ясування впливу модифікування діоксиду титану цинковою та кадмієвою фазами на фотокаталітичні і сорбційні властивості таких матеріалів по відношенню до забруднювачів різних класів.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Титанвмісні композити були отримані при прожарюванні суміші полімеру тетрабутоксид титану (IV) (Aldrich) (3 г), лимонної кислоти (0.06 г), рицинового масла (2 мл), а також добавок ZnO (0.51, 1 і 1.5 г). Відповідно одержані зразки $1\text{ZnO}/\text{TiO}_2$, $2\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ та $3\text{ZnO}/\text{TiO}_2$. У випадку з кадмійвмісними зразками брали такі ж матеріали, але замість оксиду цинку використовували сіль кадмію (хлорид кадмію), також 0.51, 1 та 1.5 г і отримали зразки $1\text{Cd}/\text{TiO}_2$, $2\text{Cd}/\text{TiO}_2$, $3\text{Cd}/\text{TiO}_2$. Для одержання чистого діоксиду титану брали таку ж суміш, але без добавок цинку та кадмію. Суміші прожарювали при 500°C протягом 2 год у присутності кисню повітря в муфельній печі зі швидкістю

нагріву $2^\circ\text{C}/\text{хв}$. Після охолодження порошки ретельно розтирали до однорідної маси. Для порівняння у роботі використовували чистий цинкіт.

Рентгенофазовий аналіз, який проводили на дифрактометрі ДРОН-4-07 при $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні (з мідним анодом та нікелевим фільтром) у відбитому пучку і геометрії реєстрації по Бреґу–Брентано ($2\Theta=10\text{—}60^\circ$), підтвердив наявність фази анатазу у всіх зразках. На відміну від роботи [9], де різноманітні добавки при отриманні діоксиду титану попереджають фазовий перехід анатазу в рутил, у нашому випадку при дослідженні дифрактограм були знайдені піки, які відносяться до фази рутилу. Така ж фаза у цинквмісних зразках була знайдена авторами [10] та в кадмійвмісних — у роботі [11]. Характерні для рутилу дифракційні піки більш виражені для композитних матеріалів.

Встановлено, що в цинквмісних матеріалах присутня фаза цинкіту (ZnO). Про рівномірний розподіл оксиду цинку в діоксиді титану може свідчити зсув спектрів поглинання порошків (рис. 1) у короткохвильову область, що погоджується з літературними даними [10]. Інтенсивних піків, характерних для титанатів цинку, не знайдено. Для кадмійвмісних зразків наявні піки, що відносять до титанату кадмію.

Синтезовані нами зразки мають високу питому поверхню за азотом ($S_{\text{пит}}$), великий радіус ($r_{\text{пор}}$)

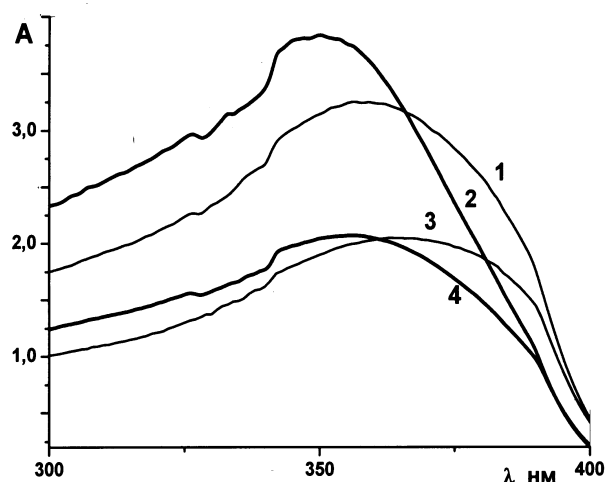


Рис. 1. Спектри поглинання цинквмісних зразків: 1 — TiO_2 ; 2 — $2\text{ZnO}/\text{TiO}_2$; 3 — $1\text{ZnO}/\text{TiO}_2$; 4 — $2\text{ZnO}/\text{TiO}_2$.

Т а б л и ц я 1

Характеристики отриманих композитів

Зразок	$S_{\text{пит}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$r_{\text{пор}}, \text{ нм}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$
TiO_2	50	4.87	0.12
$1\text{ZnO}/\text{TiO}_2$	80	3.53	0.14
$2\text{ZnO}/\text{TiO}_2$	127	2.36	0.15
$3\text{ZnO}/\text{TiO}_2$	139	2.16	0.15
$1\text{Cd}/\text{TiO}_2$	94	3.13	0.12
$2\text{Cd}/\text{TiO}_2$	71	4.36	0.11
$3\text{Cd}/\text{TiO}_2$	86	4.10	0.11

та об'єм пор ($V_{\text{пор}}$) (табл. 1). Для композитних зразків питома поверхня зростає приблизно в 1.5—2.5 рази. Найбільшими значеннями $S_{\text{пит}}$ характеризуються зразки $2\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ та $3\text{ZnO}/\text{TiO}_2$. Як видно з табл. 1, наявність цинкиту у зразках сприяє збільшенню об'єму пор від 0.12 до 0.15 $\text{см}^3/\text{г}$. У випадку кадмійвмісних зразків об'єм пор майже не змінюється, а їх середній радіус зменшується. Для цинквмісних зразків у порівнянні з чистим діоксидом титану середній радіус пор зменшується від 4.87 до 2.16 нм. Область розподілу пор за розмірами зсувається в сторону менших значень для композитних зразків (рис. 2).

Фотокаталітичну активність досліджували на прикладі реакції деструкції катіонного барвника метиленового блакитного (МБ) та аніонного — тетрахлорфлуоресцеїна (ТХФ). Дані речовини є моделями барвників, що забруднюють водні стоки у виробництві фарб, текстильній промисловості тощо.

Третьою модельною сполукою було обрано біхромат калію. Біхромат-іони є високотоксичними і канцерогенними забруднювачами, джерелом яких є промислові процеси, такі як гальванохімія, виробництво фарб, дублення шкіри. Відновлення Cr(VI) до Cr(III) сприяє зниженню токсичності та виділенню хрому в осад у лужному середовищі, що дозволяє легко видалити його з води. Таким чином, біхромат-іони є реальною моделлю водних стоків ряду промислових виробництв.

Перед фотокаталітичним експериментом встановлювали сорбційну рівновагу у системах. Для біхромату калію рівновага встановлювалася за 1 год, для метиленового блакитного — за 2, тетрахлорфлуоресцеїну — за 0.5 год.

Найбільша кількість МБ сорбується на діоксиді титану (71.4 %, табл. 2), незважаючи на його

найменше значення питомої поверхні. Скоріш за все, це пов'язано зі структурними характеристиками цього зразку (табл. 1). Серед композитів найбільш сорбційно активним по відношенню до МБ виявився зразок $2\text{ZnO}/\text{TiO}_2$.

У випадку з аніонним барвником ТХФ найбільшу сорбційну активність виявили кадмійвмісні зразки, що може бути пов'язано з їх структурними характеристиками (табл. 1).

Біхромат-аніони найкраще сорбуються на цинквмісних зразках, зокрема найактивнішим виявився зразок $3\text{Zn}/\text{TiO}_2$ (45 %), що також може бути пов'язано з появою нових кислотних сорб-

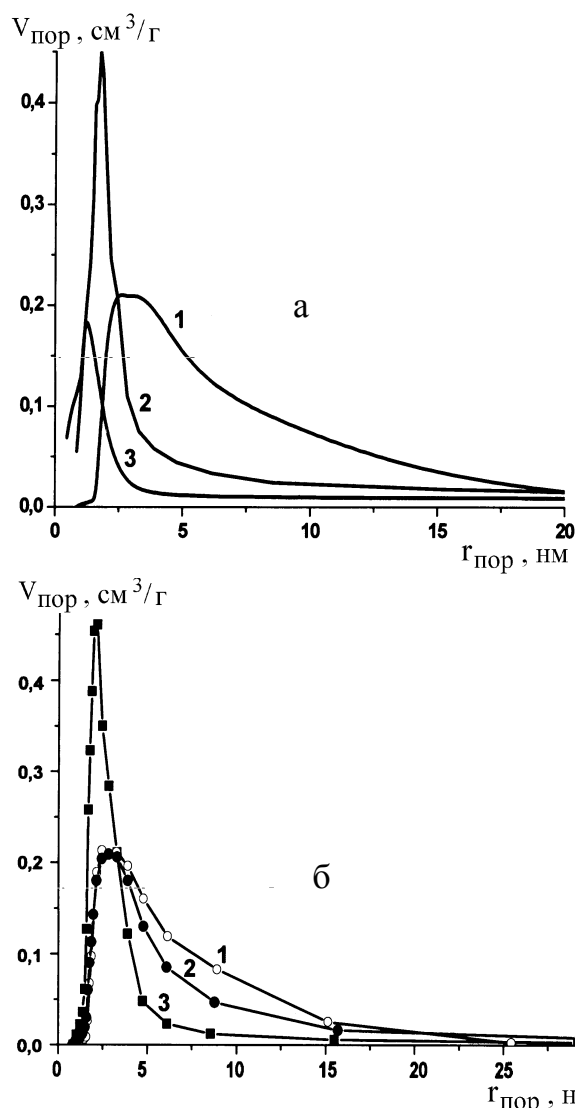


Рис. 2. Розподіл пор за розмірами. а: 1 — TiO_2 ; 2 — $1\text{ZnO}/\text{TiO}_2$; 3 — $2\text{ZnO}/\text{TiO}_2$; б: 1 — TiO_2 ; 2 — $2\text{Cd}/\text{TiO}_2$; 3 — $2\text{Cd}/\text{TiO}_2$.

Т а б л и ц я 2

Константи швидкості фотокаталітичної деструкції (k_d) та величина сорбції (a) досліджених речовин у присутності синтезованих фотокаталізаторів

Зразок	МБ		ТХФ		Біхромат-аніони	
	$k_d \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$a, \%$	$k_d \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$a, \%$	$k_d \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$a, \%$
—	0.06	—	0.61	—	0.09	—
TiO ₂	0.20	71.4	0.83	64.7	0.12	23.0
ZnO	0.03	11.0	0.8	2.0	0.1	2.0
1ZnO/TiO ₂	0.44	29.3	2.71	34.0	0.26	38.0
2ZnO/TiO ₂	1.38	66.5	1.37	31.3	0.16	26.0
3Zn/TiO ₂	0.21	18.8	3.14	43.9	0.36	45.0
1Cd/TiO ₂	0.48	20.6	1.38	94.7	0.22	7.9
2Cd/TiO ₂	0.59	40.0	1.45	74.4	0.23	15.6
3Cd/TiO ₂	0.24	12.2	0.74	89.3	0.17	15.0

ційних центрів на поверхні цинквмісних композитів [10]. В усіх випадках найменшу сорбційну активність виявив цинкіт.

Опромінення водних розчинів МБ та біхромату УФ-світлом лампи ПРК-1000 не приводило до змін у їх спектрах поглинання. У випадку ТХФ спостерігалось падіння концентрації барвника, але повної деструкції не відбувалося. Присутність фотокаталізатора при опроміненні сприяла повній деструкції барвників та перетворенню Cr(VI) до Cr(III), що підтверджувалося спектрофотометричним аналізом. Так, при опроміненні водних розчинів K₂Cr₂O₇ спостерігається зменшення смуги поглинання біхромат-іонів при 350 нм та поява нової смуги при 550 нм, що характерна для іонів Cr(III). Швидкість процесу залежала від складу та структури фотокаталізатора.

У присутності порошку діоксиду титану величина швидкості фотокаталітичних перетворень на порядок збільшується (табл. 2). На відміну від [4, 5], TiO₂ у даних реакціях мав більш високу фотокаталітичну активність, ніж оксид цинку.

У всіх випадках підвищену фотокаталітичну активність виявили композити у порівнянні з активністю чистих оксидів титану та цинку (табл. 2). Для кадмійвмісних зразків найактивнішим був 2Cd/Ti у всіх реакціях. Якщо порівнювати активність композитів, то в цілому цинквмісні зразки є більш активними в усіх досліджуваних реакціях. Величини констант швидкості фотореакцій зростають зі збільшенням кількості сорбованої речо-

вини (табл. 2), що свідчить про те, що у першу чергу фотокаталітичній деструкції піддаються сорбовані на поверхні каталізатора молекули субстрату.

Підвищення значень k_d для композитних матеріалів у порівнянні з чистими оксидами пов'язано як з ростом питомої поверхні, так і з появою нових типів кислотних центрів [10], які сприяють адсорбції та подальшій деструкції адсорбованих молекул. Крім того, гетеропереходи між фазами TiO₂ та ZnO, а також TiO₂ та кадмієвою фазою викликають розподіл зарядів при УФ-опроміненні та збільшують час їх життя.

ВИСНОВКИ. Синтезовано цинк- та кадмійвмісні композитні матеріали на основі діоксиду титану з високою питомою поверхнею. Рентгенофазовий аналіз підтвердив наявність фази анатазу

в усіх зразках, а також цинкіту в цинквмісних композитах. Композитні матеріали виявили високу фотокаталітичну та сорбційну активність по відношенню до барвників метиленового блакитного та тетрахлорфлуоресцеїну і біхромат-аніонів, що пов'язано з ростом питомої поверхні, утворенням нових типів кислотних центрів та гетеропереходів між різними фазами у композитах. Величини констант швидкості фотокаталітичних реакцій зростають зі збільшенням кількості сорбованої речовини, що свідчить про те, що в першу чергу фотокаталітичній деструкції піддаються сорбовані на поверхні каталізатора молекули субстрату.

РЕЗЮМЕ. Синтезированы титанцинковые и титанкадмиевые композитные материалы. Исследованы их структурные, сорбционные и фотокаталитические характеристики. Установлено, что во всех образцах присутствует фотокаталитически активная фаза анатаза. Композитные материалы проявили повышенную фотокаталитическую и сорбционную активность по сравнению с чистым диоксидом титана в отношении красителей метиленового голубого, тетрахлорфлуоресцеина и бихромат-анионов, что связано с их развитой удельной поверхностью, образованием новых типов кислотных центров и гетеропереходов между разными фазами в композитах. Величины констант скоростей фотокаталитических реакций возрастают с увеличением количества сорбированного вещества.

SUMMARY. Titanzinc and titancadmium composites were synthesised. It was investigated its structural, photo-

catalytic and sorption possibilities. The photocatalytic active phase anatase was founded in all spaces. The composites showed more higher photocatalytic and sorption activities as compared with pure titanium dioxide against dyes methylene blue, tetrachlorfluoresceine and bichromate-anions which connect with its developed specific surface, formation of new types of acid centers and heterojunctions between different phases in composites. The rate of photocatalytic reactions increases with rise of substrate adsorption.

1. Serpone N., Maruthamuthu P., Pichat P. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. -1995. -**85**, № 3. -P. 247—255.
2. Lin C.-F., Wu C.-H., Onn Z.-N. // J. Hazard. Mater. -2008. -**154**, № 1–3. -P. 1033—1039.
3. Houskovar V., Stengl V., Bakardjieva S., Murafa N. // J. Phys. Chem. Solids. -2008. -**69**, № 6. -P. 1623—1631.

4. Lizama C., Freer J., Baeza J., Mansilla H.D. // Catal. Today. -2002. -**76**, № 2–4. -P. 235—246.
5. Houskovar V., Stengl V., Bakardjieva S. et al. // J. Phys. Chem. Solids. -2007. -**68**, № 5. -P. 716—720.
6. Dattaa A., Priyama A., Bhattacharyya S.N. et al. // J. Col. Int. Sci. -2008. -**322**, № 1. -P. 128—135.
7. Стрюк А.Л., Коржак А.В., Раевская А.Е. и др. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. -2003. -**1**, № 1. -С. 571—596.
8. Jing D., Guo L. // J. Phys. Chem. B. -2006. -**110**, № 23. -P. 11139—11145.
9. Antonelli D.M., Ying J.Y. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. -1995. -**34**, № 18. -P. 2014—2017.
10. Ptashko T., Smirnova N., Eremenko A. et al. // Ads. Sci. Technology. -2007. -**25**, № 1–2. -P. 35—43.
11. Andronic L., Enesca A., Vladuta C., Duta A. // Chem. Eng. J. -2009. -**152**, № 1. -P. 64—71.

Національний педагогічний університет
ім. М.П. Драгоманова, Київ

Надійшла 24.05.2011

УДК 621.315.592:535

Д.М. Фрейк, В.В. Прокопів (мол.), І.В. Горічок

ТЕРМОДИНАМІКА ВЛАСНИХ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ ТЕЛУРИДУ СТАНУМУ

Методом термодинамічних потенціалів проведено аналіз домінуючих точкових дефектів, а також рівноважної концентрації вільних носіїв заряду та ступеня відхилення від стехіометрії SnTe у залежності від технологічних факторів двотемпературного відпалу — температури відпалу T та тиску пари халькогену P_{Te_2} . Розраховано енергії утворення моновакансій металу і халькогену.

Телурид стануму SnTe — вузькощілинний напівпровідник, із широкою областю гомогенності, повністю зміщеною на боці халькогену (~1 % ат. Te) [1]. Останнє визначає високу концентрацію вільних носіїв заряду ($\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$) і стабільний p -тип провідності [1, 2]. Концентрація власних точкових дефектів, як і інших параметрів (енергії утворення дефекту, енергії його іонізації, зміни частоти коливань атомів в області дефекту), залежить від технологічних умов отримання та наступної високотемпературної обробки. У зв'язку з цим актуально залишається проблема уточнення моделей точкових дефектів, що визначають основні фізико-хімічні властивості SnTe. На цей час відсутня єдина думка про переважаючий вид і зарядовий стан дефектів, які визначаються відхиленням від стехіометрії у телуриді стануму [2].

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА. У даній роботі для аналізу домінуючих точкових дефектів у SnTe використано термодинамічний метод, що базується на розв'язку системи рівнянь рівності хімічних потенціалів компонентів у системі кристал—пара.

Рівноважні концентрації точкових дефектів у кристалі при двотемпературному відпалі безпосередньо визначали з системи рівнянь, що описують рівновагу в гетерогенній багатоконпонентній системі при заданих тиску P і температурі T [3]:

$$\sum \mu_i^{s(g)} = 0, \quad (1)$$

де $\mu_i^{s(g)}$ — хімічний потенціал i -го компоненту ($i = \text{Sn, Te}$) у парі g чи кристалі s .

Хімічний потенціал газу становить [4]:

$$\mu^g = kT \ln P + \mu_0. \quad (2)$$

Для визначення хімічних потенціалів дефектів, що дорівнюють хімічному потенціалу компоненту, взятому зі знаком “+” або “-”, у кристали застосовували процедуру диференціювання енергії Гіббса G по концентрації дефекту. Енергію Гіббса представляли у вигляді:

$$G = G_0 + \sum (E + F_{vib})[D] + nE_C - pE_V - T(S_n + S_p + S_k), \quad (3)$$

де G_0 — енергія Гіббса, що не залежить від наявності дефектів; E — енергія утворення дефекту; F_{vib} — вільна коливна енергія дефекту; $[D]$ — концентрація дефекту D ; n та p — концентрації електронів та дірок; E_C , E_V — енергія дна зони провідності та стелі валентної зони; S_k — конфігураційна ентропія; S_n , S_p — ентропії електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні. Сумування ведеться по всіх підгратках і всіх дефектах у підгратці.

Зміна вільної коливної енергії кристала при утворенні дефекту:

$$F_{vib} = \pm \left\{ 3kT \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) - kT \right\} + x \cdot 3kT \ln\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right), \quad (4)$$

x — кількість атомів, що змінили частоту своїх коливань з ω_0 на ω .

Ентропію визначали за законом Больцмана:

$$S_k = k \ln\left(\prod W_j\right) = \sum k \ln(W_j) = \sum S_j, \quad (5)$$

де W_j — термодинамічна ймовірність j -ї підгратки. Для підгратки з кількома різними видами дефектів:

$$W_j = \frac{N_j!}{(N_j - \sum [D])! \prod [D]!}, \quad (6)$$

де N_j — концентрація вузлів, у яких може утворитися дефект.

Для електронів та дірок термодинамічні ймовірності дорівнюють:

$$W_n = \frac{N_C!}{(N_C - n)! n!}, \quad W_p = \frac{N_V!}{(N_V - p)! p!}, \quad (7)$$

де

$$n = N_C e^{\mu/kT}, \quad p = N_V e^{(\mu + E_g)/kT}, \quad (8)$$

N_C , N_V — густина станів у зоні провідності та у валентній зоні відповідно; E_g — ширина забороненої зони; μ — хімічний потенціал електронів, який визначали з рівняння електронейтральності:

$$\sum Z[D] = N_C e^{\mu/kT} - N_V e^{-(\mu + E_g)/kT}. \quad (9)$$

Тоді хімічний потенціал дефект установить:

$$\mu_{D_i}^s = E_i + F_{vib,i} - kT \ln\left(\frac{N_j - \sum [D]}{[D_i]}\right) + \left[n \left(\frac{E_C}{kT} - \ln\left(\frac{N_C - n}{n}\right) \right) + p \left(\frac{E_V}{kT} + \ln\left(\frac{N_V - p}{p}\right) \right) \right] \cdot \frac{kT \cdot Z_i}{\sqrt{(\sum Z[D])^2 + 4N_C N_V \exp(-E_g/kT)}}. \quad (10)$$

Оскільки телурид стануму володіє односторонньою областю гомогенності, зміщеною у бік надлишку халькогену, основними точковими дефектами вважали вакансії телуру V_{Te} та вакансії стануму V_{Sn} . Згідно з даними роботи [1] про енергетичну структуру дефектів $SnTe$, вакансії металу можуть перебувати у двох зарядових станах — двократно або чотирикратно заряджені. Для знаходження рівноважної концентрації цих дефектів необхідно розв'язати систему рівнянь типу (1), де хімічний потенціал пари визначається рівнянням (2), а хімічний потенціал вакансії — рівнянням (10). Знаходження її розв'язку еквівалентно рішенням задачі мінімізації будь-якої зростаючої функції L_{min} від абсолютних величин нев'язок. Основним критерієм при виборі цієї функції є швидкість збіжності ітераційного процесу при чисельному відшукуванні мінімуму. Координатами мінімуму функції L_{min} є рівноважні значення концентрацій дефектів при заданих тиску пари телуру P і температурі відпалу T .

Згідно з [5], енергію утворення вакансій E_V розраховували за формулою:

$$E_V = E_0 - E_Z + E_K + \Delta E_1 + \Delta E_2. \quad (11)$$

Величину E_0 у роботі [5] визначають як різницю між ентальпіями сублімації та утворення сполуки з елементів при стандартних умовах. Проте ми використовували не вказану різницю, а енергії атомізації сполук E_{at} [6].

E_Z — енергія утворення нових зв'язків, яку автори [5] пропонують не обчислювати, а прийняти рівною енергії плавлення для чистих елементів, які оточують вакансію і формують нові зв'язки. Таким чином, енергія E_Z визначається як

$$E_Z = x \cdot \delta_1, \quad (12)$$

де x — кількість нових зв'язків $Sn-Sn$ (для V_{Te}) чи $Te-Te$ (для V_{Sn}); δ_1 — енергія одного зв'язку, яка приймається рівною енергії плавлення чистих елементів Sn чи Te відповідно.

E_K у рівнянні (11) визначає енергію кулонів-

ської взаємодії атомів навколо вакансії:

$$E_K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{z^*_{A,B}}{\epsilon \cdot r} \quad (13)$$

Тут z^* — ефективні заряди атомів; ϵ — статична діелектрична проникність [7]; r — відстань між атомами одного сорту.

Четвертий та п'ятий доданки в (11) відповідають за зміну енергії зв'язку між атомами з першої координаційної сфери навколо вакансії (ΔE_1) та між атомами з першої та другої координаційними сферами (ΔE_2). Проте в першому наближенні цими доданками можна знехтувати [8].

Для телуриду стануму необхідні величини були прийнятими такими: $E_{at} = 5.76$ eV [2], $\delta_{\text{Sn-Sn}} = 0.07$ eV [9], $\delta_{\text{Te-Te}} = 0.18$ eV [9], $r_{\text{Sn-Te}} = 0.316$ нм [2], $r_{\text{Sn-Sn}} = 0.447$ нм [2], $\epsilon = 1170$ [2], $z^*_{\text{Sn}} = 0.76$, $z^*_{\text{Te}} = 1.24$. Ефективні заряди визначено за даними про іонність з роботи [10] за формулами: $z^*_{\text{Sn}} = N - 4 + 4\alpha_p$, $z^*_{\text{Te}} = N - 4 - 4\alpha_p$, де N — група елементу у хімічній таблиці елементів; α_p — ступінь іонності. Тоді енергії утворення вакансій металу та халькогену становлять: $H(V_{\text{Sn}}) = 3.66$, $H(V_{\text{Te}}) = 4.94$ eV відповідно.

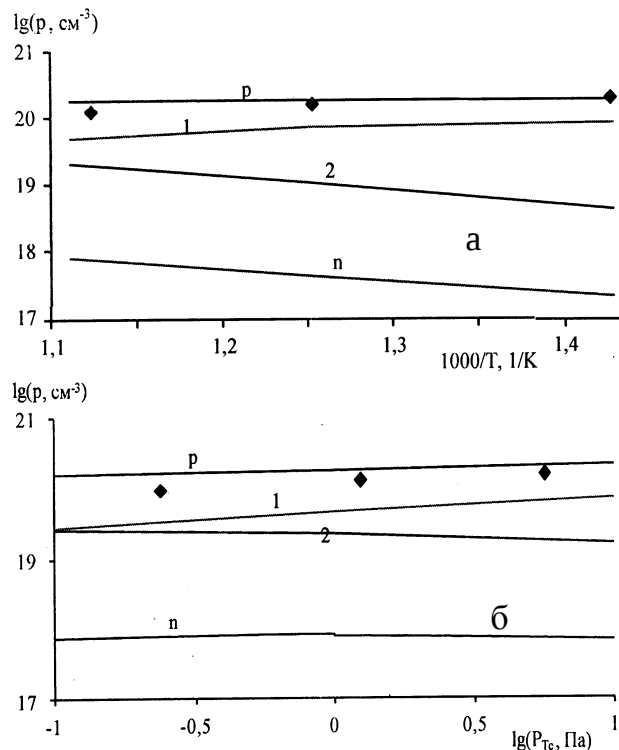
Зміну частоти коливань атомів в області вакансій, через неможливість її теоретичного чи експериментального визначення з достатньою для використання при моделюванні точністю, вважали варіаційним параметром моделі.

Використовуючи формули (1), (2), (10) та визначені енергії утворення, провели розрахунок концентрацій точкових дефектів та вільних носіїв заряду у SnTe. Результати представлені на рисунку.

При енергії утворення вакансій телуру $H(V_{\text{Te}}) = 4.94$ eV їх концентрація становить приблизно 10^8 см^{-3} , через що ці залежності на рисунку не наведено. Оптимальне значення зміни частоти коливань атомів в області вакансії стануму, визначене при розрахунку, становить: $\omega/\omega_0 = 0.38$ ($x = 6$).

Зауважимо, що теоретично розрахована енергія утворення вакансії стануму $H(V_{\text{Sn}})$ найбільш адекватно пояснює експериментальні дані.

ВИСНОВКИ. Таким чином, з отриманих результатів впливає наступне. Домінуючим дефектом у SnTe в досліджуваному інтервалі технологічних факторів двотемпературного відпалу є двократно іонізовані вакансії стануму V_{Sn}^{2-} . Ентальпії утворення моновакансій металу та халькогену у кристалах SnTe, визначені на основі термодинамічних розрахунків, становлять: $H(V_{\text{Sn}}) = 3.66$, $H(V_{\text{Te}}) = 4.94$ eV відповідно. Розраховані концентрації вільних носіїв заряду та ступінь відхилення від стехіометрії SnTe задовільно узгоджуються з експериментальними даними, що свідчить про адекватність запропонованої моделі точкових дефектів.



Залежність концентрації електронів n , дірок p і точкових дефектів (1 — V_{Sn}^{2-} ; 2 — V_{Sn}^{4-}) у кристалах SnTe при двотемпературному відпалі від: а — температури відпалу T при тиску пари телуру $P_{\text{Te}_2} = 1$ Па; б — тиску пари телуру P_{Te_2} для температури відпалу $T = 909$ К. Криві — розрахунок, точки — експеримент [1].

льних носіїв заряду та ступінь відхилення від стехіометрії SnTe задовільно узгоджуються з експериментальними даними, що свідчить про адекватність запропонованої моделі точкових дефектів.

РЕЗЮМЕ. Методом термодинамических потенциалов проведен анализ доминирующих точечных дефектов, а также равновесной концентрации свободных носителей заряда и степени отклонения от стехиометрии SnTe в зависимости от технологических факторов двухтемпературного отжига — температуры отжига T и давления пара халькогена P_{Te_2} . Рассчитаны энергии образования моновакансий металла и халькогена.

SUMMARY. The method of thermodynamic potentials of the analysis of dominant point defects, as well as the equilibrium concentration of free charge carriers and the degree of deviation from stoichiometry in SnTe depending on technological factors two-temperature annealing — annealing temperature T and vapor pressure of chalcogen P_{Te_2} . Calculated the formation energy of metal and chalcogen monovacancies.

1. Шперун В.М., Фрейк Д.М., Прокопів В.В. Телурид олова. Фізико-хімічні властивості. -Івано-Франківськ: Плай, 2002.
2. Фрейк Д.М., Прокопів В.В., Галуцак М.О. та ін. Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках AB^{IV-VI} . -Івано-Франківськ: Плай, 2000.
3. Prokopiv V.V., Fochuk P.M., Gorichok I.V., Vergak E.V. // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. -2009. -12, № 13. -Р. 412—416.
4. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. -М.: Наука, 1972.
5. Вернер В.Д., Ничуговский Д.К. // Физика тв. тела. -1973. -15. -С. 2012—2013.
6. Медведев С.А. Введение в технологию полупроводниковых материалов. -М.: Высш. шк., 1970.
7. Сакалас А., Янушкявичюс З. Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях. -Вильнюс: Мокслас, 1988.
8. Ганина Н.В., Шмугуров В.А., Фистуль В.И. // Фізика і хімія тв. тіла. -2004. -5, № 3. -С. 430—435.
9. Кнунянц И.Л. Химическая энциклопедия. В пяти томах. -М.: Советская энциклопедия, 1988.
10. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. -М: Диалог-МГУ, 2000.

Прикарпатський національний університет
ім. Василя Стефаника, Івано-Франківськ

Надійшла 02.08.2011

УДК 544 – 971: 544.31/32

Г.А. Рудницька, Т.А. Каменська

СХЕМА ЗВ'ЯЗКУ МІЖ ХАРАКТЕРИСТИЧНИМИ ТЕРМОДИНАМІЧНИМИ ФУНКЦІЯМИ ТА ЇХ ЗМІННИМИ ПАРАМЕТРАМИ

Запропоновано схему, в якій наочно і логічно поєднані всі характеристичні термодинамічні функції та їх незалежні змінні параметри. Ця схема надає можливість встановлювати математичний зв'язок між характеристичними функціями, визначати їх частинні похідні та повні диференціали, а також записувати інші рівняння, в які входять зазначені термодинамічні характеристики.

ВСТУП. Характеристичними, як відомо, називають такі термодинамічні функції стану системи, за допомогою яких і їх частинних похідних по відповідним незалежним змінним параметрам можна просто та в явному вигляді виражати решту термодинамічних властивостей системи (P , V , T , S та інші). До зазначених функцій належать усі термодинамічні потенціали, а саме: внутрішня енергія U , ентальпія H , енергія Гельмгольца F та енергія Гіббса G .

Поняття про характеристичні функції вперше було введено в термодинаміку Массье в 1869 році [1]. Гіббс послідовно використав їх для вирішення низки важливих термодинамічних питань і тим самим започаткував метод характеристичних функцій дослідження термодинамічних систем. Характеристичні функції і зараз відіграють значну роль у теоретичних дослідженнях різноманітних проблем термодинаміки [1, 2].

Запропоновано декілька варіантів схем, які поєднують усі зазначені термодинамічні властивості, але вони характеризуються різним ступенем інформативності. За допомогою схеми, яку наведено в роботі [3], можна визначати лише співвідношення між характеристичними функціями. Конструкція, що представлена в посібнику [4], уможливує встановлення тільки параметрів, які відповідають частинним похідним характеристичних функцій. І лише так звані мнемонічний [5, 6] або термодинамічний [7] квадрати дозволяють вирішувати питання щодо написання всіх основних формул термодинаміки. Проте, на нашу думку, вони є не дуже зручними для використання і доволі складними для розуміння взаємозв'язку між усіма термодинамічними характеристиками.

Мета роботи — віднайти більш просту і зручну, ніж мнемонічний квадрат, схему поєднання характеристичних функцій та їх змінних параметрів, яка б наочно відображала зв'язок між зазначеними функціями і дозволяла записувати найважливіші рівняння, які використовують у термодинамічному методі

© Г.А. Рудницька, Т.А. Каменська, 2011

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА. Раніше було зазначено, що характеристичними функціями термодинамічної системи є її внутрішня енергія U , ентальпія H , енергія Гельмгольца F та енергія Гіббса G .

Як відомо, внутрішня енергія є характеристичною функцією, якщо змінними є об'єм та ентропія [1—6]:

$$U = f(V, S), \quad (1)$$

а її частинні похідні по зазначеним змінним відповідно дорівнюють:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \text{і} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P. \quad (2)$$

Ентальпія пов'язана з внутрішньою енергією співвідношенням

$$H = U + PV \quad (3)$$

і, в свою чергу, являється характеристичною функцією системи, де змінними є тиск та ентропія:

$$H = f(P, S). \quad (4)$$

Частинні похідні ентальпії по кожному з її змінних параметрів виражають температуру та об'єм системи:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad \text{і} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V. \quad (5)$$

Енергія Гельмгольца (ізохорно-ізотермічний потенціал) визначається як

$$F = U - TS \quad (6)$$

і являється явною характеристичною функцією незалежних змінних V і T :

$$F = f(V, T). \quad (7)$$

Частинні похідні енергії Гельмгольца

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad \text{і} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P. \quad (8)$$

є від'ємними, оскільки ентропія та тиск завжди додатні.

З рівнянь (3) і (6) випливає, що

$$H = F + TS + PV. \quad (9)$$

Енергія Гіббса (ізобарно-ізотермічний потенціал) є характеристичною функцією системи, якщо змінними є температура та тиск, а саме

$$G = f(P, T). \quad (10)$$

Частинні похідні G мають вигляд:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{і} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V. \quad (11)$$

Враховуючи те, що

$$G = F + PV, \quad (12)$$

$$H = G + TS, \quad (13)$$

зв'язок між ентальпією і енергією Гельмгольца, що випливає з рівнянь (12) і (13), описується формулою, яка повністю збігається з виразом (9):

$$H = F + PV + TS. \quad (14)$$

Найбільш вдалою моделлю поєднання всіх розглянутих термодинамічних властивостей системи з метою визначення на її основі головних термодинамічних рівнянь вважається мнемонічний квадрат, описаний у роботі [5]:

	U		
	T	P	
H	V	S	F
	G		

Згідно з цією схемою, незалежними змінними функції, символ якої позначає певну сторону квадрата, являються величини, що стоять у самому квадраті біля його протилежної сторони. Наприклад, незалежними змінними характеристичної функції U являються V і S , а функції H — P і S .

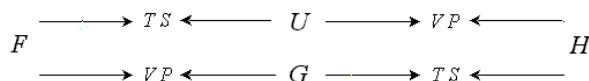
Зв'язок між характеристичними функціями за допомогою мнемонічного квадрата встановлюють, користуючись наступним правилом: будь-яка з функцій (U , H , F або G) дорівнює функції, що розташована біля сусідньої сторони квадрата, плюс добуток величин, розміщених по діагоналі, яка з'єднує кінці цих сторін. Причому добуток вважається додатним, якщо функція, до якої цей добуток додається, розташована праворуч від функції, для якої записується рівняння. У випадку, коли зазначена функція лежить ліворуч від тієї, що визначається, добуток буде від'ємним.

Мнемонічний квадрат надає можливість визначати і частинні похідні характеристичних функцій. Будь-яка з чотирьох величин, що стоять у квадраті (T , P , V і S), дорівнює частинній похідній однієї з характеристичних функцій, які розташовані біля неї на сторонах квадрата, по параметру, що лежить на одній діагоналі з частинною похідною. Перед похідною ставлять знак “мінус”, якщо величина, по якій береться похідна, лежить ліворуч від самої похідної. Наприклад, T — це частинна похідна від U і H по S зі знаком “плюс”, тому що S лежить праворуч від T .

Неважко помітити, що використання мнемонічного квадрата для написання рівнянь, які об'є-

днують усі термодинамічні властивості, є не зовсім зручним і вельми громіздким.

Запропонована нами схема зв'язку між розглянутими характеристичними функціями та їх незалежними змінними параметрами має вигляд :



В основі схеми лежать, з одного боку, співвідношення (1), (4), (7) та (10), які вказують на незалежні змінні кожної з характеристичних функцій, і, з іншого боку, — рівняння (3), (6), (12) і (13), що описують математичний зв'язок між самими характеристичними функціями.

Кожна з характеристичних функцій у відповідності до рівнянь (1), (4), (7) та (10) являється явною функцією двох незалежних змінних, які на схемі позначено у вигляді стрілок, що спрямовані у різні сторони від відповідної функції. У напрямку руху від F до H енергія системи, як це впливає з рівнянь (9) та (14) і того факту, що P , V , T та S додатні, збільшується. Таким чином, мінімальній енергії системи відповідає енергія Гельмгольца, а максимальній — ентальпія.

Для визначення виду рівняння зв'язку між сусідніми характеристичними функціями за допомогою запропонованої схеми потрібно до функції, що стоїть ліворуч, додати добуток незалежних змінних параметрів, які розташовано між цими функціями. Верхній ряд схеми дає такі співвідношення між сусідніми функціями:

$$U = F + TS \quad \text{і} \quad H = U + PV,$$

які тотожні рівнянням (6) і (3). У нижньому ряду маємо, відповідно:

$$G = F + PV \quad \text{і} \quad H = G + TS.$$

Ці рівняння збігаються з наведеними раніше формулами (12) та (13).

Якщо за допомогою схеми потрібно записати рівняння зв'язку між функціями, які не є сусідніми, наприклад, між U та G , то слід поводитись таким чином. Можна рухатись від U до G або за стрілкою годинника, або проти неї, додаючи (якщо напрям руху збігається з напрямом збільшення енергії системи) або віднімаючи (у випадку руху в бік зменшення енергії системи) відповідні добутки незалежних змінних, що розташовані між сусідніми характеристичними функціями. Приміром, рух від U до G за стрілкою годинника дає:

$$G = U + PV - TS,$$

проти — такий самий вираз:

$$G = U - TS + PV.$$

Таким чином, запропонована схема наочно ілюструє зв'язок між усіма характеристичними функціями та їх незалежними змінними.

Крім того, запропонована схема дозволяє доволі просто і зручно знаходити частинні похідні кожної з характеристичних функцій. Аналізуючи схему, неважко помітити, що частинна похідна будь-якої характеристичної функції по певному змінному параметру при фіксованому значенні другої змінної цієї функції відповідає змінному параметру сусідньої функції, який спрямований назустріч тому, по якому визначається частинна похідна. Знак частинної похідної визначається за напрямом стрілки, якою цей параметр позначено. Якщо напрям стрілки збігається з напрямом збільшення енергії системи, то параметр, що відповідає частинній похідній характеристичної функції, має знак “плюс” і навпаки. Наприклад, частинна похідна енергії Гіббса по змінному тиску за сталої температури дорівнює V зі знаком “плюс”, оскільки стрілка біля об'єму спрямована в бік зростання енергії системи, тобто

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V.$$

Проте частинна похідна енергії Гіббса по температурі за сталого тиску відповідає S зі знаком “мінус”, тому що стрілка біля ентропії у схемі спрямована у бік зменшення енергії системи. Отже,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S.$$

Отримані за допомогою схеми вирази для частинних похідних енергії Гіббса повністю збігаються з рівняннями (11).

Для ентальпії за схемою маємо:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V \quad \text{та} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T,$$

що є тотожним виразам (5). Так само можна записати частинні похідні й для F і U .

Отже, схема, яку наведено вище, надає можливість одразу наочно визначати знаки частинних похідних усіх характеристичних функцій. Дві з них, а саме: внутрішня енергія U та енергія Гіббса G мають частинні похідні різних знаків, що співпадає з рівняннями (2) і (11). У ентальпії H , як показано ви-

ще, обидві частинні похідні додатні (див. також рівняння (5)), а у енергії Гельмгольца F — навпаки, обидві від'ємні, як і в формулах (8).

За допомогою запропонованої схеми можна також виражати повні диференціали характеристичних функцій. Відомо [1—6], що

$$dU = TdS - PdV ; \quad (15)$$

$$dH = TdS + VdP ; \quad (16)$$

$$dF = -SdT - PdV ; \quad (17)$$

$$dG = -SdT + VdP . \quad (18)$$

Як впливає зі схеми, повний диференціал певної характеристичної функції дорівнює алгебраїчній сумі добутків диференціалів її змінних і змінних параметрів сусідніх функцій, що розташовані поряд з відповідними змінними досліджуваної функції. При цьому знаки добутків визначаються напрямом стрілок, які позначають змінні саме сусідніх функцій. Наприклад, незалежними змінними ентальпії являються P і S . У схемі P , що зв'язаний з ентальпією, розташований поряд з параметром V , який позначено стрілкою у напрямку зростання енергії системи. Тому перший доданок у виразі повного диференціалу dH буде мати вигляд VdP зі знаком “плюс”. Друга змінна ентальпії S у схемі стоїть біля параметра T , який також позначено стрілкою, що вказує на напрям збільшення енергії системи. Отже, другий доданок повного диференціалу ентальпії TdS теж є додатним. Таким чином, отриманий за допомогою схеми вираз для dH має вигляд:

$$dH = TdS + VdP ,$$

який повністю відповідає рівнянню (16).

Ще один приклад. Для написання рівняння повного диференціалу енергії Гіббса потрібно зробити наступне: диференціал змінної P помножити на V , а диференціал змінної T — на $(-S)$ і скласти ці доданки. Отримаємо вираз

$$dG = -SdT + VdP ,$$

що є тотожним співвідношенню (18). Так само за допомогою схеми можна записати рівняння повних диференціалів характеристичних функцій U і F (див. рівняння (15) і (16)).

Національний технічний університет України
“КПІ”, Київ

Не наводячи прикладів, зауважимо, що запропонована схема дає можливість записувати також і відомі рівняння Гіббса—Гельмгольца [1—7].

З наведеного вище випливає, що можливості описаної схеми не поступаються можливостям мнемонічного квадрату. Натомість, вона на відміну від мнемонічного квадрату, є, на нашу думку, більш зручною і простою у використанні.

ВИСНОВКИ. Таким чином, запропонована у статті схема логічно і наочно відображує математичний зв'язок між усіма характеристичними термодинамічними функціями та їх незалежними змінними і надає можливість визначати параметри, які відповідають частинним похідним цих характеристичних функцій, записувати рівняння їх повних диференціалів та решту основних термодинамічних співвідношень.

РЕЗЮМЕ. Предложена схема, где наглядно и логично объединены все характеристические термодинамические функции и их независимые переменные параметры. Эта схема позволяет устанавливать математическую связь между характеристическими функциями, определять их частные производные и полные дифференциалы, а также записывать другие уравнения, в которые входят указанные термодинамические характеристики.

SUMMARY. The scheme which logically combines all characteristic thermodynamic functions and their variable parameters has been proposed. This scheme enables to describe the mathematical relation between the characteristic functions, allows to determine their partial derivatives, complete differential and to write other equations with these thermodynamic characteristics.

1. Сычев В.В. Дифференциальные уравнения термодинамики. -М.: Наука, 1981.
2. Базаров И.П. Термодинамика. -М.: Высш. шк., 1991.
3. Киреев В.А. Краткий курс физической химии: Учебн. пособие. -М.: Химия, 1978.
4. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики: Учебн. пособие. -М.: Высш. шк., 1978.
5. Радченко И.В. Молекулярная физика. -М.: Наука, 1965.
6. Глазов В.М. Основы физической химии: Учебн. пособие. -М.: Высш. шк., 1981.
7. Николаев В.И. // Физическое образование в вузах. -1999. -5, № 2. -С. 40—61.

Надійшла 15.04.2011

Д.П. Бабюк, В.В.Нечипорук

ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХКАНАЛЬНОЙ РЕАКЦИОННОЙ ДИНАМИКИ С ПОМОЩЬЮ ТРЕХМЕРНЫХ КВАНТОВЫХ ТРАЕКТОРИЙ

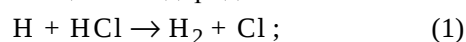
С использованием трехмерных квантовых траекторий исследована реакционная динамика при столкновении атома водорода и молекулы хлороводорода в случае нулевого полного момента импульса системы. Изучены два канала реакции — отщепления и замещения. Анализ динамики полученных квантовых траекторий показывает наличие в изучаемой системе туннелирования и отражения волнового пакета от ван-дер-ваальсовых минимумов на поверхности потенциальной энергии.

ВВЕДЕНИЕ. Квантовые траектории — важный аналитический и расчетный инструмент для решения нестационарных задач квантовой механики [1, 2]. Вследствие нелокального характера квантовой динамики сложно оценить путь движения системы только на основании волновой функции или потока вероятности. Так, например, явление динамического (безбарьерного) туннелирования [3] долгое время не находило должного объяснения. И только с помощью квантовых траекторий нам удалось вскрыть природу этого явления [4].

Динамика химических превращений является той областью, где успешно применяются квантовые траектории, поскольку здесь часто используют нестационарное уравнение Шредингера. В изучении реальных систем квантовые траектории рассматривались только в допущении коллинеарных столкновений атома с двухатомной молекулой [5—7]. Такие задачи двумерные и в них автоматически исключается из рассмотрения момент импульса. В частности, в работе [7] исследовалась динамика квантовых траекторий в коллинеарной реакции $H' + H_2 \rightarrow H'H + H$. Особое внимание уделялось поведению траекторий возле узлов волновой функции в зоне реакции. Также в деталях исследовалась динамика реакционных и нерекционных траекторий. Однако исключение из рассмотрения угловой координаты делает динамику неполной. В особенности, если реакция может протекать по нескольким каналам.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ. Цель данной работы — изучение трехмерной системы. В отличие от предыдущей работы в качестве объекта исследования использовали реакцию взаимодействия атома водорода с молекулой хлороводорода. В этом случае возможны два канала реакции — реакция от-

щепления и замещения водорода:



Последовательность изложения в данной работе будет следующей. Вначале рассматривается задача реакционного рассеяния в рамках нестационарного квантового подхода и решается уравнение Шредингера. Затем выводятся уравнения для квантовых траекторий, которые интегрируются с использованием полученной ранее нестационарной волновой функции. В конце работы анализируется динамика траекторий.

Постановка задачи и решение нестационарного уравнения Шредингера. Будем считать, что справедливо приближение Борна–Опенгеймера, то есть протекание реакции происходит вдоль единственной поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Наиболее точной для изучаемой системы ClH_2 считается ППЭ работы [8]. Она рассчитывалась методом мультисреференсного конфигурационного взаимодействия с использованием полного активного пространства самосогласованного поля (CASSCF/MRCI + Q) с последующей коррекцией путем масштабированной внешней корреляции (SEC). В качестве базиса для атомных орбиталей хлора применяли aug-cc-pV5Z[8s7p5d4f3g], а водорода — aug-cc-pVQZ[5s4p3d2f].

Используем систему координат Якоби для реагентов, где линейными координатами являются расстояние r между ядрами молекулы HCl и расстояние R между атомом H и центром масс молекулы HCl . Размерности всех величин будем выражать в атомных единицах. Тогда гамильтониан системы запишется так:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2\mu_R R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\hat{L}^2}{2\mu_R R^2} - \frac{1}{2\mu_r r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r +$$

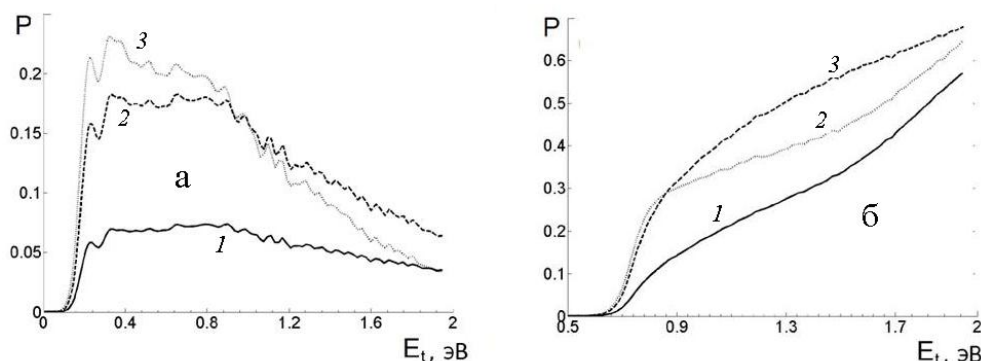


Рис. 1. Вероятности реакций отщепления (а) и замещения (б) в зависимости от энергии столкновений: j_0 0 (1); 1(2); 2 (3).

$$+ \frac{\hat{J}^2}{2\mu_r r^2} + V(R, r, \theta). \quad (3)$$

Здесь $V(R, r, \theta)$ — потенциальная энергия системы ClH_2 ; θ — угол между $\vec{R}$ и $\vec{r}$;

$$\mu_R = \frac{m_{\text{H}}(m_{\text{H}} + m_{\text{Cl}})}{m_{\text{H}} + (m_{\text{H}} + m_{\text{Cl}})} \quad \text{и} \quad \mu_r = \frac{m_{\text{H}} m_{\text{Cl}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{Cl}}} — \text{при-}$$

веденные массы системы $\text{H} + \text{HCl}$ и молекулы HCl соответственно. Полный момент импульса $\vec{J}$ является суммой вращательного момента $\vec{j}$ молекулы HCl и орбитального момента $\vec{L}$ атома H вокруг оси этой молекулы. Такая система владеет шестью степенями свободы. Если ограничиться рассмотрением случая нулевого полного момента импульса ($\vec{J} = 0$), а также совместить ось z вдоль вектора $\vec{R}$, то задача упрощается к трехмерной. В этом случае операторы $\hat{L}^2$ и $\hat{j}^2$ совпадают и принимают вид:

$$\hat{L}^2 = \hat{j}^2 = -\left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \text{ctg}(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta}\right]. \quad (4)$$

Подставляя (3) в нестационарное уравнение Шредингера с волновой функцией $\psi(R, r, \theta, t)$, учитывая (4) и произведя замену $\psi = \Psi/rR$, получим следующее динамическое уравнение:

$$i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{T} \Psi + \sigma \hat{j}^2 \Psi + V \Psi. \quad (5)$$

Здесь введены обозначения: $\hat{T} = -\frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{1}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2}$; $\sigma = \frac{1}{2\mu_R R^2} + \frac{1}{2\mu_r r^2}$.

Поступательное движение системы удобно описать гауссовым волновым пакетом, кинетическая энергия которого полностью определяется величиной волнового числа k_0 . Такой начальный

пакет должен локализоваться в областях, где отсутствует взаимодействие между атомом и молекулой. Пусть перед столкновением молекула HCl находится в колебательно-вращательном состоянии (v_0, j_0) . Тогда начальное условие для уравнения (5) представится в виде произведения гауссового пакета по поступательной координате R , собственными колебательно-вращательной $\phi_{v_0 j_0}(r)$ и вращательной $Y_{j_0}(\theta)$ функциями оператора (4):

$$\Psi(R, r, \theta, 0) = (2\beta/\pi)^{0.25} \exp(-ik_0 R - \beta(R - R_0)^2) \phi_{v_0 j_0}(r) Y_{j_0}(\theta). \quad (6)$$

Здесь β — параметр, обратно пропорциональный ширине пакета; R_0 — положение максимума пакета.

Уравнение Шредингера (5) с начальным условием (6) решали комбинированным методом, схема которого детально изложена в работе [9]. Из полученных нестационарных функций находили вероятности реакции в зависимости от энергии столкновений. Как видно из рис. 1, а, вероятность реакции отщепления заметно начинает расти от нуля при $E_t = 0.15$ эВ. Достигнув значений $E_t \approx 0.35$ эВ, рост вероятностей почти прекращается, а после $E_t > 0.90$ эВ падает. Это объясняется высокой кривизной пути реакции отщепления. Высота классического потенциального барьера (E_b) для нее составляет 0.33 эВ. Именно при этих значениях наблюдаются максимальные вероятности. Дальнейший же рост кинетической энергии не увеличивает вероятность реакции, так как вследствие высокой кривизны пути реакции волновой пакет интенсивнее отражается от боковых стенок ППЭ. В реакции замещения высота барьера выше ($E_b = 0.77$ эВ), поэтому и рост вероятности (рис. 1, б) наблюдается только при энергиях столкновения

$E_t=0.70$ эВ. Однако в этом случае вероятности реакции являются возрастающими функциями на всем исследуемом интервале энергий столкновений. Но поскольку кривизна пути этой реакции небольшая, при высоких энергиях их вероятности намного выше вероятностей реакции отщепления.

Что касается влияния начального вращательного движения молекулы HCl, то при малых энергиях столкновений вероятности реакции тем больше, чем выше вращательный уровень. Однако при значениях энергии $E_t=0.98$ эВ для реакции отщепления и $E_t=0.86$ эВ для реакции замещения, второй возбужденный уровень начинает уступать первому.

Уравнения для квантовых траекторий. Квантовые траектории — это виртуальные частицы, переносящие некоторую порцию плотности вероятности, движение которых подчиняется уравнениям, аналогичным для классических траекторий:

$$\frac{d\vec{s}_i}{dt} = \vec{v}_i; \quad \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \frac{1}{m_i} \vec{F}_i. \quad (7,8)$$

Как будет показано ниже, уравнение (8) может и не требоваться, если известна нестационарная волновая функция. Чтобы получить связь скорости траектории с волновой функцией, представим последнюю в полярной форме:

$$\Psi(R, r, \theta, t) = A(R, r, \theta, t) \exp[iS(R, r, \theta, t)], \quad (9)$$

где A и S — амплитуда и фаза соответственно. Обе функции действительные. Подставив (9) в (5), выполнив операции дифференцирования и разделив действительную и мнимые части, получаем систему из двух уравнений:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial S}{\partial t} &= \frac{1}{2\mu_R} \left(\frac{\partial S}{\partial R} \right)^2 + \frac{1}{2\mu_r} \left(\frac{\partial S}{\partial r} \right)^2 + \\ &+ \sigma \left(\frac{\partial S}{\partial \theta} \right)^2 + Q + V; \quad (10) \\ \frac{\partial A}{\partial t} &= -\frac{1}{2\mu_R} \left[2 \frac{\partial A}{\partial R} \frac{\partial S}{\partial R} + A \frac{\partial^2 S}{\partial R^2} \right] - \\ &- \frac{1}{2\mu_r} \left[2 \frac{\partial A}{\partial r} \frac{\partial S}{\partial r} + A \frac{\partial^2 S}{\partial r^2} \right] - \\ &- \sigma \left[2 \frac{\partial A}{\partial \theta} \frac{\partial S}{\partial \theta} + A \frac{\partial^2 S}{\partial \theta^2} + \text{ctg}(\theta) \cdot A \frac{\partial S}{\partial \theta} \right]. \quad (11) \end{aligned}$$

Если принять во внимание, что S — аналог функции действия в классической механике, то уравнение (10) представляет собой уравнение Гамильтона–Якоби с дополнительным членом Q , на-

зываемым квантовым потенциалом:

$$Q = -\frac{1}{A} \left[\frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2 A}{\partial R^2} + \frac{1}{2\mu_r} \frac{\partial^2 A}{\partial r^2} + \sigma \left(\frac{\partial^2 A}{\partial \theta^2} + \text{ctg}(\theta) \cdot \frac{\partial A}{\partial \theta} \right) \right]. \quad (12)$$

Умножая уравнение (11) на $A \sin(\theta)$ и учитывая, что плотность вероятности в данных координатах

$$\rho = A^2 \sin(\theta),$$

получаем уравнение непрерывности

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= -\frac{1}{\mu_R} \frac{\partial}{\partial R} \left[\rho \frac{\partial S}{\partial R} \right] - \frac{1}{\mu_r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\rho \frac{\partial S}{\partial r} \right] - \\ &- 2\sigma \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\rho \frac{\partial S}{\partial \theta} \right], \quad (13) \end{aligned}$$

из которого следует, что компоненты скорости будут равны:

$$v_R = \frac{1}{\mu_R} \frac{\partial S}{\partial R}; \quad v_r = \frac{1}{\mu_r} \frac{\partial S}{\partial r}; \quad v_\theta = 2\sigma \frac{\partial S}{\partial \theta}. \quad (14)$$

Таким образом, из уравнений (7) и (14) можно вывести уравнения для квантовых траекторий:

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dt} &= \frac{1}{\mu_R} \frac{\partial S}{\partial R}, \quad \frac{dr}{dt} = \frac{1}{\mu_r} \frac{\partial S}{\partial r}, \\ \frac{d\theta}{dt} &= 2\sigma \frac{\partial S}{\partial \theta}. \quad (15) \end{aligned}$$

Аналог уравнения (8) легко получить из (10). Но если известна нестационарная волновая функция, то можно обойтись и без него, так как производные от фазы в (15) можно найти, выполнив дифференцирование уравнения (9):

$$\frac{\partial S}{\partial x} = \text{Im} \left(\frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right). \quad (16)$$

Здесь x обозначает любую из координат R, r, θ . Задав начальные условия для квантовых траекторий и интегрируя численно систему (15), находят их динамику. Нестационарная волновая функция, а следовательно и производные от S , известны в пространстве координат R и r только в дискретных точках. Положение траекторий в общем случае не совпадает с этими точками. Решить такую проблему можно, используя 2D-интерполяцию, как подробно описано в работе [7].

Анализ результатов. Пространство координат можно условно разделить на 4 зоны: реагентов, реакции, продуктов реакции отщепления

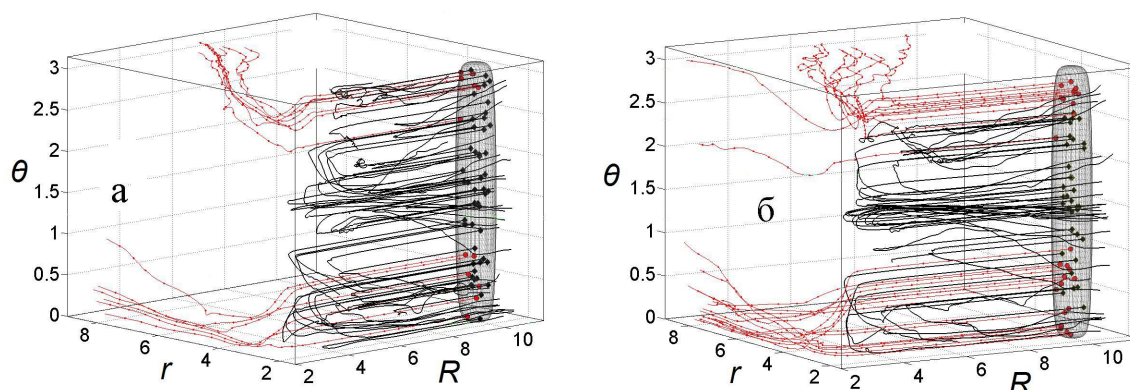


Рис. 2. Эволюция квантовых траекторий для начального состояния $v_0=0$, $j_0=0$ и волнового числа k_0 8 (а), 10 (б). В начальный момент времени показана изоповерхность плотности вероятности, ограничивающая начальные квантовые траектории, среди которых реакционные траектории обозначены окружностью, а нереакционные — ромбом. В последующем кривые реакционных траекторий помечены точками.

(1) и продуктов реакции замещения (2). Анализируя ППЭ в координатах R , r , θ , получаем, что зона реагентов ограничена условием $R > 6$. Для обеих зон продуктов должно выполняться $r > 4$. Пространство, не попадающее в эти зоны, является зоной реакции. Разделение на зоны продуктов реакции (1) и (2) осуществляется по координате R , а именно: $2 < R < 4$ — зона продуктов реакции замещения; $0.5 < (R-r) < 2$ — зона продуктов реакции отщепления.

Для начала исследуем динамику системы, когда молекула HCl до столкновения находится в основном колебательно-вращательном состоянии ($v_0=0$, $j_0=0$). Начальные положения квантовых траекторий задавали генератором случайных чисел, но при этом отбирали только те из них, в которых плотность вероятности превышает пороговое значение $p=0.015$. Систему (15) интегрировали с помощью метода Рунге–Кутты четвертого порядка. Вследствие условия однозначности волновой функции квантовые траектории не могут пересекаться в пространстве [1, 2]. Реакционными будут те траектории, которые заканчивают свое движение в одной из зон продуктов. Нереакционные траектории отражаются на подходе или в зоне реакции и возвращаются обратно в зону реагентов.

На рис. 2 представлена эволюция 60 траекторий. Увеличение волнового числа вызывает рост общего количества реакционных траекторий, но в большей мере таковых, описывающих реакцию замещения. Это еще раз подтверждает справедливость изложенного выше объяснения касательно рис. 1. Понятно, что реакционные траектории, стар-

тующие при углах $\theta < \pi/2$, скорее всего, закончат свое движение в зоне продуктов реакции замещения. Наоборот, углы $\theta > \pi/2$ предпочтительнее для траекторий реакции отщепления. Это правило выполняется только при малых кинетических энергиях (рис. 2, а). Если траектория обладает высокой кинетической энергией, то даже при тупых углах θ она может пройти в зону продуктов реакции замещения, преодолевая высокий потенциальный барьер. На рис. 2, б видны две таких траектории, но их количество растет с увеличением волнового числа k_0 . Заметим, что начальным квантовым траекториям не обязательно иметь большую кинетическую энергию, чем высота потенциального барьера. Поскольку для них свойственно явление туннелирования, квантовые траектории могут двигаться и в областях, где их полная энергия ниже потенциальной [4]. Причем нереакционные траектории также могут туннелировать. Среди траекторий на рис. 2 имеются 3 туннелирующие траектории.

Интересно, что нереакционные траектории могут менять направление своего движения на далеком подходе к зоне реакции. Это объясняется наличием небольших ван-дер-ваальсовых минимумов на ППЭ [8] при $5.5 < R < 8$ глубиной $E \approx -0.02$ эВ. Как было показано в работе [10], они могут существенно влиять на исход реакции. Однако наличие таких небольших минимумов никак не сказывается на форме волнового пакета в процессе движения. Только применяя аппарат квантовых траекторий, можно выявить влияние ван-дер-ваальсовых минимумов на общую динамику.

Заметим, что классические траектории не могут вести себя подобным образом, так как только в квантовых системах возможно отражение от потенциальных ям. С ростом кинетической энергии процент квантовых траекторий, отраженных от ван-дер-ваальсовых минимумов, убывает.

Как показали расчеты, поведение квантовых траекторий в случае первых двух вращательно возбужденных (j_0 1 и 2) начальных состояний молекулы HCl не имеет качественных отличий от основного состояния. Исследование для возбужденных колебательных состояний не представляет практического интереса, поскольку даже при температуре 1000 К в основном состоянии находится около 85 % всех молекул HCl.

ВЫВОДЫ. В работе изучена квантовая химическая динамика двухканальной реакции при столкновении атома водорода с молекулой хлороводорода в случае отсутствия вращения всей системы. Применяя аппарат квантовых траекторий, можно обнаружить в динамике системы интересные явления, которые не проявляют себя при исследовании с помощью обычных квантовых методов. Например, из решения нестационарного уравнения Шредингера в данной системе невозможно выявить туннелирование и отражение от ван-дер-ваальсовых минимумов.

В этой работе квантовые траектории задействованы всего лишь как аналитический инструмент. Кроме того, можно использовать их в качестве расчетного средства, не прибегая к помощи нестационарного уравнения Шредингера. Таковым является метод квантовых траекторий [2], широкому применению которого в реальных системах мешает так называемая проблема узлов [11].

Что касается расчета макроскопических параметров (площадь сечения реакции, константа скорости), то здесь необходимо рассматривать движение при всех возможных значениях полного момента импульса. Такая задача решалась обычными квантовыми методами [12]. Но, к сожалению, удовлетворительного согласования с экспериментальными данными не получено. Недавно только было установлено, что причина этому — невыполнение приближения Борна–Оппенгеймера для реакций с участием хлора и водорода [13]. Учет неадиабатного взаимодействия шести ППЭ улучшает

согласование с экспериментом. Квантовые траектории успешно могут быть задействованы при выполнении таких задач, как было показано в работе [14].

РЕЗЮМЕ. З використанням трьохвимірної квантової траєкторії досліджено реакційну динаміку при зіткненні атома гідрогену і молекули хлориду гідрогену у випадку нульового моменту імпульсу системи. Вивчено два канали реакції — відщеплення та заміщення. Аналіз динаміки одержаних квантових траєкторій виявив наявність у досліджуваній системі тунелювання та відбивання хвильового пакету від ван-дер-ваальсових мінімумів на поверхні потенціальної енергії.

SUMMARY. Reactive dynamics of the hydrogen atom and hydrogen chloride molecule collision is investigated at zero total angular momentum using 3D quantum trajectories. Two reactive channels are studied: abstraction and exchange reactions. Dynamics analysis of the obtained quantum trajectories reveals tunneling effect and reflection of the wave packet from the van der Waals wells on the potential energy surface in the studied system.

1. Holland P.R. Quantum theory of motion. -Cambridge: University Press, 1993.
2. Wyatt R.E. Quantum dynamics with trajectories. -New York: Springer, 2005.
3. Davis M.J., Heller E.J. // J. Chem. Phys. -1981. -75. -P. 246—255.
4. Babyuk D., Wyatt R.E., Frederick J.H. // Ibid. -2003. -119. -P. 6482—6488.
5. Баб'юк Д.П., Нечипорук В.В. // Теорет. и эксперим. химия. -2009. -45. -С. 156—159.
6. Баб'юк Д.П., Нечипорук В.В. // Вісн. Харків. націон. ун-ту. -2010. -18(41), № 895. Хімія. -С. 9—15.
7. Баб'юк Д.П., Нечипорук В.В. // Укр. хим. журн. -2010. -76. -С. 23—29.
8. Bian W., Werner H.-J. // J. Chem. Phys. -2000. -112. -P. 220—229.
9. Баб'юк Д.П., Нечипорук В.В. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. -2011. -52. -С. 277—282.
10. Skouteris D., Manolopoulos D.E., Bian W. et al. // Science. -1999. -286. -P. 1713—1716.
11. Babyuk D., Wyatt R.E. // J. Chem. Phys. -2004. -121. -P. 9230—9238.
12. Yao L., Han K.-L., Song H.-S., Zhang D.H. // J. Phys. Chem. A. -2003. -107. -P. 2781—2786.
13. Sun Z., Zhang D.H., Alexander M.H. // J. Chem. Phys. -2010. -132. -P. 034308.
14. Wyatt R.E., Lopreore C.L., Parlant G. // Ibid. -2001. -114. -P. 5113—5116.

УДК 543.422

А.Н. Захария, А.С. Журавлев, А.Н. Чеботарев, Р.Н. Колпак, А.А. Полищук

ПРЯМОЕ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ В РАСТИТЕЛЬНЫХ ЖИРАХ И МАСЛАХ

Обоснованы условия прямого ЭТ ААС определения Ni в растительных маслах и жирах с помощью электротермической трубчатой печи с графитовой “втулкой-фильтром”. Предлагаемый атомизатор позволяет устранить неселективное поглощение света, а также приблизительно в 2 раза, по сравнению с техникой испарения со стенки печи, повысить чувствительность ЭТ ААС определения Ni. Нижняя граница определяемых концентраций элемента составляет $0.025 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ продукта, а величина относительного стандартного отклонения (S_r) не превышает 0.20.

ВВЕДЕНИЕ. Известно [1], что предельно-допустимая концентрация никеля в растительных жирах составляет $0.5 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$. Для его определения в соответствующих материалах современная аналитическая химия предлагает ряд методов, из которых электротермическая атомно-абсорбционная спектрофотометрия (ЭТ ААС) занимает одно из ведущих мест. Однако при ее использовании приходится принимать во внимание различного рода помехи, обусловленные неселективным поглощением света и влиянием отдельных компонентов анализируемого материала на величину атомного поглощения определяемого элемента, а соответственно этому, и на точность результатов выполняемого анализа. Для устранения или снижения этих помех предлагаются различные способы и приемы: отделение определяемых элементов от мешающих компонентов [2—4], модификация матрицы, например, с помощью нитрата палладия [5] или с гексаметиленаммониевой солью *N,N*-гексаметилендитиокарбамовой кислоты [6], добавление к защитному газу печи кислорода [7], коррекция неатомного поглощения по Зеemannу [6, 7], а также использование печей изотермических конструкций, в том числе импрегнированных солями вольфрама [5, 6].

Чувствительность пламенного варианта ААС метода определения различных металлов, включая Ni, в жирах и маслах невысока ($\geq 10 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$), а самому анализу, как правило, предшествует трудоемкая процедура предварительного мокрого или сухого озоления пробы [8, 9].

В работе [2] в процессе подготовки масел и жиров к ЭТ ААС определению Ni исследована

эффективность различных растворителей: четыреххлористого углерода, толуола и бензина в сочетании с последующей экстракцией Ni(II) в смесь $20 \% \text{H}_2\text{SO}_4 + 20 \% \text{HNO}_3$. Показано, что толуол обеспечивает более полное (95.27 %) извлечение Ni, чем бензин (65.82 %) или четыреххлористый углерод (89.94 %).

Согласно рекомендациям стандарта [10] при ЭТ ААС определении Ni в растительных жирах и маслах анализируемые образцы растворяют в предварительно очищенном подсолнечном, так называемом “базовом” масле. Нижняя граница определяемых концентраций элемента в данном случае составляет $0.25 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$, а точность метода устанавливали по результатам программы соответствующих межлабораторных сличительных испытаний.

Стандарт [11] предполагает предварительное растворение образца исследуемого масла или жира в метилизобутилкетоне (МИБК) с последующим ЭТ ААС анализом полученного анализата. При этом калибровочные растворы готовят на основе металлоорганического стандарта фирмы Conostan. Нижняя граница определяемых концентраций Ni составляет $0.1 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$, а величина относительного стандартного отклонения $S_r \sim 0.30$.

Тем не менее в ряде случаев возникает производственная необходимость определения в растительных жирах и маслах $\leq 0.1 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ Ni, что находится за пределами чувствительности указанных выше методик.

В статье [12], посвященной прямому ЭТ ААС определению в топливно-смазочных материалах Pb и Cd, отмечена высокая эффективность графитовой “втулки-фильтра”, однако в аналитической

практике при определении Ni в растительных жирах этот прием практически не используется.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Данная работа посвящена обоснованию условий и установлению аналитических характеристик прямого ЭТ ААС определения $\geq 0.025 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ Ni в растительных маслах и жирах с помощью электротермической трубчатой печи с графитовой “втулкой-фильтром”.

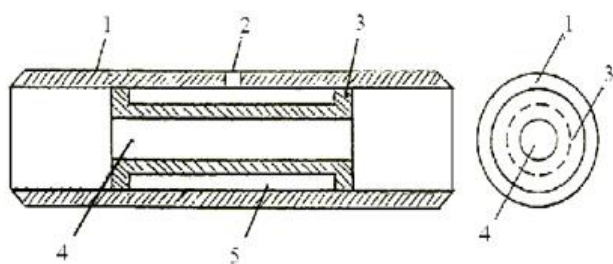


Рис. 1. Общий вид графитовой печи с графитовой “втулкой-фильтром”: 1 — графитовая печь; 2 — дозирующее отверстие; 3 — графитовая “втулка-фильтр”; 4 — аналитическая зона; 5 — дозирочная полость.

Исследования выполняли на ААС спектрофотометре С-115 с комплексом для электротермической атомизации ГРАФИТ-2 с автоматическим дозирующим устройством ПДП-5М. Атомизатором служила электротермическая графитовая трубчатая печь с пиролитическим покрытием из углерода с графитовой “втулкой-фильтром” (рис. 1), общий вид и конструкция которой аналогичны представленным в работе [13]. Источник первичного излучения — спектральная лампа с полым катодом типа ЛТ; аналитическая линия Ni — 232.0 нм; ширина щели монохроматора — 0.2 нм. Компенсацию неатомного поглощения света осуществляли с помощью дейтериевого корректора фона. Во всех случаях регистрировали интегральные значения абсорбционности (Q_a) атомов элемента. В качестве исходных пользовались государственным стандартным образцом раствора металла (ГСОРМ), содержащим $1 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ Ni (производство СКТБ ФХИ им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса) и металлоорганическим стандартным образцом СО-S21 производства фирмы Conostan (США), содержащим $300 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ элемента.

В качестве растворителей образцов анализируемых масел и жиров исследовали: толуол, ксилол, МИБК, гексан и петролейный эфир (все марки х.ч.). При этом руководствовались их доступностью, токсичностью, а также эффективнос-

тью применения в практике атомного спектрального анализа [2, 10, 11, 14].

Калибровочные растворы Ni на основе его металлоорганического соединения готовили последовательным разбавлением гексаном в 2—5 раз стандартного образца Conostan, а водные — разбавлением в 2—10 раз бидистиллированной водой соответствующего ГСОРМ.

Анализируемые растворы (20 мкл) вносили на поверхность печи или графитовой “втулки-фильтра” и программировано нагревали, предварительно оптимизировав параметры атомизатора на стадии озоления при обычно рекомендуемой (табл. 1) для ЭТ ААС определения Ni температуре на стадии атомизации $\sim 2600^\circ\text{C}$.

Т а б л и ц а 1

Операционные параметры атомизатора Графит-2 с графитовой “втулкой-фильтром” при ЭТ ААС определении Ni в растительных маслах и жирах

Стадия	$t, \text{ }^{\circ}\text{C}$	τ_{ramp}	τ_{hold}	Расход Ar, $\text{см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$
		с		
Высушивание	80	0	15	20
Испарение раст- ворителя	150	15	0	20
Озоление	900	15	0	20
Озоление	900	0	20	20
Предатомизация	2600	0	2.5	5
Атомизация	2600	0	5.5	5
Охлаждение	40	0	15	30

П р и м е ч а н и я. t — Температура печи, $^\circ\text{C}$; τ_{ramp} и τ_{hold} — время постепенного и постоянного нагрева, с соответственно.

Установлено, что испарение водных растворов Ni с графитовой “втулки-фильтра” позволяет приблизительно в 2 раза по сравнению с вариантом их испарения со стенки печи увеличить чувствительность ЭТ ААС определения никеля (рис. 2). При этом в обоих случаях влияние температуры печи на стадии озоления до $900\text{—}1000^\circ\text{C}$ на величину абсорбционности атомов Ni статистически незначимо.

Одновременно с этим оценивали влияние природы перечисленных выше растворителей (рис. 3, а), температуры печи на стадии озоления соответствующих растворов (рис. 3, б), а также массы ана-

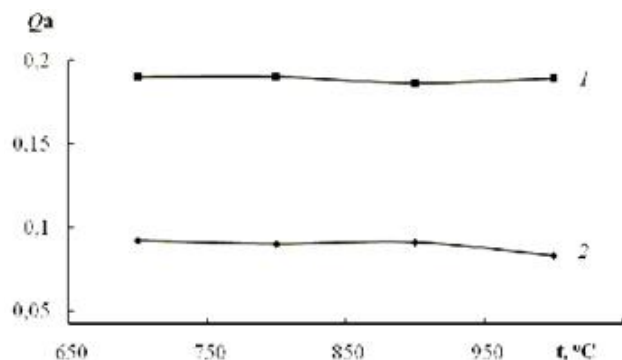


Рис. 2. Влияние температуры печи на стадии озоления (t , °C) на величину абсорбционности (Q_a) атомов Ni при испарении его микроколичеств ($1 \cdot 10^{-8}$ г) из водных растворов с графитовой "втулки-фильтра" (1) и со стенки печи (2).

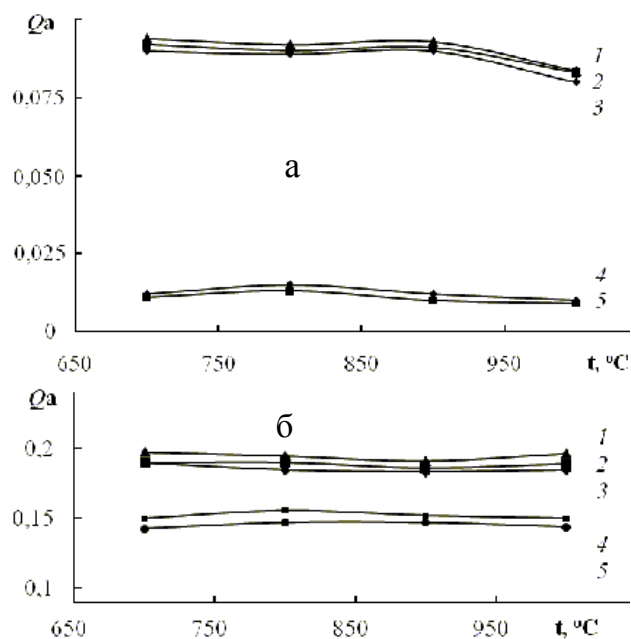


Рис. 3. Влияние температуры печи на стадии озоления (t , °C) на величину абсорбционности (Q_a) атомов Ni при испарении его микроколичеств ($1 \cdot 10^{-8}$ г) со стенки печи (а) и с графитовой "втулки-фильтра" (б) из растворов гексана (1), МИБК (2), петролейного эфира (3), толуола (4) и ксилола (5).

литической навески исследуемого растительного масла или жира (рис. 4, 5) на результаты ЭТ ААС определения Ni.

Установлено, что в интервале температур печи на стадии озоления 700–1000 °C влияние на величину атомного поглощения Ni природы перечисленных растворителей, за исключением толуола

и ксилола, незначительно, а использование графитовой "втулки-фильтра" позволяет приблизительно в 2 раза повысить чувствительность определения элемента, причем в данном случае до 1000 °C его потери практически отсутствуют.

В связи с тем, что толуол и ксилол обуславливают появление некомпенсируемого неселективного поглощения света и оказывают депрессирующий эффект на величину атомного поглощения Ni (рис. 3), а МИБК и петролейный эфир отличаются высокой летучестью и стоимостью, в дальнейшем при подготовке растительных масел и жиров к анализу пользовались гексаном.

Одновременно с этим рассматривали влияние массы аналитической навески исследуемого

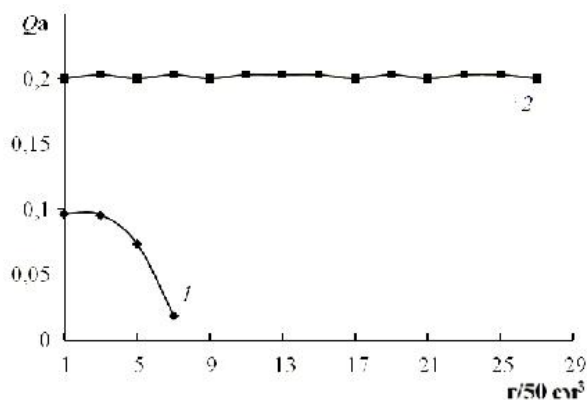


Рис. 4. Влияние содержания растительного масла (жира) в растворе гексана (г на 50 см^3) на величину абсорбционности (Q_a) атомов Ni при испарении его микроколичеств ($1 \cdot 10^{-8}$ г) со стенки печи (1) и с графитовой "втулки-фильтра" (2).

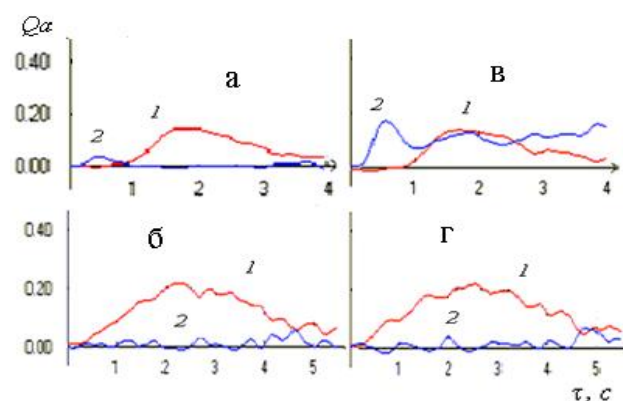


Рис. 5. Профиль атомного (1) и неселективного (2) поглощения света при испарении $2 \cdot 10^{-9}$ г Ni со стенки печи (а, в) и графитовой "втулки-фильтра" (б, г) из растворов с различным содержанием, г растительного жира: 2,5 (а), 5 (б, в), 25 (г) в гексане ($V=50 \text{ см}^3$).

материала (в г на 50 см³ гексана) на величину атомного поглощения Ni при его испарении со стенки печи и с графитовой “втулки-фильтра” (рис. 4).

Видно, что в случае испарения Ni со стенки печи навеска анализируемого образца не должна превышать 2.5—3.0 г на 50 см³ гексана. Графитовая “втулка-фильтр” позволяет увеличить ее в 5—10 раз, практически полностью устранить неселективное поглощение света и приблизительно в 2 раза повысить чувствительность ЭТ ААС определения никеля в маслах и жирах (рис. 5).

В оптимизированных операционных параметрах (табл. 1) рассматривали основную аналитическую зависимость ЭТ ААС определения Ni, используя в качестве градуировочных растворы, приготовленные в соответствии с рекомендациями стандарта [10] на основе предварительно очищенного подсолнечного масла (рис. 6).

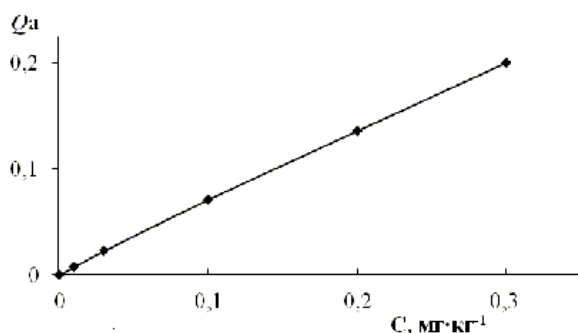


Рис. 6. Основная аналитическая зависимость ЭТ ААС определения Ni (мг·кг⁻¹) в растворах растительного масла (жира) с атомизатором — электротермической трубчатой печью с графитовой “втулкой-фильтром” (25 г образца на 50 см³ гексана).

Установлено, что нижняя граница определяемых концентраций Ni в указанных материалах составляет 0.025 мг·кг⁻¹. При этом величина относительного стандартного отклонения (S_r) не превышает 0.2 (рис. 7).

Полученные данные использовали при прямом ЭТ ААС определении Ni в образцах различных растительных масел и жиров (табл. 2).

Навеску исследуемого материала (25.000 ± 0.001 г) количественно переносили в мерную колбу на 50 см³, растворяли в гексане и доводили им конечный объем

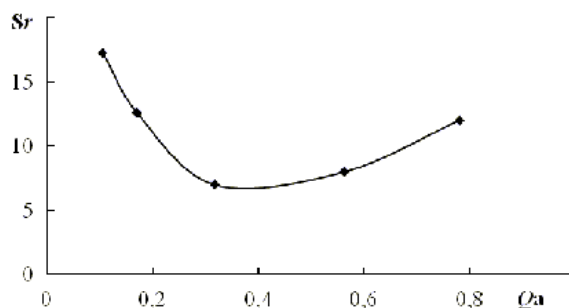


Рис. 7. График зависимости величины относительного стандартного отклонения (S_r) от абсорбционности атомов Ni (Q_A) в растворах растительного масла (жира) (25 г образца на 50 см³ гексана) при его ЭТ ААС определении с атомизатором — электротермической трубчатой печью с графитовой “втулкой-фильтром”.

раствора до метки. Как было указано выше, калибровочные растворы Ni готовили, соблюдая рекомендации стандарта [10], на основе очищенного растительного масла с рассчитанными добавками металлоорганического стандарта фирмы Conostan.

Точность результатов анализа, выполненного по предлагаемой методике, контролировали, сопоставляя с данными метода American Oil Chemists’ Society (AOCS) [11] и обрабатывали в соответствии с основными правилами математической статистики.

Одно элементное определение занимает не более 10 мин, а время жизни графитовой “втулки-фильтра” составляет 100—120 циклов.

ВЫВОДЫ. Таким образом, оптимизированы и обоснованы условия прямого ЭТ ААС определения микроколичеств Ni (≥ 0.025 мг·кг⁻¹) в некоторых растительных маслах и жирах с помощью атомизатора — электротермической трубчатой печью с графитовой “втулкой-фильтром”.

Т а б л и ц а 2

Результаты прямого ЭТ ААС определения Ni в некоторых растительных маслах и жирах с атомизатором — электротермической трубчатой печью с графитовой “втулкой-фильтром” ($n=3$; $P=0.95$)

Образец	Определено ($C_{cp} \pm \Delta c$) мг·кг ⁻¹			
	по предлагаемой методике	S_{r1}	по методике AOCS [11]	S_{r2}
Пальмоядровый стеарин (жир)	0.27 ± 0.04	0.062	0.25 ± 0.11	0.18
Подсолнечное масло	0.028 ± 0.009	0.130	0.022 ± 0.015	0.28
Кукурузное масло	0.11 ± 0.02	0.068	0.10 ± 0.05	0.21

Изучено влияние температуры печи на стадии предварительной термической обработки масел и жиров, природы органических растворителей, используемых в процессе их пробоподготовки (гексана, МИБК, петролейного эфира, толуола и ксилола), а также массы исследуемого образца в конечном объеме раствора (50 см³ гексана) на атомное и неселективное поглощение света. Отмечены преимущества гексана.

Показано, что использование графитовой “втулки-фильтра” позволяет в 2 раза по сравнению с техникой испарения аналита с поверхности печи повысить чувствительность ЭТ ААС определения Ni в растительных маслах и жирах и практически полностью устранить неселективное поглощение света при исследовании растворов, содержащих до 25 г образца в 50 см³ гексана.

При ЭТ ААС определении в перечисленных материалах от 0.025 до 0.3 мг·кг⁻¹ Ni величина относительного стандартного отклонения (S_r) не превышает 0.2.

Разработанная методика проста, отличается достаточно высокой чувствительностью и точностью, а время определения Ni в растительных маслах и жирах не превышает 10 мин.

РЕЗЮМЕ. Обґрунтовано умови прямого ЕТ ААС визначення Ni в рослинних оліях та жирах з допомогою електротермічної трубчастої печі з графітовою “втулкою-фільтром”. Запропонована методика дозволяє усунути неселективне поглинання світла, а також приблизно в 2 рази, в порівнянні з технікою випаровування аналіту зі стінки печі, підвищити чутливість ЕТ ААС визначення Ni. Нижня межа визначуваніх концентрацій елементу становить 0.025 мг·кг⁻¹, а величина відносного стандартного відхилення (S_r) не перевищує 0.2.

SUMMARY. This work are devote to optimizing and justification conditions of direct ET AAS determination

Ni in vegetable oils and fats using electrothermal graphite tube furnace with “filter-furnace atomizer”. The proposed method has allowed to eliminate background signal and ~2 fold compared with technique of evaporation analyte from furnace wall to increase sensitivity of ET AAS determination Ni. The lower limit of determination for Ni by this technique were 0.025 mg·kg⁻¹ and relative standard deviation (S_r) does not exceed 0.2.

1. ДСТУ 4336:2004. Жири переестерифіковані. Загальні технічні умови.
2. Hizbullah Kh., Mohammad F., Imdad U. M., Mumtaz Kh. // Chin. Chem. Soc. -2007. -54. -P. 737—741.
3. Farooq A., Kazi T.G., Rubina S., Bhanger M.I. // Grasas y Aceites. -2004. -55. -Fasc. 2. -P. 160—168.
4. Price W.J., Roos J.T.H., Clay A.F. // Analyst. -1970. -95. -P. 760.
5. Stanislav R., Bozhanov B., Karadjova I. // J. Essential Oil Res. -2008. -20. -№ 6. -P. 549—555.
6. Karadjova I., Zachariadis G., Boskoub G., Stratis J. // J. Analyt. Atomic Spectr. -1998. -13. -P. 201—204.
7. Nash A.M., Mount T.L., Kwolek W.F. // JAOCS. -1983. -60, № 4. -P. 811—814.
8. Sudhir D., Rupali K., Hegde A.G., Sharma R.M. // J. Food Composition and Analysis. -2005. -18, № 6. -P. 517—522.
9. ГОСТ 30178-96. Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов.
10. ДСТУ ISO 8294:2004. Жири тваринні і рослинні та олії. Визначення вмісту міді, заліза і нікелю. Метод атомної абсорбції з використанням графітової печі.
11. AOCs Ca 18-79. Analysis for Chromium, Copper, Iron, Nickel and Manganese in triglyceride oils by atomic-absorption spectrophotometry using a graphite furnace.
12. Katskov D.A., Marais P.J.J.G., McCrindle R.I. // Spectrochim. Acta. -1996. -B51. -P. 1291—1295.
13. Katskov D.A., McCrindle R.I., Schwarzer R., Marais P.J.J.G. // Ibid. -1994. -B50. -P. 1543—1555.
14. Кюреган С.К. Атомный спектральный анализ нефтепродуктов. -М.: Химия, 1985.

Одесский национальный университет
им. И.И. Мечникова

Поступила 22.04.2011

Т.Н. Симонова, В.А. Дубровина, Ю.А. СклЯрова

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА (III) С 4-(2-ПИРИДИЛАЗО)РЕЗОРЦИНОМ В РАССЛАИВАЮЩИХСЯ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ

Предложена экстракционная система изопропиловый спирт—вода—сульфат аммония—ПАР для избирательного извлечения и спектрофотометрического определения хрома (III) в присутствии хрома (VI). Предел обнаружения составляет 1.4 мкг/дм^3 . Относительное стандартное отклонение не превышает 0.06. Продолжительность определения — 20 мин.

ВВЕДЕНИЕ. Содержание хрома (VI) и хрома (III) определяют в объектах окружающей среды, технологических растворах, что обусловлено различной токсичностью форм хрома, биодоступностью и реакционной способностью. ПДК для хрома (III) в воде составляет 0.5, а для вод водоемов рыбохозяйственного назначения — 0.07 мг/дм^3 . Хром (III) обычно определяют по разности общего содержания хрома и хрома (VI) [1].

Для раздельного определения хрома (VI) и хрома (III) используют методы инверсионной вольтамперометрии, хемилюминесценции, спектрофотометрии и др. [2—4]. Определение химических форм хрома методами атомно-абсорбционной, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой проводят после их предварительного разделения экстракцией, сорбцией, капиллярным электрофорезом и др. [4].

Нами предложен метод отделения хрома (VI) от хрома (III), основанный на извлечении соединения хрома (VI) с дифенилкарбазидом (ДФК) водорастворимыми экстрагентами с последующим фотометрированием экстракта [5, 6]. Определение хрома (III) с хелатообразующими реагентами в водной фазе после экстракции хрома (VI) затруднено в связи с высокой солевой концентрацией. Эффективная экстракция из таких растворов возможна при высоких концентрациях фотометрических реагентов [7]. Вместе с комплексами металлов в органическую фазу в значительных количествах переходят органические реагенты, что затрудняет фотометрическое определение металлов. Поэтому исследования были направлены на поиск экстракционной системы для отделения и определения хрома (III) в присутствии хрома (VI).

Для определения микропримесей хрома (III) используют экстракцию его комплекса с 4-(2-пири-

дилазо)резорцином (ПАР) органическими основаниями в хлороформе в присутствии комплексона III [9, 10]. Определению мешает хром (VI). Недостатком данного метода является длительность анализа (комплекс получают в течение 125 мин), применение токсичных экстрагентов. Опасность экстрагентов можно снизить применением двухфазных водных систем на основе полимеров, спиртов, используемых для разделения, концентрирования редких, цветных, драгоценных и других металлов [7, 8]. Экстракция комплекса хрома (III) с ПАР в двухфазных водных системах до наших исследований в литературе не описана.

Цель данной работы — изучение экстракции комплекса хрома (III) с ПАР водорастворимыми экстрагентами и разработка на этой основе ускоренной методики экстракционно-фотометрического определения его в воде в присутствии хрома (VI). Выбор метода спектрофотометрии обусловлен простотой аппаратного оформления, экономичностью, широким интервалом определяемых концентраций.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В работе использовали этиловый спирт ректификованный, изопропиловый спирт, полиэтиленгликоли ПЭГ-115 и фирмы Loba Chemie с молярной массой 2000 (ПЭГ-2000). В качестве высаливателей применяли сульфат аммония (х.ч.), нитрат (ос.ч.), хлорид натрия (х.ч.), карбонат (х.ч.), гидрокарбонат (х.ч.), фосфат натрия (х.ч.). Сульфат аммония дополнительно очищали перекристаллизацией из воды. Стандартный раствор хрома готовили растворением точной навески $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации х.ч. в дистиллированной воде. Раствор ПАР (фирмы Panreac с содержанием основного вещества >99 %) готовили растворением навески реагента в дистиллированной воде.

Спектрофотометрические измерения прово-

дили на фотоколориметре КФК-3, атомно-абсорбционные — на спектрофотометре Solaar MQZ с электротермической атомизацией. ИК-спектры регистрировали в области $4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$ в таблетках с KBr на спектрофотометре Avatar 370 фирмы Thermo Nicolet.

Для получения комплекса хрома (III) с ПАР в термостойкий стакан помещали раствор, содержащий хром (III), ацетатный буферный раствор с pH 5.0, ПАР и дистиллированную воду до общего объема 25 см^3 . Раствор нагревали на кипящей водяной бане [13] в течение определенного времени и после охлаждения до комнатной температуры доводили объем до 25 см^3 дистиллированной водой. Время развития окраски составило 30 мин (рис. 1, кривая 1). Для ускорения реакции взаи-

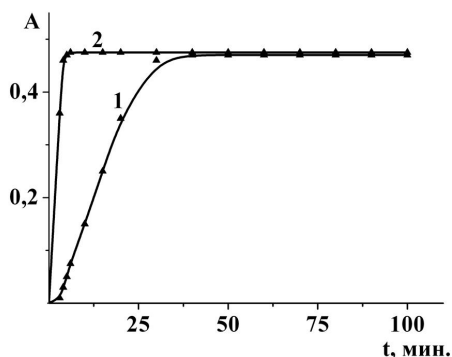


Рис. 1. Зависимость оптической плотности раствора комплекса хрома (III) с ПАР от времени нагревания ($C(\text{Cr(III)}) = 1.5 \cdot 10^{-5}$, $C(\text{ПАР}) = 3.0 \cdot 10^{-4}$, $C(\text{NaHCO}_3) = 0.2\text{ моль/дм}^3$): 1 — без NaHCO_3 ; 2 — в присутствии NaHCO_3 .

модействия хрома (III) с ПАР ее проводили в присутствии гидрокарбонат-ионов, каталитическое действие которых было установлено при образовании комплекса с ксиленоловым оранжевым [11]. Нами установлено, что в присутствии гидрокарбонат-ионов при нагревании на кипящей водяной бане при pH 8.3 время образования комплекса составляет 5 мин (рис. 1, кривая 2), что в 6 раз меньше по сравнению с нагреванием в этих условиях без NaHCO_3 (рис. 1, кривая 1). Каталитическое действие гидрокарбонат-иона заключается в ослаблении связей иона хрома с атомами кислорода воды, что способствует увеличению скорости вхождения ПАР во внутреннюю координационную сферу иона хрома (III) через стадию образования растворимого в воде карбонатного комплекса [11]. Предварительными опытами установлена концентрация гидрокарбонат-ионов:

$C(\text{HCO}_3^-) = 0.11\text{—}0.62\text{ моль/дм}^3$. В этих условиях устраняется мешающее влияние хрома (VI).

В качестве высаливателей исследованы соли, анионы которых оказывают явно выраженное структурирующее (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}) действие на воду [7] и образуют комплексы с хромом (III) различной устойчивости в соответствии с рядом: $\text{OH}^- > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{SO}_3^{2-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{HCOO}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ [1]. Влияние концентрации высаливателя на расслаивание фаз зависит от его природы, обусловленной радиусом гидратной оболочки, отношением заряда к радиусу и зарядом, которые коррелируют с энергией гидратации. Расслаивание фаз происходит при концентрации сульфата аммония 2.6–3.2, нитрата натрия — 7.4–7.6, хлорида натрия — 3.3–5.2, фосфата натрия — 0.5–0.7, карбоната калия — 1.3 и гидрокарбоната калия — 0.7 моль/дм^3 в смеси. Верхняя концентрационная граница обусловлена растворимостью соли в воде, нижняя — отсутствием разделения фаз. Для всех высаливателей соотношение водной и органической фаз 3:1 является оптимальным для извлечения хрома (III), при котором объем выделившейся органической фазы соответствует объему введенного экстрагента и разделение фаз происходит в течение 0.5–1 мин.

Для полного извлечения хрома (III) изучали влияние pH среды, концентрации реагента и экстрагента, времени контакта фаз. В делительную воронку помещали раствор, содержащий комплекс хрома (III) с ПАР, прибавляли комплексон III для маскирования Fe(II), Ni(II), Cu(II) и др., необходимое количество высаливателя, серную кислоту или гидроксид натрия для создания pH среды и 10 см^3 экстрагента (изопропиловый спирт, полиэтиленгликоль). Экстракционное равновесие достигается в течение 1 мин.:

t, мин	0.25	0.5	1	2	5
R, %	89	95	98	98	98

Содержание хрома в равновесных фазах системы определяли спектрофотометрическим и атомно-абсорбционным методами.

Нами установлено, что комплекс хрома (III) с ПАР практически полностью извлекается ($R = 96\text{—}98\%$) изопропиловым спиртом, полиэтиленгликолем ПЭГ-115, ПЭГ-2000 в присутствии различных высаливателей (табл. 1). Но электролит NaCl, существенно не влияющий на структуру воды, не высаливает ПЭГ [7]. Этиловый спирт, обладая высокой гидрофильностью, не образует в данных ус-

Т а б л и ц а 1

Экстракция комплекса хрома (III) с ПАР водорастворимыми экстрагентами ($C(\text{Cr(III)})=1.5 \cdot 10^{-5}$, $C(\text{ПАР})=3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, pH 8–10, $V_{\text{в.ф}}/V_{\text{о.ф}}=3:1$)

Условия высаливания		Изопропиловый спирт	Этиловый спирт	ПЭГ-115	ПЭГ-2000
Высаливатель	C, моль/дм ³	R, %			
(NH ₄) ₂ SO ₄	2.8	98	94	96	97
NaNO ₃	7.5	98	—*	96	96
KHCO ₃ +	0.7	98	—*	97	97
K ₂ CO ₃	1.3		—*		
Na ₃ PO ₄	0.6	96	—*	97	97
NaCl	4	97	—*	—*	—*

* Система не расслаивается.

ловиях расслаивающихся систем с NaNO₃, NaCl, Na₃PO₄, смеси KHCO₃ и K₂CO₃. В присутствии сульфата аммония объем выделившейся органической фазы этилового спирта меньше объема вводимого экстрагента. В связи с этим степень извлечения комплекса этанолом ($R=94\%$) меньше по сравнению с изопрпиловым спиртом. В дальнейших исследованиях в качестве экстрагентов применяли изопрпиловый спирт и полиэтиленгликоль. Экстракционная способность исследованных экстрагентов сопоставима с экстракционной способностью органических оснований в хлороформе.

Высокая устойчивость исследуемого комплекса позволяет применять в качестве высаливателей соли с сильными комплексообразующими свойствами по отношению к хрому (III) — фосфат натрия, гидрокарбонат и карбонат калия.

Следует отметить, что без ПАР хром (III) не извлекается в органическую фазу из концентрированных сульфатных, фосфатных, карбонатных растворов, что, возможно, связано с образованием устойчивых высокозарядных ацидокомплексов типа: $[\text{Cr}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$. Из концентрированных нитратных растворов без ПАР он извлекается на 56 %. Для дальнейших исследований в качестве высаливателя выбран сульфат аммония, обеспечивающий практически полное извлечение хрома (III) всеми изученными экстрагентами и более четкое и быстрое разделение фаз по сравнению с другими высаливателями.

Максимальная степень извлечения хрома (III)

с ПАР ($R \sim 98\%$) изопрпиловым спиртом и ПЭГ наблюдается в широком диапазоне pH 4–11 (рис. 2, кривая 1), который обусловлен кислотно-основными свойствами реагента и гидролизом соединений хрома. Следует отметить, что в условиях извлечения хрома (III) при pH 6–11 хром (VI) не экстрагируется и не мешает определению хрома (III) (рис. 2, кривая 2). Хром (III) наиболее полно извлекается в интервале концентраций ПАР ($2.7\text{--}6.0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (рис. 3).

Состав комплекса на примере изопрпилового спирта изучали методами сдвига равновесий, спектрофотометрии в видимой области, ИК-спектроскопии в оптимальных условиях при pH 8.3. Результаты исследований зависимости степени извлечения хрома (III) от концентрации ПАР использовали для определения состава комплекса методом сдвига равновесий. Тангенс угла наклона билогарифмической зависимости коэффициента распределения хрома от концентрации ПАР равен

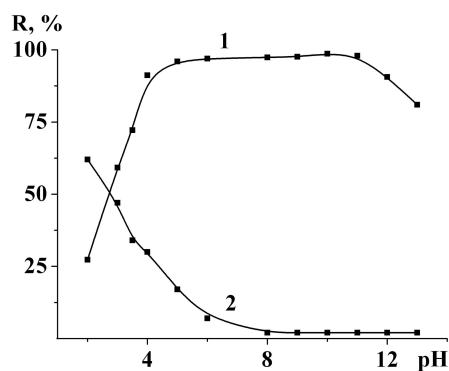


Рис. 2. Зависимость степени извлечения хрома от pH среды ($C(\text{Cr})=1.5 \cdot 10^{-5}$, $C(\text{ПАР})=3.0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³): 1 — хром (III); 2 — хром (VI).

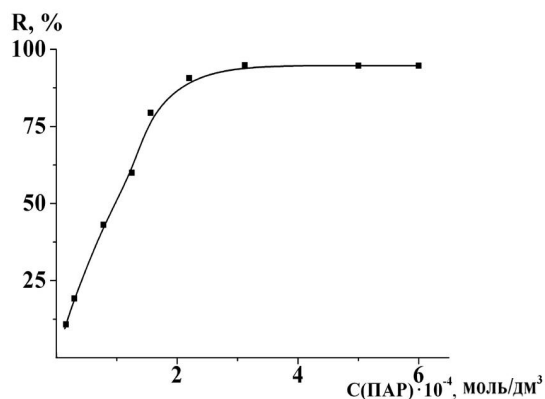


Рис. 3. Зависимость степени извлечения Cr (III) от концентрации реагента. $C(\text{Cr(III)}) = 1.5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, pH 8.3.

двум. В экстрагируемое соединение входит комплекс $[\text{CrR}_2]$, где R — двузарядный анион ПАР. Аналогичным образом определяли количество молекул изопропилового спирта в соединении. Для этого изучали степень извлечения хрома (III) толуол-изопропанольными растворами. Чистый толуол не экстрагирует комплекс хрома (III) с ПАР. Тангенс угла наклона билигарифмической зависимости коэффициента распределения хрома (III) от концентрации спирта равен двум. Соотношение $\text{Cr} : \text{ПАР} : \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} = 1:2:2$.

Для подтверждения состава исследуемого соединения проведены спектрофотометрические исследования. Максимум полосы поглощения экстрагируемого соединения и комплекса в водной фазе совпадает и находится при 535 нм (рис. 4), что соответствует комплексу Cr(III) с ПАР состава 1:2 [12]. Увеличение оптической плотности экс-

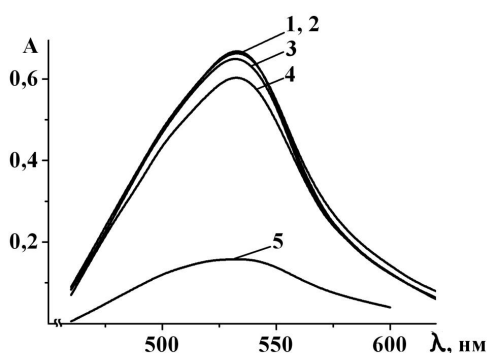


Рис. 4. Спектры поглощения комплекса хрома (III) с ПАР в органической (1 — ПЭГ-2000, 2 — ПЭГ-115, 3 — изопропиловый, 4 — этиловый спирт) и водной (5) фазах ($C(\text{Cr(III)}) = 1.5 \cdot 10^{-5}$, $C(\text{ПАР}) = 3.0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, pH 8.3).

тракта в 4 раза по сравнению с водной фазой происходит за счет абсолютного концентрирования, действия ПЭГ как неионогенного ПАВ, сольватацией комплекса молекулами растворителя. Анионный характер комплекса подтверждается изучением его в реакции с солью четвертичного аммониевого основания — цетилтриметиламмоний бромидом (ЦТА-Br) в хлороформе, в присутствии которого окрашенное соединение полностью переходит в органическую фазу. Без ЦТА-Br комплекс Cr(III) с ПАР не экстрагируется.

В ИК-спектрах насыщенного экстракта комплекса хрома (III) с ПАР наблюдаются полосы поглощения, характерные для ПАР, в области 1592 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1297 ($\nu_{\text{C}-\text{O}}$, $\nu_{\text{C}-\text{N}}$), 1574 ($\delta_{\text{C}-\text{H}}$, $\delta_{\text{O}-\text{H}}$), 1244 см⁻¹ ($\delta_{\text{C}-\text{O}}$, $\delta_{\text{C}-\text{N}}$, $\delta_{\text{C}-\text{H}}$). По сравнению с хо-

лостым опытом в экстракте хрома (III) появляется новая полоса при 1390 см⁻¹, возможно, связанная с деформацией связи $\text{N}=\text{N}$ вследствие координирования хрома с атомом азота азо-группы. Появление такой полосы характерно для комплексов ПАР с ванадием, кобальтом, ниобием и др. [12].

Предполагаемый состав экстрагируемого соединения можно представить следующим образом: $\text{Kt}[\text{CrR}_2] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (R — двузарядный анион ПАР, Kt — K^+ , NH_4^+). По данным билигарифмической зависимости коэффициента распределения хрома (III) от концентрации ПАР рассчитана константа экстракции исследуемого соединения, которая составила $(6.8 \pm 0.9) \cdot 10^8$.

На основании проведенных исследований разработана методика экстракционно-фотометрического определения Cr(III) с ПАР с применением водорастворимых экстрагентов. Прямолинейная зависимость наблюдается в интервале 0.5—50 мкг Cr . Предел обнаружения, рассчитанный по 3S-критерию, составляет 1.4 мкг/дм³.

ПАР является реагентом группового действия, поэтому определению хрома в водных растворах мешают многие металлы: кобальт, никель, железо, марганец, ванадий и др. [12]. Нами установлено повышение избирательности реакции хрома (III) с ПАР в экстракционном варианте в присутствии Fe(III) , Ni(II) , Ce(III) , Sc(III) , U(VI) , Cu(II) , Al(III) , Mg(II) , что связано с образованием высокозарядных ацидокомплексов $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$ и др., различной устойчивостью комплексов с ПАР в присутствии сульфата аммония и способностью к сольватации молекулами экстрагента. Допустимое соотношение для Al(III) и Mg(II) составляет 1:500, Cu(II) — 1:250, Sc(III) , Ce(III) , U(VI) — 1:20, Fe(III) — 1:10, Ni(II) — 1:5. По данным работы [10] для повышения избирательности экстракционно-фотометрического определения хрома (III) с ПАР в присутствии органического основания в хлороформе вводят комплексон III. Введение комплексона III в изученную систему позволило повысить избирательность предлагаемой методики: допустимое соотношение для Fe(III) , Cu(II) , Ni(II) составило 1:500. Образующиеся при этом окрашенные комплексонаты Fe(III) , Cu(II) , Ni(II) не экстрагируются изопропиловым спиртом. Хром (VI) не мешает определению хрома (III) с ПАР при соотношении $\text{Cr(III)} : \text{Cr(VI)} = 1:150$. Определению мешает кобальт. Чтобы учесть его влияние, раствор сравнения не кипятят. Методика также позволяет определять содержание хрома (VI) в вод-

Т а б л и ц а 2

Правильность экстракционно-фотометрического определения хрома (III) ($n=6$, $P=0.95$)

Анализируемая вода	Метод анализа	Введе- но	Найдено, $\overline{C} \pm \delta$	S_r
		мг/дм ³		
Модельный раствор (Fe, Ni, Al и др.)	Предложенный метод	0.020	0.019 ± 0.001	0.05
		0.100	0.101 ± 0.004	0.04
	Атомно-аб-сорбционный	0.020	0.020 ± 0.001	0.04
		0.100	0.098 ± 0.005	0.05
Модельный раствор (Cr(VI), Fe, Ni, Al и др.)	Атомно-аб-сорбционный	0.020	0.020 ± 0.001	0.05
		0.100	0.099 ± 0.004	0.04
Шахтная вода “Красно-армейская западная № 1”	Предложенный метод	0.020	0.020 ± 0.001	0.06
		—	<0.002	
Р. Бахмутка	Предложенный метод	0.010	0.010 ± 0.001	0.05
		—	<0.002	

Т а б л и ц а 3

Результаты определения хрома (III) и хрома (VI) в сточных водах металлургических производств ($n=6$, $P=0.95$)

Анализируемая вода	$\bar{C} \pm \delta$, мг/дм ³			
	Cr(III)	S_r	Cr(VI)	S_r
Сброс № 1*	0.112 ± 0.006	0.05	0.0047 ± 0.0002	0.04
Сброс № 2*	0.068 ± 0.003	0.05	<0.0005	

* Сброс сточных вод металлургических производств.

ной фазе после отделения хрома (III) экстракционно-фотометрическим методом с ДФК, как описано в работе [5].

Экстракционно-фотометрическое определение хрома (III) в воде проводили следующим образом. Отбор проб воды и подготовку к анализу осуществляли в соответствии с ГОСТ Р 52962-2008. В термостойкий стакан помещали 50—100 см³ анализируемой воды, прибавляли необходимое количество раствора гидрокарбоната калия и ПАР. Нагревали на кипящей водяной бане в течение 5 мин. После охлаждения до комнатной температуры раствор количественно переносили в делительную воронку вместимостью 500 см³, прибавляли ЭДТА для маскирования Fe(III), Cu(II), Ni(II) и др., сульфат аммония, необходимый для

расслаивания фаз, и 20 см³ изопропилового спирта (полиэтиленгликоля). Экстрагировали в течение 1 мин. После расслаивания фаз экстракт переносили в мерную колбу вместимостью 25 см³, доводили дистиллированной водой до метки. Оптическую плотность раствора измеряли через 5 мин относительно раствора холостого опыта при длине волны 535 нм. Содержание хрома (III) определяли по градуировочному графику, проведенному через все стадии анализа.

Правильность разработанной методики экстракционно-фотометрического определения хрома (III) проверена методом “введено—найде-но” и сравнением с атомно-абсорбционным методом (табл. 2). Методика была апробирована при определении хрома (III) и хрома (VI) в

сточных водах металлургических производств (табл. 3).

Предложенная методика экстракционно-фотометрического определения хрома (III) в присутствии хрома (VI) отличается простотой, экспрессностью (продолжительность определения 20 мин), хорошей воспроизводимостью ($S_r=0.04—0.06$), применением малоопасных, доступных экстрагентов.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано екстракційну систему ізопропіловий спирт—сульфат амонію—вода—ПАР для вибіркового вилучення та спектрофотометричного визначення хрому (III) в присутності хрому (VI). Межа визначення хрому (III) з ПАР складає 1.4 мкг/дм³. Відносне стандартне відхилення не перевищує 0.06. Тривалість визначення — 20 хв.

SUMMARY. The extraction system ethyl (isopropyl) alcohol—water—ammonium sulphate—PAR was suggested for selective extraction, spectrophotometric determination of chromium (III) at presence of chromium (VI). The detection of limit is 1.4 mg/cm³. The relative standard deviation is not greater than 0.06. The duration of determination is 20 min.

1. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. -М.: Наука, 1979.
2. Bobrowski A., Bas B., Dominik J. et al. // Talanta. -2004. -63. -P. 1003—1012.
3. Линник П.Н., Лецинская А.А., Набиванец Б.И. //

- Гидробиол. журн. -1989. -25, № 2. -С. 88—93.
4. *Kalembkiewicz J., Soco E.* // *Wiadomosci.* -2002. -56, № 9—10. -Р. 857—875.
5. Пат. Укр. № 3896 -Опубл. 15.12.2004; Бюл. №12.
6. *Симонова Т.Н., Дубровина В.А., Денисова Л.И.* // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. -2010. -53, № 8. -С. 22—25.
7. *Нифантьева Т.И., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А.* // Журн. аналит. химии. -1989. -44, № 8. -С. 1368—1373.
8. *Шевчук И.А., Махно А.Я.* // Укр. хим. журн. -1989. -55, № 4. -С. 398—401.
9. *Anjaneyulu Y., Reddy M.R.P., Kavipurapu C.S.* // *Analyst.* -1986. -111. -Р. 1167—1169.
10. *Yotsuyanagi T., Takeda Y.* // *Anal. Chim. Acta.* -1973. -67. -Р. 297—306.
11. *Панталер Р.П., Пуляева И.В.* // Журн. аналит. химии. -1979. -34, № 2. -С. 287—291.
12. *Иванов В.М.* Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. -М.: Наука, 1982.
13. *Гень Л.И., Голубицкий Г.Б., Иванов В.М и др.* // Журн. аналит. химии. -1986. -41, № 9. -С. 1564—1569.

Донецкий национальный университет

Поступила 04.05.2011

УДК 541.127:542.943

А.Г. Галстян, І.А. Зьома, А.С. Головченко

КІНЕТИКА ТА ПРОДУКТИ РІДКОФАЗНОГО ОКИСНЕННЯ 4-АМІНОТОЛУЕНУ ОЗОНОМ У ПРИСУТНОСТІ СТОП-РЕАГЕНТУ

Вивчено рідкофазне окиснення 4-амінотолуену озonom в оцтовому ангідриді в присутності мінеральних кислот. Показано, що в оцтовому ангідриді в присутності сульфатної кислоти 4-амінотолуен швидко ацилюється вже в процесі приготування розчину для окиснення і реагує з озonom як 4-ацетиламінотолуен переважно за ароматичним кільцем з утворенням аліфатичних пероксидів (70.0 %). Серед продуктів окиснення за метильною групою ідентифіковано 4-ацетиламінобензилацетат (7.5 %) та 4-ацетиламінобензилідендіацетат (20.5 %). В умовах вичерпного окиснення субстрату з'являється 4-ацетиламінобензойна кислота. Виявлено ланцюговий механізм витрати озону. Визначено ефективні константи швидкості реакції озону з 4-ацетиламінотолуеном при різних температурах.

У роботах [1,2] показано, що в оцтовій кислоті озонування 4-амінотолуену перебігає в основному за аміногрупою з утворенням смолоподібних сполук, толуїнону та 4-нітротолуену. Попереднє ацилювання 4-амінотолуену дозволяє захистити аміногрупу від дії озону і спрямувати процес окиснення в присутності певних каталізаторів переважно за метильною групою з утворенням 4-ацетиламінобензойної кислоти. Виділити в цих умовах в якості кінцевих продуктів окиснення 4-ацетиламінобензиловий спирт і 4-ацетиламінобензальдегід неможливо через їх високу реакційну здатність. На нашу думку, це може статися в присутності у системі стоп-реагенту, наприклад, оцтового ангідриду, який є сильним ацилюючим агентом [3], спроможним перетворювати проміжні продукти – відповідні ароматичний спирт і альдегід, в момент їх появи в системі, у стійкі до дії озону сполуки.

Метою даної роботи є дослідження кінетики і продуктів окиснення 4-амінотолуену озоноповітряною сумішшю у розчині стоп-реагенту — оцтового ангідриду, в присутності мінеральної кислоти.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Кінетику окиснення 4-амінотолуену в оцтовому ангідриді досліджували за методикою, описаною у роботі [2]. Концентрацію 4-ацетиламінотолуену і продуктів його подальшого перетворення у розчині визначали методом газорідинної хроматографії на хроматографі з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці довжиною 3 м і діаметром 4 мм, заповненою носієм Інертон AW-DMCS, обробленим 10 %-м розчином NaOH та нанесеною

нерухомою фазою Апіезон L у кількості 10 % від маси носія, за наступних умов: температура термостату — за програмою 100—240 °C за 15 хв; швидкість газу носія (азот) — 1.8, водню — 1.8, повітря — 18 л/год. В якості внутрішнього стандарту використовували нітробензен. 4-Ацетиламінобензойну кислоту аналізували методом потенціометричного титрування лугом. Продукти пероксидного характеру визначали йодометричним методом. Константи швидкості реакції озону з 4-ацетиламінотолуеном і продуктами його окиснення розраховували за методикою, приведеною у роботі [4].

4-Амінотолуен в оцтовому ангідриді швидко

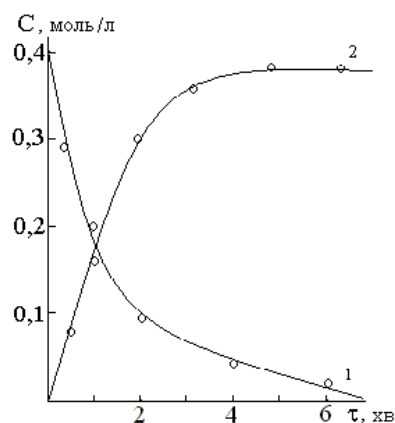
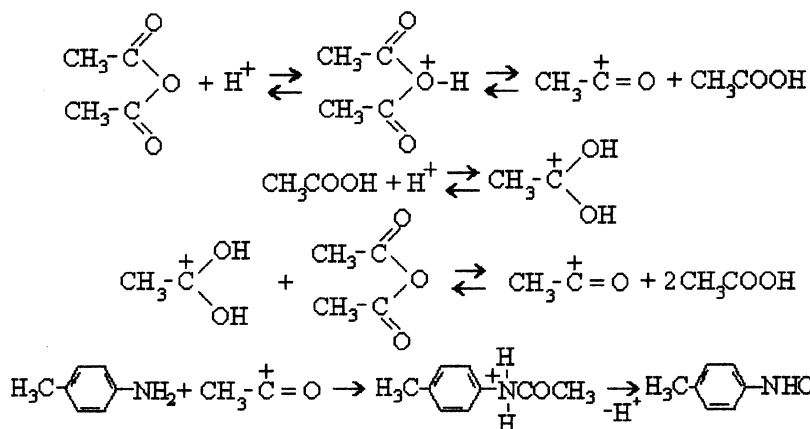


Рис. 1. Кінетика ацилювання 4-амінотолуену оцтовим ангідридом при 20 °C: 1 — втрата 4-амінотолуену; 2 — накопичення 4-ацетиламінотолуену. Тут і на рис. 1, 3, 4, 6 С — концентрація 4-ацетиламінотолуену і продуктів його перетворення, τ — час процесу.

ацилюється вже в процесі приготування розчину для окиснення і тому реагує з озоном як 4-ацетиламінотолуен (рис. 1) [3]:



При температурі 20 °С молекулярний кисень окиснює 4-ацетиламінотолуен в оптовому ангідриді надзвичайно повільно: після 6 год реакції концентрація субстрату зменшується лише на 5 %, продукти окиснення в системі з'являються у слідових кількостях. Проте в умовах дослідів 4-ацетиламінотолуен швидко окиснюється озоноповітряною сумішшю: при 20 °С переважно утворюються стійкі до дії озону пероксидні сполуки (70.0 %) і, в значно менших кількостях, продукти окиснення за метильною групою, склад яких змінюється в залежності від наявності сульфатної кислоти — каталізатора ацилювання [3]. У відсутності мінеральної кислоти метильна група переважно перетворюється у 4-ацетиламінобензилацетат (3.5 %), 4-ацетиламінобензилідендіацетат (10.5 %) та 4-ацетиламінобензойну ки-

Вплив сульфатної кислоти на склад продуктів окиснення 4-ацетиламінотолуєну при температурі 20 °С*

Продукти окиснення	Вихід, % (каталізатор [H ₂ SO ₄], моль/л)	
	—	0.8
Пероксиди	70.0	70.0
4-Ацетиламінобензил-ацетат	3.5	7.5
4-Ацетиламінобензиліден-діацетат	10.5	20.5
4-Ацетиламінобензойна кислота	14.3	—
Неідентифіковані продукти	1.7	2.0

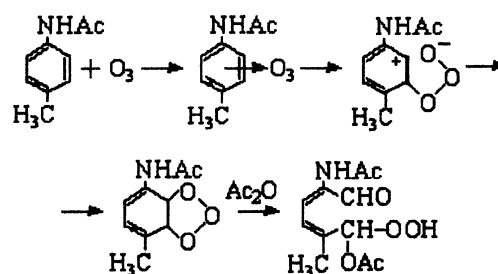
* [ArCH₃]₀ = 0.4; [O₃]₀ = 4·10⁻⁴ моль/л; об'єм розчину 0.03 л.

* $[\text{ArCH}_3]_0 = 0.4$; $[\text{O}_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; об'єм розчину 0.03 л.

слоту (14.3 %), причому продукти утворюються по-
 слідовно (табл. 1). В присутності каталітичних до-
 бавок сульфатної кислоти у системі накопичується
 4-ацетиламінобензилацетат (7.5
 %) та 4-ацетиламінобензиліден-
 діацетат (20.5 %) (табл. 1). 4-Аце-
 тиламінобензойна кислота з'яв-
 ляється у системі лише після ви-
 черпного окиснення субстрату.

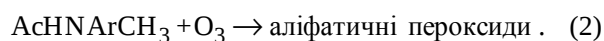
$2\text{CH}_3\text{COOH}$
 $\text{I}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOCH}_3$

Відповідно до [5, 6], при таких витратах озону їх утворення може перебігати за схемою:



Отримані пероксиди при кімнатній температурі досить стійкі, термічний розклад їх стає помітним лише при температурах вище 30 °C (рис. 2). З підвищенням температури швидкість термічної деструкції зростає, в системі з'являються аліфатичні спирти, альдегіди та кислоти [7].

Таким чином, отримані експериментальні дані свідчать про окиснення 4-ацетиламінотолуєну озоном в оцтовому ангідриді за двома напрямками:



При цьому переважною є реакція (2).

Т а б л и ц я 2

Залежність стехіометричного коефіцієнта (n) озону від концентрації реагуючих речовин при різних температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$C, \text{моль/л}$	n	$t, ^\circ\text{C}$	$C, \text{моль/л}$	n
30	0.5	1.15	40	2.7	2.75
	1.8	1.20		3.6	3.50
	2.7	1.20	50	0.4	3.70
	3.6	1.22		1.0	4.00
40	0.5	2.00		1.5	4.80
	1.8	2.25		2.3	5.85

П р и м і т к и. Концентрація $([\text{O}_3]_0/[\text{ArCH}_3]_0)^{0.5} \cdot 10^2$, моль/л; $n = \Delta[\text{O}_3]/\Delta[\text{ArCH}_3]$.

Швидкість, селективність і склад продуктів озонування 4-ацетиламінотолуєну в оцтовому ангідриді залежать від температури (рис. 3). З її ростом вміст пероксидів стає меншим (рис. 3, б), це можна пояснити їхньою термічною нестабільністю (рис. 2). Вихід 4-ацетиламінобензилідендіацетату теж знижується (рис. 3, в), але зростає вміст відповідної бензойної кислоти (рис. 3, г), що підтверджує послідовне утворення продуктів реакції і зростання реакційної здатності ацильованого альдегіду з ростом температури.

Роль сульфатної кислоти як каталізатора ацилювання показана на рис. 4. Зміна її концентрації не впливає на швидкість та селективність окиснення 4-ацетиламінотолуєну, проте впливає на склад продуктів реакції. По мірі збільшення в системі концентрації сульфатної кислоти зростає вміст 4-ацетиламінобензилідендіацетату, а вихід 4-ацетиламінобензойної кислоти є максимальним за відсутності мінеральної кислоти (рис. 4), оскільки ацилювання 4-ацетиламінобензальдегіду в цих умовах сповільнюється і він досить швидко перетворюється у 4-ацетиламінобензойну кислоту.

Реакція озону з 4-амінотолуєном в оцтовому ангідриді при температурах до 30°C має перший порядок по реагентах (рис. 5):

$$r_{\text{еф}} = k_{\text{еф}} [\text{ArCH}_3]_0 [\text{O}_3]_0. \quad (3)$$

Стехіометричний коефіцієнт за озоном не залежить від концентрації реагуючих речовин і близький до 1 (табл. 2). Стехіометричний коефіцієнт визначався за співвідношенням $n = \Delta[\text{O}_3]/\Delta[\text{ArCH}_3]$,

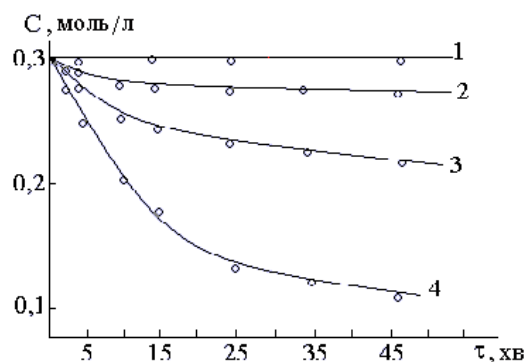


Рис. 2. Кінетичні криві термічного розкладу пероксидів 4-ацетиламінотолуєну при 20 (1); 30 (2); 40 (3); 50°C (4).

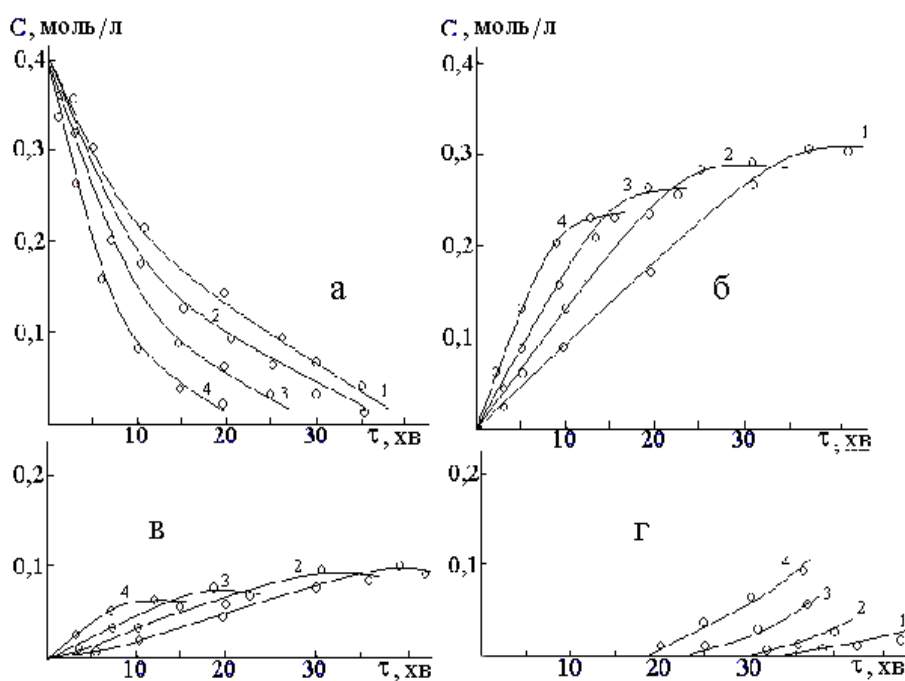


Рис. 3. Вплив температури на кінетику окиснення 4-ацетиламінотолуєну в оцтовому ангідриді ($[\text{ArCH}_3]_0 = 0.4$; $[\text{O}_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0.8$ моль/л): 1 — 10 ; 2 — 20 ; 3 — 30 ; 4 — 40°C . а — витрата 4-ацетиламінотолуєну; б — накопичення пероксидів; в — накопичення 4-ацетиламінобензилідендіацетату; г — накопичення 4-ацетиламінобензойної кислоти.

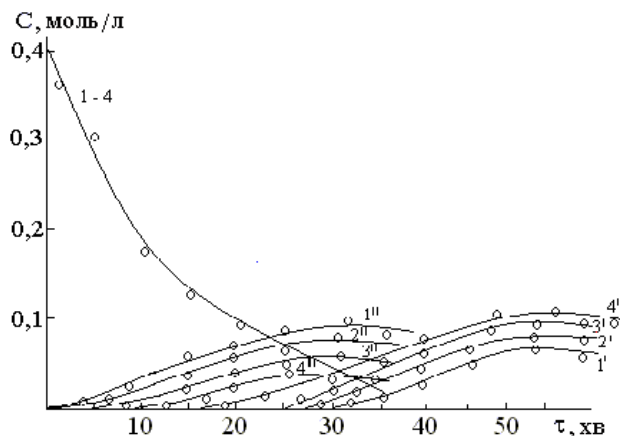


Рис. 4. Вплив концентрації сульфатної кислоти на склад продуктів окиснення: 1 — 0.8 ; 2 — 0.6; 3 — 0.4; 4 — 0.2 моль/л. Позначки без штриху — витрачання 4-ацетиламінотолуєну, зі штрихом — накопичення 4-ацетиламінобензойної кислоти, з подвійним штрихом — накопичення 4-ацетиламінобензилідендіацетату.

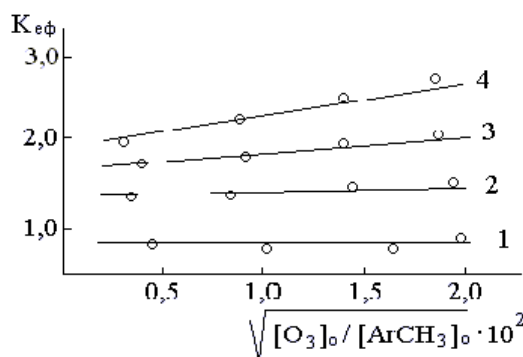


Рис. 5. Залежність ефективної константи швидкості від початкової концентрації озону і 4-ацетиламінотолуєну при температурах 20 (1), 30 (2), 40 (3), 50 °C (4).

де ΔO_3 і $\Delta ArCH_3$ — витрати озону та 4-амінотолуєну за 60 хв у молях.

Витрати субстрату визначали методом газорідинної хроматографії (див. вище) (рис. 6), витрати озону — за озонограмою (рис. 6) за формулою:

$$\Delta O_3 = \omega([O_3]_0 \tau - \int_0^{\tau} [O_3]_K d\tau), \text{ моль.} \quad (4)$$

Інтеграл розраховували за озонограмою графічним методом з використанням параболічної формули Сімпсона для оцінки площини криволінійних фігур [9].

При температурах вище 30 °C ефективна константа швидкості витрати озону в умовах дослідів

лінійно залежить від $([O_3]_0/[ArCH_3]_0)^{0.5}$. Відповідно до даних рис. 5

$$k_{\text{эф}} = k' + k''([O_3]_0/[ArCH_3]_0)^{0.5}; \quad (5)$$

$$r_{\text{эф}} = k'[ArCH_3]_0[O_3]_0 + k''[ArCH_3]_0^{1.5}[O_3]_0^{0.5}, \quad (6)$$

де k' і k'' — експериментальні параметри, залежні від температури.

Складові виразу (5) для швидкості витрати озону свідчать про те, що в умовах дослідів озон витрачається одночасно за неланцюговим іонно-радикальним (реакції (1) і (2)) і ланцюговим радикальним механізмом [8]:

$$r_{O_3}'' = k''[ArCH_3]_0^{1.5}[O_3]_0^{0.5}. \quad (7)$$

Вираз (6) є типовим для швидкості витрати реагенту, у даному випадку озону, який приймає участь у лімітуючій стадії продовження ланцюгу і стадії його квадратичного обриву [8] ($r_{O_3} = k''[O_3]r_i^{0.5}$, де $r_i \sim [ArCH_3]_0[O_3]_0$ — швидкість ініціювання процесу). На наявність ланцюгового механізму при температурі вище 30 °C також вказує залежність величини стехіометричного коефіцієнта озону від концентрації реагуючих речовин (табл. 2).

Характерно, що в умовах ланцюгового механізму витрачання озону 4-ацетиламінотолуєн окиснюється неланцюговим шляхом. Про це свідчить декілька фактів: експериментальний вираз для швидкості окиснення 4-ацетиламінотолуєну ($r = k_{\text{эф}}[ArCH_3]_0[O_3]_0$); константа швидкості окиснення 4-ацетиламінотолуєну у вивченому температурному інтервалі (20—50 °C) не залежить від концентрації реагентів (при 40 °C і $[ArCH_3]_0 = 0.1—0.5$; $[O_3]_0 =$

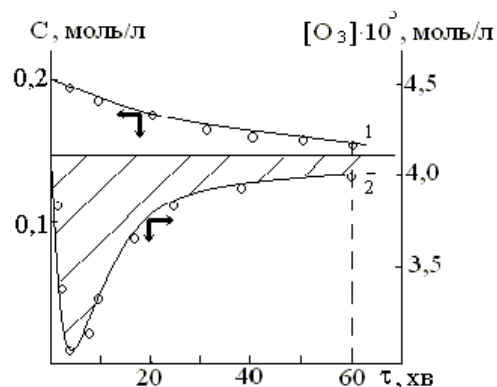


Рис. 6. Кінетика окиснення 4-ацетиламінотолуєну в оцтовому ангідриді при 20 °C ($[ArCH_3]_0 = 0.2$; $[O_3]_0 = 4.2 \cdot 10^{-5}$; $[H_2SO_4]_0 = 0.8$ моль/л): 1 — зміна концентрації 4-ацетиламінотолуєну, 2 — озону у газовій фазі.

$= (0.07\text{—}5.70) \cdot 10^{-5}$ моль/л; $k_{\text{ArCH}_3} = 1.58$ л/моль·с; при 50°C $k_{\text{ArCH}_3} = 1.88$ л/моль·с).

Неланцюгове окиснення 4-ацетиламінотолуєну вказує на те, що озон витрачається за ланцюговим механізмом у реакції не з субстратом, а з іншими сполуками, вірогідніше за все з продуктами термічного розкладу пероксидів. У зв'язку з цим звертає на себе увагу той факт, що температура, з якої починається ланцюгове витрачання озону, співпадає з початком термічної деструкції пероксидів (рис. 2). Це може свідчити про те, що ланцюгове витрачання озону є результатом його реакції з низькомолекулярними кисневмісними сполуками — продуктами термічного розкладу пероксидів, наприклад, аліфатичними альдегідами, що, як правило, окиснюються за ланцюговим механізмом [8].

Таким чином, показано, що у розчині оцтового ангідриду 4-амінотолуєн реагує з озоном як 4-ацетиламінотолуєн. Цей факт пояснюється високою швидкістю ацилювання оцтовим ангідридом, яке в умовах дослідів завершується в процесі розчинення 4-амінотолуєну. В присутності мінеральної кислоти реакція з озоном переважно перебігає за ароматичним кільцем з утворенням аліфатичних пероксидів. Окиснення за метильною групою призупиняється на стадії утворення 4-ацетиламінобензилового спирту і 4-ацетиламінобензальдегіду. Окиснення 4-амінотолуєну озоном в оцтовому ангідриді перебігає за іонно-радикальним механізмом, відповідно до якого 4-ацетиламінотолуєн окиснюється за неланцюговим механізмом, а озон витрачається за двома механізмами: при температурі до 30°C переважним є неланцюгове витрачання його в реакції з субстратом, а при підвищених температурах стає помітним ланцюгове витрачання озону в реакції з продуктами термічної деструкції пероксидів.

РЕЗЮМЕ. Изучено жидкофазное окисление 4-аминотолуена озоном в уксусном ангидриде в присутствии минеральных кислот. Показано, что в уксусном ангидриде в присутствии сульфатной кислоты 4-аминотолуен быстро ацилируется уже в процессе приготовления раствора для окисления и реагирует с озоном как 4-ацетилами-

нотолуен преимущественно по ароматическому кольцу с образованием алифатических пероксидов (70.0 %). Среди продуктов окисления по метильной группе идентифицированы 4-ацетиламинобензилацетат (7.5 %) и 4-ацетиламинобензилдидиацетат (20.5 %). В условиях исчерпывающего окисления субстрата появляется 4-ацетиламинобензойная кислота. Обнаружен цепной механизм расхода озона. Определены эффективные константы скорости реакции озона с 4-ацетиламинотолуеном при различных температурах.

SUMMARY. The liquid phase oxidation of 4-aminotoluene by ozone acetic anhydride in the presence of mineral acids is studied. In acetic anhydride in the presence of sulfuric acid 4-aminotoluene quickly acetated during preparative of the solution for oxidation and reacts with ozone as a 4-acetylaminotoluene preferably on the aromatic ring with formation of aliphatic peroxides (70.0 %). Among the products of oxidation of methyl groups were identified the 4-acetylaminobenzylacetat (7.5 %) and 4-acetylaminobenzylidendiaceat (20.5 %). Under conditions of exhaustive oxidation of the substrate in system was accumulated 4-acetylaminobenzoic acid. A chain mechanism cost of ozone was discovered. The effective rate constant of reaction of ozone with 4-acetyl-aminotoluene at different temperatures was determined.

1. Галстян А.Г., Бушуев А.С., Соломянный Р.Н. // Журн. прикл. химии. -2008. -**81**. -Вып. 7. -С. 1120—1123.
2. Галстян А.Г., Бушуев А.С., Солом'яний Р.М., Галстян Г.А. // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 7. -С. 57—61.
3. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. -М.: Мир, 1973.
4. Седых А.А., Галстян А.Г. // Журн. прикл. химии. -2006. -**79**, № 1. -С. 125—128.
5. Разумовський С.Д., Галстян Г.А., Тюпало М.Ф. Озон та його реакції з аліфатичними сполуками. -Луганськ: СУДУ, 2000.
6. Bailey P.S. Ozonation in organic chemistry. Non-olefinic Compounds. -New-York; London: Academic Press, 1982. -Vol. 2.
7. Эмануэль Н.М. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. -М.: Химия, 1969.
8. Комиссаров В.Д., Комиссарова И.Н., Фаррахова Г.К., Денисов Е.Т. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1979. -№ 6. -С. 1205—1212.
9. Барышников С.В., Медведев Р.Б., Филков Ю.Я. Вычислительная математика в химии и химической технологии -Киев.: Вищ. шк., 1986.

УДК 547.834

Н.Н. Смоляр, Т.С. Коваль, Я.С. Бородин, В.И. Еня

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 6-БРОМ-5-НИТРО-1,3-ДИГИДРОИМИДАЗО[4,5-*b*]-ПИРИДИН-2-ОНА И ЕГО N¹,N³-ДИАЛКИЛПРОИЗВОДНЫХ С ЦИКЛОАЛКИЛ(АРИЛ)АМИНАМИ

Взаимодействием 6-бром-5-нитроимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она и его N¹,N³-диметил-, диэтил- и дибензилпроизводных с пиперидином, морфолином, анилином и *n*-анизидином получены 5-нитро-6-циклоалкил(арил)амино-1,3-дигидроимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-оны и их 1,3-диалкилпроизводные. Проведена компьютерная оценка виртуальной биологической активности синтезированных соединений с помощью программы PASS.

ВВЕДЕНИЕ. Производные имидазо[4,5-*b*]пиридина относятся к числу ближайших аналогов пурина. Структурное подобие с пурином находит отражение и в их биологических свойствах. Выявлены эффективные антагонисты рецепторов ангиотензина II и наркотиков, анальгетики, антиоксиданты, антидепрессанты, а также соединения, проявляющие антивирусную, антимикробную, анти-туберкулезную, противоязвенную и противовоспалительную активность [1–8]. Разнообразная и ярко выраженная биологическая активность в ряду производных данного гетероцикла вызывает у исследователей интерес к синтезу и изучению свойств новых соединений этого класса, поиску эффективных лекарственных средств.

Полученные в результате исследования реакций электрофильного замещения имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-онов 6-бром(хлор)-5-нитро-1,3-дигидроимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-оны и их N¹,N³-диалкилпроизводные [9] были изучены в реакциях нуклеофильного замещения с участием гидразингидрата. Выявлено, что при взаимодействии 6-бром(хлор)-5-нитро-1,3-дигидроимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она и его N¹,N³-диметил- и дибензилзамещенных в избытке гидразингидрата происходит превращение *o*-бром(хлор)нитропиридинового фрагмента в 1-окси-1,2,3-триазоло[4,5-*b*]пиридиновый, что приводит к образованию 5-оксиимидазо[4,5-*b*]1,2,3-триазоло[4,5-*b*]пиридин-2-онов [10].

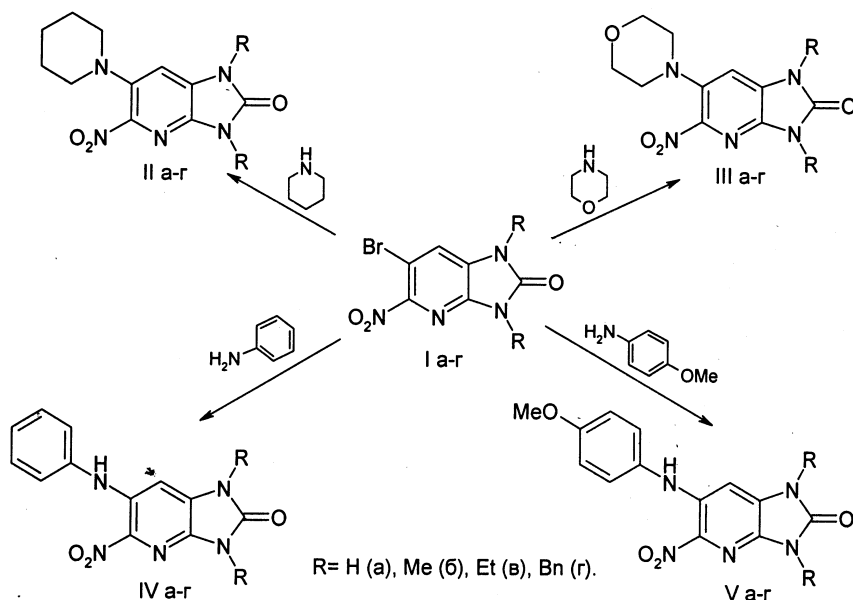
6-Бром-5-нитро-1,3-дигидроимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он и его N¹,N³-диалкилпроизводные представляют интерес для изучения их взаимодействия с циклоалкил- и ариламины, восстановления нитрогруппы до аминогруппы и последующего ее участия в реакциях циклообразования. Введение в структуру производных имидазо[4,5-*b*]пиридина, например, пиперидинового, морфолинового, *n*-ме-

токсифенильного фрагментов может привести не только к усилению основного биологического эффекта, но и к значительному расширению спектра терапевтического действия.

Цель данной работы — изучение взаимодействия 6-бром-5-нитро-1,3-дигидроимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она (I а) и его N¹,N³-диметил- (I б), диэтил- (I в) и дибензил- (I г) производных с циклоалкил(арил)амины — пиперидином, морфолином, анилином и *n*-анизидином. Это исследование направлено на определение оптимальных условий протекания данного процесса, приводящего к максимальному выходу продуктов реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. При нагревании соединений I а–г с избытком пиперидина и морфолина при 140–150 °С в течение 4–5 ч происходит обмен брома на аминный остаток и образование 6-пиперидино- и 6-морфолино-5-нитроимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-онов (II–III а–г) с выходами 51–74 %. Для связывания выделяющегося в процессе реакции бромоводорода применяли двукратный избыток циклоалкиламина подобно данным [11]. Состав и строение полученных соединений подтверждены данными элементного анализа и спектров ЯМР ¹H. В спектрах ЯМР ¹H синтезированных соединений, кроме сигналов N¹,N³-алкильных групп, присутствуют сигналы протонов пиперидинового и морфолинового циклов и синглетные сигналы протона Н⁷ (6.91–7.75 м.д.) пиридинового фрагмента.

Взаимодействие соединений I а–г с избытком анилина и *n*-анизидина при 150–160 °С в течение 5–6 ч приводит к образованию 6-ариламино-5-нитроимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-онов (IV–V а–г) с выходами 49–73 %. Спектры ЯМР ¹H данных соединений характеризуются наличием сигналов N¹,N³-алкильных и метоксигрупп, сигналов про-



тонов бензольных колец и синглетных сигналов протона H^7 (6.65—8.19 м.д.) пиридинового фрагмента.

Синтезированные соединения представляют собой кристаллические вещества, слегка окрашенные в сиреневый, светло-коричневый и оранжевый цвета. Хорошо растворимы в органических растворителях — этаноле, 2-пропаноле, хлороформе, бензоле, толуоле и в горячей воде.

Полученные производные 6-ариламино(циклоалкиламино)-5-нитро-1,3-дигидроимидazo[4,5-b]пиридин-2-она и его N^1, N^3 -диалкилзамещенные (II—V а-г), являются перспективными объектами для построения на их основе трициклических гетероциклических систем, содержащих при пиридиновом цикле фрагменты 1,2,3-триазола, имидазола, пиррола, пиридина, тиазола, что представляет интерес для фармакологии.

Компьютерная оценка виртуальной биологической активности синтезированных соединений II—V а-г с использованием программы PASS 4.2 (Prediction of Activity Spectra of Substance) свидетельствует о том, что они могут обладать антигипертензивной активностью, являясь антагонистами ангиотензина подтипа II, а также быть антагонистами β -1-адрено-рецепторов.

Спектры ЯМР 1H записывали на приборе BRUKER Avance II 400 с рабочей частотой 400 МГц в растворах $DMCO-d_6$ и $CDCl_3$, внутренний стандарт — ГМДС. Контроль частоты и индивидуальности полученных соединений осуществля-

ли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (элюенты — этанол, хлороформ, обнаружение парами иода или в УФ-свете).

1,3-Дибензил-6-бром-5-нитро-1,3-дигидроимидazo[4,5-b]пиридин-2-он (I г). Растворяли 2.0 г (7.7 ммоль) соединения I а в 4 мл 20 %-го раствора гидроксида натрия и к данному раствору при интенсивном перемешивании и комнатной температуре прибавляли раствор 4.5 г (18 ммоль) диметилбензилфениламмоний-хлорида [12] в 5 мл воды. Данную реакционную смесь нагревали при кипении в течение 10 ч, а затем с водяным паром отгоняли N, N -диметиланилин. Охлаждали. Выпавший осадок отфильтровыва-

ли, промывали холодной водой и кристаллизовали из этанола. Выход 1.9 г (60 %), т.пл. 130—132 °С. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 5.18 с (4H, $N^1-CH_2-C_6H_5$, $N^3-CH_2-C_6H_5$), 7.30 с (1H, H^7), 7.34—7.61 м (10H, $N^1-CH_2-C_6H_5$, $N^3-CH_2-C_6H_5$).

Найдено, %: C 54.43; H 3.38; N 12.56. $C_{20}H_{15}BrN_4O_3$. Вычислено, %: C 54.68; H 3.44; N 12.75.

5-Нитро-6-циклоалкиламино-1,3-дигидроимидazo[4,5-b]пиридин-2-он и его 1,3-диалкилпроизводные (II—III а-г). Смесь 2.0 ммоль основания I а-г и 4.0 ммоль циклоалкиламина (пиперидина или морфолина) нагревали в течение 7 ч при 135—140 °С. Полужатвердевшую массу охлаждали, промывали эфиром, а затем водой. Сушили. Из сухого остатка продукт реакции экстрагировали бензолом, растворитель отгоняли. Продукт реакции очищали из подходящего растворителя.

5-Нитро-6-пиперидино-1,3-дигидроимидazo[4,5-b]пиридин-2-он (II а). Выход 51 %, т.пл. 300 °С (бензол). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.55 т (2H, $CH_2^{4'}$, пиперидил), 1.82 т (4H, $CH_2^{3'}$, $CH_2^{5'}$, пиперидил), 3.23 т (4H, $CH_2^{2'}$, $CH_2^{6'}$, пиперидил), 7.75 с (1H, H^7).

Найдено, %: C 50.04; H 4.91; N 26.43. $C_{11}H_{13}N_5O_3$. Вычислено, %: C 50.19; H 4.98; N 26.60.

1,3-Диметил-5-нитро-6-пиперидино-1,3-дигидроимидazo[4,5-b]пиридин-2-он (II б). Выход 49 %, т.пл. 145—148 °С (толуол). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 3.04 с (6H, N^1-CH_3 , N^3-CH_3), 1.65 к (2H, $CH_2^{4'}$, пиперидил), 1.77 т (4H, $CH_2^{3'}$, $CH_2^{5'}$, пиперидил), 3.15 т (4H, $CH_2^{2'}$, $CH_2^{6'}$, пиперидил),

7.16 с (1H, H⁷).

Найдено, %: C 53.43; H 5.82; N 23.89. C₁₃H₁₇N₅O₃. Вычислено, %: C 53.61; H 5.88; N 24.04.

5-Нитро-6-пиперидино-1,3-диэтил-1,3-дигидроимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он (II *в*). Выход 59 %, т.пл. 153—155 °С (октан). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.43 т (6H, N¹-CH₂-CH₃, N³-CH₂-CH₃), 1.64 к (2H, CH₂⁴, пиперидил), 1.78 т (4H, CH₂³, CH₂⁵, пиперидил), 3.03 т (4H, CH₂², CH₂⁶, пиперидил), 4.04 к (4H, N¹-CH₂-CH₃, N³-CH₂-CH₃), 7.16 с (1H, H⁷).

Найдено, %: C 56.25; H 6.57; N 21.80. C₁₅H₂₁N₅O₃. Вычислено, %: C 56.41; H 6.63; N 21.93.

1,3-Дибензил-5-нитро-6-пиперидино-1,3-дигидроимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он (II *г*). Выход 74 %, т.пл. 110—112 °С (октан). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.59 к (2H, CH₂⁴, пиперидил), 1.70 т (4H, CH₂³, CH₂⁵, пиперидил), 3.28 т (4H, CH₂², CH₂⁶, пиперидил), 5.16 с (4H, N¹-CH₂-C₆H₅, N³-CH₂-C₆H₅), 6.91 с (1H, H⁷), 7.34—7.61 м (10H, N¹-CH₂-C₆H₅, N³-CH₂-C₆H₅).

Найдено, %: C 67.54; H 5.60; N 15.66. C₂₅H₂₅N₅O₃. Вычислено, %: C 67.71; H 5.68; N 15.79.

6-Морфолино-5-нитро-1,3-дигидроимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он (III *а*). Выход 57 %, т.пл. 300 °С (бензол). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 3.36 т [4H, N(CH₂)₂, морфолил], 3.80 т [4H, O(CH₂)₂, морфолил], 7.35 с (1H, H⁷).

Найдено, %: C 45.18; H 4.13; N 26.27. C₁₀H₁₁N₅O₄. Вычислено, %: C 45.29; H 4.18; N 26.41.

1,3-Диметил-6-морфолино-5-нитро-1,3-дигидроимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он (III *б*). Выход 53 %, т.пл. 128—130 °С (бензол). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 3.09 с (6H, N¹-CH₃, N³-CH₃), 3.54 т [4H, N(CH₂)₂, морфолил], 3.90 т [4H, O(CH₂)₂, морфолил], 7.20 с (1H, H⁷).

Найдено, %: C 48.97; H 5.09; N 23.72. C₁₂H₁₅N₅O₄. Вычислено, %: C 49.14; H 5.15; N 23.88.

6-Морфолино-5-нитро-1,3-диэтил-1,3-дигидроимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он (III *в*). Выход 65 %, т.пл. 176—178 °С (октан). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.44 т (6H, N¹-CH₂-CH₃, N³-CH₂-CH₃), 3.09 с [4H, N(CH₂)₂, морфолил], 3.90 т [4H, O(CH₂)₂, морфолил], 4.07 к (4H, N¹-CH₂-CH₃, N³-CH₂-CH₃), 7.20 с (1H, H⁷).

Найдено, %: C 52.23; H 5.89; N 21.64. C₁₄H₁₉N₅O₄. Вычислено, %: C 52.34; H 5.96; N 21.80.

1,3-Дибензил-6-морфолино-5-нитро-1,3-дигидроимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он (III *г*). Выход 60 %, т.пл. 156—158 °С (октан). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 2.92 т [4H, N(CH₂)₂, морфолил], 3.83 т [4H,

O(CH₂)₂, морфолил], 5.18 с (4H, N¹-CH₂-C₆H₅, N³-CH₂-C₆H₅), 7.35—7.62 м (10H, N¹-CH₂-C₆H₅, N³-CH₂-C₆H₅), 7.25 с (1H, H⁷).

Найдено, %: C 64.59; H 5.15; N 15.54. C₂₄H₂₃N₅O₄. Вычислено, %: C 64.71; H 5.20; N 15.72.

6-Ариламино-5-нитро-1,3-дигидроимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он и его 1,3-диалкилпроизводные (IV *а-г*). Смесь 2.0 ммоль основания I *а-г* и 4.0 ммоль ариламина (анилина или *n*-анизидина) нагревали в течение 7 ч при 155—160 °С. Затвердевшую массу охлаждали, промывали эфиром, а затем водой. Из сухого остатка продукт реакции экстрагировали хлороформом, растворитель отгоняли. Продукт реакции очищали из подходящего растворителя.

5-Нитро-6-фениламино-1,3-дигидроимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он (IV *а*). Выход 49 %, т.пл. >300 °С (2-пропанол). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 7.31—7.56 м (5H, C₆H₅), 7.70 с (1H, H⁷), 11.18 с (2H, N¹-H, N³-H).

Найдено, %: C 53.01; H 3.28; N 25.64. C₁₂H₉N₅O₃. Вычислено, %: C 53.14; H 3.34; N 25.82.

1,3-Диметил-5-нитро-6-фениламино-1,3-дигидроимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он (IV *б*). Выход 59 %, т.пл. 212—214 °С (толуол). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 3.44 с (6H, N¹-CH₃, N³-CH₃), 7.19—7.50 м (5H, C₆H₅), 7.77 с (1H, H⁷), 9.69 с (1H, NH).

Найдено, %: C 56.04; H 4.31; N 23.28. C₁₄H₁₃N₅O₃. Вычислено, %: C 56.20; H 4.38; N 23.41.

5-Нитро-6-фениламино-1,3-диэтил-1,3-дигидроимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он (IV *в*). Выход 52 %, т.пл. 210—212 °С (толуол). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.41 т (6H, N¹-CH₂-CH₃, N³-CH₂-CH₃), 3.99 к (4H, N¹-CH₂-CH₃, N³-CH₂-CH₃), 7.06 с (1H, H⁷), 7.33—7.53 м (5H, C₆H₅), 9.80 с (1H, NH).

Найдено, %: C 58.59; H 5.16; N 21.23. C₁₆H₁₇N₅O₃. Вычислено, %: C 58.71; H 5.23; N 21.39.

1,3-Дибензил-5-нитро-6-фениламино-1,3-дигидроимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он (IV *г*). Выход 50 %, т.пл. 134—136 °С (октан). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 5.12 с (4H, N¹-CH₂-C₆H₅, N³-CH₂-C₆H₅), 6.88 с (1H, H⁷), 7.06—7.30 м (5H, C₆H₅), 7.32—7.69 м (10H, N¹-CH₂-C₆H₅, N³-CH₂-C₆H₅), 9.74 с (1H, NH).

Найдено, %: C 69.92; H 4.65; N 15.48. C₂₆H₂₁N₅O₃. Вычислено, %: C 69.17; H 4.69; N 15.51.

6-(*n*-Метоксифениламино)-5-нитро-1,3-дигидроимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он (V *а*). Выход 53 %, т.пл. 300 °С (толуол). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 3.70 с (3H, OCH₃), 6.69 с (1H, H⁷), 6.84 д (2H, H², H⁶, C₆H₄, *J*=8.0 Гц), 7.10 д (2H, H³, H⁵, C₆H₄, *J*=8.0 Гц), 9.34 с (1H, NH).

Найдено, %: С 51.65; Н 3.62; N 23.15. C₁₃H₁₁N₅O₄. Вычислено, %: С 51.83; Н 3.68; N 23.25.

*1,3-Диметил-6-(*n*-метоксифениламино)-5-нитро-1,3-дигидроимидазо[4,5-*b*]-пиридин-2-он (V б).* Выход 55 %, т.пл. 187—190 °С (2-пропанол). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-*d*₆), δ, м.д.: 3.40 с (6H, N¹-CH₃, N³-CH₃), 3.84 с (3H, OCH₃), 7.07 д (2H, H², H⁶, J=8.0 Гц), 7.35 д (2H, H³, H⁵, J=8.0 Гц), 8.19 с (1H, H⁷), 9.48 с (1H, NH).

Найдено, %: С 54.64; Н 4.51; N 21.13. C₁₅H₁₅N₅O₄. Вычислено, %: С 54.71; Н 4.59; N 21.27.

*6-(*n*-Метоксифениламино)-5-нитро-1,3-диэтил-1,3-дигидроимидазо[4,5-*b*]-пиридин-2-он (V в).* Выход 56 %, т.пл. 185—188 °С (октан). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.39 т (6H, N¹-CH₂-CH₃, N³-CH₂-CH₃), 3.94 с (3H, OCH₃), 3.98 к (4H, N¹-CH₂-CH₃, N³-CH₂-CH₃), 6.82 с (1H, H⁷), 7.07 д (2H, H², H⁶, C₆H₄, J=8.0 Гц), 7.28 д (2H, H³, H⁵, C₆H₄, J=8.0 Гц), 9.74 с (1H, NH).

Найдено, %: С 57.01; Н 5.27; N 19.43. C₁₇H₁₉N₅O₄. Вычислено, %: С 57.13; Н 5.36; N 19.60.

*1,3-Дибензил-6-(*n*-метоксифениламино)-5-нитро-1,3-дигидроимидазо[4,5-*b*]-пиридин-2-он (V г).* Выход 73 %, т.пл. 186—189 °С (толуол). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 3.94 с (3H, OCH₃), 5.09 с (4H, N¹-CH₂-C₆H₅, N³-CH₂-C₆H₅), 6.65 с (1H, H⁷), 6.96 д (2H, H², H³, C₆H₄, J=8.0 Гц), 7.02 д (2H, H³, H⁵, C₆H₄, J=8.0 Гц), 7.21–7.66 м (10H, N¹-CH₂-C₆H₅, N³-CH₂-C₆H₅), 9.60 с (1H, NH).

Найдено, %: С 67.21; Н 4.72; N 14.35. C₂₇H₂₃N₅O₄. Вычислено, %: С 67.35; Н 4.81; N 14.54.

РЕЗЮМЕ. Взаємодією 6-бром-5-нітро-1,3-дигідроімідазо[4,5-*b*]піридин-2-ону і його N¹,N³-диметил-, діетил-і дібензилзаміщених з піперидином, морфоліном, аніліном і *n*-анізидином отримані 5-нітро-6-цикло-алкіл(арил)-

аміно-1,3-дигідроімідазо[4,5-*b*]піридин-2-они та їх 1,3-діалкілзаміщені. Проведено комп'ютерну оцінку віртуальної біологічної активності синтезованих сполук за допомогою програми PASS.

SUMMARY. By interaction 6-bromo-5-nitro-1,3-dihydroimidazo[4,5-*b*]pyridine-2-one and N¹,N³-dimethyl-, diethyl- and dibenzylsubstituted derivatives with piperidine, morpholine, aniline and *p*-methoxyaniline 5-nitro-6-cycloalkyl(aryl)amino-1,3-dihydroimidazo[4,5-*b*]pyridine-2-ones and 1,3-di-alkylsubstituted derivatives are formed. The computer estimate of virtual biological activity of receiving compounds by program PASS was carried out.

1. Zaki M.E.A., Proenca M.F., Booth B.L. // J. Org. Chem. -2003. -**68**, № 2. -P. 276—282.
2. Kuethe J.T., Wong A., Davies I.W. // Ibid. -2004. -**69**, № 22. -P. 7752—7754.
3. Yutilov Yu.M. // Adv. Heterocycl. Chem. -2005. -**89**. -P. 161—278.
4. Bukowski L., Zwolska Z., Augustynowich-Kopec E. // Химия гетероцикл. соединений. -2006. -№ 10. -P. 1571—1579.
5. Cappelli A., Mohr G.P., Giuliani G. et. al. // J. Med. Chem. -2006. -**49**, № 22. -P. 6451—6464.
6. Zaki M.E.A., Proenca M.F. // Tetrahedron. -2007. -**63**. -P. 3745—3753.
7. Saczewski F., Stencel A., Bieniczak A.M. et al. // European. J. Med. Chem. -2008. -**43**. -P. 1847—1857.
8. Mader M., Dios A., Skih C. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. -2008. -**18**, № 1. -P. 179—183.
9. Смоляр Н.Н., Лопатинская Х.Я., Василечко А.Б. и др. // Журн. орган. химии. -2007. -**43**, № 3. -С. 418—422.
10. Смоляр Н.Н., Василечко А.Б., Ломов Д.А. и др. // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 2. -С. 117—119.
11. Свертилова И.А., Смоляр Н.Н., Ютилов Ю.М. // Там же. -1996. -**62**, № 3. -С. 64—69.
12. Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. -М.: Изд-во МГУ, 1972.

Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Донецк

Поступила 07.02.2011

I Международная конференция по прикладной физико-неорганической химии

Завершается 2011 год — Международный год химии. Под его девизом: „Химия — наша жизнь, наше будущее” прошли многочисленные конференции, круглые столы, лекции, выставки, конкурсы и олимпиады, в которых приняли участие ученые, представители деловых кругов, преподаватели, студенты и школьники. Отмечены юбилеи — 300-летие М.В.Ломоносова — первого русского ученого-естествоиспытателя мирового масштаба, 100-летие вручения Нобелевской премии по химии Марии Кюри и другие.

В рамках года химии 2–7 октября 2011 года в Севастополе была проведена и I Международная конференция „Прикладная физико-неорганическая химия”. Конференция приурочена к приближающемуся 150-летию юбилею выдающегося отечественного ученого и общественного деятеля, родоначальника современной биогеохимии академика В.И.Вернадского. Будучи первым президентом Украинской академии наук, он основал в Киеве Химическую лабораторию как самостоятельное научное учреждение, в скором времени преобразованное в Институт общей и неорганической химии АН УССР; в двадцатых годах XX века В.И.Вернадский был ректором Таврического университета. Теперь эти учреждения носят его имя.

Конференция была организована под эгидой Министерства образования, науки, молодежи и спорта Украины и проведена Научным советом НАН Украины по проблеме „Неорганическая химия”, Таврическим национальным университетом им. В.И.Вернадского (ТНУ) и Институтом общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины (ИОНХ).

Интерес к прикладным аспектам физико-неорганической химии постоянно возрастает и является одним из приоритетов стабильного развития национальной экономики. Цель конференции — привлечь научную общественность, особенно молодежь, к физико-химическим знаниям, к осознанию важности и необходимости образования по естественным дисциплинам, в первую очередь, по химии и физике, имеющим первостепенное значение для решения глобальных проблем, которые стоят перед человечеством, по обеспечению надежных альтернативных источников энергии, сохранению и улучшению экологии. Именно на этом был сделан акцент организаторами конференции.

Конференция привлекла внимание ученых из 14 государств мира и собрала более 125 участников — научных сотрудников, преподавателей, инженеров, аспирантов и студентов академических институтов, вузов Украины, России, Азербайджана, Беларуси, Израиля, Ирана, Польши, Чехии и других стран. В сборнике конференции содержится 221 тезис докладов. Ряд статей, принятых на конференции, опубликован в журнале „Ученые записки ТНУ”.

С пленарными докладами на конференции выступили академик НАН Украины С.В.Волков — „Концепции развития физико-неорганической химии и новых способов создания материалов”, члены-корреспонденты НАН Украины А.А.Омельчук — „Актуальные проблемы физико-неорганической химии ионных расплавов”, В.М.Огенко — „Алюмоуглеродные наноконпозиты в разработке палладиевых катализаторов для экологически безопасных процессов тонкого органического синтеза”, В.И.Пехньо — „Физико-химические подходы к синтезу стабильных наночастиц сульфидов ряда переходных металлов оптимального размерного диапазона и морфологии”, а также профессор В.Ф.Шульгин — „Исследования в области неорганической химии в Таврическом университете от физико-химического анализа к физико-неорганической химии”.

В своем докладе С.В.Волков осветил историю понятий и сущности физико-неорганической химии, отметив, что еще в 1981 году он обратил на эти вопросы внимание химической общественности. Физико-неорганическая химия по всей цепочке исследований от синтеза, состава, строения до свойств и функции не только объясняет химические явления и устанавливает их общие закономерности, но и благодаря экспериментальным физическим методам и приемам способствует созданию новых физико-химических процессов (лазерохимия, плазмохимия, молекулярная эпикатсия и др.) и экспериментальных открытий. В свою очередь „лучшие физические методы исследования, становясь синтетическими и технологическими методами, порождают и новые технические способы получения неорганических соединений и материалов” (С.В.Волков. Современные аспекты и тенденции развития неорганической химии // Укр. хим. журн. -1981, т. 47, № 11, С. 1132–1138). Подтверждение этой концепции проиллюстрировано рядом исследований, выполненных в ИОНХ НАН Украины, по направленному синтезу функциональных материалов с заданными структурно-чувствительными свойствами.

В докладе А.А.Омельчука речь шла о перспективах применения фундаментальных результатов исследований в области физико-неорганической химии расплавленных солей для решения важнейших проблем энергетики, экологии и ресурсосбережения.

В.М.Огенко познакомил участников конференции с новыми разработками по созданию наноразмерных палладиевых катализаторов, которые можно использовать в воде вместо органических растворителей, что, несомненно, является идеальной заменой в процессах „Green Chemistry”.

О применении сольватометрического и электрохимического методов, которые были выбраны как оптимальные для синтеза в растворах стабильных нано-

порошков сульфидов меди, цинка, ртути и других, позволяющих получать наночастицы заданных размеров и морфологии с высоким выходом и малыми затратами, сообщил в своем докладе В.И.Пехньо.

В.Ф.Шульгин познакомил участников конференции с историей создания Таврического национального университета, в становлении и развитии которого принимали участие выдающиеся ученые Н.И.Андрусов, А.А.Байков, В.И.Вернадский, В.И.Палладин, В.А.Обручев и др., а также с исследованиями последних лет кафедры общей химии в области физико-неорганической координационной химии.

Современные исследования по проблемам физико-неорганической химии были представлены на конференции по четырем направлениям: прикладная физико-неорганическая химия; физикохимия неорганических и гибридных наноматериалов; прикладная электрохимия; физико-химические аспекты “зеленой химии”. Было заслушано 60 устных докладов и рассмотрено 45 постерных сообщений. Значительная часть докладчиков была представлена аспирантами (1/3 участников) и молодыми специалистами, лучшие из которых были отмечены на заключительном заседании и премированы. Среди них — С.В.Везель (Биодизель, Севастополь), Н.Ю.Грибова (Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины, Киев), Д.Е.Егорова (Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск), А.В.Звягинцева (Воронежский государственный технический университет, Россия), Е.В.Лукинова (Харьковский национальный университет им. В.Н.Каразина), Е.Е.Нетреба (ТНУ им. В.И.Вернадского, Симферополь), Л.Н.Пономарева (ИОНХ им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев), В.Г.Хоменко (Киевский националь-

ный университет технологии и дизайна).

Устные и стендовые доклады продемонстрировали актуальность тематики конференции, высокий научный уровень полученных результатов, насыщенность современными физико-химическими приемами и методами исследований. Конференция инициировала участников к обсуждению работ по различным аспектам именно физико-химических процессов, которые нацелены на создание новых гибридных материалов и применение их в нанотехнологиях, электрохимических процессах, для управления экосистемами — воды, воздуха и т.д.

В заключительной части общей дискуссии академик С.В.Волков, подводя итоги конференции, еще раз подчеркнул, что физико-неорганическая химия открывает новые перспективы в развитии неорганической химии, поскольку благодаря физическим концепциям и различным новым приемам физических воздействий появилась возможность отойти от „многоотоннажной химии” и, управляя процессами, получать новые неорганические соединения, исследовать их уникальные свойства и проводить направленный синтез микроминиатюрных материалов. Отметил наиболее важные направления, по которым следует вести дальнейшие физико-неорганические исследования. Это — химия неравновесного состояния: нано-, ВТСП, гибридные материалы, поиск других метастабильных объектов, а в целом — это и есть прикладная физико-неорганическая химия, так как именно она открывает неограниченные возможности применения накопленных знаний.

Очередные конференции по прикладной физико-неорганической химии планируется проводить в Крыму каждые два года.

Л.Б. Коваль

УКАЗАТЕЛЬ К ТОМУ 77

УКРАИНСКОГО ХИМИЧЕСКОГО ЖУРНАЛА за 2011 год *

Содержание тома

<i>Антрапцева Н.М., Ткачева Н.В.</i> Синтез твердого раствора гидратированных дифосфатов Co(II) и Mn(II)	7,	28
<i>Антрапцева Н.М., Ткачева Н.В.</i> Термические превращения дифосфатов твердого раствора $Co_{2-x}Mn_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$	9,	15
<i>Асаула В.М., Мирная Т.А., Яремчук Г.Г., Толочко А.С.</i> Мезоморфные и стеклообразующие свойства гомологического ряда алканоев кадмия	1,	24
<i>Бабюк Д.П., Нечипорук В.В.</i> Исследование двухканальной реакционной динамики с помощью трехмерных квантовых траекторий	12,	95
<i>Бардин О.И., Дашкевич М., Белан Б.Д., Маняко М., Коваль Л.Б., Гладышевский Р.Е.</i> Взаимодействие компонентов в системе Tm—Fe—Si при 800 °C	7,	7
<i>Барчий И.Е., Козьма А.А.</i> Фазовые равновесия в квазитройной системе Tl_4SnSe_4 — $TlBiSe_2$ — $TlBiSe_6$	7,	32
<i>Бей И.Н., Иценко С.С., Лебедев Е.В.</i> Применение принципов in-situ регулирования свойств органо-неорганических композитов	5,	57
<i>Беленькая В.И., Поп Г.С.</i> Структура и коллоидно-химические свойства фосфатидосодержащих масляных композиций	8,	99
<i>Бобухов Д.В., Штеменко А.В.</i> Синтез и исследование нового комплексного соединения (I) с феруловой кислотой	5,	9
<i>Бойко В.В., Кобылинский С.Н., Рябов С.В., Дмитриева Т.В., Бортницкий В.И., Керча Ю.Ю.</i> Масс-спектрометрическое исследование молекулярно-импринтированных полимеров, способных к сорбции производных фенола	10,	116
<i>Бойко В.В., Рябов С.В., Бабич И.В., Керча Ю.Ю.</i> Синтез и применение молекулярно-импринтированных полимеров на основе циклодекстринов	5,	62
<i>Бойко В.В., Рябов С.В., Бортницкий В.И., Дмитриева Т.В., Кобылинский С.М., Осташко В.В., Керча Ю.Ю.</i> Структурные особенности производных на основе β -циклодекстрина и хлорида тримелитового ангидрида	3,	48
<i>Болдырев Е.И., Шмаров Е.В., Железнова Л.И., Быстрик О.В.</i> Композитные материалы на основе оксидных соединений хрома и кобальта	9,	38
<i>Борисевич А.Н., Самойленко Л.С., Бригун В.Н., Чернега А.Н., Лозинский М.О.</i> Синтез производных 2-тиоксо-1,2-дигидропиридина и 1,2,3,6-тетрагидропиридин-6-тиона гетероциклизацией 3-амино-N-фенил-2-бутентиоамида с 2-замещенными ацетонитрилами	1,	49
<i>Братенко М.К., Панасенко Н.В., Вовк М.В.</i> Синтез нитрилов 1-[2-(1,3,4-оксадиазолил)-этил]-1H-пирозол-4-карбоновой кислоты	9,	68
<i>Бричка А.В., Янчук И.Б., Котел Л.Ю., Чернявская Т.В., Бричка С.Я.</i> Формирование наночастиц оксида церия (IV) на поверхности углеродных нанотрубок	3,	17
<i>Булавин В.И., Вьюнник И.М.</i> Влияние температуры на аномальную электрическую проводимость протона в бесконечно разбавленных спиртовых растворах иодоводорода	4,	84
<i>Буряк Н.И., Волков С.В.</i> Низкотемпературный синтез наногетероструктур платины на оксидах кремния и циркония в органических растворителях	11,	17
<i>Бык С.В., Кублановский В.С.</i> Фазовые образования при анодном растворении серебра в дицианоаргентатном электролите	4,	106
<i>Власенко Василию Михайловичу</i> — 90	10,	128
<i>Волков С.В.</i> От классической физической химии неорганических соединений к современной физико-неорганической химии (научный и жизненный путь)	1,	3
<i>Волювач О.В., Стрельцова Е.А.</i> Адсорбция хлорида додецилпиперидиния из растворов, содержащих твины (Твин-40, Твин-60)	3,	21
<i>Воробец М.М., Воробец Г.И., Волощук А.Г., Тевтуль Я.Ю., Ткач В.Н.</i> Влияние способа подготовки и легирующих примесей на порообразование и структурную модификацию поверхности твердых растворов CdTe	1,	44

* Полуужирным шрифтом обозначен номер журнала.

<i>Галстян А.Г.</i> Каталитическое окисление ацетокситолуенов озоном в жидкой фазе	6,	99
<i>Галстян А.Г., Зьома И.А., Головченко А.С.</i> Кинетика и продукты жидкофазного окисления 4-аминотолуена озоном в присутствии стоп-реагента	12,	111
<i>Герасимчук А.И., Железнова Л.И., Мазуренко Е.А., Мурафа Н., Rogovцов А.А., Шубрт Я.</i> Плазмохимический синтез, структура тонких пленок оксида индия и зависимость их электрофизических и оптических свойств от режимов осаждения	3,	3
<i>Гетьман Е.И., Игнатов А.В., Лобода С.Н., Мухаммед А.Б. Абдуль Джабар, Пасечник Л.В., Жегайло А.О.</i> Твердые растворы в системе $Pb_{8-x}Nd_xNa_2(PO_4)_6 \cdot 2-x/2O_{x/2}$	9,	10
<i>Гончаруку Владиславу Владимировичу</i> – 70	10,	127
<i>Горбач Л.А., Бровко А.А., Слинченко Е.А., Гончарова Л.А., Сергеева Л.М., Сергеева Т.А.</i> Колориметрические тест-системы на основе молекулярно-импринтированных полимеров для селективного распознавания низкомолекулярных биоорганических молекул	3,	59
<i>Горбачук Н.П.</i> Высокотемпературные термодинамические свойства силицидов Ln_5Si_3 цериевой подгруппы	1,	87
<i>Гудыма Н.В., Трофимчук А.К.</i> Разнолигандные комплексы благородных металлов с тиокетоном Михлера на поверхности силикагеля, активированного N-(4-меркаптофенил)-N'-пропилмочевинными или аминобензотиазолпропильными группами	5,	47
<i>Гусев А.Н., Тополева З.М., Мешкова С.Б., Шульгин В.Ф.</i> Синтез и люминесцентные свойства комплексов цинка с азометиновыми производными 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазолов	9,	7
<i>Давиденко Ю.М., Фернандес Л.Т., Фернандес Л.Р., Гранда С.Г., Павленко В.А., Фрицкий И.О.</i> Строение и спектральные свойства моноядерного комплекса меди(II) с 3,4,5-триметил-1Н-пиразолом	3,	7
<i>Демчина М.Е., Белан Б.Д., Маняко Н.Б., Аксельруд Л.Г., Петрашко А., Качоровски Д., Калычак Я.М.</i> Взаимодействие компонентов в системе Tb—Mn—In при 870 К	5,	16
<i>Диук В.Е., Грищенко Л.Н., Задерко А.Н., Безуглая Т.Н., Яцимирский В.К.</i> Функционализация поверхности активированного угля для получения гетерогенных кислотных катализаторов	1,	34
<i>Дорошенко М.Н., Набока О.В., Мазуренко Е.А., Огенко В.М.</i> Синтез каталитически активных подложек для получения наноструктур германия (IV)	8,	94
<i>Дорожук В.А., Межуева М.С., Лелюшок С.А., Куличенко С.А.</i> Атомно-абсорбционное определение цинка и марганца в природных водах с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием	7,	57
<i>Дутка В.С.</i> Термическое разложение лаурилпероксида в органических растворителях	9,	64
<i>Егорова Л.М., Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Даценко В.В., Юрченко О.И., Добриян М.А.</i> Энергия активации растворения α -латуни в хлоридных растворах	6,	88
<i>Зажигалов В.А., Лапко В.Ф., Бачеригова И.В., Зайцев Ю.П., Герасимюк И.П.</i> Каталитическая активность нанесенных на активные угли Pd- и Pd-Au-катализаторов в реакции окисления монооксида углерода	4,	92
<i>Запольский А.К.</i> Наномицеллярные структуры в коллоидных системах	4,	71
<i>Захария А.Н., Журавлев А.С., Чеботарев А.Н., Колпак Р.Н., Полищук А.А.</i> Прямое электротермическое атомно-абсорбционное определение никеля в растительных жирах и маслах	12,	100
<i>Захария А.Н., Колпак Р.Н., Полищук А.А., Чеботарев А.Н., Мозолева Т.Н., Журавлев А.С.</i> Гидридный и непламенный варианты атомно-абсорбционного определения мышьяка и селена в природных водах	9,	51
<i>Зинченко В.Ф., Магунов И.Р., Садковская Л.В., Стоянова И.В., Тимухин Е.В., Витюкова Е.О., Ковалевская И.П.</i> Взаимодействие в системе $ZnS—ZnO—Sb_2S_3$	12,	78
<i>Иваненко А.П., Компаниченко Н.М., Омельчук А.А.</i> Влияние эвтектической смеси фторидов лития и натрия, примесей трифторида гадолиния (иттрия) на стойкость дифторида иттербия	8,	75
<i>Иваненко А.П., Нагорный П.Г., Бойко Р.С., Корниенко З.И.</i> Синтез твердых растворов замещения в системе $K_2O—P_2O_5—In_2O_3—M_2^{III}O_3$, где M^{III} — Cr, Fe, Mn	10,	90
<i>Игнатова Т.Д., Косянчук Л.Ф., Антоненко О.И., Тодосийчук Т.Т.</i> Влияние химической природы компонентов на процесс формирования <i>in situ</i> бинарных смесей линейных несовместимых полимеров	8,	121

<i>Игнатова Т.Д., Нестеров А.Е., Тодосийчук Т.Т., Маслак Ю.В.</i> Особенности фазового деления в ненаполненных и наполненных смесях полиметилметакрилата с полибутилметакрилатом . . .	3,	65
<i>Иценко С.С., Будзинская В.Л., Лебедев Е.В.</i> Гибридные органо-неорганические композиты на основе модифицированного полиакриламидом силиката натрия и уретанового олигомера . . .	1,	61
<i>Кобылянская С.Д., Гавриленко О.Н., Белоус А.Г.</i> Структура и электрофизические свойства системы натрийсодержащих ниобатов лития-лантана . . .	1,	20
<i>Ковальчук Е.П., Корень Я.М.</i> Синтез и исследование структуры композитов полианилина и серебра . . .	9,	20
<i>Козин В.Ф.</i> Образование гидридов при катодной поляризации олова в растворах сульфатной кислоты . . .	7,	41
<i>Козин Л.Ф., Лисогор А.И., Ковалевский В.И.</i> Перенапряжение выделения водорода в щелочном растворе на модифицированном электроде из нержавеющей стали . . .	9,	27
<i>Козьма А.А., Переш Е.Ю., Барчий И.Е., Сабов М.Ю., Беца В.В., Цигика В.В.</i> Термоэлектрические свойства эвтектических сплавов систем $TlBiSe_2-SnSe_2$ (Tl_2SnSe_3 , Tl_4SnSe_4) и $TlSnSe_4-Tl_9BiSe_6$. . .	9,	23
<i>Конференция I</i> международная по прикладной физико-неорганической химии . . .	12,	120
<i>Корженевская Н.Г., Рыбаченко В.И., Смоляр Н.Н., Абрамянц М.Г.</i> Структура и основные свойства производных имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридина . . .	6,	105
<i>Кормош Ж.О., Савчук Т.И.</i> Сенсор для потенциометрического определения бензоил пероксида в фармацевтических препаратах . . .	4,	115
<i>Короткова И.В., Сахно Т.В., Сахно Ю.Э., Дробитько И.К.</i> Квантово-химическое изучение стабильности анион-радикалов фторсодержащих иминов . . .	3,	43
<i>Костенко Е.Е.</i> Химико-аналитические свойства производных азокрасителей, иммобилизованных на анионе АВ-17х8, и применение их в анализе пищевых объектов . . .	8,	107
<i>Коханенко В.В., Маслюк Л.Н., Чмель Л.Л.</i> Физико-химическое моделирование механизмов самоочистки водоема в присутствии суспензии алюмосиликата . . .	5,	43
<i>Кравченко В.В., Котенко А.А., Луцюк А.Ф.</i> Влияние эффектов структуры и среды на скорость аминолиза 2-(β-галогено, β-метилвинил)-5-нитрофуранов . . .	6,	111
<i>Кричмар С.И., Безпальченко В.М.</i> Электрохимический сенсор с иод-йодидной системой для определения следовых количеств диоксида азота в газах . . .	11,	46
<i>Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П.</i> Энергия активации электровосстановления бис-гидроксиэтилиминодиацетатных комплексов палладия (II) . . .	5,	38
<i>Куделко Е.О., Мальцева Т.В.</i> Подвижность ионов $Cu(II)$, $Cd(II)$, $Pb(II)$, адсорбированных оксигидратными сорбентами $Al_2O_3 \cdot n H_2O$ и $Al_xM_{1-x}O_y \cdot n H_2O$, где $M - Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV)$. . .	5,	28
<i>Кулик Т.В., Азизова Л.Р., Паляница Б.Б., Земляков А.Е., Цикалова В.Н.</i> N-ацетилмурамоил-L-аланил-D-изоглутамин : иммобилизация и термические превращения на поверхности высокодисперсного кремнезема . . .	1,	82
<i>Куличенко С.А., Щербина М.Г.</i> Фазообразование в растворах цетилпиридиний хлорида в присутствии модифицирующих добавок . . .	5,	52
<i>Кутолей Д.А., Штеменко А.В.</i> Взаимодействие оксиэтилендифосфонатов меди с этилендиамином и 2-аминоэтанолом в водных растворах . . .	8,	84
<i>Кушнир О.В., Дорохов В.И., Мельниченко Н.В., Вовк М.В.</i> Циклоконденсация 1-арил-2,2,2-трифторо-1-хлорэтилизотиоцианатов с циклическими α-арил-N,N-кетенаминами . . .	9,	58
<i>Кушнир О.В., Караван В.В., Бурденюк И.П., Мельниченко Н.В., Вовк М.В.</i> Синтез, мембраностабилизирующая и бактерицидная активность катионогенных производных 4-арил-5-метоксикарбонил-3,4-дигидропиримидин-2-она . . .	2,	120
<i>Ларин В.И., Шаповалов С.А.</i> Взаимодействие комплексных ферроцианидных анионов с катионом пинацианола в водном растворе . . .	8,	79
<i>Лебедеву Евгению Викторовичу – 70</i> . . .	9,	72
<i>Левицкий В.Е., Ганчо А.В., Моравский В.С., Суберляк О.В.</i> Влияние природы растворителя на структурные параметры макромолекул поливинилпирролидона . . .	6,	124
<i>Лелюшок С.А., Куличенко С.А., Дорожук В.А.</i> Фазообразование в растворах неионного ПАВ ОП-7 в присутствии алифатических аминов при температуре помутнения . . .	4,	110
<i>Леоненко И.И., Александрова Д.И., Егорова А.В., Антонович В.П., Карасев А.А.</i> Новый комплекс тербия (III) в качестве флуоресцентного зонда на бычий сывороточный альбумин . . .	7,	50
<i>Лут Е.А., Шевченко А.П., Аксиментьева А.И.</i> Особенности электрохимического окисления глутаминовой кислоты в щелочной среде . . .	2,	105

<i>Мальшиева Т.Л., Головань С.В., Новиченко В.М.</i> Особенности надмолекулярной структуры смесей полиуретановый эластомер—поливинилхлорид	6,	119
<i>Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Песарогло А.Г.</i> Получение и характеристика разнометалльных комплексов s-(Na, K, Mg, Ca, Sr)-металлов на основе бис(цитрато)германатной кислоты	9,	3
<i>Марков В.И., Фарат О.К., Великая О.В., Варениченко С.А.</i> Реакции 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридин-4-карбонитрила	11,	54
<i>Моренко В.В.</i> Вязкость расплавов на основе оксидов бария и бора	12,	82
<i>Павлова О.В., Трачевский В.В., Мельник А.К., Супрунович В.И., Головки Д.А.</i> Состояние хрома (III) в концентрированных щелочных растворах	8,	89
<i>Памяти Мирона Онуфриевича Лозинского</i>	2,	127
<i>Пашинник В.Е., Козел В.Н., Шермолович Ю.Г.</i> Пиридил-2-,1-окси-пиридил-2- и пиридинил-2-трифторсульфураны	2,	115
<i>Першина Е.Д., Алексакин И.В.</i> Микроструктурные свойства и агрегативная устойчивость нанодисперсных растворов магнетита	2,	99
<i>Пирский Ю.К., Давиденко Ю.М., Ткаченко А.В., Павленко В.А., Фрицкий И.О.</i> Пиразолсодержащие координационные соединения меди (II)	11,	50
<i>Плутенко Т.А., Вьюнов О.И., Белоус А.Г.</i> Синтез материалов на основе системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$, проявляющих эффект ПТКС	11,	20
<i>Плутенко Т.А., Вьюнов О.И., Белоусов А.В.</i> Синтез и импедансометрические исследования сегнетоэлектриков-полупроводников на основе $(1-x)\text{BaTiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$	5,	23
<i>Поляков В.Е., Тарасевич Ю.И., Косоруков А.А., Грицык В.Е.</i> Состав и свойства сапонитов Украины	2,	95
<i>Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Я.</i> Электрические свойства и протонодонорная способность α -кетоглутаровой кислоты	7,	68
<i>Пономаренко С.П., Галкин А.П., Сивачек Т.Е., Боровиков Ю.Я.</i> Физико-химические свойства N-оксидов производных пиридина	3,	26
<i>Потапенко Э.В., Андреев П.Ю., Погорелова И.П.</i> Каталитическое окисление этилбензена озонном в растворе уксусной кислоты	6,	96
<i>Потаскалов В.А., Потаскалова Н.И., Зульфигаров А.О.</i> Строение тетрааквадикарбонатокобальтата (II) калия	4,	77
<i>Проблемы химии гетерогенных координационных и гибридных систем и материалов (сессия научных советов НАН Украины по проблемам “Неорганическая химия” и “Электрохимия”)</i>	1,	71
<i>Прокопьева Т.М., Садовский Ю.С., Савелова В.А., Соломойченко Т.Н., Пискунова Ж.П., Бантон К.А., Попов А.Ф.</i> Пероксигидрокарбонат- и пероксокарбонат-ионы как типичные α -нуклеофилы в реакции переноса фосфонильной группы	1,	54
<i>Пшеничный Р.Н., Омельчук А.А.</i> Влияние катионного состава солевой смеси на растворимость La_2O_3 во фторидных расплавах	2,	77
<i>Пшеничный Р.Н., Омельчук А.А.</i> Растворимость $\text{TiO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{NiO}$ в эвтектическом солевом расплаве системы $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$	10,	77
<i>Рудницкая А.А., Каменская Т.А.</i> Схема связи между характеристическими термодинамическими функциями и их переменными параметрами	12,	91
<i>Савельев Ю.В., Мищук Е.А., Травинская Т.В., Бабкина Н.В., Штомпель В.И., Усенко А.А.</i> Структура крахмалсодержащих иономерных полиуретанов	6,	115
<i>Савицкий Д.П., Макарова К.В., Макаров А.С.</i> Реологические свойства высококонцентрированных суспензий угля разной степени метаморфизма в присутствии триполифосфата натрия	4,	79
<i>Савченко И.А., Синюгина А.Т., Давиденко Н.А., Сыромятников В.Г., Студзинский С.Л., Колендо А.Ю.</i> Полимерные системы на основе 8-оксихинолина и их электрооптические свойства	3,	53
<i>Садовая И.В.</i> Каталитические эффекты солей в присутствии дибензо-18-краун-6 в реакции фенилосирана с бензойной кислотой в ацетонитриле	5,	31
<i>Симонова Т.Н., Дубровина В.А., Склярова Ю.А.</i> Экстракционно-фотометрическое определение хрома (III) с 4-(2-пиридилазо)резорцином в расслаивающихся водных системах	12,	105
<i>Смоляр Н.Н., Панкина О.Ю., Бондаренко А.И., Бородин Я.С., Греско С.В.</i> Синтез 1-(1,3-диалкил-2-оксобензимидазол-5-ил)-5-оксопирролидин-3-карбоновых кислот	4,	119
<i>Смоляр Н.Н., Коваль Т.С., Бородин Я.С., Еня В.И.</i> Взаимодействие 6-бром-5-нитро-1,3-дигидроимидазо[4,5-b]-пиридин-2-она и его N^1, N^3 -диалкилпроизводных с циклоалкил(арил)аминами	12,	116
<i>Снурникова О.В., Савченко А.А., Топоров С.В., Семенишин Н.Н., [Коровин Ю.В.,] Русакова Н.В.</i> Гетерометалльные системы на основе каликс[4]аренпорфириновых ионных ассоциатов	5,	3

<i>Современная неорганическая химия в Украине (по материалам XVIII Украинской конференции по неорганической химии)</i>	8,	126
<i>Соловьева Е.Д., Паикова Е.В., Чмель Л.Л., Рак А.В.</i> Структурные особенности и магнитные свойства модифицированных гексаферритов $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19+y}$	3,	14
<i>Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Волинец В.П., Петренко Т.П., Трофименко С.И.</i> Структурные и сорбционные свойства нового композита на основе биоконплексов природного происхождения и окисленного угля	10,	96
<i>Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Сыч Н.В., Цыба Н.Н., Петренко Т.П., Буждакова Х., Трофименко С.И.</i> Гибридные углеродно-минеральные материалы разного состава, их структурные и сорбционные свойства	1,	27
<i>Стезержанский Э.А., Гурьянова-Доскоц И.А., Омельчук А.А.</i> Внешнесферная ассоциация тиосульфатных комплексов серебра с катионами натрия в карбамидных растворах	4,	103
<i>Стезержанский Э.А., Гурьянова-Доскоц И.А., Омельчук А.А.</i> Кинетика электрохимического восстановления ионной пары $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]\}^{2-}$ в водном растворе	11,	43
<i>Стезержанский Э.А., Гурьянова-Доскоц И.А., Омельчук А.А.</i> Ускорение катионами щелочно-земельных металлов электрохимической реакции восстановления тиосульфатных комплексов серебра	10,	107
<i>Стезержанский Э.А., Гурьянова-Доскоц И.А., Омельчук А.А.</i> Электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра из карбамидных растворов	1,	40
<i>Стрюцкий А.В., Лысенков Э.А., Золотарев А.Р., Гуменная А.М., Вортман М.Я., Клименко Н.С., Рудаков В.М., Шевченко В.В.</i> Литийпроводящие органо-неорганические полимерные электролиты на основе уретанмочевинных алкоксисилильных прекурсоров	8,	116
<i>Съезд VI Украинский по электрохимии</i>	11,	61
<i>Тарасевич Ю.И.</i> Компенсационный эффект при хроматографическом исследовании термодинамики адсорбции углеводородов на природных и гидрофобизованных слоистых силикатах	11,	29
<i>Тарасевич Ю.И., Аксененко Е.В., Поляков В.Е.</i> Вывод обобщенного уравнения Ленгмюра и его применение для описания гидратации активных центров Мп-клиноптилолита	7,	15
<i>Тарасенко С.А., Зинченко В.Ф., Стоянова И.В., Витюкова Е.О.</i> Взаимодействие CaF_2 с соевым расплавом $\text{NaPO}_3\text{—NaCl(KCl)}$	11,	24
<i>Тимошенко М.В., Билявина Н.Н., Титов Ю.А., Маркив В.Я., Слободяник Н.С.</i> Изотермическое окисление порошков твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$	1,	9
<i>Тимухин Е.В., Быков А.А., Зинченко В.Ф., Мешикова С.Б.</i> Исследование взаимодействия в системе $\text{MgF}_2(\text{MgO})\text{—EuF}_3\text{—ZrF}_4$	1,	16
<i>Титов Ю.А., Слободяник Н.С., Краевская Я.А.</i> Изоморфное замещение атомов в слоистой структуре титанатов Диона—Якобсона $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	3,	10
<i>Титов Ю.А., Слободяник Н.С., Краевская Я.А.</i> Особенности механизмов образования слоистых индатов $\text{A}^{\text{II}}\text{LnIn}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr, Ba}$) из систем совместнокристаллизованных нитратов	6,	73
<i>Титов Ю.А., Слободяник Н.С., Полубинский В.В., Рожков Н.В.</i> Особенности образования четырехслойных перовскитоподобных соединений $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Ga, Fe, Sc, In}$)	10,	86
<i>Токменко И.И., Мирная Т.А., Яремчук Г.Г.</i> Фазовая диаграмма и оптические свойства жидкокристаллической системы $\text{Na,Co} \text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$	6,	82
<i>Третиник В.Ю., Слипенок Т.С., Борук С.Д., Макаров А.С.</i> Интенсивность процессов межчастичного взаимодействия в гидросуспензиях нитрида кремния	10,	101
<i>Трофименко С.И., Сыч Н.В., Пузий А.М., Цыба Н.Н.</i> Развитие пористой структуры в процессе химического активирования кизиловой косточки ортофосфорной кислотой	4,	99
<i>Трофимчук А.К., Лосев В.Н., Гудыма Н.В.</i> Особенности комплексообразования палладия (II) на поверхности химически модифицированных кремнезёмов	11,	32
<i>Трунова Е.К., Русакова Н.В., Бережницкая А.С., Смола С.С., Снурникова О.В., Макотрик Т.А.</i> Синтез и спектрально-люминесцентные свойства комплексов лантанидов с фосфонометил-аминоянтарной кислотой	12,	67
<i>Тульский Г.Г., Байрачный В.Б., Муратова Е.Н., Смирнов А.А.</i> Кинетика сомещенных процессов на анодах с комбинированным оксидно-металлическим покрытием в растворах сульфатной кислоты	7,	38
<i>Филиппенко Т.А., Николаевский А.Н., Грибова Н.Ю.</i> Особенности антиоксидантного действия фенолов при окислении этилбензола в эмульсии масло—вода	9,	61
<i>Фоманюк С.С., Краснов Ю.С., Колбасов Г.Я., Мирная Т.А., Асаула В.Н., Яремчук Г.Г.</i> Получение наночастиц CdSe методом электросинтеза	5,	35

Фреик Д.М., Туровская Л.В., Межиловская Л.И., Горичок И.В. Термодинамика и кристаллохимия точечных дефектов в кристаллах PbTe при двухтемпературном отжиге	2,	91
Фреик Д.М., Прокопьев В.В. (мл.), Горичок И.В. Термодинамика собственных точечных дефектов теллурида свинца	12,	88
Фрицкий И.О., Сердюк М.Л., Зновьяк Е.А., Гютлих Ф. Спиновые переходы в мооядерных и полимерных комплексах железа (II)	11,	3
Халявка Т.А. Фотокаталитическая и сорбционная активность титанцинковых и титанкадмиевых композитов	12,	84
Хитрич Г.Н., Сейфуллина И.И., Зуб В.Я. Синтез, строение, спектральные и магнитные характеристики координационных соединений хлорида меди (II) с тиокарбамоилсульфенамидами	5,	12
Хоменко Е.М. Исследование структуры и спектральных свойств молекулы НОВг методами ab initio	11,	38
Чеботарев А.Н., Рахлицкая Е.М. Массоперенос в гетерогенной системе диметилхлорсилан-аэросил—дипольный растворитель—водный раствор легкогидролизуемых катионов	6,	77
Черноус В.О., Грозав А.М., Вовк М.В. Синтез и некоторые превращения 2-амино-4-хлоро-1H-5-формилимидазолов	11,	57
Чугунов Б.М., Ковальчук Т.Н., Антонович В.П., Малиновский Е.К. Применение криоскопии для аттестации новых стандартных образцов состава пестицидов	9,	42
Шаповалов С.А. Взаимодействие анионов ализаринового красного С и катиона пинацианола в водном растворе	10,	81
Шаркина Н.О. Взаимодействие некоторых d- и f-металлов шестого периода в растворах Fe—Ni—S	10,	93
Шевченко В.В., Клименко Н.С., Стрюцкий А.В., Лысенков Э.А., Вортман М.Я. Протонпроводящие полимерные органо-неорганические электролиты на основе функционализированных прекурсоров	10,	120
Шевченко В.В., Клименко Н.С., Стрюцкий А.В., Лысенков Э.А., Вортман М.Я., Рудаков В.М. Синтез и свойства органо-неорганических протонпроводящих полимерных мембран на основе аминоксодержащих олигоэфирных прекурсоров	1,	66
Шелепенко В.В., Смирнова И.В. Теоретическая идентификация анодного аналитического сигнала в виде двойного пика в инверсионной вольтамперометрии системы свинец—дитизон на ртутно-пленочном электроде	10,	110.
Шелепенко В.В., Смирнова И.В., Попович З.П. Аппроксимационная формула симметричного анодного аналитического сигнала в инверсионной вольтамперометрии с ртутно-пленочным электродом	2,	110
Шишкина С.Н., Галаган Р.Л., Минаев Б.Ф. УФ-спектроскопия и квантово-химическое моделирование хемосорбционного комплекса палладий (II) гидроксида с цитрат-ионом	7,	20
Штейнберг Л.Я., Шейн С.М., Диброва В.М. Новый метод синтеза 4,4'-динитробензанилида	4,	122
Шульга С.В., Севериновская О.В., Варзацкий О.А., Покровский В.А., Волков С.В. Масс-спектрометрия (MALDI) макробициклических трисдиоксиматов железа (II)	7,	3
Ягупольский Л.М., Чернега О.И., Рябицкий А.Б., Герасев А.А., Качковский А.Д., Ягупольский Ю.Л. Электронное строение и спектры поглощения карбо- и дикарботиацианинов с полностью фторированной полиметиновой цепью	7,	62
Янко О.Г. Новый селенсодержащий лиганд Se ₉	12,	74
Яценко Т.В., Мальцева Т.В. Влияние пористой структуры и pH нулевого заряда оксигидратов M _x Mn _{1-x} O _y ·nH ₂ O на подвижность адсорбированных ионов Cu(II)	6,	93