

УДК 535.33 + 535.34 + 541.141.11

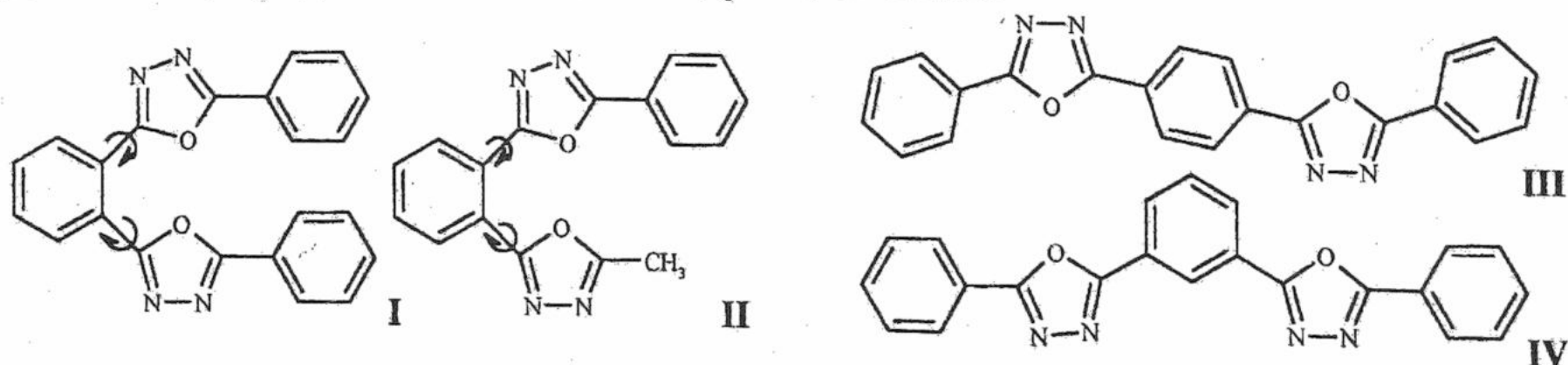
СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ ОКСАДИАЗОЛЬНЫХ АНАЛОГОВ орто-РОРОР

© 2000 А.О.Дорошенко, А.А.Верезубова, Л.М.Птягина

Синтезированы оксадиазольные орто-аналоги РОРОР, исследованы их спектральные свойства и кинетика флуоресценции. Показано, что исследуемые молекулы, являясь непланарными и асимметричными в основном состоянии, существенно уплощаются в возбужденном состоянии. Это является причиной наблюдаемых для них аномально больших значений Стокса сдвига флуоресценции.

Орто-аналоги РОРОР относятся к классу стерически затрудненных ароматических гетероциклических соединений, молекулы которых характеризуются существенной непланарностью в основном состоянии [1-3]. Введение в орто-положения центрального бензольного кольца объемных гетероциклических заместителей обуславливает возникновение стерических затруднений, которые минимизируются путем асимметричного разворота обоих гетероциклов вокруг ординарных связей, соединяющих их с центральным фениленовым фрагментом ($\theta_1 \sim 25-30^\circ$, $\theta_2 \sim 55-85^\circ$). В результате молекулы орто-аналогов РОРОР могут рассматриваться как бихромофорные системы с ослабленным взаимодействием между их хромоформными фрагментами [4,5]. В возбужденном состоянии орто-аналоги РОРОР в заметной степени уплощаются [3-6], что приводит к восстановлению нарушенного сопряжения (процесс структурной релаксации в S_1 -состоянии). При этом происходит существенное снижение энергии структурно-релаксированного возбужденного состояния, и, как следствие – увеличение Стокса сдвига флуоресценции [3-7].

До настоящего времени были синтезированы и изучены только оксазольные и оксазольно-оксадиазольные орто-аналоги РОРОР. Значительный теоретический и практический интерес представляло исследование полно-оксадиазольных аналогов орто-РОРОР, поскольку не было до конца ясно, являются ли закономерности, выявленные в наших более ранних работах [1-7] достаточно общими, или же аномальные характеристики орто-РОРОРов определяются свойствами оксазольного цикла. Кроме того, поскольку оксадиазольные производные флуоресцируют в более коротковолновой области спектра по сравнению с аналогичными производными оксазола [8], синтез оксадиазольных аналогов орто-РОРОР открывал перспективу получения более коротковолновых эффективных люминофоров этого класса. С этой целью нами были синтезированы полно-оксадиазольные аналоги орто-РОРОР (I и II), а также модельные соединения - пара- (III) и мета-изомеры (IV) соединения I, представленные на следующей схеме.



Для их получения была применена обычная схема синтеза орто-аналогов РОРОР, в данном случае включающая ацилирование бензгидразида (ацетгидразида) хлорангидридом оксадиазол-орто-карбоновой кислоты с последующей циклизацией продуктов ацилирования в $POCl_3$.

На рисунке 1 приведены спектры орто-аналогов РОРОР, в которых последовательно осуществлена замена одного и двух оксазольных циклов на оксадиазольные циклы, в таблице 1 представлены соответствующие численные данные, полученные путем математического разделения спектра на составляющие его полосы с использованием процедур, описанных нами ранее [3-5,7]. Как было показано [4], длинноволновый переход в спектре поглощения орто-аналогов РОРОР локализован на уплощенном фрагменте, включающем

концевое и центральное бензольные кольца с заключенным между ними гетероциклом (А), в то время как следующий за ним переход связан с выведенной из плоскости фрагмента А остальной частью молекулы (В). При этом форма спектра поглощения орто-аналогов РОРОР в значительной степени определяется относительной пространственной ориентацией вышеупомянутых фрагментов их молекул, А и В, [3,4,7].

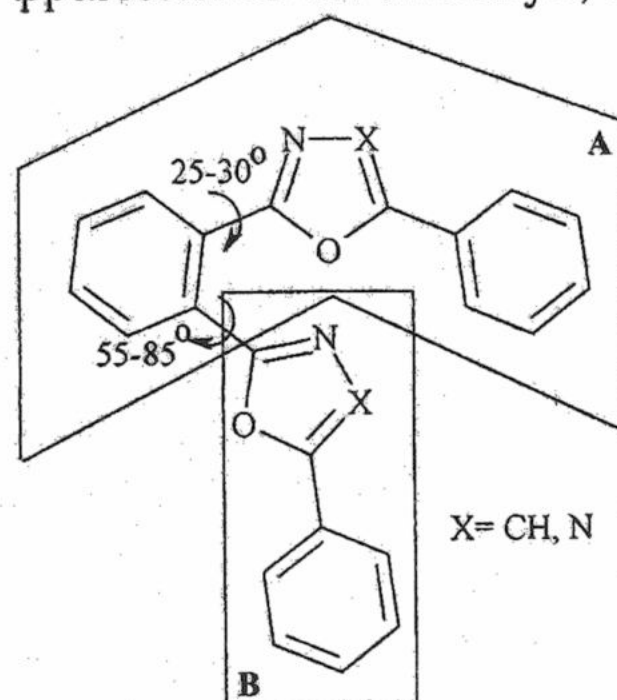


Таблица 1. Влияние природы гетероциклов в молекуле орто-аналогов РОРОР на их спектры поглощения (положения математически выделенных полос поглощения, октан, 20°C)

Соед.	Формула	$\nu_1, \text{см}^{-1}$	$\nu_2, \text{см}^{-1}$	ϵ_2/ϵ_1
V	(Ph-Ox-orthoPh)-Ox-Ph, орто-РОРОР	31700	35800	1.75
VI	(Ph-Ox-orthoPh)-Odz-Ph	31900	37500	1.64
I	(Ph-Odz-orthoPh)-Odz-Ph	34200	38700	1.62
II	(Ph-Odz-orthoPh)-Odz-CH ₃	35000	41100	1.26

здесь Ph, Ox и Odz — соответственно бензольное кольцо, оксазольный и оксадиазольный циклы (в формулах уплощенный фрагмент заключен в скобки), ν_1, ν_2 — положение максимумов, ϵ_2/ϵ_1 — отношение интенсивностей коротковолновой и длинноволновой полос.

Видно, что при замене одного из оксазольных циклов молекулы орто-РОРОР на оксадиазольный цикл положение длинноволновой полосы практически не изменяется, когда как для коротковолновой полосы поглощения имеет место гипсохромное смещение почти на 2000 см^{-1} . Эти факты свидетельствуют о том, что соединения V и VI имеют одинаковый уплощенный фрагмент — с оксазольным циклом, заключенным между двумя бензольными кольцами [2-7]. Замена другого оксадиазольного цикла приводит к значительному гипсохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения, меньше сказываясь на положении коротковолновой полосы в электронном спектре образующегося соединения.

Интенсивность поглощения, отн. ед.

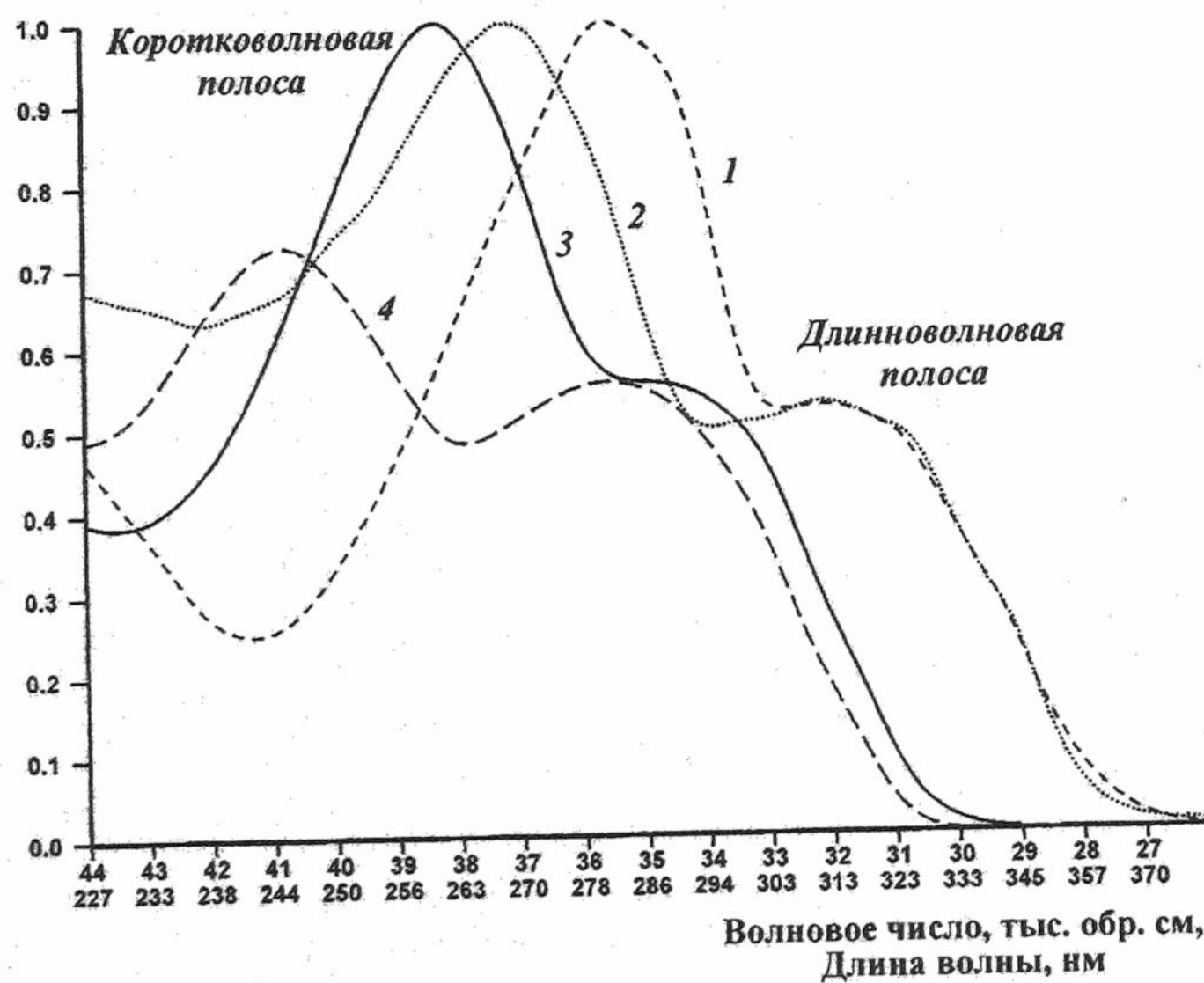


Рис. 1. Спектры поглощения в октане 1 — соед. V, 2 — соед. VI, 3 — соед. I, 4 — соед. II.

Это может быть связано с изменением природы более протяженного уплощенного фрагмента молекулы I по сравнению с VI, в который теперь входит другой гетероцикл. Относительная интенсивность обсуждаемых полос поглощения соединений I и V практически не изменяется, что может свидетельствовать о близости геометрии их молекул [3,4,7]. Таким образом, как и остальные орто-аналоги РОРОР, соединение I характеризуется выводом разуплощенного фрагмента из плоскости центрального бензольного кольца на углы от 55 до 85° [3,4,7], в результате чего сопряжение в этой молекуле в основном состоянии нарушается. Дополнительно подтверждают это заключение результаты, полученные для соединения II, у которого одно из бензольных колец заменено на метильную группу. Как и следовало предположить, отмеченное изменение структуры привело к уменьшению размеров сопряженной системы фрагмента В, когда как планарная часть молекулы (А) осталась без изменений. В результате этого коротковолновая полоса еще более повысила свою энергию, при этом положение длинноволновой полосы поглощения изменилось лишь очень незначительно. Определенное изменение взаимной пространственной ориентации структурно-выделяемых фрагментов молекулы II по сравнению с I проявилось в изменении соотношения интенсивностей ее коротковолновой и длинноволновой полос поглощения.

Спектральные свойства соединений I-IV в растворителях различной полярности представлены в таблице 2. Как и для родоначальника данного класса соединений, орто-РОРОР [4], для его полно-оксадиазольного аналога характерна близость энергии длинноволнового электронного перехода, локализованного на уплощенном дифенил-оксадиазольном фрагменте А к таковой для PPD, а энергии перехода, локализованного на разуплощенном оксадиазолил-фенильном фрагменте В – к таковой для MPD. Это еще раз подтверждает сделанное выше заключение об особенностях строения соединения I, а также вытекающее из этого предположение о бихромоформной природе этой молекулы.

Таблица 2. Спектрально-флуоресцентные характеристики синтезированных полно-оксадиазольных аналогов РОРОР и модельных соединений: 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола (PPD) и 2-фенил,5-метил-1,3,4-оксадиазола (MPD)

Соед.	Растворитель	ν_2 , см ⁻¹	ϵ_2	ν_1 , см ⁻¹	ϵ_1	ν_f , см ⁻¹	$\Delta\nu_{ST}$, см ⁻¹	ϕ
I	Октан	38590	26900	34070	15500	26040	8030	0.714
	Ацетонитрил	39290	28700	34830	22800	25760	9070	0.645
	Этанол	38440	35000	34560	22300	25540	9020	0.606
	Глицерин	36660	—	34220	—	25580	8640	0.548
II	Октан	40780	21300	35540	16400	27200	8340	0.769
	Ацетонитрил	40660	24600	36260	19900	26700	9560	0.615
	Этанол	40600	24500	36320	19900	26320	10000	0.618
III*	Октан	—	—	30800	—	27200	3600	0.966
	Ацетонитрил	—	—	30960	—	27200	3760	0.971
	Этанол	—	—	30900	—	27040	3860	0.872
IV*	Октан	—	—	33320	—	29920	3400	0.908
	Ацетонитрил	—	—	33700	—	29820	3880	0.957
	Этанол	—	—	33580	—	29760	3820	0.921
MPD*	Октан	—	—	38260	—	34880	3380	0.126
PPD*	Октан	—	—	33580	—	30440	3140	0.817

ν_f , $\Delta\nu_{ST}$ и ϕ — положение полосы, Стоксов сдвиг и квантовый выход флуоресценции. Для плоских модельных соединений, в спектрах которых существенно проявляется колебательная структура, положение полос определялось по второму минимуму второй производной (соединения, помеченные звездочкой). К сожалению, для ряда соединений вследствие их низкой растворимости не удалось измерить коэффициент молярного поглощения.

Спектры флуоресценции соединений I и II лежат в более длинноволновом спектральном диапазоне по сравнению с таковыми для их планарного модельного соединения III. Подобное явление уже неоднократно отмечалось нами для оксазольной серии [2-7]. В свое время [3,4] оно послужило основой для подтвержденного впоследствии предположения об уплощении этих молекул в возбужденном состоянии. Квантовые выходы стерически за-

трудненных оксадиазольных производных (табл.2) на 10-20% превышают таковые для их оксазольных аналогов [2-4], что может свидетельствовать либо о меньшем негативном влиянии непланарного строения их молекул на спектральные характеристики в оксадиазольном ряду, либо, в соответствии с нашими данными [6], указывать на определенное ускорение процесса структурной релаксации в возбужденном состоянии. В отличие от их оксазольных аналогов, для соединений I и II характерно заметное сольватно-индуцированное длинноволновое смещение спектров флуоресценции. Впрочем, подобное поведение оксадиазольных соединений уже отмечалось нами ранее [9,10]. Причем образование водородных связей с молекулами протонодонорных растворителей, по-видимому, не дает сколько-нибудь значительного дополнительного сдвига, и даже в этаноле и глицерине положение спектров испускания определяется преимущественно универсальным взаимодействием с растворителем.

Оценка скорости уплощения соединения I была проведена на основании анализа его время-разрешенных спектров флуоресценции в глицерине, представленных на рисунке 2, по ранее описанной методике [4]. Так же, как и для остальных орто-аналогов РОРОР, во время-разрешенных спектрах соединения I наблюдается значительный длинноволновый сдвиг полосы испускания во времени, достигающий 3300 см^{-1} . Спектр испускания I сначала уширяется, потом снова сужается, что свидетельствует о дискретном, а не о непрерывном типе структурной релаксации, происходящей в данном случае, что, характерно и для всех остальных исследованных нами орто-аналогов РОРОР. Измеренная скорость структурной релаксации соединения I, $4.6 \cdot 10^8\text{ с}^{-1}$, оказалась несколько большей по сравнению с таковой для незамещенных молекул орто-РОРОР и его моно-оксадиазольного аналога, впрочем подобная тенденция менее выражено прослеживалась и в наших предыдущих исследованиях.

Экспериментальная часть

Спектры поглощения измерены на спектрофотометре Hitachi U3210, спектры и квантовые выходы флуоресценции (относительно бисульфата хинина в 0.5 М серной кислоте [11]) - на спектрофлуориметре Hitachi F4010. Время-разрешенные спектры флуоресценции измерены на наносекундной импульсной установке [4].

Исследованные в данном сообщении соединения I и II были синтезированы конденсацией хлорангида 2-(5-фенил-1,3,4-оксадиазолил-2)-бензойной кислоты с бенз- или ацетгидразидами с последующей циклодегидратацией полученных диацилгидразинов в хлоркиси фосфора, $T_{\text{пл.}}$ 108-110°C (I), 107-108°C (II). Необходимая для синтеза 2-(5-фенил-1,3,4-оксадиазолил-2)-бензойная кислота была получена по методике [12].

Синтез соединений III и IV был осуществлен по схеме, включающей ацилирование бензгидразида дихлорангидами терефталевой или изофталевой кислот с последующей циклизацией полученных диарилгидразинов в присутствии POCl_3 , $T_{\text{пл.}}$ 308-309°C (III), 240°C (IV).

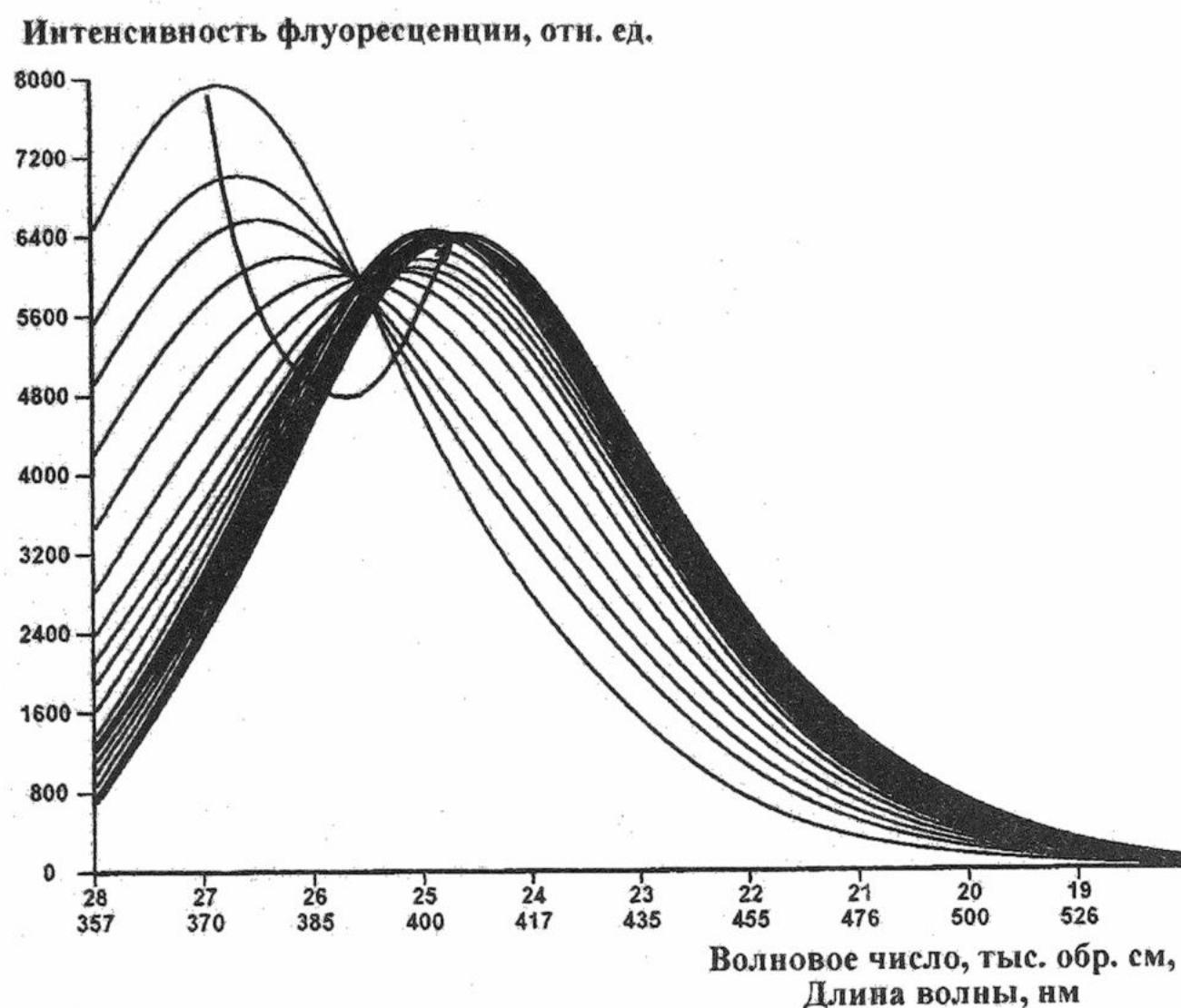


Рис. 2. Время-разрешенные спектры флуоресценции соедин. I в глицерине при 20°C. Временной интервал между кривыми испускания - 0.4 нс.

Полученные соединения очищались многократной перекристаллизацией из октана и этанола.

Литература

1. Doroshenko A.O., Patsenker L.D., Baumer V.N., Chepeleva L.V., Van'kevich A.V., Kirichenko A.V., Yarmolenko S.N., Scherschukov V.M., Mitina V.G., Ponomaryov O.A. Molecular Engineering. 1994. V.3. P.343-352.
2. Дорошенко А.О., Баумер В.Н., Кириченко А.В., Шершуков В.М., Толмачев А.В. Химия гетероцикл. соед. 1997. №11 (365). С.1549-1558.
3. Кириченко А.В., Дорошенко А.О., Шершуков В.М. Хим. физика. 1998. Т.17, №9. С.41-48.
4. Doroshenko A.O., Kirichenko A.V., Mitina V.G., Ponomaryov O.A. J. Photochem. Photobiol., A:Chem. 1996. V.94. P.15-26.
5. Doroshenko A.O., Kyrychenko A.V., Baumer V.N., Verezubova A.A., Ptyagina L.M. J. Mol. Struct. 2000. V.524. P.289-296.
6. Дорошенко А.О. Журн. физ. химии. 2000. Т.74, №5. С.886-890.
7. Doroshenko A.O., Kyrychenko A.V., Waluk J. J. Fluorescence. 2000. V.10, №1. P.41-48.
8. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. М.: Химия, 1984. 336 с.
9. Дорошенко А.О. Вестник ХГУ, Хим. науки. 1997. №1. С.44-49.
10. Дорошенко А.О. Хим. физика. 1999. Т.18, №5. С.40-44.
11. Melhuish W.A. J. Phys. Chem. 1961. V.65, №2. P.229-235.
12. Brouwer W.G., MacPherson E.J., Ames R.B., Neidermeyer R.W. Патент США, кл.71-92, (A 01 N 9/22), № 3964896, заявл. 5.02.1975, № 547155, опубл. 22.06.1976.

Поступила в редакцию 30 мая 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. № 477. Chemical Series. Issue 5(28). A.O.Doroshenko, A.A.Verezubova, L.M.Ptyagina. Synthesis, spectral properties and dynamics of excited state structural relaxation of oxadiazolic analogs of ortho-POPOP.

Oxadiazolic analogs of ortho-POPOP have been synthesised, their spectral properties and dynamics of the excited state structural relaxation have been investigated. It has been shown, that the compounds on study while substantially non-planar and asymmetric in their ground state, in the excited state become much more planar. This is the reason for their abnormally high fluorescence Stokes shifts.

УДК 547.787.2+535.33+535.34

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И РЕАКЦИЯ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ФОТОПЕРЕНОСА ПРОТОНА В МОЛЕКУЛЕ 2-(2'-БЕНЗАМИДОФЕНИЛ)-5-ФЕНИЛ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА

© 2000 Е.А.Посохов, А.О.Дорошенко, В.Т.Скрипкина*, В.М.Шершуков*

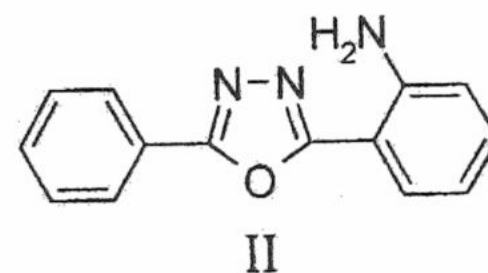
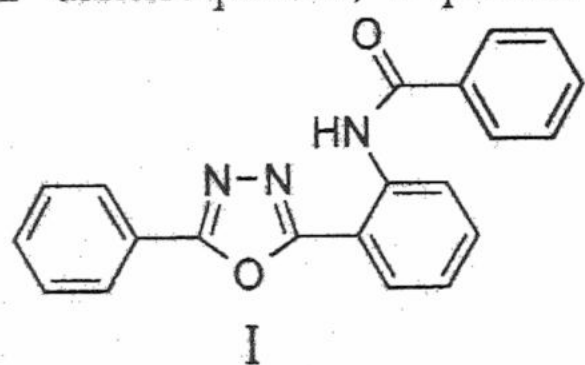
Спектрально-люминесцентные свойства 2-(2'-бензамидофенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазола были изучены в апротонных растворителях различной полярности. Во всех случаях зафиксирована двухполосная флуоресценция, свидетельствующая о протекании реакции внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии, не наблюдавшаяся у 2-(2'-аминофенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазола. Таким образом, бензоилирование аминогруппы повышает ее NH-кислотность настолько, что делает возможным участие в реакции фотопереноса протона в качестве протодонора.

Введение

Благодаря широкому применению в биологии и химии, реакция внутримолекулярного фотопереноса протона (ВМФПП) является одним из наиболее интенсивно изучаемых в последнее время фотопроцессов [1-5]. В большинстве случаев в качестве протодонора выступает гидроксигруппа, а в качестве протонаакцептора – атом кислорода карбонильной группы или атом азота (=N-атом) различных гетероциклов. При переходе в возбужденное состояние происходит согласованное увеличение кислотности протодонора и основности протонаакцептора, что делает возможным протекание процесса ВМФПП.

Известно лишь несколько случаев, когда в качестве протодонора выступает атом азота аминогруппы [6,7]. Кислотность этой группировки очень мала [6] (в S_0 -состоянии $pK_a > 16$, в S_1 -состоянии $pK_a^* \sim 12$), однако подвижность протона может быть увеличена при замене одного из ее атомов водорода на какую-либо электроноакцепторную группу [6,7]. В результате подобной замены наблюдается появление полосы флуоресценции фототаутомера для 1-(ациламино)-антрахинона [6], а также значительное увеличение интенсивности фототаутомерной флуоресценции в случае 2-(2'-бензамидофенил)-бензимидазола [7] по сравнению с его небензоилированным аналогом.

Целью данного исследования было изучение спектрально-люминесцентных свойств 2-(2'-бензамидофенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазола (I) в сравнении с таковыми для модельной молекулы, 2-(2'-аминофенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазола (II).



Экспериментальная часть

Электронные спектры поглощения были измерены на спектрофотометре *Hitachi* U-3210. Спектры и квантовые выходы флуоресценции – на спектрофлуориметре *Hitachi* F-4010. Все спектральные измерения проводились при температуре 20°C. Квантовые выходы флуоресценции были определены относительно раствора бисульфата хинина в 0.5 М водной H_2SO_4 [8]. Вводились квадратичные поправки на различие в показателях преломления эталонного и измеряемого растворов [9]. Все флуоресцентные исследования проводились для разбавленных растворов, оптическая плотность которых на длине волны возбуждения не превышала 0.15÷0.2 (концентрации растворов 10^{-5} ÷ 10^{-6} М).

Используемые для измерений растворители (октан, толуол, ацетонитрил) были очищены и осушены по известным методикам [10].

* НИИ монокристаллов НАН Украины, Харьков

Изучение кинетики затухания флуоресценции проводилось на импульсном флуорометре [11], работающем в режиме счета одиночных фотонов в наносекундном диапазоне. Оценки констант скорости реакции ВМФПП были получены согласно методу, предложенному ранее [11,12]. Необходимое для этого математическое разделение спектров флуоресценции на индивидуальные полосы проводилось с помощью программы, использующей нелинейный метод наименьших квадратов (алгоритм Флетчера-Пауэлла) и аппроксимирующей форму индивидуальной полосы флуоресценции лог-нормальной функцией [13].

Расчет электронных спектров проводился в рамках π -электронного метода ППП с учетом до 100 однократно возбужденных конфигураций. Использовался набор специальных полуэмпирических параметров для систем с водородными связями [14].

Обсуждение результатов

Как и следовало ожидать, в спектрах поглощения (табл.1) бензоилирование аминогруппы II проявляется в значительном коротковолновом смещении, причиной которого является гораздо меньший по абсолютному значению мезомерный эффект бензамидной группировки по сравнению с аминогруппой (например, значения σ_p^+ - констант для NH_2 и NHCOCH_3 -групп составляют -1.11 и -0.25 , соответственно [10]). В результате, по своему положению спектры поглощения I в использованной серии растворителей оказываются более близкими к таковым для незамещенного 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола [15], нежели к спектрам II.

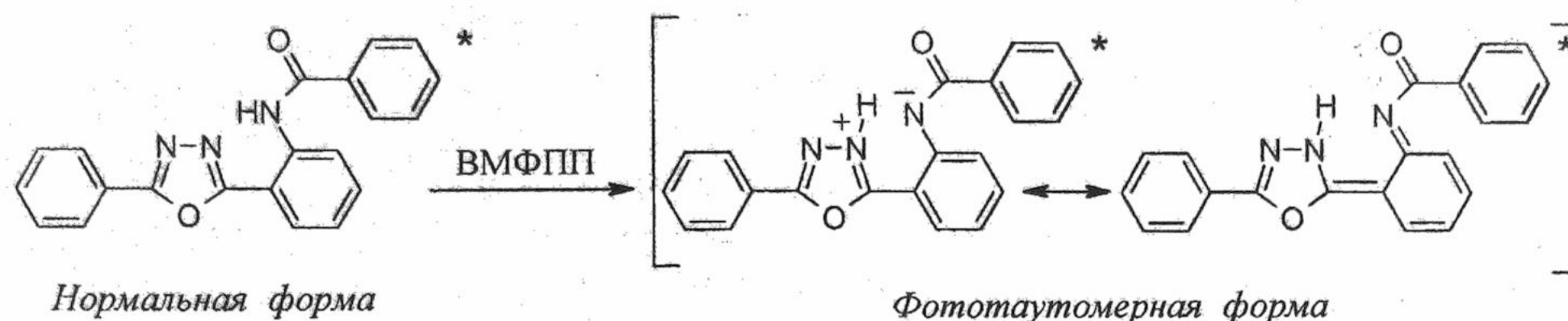
Таблица 1. Спектральные характеристики соединений I и II

Со- ед.	Растворитель	ν_{abs} , см^{-1}	ν_{fl}^N , см^{-1}	$\Delta\nu_{ST}^N$, см^{-1}	ν_{fl}^T , см^{-1}	$\Delta\nu_{ST}^T$, см^{-1}	ϕ^T/ϕ^N	ϕ_Σ	τ , нс	$K_{ВМФПП}$, с^{-1}
I	Октан	30460	26960	3500	18160	12300	0.23	0.029	0.12	$1.8 \cdot 10^9$
	Толуол	30480	26300	4180	18560	11920	0.20	0.026	0.16	$1.4 \cdot 10^9$
	Дихлорэтан	30940	26340	4600	18580	12360	0.95	0.012	—	—
	Ацетонитрил	31300	25600	5700	18600	12700	1.02	0.004	—	—
II	Октан	29000	25320	3680	—	—	—	0.148	1.1	—
	Толуол	28820	24700	4120	—	—	—	0.312	2.6	—
	Дихлорэтан	28840	24180	4660	—	—	—	0.365	2.9	—
	Ацетонитрил	28880	23200	5680	—	—	—	0.493	4.1	—

ν_{abs} — максимум длинноволновой полосы поглощения, ν_{fl}^N , ν_{fl}^T — максимумы полос флуоресценции (N — нормальная форма, T — фототаутомер), $\Delta\nu_{ST}$ — соответствующие Стоксовы сдвиги флуоресценции, ϕ^T/ϕ^N — отношение парциальных квантовых выходов полос флуоресценции таутомерной и исходной форм, ϕ_Σ — суммарный квантовый выход флуоресценции, τ — время жизни фототаутомера (для соединения I) или нормальной формы (для соединения II).

Кроме того, следует отметить, что для длинноволновой полосы поглощения соединения I характерно небольшое коротковолновое смещение при увеличении полярности растворителя (табл.1, рис.1). До сих пор подобное поведение было зафиксировано в оксадиазольном ряду только для дизамещенных соединений, содержащие электроноакцепторные заместители во 2 и 5 бензольном кольцах [16].

В спектрах флуоресценции модельного соединения II (табл.1) имеется только одна полоса в области 25000 см^{-1} , что свидетельствует об отсутствии реакции ВМФПП. В отличие от соединения II, спектры флуоресценции I являются двухполосными (рис.1), что говорит о протекании реакции переноса протона в возбужденном состоянии. Коротковолновая полоса в ультрафиолетовой области ($27000 \div 26000 \text{ см}^{-1}$) может быть отнесена к испусканию исходной (нормальной) формы, а полоса в области $19000 \div 18000 \text{ см}^{-1}$ — к испусканию фототаутомера. Стоксов сдвиг полосы флуоресценции фототаутомера (12000 см^{-1}) может быть классифицирован как аномально большой.



Таким образом, замена атома водорода аминогруппы соединения II на бензоильную группу ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-$) делает возможным протекание реакции ВМФПП, по-видимому, вследствие повышения подвижности атома водорода группировки N-H.

Спектры возбуждения флуоресценции, измеренные для полос 26000 см^{-1} и 18000 см^{-1} , практически совпадают друг с другом, а также с соответствующим спектром поглощения. Это свидетельствует в пользу чисто динамического механизма образования фототаутомерных форм, то есть о полном смещении равновесия в основном состоянии в сторону исходной формы.

С ростом полярности растворителя, полоса испускания нормальной формы смещается в длинноволновую область спектра, а полоса испускания фототаутомера, наоборот, — в коротковолновую область (рис.1). Длинноволновый сдвиг полосы испускания нормальной формы и связанное с ним увеличение Стоксова сдвига является следствием возрастания ее дипольного момента в возбужденном состоянии. Подобное увеличение полярности, по-видимому, является отражением существенного смещения электронной плотности с орто-бензоиламино-замещенного кольца на оксадиазольный цикл (с учетом приведенных ниже данных квантовохимических расчетов).

С другой стороны, коротковолновый сдвиг полосы испускания фототаутомерной формы, наблюдаемый при увеличении полярности растворителя, отражает уменьшение полярности возбужденного фототаутомера по сравнению с соответствующим S_0 -состоянием.

В результате протекания реакции ВМФПП наблюдается значительное тушение флуоресценции (табл.1): суммарный квантовый выход соединения I заметно снижен по сравнению с квантовым выходом соединения II. Уменьшение эффективности флуоресценции соединения I может быть вызвано целым рядом причин, например, тушением флуоресценции в продукте реакции ВМФПП — фототаутомерной форме; присутствием бензоильной группы, которая может вносить в систему электронных уровней молекулы низко лежащие триплетные уровни, локализованные на карбонильной группе (вследствие этого может наблюдаться увеличение скорости интеркомбинационной конверсии в нормальной форме). Кроме того, еще одной возможной причиной тушения флуоресценции может быть образование непланарных ТИСТ-состояний, возможное участие которых в тушении флуоресценции ВМФПП-молекул неоднократно рассматривалось в литературе, например, В. Реттигом [17]. Однако вклад последнего механизма, по-видимому, не очень значителен, поскольку в жесткой полимерной среде, в которой подобные высокоамплитудные внутримолекулярные движения затруднены, нами не наблюдалось заметного возгорания флуоресценции I (в противоположность его гидроксильным аналогам [18]).

Резкое уменьшение суммарного квантового выхода и увеличение соотношения ϕ^T/ϕ^N для соединения I с ростом полярности растворителя (табл.1, рис.1) может быть вызвано следующими причинами: а) увеличением эффективности безызлучательной дезактивации

Интенсивность поглощения и флуоресценции, отн. ед.

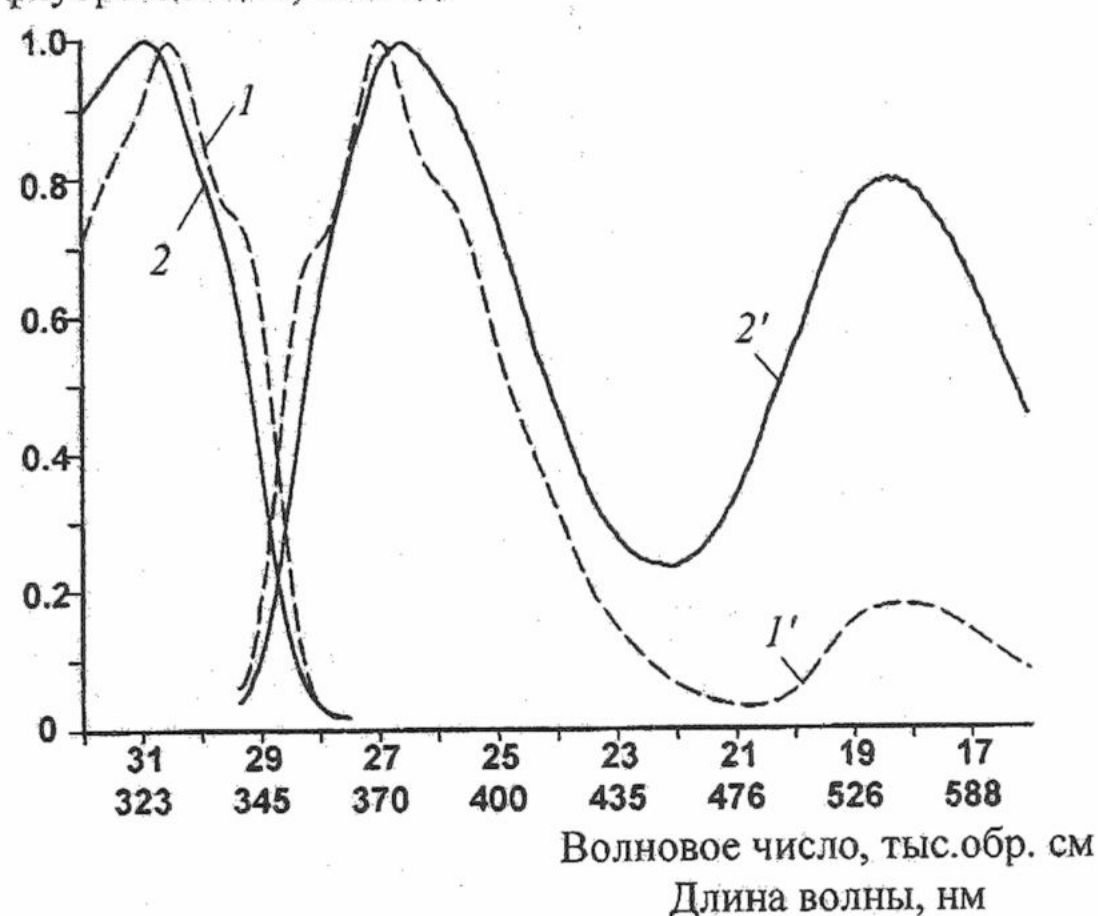


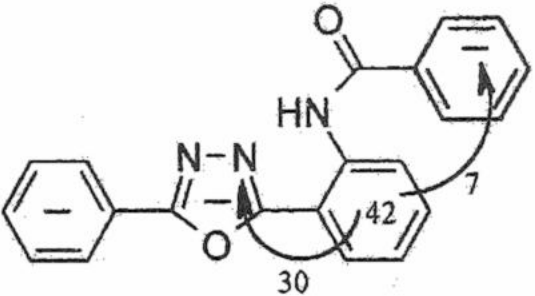
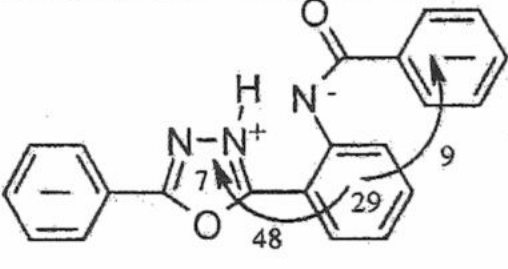
Рис. 1. Спектры поглощения и флуоресценции (обозначены штрихом) соедин. I в октане (1,1) и дихлорэтане (2,2).

в нормальной форме; б) ростом скорости ВМФПП с последующим увеличением дезактивации в фототаутомере. Если бы безызлучательная дезактивация в нормальной форме была связана с наличием низколежащего триплетного $\pi\pi^*$ -уровня карбонильной группы, то увеличение полярности растворителя, наоборот, должно было бы приводить к уменьшению вероятности конкурирующего с флуоресценцией процесса интеркомбинационной конверсии, поскольку энергетическая разность между $S_1(\pi\pi^*)$ и $T(\pi\pi^*)$ уровнями в подобных условиях будет только увеличиваться.

Наблюдаемый коротковолновый сдвиг полосы флуоресценции фототаутомерной формы I, свидетельствующий о меньшей ее полярности в возбужденном состоянии по сравнению с основным состоянием, в целом не очень хорошо согласуется с гипотезой об увеличении скорости ВМФПП в более полярной среде. Данные, приведенные в таблице 1, также не подтверждают это предположение, показывая даже незначительное снижение скорости реакции фотопереноса протона при переходе от октана к толуолу. Вместе с тем, дальнейшее отслеживание ситуации не представляется возможным ввиду резкого падения квантового выхода, делающего затруднительным аналогичные измерения в более полярных растворителях.

Скорость реакции ВМФПП и, соответственно, соотношение ϕ^T/ϕ^N в случае соединения I (табл.1) оказались гораздо меньшими, чем аналогичные параметры 2-(2'-ОН-фенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазола ($K_{ВМФПП} \sim 10^{10} \div 10^{11} \text{ с}^{-1}$, $\phi^T/\phi^N \sim 52$) [12]. Этот факт может быть связан с меньшей подвижностью протона бензоиламиногруппы ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-NH-}$) по сравнению с таковой для гидроксигруппы.

Таблица 2. Рассчитанные характеристики электронных переходов (энергии, см^{-1} , перераспределение электронной плотности в S_1^* состоянии) для нормальной и фототаутомерной форм 2-(2'-бензамидофенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазола (I)

Соед.	Нормальная форма				Фототаутомерная форма	
	ν_{SO-SI}	Δq_N^{Het}	Δq_N^{NH}	Числа переноса заряда	ν_{SO-SI}	Числа переноса заряда
I	27970	-0.074	+0.357		20521	

Δq_N^{Het} и Δq_N^{NH} — изменения зарядов на атоме азота гетероцикла и на атоме азота NH-группы нормальной формы при переходе в возбужденное состояние. Отрицательные величины Δq соответствуют росту, положительные — уменьшению электронной плотности. Локальные числа переноса заряда [19] представлены на молекулярных диаграммах внутри соответствующих фрагментов. Межфрагментные числа переноса заряда [19] представлены на стрелках, указывающих направления перераспределения электронной плотности.

Для объяснения полученных экспериментальных данных были проведены квантовохимические расчеты в рамках метода ППП ССП КВ (табл.2) с привлечением для описания характера перераспределения электронной плотности в возбужденном состоянии чисел переноса заряда [19]. Как следует из результатов расчета нормальной формы, при ее возбуждении происходит перемещение электронной плотности с 2-фенильного фрагмента на оксадиазольный цикл и, в несколько меньшей степени, — на акцепторный фрагмент -CO-Ph . Это приводит к согласованному увеличению кислотности протонодонорной и основности протоноакцепторной группировок, что является причиной и движущей силой наблюдаемой реакции ВМФПП.

Из данных, представленных в таблице 2, следует также, что и фототаутомерная форма соединения I характеризуется наличием значительного переноса заряда при электронном возбуждении: с фрагмента $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}^-$ на оксадиазольный цикл и, в заметно меньшей степени, на другой электроноакцепторный акцепторный фрагмент, -CO-Ph . Как было показано нами ранее [12], подобное перемещение электронной плотности в возбужденных фототаутомерных формах может быть связано с одной из возможных причин тушения их

флуоресценции. Таким образом, результаты проведенных расчетов хорошо согласуются с наблюдаемыми малыми квантовым выходом и временем жизни фототаутомера (табл.1), являющимися проявлением низкой флуоресцентной способности соединения I.

Литература

1. Formosinho J.S., Arnaut G.L. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1993. V.75. P.1-20.
2. Formosinho J.S., Arnaut G.L. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1993. V.75. P.21-48.
3. Ormson S., Brown R. Progress In Reaction Kinetics. 1994. V.19. №1. P.45-91.
4. Le Gourrierec D., Ormson S., Brown R. Progress In Reaction Kinetics. 1994. V.19. №1. P.211-275.
5. Douhal A., Lahmani F., Zewail AH. Chem. Phys. 1996. V.207. P.477-498.
6. Smith T.P., Zaklika K.A., Thakur K., Barbara P.F. J. Amer. Chem. Soc. 1991. V.113. P.4035-4036.
7. Santra S., Krishnamoorthy G., Dogra S.K. Chem. Phys. Lett. 1999. V.311. P.55-61.
8. Melhuish W.A. J. Phys. Chem. 1961. V.65. № 2. P.229-235.
9. Kotelevskiy S.I. J. Lumin. 1998. V.79. № 3. P.211-214.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 536 с.
11. Doroshenko A.O., Kirichenko A.V., Mitina V.G. Ponomaryov O.A. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1996. V.94. № 1. P.15-26.
12. Doroshenko A.O., Posokhov E.A., Verezubova A.A., Ptyagina L.M. J. Phys. Org. Chem. 2000. V.13. P.253-265.
13. Siano D.B., Metzler D.E. J. Chem. Phys. 1969. V.51. № 5. P.1856-1861.
14. Griffiths J. Dyes and Pigments. 1982. V.3. № 2-3. P.211-233.
15. Дорошенко А.О., Скрипкина В.Т., Посохов Е.А., Обухова Е.Н., Шершуков В.М. Химия гетероцикл. соед. 1997. № 7. С.988-994.
16. Попова Н.А., Юшко Э.Г., Красовицкий Б.М., Минкин В.Н., Любарская А.Э., Гольдберг М.Л. Химия гетероцикл. соед. 1983. №1. С.26-32.
17. Vollmer F., Rettig W. J. Photochem. Photobiol., A: Chem. 1996. V.95. P.143-155.
18. Дорошенко А.О., Посохов Е.А. Теор. и эксперим. химия. 1999. Т.35. №6. С.357-361.
19. Лузанов А.В. Успехи химии. 1980. Т.30. № 11. С.2086-2117.

Поступила в редакцию 30 мая 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. № 477. Chemical Series. Issue 5(28). E.A.Posokhov, A.O.Doroshenko, V.T.Skripkina, V.M.Shershukov. Spectral-luminescent properties and excited state intramolecular proton transfer reaction in the molecule of 2-(2'-benzamido-phenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole.

Spectral-luminescent properties of 2-(2'-benzamido-phenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole have been studied in different aprotic solvents of various polarity. In contrast to 2-(2'-aminophenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole, dual fluorescence (normal and tautomer emission) has been observed in case of 2-(2'-benzamido-phenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole in all the solvents, indicating that the ESIPT reaction occurs. Thus, the presence of the electron withdrawing benzoyl group enhances the protonodonor ability of amino group and, hence, makes the ESIPT reaction possible.

УДК 541.8+541.45+547.633.6

СОГЛАСОВАННОСТЬ ШКАЛ КИСЛОТНОСТИ, ПОЛУЧЕННЫХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ И ИНДИКАТОРНЫМ МЕТОДАМИ В ВОДНОМ БУТАНОЛЕ-1

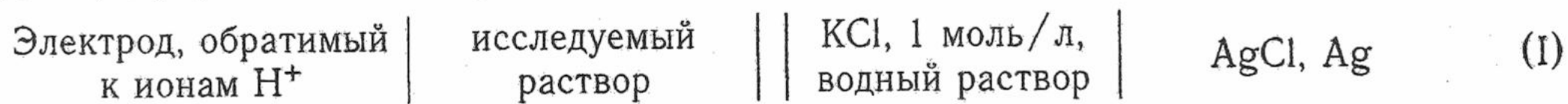
© 2000 О.Н.Тычина, Т.А.Бережная, В.И.Бороденко, Н.О.Мchedлов-Петросян

Сопоставлены значения величин pK_a органических кислот (салициловой, уксусной, диэтилбарбитуровой), полученные потенциометрическим и индикаторным методами в системе вода-бутанол-1 с массовой долей спирта 82%. В этом смешанном растворителе наблюдается значительное изменение относительной силы уксусной и бензойной кислот по сравнению с водой.

Введение

Смеси воды с бутанолом-1 практически не исследованы с точки зрения их влияния на кислотно-основные равновесия. Одной из возможных причин может быть ограниченная смешиваемость воды с этим спиртом. Поэтому в качестве исследуемой смеси нами была выбрана водно-спиртовая смесь вблизи границы расслоения с массовой долей бутанола-1 82% (равновесная фаза спиртового слоя в условиях расслоения при 25°C содержит 79.73% бутанола-1 [1]). Ранее в этом смешанном растворителе мы исследовали протолитические равновесия серии красителей, ионизирующихся в широком интервале кислотности [2,3].

Для проведения корректного исследования подобных систем и сопоставления результатов со значениями pK_a в воде необходимо надежно контролировать значения $pa_{H^+}^*$ (то есть pH, стандартизованные к бесконечному разбавлению в данном растворителе). Поэтому нами были разработаны образцовые буферные растворы, которые далее применяли для градуировки цепи с переносом типа (I):



Эту цепь использовали затем для определения значений $pa_{H^+}^*$ рабочих буферных смесей с постоянной ионной силой, в которых измеряли электронные спектры поглощения индикаторных красителей.

Значения $pa_{H^+}^*$ буферных растворов позволяют рассчитать термодинамические значения pK_a соответствующих кислот. С другой стороны, проведенные нами спектрофотометрические измерения позволяют определить значения pK_a различных буферных кислот индикаторным методом и сопоставить их между собой.

Настоящая работа посвящена сопоставлению данных о кислотности ($pa_{H^+}^*$, pK_a), полученных потенциометрическим и индикаторным методами. В качестве индикаторов использованы сульфоталеины ($HB^- \rightleftharpoons B^{2-} + H^+$).

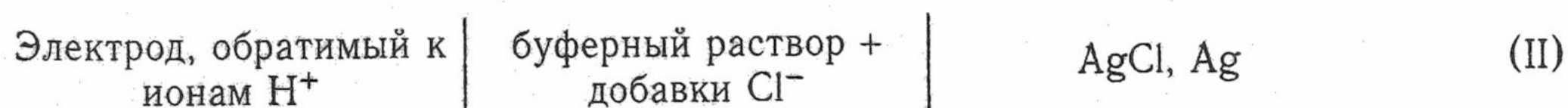
Экспериментальная часть

Бутанол-1 очищали по известной методике [4]. Салициловую кислоту очищали перекристаллизацией. Фенол перегоняли с воздушным холодильником. Препараты красителей бромфенолового синего (БФС), бромкрезолового пурпурового (БКП) и фенолового красного (ФК) использовали без дополнительной очистки. Косвенным подтверждением индивидуальности и чистоты использованных красителей являлось согласие результатов спектрофотометрических исследований (длины волны в максимуме поглощения и значения pK_a в водном растворе) с литературными данными [5].

Рабочие растворы для измерения оптической плотности готовили объемным разбавлением с использованием бескарбонатного раствора гидроксида натрия. При приготовлении растворов, в которых весь краситель находится в щелочной форме, применяли добавки водного раствора аммиака (≈ 17 моль/л). Поглощение измеряли на спектрофотометре СФ-46 при 25 °С в области длин волн вблизи максимума поглощения формы B^{2-} . Специальные проверки при высоких концентрациях индикаторов показали, что поглощение формы NB^- в использованной спектральной области во всех случаях пренебрежимо мало.

Результаты и обсуждение

Значения величин $pa_{H^+}^*$ образцовых буферных растворов определены тремя различными методами: методом Национального Бюро Стандартов США, основанном на измерении ЭДС цепи без переноса типа (II), и методом с использованием водных стандартных буферных растворов и методом Комаря, которые основаны на измерении ЭДС цепи с переносом типа (I).



Основы методов подробно изложены ранее [6], а результаты, полученные для исследуемой смеси, приведены в таблице 1.

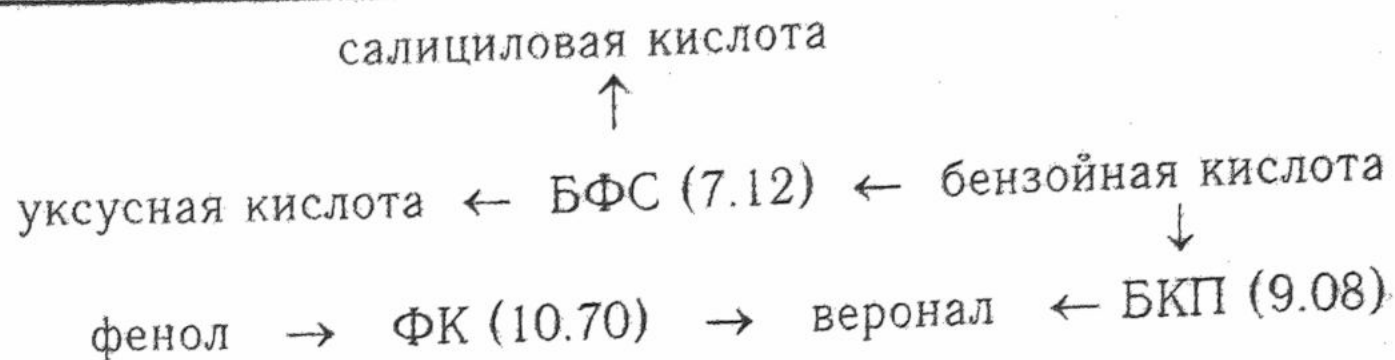
Таблица 1. Кислотность буферных растворов в системе вода-бутанол-1 с массовой долей спирта 82% (шкала моль/кг)

Состав буферного раствора, моль/кг		$pa_{H^+}^*$		
		метод НБС США, ± 0.05	метод водн. станд., ± 0.14	метод Комаря, ± 0.10
Пикриновая кислота	0.01	2.49	2.33	2.59
Пикрат лития	0.01			
Салициловая кислота	0.015	5.49	5.55	5.59
Салицилат натрия	0.015			
Бифталат калия	0.01	6.24	6.31	6.35
Бензойная кислота	0.01	7.06	7.04	7.17
Бензоат лития	0.01			
Фенол	0.02	12.15	—	—
Гидроксид лития	0.01			

Указанные в таблице доверительные интервалы (при $\alpha = 0.95$, $n = 4$) характеризуют воспроизводимость величин кислотности, полученных с учетом определенных внутермодинамических допущений каждого из методов.

Метод НБС США не содержит неопределенностей, связанных с наличием диффузионного потенциала, поэтому результаты, полученные именно этим методом, использовали для дальнейших расчетов.

Наличие надежных значений $pa_{H^+}^*$ буферных растворов в рассматриваемой смеси позволило определить значения pK_a перечисленных буферных и некоторых других неокрашенных кислот также и методом "последовательных перекрываний" с применением ряда красителей. При этом использовали следующую схему (в скобках приведены значения pK_a красителей (± 0.02) в исследуемой смеси в шкале концентраций моль/л):



В качестве реперной точки выбрано значение pK_a бензойной кислоты, равное 7.42, полученное из $pa_{H^+}^*$ буферного раствора.

Разность значений pK_a бензойной и салициловой кислот в исследуемой смеси оценивали, исходя из значений индикаторного отношения в растворах указанных кислот с БФС при одинаковой ионной силе по соотношению:

$$\begin{aligned}
 \Delta = pK_{(HA)_I} - pK_{(HA)_II} = & \lg \frac{D_B - D_{II}}{D_{II}} - \lg \frac{C_{(HA)_II} - C_{NaOH}}{C_{NaOH}} - \\
 & - \lg \frac{D_B - D_I}{D_I} - \lg \frac{C_{(HA)_I} - C_{NaOH}}{C_{NaOH}}
 \end{aligned} \quad (1)$$

где $(HA)_I$ и $(HA)_{II}$ — буферные кислоты; D_B — оптическая плотность формы B^{2-} ; D — оптическая плотность рабочего раствора; C — аналитические концентрации компонентов, моль/л.

В тех случаях, когда значения ионной силы различались, вносили соответствующие поправки на величину коэффициентов активности, используя второе приближение Дебая-Хюккеля, при этом параметр a принимали равным 5 Å.

В случае бензойной и салициловой кислот величина Δ составляет 1.56. Следовательно, pK_a салициловой кислоты принимает значение 5.86, что хорошо совпадает со значением, полученным из $pa_{H^+}^*$ буферного раствора (5.89).

Процедура, применяемая в случае уксусной кислоты, аналогична вышеописанной.

Разность значений pK_a веронала и бензойной кислоты определяли в буферных растворах этих кислот с красителем БКП. Полученное значение Δ в этом случае равно 2.51. Отсюда значение pK_a веронала найдено равным 9.93. С другой стороны, значение pK_a этой кислоты оценили через значение pK_a красителя ФК. Последнее было определено из измерений оптической плотности этого красителя в фенолятных буферных растворах. При этом значение pK_a фенола приняли равным 12.51 (рассчитано из значения $pa_{H^+}^*$ образцового буферного раствора). Отсюда pK_a (ФК) = 10.74; Δ = 0.42. Следовательно, для веронала pK_a = 10.32. Таким образом, оценки значений pK диэтилбарбитуровой кислоты индикаторным методом с ФК и БКП отличаются на 0.4 единицы. Интересно отметить, что даже еще большее различие в значениях pK_a этой кислоты, найденных индикаторным методом с использованием БКП (значение pK_a которого определено в бензоатных буферных растворах) и рассчитанного из значения $pa_{H^+}^*$ (найденного методом НБС США) наблюдается в абсолютном этиловом спирте: 13.1 и 13.7 по данным Кольтгоффа [7] и Бейтса [8], соответственно.

Возможно, причины указанных расхождений кроются в особенностях поведения БКП в буферных растворах. С другой стороны, нельзя полностью исключить возможность протекания реакций так называемого "гомосопряжения" в буферных растворах, приводящих к образованию частиц HA_2^- , например, в случае веронала. Однако потенциометрические измерения значений $pa_{H^+}^*$ верональных буферных растворов различного состава, прове-

денные нами, не дают объективных оснований для таких предположений. То же можно сказать и о многочисленных измерениях $pa_{H^+}^*$ бензоатных буферных растворов.

С учетом этих обстоятельств мы отдаем предпочтение значению pK_a веронала в исследуемой смеси, равному 10.32. Кроме того, используя имеющиеся значения ЭДС цепи с переносом типа (I) во всех рабочих верональных буферных растворах, получили дополнительную оценку этой величины, равную 10.38. Поэтому наиболее достоверным значением pK_a веронала считаем 10.35.

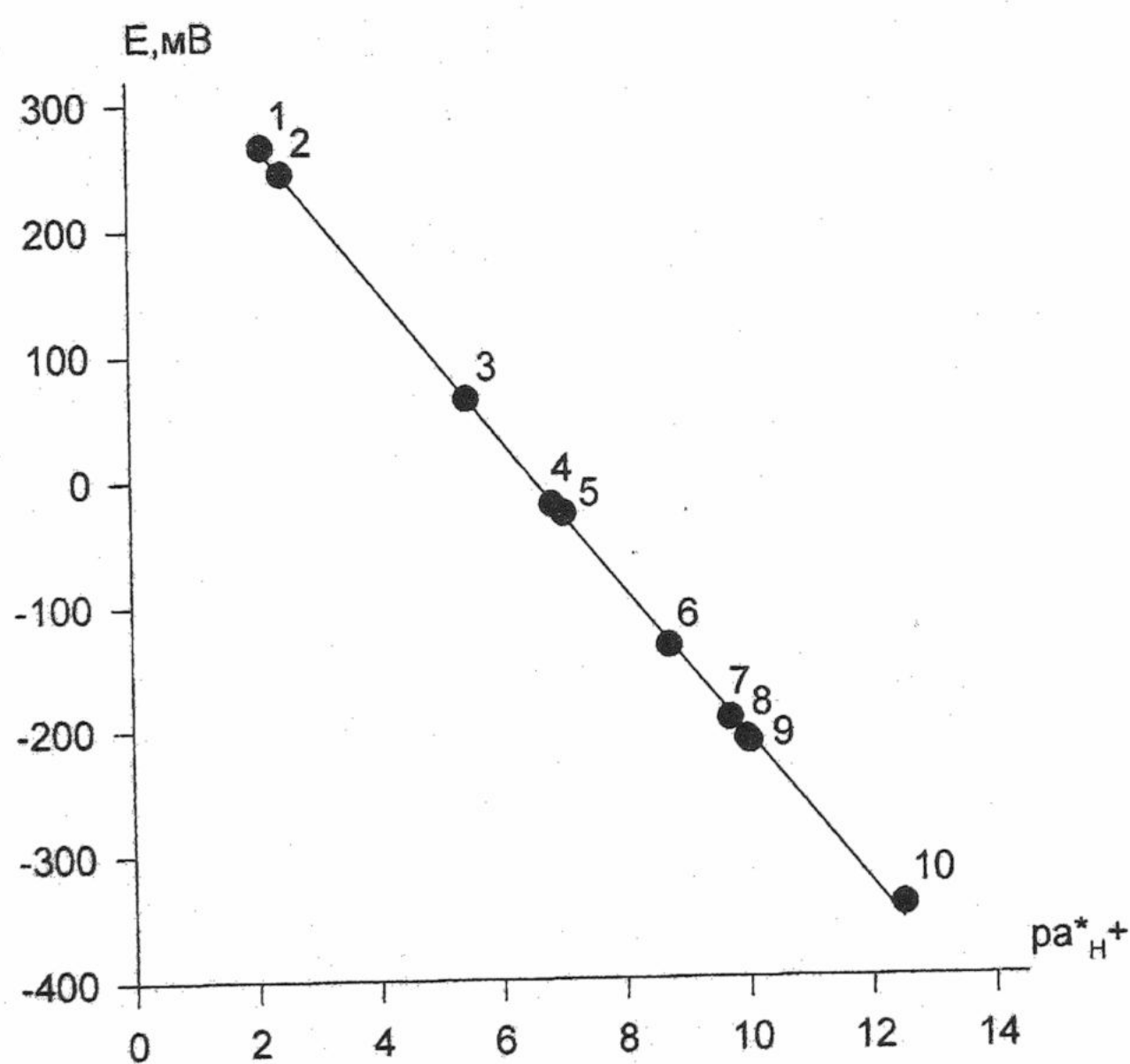
Таблица 2. Величины pK_a кислот в системе вода-бутанол-1 при массовой доле спирта 82% (шкала моль/л; погрешность ± 0.05)

Кислота	pK_a (потенциометрический метод)	pK_a (индикаторный метод)
Пикриновая	2.23	—
Салициловая	5.89	5.86
Уксусная	(7.22)	7.36
Бензойная	7.42	—
Диэтилбарбитуровая (веронал)	(10.38)	10.32
Фенол	12.51	—

В скобках приведены значения, оцененные из данных по ЭДС в цепях с переносом типа (I) с использованием калибровочной кривой $E = f(pa_{H^+}^*)$, представленной на рисунке 1.

Рис.1. Зависимость ЭДС

цепи (I) от $pa_{H^+}^*$ в системе с массовой долей бутанола-1 82%: 1 – раствор хлорной кислоты (0.014m $HClO_4$); 2 – пикратный буфер (0.02m HPi , 0.01m $LiOH$); 3 – салицилатный буфер (0.015m $HSal$, 0.015m $NaSal$); 4 – ацетатный буфер (0.02m HAc , 0.01m $LiOH$); 5 – бензоатный буфер (0.01m HBz , 0.01m $LiBz$); 6-9 – верональные буферы (0.249m $HVer$, 0.124m $LiOH$; 0.033m $HVer$, 0.016m $LiOH$; 0.024m $HVer$, 0.012m $LiOH$; 0.02m $HVer$, 0.01m $LiOH$, соответственно); 10 – фенолятный буфер (0.02m $PhOH$, 0.01m $LiOH$).



Как видно из результатов таблицы 2, в данной исследуемой водно-спиртовой смеси значение pK_a уксусной кислоты несколько меньше, чем pK_a бензойной кислоты, чего не наблюдалось в других спиртовых и водно-спиртовых растворителях. Интересно, что

такая картина наблюдается в системе вода - тетрагидрофуран [9]. Таким образом, ΔpK_a двух кислот (уксусной – бензойной) изменяется от 0.56 в воде до (-0.06) в исследуемой водно-спиртовой смеси. Еще более интересен тот факт, что в абсолютном бутиловом спирте эта величина ΔpK_a опять становится положительной и равной 0.1[3]. Наиболее вероятной причиной обнаруженного факта может быть эффект избирательной сольватации.

Литература

1. Справочник по растворимости. / Под ред. В.Б. Когана. 1963. Т.1. С.405.
2. Mchedlov-Petrossyan N.O., Tychina O.N., Berezhnaya T.A., Alekseeva V.I., Savvina L.P. Dyes and Pigments. 1999. V.43. P.33-46.
3. Тычина О.М. Автореф. дис...канд. хім. наук. Харків. 2000. 20 с.
4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во ин. лит, 1958. 518 с.
5. Индикаторы / Под ред. Э. Бишоп. М.: Мир, 1976. Т.1. 496 с.
6. Тычина О.Н., Бережная Т.А., Уварова О.Н., Александров В.В. Вісник ХДУ. 1997. Хім. науки. №1. С.156-163.
7. Guss L.S., Kolthoff I.M. J. Amer. Chem. Soc. 1940. V.62. №2. P.249-251.
8. Bates R.G. Electroanalytical Chem. and Interfacial Electrochem. 1971. V.29. №1. P.1-19.
9. Muinasmaa U., Rafols C., Bosch E., Roses M. Anal. Chim. Acta. 1997. V.340. P.133-141.

Поступила в редакцию 24 мая 2000 г

Kharkov University Bulletin. 2000. № 477. Chemical Series. Issue 5(28). O.N.Tychina, T.A.Berezhnaya, V.I.Borodenko, N.O.Mchedlov-Petrossyan. Agreement between the acidity scales obtained by potentiometric and indicator methods in the mixed solvent water-butanol-1.

The pK_a values of several organic acids in the system water-butanol-1 (mass. fraction of alcohol 82%) have been obtained by potentiometric method. The pK_a values have been compared with those estimated by the indicator method. A considerable change of relative strength of acetic and benzoic acids as compared with water is observed in this mixed solvent.

УДК 541.13

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ И ИОННОЙ АССОЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В АЦЕТОНИТРИЛЕ:

I. ПЕРХЛОРАТ РУБИДИЯ, ПЕРХЛОРАТ ЦЕЗИЯ, НИТРАТ СЕРЕБРА

© 2000 П.В.Ефимов, О.Н.Калугин, И.Н.Вьюнник, А.М.Жолновач

Измерена электрическая проводимость (ЭП) растворов нитрата серебра и перхлоратов рубидия и цезия в ацетонитриле при 5, 15, 25, 35, 45 и 55⁰С в диапазоне концентраций 0.0004–0.006 моль/л. Определены предельная молярная ЭП (ПМЭП) и константы ассоциации исследованных электролитов в ацетонитриле. Рассчитаны ПМЭП ионов.

Изучение свойств неводных растворов электролитов вызывает немалый интерес. Одними из наиболее изученных являются растворы электролитов в ацетонитриле. Наличие данных по числам переноса [1] позволяет разделить предельную молярную электрическую проводимость на ионные составляющие и выяснить влияние природы сольватированных частиц на их подвижность в растворе. Однако, отсутствие данных по политермическим исследованиям электрической проводимости ацетонитрильных растворов солей, содержащих в частности ионы рубидия, цезия и серебра не дает возможности сделать обобщенные выводы в должной мере. Данная работа посвящена определению электрической проводимости растворов RbClO_4 , CsClO_4 и AgNO_3 в ацетонитриле при различных температурах.

Синтезированные перхлораты рубидия и цезия [2] и нитрат серебра (квалификации ХЧ) трижды перекристаллизовывали из воды и сушили до постоянной массы. Ацетонитрил (квалификации Ч) кипятили с оксидом фосфора (V) в течении 2 ч с последующей перегонкой. После чего, кипятили и перегоняли с предварительно прокаленным карбонатом калия. Чистоту растворителя контролировали по удельной электропроводности. Физико-химические свойства ацетонитрила, рассчитанные по данным [3], приведены в табл.1.

Таблица 1. Плотность ρ (г/см³), вязкость η (сПа), диэлектрическая проницаемость ϵ ацетонитрила

	278.15 K	288.15 K	298.15 K	308.15 K	318.15 K	328.15 K
ρ	0.7982	0.7875	0.7767	0.7659	0.7550	0.7442
η	0.4201	0.3778	0.3426	0.3128	0.2875	0.2657
ϵ	39.22	37.55	35.96	34.45	33.01	31.64

Методика эксперимента и математическая обработка опубликованы ранее [3]. Результаты измерений приведены в табл. 2–4.

Таблица 2. Концентрационная зависимость молярной электрической проводимости RbClO_4 в ацетонитриле ($C \cdot 10^4$ (моль/л), $\Lambda \cdot 10^4$ (См·м²/моль))

278.15 K		288.15 K		298.15 K	
C	Λ	C	Λ	C	Λ
4.1331	148.19	4.0777	164.92	4.0217	181.52
5.2089	147.63	5.1391	163.97	5.0686	180.39
7.2396	145.83	7.1425	161.86	7.0446	178.29
9.2573	144.35	9.1332	160.31	9.0080	176.47
10.935	143.10	10.789	159.03	10.641	175.00
14.232	141.28	14.041	156.93	13.848	172.58
18.104	139.33	17.861	154.62	17.616	170.03

Таблица 2. Продолжение

278.15 K		288.15 K		298.15 K	
С	Λ	С	Λ	С	Λ
22.835	136.81	22.529	151.64	22.220	167.03
29.732	134.82	29.333	149.46	28.931	164.20
39.216	131.33	38.690	145.49	38.160	159.83
50.448	128.68	49.771	142.42	49.089	156.17
64.691	125.18	63.824	138.49	62.949	151.75
308.15 K		318.15 K		328.15 K	
С	Λ	С	Λ	С	Λ
3.9658	198.30	3.9094	216.48	3.8535	235.38
4.9981	196.59	4.9270	214.89	4.8565	233.02
6.9466	194.69	6.8478	212.09	6.7498	229.68
8.8827	192.66	8.7563	209.90	8.6311	227.31
10.493	191.04	10.343	208.15	10.195	225.42
13.656	188.29	13.462	204.99	13.269	221.84
17.371	185.53	17.124	201.88	16.879	218.40
21.911	182.02	21.598	197.04	21.290	214.63
28.529	178.94	28.123	194.49	27.721	210.35
37.629	174.12	37.094	189.03	36.563	204.18
48.407	170.06	47.718	184.45	47.036	198.99
62.074	165.09	61.191	178.91	60.316	192.80

Таблица 3. Концентрационная зависимость молярной электрической проводимости CsClO₄ в ацетонитриле (С · 10⁴ (моль/л), Λ · 10⁴ (См · м²/моль))

278.15K		288.15K		298.15K	
С	Λ	С	Λ	С	Λ
5.5370	147.73	5.4628	164.00	5.3878	180.19
6.9102	146.62	6.8176	162.58	6.7242	178.80
8.8602	145.11	8.7414	160.92	10.845	174.77
11.146	143.51	10.996	159.05	13.944	172.52
14.329	141.55	14.137	157.01	18.133	169.57
18.634	139.19	18.385	154.38	23.121	166.70
23.760	136.92	23.442	151.76	29.290	163.31
30.100	134.32	29.696	148.77	37.610	159.71
38.650	131.57	38.132	145.53	48.686	155.53
50.031	128.33	49.362	141.84	64.465	150.47
66.246	124.34	65.360	137.30	—	—
308.15K		318.15K		328.15K	
С	Λ	С	Λ	С	Λ
5.3129	197.00	5.2373	214.28	5.1624	232.25
6.6307	195.23	6.5363	212.28	6.4428	229.90
10.695	190.79	10.543	207.39	10.392	224.42
13.749	188.20	13.554	204.50	13.360	221.17

Таблица 3. Продолжение

308.15K		318.15K		328.15K	
С	Λ	С	Λ	С	Λ
17.881	184.84	17.626	200.85	17.374	216.94
22.800	181.58	22.475	197.20	22.154	213.04
28.883	177.89	28.472	192.45	28.065	208.50
37.087	173.92	36.560	188.54	36.038	203.59
48.010	169.22	47.328	183.34	46.652	197.61
63.571	163.65	62.668	177.12	61.773	190.74

Таблица 4. Концентрационная зависимость молярной электрической проводимости AgNO_3 в ацетонитриле ($\text{С} \cdot 10^4$ (моль/л), $\Lambda \cdot 10^4$ ($\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$))

278.15 K		288.15 K		298.15 K	
С	Λ	С	Λ	С	Λ
3.9727	146.36	3.9194	162.47	3.8657	178.17
6.4137	143.27	6.3277	158.85	6.2409	174.37
8.4937	141.27	8.3798	156.54	8.2649	171.68
10.293	139.51	10.155	154.47	10.016	169.44
15.420	135.07	15.213	149.40	15.004	163.77
19.099	132.10	18.843	145.95	18.584	160.16
23.364	129.76	23.051	143.29	22.735	156.89
28.370	127.01	27.990	140.10	27.606	153.23
35.068	123.70	34.598	136.31	34.123	148.93
43.614	119.91	43.029	131.87	42.439	143.85
53.150	115.66	52.438	127.32	51.719	138.95
64.491	111.68	63.627	123.04	62.754	134.19
308.15 K		318.15 K		328.15 K	
С	Λ	С	Λ	С	Λ
3.8119	194.00	3.7577	210.31	5.9798	220.21
6.1541	189.80	6.0665	205.97	7.9191	217.59
8.1500	186.85	8.0340	202.80	9.5965	214.63
9.8763	184.37	9.7357	199.88	14.377	206.76
14.796	178.03	14.585	192.64	17.807	201.88
18.326	173.92	18.065	188.22	21.784	197.23
22.419	170.26	22.100	183.97	32.696	186.46
27.222	166.20	26.835	179.45	40.663	179.36
33.649	161.43	33.170	174.14	49.555	172.91
41.849	155.69	41.253	167.71	60.129	166.59
51.000	150.18	50.274	160.58	—	—
61.882	144.93	61.001	155.91	—	—

Были определены предельная молярная электрическая проводимость Λ_0 и константа ассоциации K_A . Результаты расчета приведены в табл. 5 и 6.

Таблица 5. Константа ассоциации K_A (л/моль) электролитов в ацетонитриле.

T, K	AgNO ₃	RbClO ₄	CsClO ₄
278.15	74.4±1.3	26.7±0.6	30.3±0.2
288.15	78.1±1.2	29.1±0.5	32.9±0.2
298.15	83.8±0.6	31.7±0.6	34.9±0.3
308.15	90.0±0.6	33.9±0.9	37.4±0.2
318.15	98.2±1.3	37.5±1.1	40.7±0.6
328.15	100.6±1.5	41.1±0.7	44.0±0.4

Таблица 6. Предельная молярная электрическая проводимость $\Lambda_0 \cdot 10^4$ (См·м²/моль) в ацетонитриле

T, K	AgNO ₃	RbClO ₄	CsClO ₄
278.15	154.95±0.37	155.91±0.22	156.79±0.09
288.15	172.52±0.32	173.39±0.18	174.03±0.08
298.15	189.32±0.21	190.94±0.17	191.36±0.11
308.15	206.31±0.30	208.53±0.25	209.46±0.11
318.15	224.04±0.70	228.23±0.48	228.28±0.33
328.15	240.40±0.84	247.59±0.32	247.35±0.21

Экспериментальные и литературные данные были описаны квадратичными уравнениями, где t – температура в градусах Цельсия:

$$\Lambda_{RbClO_4}^0 = 147.82 + 1.6372 \cdot t + 0.003214 \cdot t^2 \quad (1)$$

$$\Lambda_{CsClO_4}^0 = 148.54 + 1.6485 \cdot t + 0.002698 \cdot t^2 \quad (2)$$

$$\Lambda_{AgClO_4}^0 [4] = 146.24 + 1.7707 \cdot t + 0.001457 \cdot t^2 \quad (3)$$

$$\Lambda_{AgNO_3}^0 = 146.34 + 1.7358 \cdot t - 0.000416 \cdot t^2 \quad (4)$$

$$\lambda_{ClO_4^-}^0 [1] = 80.42 + 0.8980 \cdot t + 0.001262 \cdot t^2 \quad (5)$$

Деление предельной молярной электрической проводимости на ионные составляющие проводили согласно закону Кольрауша:

$$\lambda_{Rb^+}^0 = \Lambda_{RbClO_4}^0 - \lambda_{ClO_4^-}^0 \quad (6)$$

$$\lambda_{Cs^+}^0 = \Lambda_{CsClO_4}^0 - \lambda_{ClO_4^-}^0 \quad (7)$$

$$\lambda_{Ag^+}^0 = \Lambda_{AgClO_4}^0 - \lambda_{ClO_4^-}^0 \quad (8)$$

$$\lambda_{NO_3^-}^0 = \Lambda_{AgNO_3}^0 - \lambda_{Ag^+}^0 \quad (9)$$

Результаты расчета приведены в табл.7.

Таблица 7. Предельная молярная электрическая проводимость $\Lambda_0 \cdot 10^4$ (См·м²/моль) ионов в ацетонитриле

Т, К	$\lambda_{Ag^+}^0$	$\lambda_{NO_3^-}^0$	$\lambda_{Rb^+}^0$	$\lambda_{Cs^+}^0$	$\lambda_{ClO_4^-}^0$
278.15	70.09	84.86	71.14	71.91	84.94
288.15	79.13	93.39	78.93	79.70	94.17
298.15	87.86	101.46	87.10	87.78	103.66
308.15	96.30	110.01	95.66	96.15	113.40
318.15	105.62	118.42	104.62	104.80	123.39
328.15	114.41	125.99	113.96	113.74	133.63

Литература

1. Barthel J., Iberl L., Rossmäier J., Gores H.J. J. Solution Chem. 1990, V.19, №4, P.321–337.
2. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
2. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико–химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. 256 с.
3. Ефимов П.В., Калугин О.Н., Вьюнник И.Н., Жолновач А.М. Вестник Харьковского университета. 1999. №437. Химия. Вып. 3(26) С.129-132.

Поступила в редакцию 31 мая 2000 г

Kharkov University Bulletin. 2000. № 477. Chemical Series. Issue 5(28). P.V.Efimov, O.N.Kalugin, I.N.Vyunnik, A.M.Zholnovach. Temperature dependence of electrical conductance and ionic association of electrolytes in acetonitrile. I. Rubidium perchlorate, caesium perchlorate, silver nitrate.

Electrical conductance of rubidium perchlorate, caesium perchlorate and silver nitrate solutions in acetonitrile (0.0004–0.006 mol/l) at 25, 35, 45 and 55 °C was measured. Limiting molar conductances and association constants of studied electrolytes were obtained. Limiting molar conductances of single ions were calculated.

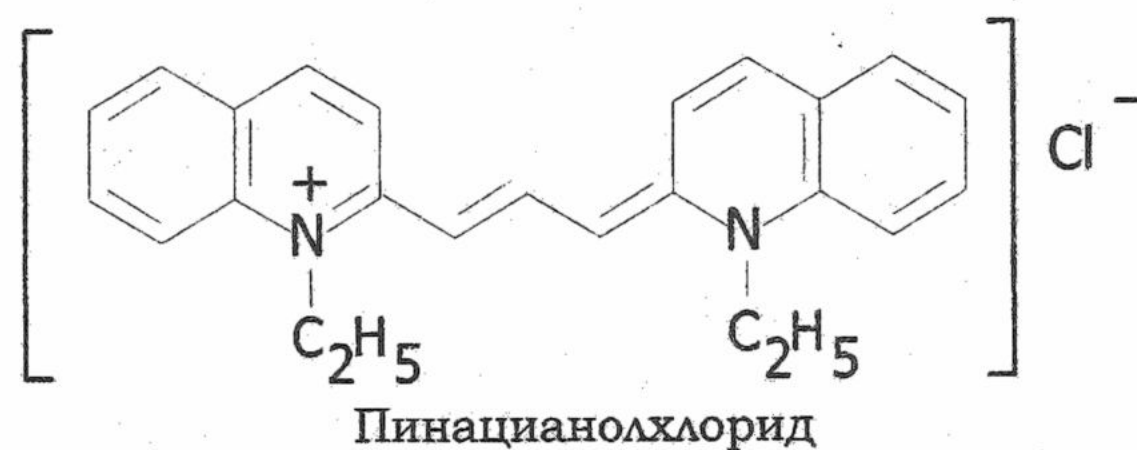
УДК 547.831:544.174

ОСОБЕННОСТИ АССОЦИИИ КАТИОННЫХ ФОРМ ПИНАЦИАНОЛА С ПРОТИВОИОНАМИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2000 С.А.Шаповалов, Я.А.Свищёва

Спектрофотометрически изучена ассоциация катионных форм пинацианола (ПНЦ) с однозарядным тетрафенилборатным анионом (ТФБ) в водном растворе. Установлено, что во взаимодействие с анионом способны вступать не только мономерная, но и "димерные" формы пинацианола. Показано, что мономерная форма катиона образует разнородный ассоциат со стехиометрическим соотношением ПНЦ:ТФБ=2:1. Проанализированы спектральные изменения, сопровождающие взаимодействие противоионов при их различных молярных соотношениях.

Поведение пинацианола (ПНЦ) в водных и органических растворах является предметом изучения на протяжении многих лет [1-4]. Однако сравнительно недавно обнаружена его способность к взаимодействию с крупными органическими анионами – как окрашенными, так и бесцветными. Благодаря спектрально выраженной склонности катиона ПНЦ к ассоциации (вплоть до агрегации), взаимодействия его с такими противоионами находят свое применение в изучении процессов мицеллообразования, а также комплексообразования с участием сложных органических молекул (полисахаридов) и исследуются в коллоидных [5-7], полиэлектролитных [8-10] растворах, тонких пленках [11].



Ранее [12, 13] упоминалось об ассоциации ПНЦ с бесцветным тетрафенилборатом натрия $B(C_6H_5)_4^- Na^+$ (ТФБ) в водном растворе. Более детальное рассмотрение этой системы целесообразно не только в плане построения модели взаимодействия противоионов, а также в связи с перспективностью использования свойств ассоциата ПНЦ–ТФБ в аналитической практике для спектрофотометрического определения ПАВ. Поэтому настоящее сообщение посвящено прежде всего анализу спектральных изменений, сопровождающих образование ассоциата при различных молярных соотношениях ПНЦ и ТФБ.

Экспериментальная часть

Использовали хлорид ПНЦ торговой марки "Sigma", натриевую соль ТФБ (с содержанием хлорида не более 0.01%) марки "Apolda". Квалификация остальных реактивов – не хуже "ч.д.а."; их дополнительную очистку не проводили. Кислотность среды создавали фосфатным и боратным буферными растворами, добавками хлороводородной кислоты и гидроксида натрия. Ионная сила фотометрируемых растворов составляла 0.004 – 0.01 моль/л. Значения pH контролировали электрометрически с помощью стеклянного электрода. Численные значения оптической плотности, положенные в основу расчетов равновесных характеристик, проверялись на соблюдение основного закона светопоглощения.

Спектры измеряли при комнатной температуре непосредственно после приготовления фотометрируемых растворов, в основном – на спектрофотометрах "Hitachi-U3210" и "СФ-46". Растворами сравнения служила вода. За время проведения измерений (5-7 минут) адсорбции, значимо искажающей величину оптической плотности, не наблюдалось. Тем не менее, для промывания поверхностей стеклянной посуды использовали ацетон и разбавленный раствор хлороводородной кислоты.

Результаты и обсуждение

ПНЦ и ТФБ на широком интервале рН не склонны к протолитическим равновесиям. Только вследствие протонизации в кислых ($\text{pH} < 2.5$) и гидролиза в щелочных ($\text{pH} > 10$) растворах ПНЦ способен к обесцвечиванию [4]. Поэтому колебания кислотности (для pH 3.5-10) не сказываются на состоянии однозарядных катиона и аниона (An^-) и на их взаимной ассоциации. Однако состояние ПНЦ в растворе в значительной мере зависит от собственной концентрации. Установлено [1], что до $\approx 4 \cdot 10^{-7}$ моль/л краситель находится в форме, в спектре которой преобладает длинноволновая полоса поглощения (α -полоса) с максимумом 600 нм. При более высоких концентрациях (до $\approx 10^{-5}$ моль/л) эта полоса претерпевает гипохромный сдвиг, но одновременно усиливается поглощение β -полосы с максимумом 550 нм. Такое перераспределение интенсивностей полос вызвано уменьшением доли мономера и увеличением доли димера (или частиц ПНЦ с более высокой степенью агрегации). А при содержаниях $\approx 10^{-3}$ моль/л возникают Н-агрегаты ПНЦ с коротковолновой полосой поглощения 510 нм (γ -полоса).

Знание формы существования ПНЦ в растворе важно для описания модели ассоциации. По нашим данным, согласующимся с литературными [1], небольшое нарастание концентрации ПНЦ от $4.0 \cdot 10^{-7}$ моль/л до $6.4 \cdot 10^{-7}$ моль/л уже занижает оптическую плотность α -полосы на 5.5% по отношению к закону Бера. Поэтому можно считать, что краситель находится практически в мономерной форме (St^+) при содержаниях не более $3.0 \cdot 10^{-7}$ – $4.0 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Преобладание же димеров над мономерами наблюдается выше $2.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; при этом β -полоса становится интенсивнее, чем α -полоса. По этим причинам ассоциацию мономера St^+ с анионом An^- изучали при концентрациях красителя до $6 \cdot 10^{-7}$ моль/л, а ассоциацию с преобладанием "димерных" форм – при $\approx 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. При концентрациях красителя $(3-9) \cdot 10^{-6}$ моль/л полагали, что доли мономера и димера сопоставимы.

Типичные спектральные изменения в системе St^+ - An^- , происходящие при добавлении возрастающего количества аниона к фиксированному содержанию красителя, представлены на рис.1. Оптическая плотность как α -полосы, так и β -полосы ПНЦ снижается. Обе полосы в состоянии "насыщения" (кривая 5) практически вырождаются в пологие участки.

На рис. 2а и 2б показаны аналогичные спектральные изменения в случае преобладания димерной формы ПНЦ (St_2^{2+}). Соотношение интенсивностей полос примерно сохраняет-

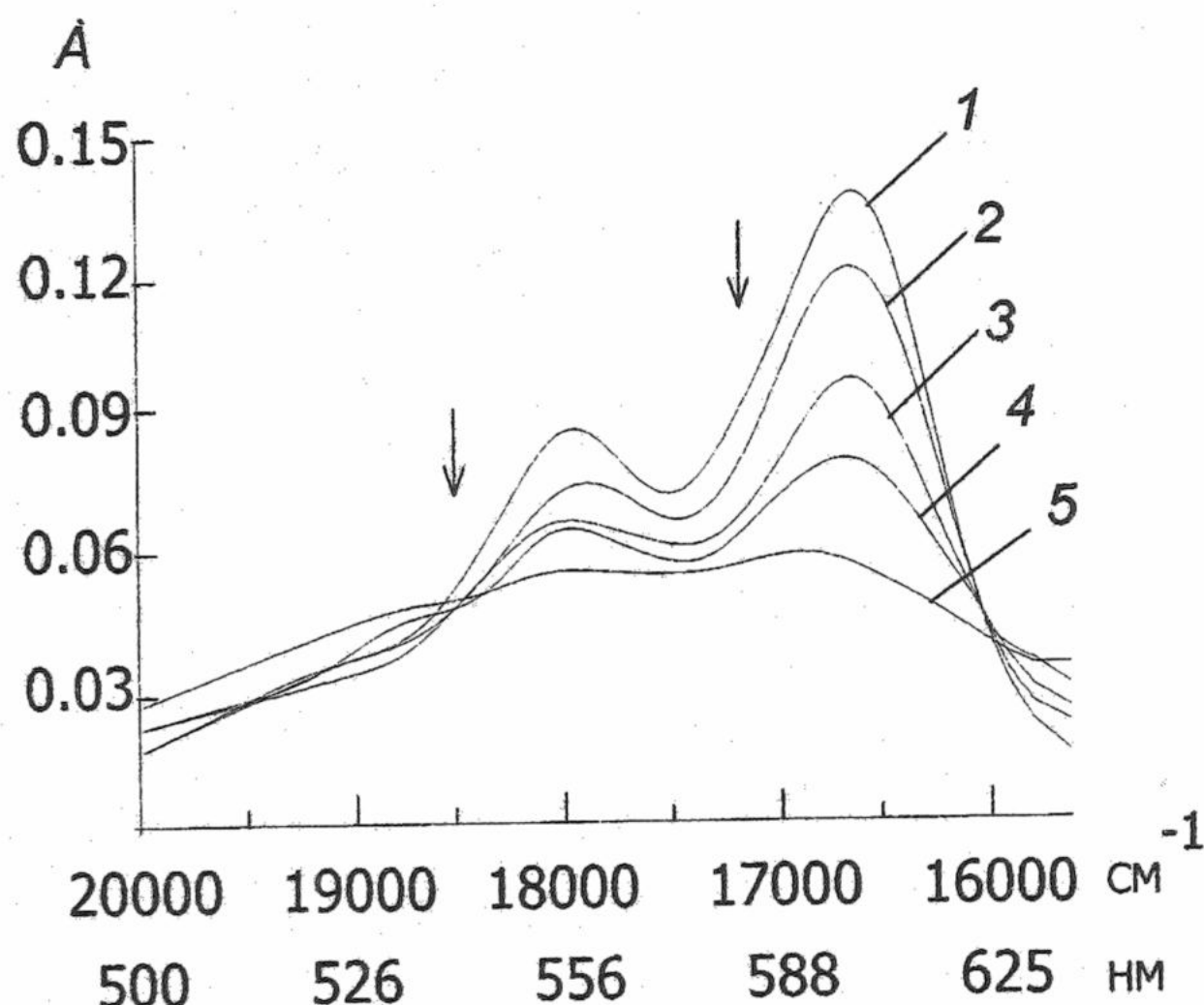


Рис.1. Спектры поглощения в системе "ПНЦ+ТФБ". Содержания, моль/л: ПНЦ: $6.0 \cdot 10^{-7}$ (1-5); ТФБ: 0 (1), $5.9 \cdot 10^{-8}$ (2); $1.19 \cdot 10^{-7}$ (3); $2.38 \cdot 10^{-7}$ (4); $2.57 \cdot 10^{-7} \dots 5.86 \cdot 10^{-7}$ (5); $\text{pH}=6.9$. Толщина поглощающего слоя 5.00 см.

ся, но происходит их bathochromный (≈ 30 нм) сдвиг. Даже значительные избытки An^- (до 20-кратных) не вызывают дальнейших спектральных изменений (спектры 2-10 на рис. 2а), которых можно было бы ожидать в случае образования более сложных агрегатов ПНЦ (например, проявление γ -полосы Н-агрегатов).

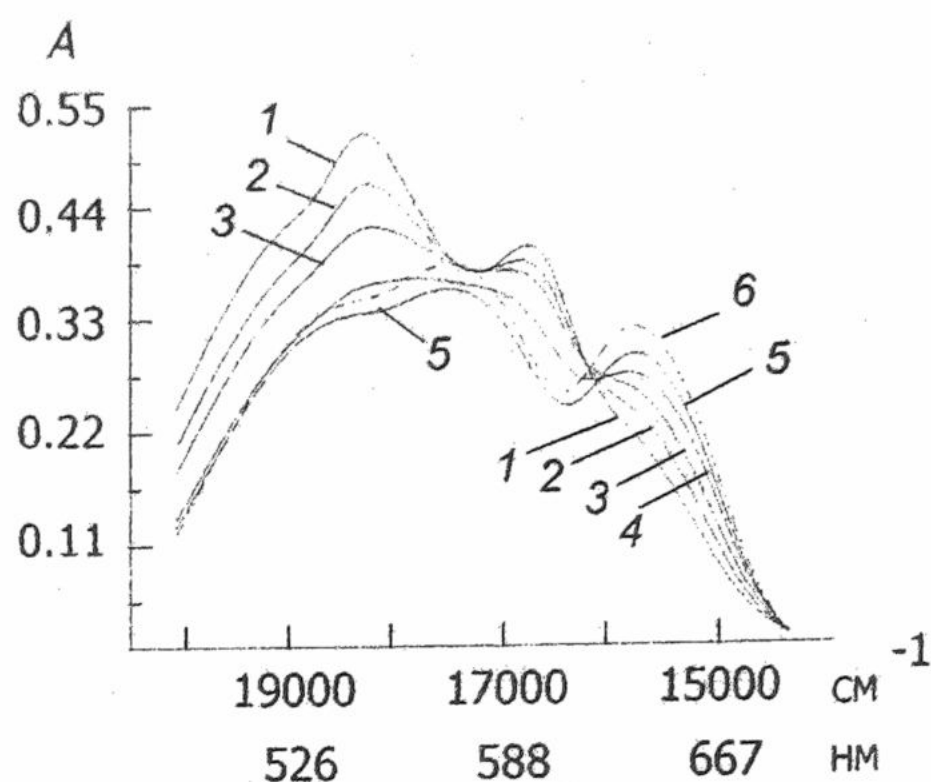


Рис.2а. Спектры поглощения в системе "ПНЦ+ТФБ". Содержания, моль/л: ПНЦ: $4.2 \cdot 10^{-5}$ (1-6); ТФБ: 0 (1), $8.1 \cdot 10^{-6}$ (2), $1.2 \cdot 10^{-5}$ (3), $1.6 \cdot 10^{-5}$ (4), $2.0 \cdot 10^{-5}$ (5), $1.22 \cdot 10^{-4}$ (6). pH=9.2. Толщина поглощающего слоя 0.20 см.

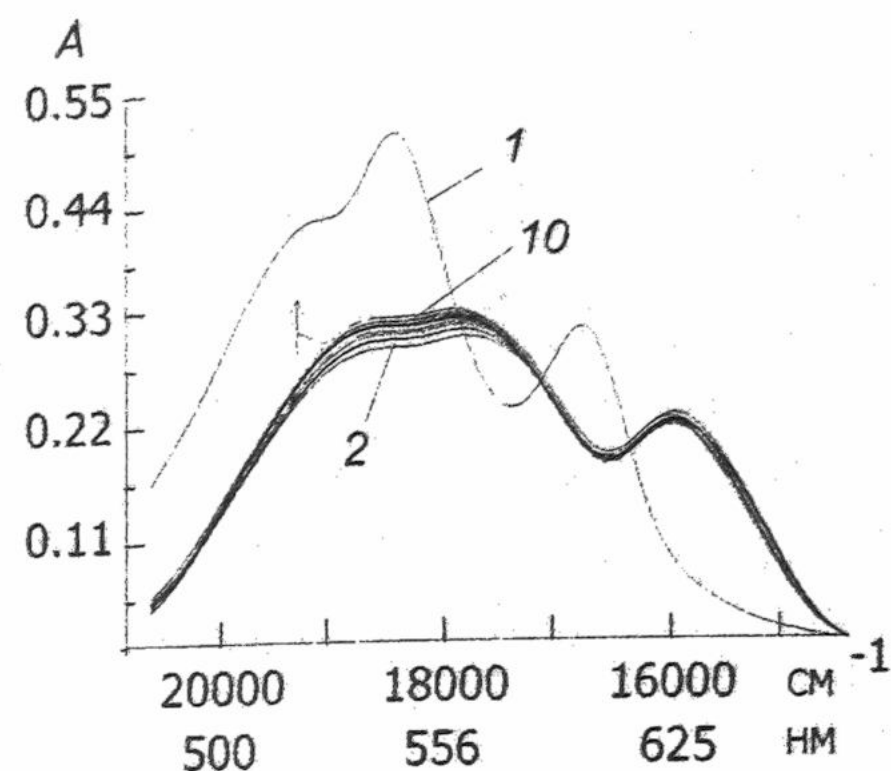


Рис.2б. Спектры поглощения в системе "ПНЦ+ТФБ". Содержания, моль/л: ПНЦ: $4.2 \cdot 10^{-5}$ (1-10); ТФБ: 0 (1), $1.7 \cdot 10^{-4}$ (2) ... $8.4 \cdot 10^{-4}$ (10). pH=9.2. Толщина поглощающего слоя 0.20 см.

В условиях сосуществования мономеров и димеров (рис.3, а также см. [13]) батохромные сдвиги обеих полос аналогичны. Но при этом уменьшение интенсивности β -полосы опережает таковое для α -полосы.

Ход спектральных изменений позволяет констатировать, что во взаимодействие с An^- вступают как St^+ , так и St_2^{2+} , и агрегаты ПНЦ более высоких порядков под воздействием изученных избытков ТФБ не индуцируются. Кроме того, такого рода ассоциация мономера красителя не сопровождается возникновением его димерных форм, хотя возможны взаимодействия An^- не только с мономером или димерами ПНЦ, но и с ассоциатами ПНЦ·ТФБ; на это указывают дальнейшие спектральные изменения локальных участков "насыщения" (таких как спектр 5 на рис.1) при еще больших содержаниях An^- . Однако характер этих изменений трудно связать с какими-либо индивидуальными ионными формами.

Описание разнородной ассоциации в терминах констант равновесий (по аналогии с [14]) и определение состава ассоциата позволяет уточнить стехиометрическое соотношение "мономер ПНЦ:ТФБ". Для изученных молярных соотношений компонентов оно оказалось равным 2:1. Косвенным подтверждением такой стехиометрии является тот факт, что для модели 1:1 или другой расчет термодинамической константы ассоциации (K_{as}^T) приводит к отрицательным ее значениям. Учитывая, что в состав ассоциата входит по вышеизложенным соображениям мономер, схема ассоциации может быть представлена как $2St^+ + An^- = St^+ \cdot An^- \cdot St^+$ с величиной $\lg K_{as}^T = 13.4 \pm 0.1$ (расчет для двух концентраций ПНЦ и шести значений длин волн; второе приближение Дебая-Хюккеля, параметр a

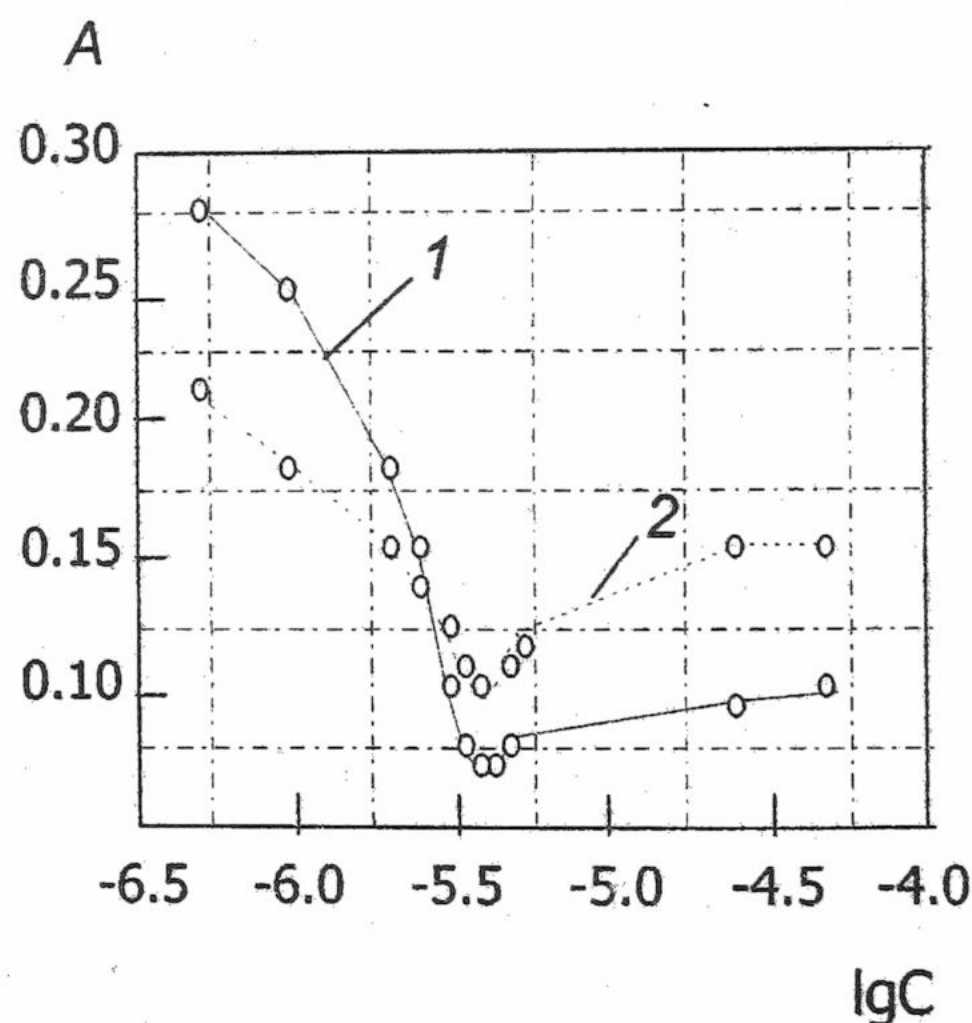


Рис.3. Зависимость оптической плотности ПНЦ от логарифма концентрации ТФБ. Содержание ПНЦ: $4.96 \cdot 10^{-6}$ моль/л; 1 – 600 нм, 2 – 550 нм; pH=6.9. Длина поглощающего слоя – 1.00 см.

принят равным $5 \cdot 10^{-10}$ м), а не схемой $2\text{Ct}^+ + \text{An}^- = \text{Ct}_2^{2+} \cdot \text{An}^-$. Плоское строение хромофора ПНЦ и отсутствие в ней объемистых заместителей дает возможность предположить, что структура такого ассоциата похожа на сэндвич: два Ct^+ разделены одним An^- .

Формально указанное стехиометрическое соотношение может быть и иным. Оно находится в зависимости как от значений абсолютных концентраций ПНЦ, так и природы противоиона. Так, для более высоких концентрациях ПНЦ ($\approx 10^{-6}$ моль/л) было зафиксировано соотношение ПНЦ:ТФБ=1:1 со значением $\lg K_{as}^T = 5.1 \pm 0.2$ [13]. Такой ступенчатый характер образования ассоциатов позволяет предположить, что ПНЦ способен образовывать по крайней мере две устойчивых формы, каждой из которых соответствует свой узкий интервал концентраций.

Стехиометрия 1:1 установлена для ассоциатов ПНЦ с полианионами (полисахариды) [8,10], с анионными ПАВ [7] (кондуктометрическое титрование). Принимая во внимание значения исследованных концентраций ПНЦ и высказанные выше соображения, полагаем, что в этих взаимодействиях мог принимать участие не только мономер красителя.

Ассоциацию димеров и более агрегированных частиц ПНЦ (Н-агрегатов) с ТФБ и другими анионами наблюдать достаточно трудно не только вследствие инструментальной необходимости обеспечения очень малой толщины поглощающего слоя (хотя бы на уровне $1 \cdot 10^{-4}$ м), но и по причине агрегативной неустойчивости подобных систем (в водных растворах выпадают осадки). Тем не менее становится ясным: характер ассоциации с участием ПНЦ может быть не только ступенчатый, но и кооперативный – характерный в основном для коллоидных систем. В первом случае, как видим, анионы ТФБ способны ассоциировать как с мономерами, так и с димерами ПНЦ (по аналогии с системой катион ПНЦ - однозарядный анион бромтимолового синего [12]). Эти взаимодействия не сопровождаются заметной собственной Н-агрегацией ПНЦ. Во втором случае накопление частиц ПНЦ в ассоциате приводит к Н-агрегации (например, в системе ПНЦ - додецилсульфат натрия (в присутствии 0.01 моль/л NaCl) при концентрациях анионного ПАВ, несколько ниже критической концентрации мицеллообразования, или в системе метильный аналог ПНЦ - гидрозолю фуллерена C_{60} [15]).

Литература

1. Sheppard S.E. Rev. Modern Phys. 1942. V.14. Apr.-Jul. P.303-340.
2. Mukerjee P., Mysels K.J. J. Amer. Chem. Soc. 1954. V.77. P.2937-2943.
3. Corrin M.L., Kleven H.B., Harkins W.D. J. Chem. Phys. 1946. V.14. P. 216-221.
4. Бабко А.К., Васильева Е.В. Журн. аналит. химии. 1947. Т.2. №3. С.159-166.
5. Nunn C.C., Schechter R.S., Wade W.H. J.Phys.Chem. 1982. V.86. №16. P.3271-3272.
6. Phyllis D, Willner I., Dixit N.S., Nagaraj S., Mackay R.A. J. Chem. Soc. Perkin Trans.2.1984. №3. P.455-460.
7. Pal M.K., Pal P.K. J. Phys. Chem. 1990. V.94. №6. P.2557-2559.
8. Chakrabarti A., Nath R.K., Chakraborty A.K. Spectrochim. Acta. Part A. 1989. V.46. №9. P.981-984.
9. Bhattacharyya A.K., Chakravorty N.C. J. Ind. Chem. Soc. 1991.V.68. №8. P.447-448.
10. Mitra A., Chakraborty A.K. Indian J Chem. Sect. A: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal. Chem. 1992. V.31. №1.2. P.77-82.
11. Kobayashi M., Yuan X., Sakai H., Hoshi T., Okubo J., Tanizaki Y. Bull. Chem. Soc. Jpn.1992.V.66. №2. P.463-470.
12. Шаповалов С.А., Коваль В.Л., Мchedлов-Петросян Н.О., Клещевникова В.Н., Деревянко Н.А., Ищенко А.А. Докл. НАН Украины. 1999. №2. С.156-161.
13. Шаповалов С.А., Мchedлов-Петросян Н.О., Коваль В.Л., Клещевникова В.Н., Ищенко А.А., Деревянко Н.А. В кн.: "VII Симпозиум "Физика и химия полиметиновых красителей". Москва. 1999. С.104-106.
14. Шаповалов С.А., Черная Т.А., Коваль В.Л., Ищенко А.А., Мchedлов-Петросян Н.О. Вестн. Харьк. ун-та. Сер. химия. 1999. Вып. 3 (26). С.138-140.

15. Мchedlov-Petrosyan N.O., Klychkov V.K., Andrievskiy G.V., Shumacher A.S., Klyuchnikova V.N., Shapovalov S.A., Ishchenko A.A. В кн.: "VII Симпозиум "Физика и химия полиметиновых красителей". Москва. 1999. С.107-109.

Поступила в редакцию 25 мая 2000 г

Kharkov University Bulletin. 2000. №477. Chemical Series. Issue 5(28). S.A.Shapovalov, Y.A.Svishcheva. The peculiarities of the association between pinacyanol cations and anions in aqueous solution.

It has been shown by means of spectrophotometry that pinacyanol cations form ion associates with tetraphenylborate anion in aqueous solution. The role of monomeric and dimeric forms of pinacyanol cations was elucidated. Composition, spectral and equilibrium peculiarities of heteroassociates have been discussed.

УДК 544. 77. 022. 532

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА МИЦЕЛЛ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА МАГНИЯ
ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2000 Л.П.Логинова, Л.В.Самохина, Е.Н.Глазкова

Изучена зависимость вязкости растворов $Mg(DS)_2$ от концентрации ПАВ и добавок $MgSO_4$. Полученные величины фактора формы и отношения длин полуосей мицеллы показывают, что мицеллы $Mg(DS)_2$ существенно анизометричны и имеют форму палочек, длина которых увеличивается при добавлении соли $MgSO_4$. В растворах 0.005 – 0.1М $Mg(DS)_2$, не содержащих солевых добавок, величина P составляет около 8-15 единиц.

Изучение мицеллярных характеристик поверхностно-активных веществ (ПАВ), в частности размеров и формы мицелл, представляют особый интерес при использовании таких систем в различных методах анализа [1]. Такая информация позволяет оценивать солюбилизирующую способность мицеллярных агрегатов – важнейшее свойство организованных сред. Мицеллярные свойства додецилсульфатов подробно изучены для случая, когда противоионами являются однозарядные ионы, чаще всего ионы натрия [2]. Однако, практически нет информации о системах с многозарядными противоионами. Важность исследования таких систем обусловлена, прежде всего, увеличением поверхностной активности, а особенно солюбилизирующей способности, по сравнению с мицеллами додецилсульфата натрия или лития, происходящим из-за увеличения чисел агрегации мицеллы и уменьшения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) додецилсульфатов с двухзарядными противоионами M^{2+} [3]. Как известно, усиление гидрофобности и увеличение заряда противоиона приводит к увеличению гидродинамических радиусов и средних чисел агрегации мицелл, а следовательно, – и к изменению формы, что сопровождается повышением вязкости мицеллярных растворов [4,5]. Средние числа агрегации мицелл $M(DS)_2$ почти в 2 раза больше, а степень ионизации ниже [6], чем у $NaDS$ [7], что свидетельствует о гораздо большем экранирующем действии двухвалентных противоионов по сравнению с одновалентными в мицеллярных растворах даже в отсутствии добавок неорганических солей. Следует отметить, что такие большие числа агрегации мицелл $M(DS)_2$ скорее всего не соответствуют сферической форме агрегатов [5].

Присутствие в мицеллярных растворах различного рода добавок также оказывает заметное влияние на среднее число агрегации. Так, методом тушения флуоресценции было установлено, что в растворе 0.8 М $NaCl$ количество мономеров додецилсульфата натрия в мицелле увеличивается более, чем в 15 раз [8]. Влияние добавок электролита на размер и форму мицелл додецилсульфата, содержащих двухзарядные противоионы, до сих пор не изучалось. Такое исследование и было проведено в данной работе.

В качестве объекта исследования были выбраны мицеллярные растворы додецилсульфата магния ($Mg(DS)_2$), как содержащие добавки сульфата магния с концентрацией от 0 до 0.8 моль/л, так и без них. Додецилсульфат магния был получен осаждением из $NaDS$ (Sigma, 99%) и хлорида магния. Отфильтрованный осадок несколько раз промывали холодной водой и высушивали на воздухе в течение суток. Содержание металла в образце определялось комплексометрическим титрованием, а содержание додецилсульфата – потенциометрическим титрованием со свинец-селективным электродом по методике, описанной ранее [9]. Все измерения проводили при 30 °С. Эта температура несколько ниже, чем точка Крафта для $Mg(DS)_2$ (31.5°С) [4], однако явное выделение твердой фазы начинается только спустя 2-3 часа после приготовления раствора, что позволило провести при данной температуре наш эксперимент, который занимал гораздо меньше времени. При исследовании зависимости вязкости от концентрации $MgSO_4$ растворы содержали также компоненты буферного раствора с

pH = 4.0 (0.05 моль/л ацетата магния и HCl). Такой состав растворов соответствует условиям изучения солевых эффектов в мицеллярной среде методом pK_a – проб [10].

Исследования проводили вискозиметрическим методом с использованием капиллярного вискозиметра Оствальда с диаметром капилляра $5.6 \cdot 10^{-4}$ м. Плотность исследуемых растворов определяли пикнометрически.

Расчет вязкости исследуемых растворов производился по формуле:

$$\eta = \rho(A\tau - B/\tau), \quad (1)$$

где ρ – плотность, кг/м³; τ – время истечения исследуемого раствора, с; A и B – постоянные вискозиметра, которые вычисляются из градуировки по времени истечения жидкости с известной вязкостью. В данном случае градуировка вискозиметра проводилась по растворам воды, изопропанола и диоксана. Погрешность определения вязкости составила менее 1%.

В дальнейшем для расчетов использовалась относительная вязкость

$$\eta_{\text{отн}} = \eta/\eta_{\text{ККМ}}, \quad (2)$$

где η – вязкость исследуемого раствора и $\eta_{\text{ККМ}}$ – значение вязкости раствора $\text{Mg}(\text{DS})_2$ при концентрации $1.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что соответствует значению ККМ.

На рисунке 1 представлена зависимость относительной вязкости ($\eta_{\text{отн}}$) от общей концентрации добавленного электролита MgSO_4 в водном растворе (1) и в растворе 0.005 М $\text{Mg}(\text{DS})_2$ (2). Влияние заданного количества компонентов буфера на вязкость растворов

$\text{Mg}(\text{DS})_2 - \text{MgSO}_4$ не превышает ошибки эксперимента: в присутствии компонентов буфера $\eta_{\text{отн}} = 1.014$ и без них $\eta_{\text{отн}} = 1.015$. Увеличение вязкости в растворах $\text{Mg}(\text{DS})_2$ в присутствии добавок MgSO_4 не сводится только к концентрационному фактору; действительно, вязкость водных растворов MgSO_4 (зависимость 1) заметно ниже и изменяется линейно с ростом концентрации соли. Высокая вязкость растворов $\text{Mg}(\text{DS})_2$, содержащих 1-1.5 моль/л MgSO_4 , отмечается визуально. Наблюдаемый рост относительной вязкости свидетельствует о гидрофобизации поверхности коллоидных частиц $\text{Mg}(\text{DS})_2$.

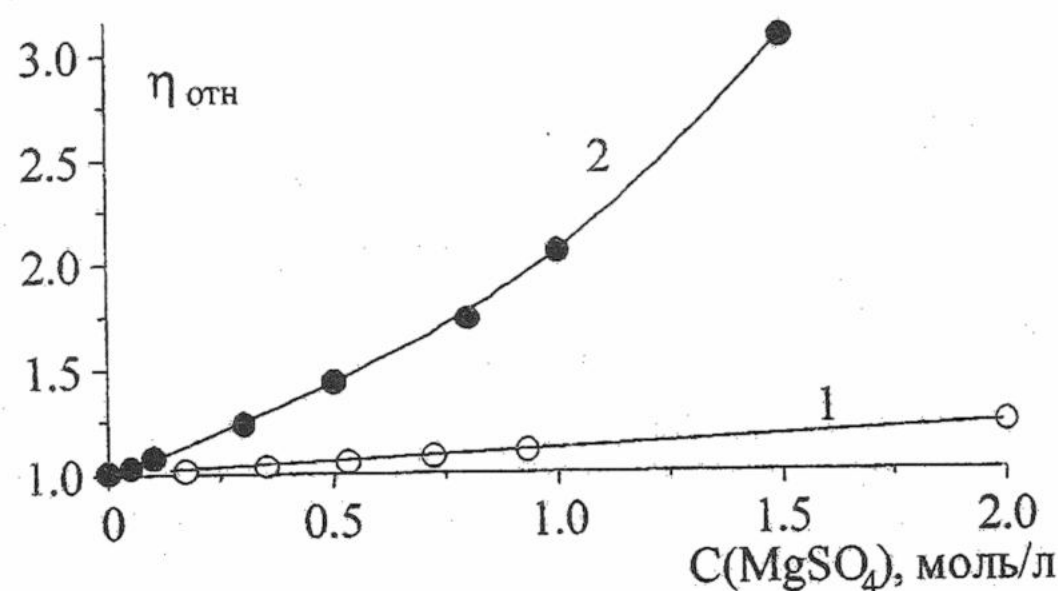


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости ($\eta_{\text{отн}}$) от концентрации добавленного электролита MgSO_4 в водном растворе (1) и в 0.005 М $\text{Mg}(\text{DS})_2$ (2).

Из уравнение Симха-Эйнштейна

$$\eta_{\text{отн}} = 1 + A \cdot \phi + 14.1 \cdot \phi^2, \quad (3)$$

где ϕ – объемная доля мицеллярной фазы (отношение объема фазы к объему всей системы), был рассчитан фактор формы (A) мицелл при различных концентрациях электролита.

Фактор формы, в свою очередь, связан с соотношением длин полуосей мицелл (P) следующим выражением [11]:

$$A = 2.5 + 0.4075(P - 1)^{1.508}. \quad (4)$$

Следует отметить, что данное уравнение справедливо в области значений величины P от 1 до 20 [11], и, по-видимому, дальнейший рост этого параметра можно рассматривать только как качественный признак роста размеров мицелл.

В растворе 0.005 моль/л $\text{Mg}(\text{DS})_2$ отношение длин полуосей мицеллы (P) равно 8 и возрастает с введением добавок противоиона, достигая 30-ти кратного увеличения в присутствии 1.5 моль/л MgSO_4 (рис. 2). Значения $P \gg 1$ свидетельствуют о существенной анизотропии.

тропии мицелл $\text{Mg}(\text{DS})_2$ и подтверждают вывод о том, что большие числа агрегации додецилсульфата с двухзарядными противоионами не могут соответствовать сферическим мицеллам [5]. По-видимому, уже в растворе $0.005 \text{ M } \text{Mg}(\text{DS})_2$ мицеллы имеют вид палочек или нитей, длина которых увеличивается с введением солевых добавок, что сопровождается увеличением вязкости. Согласно данным, приведенным в работе [12], мицеллы додецилсульфатов двухзарядных катионов имеют несколько меньшую плотность поверхностного заряда (σ), чем мицеллы NaDS .

Влияние концентрации ПАВ на значение параметра P носит несколько иной характер (рис. 3). Начальный участок зависимости свидетельствует об увеличении длины мицелл, и увеличение концентрации ПАВ здесь действует более эффективно, чем введение солевых добавок. Так, двукратное увеличение отношения длин полуосей от значения $P=8$ в растворе $0.005 \text{ моль/л } \text{Mg}(\text{DS})_2$ можно вызвать удвоением концентрации ПАВ или введением десятикратной (по отношению к концентрации ПАВ) добавки MgSO_4 (0.05 моль/л).

При концентрации додецилсульфата магния выше 0.01 моль/л значение P несколько уменьшается и далее практически не меняется. Такой ход зависимости можно объяснить, сопоставив данные рисунков 2 и 3 для растворов с близкими концентрациями несвязанных противоионов. Равновесную концентрацию ионов магния рассчитывали по следующей формуле:

$$[\text{Mg}^{2+}] = C_{\text{соли}} + \text{ККМ} + (1-\beta) \cdot (C_{\text{ПАВ}} - \text{ККМ}) + C_{\text{Mg}^{2+}}(\text{буф}), \quad (5)$$

где β — степень связывания ионов магния мицеллами додецилсульфата, которая, как мы определили из потенциометрии, составляет 0.68 [10].

В растворах $0.05 - 0.1 \text{ моль/л } \text{Mg}(\text{DS})_2$ концентрация несвязанных противоионов Mg^{2+} (от 0.02 до 0.04 моль/л) близка к значению $[\text{Mg}^{2+}] = 0.054 \text{ моль/л}$, наблюдаемому в растворе $0.005 \text{ моль/л } \text{Mg}(\text{DS})_2$ с минимальной добавкой MgSO_4 (0.05 моль/л). Полученные в этих растворах значения P хорошо согласуются: $10 - 11$ в растворах $\text{Mg}(\text{DS})_2$ (рис. 3) и 15 в растворе с солевой добавкой (рис. 2), где концентрация Mg^{2+} несколько выше. Это свидетельствует о том, что в растворах с концентрацией $0.05 - 0.1 \text{ моль/л } \text{Mg}(\text{DS})_2$ форма мицелл в основном определяется концентрацией противоионов. Увеличение концентрации ПАВ в этом диапазоне сопровождается лишь увеличением объемной доли мицелл в системе, тогда как размеры мицелл практически не меняются.

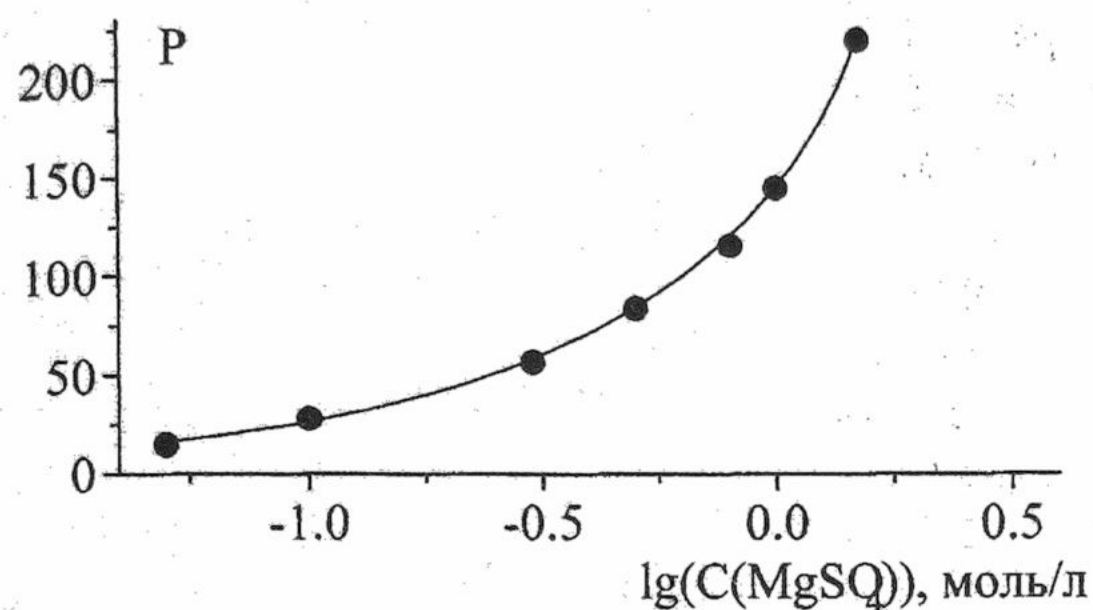


Рис. 2. Зависимость отношения длин полуосей мицеллы (P) от логарифма концентрации добавленного электролита MgSO_4 в мицеллярном растворе $0.005 \text{ M } \text{Mg}(\text{DS})_2$.

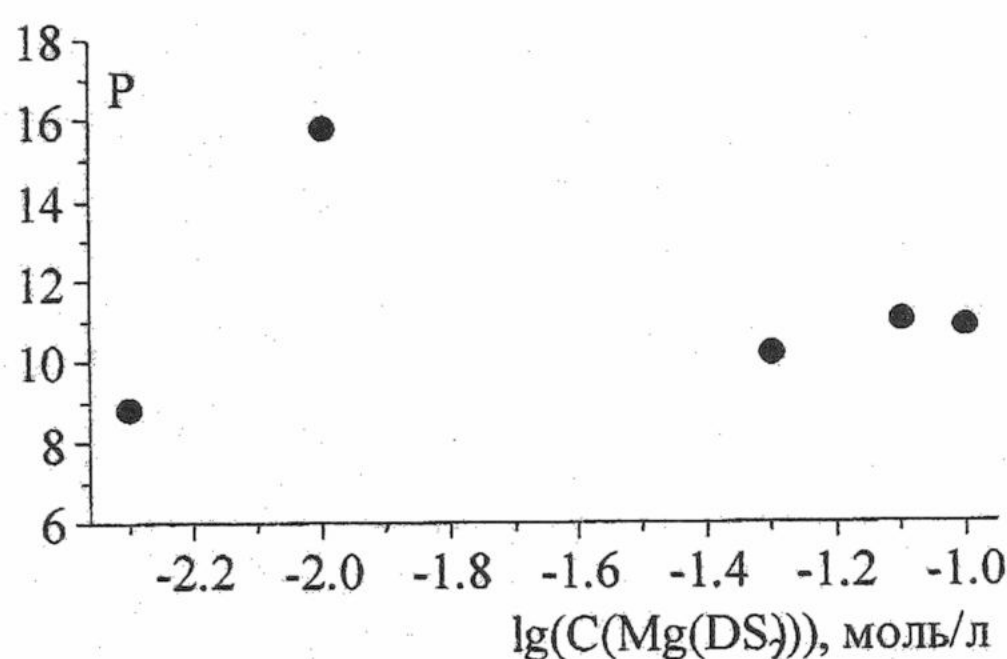


Рис. 3. Зависимость отношения длин полуосей мицеллы (P) от логарифма концентрации ПАВ $\text{Mg}(\text{DS})_2$ без добавок неорганической соли.

В более разбавленных растворах $Mg(DS)_2$ (0.005 – 0.01 моль/л), где параметр P заметно увеличивается при увеличении концентрации ПАВ, противоионов гораздо меньше (от 0.003 до 0.005 моль/л), чем в исследованных растворах с солевыми добавками. В этом случае форму мицелл определяют в основном гидрофобные взаимодействия, и параметр P зависит от общей концентрации мономеров ПАВ.

Следует отметить, что для сферических мицелл NaDS наблюдается аналогичный характер зависимости размера мицелл от солевых добавок. В растворах с постоянной концентрацией NaDS число агрегации возрастает от 71 до 117 при введении от 0.02 до 0.4 моль/л NaCl. Увеличение концентрации NaDS от 0.02 до 0.08 моль/л сопровождается лишь слабым увеличением числа агрегации – от 55 до 71 [13].

Таким образом, вискозиметрическим методом было установлено, что мицеллы додецилсульфата магния существенно анизотропны и имеют форму палочек или нитей. При введении солевых добавок, содержащих противоион, длина палочкообразных мицелл значительно увеличивается.

Литература

1. Штыков С.Н. Журн. аналит. химии. 2000. Т.55. №7. С.679-686
2. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии /Под ред. Миттела К. Москва: Мир. 1980. 600 с.
3. Almgren M., Swarup S. J. Phys. Chem. 1983. V.87. №5. P.876-881
4. Bossev D.P., Matsumoto M., Nakahara M. J. Phys. Chem.B. 1999. V.103. №39. P.8251-8258.
5. Kamenka N., Zana R. J. Coll. Int. Sci. 1997. V.188. P.130-138.
6. Satake I., Iwamatsu I., Hosokawa S., Matuura R. Bull. Chem. Japan. 1963. V.36. №2. P.204-209.
7. Chao Y.-S., Sheu E.Y., Chen S.-H. J. Phys. Chem. 1985. V.89. №20. P.4395-4399.
8. Chen J.-M., Su J.-M., Mou C.Y. J. Phys. Chem. 1986. V.90. P.2418-2421.
9. Логинова Л.П., Чернышева О.С., Решетняк Е.А., Евсюкова Л.В. Вестник ХГУ. Химические науки. 1997. №1. С.77-85.
10. Логинова Л.П., Евсюкова Л.В. Тез. докл. 7 Всерос. конф. "Орган. реагенты в анал. химии". Саратов. 1999. С.59.
11. Сердюк А.И., Кучер Р.И. Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ. Киев: Наукова Думка. 1987. 208 с.
12. Moroi Y., Motomura K., Matuura R. J. Coll. Int. Sci. 1974. V.46. №1 P.111-117.
13. Quina F.H., Nassar P.M., Bonilha J.B.S., Bales B.L. J. Phys. Chem. 1995. V.99. P.17028-17031.

Поступила в редакцию 26 мая 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. № 477. Chemical Series. Issue 5(28). L.P.Loginova, L.V.Samokhina, E.N.Glazkova. Determination of magnesium dodecyl sulfate micelle size by viscosimetric method.

The dependence of $Mg(DS)_2$ solution viscosity on surfactant concentration and $MgSO_4$ additives has been studied. The form factor obtained and the value of semiaxis length relation (P) of micelles show that $Mg(DS)_2$ micelles are anisometrical and rod-shaped. When $MgSO_4$ is added the micelle length increases. In 0.005 – 0.1M $Mg(DS)_2$ solutions without any salt additives P value is about 8-15.

УДК 541.13

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОРРОЗИИ МЕДИ М1 В ВОДНО- ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ СРЕДАХ

© 2000 Н.А.Базелева*

Методами гравиметрии и математического планирования эксперимента определено влияние на коррозию меди М1 концентрации этиленгликоля и температуры процесса в бинарной водно-этиленгликолевой среде. На основе результатов анализа данных рН-метрии, потенциометрии и вольтамперометрии, а также ИК - спектроскопии сформулированы представления о химических превращениях этиленгликоля, продуктах коррозии меди и закономерностях коррозионного разрушения меди в водно-этиленгликолевых растворах.

В электровакуумных приборах медь М1 является основным конструкционным материалом, испытывающим коррозионное воздействие теплоносителей, в качестве которых широко применяются водные растворы этиленгликоля (ЭГ). В предыдущих работах [1, 2, 3] приведены данные о коррозионной стойкости меди и ее сплавов в водно-этиленгликолевых средах. Однако эти сведения относятся к узкому диапазону температур и концентраций этиленгликоля в растворе и не позволяют прогнозировать коррозионное поведение меди при расширении диапазона условий.

Целью настоящей работы являлось исследование закономерностей коррозионного поведения меди М1 при варьировании концентрации этиленгликоля в бинарной системе H_2O - ЭГ и температуры смеси, а также физико-химических процессов, происходящих на границе металл/раствор и в растворной системе в процессе коррозионного взаимодействия.

Методология исследований состояла в следующем. Эксперименты по определению убыли массы образцов в результате коррозии выполняли методами гравиметрии и математического планирования с использованием ортогонального центрального композиционного плана второго порядка 2^2 в соответствии с матрицей, включающей 9 опытов [4].

В качестве показателей коррозии были приняты общие $(\Delta m/S)_o$ и объемные $(\Delta m/S)_v$ удельные потери массы металла.

Общие удельные потери массы меди определяли по данным гравиметрии и рассчитывали как отношение разности между первоначальной массой образца и его массой образца после удаления продуктов коррозии к площади поверхности образца, контактирующей с раствором [5]. Погрешность взвешивания образцов $\pm 0,0002$ г.

Объемные удельные потери массы рассчитывали по количеству меди, перешедшей в раствор, и представляли собой отношение содержания металла в растворе к площади поверхности образца, контактирующей с раствором. Продукты коррозии меди в коррозионной среде определяли трилометрическим методом с индикатором пиридилазонафтолом с чувствительностью $5 \cdot 10^{-4}$ мг/мл [6].

Предварительно подготовленные образцы прямоугольной формы (шлифованные, обезжиренные, осветленные в 5%-ном растворе H_2SO_4) помещали в кварцевые сосуды, заполненные раствором этиленгликоля нужной концентрации, и выдерживали в жидкостном термостате при заданной температуре. Через определенные промежутки времени образцы извлекали из коррозионной среды и, после удаления продуктов коррозии в 5%-ном растворе H_2SO_4 с последующей очисткой их мягкой резинкой, определяли удельные потери массы образцов.

После опытов измеряли рН коррозионных сред с помощью рН-метра рН-261. По методике, изложенной ранее [7], в изученных системах H_2O - ЭГ идентифицированы органические соединения, образующиеся в водно-этиленгликолевых средах без контакта с металлами и в ходе коррозионного процесса.

Поляризационные измерения проводили на проволочных медных образцах, армированных во фторопласт, в трехэлектродной ячейке со вспомогательным платиновым электро-

* НИИ «Шторм», г.Одесса

дом на потенциостате П-5827. Поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 6.6 мВ/с. Потенциалы электродов измеряли относительно хлор-серебряного электрода и приводили к нормальному водородному электроду.

Продукты коррозии меди исследовали методом ИК спектроскопии. ИК спектры записывали на спектрофотометрах А-302 Jasco и FJIR-1710 фирмы Перкин-Элмер. Идентификация полос в спектрах проводилась согласно литературным данным [8-11].

Экспериментальные данные обрабатывали в соответствии с известным алгоритмом [4, 12]. Исследуемые факторы, уровни и интервалы их варьирования в эксперименте приведены в таблице 1. В качестве целевой функции (У) была принята общая удельная потеря массы металла.

Таблица 1. Факторы, уровни и интервалы их варьирования при исследовании коррозии меди М1 в водно-этиленгликолевых средах

Факторы	Уровни факторов			Интервал варьирования
	$X_1 = -1$	$X_1 = 0$	$X_1 = +1$	
Концентрация этиленгликоля в растворе, %, X_1	20	50	80	30
Температура раствора, °С, X_2	30	60	90	30

Результаты эксперимента, представленные в табл. 2, использованы для расчета уравнений регрессии, отражающих зависимость коррозионных потерь меди от исследуемых факторов в отдельных временных точках.

Таблица 2. План эксперимента 2^2 и результаты его реализации при исследовании коррозии меди М1 в водно-этиленгликолевых средах

N опыта	X_1	X_2	$X_1^2 - \beta$	$X_2^2 - \beta$	$X_1 X_2$	Целевая функция $U_{ср}$, г/м ²		
						Y_1 500 час	Y_2 1000 час	Y_3 1500 час
1	+	+	0.3323	0.3323	+	5.0	16.0	28.0
2	-	-	0.3323	0.3323	+	0.6	1.7	3.0
3	+	-	0.3323	0.3323	-	0.2	0.7	1.3
4	-	+	0.3323	0.3323	-	8.0	23.0	41.0
5	+	0	0.3323	- 0.6667	0	1.3	4.0	7.0
6	-	0	0.3323	- 0.6667	0	2.0	6.0	11.0
7	0	+	- 0.6667	0.3323	0	7.0	21.0	36.0
8	0	-	- 0.6667	0.3323	0	0.5	1.4	2.5
9	0	0	- 0.6667	- 0.6667	0	3.0	6.0	10.0

С учетом значимости коэффициентов адекватные эксперименту (с надежностью 95 %) уравнения регрессии имеют вид:

$$\text{для } \tau = 500 \text{ час} \quad Y = 3.14 - 0.68X_1 + 3.12X_2 + 1.44 X_2^2 - 0.65X_1X_2; \quad (1)$$

$$\text{для } \tau = 1000 \text{ час} \quad Y = 5.35 - 1.67X_1 + 9.36X_2 + 5.27X_2^2 - 1.5X_1X_2; \quad (2)$$

$$\text{для } \tau = 1500 \text{ час} \quad Y = 9.36 - 3.12X_1 + 16.37X_2 + 9.25X_2^2 - 2.83X_1X_2. \quad (3)$$

Из уравнений (1-3) следует, что с увеличением концентрации этиленгликоля от 20 до 80 % усиливается ингибирующее действие среды на коррозию меди, а температура, наоборот, стимулирует этот процесс. Степень влияния этих факторов возрастает с увеличением времени коррозионного взаимодействия.

Некоторые экспериментально полученные зависимости общих и объемных удельных массопотерь меди от времени коррозионного взаимодействия приведены на рис. 1, из которого следует, что с увеличением концентрации ЭГ защитные свойства поверхностных

пленок остаются практически постоянными (рис. 1а), а с повышением температуры переход продуктов коррозии в объем раствора становится преобладающим (уменьшается разность между общими и объемными массопотерями) и свидетельствует о достаточно высокой растворимости продуктов коррозии меди в водно-этиленгликолевой среде (рис. 1б). Визуально установлено, что основная масса продуктов коррозии, сосредоточенных на поверхности меди, имеет темно-синий цвет. По мере роста концентрации меди в растворах последние приобретают голубую окраску. Поверхностные пленки, как правило, плохо адгезированы и легко снимаются механически.

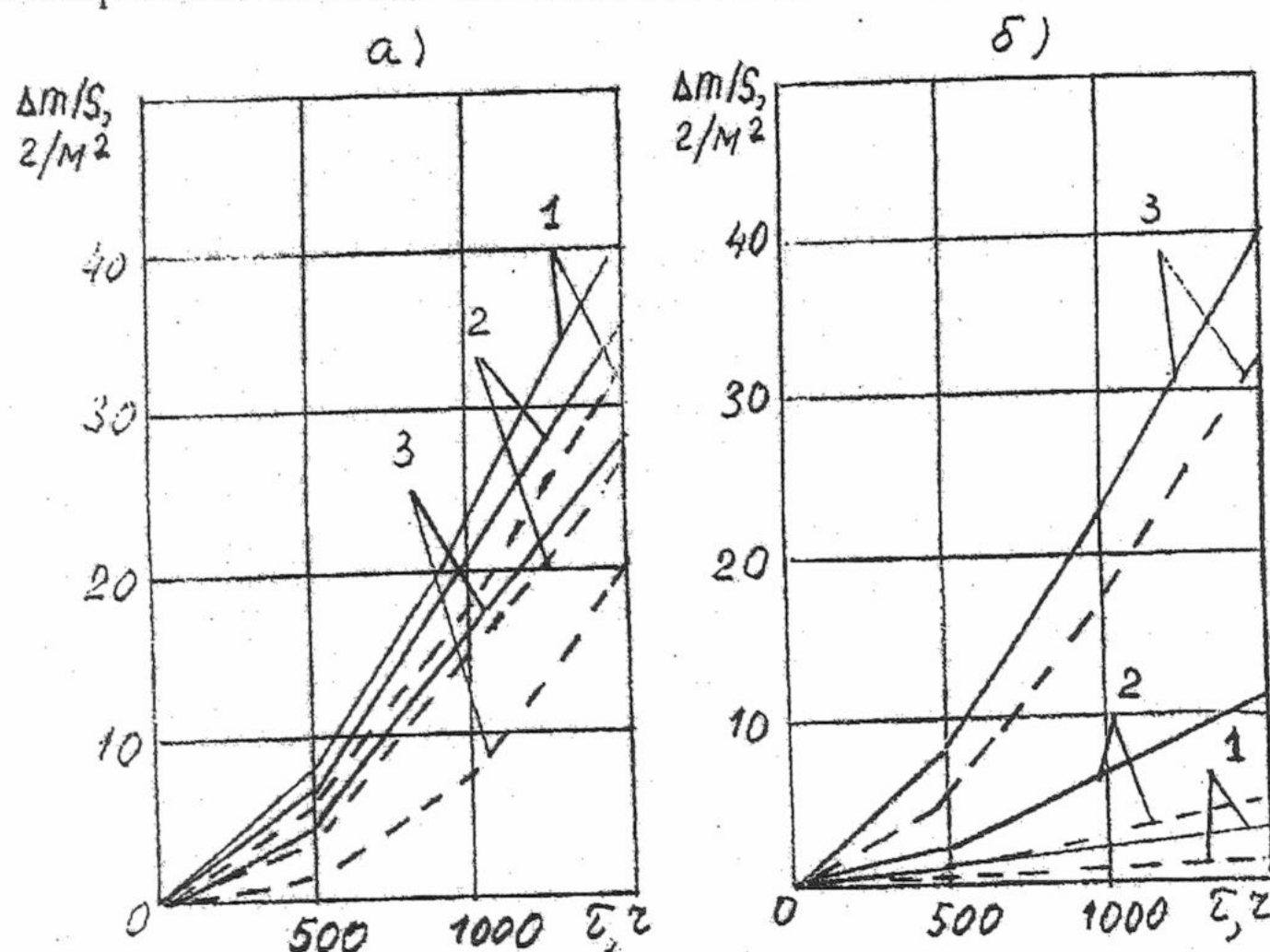


Рис. 1. Зависимости коррозионных потерь меди М1 от продолжительности испытаний:

— общие удельные массопотери;

---- объемные удельные массопотери;

а) температура 90 °С: 1 – 20 %-ный раствор ЭГ; 2 – 50 %-ный раствор ЭГ; 3 – 80 %-ный раствор ЭГ;

б) 20 %-ный раствор ЭГ: 1 – 30 °С; 2 – 60 °С; 3 – 90 °С

Влияние температуры и концентрации этиленгликоля для времени испытаний, равного 1500 часам, проиллюстрировано на рис. 2, из которого видна малая зависимость коррозионных потерь меди в диапазоне концентраций этиленгликоля 20÷80 % вплоть до температуры 50÷60 °С. Ускоряющее влияние температуры раствора на увеличение коррозионных потерь меди проявляется в интервале 60÷90 °С.

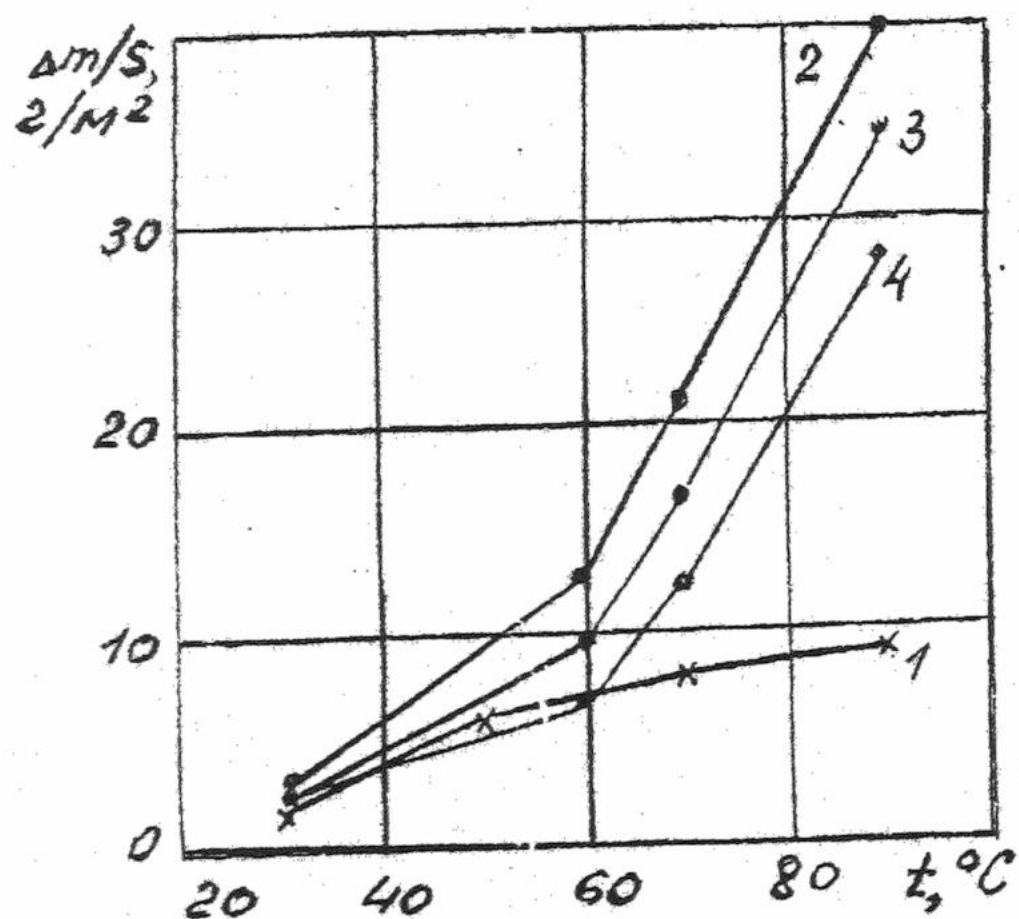


Рис. 2. Зависимости коррозионных потерь меди М1 от температуры при продолжительности испытаний 1500 часов:

1 – дистиллированная вода;

2 – 20 %-ный раствор ЭГ;

3 – 50 %-ный раствор ЭГ;

4 – 80 %-ный раствор ЭГ.

Максимальные коррозионные потери наблюдаются в 20 %-ном растворе этиленгликоля (рис. 2). Во всем интервале температур проявляется ингибирующее влияние этиленгликоля с ростом его концентрации в растворе, поэтому зависимости $\Delta m/S$ от ЭГ имеют вид с характерным максимумом при содержании ЭГ = 20 %.

Экспериментально полученные уравнения (1- 3) были использованы при расчете общих удельных коррозионных потерь меди (в интервале температур 30÷90 °С) в 66%-ном растворе этиленгликоля, который широко используется в качестве теплоносителя. Расчетные

кинетические кривые экстраполированы в начало координат и хорошо согласуются с экспериментом (рис. 3).

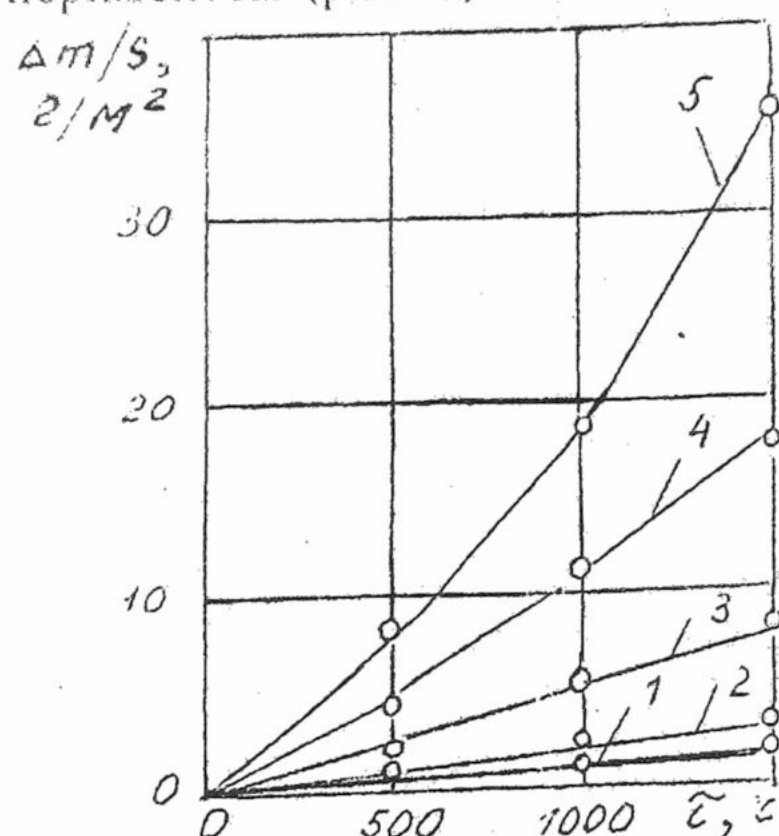


Рис. 3. Зависимости коррозии меди М1 от продолжительности коррозионного взаимодействия с 66 %-ным раствором ЭГ при различных температурах: — расчетные кривые; о — экспериментальные точки;
1 — 30 °С; 2 — 45 °С; 3 — 60 °С; 4 — 75 °С; 5 — 90 °С

Зависимости коррозионных потерь меди М1 в 66 %-ном растворе ЭГ, аппроксимированы следующими аналитическими выражениями:

$$t = 30 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad \Delta m / S = 14 \cdot 10^{-4} \tau; \quad (4)$$

$$t = 45 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad \Delta m / S = 14 \cdot 10^{-4} \tau; \quad (5)$$

$$t = 60 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad \Delta m / S = 50 \cdot 10^{-4} \tau; \quad (6)$$

$$t = 75 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad \Delta m / S = 19 \cdot 10^{-4} \tau^{1.25}; \quad (7)$$

$$t = 90 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad \Delta m / S = 6 \cdot 10^{-4} \tau^{1.5}. \quad (8)$$

Из уравнений (4 - 8) следует, что до 60 °С включительно зависимость «удельная потеря массы ($\Delta m / S$) — время (τ)» линейна, а при температурах выше 60 °С она описывается степенной функцией, причем с увеличением температуры показатель степени растет. В то же время числовой показатель перед показательной функцией уменьшается. В целом температура оказывает значительное активирующее воздействие на коррозионный процесс.

При рассмотрении коррозионно-электрохимических характеристик меди в водно-органических средах необходимо исходить из следующих особенностей растворных систем. Во всех средах присутствует растворенный кислород, и коррозия меди в этих средах протекает с кислородной деполяризацией [13-15]. Имеющиеся в литературе [1, 16] экспериментальные данные об изменении вязкости и концентрации растворенного кислорода (CO_2) в зависимости от содержания этиленгликоля и температуры растворов сведены в табл. 3.

Таблица 3. Зависимости вязкости и концентрации растворенного кислорода (CO_2) от температуры и содержания этиленгликоля в бинарных растворах

Среда	Температура, °С	Вязкость, $\nu \cdot 10^6$, м ² /с	$\text{CO}_2 \cdot 10^3$, моль/л
H_2O	20	0.9	0.24
20 %- ный ЭГ	20	1.6	0.12
50 %- ный ЭГ	20	3.6	0.12
66 %- ный ЭГ	20	5.8	0.13
	40	3.4	0.109
	60	2.0	0.104
	80	1.2	—
	100	1.0	—
80 %- ный ЭГ	20	8.4	—
	40	4.4	—
	60	2.6	—
	80	1.6	—
	100	1.2	—
100 %- ный ЭГ	20	18,0	0,15

Примечание. Прочерк означает отсутствие экспериментальных данных.

Как видно из табл. 3, введение этиленгликоля влияет на растворимость кислорода (концентрация O_2 снижается в 2 раза при переходе от воды к системам $H_2O - ЭГ$), вязкость при этом возрастает приблизительно в 20 раз (100 % ЭГ). Увеличение температуры также приводит к снижению концентрации O_2 в смесях $H_2O - ЭГ$. Из данных табл. 3 следует, что при повышении температуры раствора до $60^\circ C$ концентрация растворенного O_2 уменьшается на 20 %. На основании приведенных данных можно заключить, что концентрация растворенного O_2 мало зависит от температуры и содержания ЭГ в бинарных смесях $H_2O - ЭГ$, поэтому электрохимические характеристики разряда продуктов коррозии (например, величина предельного диффузионного тока — $i_{пред}$), появление которых связано с участием растворенного молекулярного кислорода в смеси, также должны иметь симбатный характер.

Данные об изменении во времени потенциалов коррозии (E_k) меди в системах H_2O и $H_2O - ЭГ$ приведены на рис. 4, из которого следует, что характер изменения потенциалов коррозии зависит от концентрации этиленгликоля и температуры.

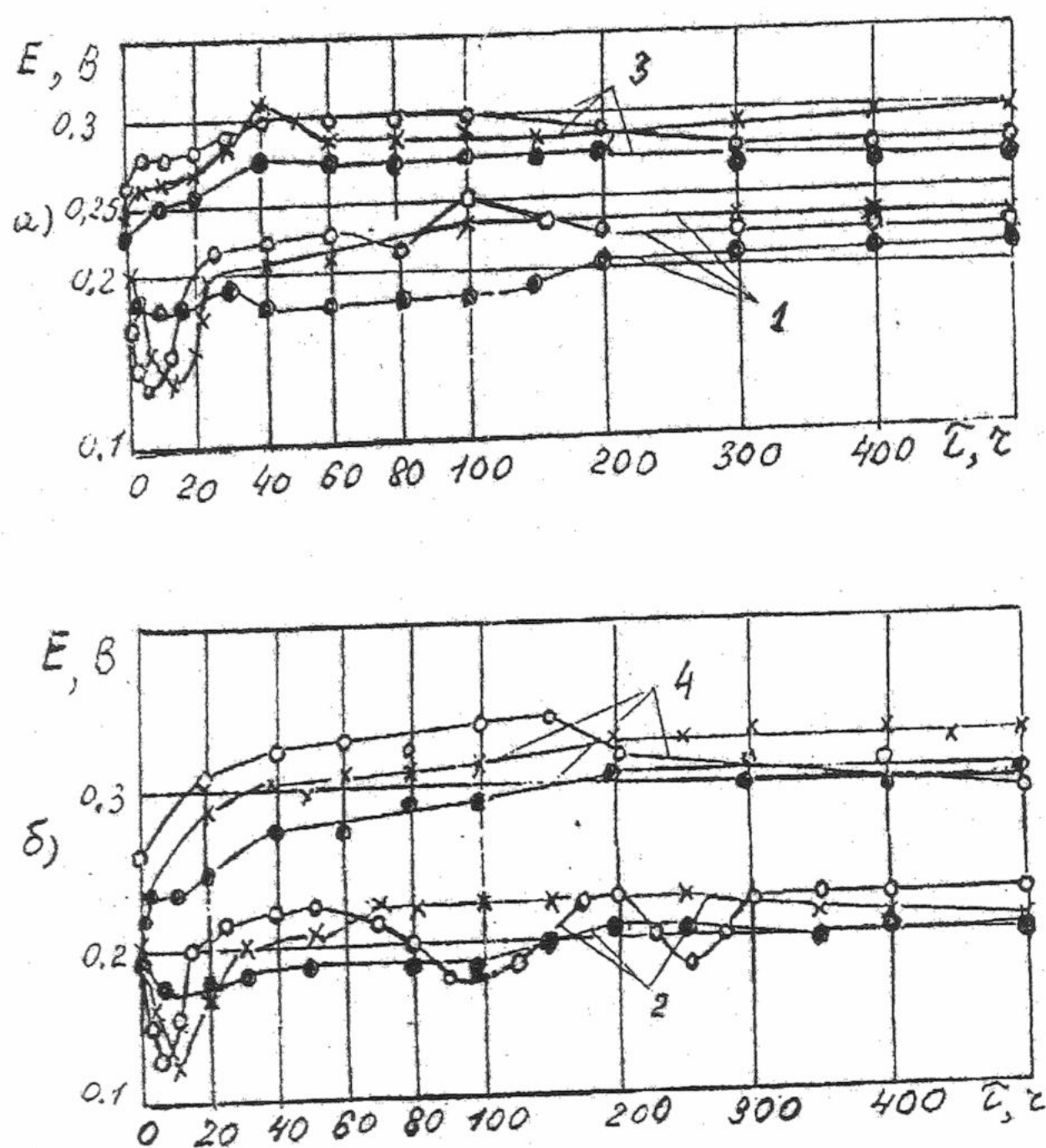


Рис. 4. Изменение во времени потенциалов коррозии меди М1:

- — $30^\circ C$; х — $60^\circ C$; о — $90^\circ C$;
- а) 1 — дистиллированная вода;
- 3 — 50 %-ный раствор ЭГ;
- б) 2 — 20 %-ный раствор ЭГ;
- 4 — 80 %-ный раствор ЭГ

В дистиллированной воде и 20 %-ном растворе ЭГ в начале процесса (до 15 часов) потенциалы электродов уменьшаются, а затем сдвигаются в область более положительных значений. В 50 и 80 %-ных растворах ЭГ начальные потенциалы меди сдвигаются в область более положительных значений и через 40÷100 часов стабилизируются.

Коррозионные процессы на меди в H_2O (рис. 5а) и в смесях $H_2O - ЭГ$ (рис. 5б, в) сопровождаются изменением кислотности растворов. В дистиллированной воде коррозионный процесс сопровождается увеличением рН, особенно при температуре $90^\circ C$. Напротив, в системах $H_2O - ЭГ$ в начальный период коррозии (до 40 часов) значение рН смещается с 6,0 до 4÷5, а через 80÷100 часов коррозионных испытаний рН растворов возвращается к исходным значениям или близким к ним, а затем вновь наблюдается понижение рН, которое усиливается с повышением температуры.

При совокупном рассмотрении временных зависимостей потенциалов коррозии и рН сред (после проведения коррозионных испытаний) видно, что на начальных стадиях коррозии меди в воде, содержащей кислород, сопровождается уменьшением потенциалов коррозии и снижением кислотности растворов. Затем с увеличением t наблюдается инверсия E_k и рН растворов, причем с ростом температуры величины E_k более интенсивно смещаются в область положительных величин при более замедленном изменении рН растворов. Различие в характере изменения E_k и рН видится в том, что в соответствии с пе-

переходом меди в окисленное состояние потенциал электрода должен смещаться в область более положительных величин уже в начальный период коррозии.

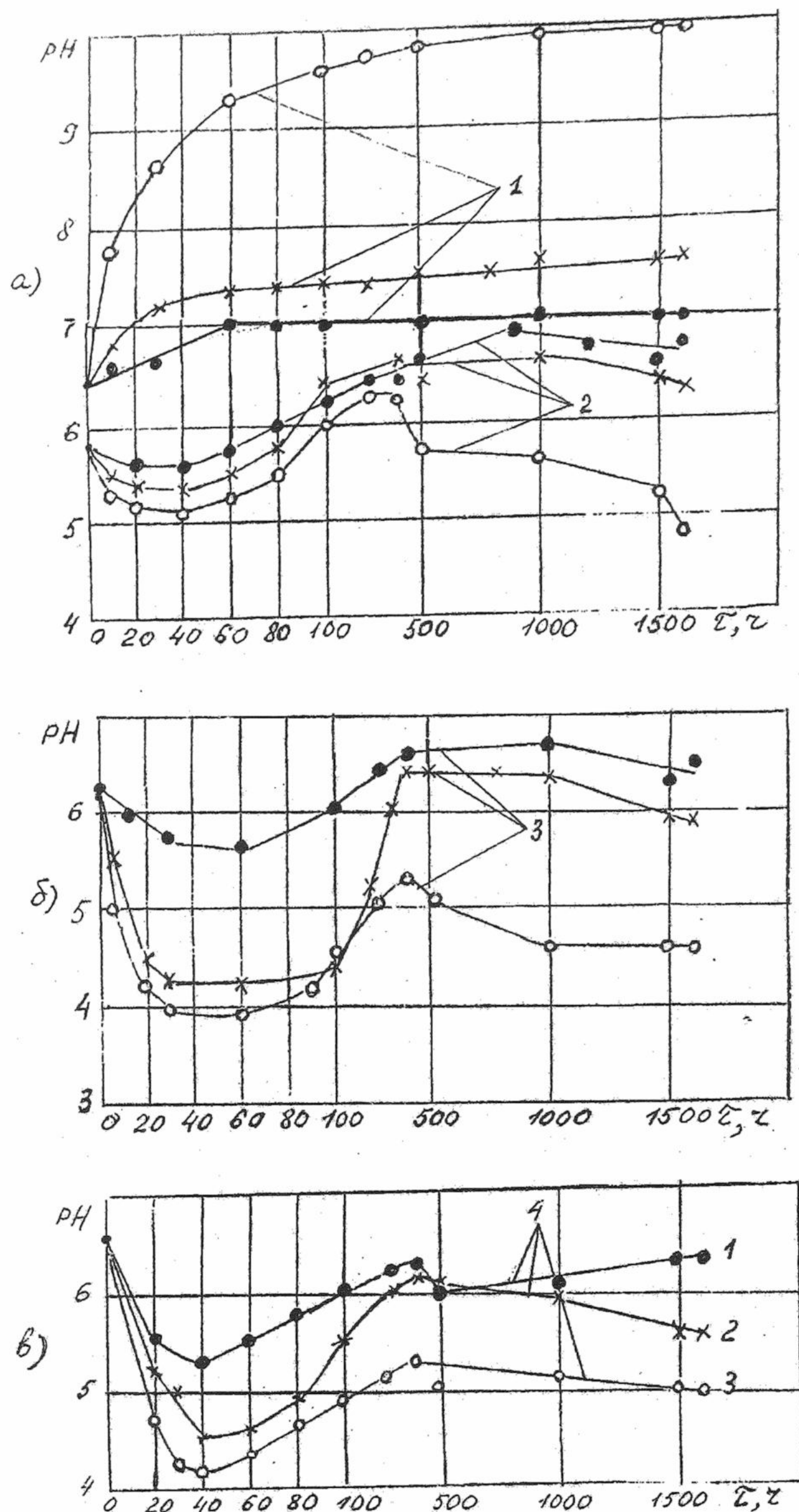


Рис. 5. Изменение во времени pH коррозионных сред, контактировавших с медью М1:

- — 30 °C; x — 60 °C; o — 90 °C;
- а) 1 — дистиллированная вода;
- 2 — 20 % - ный раствор ЭГ;
- б) 3 — 50 % - ный раствор ЭГ;
- в) 4 — 80 % - ный раствор ЭГ

В работе [17] было показано, что в воде при температуре 20÷25 °C процесс коррозии меди сопровождается образованием на ее поверхности оксидов Cu(I), которые доокисляются и переходят в соединения Cu(II): оксид Cu_2O и гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Образующиеся на поверхности электродов пленки продуктов коррозии тормозят коррозионный процесс. Последующие незначительные колебания потенциалов могут быть обусловлены изменением химического состава поверхностных пленок.

Ранее [18] нами было установлено, что уменьшение pH водно-этиленгликолевых растворов происходит в отсутствие контакта с металлами, особенно при повышенных температурах. Хроматографическим анализом в коррозионных средах идентифицированы глиоксаль, уксусный и гликолевый альдегиды, уксусная, гликолевая и щавелевая кислоты. В спектре идентифицированных соединений глиоксаль, гликолевый альдегид, гликолевая и щавелевая кислоты образуются вследствие последовательного окисления этиленгликоля [19]. Образование уксусного альдегида и уксусной кислоты, вероятнее всего, обуслов-

лено протеканием реакций дегидратации этиленгликоля с последующей перегруппировкой в уксусный альдегид, окислением уксусного альдегида до уксусной кислоты [20]. В растворах ЭГ, контактировавших с медью, наряду с вышеперечисленными соединениями, идентифицирован этанол [18]. По-видимому, эти процессы могут катализироваться на поверхности металла, в частности, меди.

Ход зависимостей «потенциал (E) – время (τ)» и характер изменения pH в водных растворах ЭГ в начале коррозии во многом согласуются со сведениями работ [17-20]. Так в водно-этиленгликолевых средах характер изменения кислотности (pH) среды определяется процессами окисления компонентов коррозионной среды ($ЭГ \rightarrow \text{альдегиды} \rightarrow \text{кислоты}$), скорость такого суммарного окислительного процесса увеличивается с повышением температуры и концентрации ЭГ в бинарном растворе (рис. 5). Повышение pH через 40÷60 часов является следствием окисления поверхности меди и последующего образования соединений меди с компонентами раствора - органическими кислотами. Незначительное уменьшение pH после 400÷500 часов испытаний, вероятнее всего, обусловлено продолжающимся окислением этиленгликоля в объеме раствора и гидролизом продуктов коррозии.

Химическое состояние продуктов коррозии меди определяется способностью ее к связыванию электронодонорных групп и зависит от pH [21]. В воде катионы меди представляют собой аквакомплексы. При $pH \geq 5$, ионы меди практически не существуют в свободном состоянии и на поверхности меди переходят в состояние оксидов и гидроксидов меди.

Наличие в коррозионной среде (растворах ЭГ) продуктов окисления этиленгликоля приводит к образованию комплексов меди, которое можно представить как реакцию замещения молекул воды, входящих в координационную сферу аквакомплексов меди, органическими лигандами. Гидратированные соединения меди, образование которых возможно на поверхности меди при $pH \geq 5$, способны образовывать комплексные соединения (гликоляты меди) также с этиленгликолем [22].

С целью экспериментального подтверждения участия этиленгликоля и продуктов его физико-химического превращения в коррозионных процессах методом ИК спектроскопии были исследованы твердые продукты коррозии меди, образовавшиеся в 66 %-ном растворе ЭГ при температуре 60÷90 °С. ИК спектр приведен на рис. 6. Наиболее интенсивные полосы поглощения 1570, 1428 и 1417 см^{-1} , которые принадлежат асимметричным и симметричным колебаниям карбоксилат-иона. Полосы поглощения 2955 и 2856 см^{-1} относятся к асимметричным и симметричным колебаниям CH_2 - групп, а полоса 1368 см^{-1} – к деформационным колебаниям CH_3 -группы.

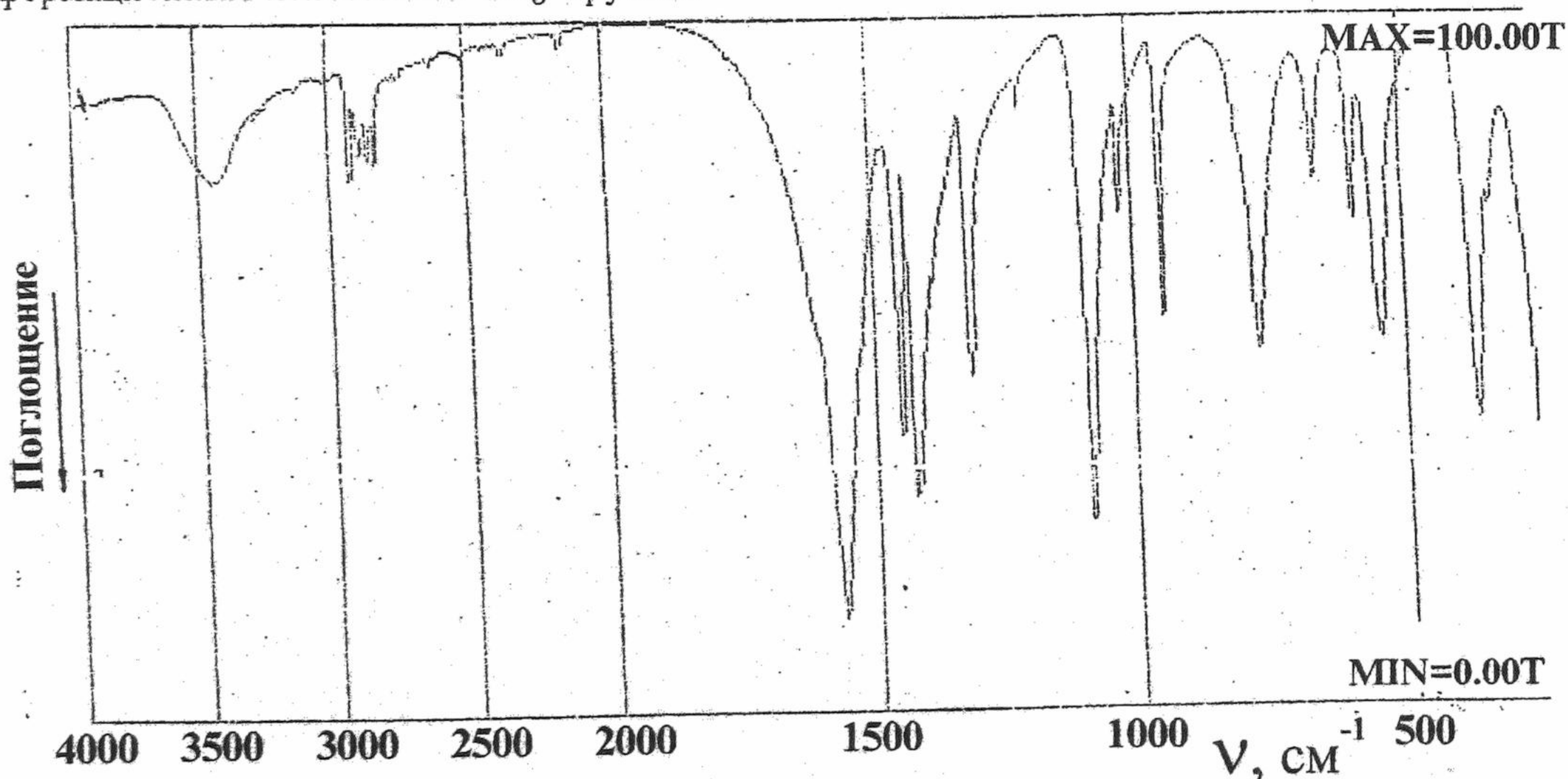
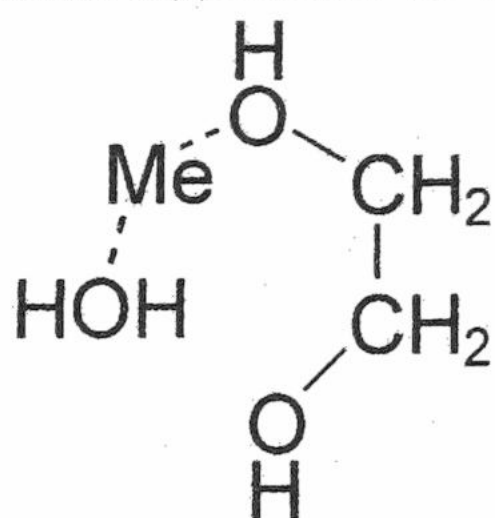


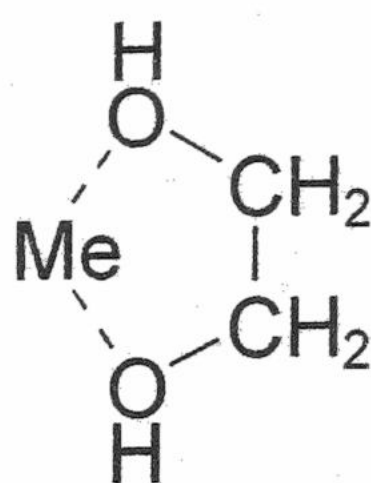
Рис. 6. ИК спектр продуктов коррозии меди.

Существование этих полос поглощения подтверждает образование комплексных солей меди с анионами органических кислот, являющихся продуктами физико-химического превращения этиленгликоля. Об этом дополнительно свидетельствует полоса поглощения 544 см^{-1} , принадлежащая колебаниям связи $\text{Me} - \text{O}$. Интенсивные полосы поглощения в области $1089\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ обусловлены, вероятнее всего, деформационными колебаниями OH^- -групп двухатомного спирта -этиленгликоля, что дает основание говорить об образовании в процессе коррозии комплексов меди с этиленгликолем.

Структура комплексов металлов в ЭГ рассматривалась в литературе [23], причем установлено два типа спектров, зависящих от содержания воды в солях, применяемых для получения комплексов. Спектры типа А наблюдали при содержании воды более 15 %, а спектры типа Б – при содержании воды менее 15 %. Определено, что структуры комплексов таковы:



тип А



тип Б

По-видимому, для продуктов коррозии меди ближе схема типа А, поскольку концентрация воды в бинарных растворах варьировалась от 20 до 80 %.

На рис. 7 приведены поляризационные кривые для меди М1, которые характеризуют электродные процессы на начальных стадиях коррозии, так как при снятии поляризационных кривых катионы меди в растворы не вводили. С учетом E_k коррозия меди в рассматриваемых средах протекает с кислородной деполяризацией; было установлено [24], что в отсутствие растворенного кислорода (водородная атмосфера), предельный диффузионный ток не наблюдается.

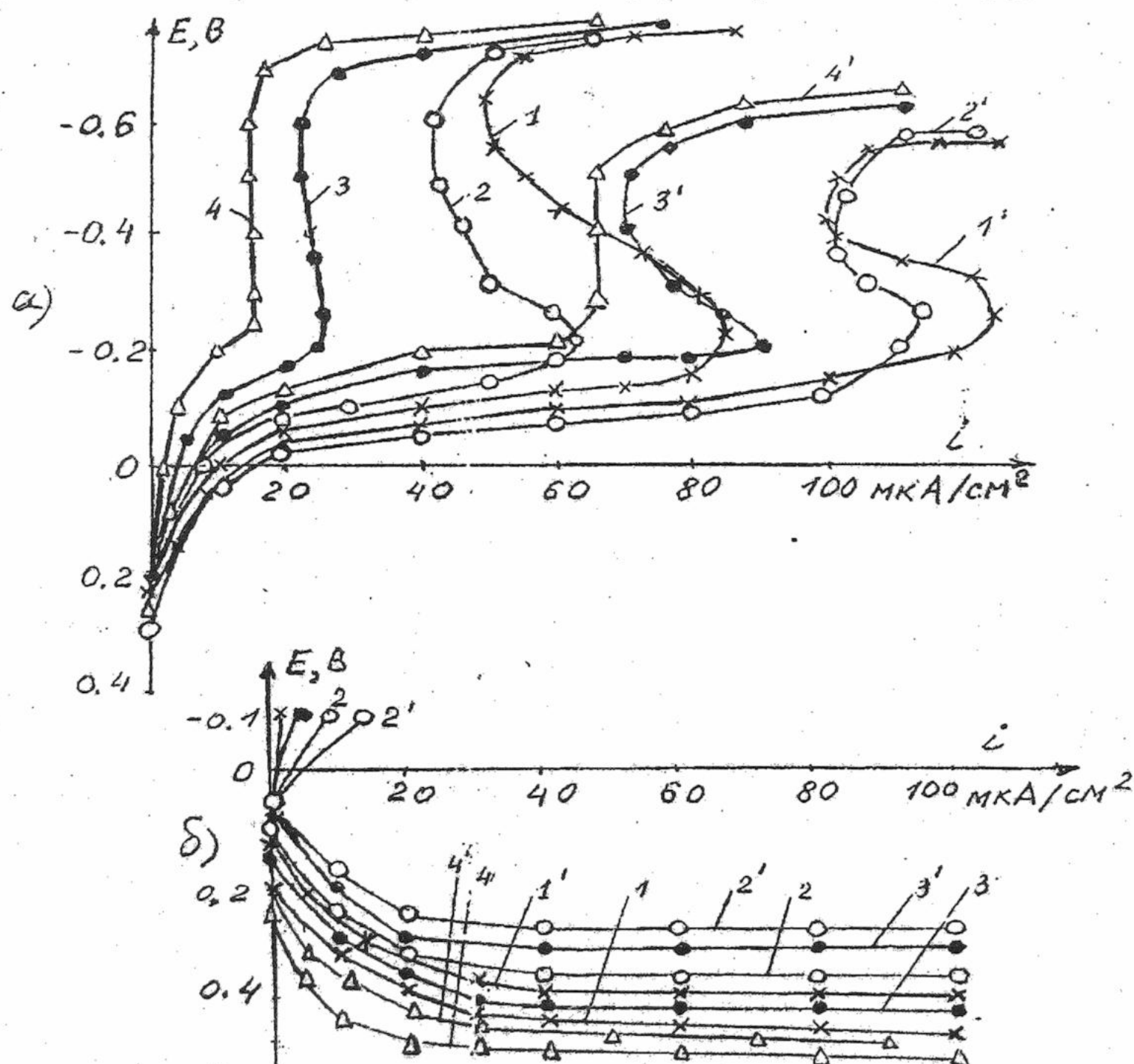


Рис. 7. Катодные (а) и анодные (б) поляризационные кривые меди М1 в воде и водно-этиленгликолевых растворах:

1, 1' – дистиллированная вода 30°C , 60°C ;
2, 2' – 20 %-ный раствор ЭГ 30°C , 60°C ;
3, 3' – 50 %-ный раствор ЭГ 30°C , 60°C ;
4, 4' – 80 %-ный раствор ЭГ 30°C , 60°C

Как видно из рис. 7а, в воде и водных растворах ЭГ катодные кривые характерны для процесса, протекающего с диффузионными ограничениями. При этом диффузионный пре-

дельный ток (вертикальные площадки на кривых после максимумов) уменьшается с увеличением концентрации этиленгликоля и увеличивается с повышением температуры. Такой характер хода катодных поляризационных кривых в случаях роста концентрации ЭГ и температуры полностью подтверждается зависимостями, приведенными на рис. 1, согласно которым с увеличением концентрации ЭГ скорость коррозии меди снижается (снижается $i_{\text{пред}}$), а с ростом температуры - $i_{\text{пред}}$ возрастает. Из этого следует, что природа частиц, участвующих в процессах электрохимического восстановления, адекватна природе продуктов коррозии, то есть электроактивными частицами на катоде в области потенциалов от + 0.3 до - 0.5 В являются комплексы Cu(II) , строгая химическая природа из данных нашего исследования не может быть установлена. Гипотетически этот вопрос уже обсужден с использованием ИК спектров, снятых в растворах после коррозионных испытаний.

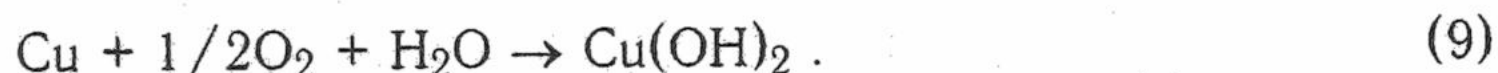
После достижения $i_{\text{пред}}$ наблюдается последующее увеличение плотности катодного тока, обусловленное началом нового катодного процесса - восстановления ассоциатов ЭГ- H_2O до водорода, перенапряжение которого уменьшается с повышением температуры.

Характер анодных кривых в воде и водных растворах ЭГ (рис. 7 б) свидетельствует, что с увеличением концентрации ЭГ анодная поляризация (ΔE_a) меди возрастает, а с увеличением температуры - снижается. В 20 и 50 %-ных растворах этиленгликоля $\Delta E_a < \Delta E_a$ для воды. И только при концентрации ЭГ, равной 80 %, $\Delta E_a > \Delta E_a$ для воды. Область потенциалов, в которой анодный процесс ионизации меди протекает беспрепятственно, ограничена потенциалами от 0.2 до 0.5 В.

Логика наших представлений о процессах образования комплексов Cu(II) подтверждается и ходом анодных поляризационных кривых. Так, с увеличением концентрации ЭГ должна возрастать энергия связи Cu(II) - ЭГ, поэтому реализация этой стадии приводит к увеличению ΔE_a . С увеличением температуры энергия образования комплексов снижается, поэтому ΔE_a ионизации меди уменьшается.

Из сравнения анодных и катодных поляризационных кривых для меди в воде и водно-этиленгликолевых средах следует, что коррозионный процесс протекает в условиях катодного контроля. С повышением концентрации ЭГ все токи восстановления Cu(II) - содержащих частиц падают, что полностью совпадает с результатами гравиметрических измерений (рис. 1).

В целом коррозию меди в воде и водно-этиленгликолевых средах можно представить совокупностью химических и электрохимических реакций. В воде, скорее всего, в результате восстановления растворенного кислорода образуются соединения Cu(II) , например, согласно уравнению



Соединения Cu(II) на поверхности меди могут восстанавливаться до Cu(I) в результате протекания реакции диспропорционирования



В результате в межфазном слое образуются оксиды и гидроксиды меди (I) и (II), которые в водно-этиленгликолевых средах образуют комплексы типа $\text{Cu(II)} - \text{ЭГ} - \text{H}_2\text{O}$. Изучение состава и строения этих комплексов представляет собой отдельную и довольно трудную задачу, поэтому в статье приведены экспериментальные данные, косвенно подтверждающие возможность осуществления этих процессов. Однако для формулирования механизма процесса коррозии меди в водно-этиленгликолевых средах эти данные недостаточны и особо должна учитываться роль растворенного кислорода в процессе построения представлений о механизме коррозии меди в изученных средах.

Ранее нами [18] было установлено, что удаление растворенных продуктов коррозии меди и продуктов окисления этиленгликоля из 66 %-ного водного раствора ЭГ методом ионообменной очистки уменьшает скорость коррозии меди при температуре 70 °С примерно в 3 раза, что подтверждает иницирующую роль Cu(II) - содержащих соединений в коррозионном процессе. Не исключено, что растворенный кислород и температура процесса оказывают сложное влияние на скорость химических реакций - окисление металла (меди), этиленгликоля, образования комплексных соединений меди.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. С помощью регрессионных моделей коррозии меди М1 в водно-этиленгликолевых средах установлено, что доминирующее влияние на коррозию меди М1 оказывает температура, при этом коррозионные потери существенно возрастают при температуре более 60 °С, а степень совокупного влияния концентрации этиленгликоля и температуры процесса возрастает с увеличением времени коррозионного взаимодействия.

2. На основе уравнений регрессии рассчитаны кинетические кривые коррозии меди в 66 %-ном растворе этиленгликоля, которые для температур до 60 °С достаточно хорошо аппроксимируются линейной зависимостью, а при температурах более 60 °С – степенной.

3. С помощью рН-метрии и ИК спектроскопических исследований установлено, что коррозия меди в водно-этиленгликолевых средах (в отличие от воды) протекает с уменьшением рН среды, с образованием продуктов коррозии, содержащих комплексные соединения меди, в которых в качестве лигандов присутствуют анионы карбоновых кислот и молекулы этиленгликоля.

4. На основе анализа данных вольтамперометрии установлено, что как в воде, так и в водно-этиленгликолевых средах коррозия меди протекает с катодным контролем. Показано, что с увеличением концентрации ЭГ и уменьшением температуры растворов скорость катодных процессов уменьшается. Высказано предположение, что катодный процесс реализуется за счет Cu(II) – содержащих комплексов, образование которых инициируется растворенным кислородом.

Литература

1. Гильгур Д.С., Базелева Н.А., Горшкова Л.В., Лихачев А.Н., Путина З.Н. Вопросы радиоэлектроники. Сер. ТРТО. 1973. Вып.2. С.92-98.

2. Базелева Н.А., Гильгур Д.С. Вопросы радиоэлектроники. Сер. ТРТО. 1979. Вып.3. С.99-106.

3. Базелева Н.А., Легенченко И.А., Гильгур Д.С. Защита металлов. 1982. Вып.6. С.940-942.

4. Хартман К., Лецкий Э., Шефнер В. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов. М.: Мир, 1977. 552 с.

5. Фокин М.Н., Жигалова К.А. Методы коррозионных испытаний металлов. М.: Металлургия, 1986. 80 с.

6. ГОСТ 2874-82. Вода питьевая. Методы анализа.- Взамен ГОСТ 2874-73; Введ. 18.10.85. М.: Изд-во стандартов. 1984. 52 с.

7. Плетнев М.А., Легенченко И.А., Базелева Н.А. Вопросы радиоэлектроники. Сер. ТРТО. 1984. Вып. 3. С. 29-32.

8. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 410 с.

9. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963. 590 с.

10. Селушин А.М., Яковлев В.А., Иванова Е.В. Инфракрасные спектры поглощения ионообменных материалов. Л.: Химия, 1980. 96 с.

11. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярные взаимодействия. Исследование полиэлектролитов методом инфракрасной спектроскопии. М.: Мир, 1972. 404 с.

12. Касандрова О.Н., Лебедев В.В. Обработка результатов наблюдений. М.: Наука, 1970. 140 с.

13. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Пчельников И.Т. Защита металлов, 1976, Т.6. Вып.6, С.648-652.

14. Томашов Н.Д., Тимонова М.А. Журнал физической химии. 1948. Т.22. Вып.2. С.221-231.

15. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И. Технология судостроения. 1972. вып.2. С. 28-31.

16. Щедрина В.Б. Кинетика восстановления кислорода в водно-органических средах металлсодержащими редокситами: Автореф. дисс. канд. хим. наук/ Воронежский Гос. ун-т. Воронеж, 1981. 21 с.

17. Кравченко Т.А., Николаев Н.И. Кинетика и динамика процессов в редокситах. М.: Химия, 1982. 144 с.

18. Базелева Н.А. Защита от коррозии гидравлических трактов систем жидкостного охлаждения радиоэлектронной аппаратуры методом ионообменной очистки водно-

органического теплоносителя: Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.17.14/ МИХМ. М., 1985. 16 с.

19. Дымент О.Н., Казанский К.С., Мирошников А.М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. М.: Химия, 1976. 376 с.

20. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М.: Мир, 1974. 1132 с.

21. Скорик Н.А., Кумок В.Н. Химия координационных соединений. М.: Высш. школа, 1975. 208 с.

22. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1973. 623 с.

23. Miyake A. Bull. Chem. Soc. Japan. 1959. V.22. P.1381-1385.

24. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шарифулина И.И. Химия и химическая технология. 1977. Т.20. №8. С.1179-1181.

Поступила в редакцию 17 июня 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. №477. Chemical Series. Issue 5(28). N.A.Bazeleva. Regularities of corrosion of copper M1 in aqueous – ethylene glycol media.

By the methods of gravimetry and mathematical design of experiment the influence of concentration of ethylene glycol and temperature of the process on corrosion of copper in binary aqueous-ethyleneglycol medium is determined. On the basis of results obtained by pH-metry, potentiometry and voltammetry, IR spectroscopy the suggestion about chemical transformations of ethylene glycol, products of copper corrosion are made and regularities of corrosive destruction of copper in aqueous-ethylene glycol solutions are stated.

УДК 541.13

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЭЛЕКТРОЛИТА ЛУЖЕНИЯ НИОБИЯ НА ВЕЛИЧИНУ КРИТИЧЕСКОГО ТОКА СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ ФАЗЫ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА Nb_3Sn

© 2000 Е.Б.Переверзева, В.Д.Калугин*, Н.С.Опалева

Приводятся результаты измерений критических токов для слоев фазы интерметаллида Nb_3Sn , сформированной методом термодиффузии в бислойных системах Nb-Sn, полученных электроосаждением олова на ниобий из водных растворов.

Целью данного исследования явилось установление роли процесса электролитического осаждения на ниобий тонких слоев олова из растворов различной природы, высокотемпературного отжига бислойной системы Nb-Sn и дополнительной катодной обработки сверхпроводящей фазы (СП) Nb_3Sn на величину критических токов (I_c) этой фазы в магнитных полях различной напряженности (H). При этом предполагалось, что: а) в электролитах лужения, различающихся по величине pH, природой аниона соли, в процессе электрокристаллизации олова на дефектах кристаллической решетки Nb могут формироваться различные по активности центры пиннинга (из оксидов, ниобатов, станнатов и других вероятных соединений ниобия и олова), вызывающие резкое повышение токонесущей способности фазы интерметаллида; б) в процессе электролитического осаждения олова на ниобий из раствора станната в осадок включаются гидроксосоединения Sn (IV) и Sn (II) [1]. Последние образуются в результате ступенчатого восстановления: $Sn(IV) + 2e = Sn(II)$. Не исключается включение в гальванический слой олова (в первые моменты после включения тока, пока Sn-осадок не закроет всю поверхность Nb-электрода) и ниобатов за счет растворения защитного слоя оксидов ниобия и самого ниобия в сильно щелочной среде. Оксиды олова образуются при отжиге гидроксосоединений олова в массе формирующейся сверхпроводящей фазы и избыточного слоя электролитического олова.

Методики приготовления экспериментальных образцов и измерения величин I_c описаны ранее [2]. Составы электролитов лужения (сернокислый (СК), тетрафтороборатный (ТФБ), пирофосфатный (ПФ), станнатный (СТ)) приведены в таблице 1.

Таблица 1. Составы электролитов лужения

Компоненты электролита	Содержание компонентов, моль/л, (ПАВ – г/л)			
	СК [3]	ТФБ [4]	ПФ [5]	СТ [3]
$SnSO_4$	0.25	–	–	–
$Sn(BF_4)_2$	–	0.17	–	–
$Sn_2P_2O_7$	–	–	0.18	–
$Na_2[Sn(OH)_6]$	–	–	–	0.225
H_2SO_4	1.02	–	–	–
HBF_4 свобод.	–	0.23	–	–
H_3BO_3	–	0.42	–	–
$K_4P_2O_7$	–	–	0.76	–
NaOH	–	–	–	0.25÷0.30
CH_3COONa	–	–	–	0.25
столярный клей	3.0	–	–	–
фенол	20.0	–	–	–
желатин	–	6.0	–	–
декстрин	–	–	2.0	–

* Харьковский военный университет

Измерения I_c для фаз Nb_3Sn (рис.1) показали, что токонесущая способность СП-фазы определяется, прежде всего, природой электролита лужения, а также толщиной (δ) осажденного слоя олова. На основе этих экспериментальных данных трудно сразу дать единое объяснение наблюдаемым явлениям изменения I_c . По-видимому, такая симбатность изменения I_c от δ для СК-, ТФБ-электролитов и для ПФ-, СТ-растворов лужения может быть объяснена примерно постоянной кислотностью в группах кислых или щелочных растворов. Противоположный характер хода этих зависимостей наблюдается для групп электролитов со значительно различающейся кислотностью, например, для СК-(ТФБ-) и ПФ-(СТ-)растворов.

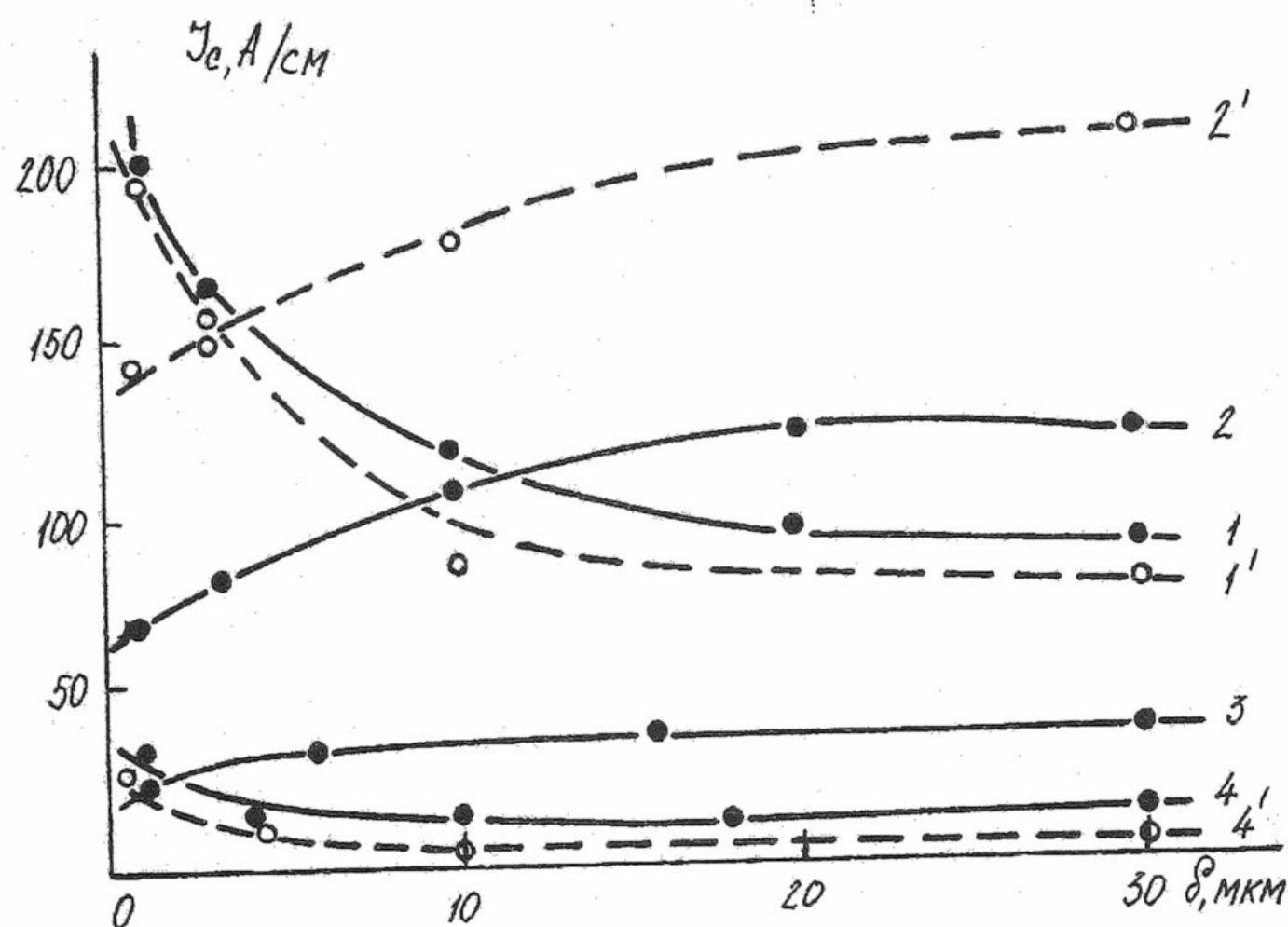


Рис.1. Зависимость токонесущей способности (I_c) от толщины электроосажденного слоя (δ) олова из электролитов: 1 – ТФБ, 2 – СТ, 3 – ПФ, 4 – СК. 1'–4' – образцы подвергнуты катодной электролитической обработке. $H = 5$ Тл. Величины I_c приведены для образцов фазы Nb_3Sn толщиной $1 \cdot 10^{-6}$ м, сформированной на Nb-проволоке $\varnothing = 10^{-3}$ м, на длину 10^{-2} м.

Определение фазового состава образовавшегося после отжига покрытия, содержащего Nb_3Sn , показывает, что на дифрактограммах Nb-Sn – образцов после стадии отжига наблюдаются линии ниобия и соединения Nb_3Sn (решетка типа А-15 с параметром $a = 5.2820$ Å для слоя $3 \cdot 10^{-6}$ м, $a = 5.2783$ Å для слоя олова толщиной $1 \cdot 10^{-6}$ м, $a = 5.2952$ Å для слоя $1 \cdot 10^{-5}$ м, $a = 5.2986$ Å для слоя $3 \cdot 10^{-5}$ м). Критическая температура перехода в СП-состояние, измеренная резистивным методом по четырехточечной схеме, для всех исследованных образцов составляла 17.4–17.6 К.

Результаты исследования величины I_c от δ , представленные на рисунке, показали, что значения I_c образцов фазы Nb_3Sn , включающих в себя олово, электролитически осажденное из СК- или ПФ-электролитов, оказались значительно ниже, чем значения I_c в случае олова, выделенного из СТ- или ТФБ-растворов. Поэтому результаты исследования по электроосаждению олова из СК- и ПФ-растворов в дальнейшем нами не рассматривались.

Полученные результаты измерений показали существенную перспективу в процессе формирования фазы Nb_3Sn в щелочных растворах лужения, особенно при толщинах электролитического олова более 10 мкм. В этой связи были проведены комплексные исследования в щелочных растворах лужения с целью повышения токонесущей способности СП-фазы Nb_3Sn . Установлена независимость величин I_c от δ электроосажденного на ниобий олова при значениях $\delta > 8 \div 10$ мкм, которая проявляется с ростом напряженности

магнитного поля и связана с постоянством параметров стадии диффузионного отжига (температура, время, уровень вакуума), в результате чего взаимная диффузия атомов металла, формирующих слой СП-фазы, происходит только на определенную глубину.

В исследованиях по влиянию природы электролита лужения на величину I_c слоя интерметаллида установлено, что при электроосаждении тончайших слоев олова (1-4 мкм) из ТФБ-электролита токонесущая способность фазы Nb_3Sn примерно в 2 раза выше, чем для фазы сформированной с использованием слоев олова, электроосажденных из СТ-электролита. При толщинах олова более 10 мкм наблюдается обратный характер изменения величин I_c для изученных СП-фаз.

В порядке обобщения представленных экспериментальных результатов можно рассмотреть несколько возможных объяснений существенного влияния природы электролита лужения на величину I_c СП-фазы. Возможно, что из ТФБ- и СТ-растворов выделяются слои олова с неодинаковой плотностью, с различным содержанием оксидных, гидроксидных и солевых включений, адсорбирующихся на межкристаллитных гранях и дефектах кристаллической решетки. Последние могут решающим образом влиять на формирование и тип интерметаллидов Nb и Sn на стадии отжига. Можно утверждать, что в случае электроосаждения Sn из ТФБ-раствора выделяются более компактные и химически более чистые слои, поэтому содержание фазы Nb_3Sn после отжига бислойной системы Nb - Sn оказывается выше, чем в случае электроосаждения олова из СТ-электролита.

Говоря о более высокой степени чистоты олова и более высоком проценте выхода СП-фазы, мы имели в виду, прежде всего, содержание в фазе интерметаллида (Nb_3Sn) и в избыточном слое олова оксидов Sn (IV) и Sn (II), содержание которых можно регулировать методом электролитического восстановления в водных растворах. В этой связи нами впервые предпринята попытка управлять степенью химической чистоты как слоев СП-фазы интерметаллида, так и избыточного олова (не использованного при формировании СП-фазы при отжиге) с помощью метода электролитического катодного восстановления (ЭКВ).

Зависимости $I_c - \delta$, представленные на рисунке пунктиром, показывают, что электролитическая катодная обработка образцов (после стадии отжига) в 0.1 М растворе хлорида натрия, при плотности тока 35 А/м^2 и длительности процесса 8 минут неоднозначно влияет на величину токонесущей способности фазы интерметаллида. В решающей мере значения I_c определяются природой электролита, из которого проводили электроосаждение олова. Так, катодная обработка слоев олова, электроосажденных из СТ-электролита, вызывает 1.5-2.0 - кратное увеличение I_c фазы Nb_3Sn (рис.1, кривая 2'), а в случае олова, электроосажденного из ТФБ - раствора (или СК-), напротив, приводит даже к некоторому снижению величин I_c (рис.1, кривые 1' и 4').

Таким образом, в процессе ЭКВ СП-фазы происходят значительные структурные изменения как собственно в фазе интерметаллида, так и в слое металлического олова. Можно предположить, что частичное электрохимическое восстановление СП-фазы интерметаллида (разрушение СП-фазы) осуществляется в твердой фазе, причем этот процесс имеет место на образцах Nb_3Sn , полученных на основе олова, осажденного как из ТФБ-, так и СТ-электролитов. Но в последнем случае эффект катодного преобразования (разрушения) СП-фазы маскируется процессом электролитического преобразования: $Sn(IV)O_x \rightarrow Sn(II)O_y$ как в слое Nb_3Sn , так и в слое избыточного олова. В результате в слое Nb_3Sn происходит дополнительное увеличение концентрации центров пиннинга (SnO) и существенно возрастают величины I_c . Если в СП-фазе дальнейшее восстановление оксидов до $Sn(0)$ и возможно, то этот процесс не может повлиять на увеличение массы СП-интерметаллида, поскольку последнее возможно только в стадии термодиффузии, которая после электролитической катодной обработки не проводилась.

Наше предположение о том, что увеличение I_c после катодной обработки слоев Nb_3Sn и избыточного олова (осажденного на ниобий из щелочного электролита) может быть связано с преобразованием на стадии отжига включенных в них ниобатов в оксиды ниобия и возможном последующем их электрохимическом преобразовании (на стадии ЭКВ) в соединения, способные увеличивать перенос тока (I_c) через массу СП-фазы, не подтверждается экспериментально. Дело в том, что при электроосаждении олова из кислого раствора (ТФБ- или СК-) на поверхности Nb, а после отжига - и в фазе Nb_3Sn ,

обязательно присутствуют оксиды Nb (II), Nb (III), Nb (V), однако они, как до, так и после ЭКВ, не генерируют соединений, увеличивающих I_c . Как можно видеть на рисунке, в этих случаях наблюдается даже некоторое уменьшение I_c .

Литература

1. Калугин В.Д., Переверзева Е.Б., Науменко Т.А. Вестн. ХГУ. 1993. №378. Химия. С.61-65.
2. Калугин В.Д., Переверзева Е.Б., Козинец В.В., Павин Д.Б. Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1992. Т.5. №8. С.1534-1540.
3. Ильин В.А. Цинкование, кадмирование, лужение и свинцевание. Л.: Машиностроение, 1977. 96 с.
4. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1976. 352 с.
5. Пурин Б.А. Электроосаждение металлов из пиррофосфотных электролитов. Рига: Зинатне, 1975. 196 с.

Поступила в редакцию 3 апреля 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. № 477. Chemical Series. Issue 5(28). E.B.Pereverzeva, V.D.Kalugin, N.S.Opaleva. Influence of the nature of electrolyte for tinning of niobium on the critical current in superconductivity phase Nb₃Sn.

The measurements of critical currents for the phases of intermetallic compound Nb₃Sn, formed by the thermodiffusion method in bilayer systems Nb-Sn, which were obtained by electroprecipitation of Sn on metallic Nb from aqueous solutions, were made. The effect of the increasing of critical current in Nb₃Sn phase was found for the case of precipitation onto Nb from stannate solutions followed by cathodic electrolytic generation of additional pinning.