

При цьому найкраще вилучаються субстрати катіонної природи, дещо менша ефективність екстракції цвіттер-іонних реагентів, а аніонні форми реагентів вилучаються найменше (табл.).

Таким чином, найбільш перспективною для концентрування мікрокомпонентів виявилась фаза, утворювана у системі ДДСН-желатин-ПГМГ. Крім зручних фізичних властивостей, така фаза має здатність до ефективного концентрування реагентів катіонної природи.

Висновки. У роботі досліджено закономірності формування фаз з розчинів додецилсульфату натрію у присутності добавок катіонного поліелектроліту полігексаметиленгуанідиний хлориду. Досліджено вплив добавок поліакрилової кислоти, желатину, неіонної ПАВ ОП-7 та різних гідротропних добавок на параметри фазоутворення у системі поліелектроліт – аніонна ПАВ. Знайдено оптимальні концентраційні та температурні умови отримання фаз ДДСН-ПГМГ, які потенційно можна використовувати для ефективного концентрування мікрокомпонентів. При цьому, утворювана у системі ДДСН-желатин-ПГМГ фаза забезпечує ефективне вилучення з водних розчинів субстратів катіонної природи.

1. Касаикин, В.А., Литманович, Е.А., Кабанов, В.А. и др. Самоорганизация мицеллярной фазы при связывании додецилсульфата натрия полидиметилдиаллиламмоний хлоридом в разбавленном водном растворе // ДАН. – 1999. – Т. 367, №3. – С. 359-362. 2. Касаикин, В.А., Ефремов, В.А., Кабанов, В.А. и др. Образование внутримолекулярной мицеллярной фазы как необходимое условие связывания амфифильных ионов противоположно заряженными полиэлектролитами // ДАН. – 1997. – Т. 354, №4. – С. 498-501. 3. Куличенко, С.А., Дорошук, В.А. Атомно-абсорбционное определение цинка с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием фазы неионных ПАВ // Журн. аналит. хим. – 2003. – Т. 58, №6. – С. 586-590. 4. Мажоров, И.Р., Билялов, А.В., Третьякова, А.Я. Определение параметров внутримолекулярного мицеллообразования в системе полиелектролит-ПАВ в рамках "двухфазной" модели раствора полимера // ВМС, серия Б. – 1996. – Т. 38, №8. – С.1411-1414. 5. Основы колоїдної хімії. Фізична хімія дисперсних систем і поверхневих явищ. / Под ред. М.О. Мчедлов-Петросян. – Харків, 2004. 6. Пышкина, О.А., Захарова, Ю.А., Сергеев, В.Г. Формирование комплексов полиакриловой кислоты с додецилпиридиний хлоридом в

присутствии метилового оранжевого // ВМС, серия Б. – 1996. – Т. 38, №8. – С. 1427-1430. 7. Русанов, А.И. Мицеллообразование в растворах ПАВ. – Санкт-Петербург, 1992. 8. Савин, С.Б., Чернова, Р.К., Штыков, С. Н. Поверхностно-активные вещества. – М., 1991. 9. Чарыков А.К., Осипов Н.Н. Карбоновые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе. – Л., 1991. 10. Штыков, С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. хим. – 2002. – Т. 57, №10. – С. 1018-1028. 11. Штыков, С.Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. основные достижения и тенденции развития // Журн. аналит. хим. – 2000. – Т. 55, №7. – С. 679-686. 12. Goryacheva, I.Y., Shlykov, S.N., Loginov, A.S., et al. Preconcentration and fluorimetric determination of polycyclic aromatic hydrocarbons based on the acid-induced cloud-point extraction with sodium dodecylsulfate // Anal Bioanal Chem. – 2005. – Vol. 382. – P. 1413-1418. 13. Kalur, G.C., Raghavan, S.R. Anionic wormlike micellar fluids that display cloud points: Rheology and phase behavior // Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – Vol. 109, №18. – P. 8599-8604. 14. Kjoniksen, A.L., Kenneth, D.K. Phase separation and structural properties of semidilute aqueous mixtures of ethyl(hydroxyethyl)cellulose and an ionic surfactant // European Polymer Journal. – 2005. – Vol. 41, № 9. – P. 1954-1964. 15. Kulichenko, S.A., Doroshuk, V.O., Lelyushok, S.O. The cloud point extraction of copper (II) with monocarboxylic acids into non-ionic surfactant phase // Talanta. – 2003. – Vol. 59, №4. – P. 767-773. 16. Kumar, S., Khan, Z. Clouding phenomenon in ionic micellar solutions: Role of the counterion // Journal of Surfactants and Detergents. – 2004. – Vol. 7, №4. – P. 367-371. 17. Man, B.K., Lam, M.H., Lam, P.K., et al. Cloud-point extraction and preconcentration of cyanobacterial toxins (microcystins) from natural waters using a cationic surfactant // Environmental science and technology. – 2002. – Vol. 36, №18. – P. 3985-3990. 18. Nascentes, C.C., Arruda, M.Z. Cloud point formation based on preconcentration // Talanta. – 2003. – Vol. 61. – P. 759-768. 19. Quina, F.H., Hinze, W.L. Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach // Ind. Eng. Chem. Res. – 1999. – Vol. 38, №11. – P. 4150-4168. 20. Shpak, A.V., Pirogov, A.V., Shpigun, O.A. The selectivity in MEKC of pseudo-stationary phases based on polyelectrolyte complexes: Composition of the complex // Anal Bioanal Chem. – 2005. – Vol. 382, №2. – P. 504-512. 21. Tagashira, S., Murakami, Y., Yano, M., et al. Extraction and stripping of copper (I) as a neocuproine complex in a surfactant system and determination of copper in steel // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1998. – Vol. 71. – P. 2137-2140. 22. Tagashira, S., Murakami, Y., Otobe, S., et al. Stripping of cadmium (II) xanthato complex from the anionic surfactant phase of sodium dodecylsulfate gel to the aqueous phase // Analytical sciences. – 1998. – Vol. 13. – P. 857-858. 23. Yingying, P., Yazhuo, S., Changjun, P., et al. Phase behavior of gemini surfactant hexylene-1,6-bis(dodecyltrimethylammonium bromide) and polyelectrolyte NaPAA // Journal of Colloid and Interface Science. – 2006. – Vol. 299, №1. – P. 410-415.

Надійшла до редколегії 25.02.08

УДК 541.128

А. Яцимирський, канд. хім. наук, наук. співроб.,
О. Іщенко, д-р. хім. наук, проф., Т. Шкода, асп.

ВЗАЄМОДІЯ КАРБОН МОНООКСИДУ З ПОВЕРХНЕЮ ПАЛАДІЮ

Методом самоузгодженого поля Хартрі-Фока в базисі "sbkjc" пакетом GAMESS 6.4 розраховані енергії активації десорбції CO з поверхні Pd. На поверхні металічного паладію CO адсорбується в двох формах: двоточковій та триточковій. Отримані розрахунком дані добре узгоджуються з експериментальними даними.

Activation desorption energy were calculated by Hartree-Fock self-consistent field method in "sbkjc" basis set for CO on Pd surface. Two different forms (twofold and threefold) of carbon monoxide adsorbs on palladium surface. The calculated data agrees good with experimental data.

Окиснення CO є екологічно важливим процесом і відомою реакцією гетерогенного каталізу у газовій фазі [2]. Поширеним каталізатором окиснення CO є паладій. На перебіг цієї реакції суттєвий вплив має характер взаємодії карбон монооксиду з поверхнею каталізатора, зокрема, міцна хемосорбція CO може гальмувати окиснення CO.

Стан хемосорбованих на поверхні металічного паладію молекул CO вивчався методом програмованої термодесорбції з мас-спектрометричним аналізом частинок, що десорбуються. Термодесорбційні (ТД) спектри знімалися в інтервалі температур від 20 до 600 °С з лінійним нагрівом зразка 10°С/хв.

Для виготовлення зразків використовували порошок металічного паладію, отриманий відновленням PdNO₃ гідрозин-гідратом. Зразки відпалювалися в вакуумі при різних температурах і на них проводилася адсорбція CO при 70 °С протягом 30 хв. Після цього вони охолоджувалися до 21°С та знімалися ТД спектри.

За асиметричною формою десорбційного піку та температурою максимуму десорбції (Т_м) можна визначити дві молекулярні форми хемосорбованого CO, позначені далі, як α₁ та α₂. Отримані дані наведено у табл.1, де також приведені розраховані за методом Цветановича [3] енергії активації десорбції (E_d) CO.

Таблиця 1

Характеристики хемосорбованого CO, отримані методом ТД.

Зразок	Температура відпалу, °С	T _m , °С		E _d , кДж/моль	
		α ₁	α ₂	α ₁	α ₂
1	140	234 (0,86)	315 (1,00)	145	169
2	250	206 (0,14)	305 (0,18)	137	166
3	500	206 (0,18)	305 (0,14)	137	166

В дужках наведена інтенсивність піку. Інтенсивність найбільш інтенсивного піку взято за одиницю.

© Яцимирський А., Іщенко О., Шкода Т., 2008

Як видно з наведених у табл.1 даних, величини T_m і, відповідно, E_d α_1 та α_2 форм для різних зразків практично співпадають. Суттєво, однак, змінюється інтенсивність піків, яка різко зменшується для зразків 3 та 4, що попередньо прогрівалися при відносно високих температурах. Прогрів зменшує кількість адсорбційних ділянок для CO за рахунок спікання зразків при відпалі. Оптимально виявилася температура попереднього прогріву – 140 °C.

Для пояснення отриманих результатів були змодельовані активні ділянки у вигляді відповідних кластерів паладію і проведено квантово-хімічні розрахунки взаємодії молекули CO з обраними кластерами. Всі атоми паладію у кластерах були зафіксовані, "заморожені" і знаходилися один від одного на відстані 0,274 нм, яка відповідає кристалохімічним даним для металічного паладію. Молекула CO розміщувалася перпендикулярно до поверхні кластера атомом Карбону до кластера. Відстані між атомами C та O в молекулі CO, а також між Карбоном та відповідними атомами Pd оптимізувалися.

Кластерні моделі будувалися на основі грані {111}, що є базовою для к.г.ц. структури в якій існує металічний паладій. Квантовохімічні розрахунки проводилися методом самоузгодженого поля Хартрі-Фока в базисі "sbkjc" пакетом GAMESS 6.4. Енергія зв'язку CO з кластером обчислювалася як різниця повних енергій системи: кластер + CO при оптимізованій відстані CO – кластер і окремо взятих кластера і молекули CO. Результати розрахунку наведено у табл.2.

Співставлення даних табл.1. і 2 показує, що α_1 та α_2 форми в ТД спектрах можна ідентифікувати, відповідно як дво- та трицентрові форми адсорбції CO на поверхні {111} паладію. Більш слабка, в сенсі меншої величини енергії активації десорбції, одноцентрова форма в наших умовах на металічному паладію не реалізується. Слід зазначити, що ця форма реалізується в системі Pd-Ag, де окремі атоми паладію розміщені в матриці срібла, яке не хемосорбує CO. Згідно з даними роботи [1] E_d для такої форми дорівнює 100 кДж/моль, що непогано збігається з розрахунковими даними (табл.2).

Таблиця 2. Результати квантохімічних розрахунків взаємодії молекули CO з кластерами паладію.

	модель	Кількість атомів Pd у кластері	E, кДж/моль	Відстань C=O, оптимізована, нм
1	Одноцентрова адсорбція: а) CO на автоадсорбованому атомі Pd	10	59	0,1131
2	Одноцентрова адсорбція: б) CO на атомі Pd грані {111}	9	102	0,1133
3	Двоцентрова адсорбція CO, грань {111}	9	159	0,1152
4	Трицентрова адсорбція CO, грань {111}	9	178	0,1159

В роботі [6] методом DFT були розраховані адсорбційні комплекси CO з кластерами паладію для схожих моделей. Результати розрахунку для енергії взаємодії CO з відповідними кластерами такі: одноточкова форма – 131 кДж/моль; двоточкова – 174 кДж/моль; триточкова – 191 кДж/моль. Ці результати непогано збігаються з нашими даними, систематично відрізняючись від них у бік збільшення енергії на 15-20 кДж/моль. Цілоком можливо це проблема методу, бо DFT дає гарну оптимізацію геометрії, але не завжди настільки гарну точність в сенсі енергії.

Аналізуючи наведені у табл.2 оптимізовані відстані Карбон - Оксиген в оптимізованих молекулах CO і порівнюючи їх з $r_{C=O} = 0,1126$ нм для вільної молекули CO, приходимо до висновку, що r_{CO} зменшується по мірі зростання міцності зв'язку адсорбованого CO з кластером, тобто зв'язок C=O при цьому дещо дестабілізується. Цей результат добре узгоджується з даними ІЧ спектроскопії [4,5], згідно з якими відбувається зменшення частоти коливаний (дестабілізація) C=O зв'язку при переході від одноточкової (2000-2100 cm^{-1}) до дво-

точкової (1900-2000 cm^{-1}) і далі до триточкової (1800-1900 cm^{-1}) форм адсорбції CO.

Таким чином, можливе застосування такого квантово-хімічного моделювання до розрахунку енергії активації десорбції. Теоретичні данні гарно співпадають з експериментальними. За звичайних умов на поверхні металічного паладію CO адсорбується в двох формах: двоточкової та триточкової.

1. Гончарук, В.В., Качалов, Г.Л., Ковтун, Г.А., Рудаков, Е.С., Яцимирский, В.К. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. – К.: Наукова думка, 2002. – 541 с. 2. Крылов, О.В. гетерогенный катализ. – М: Академкнига, 2004.- 679 с. 3. Cvetanovic, R.J., Amenomiya, Y.A. Temperature programmed desorption technique for investigation of practical catalysis // Catalysis Reviews. - 1972. - 6. - P. 21-49. 4. Hofman, F.M. Infrared reflection-adsorption spectroscopy of adsorbed molecules // Surf.Sci.Rep. - 1983. –Vol. 3. - P. 107-192. 5. Kato Hiroyuki, Yoshinobu Jun, Kawai Maki. Determination of six types of vibrational mode for bridge CO on Pd (110) // Surf. Sci. - 1999. – Vol. 427-428. - P. 69-73. 6. Loffreda, D., Simon, D., Sautet, P. Dependence of stretching frequency on surface coverage and adsorbate - adsorbate interactions: a density – functional theory approach of CO on Pd (111) // Surf.Sci. - 1999. – Vol. 425. - P. 68-80.

Надійшла до редколегії 15.02.08

УДК 546.74: 538

Л. Пенкова, інженер, В. Павленко, канд. хім. наук, І. Фрицький, д-р хім. наук.

СИНТЕЗ, КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ БІАДЕРНОГО КОМПЛЕКСУ НІКЕЛЮ(II) З 3-[(1E)-N-ГІДРОКСИЕТАНІМІДОІЛ]-4-МЕТИЛ-1H-ПІРАЗОЛ-5-КАРБОНОВОЮ КИСЛОТОЮ

На основі нового піразолатного ліганду 3-[(1E)-N-гідроксиетанімідоіл]-4-метил-1H-піразол-5-карбонкової кислоти (PzOxCA) було синтезовано комплекс $[Ni_2(PzOxCA-2H)_2(Py)_4] \cdot 2H_2O$, його кристалічна структура була досліджена методом рентгеноструктурного аналізу. Вимірювання магнітної сприйнятливості у температурному інтервалі 1.8 – 300 K засвідчило наявність антиферромагнітної обмінної взаємодії між іонами нікелю(II) ($J = -15,23 \text{ cm}^{-1}$).

The complex $[Ni_2(PzOxCA-2H)_2(Py)_4] \cdot 2H_2O$ based on novel pyrazolate ligand 3-[(1E)-N-hydroxyethanimidoyl]-4-methyl-1H-pyrazole-5-carboxylic acid (PzOxCA) has been synthesized and its crystal structure has been determined by X-ray single crystal analysis. Magnetic susceptibility measurements in the temperature range 1.8 – 300 K revealed antiferromagnetic exchange coupling between nickel(II) ions ($J = -15,23 \text{ cm}^{-1}$).

Вступ. Одним з найбільш перспективних напрямків розвитку сучасного матеріалознавства є одержання нових матеріалів з наперед заданими магнітними влас-

тностями [7]. У даному контексті пріоритетними системами є металокомплекси на основі місткових лігандів, наприклад, депротонованих піразолатних лігандів.

© Пенкова Л., Павленко В., Фрицький І., 2008