

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 2

Том 75
февраль
2009

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- КОСТЬ С.С., РУСАКОВА Н.В., МУСТАФІНА А.Р., КОРОВІН Ю.В. Спектрально-люмінесцентні властивості комплексів неодиму та ітербію з *n*-сульфонатотіакалікс[4]ареном 75
- ЯНОВСЬКА Е.С., ДАДАШЕВ А.Д., ТЬОРТИХ В.А. Комплексоутворення катіонів перехідних металів з полігексаметиленгуанідинхлоридом, хімічно закріпленим на поверхні силікагелю 79
- УСУБАЛІЄВ Б.Т., ГАНБАРОВ Д.М., ТОМУЄВА А.Ш. Синтез і структурно-хімічні дослідження клатратних з'єднань терефталатів міді (II) та кадмію (II) 85
- МАЛАХОВСЬКА Т.О., САБОВ М.Ю., БАРЧІЙ І.Є., ПЕРЕШ Є.Ю. Фазові рівноваги в системі $Tl_2Se-SnSe$, одержання та властивості монокристалів сполуки Tl_4SnSe_3 89
- БУЛАВІН В.І., В'ЮННИК І.М. Про механізм сольватації йонів та радіуси сольватованих йонів гідрогенгалогенів у *n*-спиртах 91
- СМИРНОВА І.В., ШЕЛЕПЕНКО В.В., ПОПОВИЧ З.П. Залежність аніонної адсорбції дитизону від рН фонового електроліту 95

Електрохімія

- КОЗІН Л.Х., ГАЙДІН О.В. Закономірності перенапруги катодного виділення водню на рідкому галієвому електроді в лужному фторидно-трилонатному електроліті 99
- ВЕРХОВЛЮК А.М., БЕЗПАЛИЙ А.А., НАУМЕНКО М.І., СТАРОДУБ М.П., НОГА О.П. Поверхневі дефекти виробів із срібла 112

Органічна хімія

- ПЕТКО К.І. 3(5)-метил-5(3)-алкокси-N-диформетил- і N-2H-поліфторетилпіразоли 116
- ШУМІК В.В., МЕЛЬНИЧЕНКО Н.В., ЦИМБАЛ І.Ф., ТОЛМАЧОВА В.С., ВОВК М.В. Синтез 5-трифлуорометилзаміщених 5,6-дигідро-7H-[1,2,4]тріазоло[5,1-b][1,3,5]тіадіазин-7-онів 123

Содержание

Неорганическая и физическая химия

- КОСТЬ С.С., РУСАКОВА Н.В., МУСТАФИНА А.Р., КОРОВИН Ю.В. Спектрально-люминесцентные свойства комплексов неодима и иттербия с *n*-сульфонатотиакаликс[4]ареном 75
- ЯНОВСКАЯ Э.С., ДАДАШЕВ А.Д., ТЕРТЫХ В.А. Комплексообразование катионов переходных металлов с полигексаметиленгуанидинхлоридом, химически закрепленным на поверхности силикагеля 79
- УСУБАЛИЕВ Б.Т., ГАНБАРОВ Д.М., ТОМУЕВА А.Ш. Синтез и структурно-химические исследования клатратных соединений терефталатов меди (II) и кадмия (II) 85
- МАЛАХОВСКАЯ Т.А., САБОВ М.Ю., БАРЧИЙ И.Е., ПЕРЕШ Е.Ю. Фазовые равновесия в системе $Tl_2Se-SnSe$, получение и свойства монокристаллов соединения Tl_4SnSe_3 89

БУЛАВИН В.И., ВЬЮННИК И.Н. О механизме сольватации ионов и радиусах сольватированных ионов галогеноводородов в <i>n</i> -спиртах	91
СМИРНОВА И.В., ШЕЛЕПЕНКО В.В., ПОПОВИЧ З.П. Зависимость анионной адсорбции дитизона от pH фонового электролита	95
Электрохимия	
КОЗИН Л.Ф., ГАЙДИН А.В. Закономерности перенапряжения катодного выделения водорода на жидком галлиевом электроде в щелочном фторидно-трилонатном электролите	99
ВЕРХОВЛЮК А.М., БЕСПАЛЫЙ А.А., НАУМЕНКО М.И., СТАРОДУБ Н.П., НОГА А.П. Поверхностные дефекты изделий из серебра	112
Органическая химия	
ПЕТКО К.И. 3(5)-метил-5(3)-алкокси-N-дифторметил- и N-2H-полифторэтилпиразолы	116
ШУМИК В.В., МЕЛЬНИЧЕНКО Н.В., ЦЫМБАЛ И.Ф., ТОЛМАЧЕВА В.С., ВОВК М.В. Синтез 5-трифлуорометилзамещенных 5,6-дигидро-7 <i>H</i> -[1,2,4]триазоло[5,1- <i>b</i>][1,3,5]тиадиазин-7-онов	123

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

KOST' S.S., RUSAKOVA N.V., MUSTAFINA A.R., KOROVIN Yu.V. Spectral-luminescent properties of neodymium and ytterbium complexes with <i>p</i> -sulfonatothiocalix-[4]arene	75
YANOVSKAYA E.S., DADASHEV A.D., TERTYKH V.A. Complexing of transition metal cations with polyhexamethyleneguanidine hydrochloride chemically anchored on silica gel surface	79
USUBALIEV B.T., GANBAROV D.M., TOMUEVA A.Sh. Synthesis and structural-chemical studies of clathrate compounds of copper (II) and cadmium (II) terephthalates	85
MALAKHOVSKAYA T.A., SABOV M.Yu., BARCHII I.Ye., PERESH Ye.Yu. Phase equilibria in the system $Tl_2Se-SnSe$, preparation and properties of Tl_4SnSe_3	89
BULAVIN V.I., VYUNNIK I.N. About the mechanism of ions solvation and about radii of solvated ions of halogen hydrides in primary alcohols	91
SMIRNOVA I.V., SHELEPENKO V.V., POPOVICH Z.P. Dependence of dithizon anionic adsorption on pH of inert electrolyte	95

Electrochemistry

KOZIN L.F., GAIDIN A.V. Laws governing the electropotential of cathodic hydrogen evolution at liquid gallium electrode in alkaline fluoride-trilonate electrolyte	99
VERKHOVLYUK A.M., BEZPALYI A.A., NAYMENKO M.I., STARODUB N.P., NOGA A.P. Surface defects of products from argentum	112

Organic Chemistry

PETKO K.I. 3(5)-Methyl-5(3)-alcoxy-N-difluoromethyl and N-2H-polyfluoroethylpyrazoles	116
SHUMIK V.V., MELNICHENKO N.V., TSYMBAL I.F., TOLMACHOVA V.S., VOVK M.V. Synthesis of 5-trifluoromethylsubstituted 5,6-dihydro-7 <i>H</i> -[1,2,4]triazolo[5,1- <i>b</i>][1,3,5]thiadiazine-7-ones	123

УДК 535.37:541.49:546.650

С.С. Кость, Н.В. Русакова, А.Р. Мустафина, Ю.В. Коровин

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ НЕОДИМА И ИТТЕРБИЯ С *n*-СУЛЬФОНАТОТИАКАЛИКС[4]АРЕНОМ

Впервые обнаружена 4*f*-люминесценция ионов неодима (Nd^{3+}) и иттербия (Yb^{3+}) в комплексах с водорастворимым *n*-сульфонатотиакаликс[4]ареном (TCAS). Установлен состав комплексов, условия образования и проанализировано увеличение 4*f*-люминесцентного сигнала комплексов Nd^{3+} и Yb^{3+} от природы поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Известно, что каликс[*n*]арены представляют собой удобными молекулярными платформами для конструирования на их основе трехмерных структур с широким спектром размеров полости, различающихся числом и типом центров связывания, пространственным расположением координирующих атомов, возможностью изменения баланса между жесткостью и гибкостью рецептора. Одним из перспективных направлений является применение каликс[*n*]аренов в качестве рецепторов на ионы лантанидов ввиду использования последних в таких областях как биоаналитическая химия, оптоэлектроника, волокно-оптические усилители, люминесцентные метки в медицинской диагностике и т.п. [1, 2]. В свою очередь, в ряду данных *f*-элементов все большую актуальность в последнее время приобретает исследование ИК-люминесценции ионов лантанидов, продиктованное появившимися перспективами ее практического использования в биомедицине [3, 4].

Цель данной работы — изучение комплексообразования водорастворимого *n*-сульфонатотиакаликс[4]арена (TCAS) с ионами неодима (Nd^{3+}) и иттербия (Yb^{3+}), 4*f*-люминесценция которых наблюдается в ближней ИК-области спектра. В ходе исследований впервые была обнаружена собственная люминесценция Nd^{3+} и Yb^{3+} в комплексах с TCAS, по интенсивности которой были определены оптимальные условия комплексообразования, состав комплексов, а также установлено влияние ПАВ различного типа на люминесцентный сигнал.

Синтез *n*-сульфонатотиакаликс[4]арена проводили по методике, описанной в работе [5].

Растворы хлоридов неодима и иттербия ($C = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) готовили растворением навесок их оксидов высокой чистоты (99.98 %) в концентри-

рованной HCl с последующим упариванием. Сухой остаток растворяли в дистиллированной воде. Концентрацию растворов солей лантанидов в водных растворах устанавливали титрованием раствором комплексона III с индикатором арсенazo I в присутствии уротропина.

В работе использованы поверхностно-активные вещества (ПАВ) фирмы Aldrich и Fluka. Исходные растворы ($5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) ПАВ были приготовлены растворением точных навесок в бидистиллированной воде.

Для создания необходимого значения pH применяли ацетатные, аммиачные и Tris-буферные растворы. Измерение pH проводили при использовании pH-метра ОР-211/1 со стеклянным электродом.

Электронные спектры поглощения растворов комплексов в водной среде записывали на спектрофотометре Specord M-40 UV-Vis. Спектры люминесценции комплексов лантанидов регистрировались на спектрометре СДЛ-1, возбуждая люминесценцию ртутной лампой ДРШ-250 с выделением излучения нужной длины волны светофильтром УФС-2. Люминесценцию ионов неодима и иттербия регистрировали в области 960—1000 и 1030—1080 нм соответственно. Интенсивность полос люминесценции ($I_{\text{л}}$) определяли, измеряя площадь под их контуром, в полученные величины вводили поправки на спектральную чувствительность ФЭУ.

Комплексные соединения ионов Nd^{3+} и Yb^{3+} с TCAS синтезировали следующим образом: к водному раствору соли лантанида определенной концентрации добавляли раствор буфера (с соответствующим pH) и раствор натриевой соли *n*-сульфонатотиакаликс[4]арена. Время образования комплекса при комнатной температуре составляет 10—15 мин, что определено по скорости достижения

максимального люминесцентного сигнала.

Методом молярных отношений и ограниченного логарифмирования было определено соотношение компонентов в комплексах Yb(Nd)—TCAS = 1:1, что совпадает со стехиометрией комплекса Tb : TCAS.

Ранее [6] нами было показано, что спектр поглощения лиганда характеризуется двумя полосами с $\lambda_{\text{макс1}}$ 203.0 и $\lambda_{\text{макс2}}$ 299.1 нм. Спектры поглощения комплексов Nd³⁺ и Yb³⁺ с TCAS при pH 8.4 подобны тем, что наблюдались в случае Tb³⁺ и Dy³⁺ [6]. Появление полосы $\lambda_{\text{макс3}}$ 318.8 нм свидетельствует о комплексообразовании, в котором принимают участие фенольные заместители нижнего обода лиганда, тогда как в области pH < 6 она отсутствует. Как известно [7], комплексообразование водорастворимых каликсаренов существенно подвержено влиянию кислотности среды: в частности, с гадолинием комплексы могут образовываться как по верхнему (pH < 5), так и по нижнему (pH > 5) ободу сульфосодержащего лиганда, что обусловлено константами диссоциации OH-групп. В связи с этим было логично изучить зависимость интенсивности люминесценции в комплексах TCAS с ионами Nd³⁺ и Yb³⁺ от pH раствора в интервале pH 3.0—11.0.

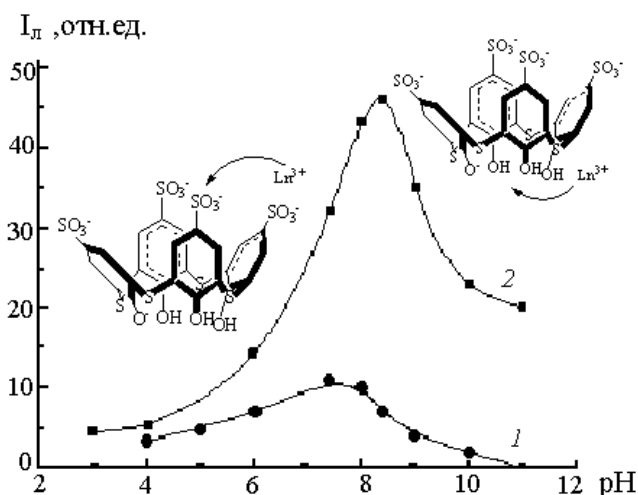


Рис. 1. Зависимость $I_{\text{л}}$ комплексов Nd—TCAS (1) и Yb—TCAS (2) от pH раствора (водный раствор: $C_{\text{Ln}} = 1 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{TCAS}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

Как видно из рис. 1, образование комплекса с иттербием происходит уже в достаточно кислой среде (pH < 3.0) с координацией иона лантанида по верхнему ободу макроцикла через сульфо-группы.

Необходимо отметить, что наблюдаемая интенсивность люминесценции комплексов иттербия в кислой области является подтверждением комплексообразования по верхнему ободу лиганда. При повышении pH ≥ 6.0 (координация фенолятными группами) наблюдается постепенное увеличение сигнала до pH 8.7. В дальнейшем происходит резкое падение интенсивности, что, вероятно, связано с процессами гидролиза лантанидов. Максимум люминесценции в комплексе Yb—TCAS наблюдается при pH 7.5—8.5. Таким образом, 4f-люминесценция данного иона свидетельствует о взаимодействии его с TCAS, как при координации по сульфо-группам (кислая область), так и по фенольным группам нижнего обода лиганда (нейтральная область).

В случае комплекса Nd—TCAS люминесцентный сигнал можно зафиксировать начиная с pH > 4, что можно объяснить большим влиянием безызлучательных потерь энергии, а максимум несколько смещен в область pH 7.0—8.0.

В спектрах люминесценции комплекса Yb—TCAS (рис. 2, а) наблюдается полоса, соответствующая единственному переходу в низкочастотной области спектра ($\lambda = 979$ нм) с возбужденного уровня $^2F_{5/2}$ на основной уровень $^2F_{7/2}$. А спектр люминесценции комплекса неодима характеризуется полосами 880, 1062 и 1345 нм, отвечающими f-f-переходам $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ и $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. Наиболее интенсивной является полоса 1062 нм, поскольку соответствует так называемому лазерному переходу.

Как видно из рис. 2, а, интенсивность люминесценции комплекса Yb—TCAS в 4 раза выше таковой для Nd—TCAS, что можно объяснить исходя из детального сравнения 4f-энергетических уровней Nd³⁺, Yb³⁺ и рассмотрения схемы внутримолекулярного переноса энергии (рис. 2, б). Расположение триплетного уровня лиганда TCAS ($T = 21800 \text{ см}^{-1}$) [8] предполагает достаточно эффективный внутримолекулярный перенос энергии с него на резонансные уровни иттербия и неодима ($E_{\text{Yb}} = 10250 \text{ см}^{-1}$, $E_{\text{Nd}} = 11800 \text{ см}^{-1}$) и полностью исключает потери энергии, обусловленные процессом обратного переноса энергии, так как величина энергетического зазора в изучаемых комплексах превышает 2000 см^{-1} [9]. В данной системе в большей степени необходимо учитывать безызлучательные потери, связанные с высокочастотными колебаниями связей молекул лиганда и воды ($\nu_{\text{C-H}} \approx 2950\text{—}3000 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{O-H}} \approx 3300\text{—}3500 \text{ см}^{-1}$). По-

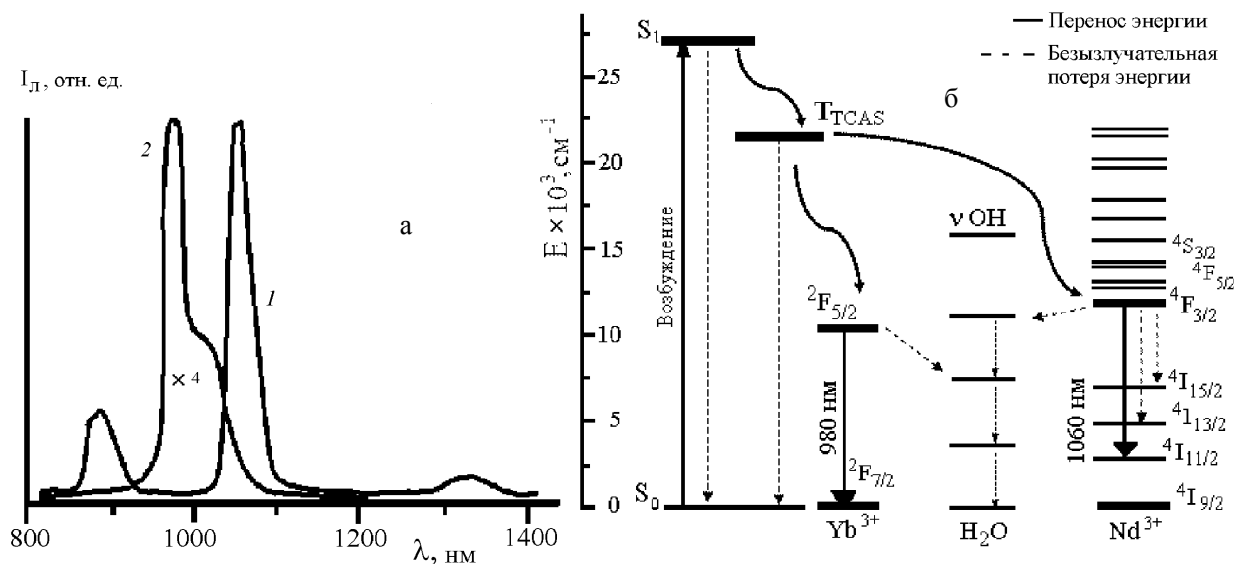


Рис. 2. Спектры люминесценции комплексов Nd—TCAS (1) и Yb—TCAS (2) при pH 8.0 (а) и схема внутримолекулярного переноса энергии (б).

сколько известно, что степень тушения люминесценции молекулами воды обратно пропорциональна энергетической щели между излучающим и основным уровнем иона лантанида, а данные величин для Nd^{3+} и Yb^{3+} составляют 5500 и 10200 см^{-1} соответственно, то эффективность тушения 4f-люминесценции иона иттербия координированными молекулами воды ниже, чем для неодиима. Дополнительный вклад в процесс безызлучательных потерь энергии комплекса Nd—TCAS также вносит наличие компонентов мультиплета $4I_{9/2-15/2}$, расположенных под возбужденным уровнем неодиима $4F_{3/2}$.

В ряде работ [10, 11] представлены существующие традиционные приемы, с помощью которых можно минимизировать процессы безызлучательной дезактивации. Одним из таких приемов, позволяющих увеличить гидрофобизацию ионного окружения, является проведение реакций и последующих люминесцентных измерений в среде поверхностно-активных веществ [12—14]. Использование ПАВ, вытесняющих воду из координационной сферы комплекса, позволяет в значительной степени устранить ее гасящее действие, а также способствует уменьшению рассеяния энергии электронного возбуждения люминесцирующих центров за счет их фиксации в мицеллах.

Таким образом, с целью увеличения сигнала 4f-люминесценции были изучены люминесцентные свойства комплексов Nd^{3+} и Yb^{3+} с TCAS в присутствии ПАВ различных классов — катион-

ных (кПАВ), анионных (аПАВ) и неионных (нПАВ) при содержании их равном, ниже и выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

Добавляя ПАВ после образования комплексов Yb(Nd)—TCAS, удалось зафиксировать увеличение интенсивности люминесценции в случае кПАВ (этония, цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ), в ряду пиридиниевых производных) и нПАВ (таблица).

Методом ограниченного логарифмирования [15] соотношение компонентов в комплексах Yb (Nd) : TCAS : кПАВ было найдено равным 1:1:1 для этония и ЦПБ и 1:1:2 для ЦТАБ.

Изменение интенсивности люминесценции комплексов иттербия и неодиима с *n*-сульфонатотриакаликс[4]ареном в присутствии кПАВ и нПАВ

ПАВ	$I_{\text{ПАВ}}/I_{\text{л}}$					
	$C_{\text{ПАВ}} < \text{ККМ}$		$C_{\text{ПАВ}} = \text{ККМ}$		$C_{\text{ПАВ}} > \text{ККМ}$	
	Yb	Nd	Yb	Nd	Yb	Nd
Этоний	1.8	2.6	3.0	8.2	2.7	8.0
ЦТАБ	1.6	2.4	2.5	7.8	2.1	7.6
ЦПБ	1.4	2.0	2.0	7.1	1.8	6.8
Тритон X-100	1.0	1.1	1.5	2.4	1.8	2.6
Твин-85	1.0	1.0	1.3	2.0	1.5	2.3

Наибольшее увеличение $I_{\text{л}}$ (в 3.0 раза для комплексов иттербия и в 8.2 раз для комплексов неодима) наблюдается в присутствии этония при концентрации, равной ККМ, при этом рост сигнала начинается уже в области концентраций ниже ККМ. Усиление интенсивности люминесценции при добавлении нПАВ значительно меньше (1.3—2.4 раза) и происходит только при концентрациях, равных или выше ККМ. Структура спектров 4f-люминесценции лантанидов при этом не изменяется. Что касается аПАВ, то их наличие в растворе практически не влияет на люминесценцию комплексов неодима и иттербия.

Наблюдаемое увеличение люминесценции уже при концентрациях, меньших ККМ, можно объяснить как электростатическим взаимодействием противоположно заряженных групп лиганда и кПАВ с образованием ассоциатов, так и специфическим гидрофобным взаимодействием. Гидрофобный характер ПАВ способствует вытеснению молекул воды из гидратной оболочки Ln , что приводит к уменьшению гасящего действия ОН-групп воды, вытесняемых из координационной сферы комплекса.

На примере комплекса Nd с TCAS был прослежен вклад в величину 4f-люминесценции гидрофобных взаимодействий в ряду молекул пиридиниевых оснований, которые прямо связаны с длиной углеводородного радикала ПАВ. Как видно из рис. 3, интенсивность люминесценции комплекса непрерывно возрастает при добавлении пиридиниевых оснований с длиной радикала от C_8 до C_{16} и незначительно увеличивается от C_{16} к C_{18} . Из этого следует, что достижение максималь-

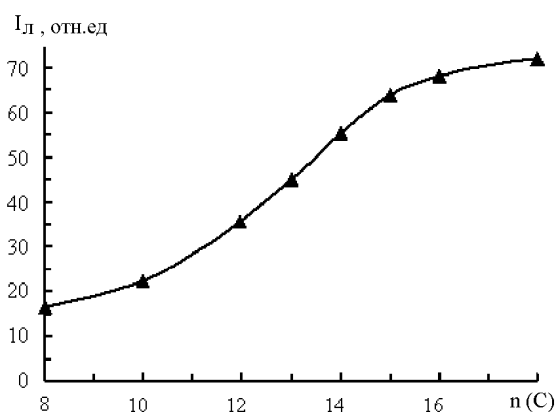


Рис. 3. Зависимость $I_{\text{л}}$ комплекса Nd —TCAS от длины гидрофобного радикала пиридиниевых производных ($C_{\text{Nd}} = 1 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{TCAS}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ПАВ}} = \text{ККМ}$).

ного эффекта гидрофобных взаимодействий в случае пиридиниевых кПАВ возможно в присутствии цетил- и октадецил-производных.

Увеличение концентрации кПАВ до ККМ приводит к фиксации комплексов в мицеллах кПАВ, тем самым повышая “жесткость” структуры молекулы комплекса. Следствием такого эффекта является достижение существенного увеличения 4f-люминесценции комплексов по причине уменьшения рассеяния энергии электронного возбуждения люминесцирующих центров. В то же время небольшое снижение интенсивности люминесценции при концентрации ПАВ выше ККМ является следствием рассеивания излучения в образующихся мицеллах.

Следует отметить, что мицеллярные растворы кПАВ ($C \leq \text{ККМ}$), полученные одновременным смешением компонентов, характеризуются снижением $I_{\text{л}}$ по сравнению с наблюдаемой для Ln —TCAS. Существующее различие люминесцентных данных при различном порядке смешения компонентов указывает на неравновесность сольubilизационных процессов в изученных системах. Более детально процессы, происходящие при различном порядке приготовления комплексов были изучены на примере $\text{Tb}(\text{Dy})$ —TCAS [6] и могут быть применены к данным комплексам.

Влияние нПАВ на $I_{\text{л}}$ комплексов иттербия и неодима происходит в меньшей степени и в несколько другой области концентраций ($C \geq \text{ККМ}$). Отличительной чертой нПАВ является отсутствие заряда, в результате чего исключается электростатическое взаимодействие с молекулами лиганда, что и подтверждается отсутствием изменений в $I_{\text{л}}$ при концентрациях до ККМ. Наблюдаемое увеличение 4f-люминесценции лантанидов в мицеллярных растворах нПАВ при $C \geq \text{ККМ}$ можно объяснить, по всей вероятности, фиксацией комплексов на мицеллах в результате образования слабых водородных связей.

Таким образом, 4f-люминесценция ионов Nd^{3+} и Yb^{3+} , реализуемая в комплексах с водорастворимым *n*-сульфонатотиакаликс[4]ареном, позволила установить не только оптимальные условия комплексообразования с данным лигандом, но и проанализировать факторы, влияющие на ее величину. Наибольший сигнал люминесценции при образовании комплексов в водной среде наблюдается для Yb —TCAS, что согласуется с расположением энергетических уровней иона Yb^{3+} . Определено, что введение поверхностно-активных веществ, уменьшающих безызлучательные потери

энергии возбуждения, связанные с колебаниями связей С–Н и О–Н, в большей степени сказывается на повышении интенсивности люминесценции комплекса Nd–TCAS. Это обстоятельство подтверждает тот факт, что изучаемый комплекс неодима более чувствителен к изменению координационного окружения, чем комплекс иттербия.

РЕЗЮМЕ. Вперше виявлена 4f-люмінесценція йонів неодиму (Nd^{3+}) та ітербію (Yb^{3+}) в комплексах з водорозчинним *p*-сульфонатотіакалікс[4]ареном (TCAS). Встановлено склад комплексів, умови утворення та проаналізовано збільшення 4f-люмінесцентного сигналу комплексів Nd^{3+} та Yb^{3+} від природи поверхнево-активних речовин (ПАР).

SUMMARY. The 4f-luminescence of neodymium and ytterbium ions in the complexes with water-soluble *p*-sulfonatothiacalix[4]arene (TCAS) was detected for the first time. The composition of complexes, the condition of formation was established and increase of 4f-luminescent signal of Nd^{3+} and Yb^{3+} complexes depending from the nature of surfactants was analyzed.

1. Pietraszkiewicz M., Klonkowski A., Staniszewski K. et al. // J. Inclusion Phen. Macrocycl. Chem. -2004. -49. -P. 61—67.

2. Dossing A. // Eur. J. Inorg. Chem. -2005. -8. -P. 1425—1434.
3. Tsukube H., Shinoda S., Tamiaki H. // Coord. Chem. Rev. -2002. -226. -P. 227—234.
4. Petrovas C., Daskas S., Lianidou E. // Clin. Biochem. -1999. -4. -P. 241—247.
5. Iki N., Fujimoto T., Miyano S. // Chem. Lett. -1998. -7. -P. 625—626.
6. Русакова Н.В., Кость С.С., Мустафина А.Р. и др. // Изв. АН. Сер. хим. -2008. -3. -С. 555—560.
7. Amirov R., McMillan Z., Mustafina A. et al. // Inorg. Chem. Commun. -2005. -8. -P. 821—824.
8. Kost S., Rusakova N., Korovin Y. // Proc. XIth Intern. Seminar on Inclusion Compounds. -Kyiv, Ukraine, 2007. -P. 107—108.
9. Sun L., Zhang H., Meng Q.-G. et al. // J. Phys. Chem. B. -2005. -109. -P. 6174—6182.
10. Kropp J., Windsor M. // J. Chem. Phys. -1965. -5. -P. 1599—1608.
11. Bunzli G.-C.G., Mabillaro C., Versin J. // Inorg. Chem. -1982. -12. -P. 4214—4218.
12. Darwent J., Flint C., Sharpe N. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -1988. -11. -P. 747—748.
13. Peter S., Panigrahi B., Viswanathan K. et al. // Anal. Chim. Acta. -1992. -260. -P. 135—141.
14. Wenlian L., Weili L., Gui Y. et al. // J. Alloys. Compounds. -1993. -1. -P. 107—110.
15. Булатов М.И., Калинин И.П. // Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. -Л.: Химия, 1986.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса
Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН, Казань

Поступила 25.09.2008

УДК 546.443, 546.817

Е.С. Яновська, А.Д. Дадашев, В.А. Тьортых

КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ КАТІОНІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ З ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНХЛОРИДОМ, ХІМІЧНО ЗАКРІПЛЕНИМ НА ПОВЕРХНІ СИЛКАГЕЛЮ

Здійснено ковалентне зв'язування полігексаметиленгуанідинхлориду з поверхнею аміносиликагелю, активованого ціанурхлоридом. Вивчено адсорбційні властивості кремнезему з прищепленим полімером щодо катіонів Zn(II) , Cd(II) , Pb(II) , Cu(II) , Mn(II) , Ni(II) , Fe(III) , Co(II) . Досліджено процеси комплексоутворення цих йонів з 2-(4-піридилазо)резорцином і 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом на поверхні силкагелю з хімічно закріпленим полігексаметиленгуанідинхлоридом.

Комплексотвірні хімічно модифіковані кремнеземи все ширше застосовуються для передконцентрування та вилучення слідових кількостей ка-

тійонів з водних розчинів [1—4]. Значний інтерес викликає закріплення на поверхні реагентів, що мають не лише комплексотвірні, але і іонообмін-

© Е.С. Яновська, А.Д. Дадашев, В.А. Тьортых, 2009

ні властивості. Такі характеристики притаманні, зокрема, полігексаметиленгуанідинхлориду (ПГМГ), який виявляє властивості поліамінів та четвертинних амонійних сполук, оскільки має в своїх ланках гуанідинове угруповання, що містить дві заміщені та одну протоновану аміногрупу [5]. Було встановлено, що ПГМГ здатний до утворення стійких комплексів з йонами перехідних металів [6—8], а четвертинні амонієві групи мають виражені аніонообмінні властивості. Завдяки цим же групам позитивно заряджений полімер добре адсорбується з водних розчинів на негативно заряджених поверхнях кремнезему та природних мінералів [4, 9]. Проте при багаторазовому використанні таких адсорбентів спостерігається поступове вимивання полімеру. Для зменшення цього процесу було запропоновано поперечну зшивку адсорбованих молекул за допомогою епіхлоргідрину [10], але в цьому випадку значно погіршуються комплексотвірні та йонообмінні властивості іммобілізованого ПГМГ.

У цій роботі вперше здійснено ковалентне зв'язування ПГМГ з поверхнею модифікованого кремнезему і вивчено адсорбційні властивості одержаного сорбенту щодо катіонів перехідних металів — Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Fe(III), Co(II). Досліджено також комплексоутворення йонів цих металів з 2-(4-піридилазо)резорцином (ПАР) і 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом (ПАН) на поверхні силікагелю з прищепленим ПГМГ.

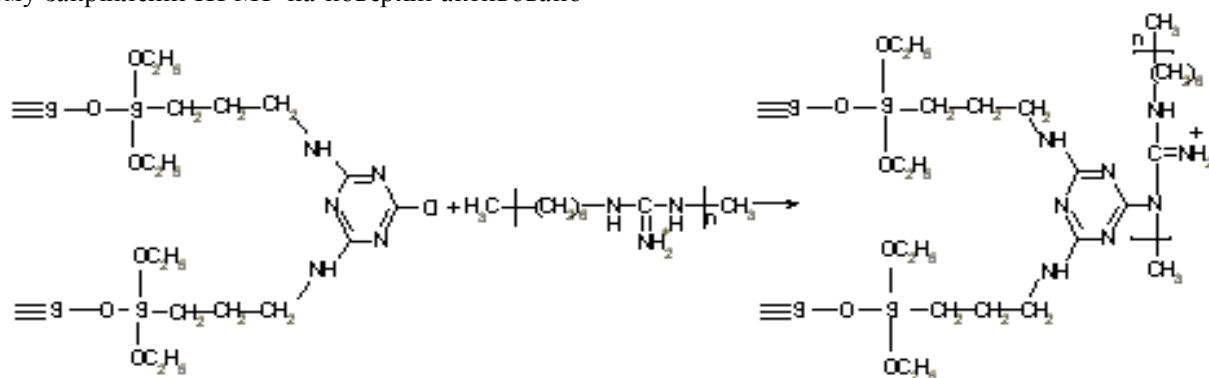
Хімічне закріплення полігексаметиленгуанідинхлориду здійснювали у три стадії. На першій стадії одержували силікагель з прищепленими аміногрупами модифікуванням поверхні розчином 3-амінопропілтриетоксисилану в толуолі, на другій — здійснювали активацію амінопропілсилікагелю ціанурхлоридом (2,4,6-трихлор-сим-триазином). Суть третьої стадії синтезу полягала у хімічному закріпленні ПГМГ на поверхні активовано-

го кремнезему шляхом взаємодії іммобілізованого ціанурхлориду з полігексаметиленгуанідинхлоридом за наведеною нижче схемою.

Про закріплення ПГМГ на поверхні модифікованого силікагелю свідчать дані, одержані методом ІЧ-спектроскопії. Концентрацію закріпленого ПГМГ визначали гравіметричним та спектрофотометричним (з бромфеноловим синім аналогічно [9]) методами. З даних термогравиметрії випливає, що в синтезованому зразку хімічно модифікованого кремнезему знаходилось близько 9.4 % ПГМГ (118.5 мг/г SiO₂) [11]. Концентрація ПГМГ на поверхні силікагелю, знайдена спектрофотометричним методом, складає 123 мг/г. Таким чином, обидва методи аналізу дають результати, що задовільно корелюють між собою.

Процеси сорбції катіонів Zn(II), Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Mn(II), Fe(III) та Pb(II) силікагелем з хімічно закріпленим на поверхні ПГМГ вивчали у статичному режимі з використанням 0.1 г адсорбенту та об'ємом робочих розчинів нітратів чи хлоридів відповідних металів 25 мл, фіксуючи рівноважні концентрації катіонів спектрофотометричним та атомно-абсорбційним методами.

Залежність ступеня вилучення катіонів перехідних металів на синтезованому адсорбенті від кислотності середовища представлена в табл. 1. Одержані результати засвідчують, що цей хімічно модифікований кремнезем виявляє високу адсорбційну активність щодо розглянутих катіонів у лужному середовищі, де найкраще вилучає їх у вигляді аміакатних комплексів (pH 8.0) та гідроксо-йонів (pH 9.0). Дані добре корелюють з константами стійкості комплексів ПГМГ з цими металами у розчинах при наведених pH [8]. Синтезований адсорбент може кількісно вилучати мікрокількості катіонів феруму (III), цинку (II), кобальту (II) та купруму (II), що може бути використано для їхнього передконцентрування з водних розчинів.



Т а б л и ц я 1

Залежність ступеня адсорбції йонів металів силікагелем з ковалентно закріпленим полігексаметиленгуанідинхлоридом від кислотності середовища (маса сорбента — 0.1 г, час сорбції — 1 доба, об'єм робочих розчинів — 25 мл)

рН (розчин)	Ступінь сорбції, %							
	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Co ²⁺
1.0 (соляна кислота)	0	0	0	0	0	0	0	0
1.7 (винно-кислий)	19.8	—	99.99	—	0	27.5	0	5
4.0 (фталєво-кислий)	0	0	27.5	2.5	0	0	0	0
5.5 (фосфатний)	5.9	15.0	37.5	6.2	20.0	52.5	0	13.0
6.9 (фосфатний)	98.5	25.0	99.99	76.2	20.0	0	37.5	15.0
8.0 (аміачно-ацетатний)	99.99	31.2	99.99	93.1	72.4	57.5	46.2	53.8
9.0 (тетраборатний)	99.99	71.2	99.99	95.6	90.6	90.0	63.5	99.99

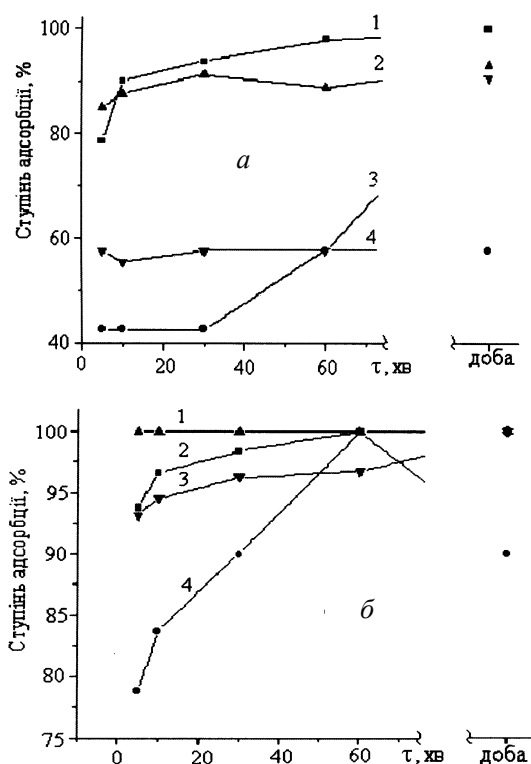


Рис. 1. Кінетика адсорбції йонів металів силікагелем із ковалентно закріпленим полігексаметиленгуанідинхлоридом (статичний режим адсорбції). а: 1 — Zn(II); 2 — Cu(II); 3 — Ni(II); 4 — Cd(II) (аміачно-ацетатний буфер з рН 8.0); б: 1 — Fe(III); 2 — Zn(II); 3 — Co(II); 4 — Ni(II) (тетраборатний буфер з рН 9.0).

Результати досліджень кінетичних характеристик синтезованого сорбенту (рис. 1) свідчать, що максимальна адсорбція Ni(II), Cd(II), Cu(II), а у

випадку йонів Zn(II) і Co(II) — їх кількісне вилучення, відбувається протягом доби. Отже, одержаний сорбент за своїми кінетичними параметрами більш близький до полімерних адсорбентів, ніж до неорганічних. Виключення складають йони феруму, які адсорбуються практично миттєво.

Для встановлення сорбційної ємності силікагелю з хімічно закріпленим ПГМГ було досліджено ізотерми сорбції вказаних катіонів. Зокрема, ізотерми адсорбції йонів Zn(II) і Fe(III) представлено на рис. 2. Встановлено, що сорбційна ємність синтезованого кремнезему з прищепленим ПГМГ щодо катіонів Mn(II), Cd(II) та Pb(II) є незначною (<0.005 ммоль/г), для Ni(II), Cu(II) та Co(II) вона становить 0.08 ± 0.005 ммоль/г, щодо Zn(II) — понад 0.21 ммоль/г, а для Fe(III) є найбільшою (0.61 ммоль/г).

Комплекси Fe(III), Cu(II) та Co(II) з полігексаметиленгуанідином, закріпленим на поверхні силікагелю, мають жовтий, блакитний та фіолетовий кольори відповідно. За даними електронної спектроскопії дифузного відбиття комплекси кобальту (II) характеризуються $\lambda_{\max}$ при 575 нм. Загальний вигляд смуг поглинання *d-d*-переходів в електронному спектрі є характерним для тетраедричних комплексів Co(II) [12]. Електронні спектри дифузного відбиття (ЕСДВ) комплексів купруму (II) із закріпленим на поверхні силікагелю ПГМГ характеризуються розмитим максимумом поглинання у проміжку 600–800 нм. Такий вигляд смуги поглинання є характерним для чотирикоординованих плоскочватратних комплексів Cu(II) типу CuN_2O_2 [12, 13].

Комплекси катіонів перехідних металів (М) на поверхні комплексотвірних хімічно модифі-

Т а б л и ц я 2

Характеристики електронних спектрів дифузного відбиття продуктів взаємодії ПАР і ПАН з йонами металів, адсорбованими хімічно закріпленим на поверхні силікагелю полігексаметиленгуанідинхлоридом

Йон металу	$\lambda_{\max}$ (нм) комплексів	$\lambda_{\max}$ (нм) та колір комплексів
M^{n+} —ПАР у розчині		ПГМГ— M^{n+} —ПАР на поверхні силікагелю
ПАР—ПГМГ [SiO ₂]	380, 395, 415, 485	380, оранжевий, 440
Cd(II)	500	500, від оранжевого до оранжево-червоного
Co(II)	510	510, малиновий
Cu(II)	500	510 (<i>d-d</i>), від оранжевого до насичено-червоного
Fe(III)	710	710, від жовтого до коричневого
Mn(II)	—	Оранжевий
Ni(II)	530 (1) 570 (2)	Оранжевий
Pb(II)	520	520, оранжевий
Zn(II)	—	Від коричневого до бордового
M^{n+} —ПАН у розчині		ПГМГ— M^{n+} —ПАН на поверхні силікагелю
ПАН—ПГМГ [SiO ₂]	470	470, жовтий
Cd(II)	550–560	547, від оранжевого до малинового
Co(II)	590	585, темно-зелений
Cu(II)	550	555, від червоного до малинового
Fe(III)	775	Жовтий
Mn(II)	550	Оранжевий
Ni(II)	575	565, від жовтого до малинового
Pb(II)	675–678	565, оранжевий
Zn(II)	550–560	552, від жовтого до малинового

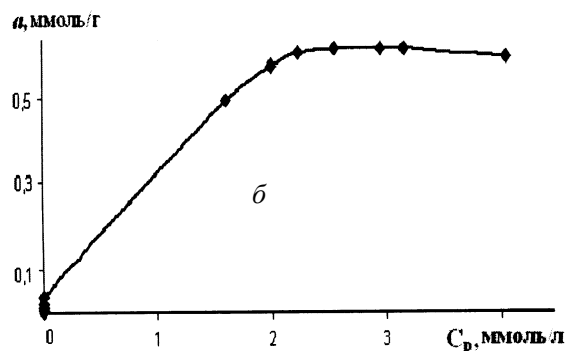
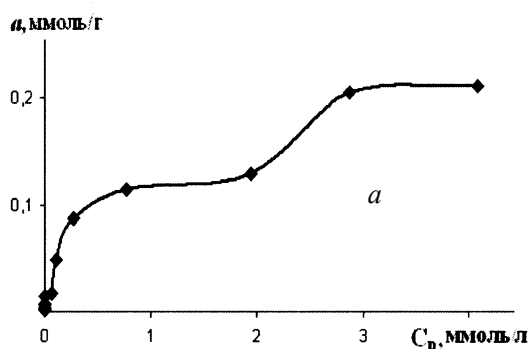


Рис. 2. Ізотерми адсорбції катіонів цинку (а) та йонів Fe(III) (б) на силікагелі із ковалентно закріпленим полігексаметиленгуанідинхлоридом (рН 8.0).

кованих кремнеземів (SiO₂)—L₁—M) є здебільшого координаційно ненасиченими через обмежену рухливість закріплених лігандів (L₁) [14, 15]. Внаслідок цього при взаємодії таких комплексів з розчинами реагентів, які можуть виступати у ролі додаткових лігандів (L₂), утворюються різнолігандні комплекси типу SiO₂]—L₁—M—L₂, в тому числі забарвлені, що можна використати у сорб-

ційно-фотометричному аналізі [14–17]. Ми дослідили процеси утворення таких різнолігандних комплексів йонів перехідних металів з ПАР і ПАН (L₂) на поверхні силікагелю з ковалентно зв'язаним ПГМГ (L₁). Для цього зразки хімічно модифікованого кремнезему з координованими йонами металів висушували на повітрі при 20–30 °С, переносили у скляні стаканчики, заливали 10 мл

розчину аналітичного реагенту і перемішували скляними паличками протягом 1 год. Потім зразки декантували на паперові фільтри і відмивали від надлишку реагенту водою. Факт утворення різнолігандних комплексів та спосіб координації ПАР чи ПАН з дослідженими катіонами встановлювали шляхом аналізу електронних спектрів дифузного відбиття продуктів взаємодії ПГМГ— M^{n+} —ПАР (ПАН) у вологому стані при різних масах адсорбованого металу (10—200 мкг). Порівняльні характеристики ЕСДВ усіх досліджених систем наведено в табл. 2.

Як видно з табл. 2, при взаємодії комплексів $Co(II)$, $Fe(III)$, $Pb(II)$, $Cd(II)$ та $Cu(II)$ з ПГМГ на поверхні силікагелю з 2-(4-піридилазо)резорцином утворюються забарвлені різнолігандні комплекси. Про це свідчать додаткові смуги поглинання в ЕСДВ цих продуктів, максимуми поглинання яких добре корелюють зі значеннями довжин хвиль характеристичних смуг поглинання комплексів цих металів з ПАР у розчині. Цей факт підтверджує утворення зв'язку M^{n+} —ПАР. Для всіх одержаних різнолігандних комплексів інтенсивність смуг $d-d$ -переходів зростає зі збільшенням маси адсорбованого металу, що може свідчити про однорідність будови утворених комплексів. Слід зауважити, проте, що аналітичного використання дані різнолігандні комплекси не мають, оскільки їхнє забарвлення є схожим і близьким до забарвлення ПАР, адсорбованого на поверхні кремнезему з іммобілізованим ПГМГ.

В ЕСДВ продуктів взаємодії ПАР з комплексами $Mn(II)$, $Ni(II)$ та $Zn(II)$ з ПГМГ, закріпленим на поверхні силікагелю, не спостерігаються додаткові смуги поглинання у порівнянні зі спектром самого ПАР, адсорбованого на поверхні кремнезему з хімічно закріпленим ПГМГ (табл. 2). Це свідчить про відсутність координаційних зв'язків цих металів з ПАР за обраних умов синтезу.

Згідно з даними табл. 2, в ЕСДВ продуктів взаємодії 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу з $Zn(II)$ (рис. 3), $Ni(II)$, $Co(II)$, $Pb(II)$, $Cd(II)$ та $Cu(II)$, координованих прищепленим до поверхні полімером, спостерігаються додаткові смуги поглинання у видимій області, інтенсивність яких зростає зі збільшенням концентрації адсорбованого металу і є близькою до характеристичних смуг поглинання комплексів цих катіонів з ПАН у розчинах. Це свідчить про утворення на поверхні адсорбенту зв'язку M^{n+} —ПАН у складі різнолігандних комплексів.

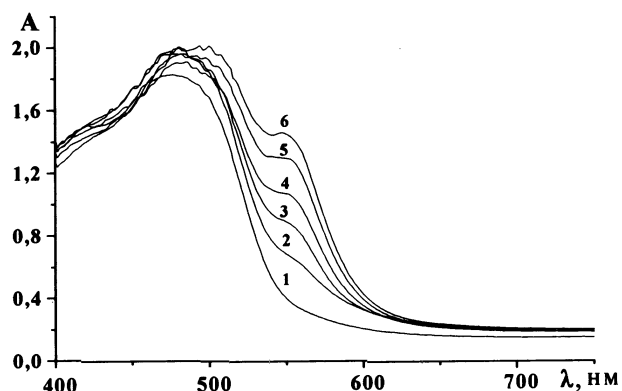


Рис. 3. Електронні спектри дифузного відбиття ПАН (1) та продуктів його взаємодії з комплексами $Zn(II)$ з полігексаметиленгуанідином, хімічно закріпленим на силікагелі. Маса адсорбованого металу становить 10, 25, 50, 75 та 100 мкг (2–6 відповідно).

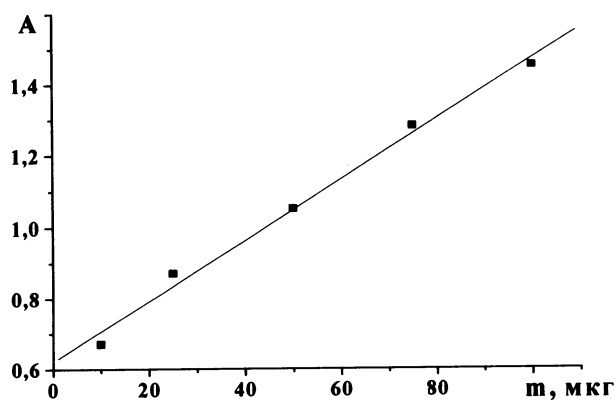


Рис. 4. Залежність інтенсивності смуги поглинання різнолігандних комплексів ПГМГ— Zn^{2+} —ПАН на поверхні силікагелю ($\lambda_{max}=550$ нм) від маси адсорбованого металу.

Деякі з одержаних різнолігандних комплексів з ПАН можуть мати аналітичне застосування. Зокрема, комплекси $Co(II)$ можуть бути використані для якісного детектування цього металу після його концентрування на поверхні силікагелю з хімічно закріпленим ПГМГ, оскільки забарвлення синтезованих різнолігандних комплексів кобальту відрізняється від забарвлення комплексів інших металів. Проте чіткої залежності інтенсивності характеристичної смуги поглинання Co^{2+} —ПАН у різнолігандному комплексі від маси адсорбованого металу не спостерігається.

Прямолінійна залежність інтенсивності характеристичної смуги поглинання різнолігандних комплексів прищеплений ПГМГ— Zn^{2+} —ПАР при

$\lambda_{\max}$ 552 нм від маси адсорбованого металу спостерігається для йонів цинку (рис. 4). Це дозволяє розробити методику сорбційно-фотометричного аналізу мікрокількостей цинку після його попереднього концентрування силікагелем з хімічно закріпленим на поверхні полігексаметиленгуанідинхлоридом.

Одержані результати свідчать, що полігексаметиленгуанідинхлорид, ковалентно зв'язаний з поверхнею кремнезему, виявляє комплексотвірні властивості щодо йонів Zn(II), Mn(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Pb(II), Cd(II) та Cu(II), аналогічні комплексоутворенню у гомогенному середовищі. При взаємодії комплексів Co(II), Fe(III), Pb(II), Cd(II) та Cu(II) з прищепленим ПГМГ з розчином 2-(4-піридилазо)резорцину та комплексів Zn(II), Ni(II), Co(II), Pb(II), Cd(II) та Cu(II) з розчином 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу на поверхні модифікованого силікагелю утворюються забарвлені різнолігандні комплекси. Прямолінійна залежність інтенсивності характеристичної смуги поглинання різнолігандних комплексів ПГМГ—Zn²⁺—ПАН при $\lambda_{\max}$ 552 нм від маси адсорбованого металу дозволяє розробити методику сорбційно-фотометричного аналізу мікрокількостей цинку в водних розчинах.

РЕЗЮМЕ. Произведено ковалентное закрепление полигексаметиленгуанидинхлорида на поверхности аминосилкагеля, активированного цианурхлоридом. Изучены адсорбционные свойства кремнезема с привитым полимером относительно катионов Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Fe(III), Co(II). Исследованы процессы комплексообразования этих ионов с 2-(4-пиридилазо)резорцином и 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом на поверхности силкагеля с химически закрепленным полигексаметиленгуанидинхлоридом.

SUMMARY. Polyhexamethyleneguanidine hydrochloride was covalently anchored on the surface of amino-containing silica gel activated with cyanuric chloride. Adsorption properties of silica with grafted polymer have been studied with respect to cations Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Fe(III), Co(II). Complex formation of these metals with 2-(4-pyridylazo)resorcinol and 1-(2-py-

ridylazo)-2-naphthol on the surface of silica gel with chemically bound polyhexamethyleneguanidine hydrochloride was investigated.

1. Зайцев В.Н. // Журн. аналит. химии. -2003. -58, № 7. -С. 688.
2. Sato K., Goto T. // Bunseki Kagaku. -1998. -47, № 10. -Р. 735—738.
3. Glushchenko O.V., Yanovska E.S., Kichkiruk O.Yu., Tertykh V.A. // Functional Materials. -2006. -13, № 2. -Р. 265—269.
4. Yanovska E.S., Tertykh V.A., Kichkiruk O.Yu., Dadashiev A.D. // Adsorption Science and Technology. -2007. -25, № 1—2. -Р. 81—87.
5. Гембицький П.О., Воїнцева І.І. Полімерний біоцидний препарат полігексаметиленгуанідин. -Запоріжжя: Поліграф, 1998.
6. Нижник Т.Ю., Баранова А.И., Рокицкая О.В., Нижник В.В. // Журн. хроматографічного товариства. -2004. -IV, № 2. -С. 16—25.
7. Нижник Т.Ю., Нижник В.В., Малишева М.Л., Астрелін І.М. // Вопросы химии и хим. технол. -2006. -№ 6. -С. 120—124.
8. Нижник Т.Ю. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. -Київ, 2007.
9. Поліщук Л.М., Яновська Е.С., Янишпольський В.В. та ін. // Вопросы химии и хим. технол. -2007. -№ 6. -С. 119—123.
10. Leshechenko V.M., Maglevanaya T.V., Andrianova O.B., Snkoda I.M. // Summaries of X Polish-Ukrainian Symp. on Theoret. and Experim. Studies of Interfacial Phenomena and Their Technol. Application. -Lviv, Ukraine, September 2006.
11. Алексеев С.О., Геніна М.О., Зайцев В.М. // Укр. хім. журн. -2000. -66, № 10. -С. 61—64.
12. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. В 2-х т. -М.: Мир, 1987.
13. Скопенко В.В., Зуб В.Я. Координаційна хімія. Практикум. -Київ: Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет", 2002.
14. Алимарин И.П., Жукова Л.Н., Рунов В.К. и др. // Журн. аналит. химии. -1991. -46, № 4. -С. 695—701.
15. Жукова Л.Н., Рунов В.К., Талутъ И.Е., Трофимчук А.К. // Там же. -1993. -48, № 9. -С. 1514—1519.
16. Яновская Э.С., Арендарюк Е.Н., Трофимчук А.К., Цыганович Е.А. // Журн. неорган. химии. -2002. -№ 3. -С. 404—408.
17. Яновская Э.С., Назаренко Е.В. // Там же. -2007. -№ 4. -С. 561—565.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ

Надійшла 15.09.2008

Б.Т. Усубалиев, Д.М. Ганбаров, А.Ш. Томуева

**СИНТЕЗ И СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
КЛАТРАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРЕФТАЛАТОВ МЕДИ (II) И КАДМИЯ (II)**

На основе комплексных соединений синтезированы клатраты Cu (II) и Cd (II) с терефталевой кислотой. Полученные кристаллы были подвергнуты рентгенографическому, элементному, ИК-спектроскопическому и дериватографическому анализам. По их результатам установлены химические формулы клатратных соединений: $[\text{CuC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 1.5\text{HCOOH}$; $[\text{CdC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HCOOH}$.

Структурные исследования комплексов переходных металлов с одноосновными ароматическими карбоновыми кислотами и получение на их основе клатратных соединений [1—6] показали, что последние образуют комплексы только с димерной и полимерной структурами [6—9]. Было установлено, что структура клатратов определяется “гостевыми” молекулами (спирты, вода, ароматические кислоты, муравьиная и уксусная кислоты и ряд других).

Ранее [10] нами показана возможность получения клатратных соединений некоторых переходных металлов с многоосновными ароматическими карбоновыми кислотами — пиромелитовой, фталевой и терефталевой кислотами [11—13]. В образовании этих клатратов в качестве “гостевых” использовали молекулы уксусной кислоты. Слоистая структура [14, 15] терефталатов ряда металлов позволяет использовать их в качестве “хозяина” в процессе клатратообразования с участием “гостевой” молекулы муравьиной кислоты.

Значительный интерес к терефталатам металлов определяется возможностью их широкого применения как мономеров в реакции поликонденсации полиалкил-терефталатов, загустителей смазочных материалов, сшивающих агентов при синтезе карбоксилатных полимеров, активаторов вулканизации при производстве резины, адсорбентов для поглощения N_2 , Ar и Xe , емкостных диэлектриков, полупроводников, добавок к текстильным волокнам [16] и т.д.

Терефталаты ряда металлов, помимо практического, представляют и научный интерес в плане получения соединений с заранее заданной структурой с помощью подбора подходящих “гостевых” молекул. Такой подбор, в сочетании с исходными комплексами, дает возможность практической реализации гипотетических структур клатратов. Поэтому настоящая работа посвящена получе-

нию и структурно-химическому изучению клатратов на основе комплексов меди (II) и кадмия (II) с терефталевой кислотой.

Исходные комплексы Cu (II) и Cd (II) с терефталевой кислотой $n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$ синтезировали из натриевой соли кислоты. Натриевую соль терефталевой кислоты получали реакцией нейтрализации кислоты гидрокарбонатом натрия при мольном соотношении 1:2 и температуре $\sim 50^\circ\text{C}$. Комплексы Cu (II) и Cd (II) получены взаимодействием соответствующих солей $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CdCl}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с насыщенным раствором соли натрия терефталевой кислоты. Образовались кристаллы следующего состава: Cu $n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и Cd $n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$.

В качестве растворителя для клатратообразования использовали муравьиную кислоту HCOOH . Комплексы Cu (II) и Cd (II) растворяли в муравьиной кислоте при температуре $50\text{—}60^\circ\text{C}$. Осажденные из раствора кристаллы промывали дистиллированной водой и сушили. Кристаллы терефталата Cu (II) имели голубой цвет с зеленым оттенком, а Cd (II) — прозрачные белые.

Полученные кристаллы были подвергнуты рентгенографическому, элементному, ИК-спектроскопическому и дериватографическому анализам, что позволило установить химические формулы клатратных соединений: $[\text{CuC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 1.5\text{HCOOH}$ и $[\text{CdC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HCOOH}$.

Сравнение рентгенограмм исходных комплексов и полученных на их основе соответствующих клатратных соединений показало индивидуальность конечных продуктов кристаллизации. Анализ их проводился на установке ДРОН-3,0 (CuK_α -излучение; Ni-фильтр) (таблица).

ИК-спектры образцов снимали на спектрометре Specord-M80 в области $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ в вазелине в виде суспензии. Дериватограммы записа-

Рентгенодифрактометрические данные исходных комплексов Cu (II) и Cd (II) с терефталевой кислотой и клатратов на их основе

Cu $n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		[Cu $n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] $\text{H}_2\text{O} \cdot 1.5\text{HCOOH}$		Cd $n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$		[Cd $n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCOO}$	
$d_1, \text{\AA}$	J/J_0	$d_1, \text{\AA}$	J/J_0	$d_1, \text{\AA}$	J/J_0	$d_1, \text{\AA}$	J/J_0
15.23	100	9.026	3	6.42	9	13.40	7
12.27	5	8.559	11.2	6.17	8	5.326	46
10.28	5	7.07	3	5.05	6	4.64	100
9.02	10	5.65	9	4.27	5	4.56	56
8.34	80	5.26	9	3.62	72	4.28	84
6.99	40	5.04	14	3.28	15	3.67	18
6.12	35	4.87	34	2.85	100	3.37	28
5.47	5	4.68	73	2.40	20	3.28	14
4.31	8	4.20	100	2.03	20	3.03	7
4.00	7	3.63	7	1.85	21	2.80	14
3.68	10	3.55	10	1.82	46	2.56	28
3.47	15	3.42	6	1.59	13	2.53	21
3.33	5	3.33	17	1.55	13	2.44	14
3.12	3	3.05	3	1.50	13	2.29	21
3.03	5	2.87	14			2.19	14
2.97	3	2.59	38			2.04	35
2.88	5	2.55	8			1.86	7
2.66	3	2.33	11			1.82	90
2.35	3	2.22	20			1.76	21
2.20	3	2.11	50				

ны на дериватографе Q-1500Д системы Паулик–Паулик–Эрдей (скорость нагревания 10 град/мин, эталон — Al_2O_3).

В ИК-спектре конечного продукта-клатрата наблюдается группа полос поглощения, обусловленных колебаниями карбоксильной группы, которые легко интерпретируются при сравнительном рассмотрении ИК-спектров исходного комплекса и клатрата (рис. 1). Сравнение ИК-спектров исходного комплекса и полученного на его основе клатратного соединения показало, что в ИК-спектре последнего появляются новые полосы поглощения в области $1700, 1320, 793 \text{ см}^{-1}$, отвечающие асимметричным $\nu(\text{CO})$ и симметричным $\nu(\text{CO})$ валентным колебаниям карбоксильной группы муравьиной кислоты, которая, очевидно, не координирована металлом (рис. 1, а). Полоса поглощения в области $3600\text{—}3200 \text{ см}^{-1}$ соответствует координационным и кристаллизационным молекулам воды. Подтверждением такого предположения могут быть данные термографического

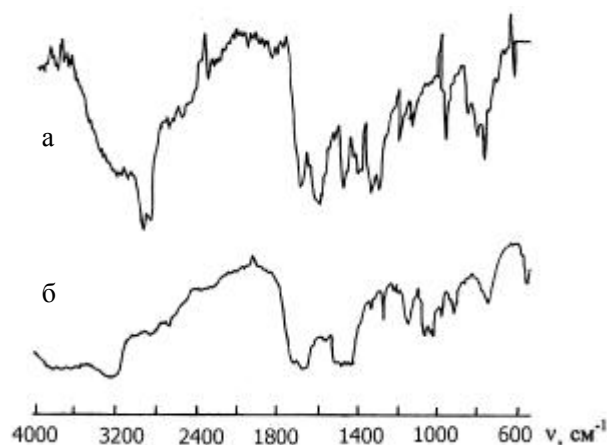


Рис. 1. ИК-спектры клатратных соединений: $[\text{Cu } n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1.5\text{HCOOH}$ (а); $[\text{Cd } n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCOO}$ (б).

анализа, поскольку при нагревании соединения до температуры 165°C указанные полосы поглощения в ИК-спектре исчезают.

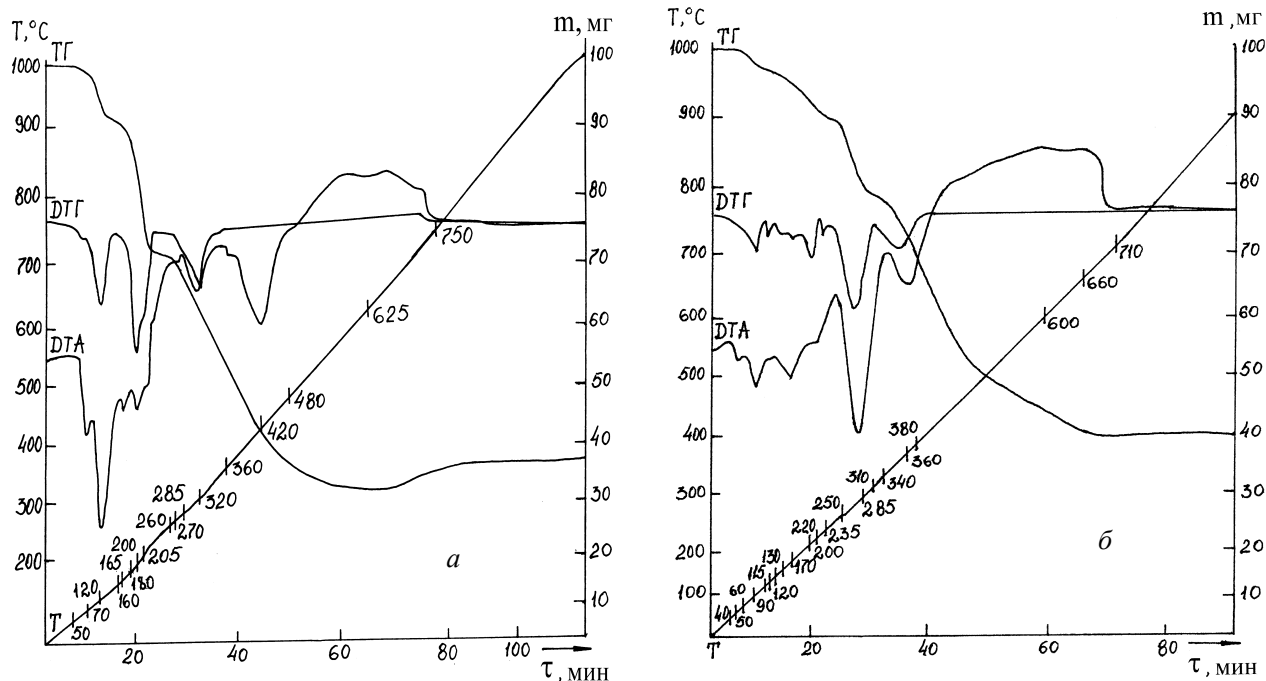


Рис. 2. Термограмма клатратных соединений: $[\text{Cu}n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 1.5\text{HCOOH}$ (а) и $[\text{Cd}n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HCOO}$ (б).

Разложение клатрата $[\text{Cu}n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 1.5\text{HCOOH}$ происходит в температурном интервале 50—165 °С в две стадии, что подтверждено двумя четкими эффектами с максимумами при 70 и 120 °С и сопровождается уменьшением массы, соответствующей 1.5 молекулам муравьиной кислоты. При этом определенная потеря массы составляет 11.2, а вычисленная — 11.56 %. Как видно из дериватограммы этого клатрата, представленной на рис. 2, а, после удаления муравьиной кислоты молекулы воды выделяются в температурном интервале 160—205 °С, что сопровождается двумя эндотермическими эффектами с максимумами при 165 и 200 °С. При этом общая потеря массы составляет 12.0 % от общего веса, что полностью согласуется с вычисленным значением.

Начиная с температуры 205 °С происходит разложение исходного комплекса-«хозяина», удаление и возгорание органической части молекулы в температурном интервале 205—750 °С. Эти процессы сопровождаются тремя эндотермическими эффектами с максимумами при 270, 320 и 420 °С в температурных интервалах 260—285, 285—360 и 360—480 °С. Экзотермический эффект выявлен в интервале 480—750 °С с максимумом 625 °С.

Рентгенографическим анализом продукта тер-

молиза определено, что при температуре 600 °С образуется закись меди, а затем на дериватограмме (рис. 2) на кривой ТГ наблюдается увеличение веса, которое обнаруживается указанным выше экзотермическим эффектом, что свидетельствует об окислении меди (I): $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$. По данным РФА конечным продуктом термолитиза является окись меди (II).

По итогам термогравиметрического анализа установлено, что общая потеря массы при термолитизе составляет 49.5 %. Это значение на 11.2 % больше по сравнению с соответствующими данными исходного комплекса меди (II) с терефталевой кислотой. Найденная разница между комплексом и клатратом на его основе соответствует потере 1.5 молекулы муравьиной кислоты. А это, в свою очередь, свидетельствует об образовании соединения включения на основе данного комплекса с участием молекул HCOOH .

Как видно из дериватограммы (рис. 2, б), разложение клатратного соединения состава $[\text{Cd}n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HCOO}$ в отличие от клатрата с медью происходит в шесть стадий в температурном интервале 50—250 °С. Эти стадии проявляются тремя эндоэффектами на кривой ДТА. Согласно кривой ДТГ, процесс разложения про-

текает по сложному механизму. Поскольку на кривой ДТГ обнаружено шесть четких максимумов эндозффектов при температурах 90, 115, 140, 170, 220, 235 °С, есть основания считать, что такое поэтапное удаление отдельных компонентов клатрата связано с его структурой. Из кривой ТГ видно, что во всех этих стадиях общая потеря массы составляет 12.0 % от общего веса, а вычисленная — 12.2 %. Это значение соответствует одной молекуле муравьиной кислоты.

Удаление молекул из клатрата характеризуется следующей последовательностью: сначала удаляется муравьиная кислота, а затем — три молекулы воды. Последние удаляются в температурном интервале 250—340 °С и сопровождаются четким глубоким эндозффектом с максимумом при 310 °С. При этом общая потеря массы составляет 14.0 % от общего экспериментального веса, а вычисленная — 14.3 %, что соответствует трем молекулам воды. После эндотермического эффекта начинается разложение исходного комплекса-терефталата кадмия в температурном интервале 340—380 °С с максимумом при 360 °С. Следующим этапом термического процесса является выгорание органической части комплекса, которое сопровождается широким экзотермическим эффектом в интервале температур 380—710 °С. В этой области обнаружены два максимума при 600 и 660 °С. При этом экспериментально определенная потеря массы составляет 38.4, а вычисленная — 39.2 % от общего веса. Конечным продуктом термолиза данного клатрата является CdO, что подтверждено рентгенофазовым анализом.

Таким образом, полученные термографические данные, помимо результатов других анализов, свидетельствуют об образовании клатратных соединений: $[\text{CuC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1.5\text{HCOOH}$; $[\text{CdC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCOOH}$.

Вхождение молекул муравьиной кислоты в качестве “гостевых” в состав клатрата кадмия, так же, как и в случае клатрата меди, установлено ИК-спектроскопическим методом анализа. ИК-спектры его и исходного комплекса $\text{Cd} n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ представлены на рис. 1, б, из которых видно, что в отличие от исходного комплекса в спектре клатрата появляются полосы поглощения в области 1700, 1320 и 793 см^{-1} , соответствующие асимметричным $\nu(\text{CO})$ и симмет-

ричным $\nu(\text{CO})$ валентным колебаниям карбоксильной группы муравьиной кислоты, координированной атомом металла.

РЕЗЮМЕ. На основі комплексних сполук синтезовано клатрати з терефталевою кислотою. Одержані кристали були піддані рентгенографічному, елементному, ІЧ-спектроскопічному та дериватографічному аналізу. За їх результатами встановлено формули клатратних сполук: $[\text{CuC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1.5\text{HCOOH}$ та $[\text{CdC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCOOH}$.

SUMMARY. Synthesis – chemical investigation the tereftalats are copper (II) and cadmium (II) clatratric connections. The way complex connections have been synthesized klatratric Cu (II) and Cd (II) with tereftalats on acid. The received cristals in rengenografic, element, IR spectroscopic and deriootoografik analyses have been subjected. By results analyses chemical formulas clatratric connections are installed: $[\text{CuC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1.5\text{HCOOH}$, $[\text{CdC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCOOH}$.

1. Усубалиев Б.Т., Ганбаров Д.М., Мовсумов Э.М. и др. // Журн. неорган. химии. -1992. -37, вып. 2. -С. 397—402.
2. Усубалиев Б.Т., Мусаев Ф.М., Гулиев Ф.И. и др. // Там же. -1991. -3, вып. 4. -С. 964—968.
3. Усубалиев Б.Т., Гулиев Ф.И., Ганбаров Д.М., и др. // Координац. химия. -1992. -18, вып. 12. -С. 1167—1172.
4. Мехтиев М.С., Усубалиев Б.Т., Ганбаров Д.М. и др. // Журн. неорган. химии. -1997. -23, № 9. -С. 705—713.
5. Усубалиев Б.Т., Гулиев Ф.И., Ганбаров Д.М. и др. // Журн. структур. химии. -1992. -33, № 6. -С. 203—212.
6. Аишурова С.А. Дисс. ... канд. хим. наук. -Баку, 2004.
7. Амирасланов И.Р., Мусаев Ф.Н., Мамедов Х.С. // Журн. структур. химии. -1982. -23, № 2. -С. 114—121.
8. Усубалиев Б.Т., Шпунин А.Н., Мамедов Х.С. // Координац. химия. -1982. -8, вып. 11. -С. 1532—1538.
9. Мовсумов Э.М. Дисс. ... докт. хим. наук. -Ташкент, 1989.
10. Ганбаров Д.М., Томуева А.Ш., Аишурова С.А., Усубалиев Б.Т. // Докл. АН Азерб. -2005.
11. Ганбаров Д.М., Мамедова С.Р., Томуева А.Ш., Усубалиев Б.Т. // Уч. записки АН Азейб. -2006. -VII. -С. 373—391.
12. Ганбаров Д.М., Мамедова С.Р., Томуева А.Ш., Усубалиев Б.Т. // Тез.докл. IV нац. кристаллохим. конф. -Москва, Черноголовка, 26–30 июня.
13. Ганбаров Д.М., Томуева А.Ш., Аишурова С.А., Усубалиев Б.Т. // Уч. записки АГПУ. -2005. -№ 5. -С. 102—110.
14. Cobbleddick R.E., Small R.W. // Akta Crystallogr., Sect. B. -1972. -28, № 10. -P. 2924—2930.
15. Smith R.A. // Ibid. -1975. -31. -H. 1773—1780.
16. Панасюк Г.П., Азарова Л.А., Ворошилов И.Л. и др. // Неорган. материалы. -2005. -41, № 11. -С. 1361—1365.

Т.О. Малаховська, М.Ю. Сабов, І.Є. Барчій, Є.Ю. Переш

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ $Tl_2Se-SnSe$, ОДЕРЖАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ СПОЛУКИ Tl_4SnSe_3

Методами диференційного термічного (ДТА) та рентгенівського (РФА) аналізів уточнено діаграму стану системи $Tl_2Se-SnSe$. Встановлено, що в даній системі утворюються дві тернарні сполуки: Tl_4SnSe_3 , що плавиться конгруентно при 706 К, і $Tl_2Sn_2Se_3$, яка утворюється за перитектичною реакцією $L + \text{нтім-SnSe} \leftrightarrow Tl_2Sn_2Se_3$ при 683 К і твердофазно розкладається ($Tl_2Sn_2Se_3 \leftrightarrow Tl_4SnSe_3 + \text{нтім-SnSe}$) при 640 К. Одержано монокристали сполуки Tl_4SnSe_3 і досліджено деякі їх фізико-хімічні та електрофізичні властивості. Встановлено, що вони характеризуються високими показниками коефіцієнта термо-ЕРС.

Термоелектричні властивості тернарних фаз, що утворюються в системі $Tl-Sn-Te$, описані в роботі [1]. У літературі існують суперечливі дані стосовно утворення аналогічних селенвмісних сполук. За результатами [2] система $Tl_2Se-SnSe$ характеризується утворенням твердого розчину на основі Tl_2Se з граничним складом $\sim 10\%$ мол. $SnSe$, що перитектично розкладається при 673 К, а фази типу $Tl_4SnC^{VI}_3$ ($C^{VI} - S, Te$) та складу $Tl_2Sn_2S_3$, які реалізуються у системах $Tl_2S(Te)-SnS(Te)$, не утворюються [3, 4]. Водночас автори роботи [5] наводять дані щодо утворення сполуки Tl_4SnSe_3 , яка кристалізується у структурному типі Tl_5Te_3 просторової групи $I4/mcm$ та періодами елементарної кристалічної ґратки: $a=8.522$ і $c=12.722$ Å.

З огляду на сказане виникла необхідність уточнення фазових рівноваг у системі $Tl_2Se-SnSe$, крім цього, за нашими попередніми даними по синтезу сполуки Tl_4SnSe_3 (результати ДТА), вона плавиться конгруентно при температурі 706 К.

Для дослідження фазових рівноваг у системі $Tl_2Se-SnSe$ синтезували сплави через 10 % мол. у всьому концентраційному інтервалі, а також складу, що відповідав тернарній сполуці Tl_4SnSe_3 . Синтез здійснювали з елементарних компонентів прямим одотемпературним методом у вакуумованих до 0.13 Па кварцевих ампулах. Режим синтезу підбирали на основі $T-x$ діаграм стану компонентів, які приймали участь у хімічній взаємодії. Нагрів проводили зі швидкістю 40–60 К/год. При максимальній температурі синтезу 780 К (витримка протягом 72 год) всі компоненти і продукти взаємодії знаходилися в розплавленому стані, що обумовлювало завершення хімічної взаємодії з утворенням необхідних фаз. Охолодження здійснювали зі швидкістю 20–30 К/год. Для при-

ведення сплавів у рівноважний стан при температурі 573 К протягом 336 год проводили гомогенізуючий відпал. За результатами диференційного термічного (ДТА) та рентгенофазового (РФА) аналізів синтезованих сплавів побудовано діаграму стану систем $Tl_2Se-SnSe$ (рис. 1).

Як і передбачалося, у системі $Tl_2Se-SnSe$ утворюється тернарна сполука Tl_4SnSe_3 з конгруентним характером плавлення при 706 К. На дифрактограмах зразків часткової системи $Tl_2Se-Tl_4SnSe_3$ спостерігається одна система рефлексів, що

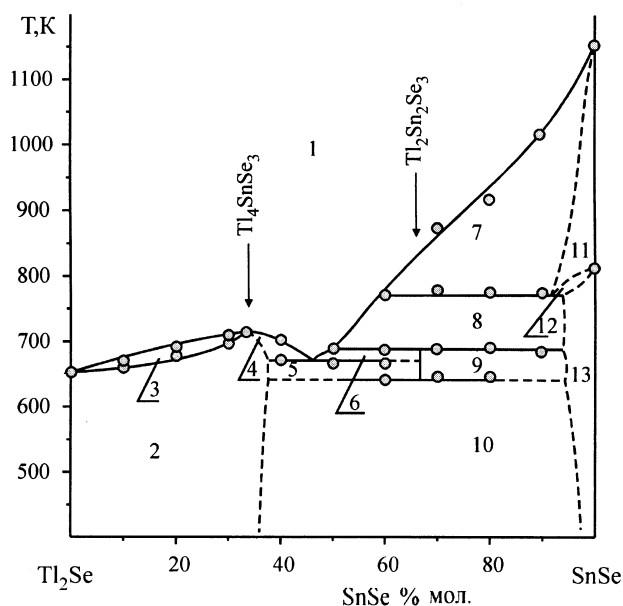


Рис. 1. Діаграма стану системи $Tl_2Se-SnSe$: 1 — L; 2 — α -твердий розчин; 3 — L + α ; 4 — L + α ; 5 — α + $Tl_2Sn_2Se_3$; 6 — L + $Tl_2Sn_2Se_3$; 7 — L + $ntm-SnSe$; 8 — L + $ntm-SnSe$; 9 — $Tl_2Sn_2Se_3$ + $ntm-SnSe$; 10 — Tl_4SnSe_3 + $ntm-SnSe$; 11 — $vtm-SnSe$; 12 — $vtm-SnSe$ + $ntm-SnSe$; 13 — $ntm-SnSe$.

відповідає Tl_4SnSe_3 . Значення параметрів ґратки, розраховані на основі дифрактограм, змінюються згідно із законом Вегарда. На термограмах спостерігається один ендотермічний ефект. Таким чином, встановлено утворення α неперервного ряду твердих розчинів між Tl_2Se і Tl_4SnSe_3 , що зумовлено ізотипністю їх кристалічних структур [5].

Наявність трьох–чотирьох ендотермічних ефектів на термограмах зразків часткової системи Tl_4SnSe_3 — SnSe вказувало на складний характер фізико-хімічної взаємодії. За результатами ДТА зроблено припущення про можливість існування фази складу $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_3$, аналогічної до $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_3$ [6], яка існує у дуже вузькому температурному інтервалі — 43 К (утворюється за перитектичною реакцією $L + \text{нзм-SnSe} \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_3$ при 683 К і твердофазно розкладається: $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_3 \leftrightarrow \text{Tl}_4\text{SnSe}_3 + \text{нзм-SnSe}$ при 640 К (нзм — низькотемпературна, втм — високотемпературна модифікація)).

Ліквідус системи складається з чотирьох гілок первинних кристалізацій α -твердого розчину, втм- і нзм-SnSe, а також сполуки $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_3$, які перетинаються у нонваріантних точках з координатами: 47 % мол. SnSe, 663 К (евтектичний процес $L \leftrightarrow \text{Tl}_4\text{SnSe}_3 + \text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_3$), 50 % мол. SnSe, 682 К (перитектичний процес $L + \text{нзм-SnSe} \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_3$), а також 59 % мол. SnSe, 764 К (метатектичний процес $\text{втм-SnSe} \leftrightarrow L + \text{нзм-SnSe}$). РФА зразків, відпалених при 573 К, встановив, що граничні тверді розчини на основі α -фази та низькотемпературної модифікації вихідного SnSe не перевищують 37 і 10 % мол. відповідно.

Методом спрямованої кристалізації за Бріджменом одержували монокристали сполуки Tl_4SnSe_3 . Експериментальні дослідження впливу швидкості переміщення фронту кристалізації, градієнта температури в точці кристалізації, температури відпалу в зоні кристалізації та швидкості охолодження до кімнатної температури показали, що близькими до оптимальних є наступні технологічні умови вирощування монокристалів сполуки Tl_4SnSe_3 : швидкість переміщення фронту кристалізації 0.1—0.3 мм/год; градієнт температури в зоні кристалізації — 2—4 К/мм; відпал у зоні кристалізації при температурах 480 К протягом трьох діб, а охолодження до кімнатної температури із швидкістю не більше 30 град/год.

Таким чином, одержано монокристали довжиною 20—40 мм та діаметром 8 мм, що не містили тріщин, газових включень та інших неоднорідностей. Монокристали сполуки Tl_4SnSe_3 ста-

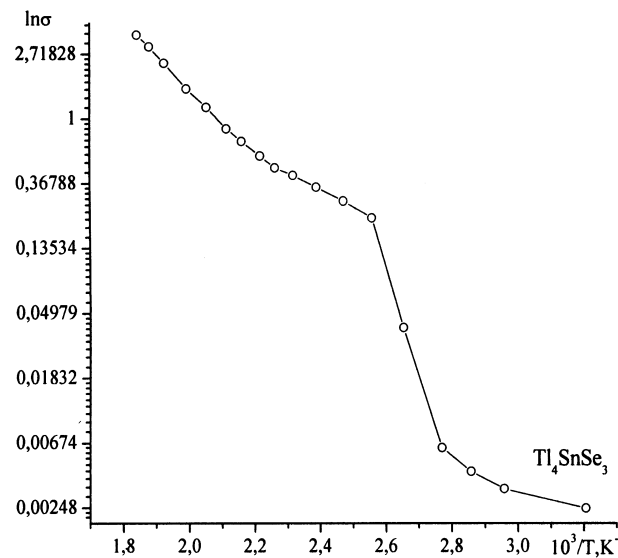


Рис. 2. Температурна залежність електропровідності монокристалів Tl_4SnSe_3 .

льного кольору, низькоомні ($\rho = 4 \cdot 10^{-2}$ Ом·м), стійкі на повітрі, практично не взаємодіють з етиловим спиртом, бенzenом і толуеном, повільно розчиняються в концентрованій нітратній кислоті.

Характер зміни температурної залежності електропровідності (рис. 2) показує, що кристали Tl_4SnSe_3 відносяться до домішкових напівпровідників ($Ea_1 = 0.35$ і $Ea_2 = 0.53$ еВ). Різке зростання електропровідності при температурі близько 370 К пов'язано, імовірно, з фазовим переходом II роду.

Густина монокристалічних взірців визначали методом гідростатичного зважування, як індиферентну рідину використовували толуен. Одержані експериментальні результати добре узгоджуються з рентгенівськими даними. Розрахунки ентальпії та ентропії плавлення проводили за величиною термічних ефектів на відповідних термограмах. Для сполуки Tl_4SnSe_3 $T_{\text{пл}} = 706$ К; $d_{\text{експ}} = 8.23$, $d_{\text{рент}} = 8.43$ г/см³; $\Delta H_{\text{пл}} = 95$ кДж/моль; $\Delta S_{\text{пл}} = 135$ кДж/моль.

На спеціально виготовлених монокристалічних зразках циліндричної форми ($d = 8$ мм, $l = 10$ —12 мм) методом Хармана [7] в температурному інтервалі 370—850 К досліджено термоелектричні властивості. За даних умов Tl_4SnSe_3 характеризується високими показниками коефіцієнта термо-ЕРС, максимальні значення якого складають 1350 мкВ/град при температурі 516 К. Додатні значення коефіцієнта термо-ЕРС вказують на p -тип провідності кристалів Tl_4SnSe_3 .

РЕЗЮМЕ. Методами дифференциального термического (ДТА) и рентгеновского (РФА) анализов уточнена диаграмма состояния системы $\text{Ti}_2\text{Se—SnSe}$. Установлено, что в данной системе образуются два тройных соединения: Ti_4SnSe_3 , которое плавится конгруэнтно при 706 К, а также $\text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{Se}_3$, образующееся по перитектической реакции $\text{L} + \text{нзм-SnSe} \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{Se}_3$ при 683 К и твердофазно разлагается ($\text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{Se}_3 \leftrightarrow \text{Ti}_4\text{SnSe}_3 + \text{нзм-SnSe}$) при 640 К. Получены монокристаллы соединения Ti_4SnSe_3 и изучены некоторые их физико-химические и электрофизические свойства. Установлено, что они характеризуются высокими показателями коэффициента термо-ЭДС.

SUMMARY. The $\text{Ti}_2\text{Se—SnSe}$ phase diagram were reexamined by differential thermal analysis (DTA) and X-ray powder diffraction (XRD). Two compounds were established in the system. Ti_4SnSe_3 melting congruently at 706 K. $\text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{Se}_3$ formed by a peritectic reaction at 683 K and destructed in solid at 640 K. The Ti_4SnSe_3 single crystals were obtained by Bridgman technique. Some physical-

chemical and electrophysical properties of them were investigated. The high Seeback coefficients of crystals were established.

1. *Dichi E., Sghair M., Kra G.* // *Alloys and Compounds.* -2008. -**458**. -Р. 109—114.
2. *Готук Али Аларик, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А.* // *Неорган. материалы.* -1978. -**14**, № 3. -С. 587—589.
3. *Готук Али Аларик, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А.* // *Журн. неорган. материалы.* -1979. -**15**, № 8. -С. 1356—1361.
4. *Готук Али Аларик, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А.* // *Там же.* -1979. -**15**, № 3. -С. 530—531.
5. *Bradtmoeller S., Kremerr K., Boettcher P.* // *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie.* -1994. -Р. 1073—1080.
6. *Bucchia S., Jumas C., Philippot E., Maurin M.* // *Ibid.* -1982. -Р. 199—206.
7. *Harman J.H., Cahn M.J., Logan A.M.* // *J. Appl. Phys.* -1959. -**30**, № 9. -Р. 1351—1359.

Ужгородський національний університет

Надійшла 20.09.2008

УДК 544.353.2:544.145

В.И. Булавин, И.Н. Вьюнник

О МЕХАНИЗМЕ СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ И РАДИУСАХ СОЛЬВАТИРОВАННЫХ ИОНОВ ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ В *n*-СПИРТАХ

На основе предложенной модификации двухслойной модели Абрахама и Лиси рассчитаны эффективные радиусы (r_i) и величины изменения энергии Гиббса сольватации (ΔG_i^0) для бромид-, иодид-ионов и ионов H^+ в ряду *n*-спиртов от метанола до октанола при 5—55 °С. Показано, что данная модификация согласуется с механизмом сольватации ионов, который сводится к уменьшению свободной энергии системы за счет нейтрализации заряда иона и перераспределения заряда с окружающими молекулами растворителя.

Размеры атомов и ионов играют важную роль в химии. Ими определяются свойства химических элементов в соединениях. Радиус иона используется как одна из фундаментальных характеристик при описании электролитов в растворах. Несмотря на многочисленные исследования [1—3], в которых отмечалась неадекватность кристаллографических радиусов ионов, исследователи по-прежнему ими пользуются в силу традиции, а также из-за отсутствия надежных знаний.

В результате перевода электролита из кристаллического состояния в раствор размеры его ионов изменяются [1] и отличаются от кристаллогра-

фических на некоторую величину Δr . При этом как знак, так и величина Δr могут быть различными.

Вопрос о радиусах ионов особую актуальность приобретает при теоретических расчетах термодинамических характеристик (ТХ) сольватации отдельных ионов, при делении суммарных величин ТХ сольватации на ионные составляющие и т.п.

Попытки теоретических вычислений термодинамических характеристик сольватации ионов в неводных растворителях предпринимаются на протяжении почти 100 лет. Критический обзор методов теоретического расчета ТХ сольватации ио-

© В.И. Булавин, И.Н. Вьюнник, 2009

нов приведен в работе [4]. Для расчета термодинамических характеристик сольватации ионов применяют такие подходы: 1) электростатическая модель; 2) химическая модель; 3) приближение модельного гамильтониана. Несмотря на успехи, достигнутые в рамках двух последних приближений [5, 6], современное состояние не позволяет использовать их для адекватного расчета ТХ сольватации ионов в различных растворителях.

Из числа наиболее удачных работ, основанных на усовершенствованной электростатической модели Борна, заслуживает внимания двухслойная модель Абрахама и Лиси [7], которая в различных вариациях [8, 9] используется для вычисления термодинамических характеристик сольватации ионов. Согласно этой модели изменение энергии Гиббса сольватации иона $\Delta_c G_i^0$ представляется как сумма электростатического и неэлектростатического вкладов:

$$\Delta_c G_i^0 = \Delta_c G_3^0 + \Delta_c G_{нз}^0. \quad (1)$$

Для расчета электростатического вклада ($\Delta_c G_3^0$) в энергию Гиббса сольватации иона используют уравнение (2), учитывающее диэлектрическое насыщение вблизи иона, статическую диэлектрическую проницаемость (ϵ_s) растворителя и величины кристаллографического радиуса (r_i):

$$\Delta_c G_3^0 = -\frac{N_A(ze)^2}{8\pi\epsilon_0} \left[\left(1 - \frac{1}{\epsilon_\infty}\right) \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_2}\right) + \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s}\right) \frac{1}{r_2} \right], \quad (2)$$

где $z \cdot e$ — заряд иона; ϵ_0 , ϵ_∞ — диэлектрическая проницаемость вакуума и в ближайшем окружении иона соответственно; r_i — радиус иона, $r_2 = r_i + r_s$ — радиус сферы, в пределах которой имеет место диэлектрическое насыщение; r_s — радиус молекулы растворителя, рассчитываемый из молярного объема по плотности. Данные по плотности и ϵ_s n -спиртов взяты из работы [10]. Величину ϵ_∞ вычисляли из данных [11] по показателю преломления (n_D) в соответствии с уравнением:

$$\epsilon_\infty = 1.1n_D. \quad (3)$$

Следует отметить, что в работах [7—9] использовали кристаллографические радиусы ионов, хотя имеется работа [12], авторы которой вместо последних использовали ван-дерваальсовы радиусы.

Для вычисления неэлектростатического вклада

да $\Delta_c G_{нз}^0$ авторы [7] предложили использовать выражение

$$\Delta_c G_{нз}^0 = ar_i + b. \quad (4)$$

Коэффициенты a и b в уравнении (4) определяют из экспериментальной зависимости изменения энергии Гиббса сольватации инертных газов и углеводородов от их радиуса в том же растворителе. В работе [8] для описания зависимости $\Delta_c G_3^0$ от размера молекул инертных газов и углеводородов, а следовательно, и от радиуса иона в n -спиртах использовали полином:

$$\Delta_c G_{нз}^0 = a + \frac{b}{r_i^{1/2}} + \frac{c}{r_i}. \quad (5)$$

Авторы [9] для определения $\Delta_c G_{нз}^0$ применяли концепцию образования полости в растворителе, отождествляя неэлектростатический вклад с изменением энергии Гиббса образования полости. Для расчета $\Delta_c G_{нз}^0$ в работе [9] получено уравнение:

$$\Delta_c G_{нз}^0 = ((\Delta H_{исп} - P_{нас}\Delta V) - T(S_{ид.г}^0 + \Delta S_{с.ж} - S_{ж}^0)r_i^3/r_s^3). \quad (6)$$

Подставляя в уравнение (1) значения составляющих вкладов из уравнений (2) и (5), получили уравнение

$$\Delta_c G_i^0 = -\frac{N_A(ze)^2}{8\pi\epsilon_0} \left[\left(1 - \frac{1}{\epsilon_\infty}\right) \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_2}\right) + \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s}\right) \frac{1}{r_2} \right] + a + \frac{b}{r_i^{1/2}} + \frac{c}{r_i}. \quad (7)$$

Как следует из уравнения (7), общим параметром, характеризующим ион, является параметр r_i .

Уравнение (7) использовано нами для вычисления экспериментальных величин r_i^3 по известным экспериментальным значениям $\Delta_c G_i^0$ ионов H^+ , Cl^- , Br^- , I^- в n -спиртах от метилового до n -октилового при 5—55 °С. Экспериментальные величины $\Delta_c G_i^0$ для ионов H^+ , Cl^- , Br^- , I^- взяты из работ [14—17]. Постоянные a , b , c в уравнении (5) взяты из работы [8].

Из анализа результатов расчета величин r_i^3 для ионов H^+ , Cl^- , Br^- , I^- в n -спиртах при 5—55 °С установили следующие закономерности.

1. Значения величин r_i для одного и того же иона в изученных n -спиртах (от метанола до октанола) близкие, практически не зависят от температуры в изученном диапазоне (от 5 до 55 °С)

Т а б л и ц а 1

Значения изменений энергии Гиббса сольватации ионов ($-\Delta_s G_i^0$) в *n*-спиртах, рассчитанные по уравнению (7)

n-Спирт	$-\Delta_s G_i^0$, кДж/моль											
	5 °C	15 °C	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C	5 °C	15 °C	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
	Cl ⁻						Br ⁻					
Метанол	338.5	337.5	336.4	335.0	333.9	332.9	314.1	311.5	311.5	308.9	303.4	300.6
Этанол	337.4	336.2	334.9	333.3	331.7	330.2	308.7	306.0	306.0	303.3	297.5	294.5
Пропанол	337.2	335.8	334.3	332.7	331.0	330.0	305.9	304.0	304.0	301.4	295.6	292.6
Бутанол	336.4	334.8	333.5	331.5	329.2	327.0	303.6	301.6	301.6	298.9	294.4	291.4
Пентанол	335.7	334.1	332.2	330.2	327.8	325.2	301.2	299.2	299.2	297.1	291.7	289.3
Гексанол	335.0	333.0	331.0	328.5	325.9	322.9	299.0	296.9	296.9	294.6	289.3	286.3
Гептанол	334.4	332.4	330.0	327.4	328.1	325.8	298.2	295.1	295.1	283.8	286.9	284.0
Октанол	333.7	331.3	328.7	322.0	322.6	321.2	295.5	293.2	293.2	290.7	284.5	281.6
	I ⁻						H ⁺					
Метанол	274.8	272.6	270.4	268.2	265.8	263.5	1056.5	1055.0	1053.3	1051.3	1049.7	1048.2
Этанол	269.9	267.7	265.4	262.8	260.4	257.9	1054.9	1053.1	1051.2	1048.7	1046.5	1044.2
Пропанол	267.1	265.4	263.3	260.8	258.4	255.8	1054.4	1052.4	1050.2	1047.9	1045.2	1042.3
Бутанол	264.9	263.1	260.8	258.9	256.9	254.4	1053.2	1051.0	1049.1	1045.6	1042.4	1039.5
Пентанол	262.6	260.8	259.0	256.4	254.4	252.3	1052.2	1049.9	1047.1	1044.0	1040.6	1036.6
Гексанол	260.5	258.6	256.6	254.6	252.0	249.3	1051.1	1048.3	1045.2	1041.7	1037.7	1033.2
Гептанол	259.5	256.9	254.8	252.6	249.7	247.1	1050.5	1047.4	1044.0	1040.1	1035.8	1030.8
Октанол	257.0	254.9	252.7	250.4	247.3	244.7	1049.1	1045.7	1041.9	1037.6	1033.0	1027.6

и составляют для ионов: H^+ — 0.43–0.44 Å, Cl^- — 1.24–1.30, Br^- — 1.40–1.42, I^- — 1.60–1.61 Å.

2. Полученные величины r_i^3 меньше кристаллографических радиусов галогенид-ионов примерно на 0.25 Å. В то же время они примерно на 0.3 Å больше атомных ковалентных радиусов.

3. Величина r_i^3 для иона H^+ близка к ковалентному радиусу атома водорода 0.37 Å.

4. Радиусы галогенид-ионов практически совпадают с величиной межъядерного расстояния в соответствующем галогеноводороде.

5. Факт независимости величин r_i^3 от *n*-спирта и от температуры является интересным, как нам представляется, не случайным и важным в практическом отношении. Его практическая значимость заключается в возможности расчета $\Delta_s G_i^0$ ионов по данным о r_i^3 , найденным в нескольких спиртах по уравнению (7).

Используя найденные величины r_i^3 для Br^- и I^- -ионов, мы рассчитали значения $\Delta_s G_i^0$ для них в ряду *n*-спиртов от метанола до октанола. Результаты расчета $\Delta_s G_i^0$ приведены в табл. 1. Для сравнения в табл. 2 представлены значения $\Delta_s G_i^0$

для Cl^- , Br^- , I^- -ионов и протона в *n*-спиртах, полученные на основании экспериментальных литературных данных о сольватации, пересольватации и гидратации указанных выше ионов. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных данных различных авторов для указанных выше ионов свидетельствует об их удовлетворительном совпадении. Расхождение не превышает для Cl^- -иона и протона 2 %, а для Br^- и I^- -ионов — 4 %.

Таким образом, предлагаемая модификация двухслойной модели Абрахама и Лиси лучше учитывает физическую картину механизма сольватации, хорошо согласуется с модельными представлениями одного из достаточно общих подходов [18–22], согласно которому механизм сольватации ионов сводится к уменьшению свободной энергии системы за счет своеобразной нейтрализации заряда иона и перераспределения его с окружающими молекулами растворителя.

В случае сольватации катиона электронная плотность смещается от ближайших к нему молекул растворителя. Возникающий на последних дефицит электронной плотности компенсируется ее

Т а б л и ц а 2

Значения изменений энергии Гиббса сольватации ионов ($-\Delta_s G_i^0$) в *n*-спиртах по литературным данным

n-Спирт	$-\Delta_s G_i^0$, кДж/моль									
	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C	25 °C	25 °C	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
	Cl ⁻				Br ⁻	I ⁻	H ⁺			
Метанол	338.3 [14;15]	337.6 [14;15]	336.4 [14;15]	335.9 [14;15]	304.0 [16;17]	268.3 [16;17]	1054.4 [14]	1052.7 [14]	1051.4 [14]	1049.8 [14]
Этанол	336.3 [14;15]	336.2 [14;15]	335.1 [14;15]	334.1 [14;15]	302.0 [16;17]	264.3 [16;17]	1049.8 [14]	1047.7 [14]	1046.4 [14]	1044.7 [14]
Пропанол	—	—	—	—	293.1 [16;17]	255.8 [16;17]	—	—	—	—
Бутанол	—	—	—	—	291.3 [16;17]	253.4 [16;17]	—	—	—	—
Пентанол	336.1 [14;15]	334.8 [14;15]	333.0 [14;15]	331.5 [14;15]	—	—	1043.9 [14]	1042.2 [14]	1041.0 [14]	1039.7 [14]

смещением от молекул второго сольватного слоя и т.д. В случае анионов электронная плотность смещается от аниона к молекуле спирта. При этом акцептором избыточной электронной плотности является атом водорода молекул спирта, способных к образованию водородных связей. В результате перераспределения заряда ионы и молекулы растворителя претерпевают существенные изменения. При этом также изменяются и основные характеристики иона и молекул растворителя ближнего окружения. Ион в растворе теперь можно рассматривать как нейтральный атом с заполненными электронными орбиталями и имеющий размеры ковалентной частицы.

Процесс сольватации протона фактически сводится к нейтрализации его заряда и перераспределению его по атомам водорода ОН-групп молекул спирта. В результате атомы водорода ОН-группы молекул спирта, сольватирующих протон, приобретают нецелочисленный (дробный) положительный заряд, атомы кислорода — отрицательный, а протон превращается в нейтральный атом водорода с радиусом, близким к ковалентному.

Галогенид-ионы (Cl⁻, Br⁻, I⁻), обладающие избыточной энергией и имеющие отрицательный заряд, при попадании в растворитель передают его обращенным к аниону положительным частям молекул спирта. Вследствие экранирования заряда I⁻ той частью электронной плотности, которую оттягивают окружающие ион I⁻ молекулы,

последний превращается в своеобразный нейтральный атом. При этом на атоме кислорода молекулы спирта под действием аниона за счет электростатического эффекта появляется некий дополнительный заряд. Усиление донорно-акцепторных свойств атома кислорода за счет переноса электронной плотности при этом не происходит [21]. Практически значительная часть электронной плотности распределяется нецелочисленными частями на водородных атомах ОН-групп молекул спирта. В результате такого перераспределения заряда аниона образуется система с минимальной энергией, которая практически состоит из двух нейтральных атомов с расстоянием между их центрами, приблизительно равным сумме ковалентности радиусов атомов галогена и водорода.

РЕЗЮМЕ. На підставі запропонованої авторами модифікації двошарової моделі Абрахама–Лісі розраховані ефективні радіуси (r_i) та зміни енергії Гіббса сольватації ($\Delta_s G_i^0$) для бромід- та йодид-іонів у ряду насичених спиртів від метанолу до октанолу при 278.15—328.15 К. Показано, що ця модифікація краще враховує механізм сольватації йонів, який розглядає зменшення вільної енергії системи за рахунок нейтралізації заряду йона та перерозподілу заряду з оточуючими молекулами розчинника.

SUMMARY. Modification of double-layer model Abraham–Liszi is offered by authors both effective radii (r_i) and values of changes of Gibbs energy solvation ($\Delta_s G_i^0$)

for bromide- and iodide-ions in a series of primary alcohols from methanol to octanol are calculated at 278.15—328.15 K on the basis of this modification. The latter consider the mechanism of ions solvation better. This mechanism takes into account reduction of a free energy of system at the expense of neutralization of an ion charge and redistribution of a charge with environmental solvent molecules.

1. *Щукарев С.А.* Неорганическая химия. -М.: Высш. шк., 1970. -С. 62—67.
2. *Энтелис С.Г., Тигер Р.П.* Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. -М.: Химия, 1973.
3. *Миценко К.П., Полторацкий Г.М.* Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. -Л.: Химия, 1968.
4. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. - Л.: Химия, 1984.
5. *Friedman H.L.* Theoretical model for electrolyte solutions. // 33 Rinn. Soc. Int. electrochim. -Lion, 6–10 Sept. 1982. -Res. Develop. -V. 1. S. 1. -s.a. -P. 247—288.
6. *Симкин Б.Я., Шейхет И.И.* Квантово-химическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. -М.: Химия, 1989.
7. *Abraham M.N., Liszi J., Kristof E.* // Austr. J. Chem. -1982. -35, № 7. -P. 1273—1279.
8. *Булавин В.И., Вьюнник И.Н.* // Вопросы химии и хим. технологии. -2005. -№ 1. -С. 37—39.

9. *Вьюнник И.Н., Калугин О.Н., Губский С.М.* // Журн. общ. химии. -1988. -58, вып. 3. -С. 665—669.
10. *Булавин В.И.* // Вестн. Харьков. гос. политехн. ун-та. -1999. -Вып. 26. -С. 37—44.
11. *Карпетян Ю.А., Эйчис В.Н.* Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. -М.: Химия, 1989.
12. *Stokes R.H.* // J. Amer. Chem. Soc. -1964. -86, № 1. -P. 979—982.
13. *Булавин В.И.* // Журн. общ. химии. -1999. -69, вып. 12. -С. 1962—1965.
14. *Александров В.В., Бережная Т.А., Шихова Т.М. и др.* // Термодинамика и строение растворов. -Иваново, 1978. -С. 106—112.
15. *Панькова С.А.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Днепропетровск, 1969.
16. *Daniil de Namor A.F., Contreras S.E., Sigstad E.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. -P. I, 1983. -79. -P. 1001—1007.
17. *Marcus Y.* // Ibid. -P. I, 1991. -87. -P. 2995—2999.
18. *Теренин А.Н.* // Успехи физ. наук. -1937. -27. -Вып. 1. -С. 1—54.
19. *Бирюков Н.Д.* // Изв. АН СССР. -1962. -№ 8. -С. 40—52.
20. *Паулинг Л.* Природа химической связи. -М.;Л.: Госхимиздат, 1947.
21. *Михайлов В.А., Дракин С.И.* // Журн. физ. химии. -1955. -29, № 12. -С. 2133—2144.
22. *Грибов Л.А., Мерзляк Т.Т., Перелыгин И.С.* // Там же. -1980. -54, № 8. -С. 2610—2616.

Национальный технический университет “ХПИ”
Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

Поступила 02.09.2008

УДК 541.13.001.2

И.В. Смирнова, В.В. Шелепенко, З.П. Попович

ЗАВИСИМОСТЬ АНИОННОЙ АДСОРБЦИИ ДИТИЗОНА ОТ pH ФОНОВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Предложена математическая модель анионной адсорбции дитизона, объясняющая экспериментально полученную зависимость величины адсорбции от pH фонового электролита. Модель рассматривает адсорбцию двухкомпонентной смеси анионов дитизона, количественный состав которой регулируется pH фонового электролита. Модель позволяет количественно оценить величины адсорбционных коэффициентов и предельной адсорбции.

При определении микроколичеств тяжелых металлов в электроаналитической практике для увеличения аналитического сигнала часто используют поверхностно-активные комплексанты. Изучение адсорбционной активности ряда ком-

плексантов (8-оксихинолина, комплексона II, комплексона III, дитизона) в зависимости от концентрации комплексанта и pH позволило установить, что наиболее адсорбционно-активным является дитизон [1]. Поскольку дитизон является группо-

© И.В. Смирнова, В.В. Шелепенко, З.П. Попович, 2009

вым комплексантом, представляется интересным изучение механизма его адсорбции на ртутно-плочном электроде.

При исследовании адсорбционной активности дитизона методом синусоидальной переменноточковой вольтамперометрии [1] по характеру электрокапиллярных кривых было выяснено, что дитизон при $\text{pH} < 7$ адсорбируется по молекулярному типу, а при $\text{pH} > 7$ — по анионному типу. Причем в последнем случае наблюдалась явная зависимость адсорбции от pH фонового электролита. Величина адсорбции (Γ) рассчитывалась по уравнению Гиббса.

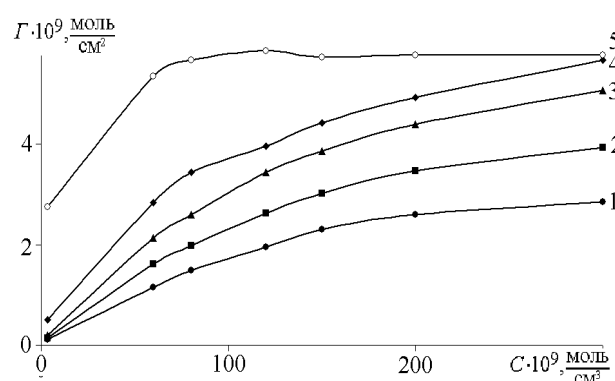


Рис. 1. Зависимость адсорбции (Γ) дитизона от его концентрации (C) при различных значениях pH фонового электролита: 1 — 7; 2 — 8; 3 — 9; 4 — 10; 5 — 11.

На рис. 1 представлены зависимости величины адсорбции Γ от концентрации (C) дитизона при различных значениях pH фонового электролита. Из рисунка видно, что адсорбция дитизона с увеличением его концентрации стремится к предельному значению, причем величина предельной адсорбции зависит от pH . Для адсорбата одного типа явная зависимость предельной адсорбции от pH невозможна, так как определяется она эффективной площадью адсорбированной молекулы [2]. Объясняя представленные на рис. 1 экспериментальные зависимости, можно представить механизм адсорбции дитизона в интервале pH 7—11 как адсорбцию смеси веществ, состав которой определяется pH .

Дитизон, являясь слабой двухосновной кислотой [3], диссоциирует ступенчато:



Равновесная адсорбция смеси анионов HDz^-

и Dz^{2-} описывается уравнением:

$$\Gamma = \theta_1 \cdot \Gamma_\infty^1 + \theta_2 \cdot \Gamma_\infty^2, \quad (3)$$

где θ_1 и θ_2 — степени заполнения поверхности ионами HDz^- и Dz^{2-} ; Γ_∞^1 и Γ_∞^2 — максимальные степени заполнения поверхности ионами HDz^- и Dz^{2-} соответственно.

Величины θ_1 и θ_2 определяются изотермой Ленгмюра для адсорбции двухкомпонентной смеси анионов [4]:

$$\theta_1 = b_1 \cdot [\text{HDz}^-] \cdot (1 - \theta); \quad (4)$$

$$\theta_2 = b_2 \cdot [\text{Dz}^{2-}] \cdot (1 - \theta), \quad (5)$$

где b_1 и b_2 — адсорбционные коэффициенты ионов HDz^- и Dz^{2-} ; $[\text{HDz}^-]$ и $[\text{Dz}^{2-}]$ — концентрации ионов HDz^- и Dz^{2-} ; $\theta = \theta_1 + \theta_2$ — суммарная степень заполнения поверхности адсорбированными ионами.

Концентрации $[\text{HDz}^-]$ и $[\text{Dz}^{2-}]$ определяются равновесием двухступенчатой диссоциации, протекающей в соответствии со схемами (1) и (2):

$$[\text{HDz}^-] = \frac{K_1 \cdot C}{[\text{H}^+]}; \quad (6)$$

$$[\text{Dz}^{2-}] = \frac{K_2 \cdot [\text{HDz}^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot C}{[\text{H}^+]^2}, \quad (7)$$

где K_1 и K_2 — константы равновесия первой (1) и второй (2) ступеней диссоциации дитизона; $[\text{H}^+]$ — концентрация ионов водорода; C — концентрация дитизона H_2Dz .

Путем несложных преобразований из выражений (4)–(7) вычисляем θ_1 и θ_2 :

$$\theta_1 = b_1 \cdot K_1 \cdot C \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot C \cdot (b_1 \cdot [\text{H}^+] + b_2 \cdot K_2)}; \quad (8)$$

$$\theta_2 = b_2 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot C \cdot \frac{1}{[\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot C \cdot (b_1 \cdot [\text{H}^+] + b_2 \cdot K_2)}. \quad (9)$$

Подставив выражения (8) и (9) в уравнение (3), получим зависимость адсорбции смеси анионов от концентрации ионов водорода $[\text{H}^+]$:

$$\Gamma = K_1 \cdot C \cdot \frac{[\text{H}^+] \cdot b_1 \cdot \Gamma_\infty^1 + b_2 \cdot K_2 \cdot \Gamma_\infty^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot C \cdot (b_1 \cdot [\text{H}^+] + b_2 \cdot K_2)}. \quad (10)$$

Выражение (10) является моделью анионной адсорбции дитизона, зависящей от концентрации ионов H^+ (pH фонового электролита).

Для проверки соответствия теоретической модели экспериментальным данным линеаризуем уравнение (10):

$$\frac{C}{\Gamma} = \alpha + \beta \cdot C, \quad (11)$$

где коэффициенты α и β определяются следующим образом:

$$\alpha = [H^+]^2 \cdot \frac{1}{K_1} \cdot \frac{1}{[H^+] \cdot b_1 \cdot \Gamma_\infty^1 + b_2 \cdot K_2 \cdot \Gamma_\infty^2}; \quad (12)$$

$$\beta = \frac{b_1 \cdot [H^+] + b_2 \cdot K_2}{[H^+] \cdot b_1 \cdot \Gamma_\infty^1 + b_2 \cdot K_2 \cdot \Gamma_\infty^2}. \quad (13)$$

На рис. 2 представлены линейные зависимости отношения C/Γ от C дитизона при различных значениях pH фонового электролита. Методом наименьших квадратов находим коэффициенты $\alpha([H^+])$ и $\beta([H^+])$ (таблица).

Теперь можно определять величины максимальной адсорбции Γ_∞^1 , Γ_∞^2 и адсорбционные

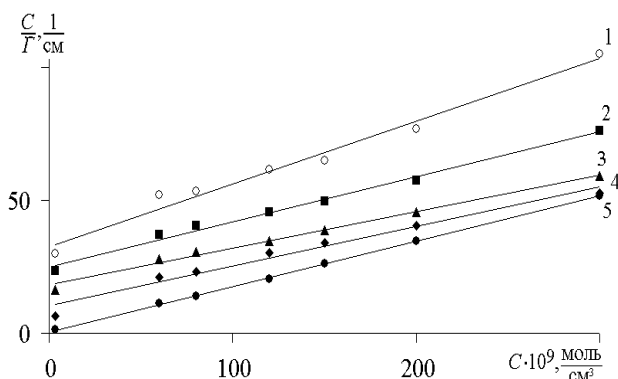


Рис. 2. Зависимость отношения C/Γ от C при различных значениях pH: 1 — 7; 2 — 8; 3 — 9; 4 — 10; 5 — 11.

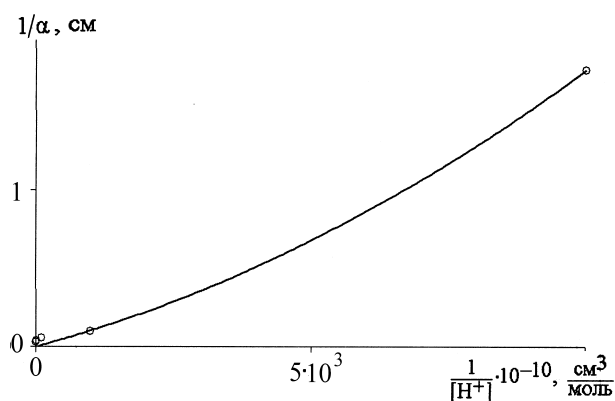


Рис. 3. Зависимость $1/\alpha$ от $1/[H^+]$.

Значения коэффициентов α и β при различных pH фонового электролита

pH	α , см ⁻¹	$\beta \cdot 10^{-8}$, моль/см ²
7	32.69	2.37
8	25.06	1.70
9	18.20	1.38
10	10.28	1.49
11	0.56	1.71

коэффициенты b_1 и b_2 .

Запишем уравнение (12) в виде:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\alpha} &= K_1 \cdot b_1 \cdot \Gamma_\infty^1 \cdot \frac{1}{[H^+]} + K_1 \cdot b_2 \cdot K_2 \cdot \Gamma_\infty^2 \cdot \frac{1}{[H^+]^2} = \\ &= \chi \cdot \frac{1}{[H^+]} + \tau \cdot \frac{1}{[H^+]^2}, \end{aligned} \quad (14)$$

где $\chi = K_1 \cdot b_1 \cdot \Gamma_\infty^1$, а $\tau = K_1 \cdot b_2 \cdot K_2 \cdot \Gamma_\infty^2$.

Квадратичная зависимость $1/\alpha$ от $1/[H^+]$ представлена на рис. 3. Методом наименьших квадратов вычисляем χ и τ : $\chi = 9 \cdot 10^{-15}$ моль · см⁻²; $\tau = 8 \cdot 10^{-29}$ моль² · см⁻⁵.

Используя выражение (12), запишем уравнение (13) в виде:

$$\begin{aligned} \frac{\beta}{\alpha} &= K_1 \cdot b_1 \cdot \frac{1}{[H^+]} + K_1 \cdot b_2 \cdot K_2 \cdot \frac{1}{[H^+]^2} = \\ &= \gamma \cdot \frac{1}{[H^+]} + \lambda \cdot \frac{1}{[H^+]^2}, \end{aligned} \quad (15)$$

где $\gamma = K_1 b_1$, а $\lambda = K_1 \cdot b_2 \cdot K_2$.

Квадратичная зависимость β/α от $1/[H^+]$ представлена на рис. 4. Методом наименьших квадратов вычисляем γ и λ : $\gamma = 10^{-6}$; $\lambda = 2 \cdot 10^{-20}$ моль · см⁻³.

Величины максимальной адсорбции Γ_∞^1 , Γ_∞^2 и адсорбционные коэффициенты b_1 и b_2 определяются следующими соотношениями:

$$\Gamma_\infty^1 = \frac{\chi}{\gamma}; \quad \Gamma_\infty^2 = \frac{\tau}{\lambda}; \quad b_1 = \frac{\gamma}{K_1}; \quad b_2 = \frac{\lambda}{K_1 \cdot K_2}.$$

Получаем, что $\Gamma_\infty^1 = 9 \cdot 10^{-9}$ моль/см² и $\Gamma_\infty^2 = 4 \cdot 10^{-9}$ моль/см². Зная порядок величин $K_1 \approx 10^{-5}$ моль/см³ и $K_2 \approx 10^{-12}$ моль/см³ [3], можно оценить $b_1 \approx 0.1$ см³/моль и $b_2 \approx 0.002$ см³/моль.

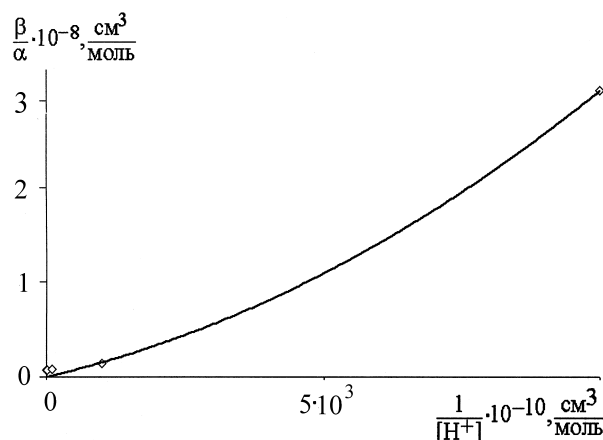


Рис. 4. Зависимость β/α от $1/[H^+]$.

Таким образом, зависимость предельной анионной адсорбции дитизона от pH фоновой электролита можно объяснить механизмом адсорбции двухкомпонентной смеси анионов дитизона, состав которой определяется pH. Предложенная модель позволяет количественно оценить значения предельной адсорбции и адсорбционных коэффициентов дитизона. Кроме того, данную модель можно использовать для изучения механизма

адсорбции ступенчато диссоциирующих комплексантов.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано математичну модель аніонної адсорбції дитизону, що пояснює експериментально отриману залежність величини адсорбції від pH фоновий електроліту. Модель розглядає адсорбцію двокомпонентної суміші аніонів дитизону, кількісний склад якої регулюється pH фоновий електроліту. Модель дозволяє кількісно оцінити величини адсорбційних коефіцієнтів і граничної адсорбції.

SUMMARY. The mathematical model of dithizon anionic adsorption, explaining the experimentally adsorption value dependence on pH of inert electrolyte, is offered. A model considers adsorption of double-component mixture of dithizon anions, quantitative composition of which is regulated by pH of inert electrolyte. A model allows to estimate values of adsorption coefficients and maximum adsorption.

1. Смирнова И.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Томск, 1996.
2. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. -М.: Химия, 1988.
3. Иванчев Г. Дитизон и его применение. -М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
4. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. -М.: Наука, 1967.

Донбасский государственный технический университет

Поступила 22.07.2008

УДК 544.651.22+544.637.2+546.681

Л.Ф. Козин, А.В. Гайдин

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЖИДКОМ ГАЛЛИЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ЩЕЛОЧНОМ ФТОРИДНО-ТРИЛОНАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Исследованы кинетика и механизм катодного выделения водорода на жидком галлиевом электроде в щелочном калийсодержащем фторидно-трилонатном растворе. Определены кинетические параметры электродного процесса выделения водорода (α , b_k , i_0). Показано, что токи обмена в исследуемой галлиевой системе близки к токам обмена благородных металлов Pd, Pt, Rh, Ir и равны $3.16 \cdot 10^{-4}$ — $1.65 \cdot 10^{-3}$ А/см². Из температурной зависимости токов обмена определена энергия активации (E_a) катодного процесса выделения водорода, равная 43.6 кДж/моль и свидетельствующая о кинетическом контроле электродной реакции. Обсуждена вероятность образования гидридов галлия в исследуемой системе. Установлено предельное перенапряжение $\eta_0 = 0.595$ В, свидетельствующее о переходе электрохимической системы в предельную активационную область. Определено значение потенциала нулевого заряда ($E_{q=0}$) жидкого галлия в щелочном фторидно-трилонатном электролите при 303 К, равное -1.365 В (н.в.э.). Проведен анализ гидродинамического сдвига жидкого галлия, который возникает вследствие снижения поверхностного натяжения (ПН) при катодной (или анодной) поляризации галлиевого электрода в исследуемом электролите в результате мгновенного роста ПН в момент разрыва электрической цепи.

Галлий относится к электроотрицательным металлам. Стандартные электродные потенциалы галлия (III) $E_{\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}}^0$ в кислых галлийсодержащих электролитах равны -0.529 [1], -0.560 В [2], а ионов галлия низшей валентности — $E_{\text{Ga}_2\text{O}/\text{Ga}}^0$ и $E_{\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}^{2+}}^0$ составляют -0.401 и -0.677 В соответственно [2]. В щелочных растворах потенциалы галлия сильно сдвигаются в отрицательную сторону: $E_{[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-/\text{Ga}}^0 = -1.326$ В и $E_{\text{H}_2\text{GaO}_3/\text{Ga}}^0 = -1.219$ В [1, 2]. Поэтому в процессе разряда ионов галлия в кислых растворах в большей степени, а в щелочных в меньшей степени электродному процессу сопутствует электродная реакция выделения водорода, определяющая выход галлия по току. Величина выхода галлия по току зависит от перенапряжения выделения водорода.

Известно, что анионы увеличивают перенапряжение выделения водорода в ряду $\text{ClO}_4^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. В этом же ряду на жидком галлиевом электроде емкость двойного электрического слоя увеличивается с 66 мкФ/см² в 1 М HClO_4 до 100 мкФ/см² в 0.5 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$ М KI [3–5]. Влияние катионов щелочных металлов на адсорбцию на жидком галлии и, как следствие, на перенапряжение выделения водорода детально исследовано в работах [6–9]. Установлено, что щелочные металлы в области потенциалов от -1.6062 до

-1.7862 В (н.в.э.) в заметных количествах не разряжаются и выделение водорода происходит путем непосредственного разряда молекул воды [7]. Значение перенапряжения катодного выделения водорода (η) в растворах серной и хлорной кислот малы и близки между собой [5]. При введении в эти растворы ионов Cl^- и Br^- η увеличивается на 10 — 15 мВ и практически не зависит от природы аниона. Иодид-ион повышает η на большую величину, достигающую 20 — 25 мВ [5]. Причем величины η на жидком галлии во времени не изменяются [5–9]. При переходе в ряду 1 М HClO_4 , 0.5 М H_2SO_4 , 0.5 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$ М KCl , 0.5 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$ М KBr и 0.5 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$ М KI емкость двойного электрического слоя на жидком галлии возрастает соответственно до значений 66 , 69 , 102 и 100 мкФ/см² [5, 9]. Увеличение емкости обусловлено адсорбционными процессами, в частности, специфической адсорбцией ионов на жидком галлии, при которой анионы в объеме ДЭС сохраняют свою “ионную природу” [5, 9].

Для выяснения механизма адсорбции компонентов электролита на жидком галлиевом электроде необходимо использовать представление о значениях потенциалов нулевого заряда ($E_{q=0}$). В растворе $8 \cdot 10^{-3}$ М HClO_4 потенциал нулевого заряда жидкого галлия равен -0.69 ± 0.02 В (отн. н.в.э.) [9].

© Л.Ф. Козин, А.В. Гайдин, 2009

Следовательно, в кислых растворах так же, как и в щелочных, левее потенциала нулевого заряда поверхность галлиевого электрода заряжена положительно и на поверхности жидкого галлия эффективно адсорбируются анионы.

В концентрированных растворах KI, KBr и LiCl на кривых дифференциальной емкости галлия при высоких концентрациях солей (≥ 2 М) наблюдаются изломы и минимумы при $E = -(1.2—1.3)$ В (н.в.э.), обусловленные диффузией двойного электрического слоя вблизи потенциала нулевого заряда галлия [4, 10, 11]. В этих растворах потенциал нулевого заряда $E_{q=0}$ равен $-1.04—1.21$ В (н.в.э.) [4], а в щелочных растворах близок к $-(1.25—1.35)$ В (н.в.э.) [10, 11]. Поэтому в этих случаях правее $E_{q=0}$ поверхность галлиевого электрода заряжена отрицательно и на его поверхности должны адсорбироваться положительно заряженные частицы — катионы (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ga^+ и др.).

В щелочных растворах потенциал галлиевого электрода сдвигается в отрицательную сторону и на кинетических кривых $\lg i—E$, В также появляются изломы, обусловленные влиянием потенциалов нулевого заряда (п.н.з.). В щелочных растворах на кинетических кривых изломы свидетельствуют о самопроизвольном сдвиге потенциалов жидкого галлия до значений $E_{q=0}$, равных $-(1.25—1.35)$ В (н.в.э.) [12, 13].

Как показали поисковые исследования, на перенапряжение выделения водорода значительное влияние оказывают фторид калия и трилон Б. Поэтому настоящая работа посвящена детальному исследованию перенапряжения катодного выделения водорода в растворе состава 3.5 М КОН, 0.75 М KF, 0.5 М трилон Б, обладающем, как показали наши эксперименты, высокой разделительной способностью по отношению к сопутствующим примесям при рафинировании галлия до высокой чистоты, относительно низким перенапряжением выделения водорода и большими токами обмена.

Перенапряжение выделения водорода на жидком галлии в щелочно-фторидно-трилонатном электролите состава 3.5 М КОН, 0.75 М KF, 0.5 М трилон Б исследовали методом снятия поляризационных кривых в термостатируемой трехэлектродной электрохимической ячейке. Ячейка была снабжена тонким капилляром Луггина, близко прилегающим к исследуемому электроду. Потенциал галлиевого электрода измеряли относительно хло-

рид-серебряного электрода сравнения и пересчитывали к нормальному водородному электроду (н.в.э.). Поляризационные исследования проводили на потенциостате П-5827 с регистрацией кривых при помощи самописца КСП-4 от малых плотностей тока к большим. Скорость развертки потенциала составляла 6 мВ/с. Рабочим электродом служил жидкий галлий чистотой 99.9999 % с величиной поверхности 0.89 см^2 . В качестве контактного металла в электрохимической ячейке использовали платиновую проволоку ($d = 1.0$ мм). Растворы готовили на основе дважды дистиллированной воды, используя реактивы КОН, $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и трилон Б категории х.ч., при температуре 303—333 К.

Перед снятием поляризационных кривых объем электрохимической ячейки и рабочие растворы для удаления кислорода продували высокочистым водородом в течение 30 мин и затем приводили в контакт с галлиевым электродом. Поляризационные кривые снимали через 10 мин после заполнения объема ячейки электролитом при непрерывном перемешивании галлиевого электрода лопастной мешалкой со скоростью 90 об/мин. Для удаления следов ионов Ga^+ и Ga^{3+} из электролита жидкий галлиевый электрод предварительно поляризовали током, равным 5 мА/см^2 , в течение 10 мин. Перед снятием поляризационных кривых делали 20-секундную паузу с нулевым катодным током и затем поляризовали галлиевый электрод и снимали кривые $i—E$.

Ход электрокапиллярных кривых $E_{q=0}$ для определения потенциалов нулевого заряда ($E_{\text{н.з.}}$) жидкого галлия в растворе 3.5 М КОН, 0.75 М KF, 0.5 М трилон Б при 303 К определяли, измеряя с помощью отсчетного микроскопа МИР-2 изменения высоты мениска жидкого галлиевого электрода при поляризации по методике, описанной в работах [14, 15]. Жидкий галлий при $T = 303$ К в электроде с поверхностью 0.89 см^2 образовывал полусферу. Поэтому для расчетов $E_{\text{н.з.}}$ и кривой $E_{q=0}$ использовали, с достаточной для нашего случая точностью, уравнение кривых $E_{q=0}$ (см. ниже). Особое внимание было уделено изучению влияния разрыва электрической цепи системы галлиевый электрод—потенциостат на возникающий гидродинамический сдвиг жидкого полусферического галлиевого электрода при переходе от катодной к анодной поляризации.

На рис. 1 приведены катодные поляризационные кривые жидкого галлия в 3.5 М КОН, 0.75 М KF, 0.5 М трилон Б при температурах 30, 40, 50 и 60

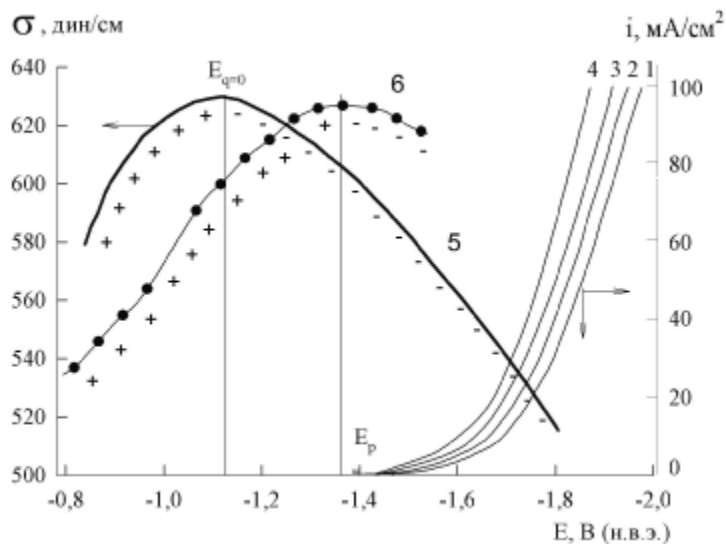
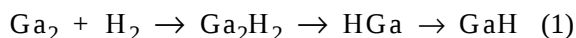
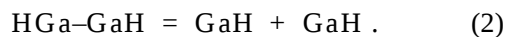


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые $E_{q=0}$ (5) жидкого галлия по данным [3] и наши данные $E_{q=0}$ (6), а также зависимость хода поляризованных кривых катодного выделения водорода на жидком галлиевом электроде в растворе 3.5 М КОН + 0.75 М КФ + 0.5 М Трилон Б при температурах (К): 303 (1), 313 (2), 323 (3) и 333 (4).

°С. В данном растворе устанавливается равновесный потенциал $E_{\text{равн}}$ с высокой скоростью. Известно [16, 17], что галлий может образовывать димерные соединения с водородом. Энергия диссоциации димера Ga_2 (D_0) равна 130 кДж/моль [16], а согласно [18] при $T=298$ К $D_0=138$ кДж/моль. Димеризованные атомы галлия Ga_2 в результате гибридизации p^1 -электронов до ($^2p^1$) не взаимодействуют с диводородом H_2 . По данным [17] при фотоактивации атомов галлия при температуре 10–12 К ($[\text{Ar}], 3d^{10} 4s^2 p^1$) и возбуждении его s, p -электронных оболочек ($^2s \leftarrow ^2p^1$) реакция образования дигирида галлия протекает по уравнению:



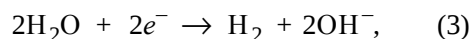
с последующим разрывом межмолекулярной связи $\text{HGa}-\text{GaH}$ и образованием моногирида:



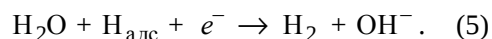
Причем энергия диссоциации моногирида галлия (D_0) при $T=0$ К равна 272 ± 3 кДж/моль. Для жидкого галлия, например, при $T=303$ К D_0 можно рассчитать по уравнению $D_0 = 272 \pm 3/2 \cdot 8.31 \cdot 303.15 = 275.78$ кДж/моль [18–20]. Образование дигиридов и моногиридов галлия сопровождается отрицательной энтальпией ΔH_{298}^0 [19]. Поэтому энергия диссоциации моногиридов галлия

(GaH), равная при $T=0$ К 271.5 кДж/моль, практически вдвое превышает энергию диссоциации димера Ga_2 133.9 ± 20.0 (см. ниже).

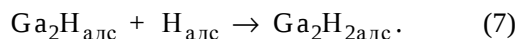
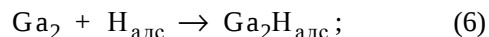
При катодном выделении водорода на галлиевом электроде могут параллельно протекать как химические, так и электрохимические реакции выделения водорода, например, по классическому механизму суммарной реакции выделения водорода на галлиевом электроде:



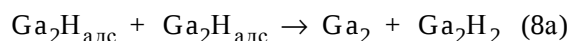
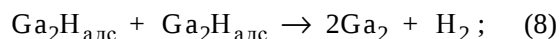
включающей две последовательные стадии:



Равновесная реакция (4), отвечающая механизму Фольмера [21–23], приводит к образованию адсорбированного атомарного водорода $\text{H}_{\text{адс}}$, определенная доля которого взаимодействует с галлиевым катодом с образованием интермедиатов субмоногиридов и дигиридов галлия по химическим реакциям:



Образующиеся интермедиаты $\text{Ga}_2\text{H}_{\text{адс}}$ могут в соответствии с правилами Руффа для водных растворов [24, 25] диспропорционировать (ДПП) без соударения молекул субмоногиридов, например, по реакциям:



без непосредственного контакта путем обменного переноса Н-атома субмоногирида от одной к другой молекуле $\text{Ga}_2\text{H}_{\text{адс}}$ с образованием молекулы H_2 (уравнение (8)) или дигирида галлия Ga_2H_2 (уравнение (8a)), независимо от расположения склонного к реакции ДПП $\text{Ga}_2\text{H}_{\text{адс}}$ в двойном электрическом слое.

Вторая стадия отвечает реакции (5) — необратимой электрохимической десорбции по механизму Гейровского [21, 23], которая в нашем случае является скоростью определяющей.

Сдвиг равновесного потенциала ($E_{\text{равн}}$ В) жидкого галлиевых электрода в исследуемых раство-

рах, как видно из рис. 1 и 2, с повышением температуры составляет (отн. н.в.э.): -1.381 (303 K); -1.384 (313 K); -1.389 (323 K); -1.392 (333 K) и в координатах $E_{\text{равн}}-T$, K отвечает прямой линии в соответствии с уравнением Нернста:

$$E_{\text{равн}} = E_0 + \frac{2.303RT}{m_i F} \frac{\text{Ga}_2\text{H}_m \cdot \text{H}_{\text{адс}(1-m)} \cdot \text{OH}^-}{\text{Ga}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}, \quad (9)$$

где m_i — число электронов, принимающих участие в электродной реакции; $\text{Ga}_2\text{H}_m \cdot \text{H}_{\text{адс}(1-m)}$ — концентрация гидридов галлия и адсорбированного восстановленного атома водорода, образующихся по механизму частичного переноса заряда; OH^- — концентрация гидроксид-ионов; R — газовая постоянная; T — температура; F — число Фарадея; $\text{Ga}_2\text{H}_2\text{O}$ — концентрация димеризованного гидратированного металлического галлия.

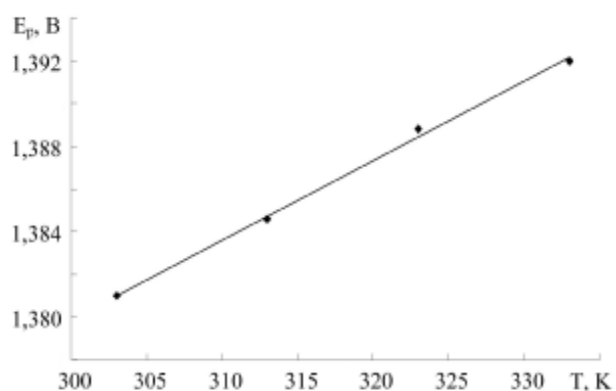


Рис. 2. Зависимость равновесных потенциалов жидкого галлиевого электрода от температуры (состав раствора приведен в подписи к рис. 1).

Как видно из рис. 1, при катодной поляризации жидкого галлиевого электрода наблюдается резкий сдвиг катодной поляризационной кривой при i_k , близком к нулю ($i_k \rightarrow 0$), в область отрицательных потенциалов E_k от равновесного $E_{\text{равн}}$. Из рис. 1 следует, что при сдвиге потенциала галлиевого электрода от $E_{\text{равн}} = -1.381$ В до $E_i = -1.720$ В ($\Delta E = 0.339$ В) ток поляризации возрастает лишь до 10 mA/cm^2 , то есть $b_k^{\text{эксп}}$ в 2.8 раза превышает $b_k^{\text{теор}} = 0.120$. Последнее обусловлено тем, что поверхность галлиевого электрода, как видно из сопоставления хода поляризационных кривых $\lg i_k - E_i$ с ходом электрокапиллярной кривой (рис. 1, кривая 5) в растворе 1 М KI + HCl, заимствованной из работы [3], правее $E_{q=0}$ заряжена отри-

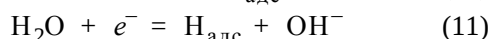
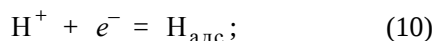
цательно [26]. Поэтому на поверхности галлиевого катода адсорбируются положительно заряженные ионы K^+ , а также индуцируемые диполи молекулы воды, которые поворачиваются одним из двух индуцированных частично положительно заряженных (примерно по $+0.3e$, где e — заряд электрона [27]) водородных ионов ($\text{H}^{\delta+}$) или двумя индуцированными δ^+ зарядами водородными ионами $\text{H}^{\delta+} - \text{O}^{2X-} - \text{H}^{\delta+}$ молекулы воды (примерно по $+0.3 \cdot 2e$) и адсорбируются на отрицательно заряженной поверхности галлия. При этом происходит разряд ионов водорода $\text{H}^{\delta+}$ молекулы воды с образованием атомарного $\text{H}_{\text{адс}}$ (уравнение (4)), с затратой электроэнергии $(\delta^+) \cdot F$ на 1 моль $\text{H}_{\text{адс}}$ или с затратой $2(\delta^+) \cdot F$ на моль молекулярного водорода.

При описанном механизме разряда индуцированных ионов $\text{H}^{\delta+}$ угловой коэффициент $b_k^{\text{эксп}}$ зависимости $E_k - \lg i_k$ должен превышать его теоретическое значение $b_k^{\text{теор}}$, что согласуется с полученными экспериментальными данными (см. ниже). При таком катодном механизме разряда ионов водорода анодный процесс окисления индуцированного в молекуле воды иона кислорода (с затратой примерно по $-0.3 \cdot 2e$ на кислород молекулы воды [27]) будет сопровождаться эффектом недонапряжения и угловой коэффициент $b_a^{\text{эксп}}$ будет меньше его теоретической величины $b_a^{\text{теор}}$.

Ионы K^+ гидратируются молекулами воды, образуя гидратные комплексы, например, $[\text{K}(\text{OH}_2)_n]^+$, водородные ионы которого также могут участвовать в обменных процессах, адсорбироваться на отрицательно заряженной поверхности галлия и участвовать в электродной реакции. Однако вероятность этих реакций по сравнению с адсорбцией водорода диполей воды меньше единицы ($\Psi < 1$), что и обуславливает высокую поляризуемость галлиевого электрода при сдвиге потенциала от равновесного $E_{\text{равн}}$ (см. рис. 1). Механизмы обменных процессов с участием гидратных комплексов многих ионов металлов детально рассмотрены в [27].

В работе [28] проведен анализ электродных процессов, протекающих при электролизе воды, и предложено уравнение, объясняющее коэффициент $2 \cdot b_k^{\text{теор}}$ с точки зрения электродинамики и квантовой статистики. Это обобщенное уравнение позволяет описать процесс катодного выделения водорода с коэффициентом $2 \cdot b_k^{\text{теор}}$, предложить схему строения приэлектродных слоев и проанализировать возможные варианты поверхностных химических и электродных реакций и др.

Следует отметить, что образующийся на первой стадии реакции (4) адсорбированный атомарный водород обладает высокой реакционной способностью. Стандартные электродные потенциалы $E_{\text{H}^+/\text{H}_{\text{адс}}}^0$ и $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{\text{адс}}}$ реакций



соответственно равны -2.10 и -2.93 В [1, 29]. Поэтому при появлении атомарного водорода на поверхности галлия имеется высокая вероятность образования субмогидридов (Ga_2H), дигидридов (Ga_2H_2) и могидридов (GaH) галлия (уравнения (6), (7), (8a) и др.) по параллельным химическим реакциям взаимодействия адсорбированного атомарного водорода с галлием.

Известно, что способность к образованию гидридов проявляют многие металлы, в том числе и галлий [27, 30, 31]. Причем склонность к образованию гидридов возрастает в периодах и уменьшается в подгруппах с ростом атомного номера Периодической системы элементов Д.И. Менделеева [32]. На рис. 3 показана зависимость энтальпии образования могидридов (ΔH_{298}^0) элементов [18] от ковалентного радиуса (пм) [33]. Видно, что с увеличением радиуса элементов величина ΔH_{298}^0 возрастает от -428 кДж/моль при $r=0.82$ пм до -161 кДж/моль при $r=1.92$ пм [18]. Энтальпия образования могидрида галлия GaH составляет -275 кДж/моль.

Образующиеся могидриды металлов обладают достаточно высокой прочностью [30]. На рис. 4 показана зависимость энергии диссоциации

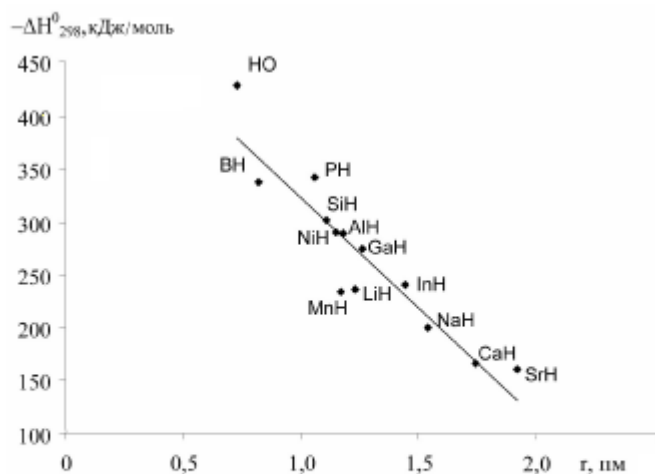


Рис. 3. Зависимость энтальпии образования могидридов элементов от ковалентного радиуса (пм) [26–28].

двухатомных молекул гидридов металлов от работы выхода электрона [18, 34]. Как видно, чем выше работа выхода электрона, тем больше прочность двухатомных молекул гидридов и выше энергии диссоциации.

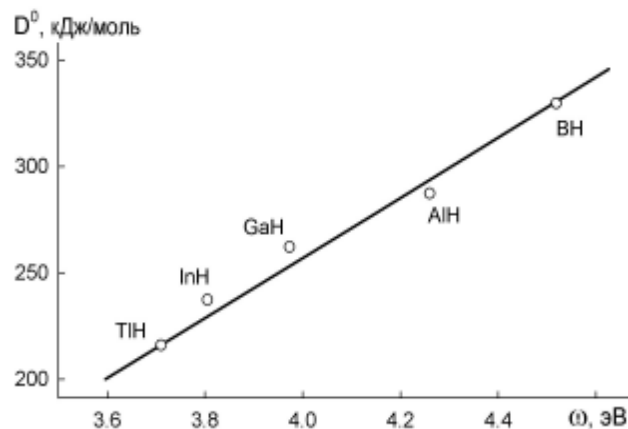
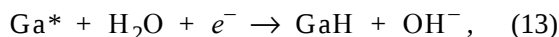
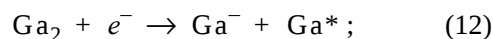
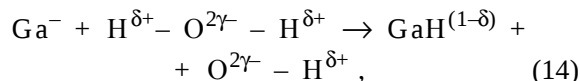


Рис. 4. Зависимость энергии диссоциации могидридов элементов 3b подгруппы от энергии выхода электрона Ферми (эВ) [29].

При катодной поляризации галлий очень легко образует гидрид-ионы и могидриды по электрохимическим реакциям [27, 32, 33, 35]:

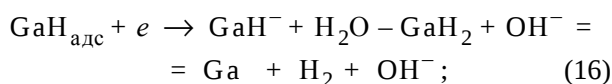
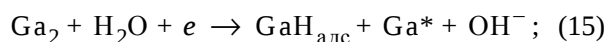


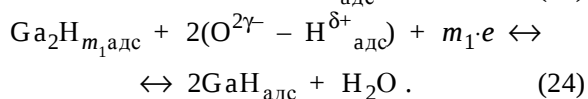
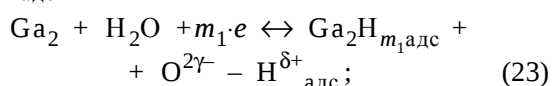
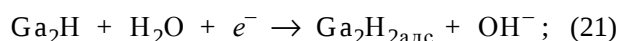
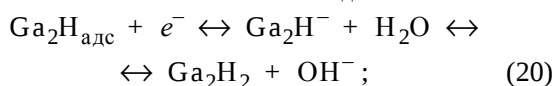
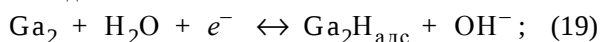
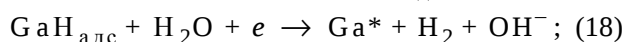
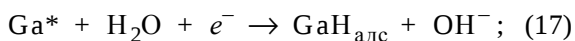
а также образует дигидрид галлия по химическим реакциям (6), (7) и могидрид по реакции [16–18]:



с частичным переносом заряда ($\Delta\delta = (1-\delta)$). Энергия диссоциации GaH составляет при $T=0$ К 271.5 кДж/моль [16–18, 27] и, следовательно, свидетельствует о высокой стабильности могидрида галлия.

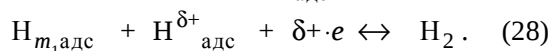
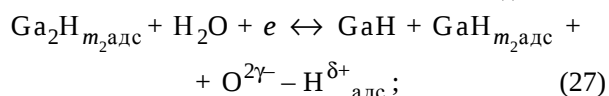
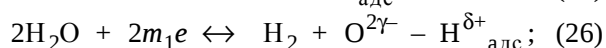
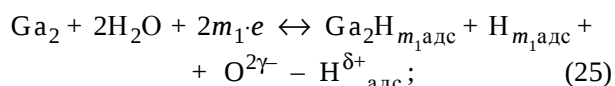
Поэтому, по нашему мнению, при процессах электровосстановления адсорбированных молекул воды на галлиевом катоде возможно также образование могидридов GaH , интермедиатов субмогидридов $\text{Ga}_2\text{H}_{\text{адс}}$, а также дигидридов галлия Ga_2H_2 с участием димеризованных атомов галлия по реакциям:





Реакции (23) и (24) вследствие анизотропно-го распределения электронной плотности заряда по протонам молекулы воды [27] представлены как электрохимические катодные процессы с частичным переносом заряда (фарадеевского тока) и с частичным переносом заряда адсорбированными субмолекулами воды $\text{H}_{m_2}\text{OH}_1^{1-m}$. В итоге по реакциям (23), (24) образуются субмоногидриды галлия $\text{Ga}_2\text{H}_{\text{адс}}$ по механизму межчастичного переноса заряда [36—39].

Учитывая, что металлический галлий (жидкий и твердый) состоит из димеров, реакцию (23) можно представить и в виде следующей совокупности уравнений:



Уравнения (25)—(28) описывают частичный перенос заряда в щелочном фторидно-трилонатном электролите в соответствии с концепцией [36—39] ($m_1 + m_2 = 1$). Субмоногидриды и субмоногидриды с частичным переносом заряда, а также адсорбированный атомарный водород, находящийся на поверхности галлия в двойном электрическом слое, участвуют в обменных и электрохимических реакциях.

Для понимания механизма электрохимических и обменных реакций необходимы данные о

потенциалах нулевого заряда ($E_{q=0}$) галлия в щелочном фторидно-трилонатном электролите. Потенциалы нулевого заряда жидкого галлиевого электрода в исследуемом электролите определяли из зависимости высоты мениска галлиевого электрода (h) и формы (Ψ_j) полусферического мениска, которые анализировали с помощью специально поставленных экспериментов [14—15]. Методика определения хода электрокапиллярной кривой поверхностного натяжения для примерного определения потенциала нулевого заряда $E_{q=0}$ с достаточной для нашего случая точностью, заключалась в следующем. При анодной поляризации галлиевого электрода, как видно из рис. 5, опыт 1, полусферическая поверхность галлия при $\Delta E_a = (E_a = -1.065 \text{ В}) - (E_{\text{равн}} = -1.365 \text{ В}) = 0.300 \text{ В}$ превращалась в плоскую (опыт 2). При снятии анодной поляризации с электрода (путем разрыва электрической цепи) рабочая поверхность галлиевого электрода (приплюснутая, плоская или вогнутая в зависимости от величины анодной поляризации) снова превращалась в исходную полусферическую поверхность (рис. 5, опыт 3). Например, при увеличении анодной поляризации до $E_a = -0.665 \text{ В}$ ($\Delta E_a = E_{a1} - E_{\text{равн}} = -0.665 - (-1.365) =$

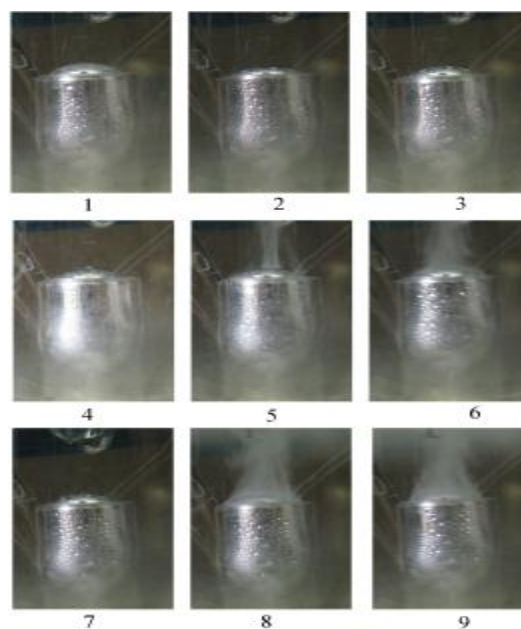


Рис. 5. Вид исходного полусферического галлиевого электрода (ГЭ) в исследуемом щелочном фторидно-трилонатном электролите (опыты 1—9) (состав раствора приведен в подписи к рис. 1); описание опытов дано в тексте статьи.

=0.700 В) поверхность галлиевого электрода становилась вогнутой. Измеряя высоту галлиевого мениска h при различных значениях потенциала с помощью микроскопа МИР-2, рассчитывали поверхностное натяжение σ как по известному уравнению для цилиндрического электрода или капилляра [14, 15]:

$$\sigma = \frac{h}{2} \cdot r g d, \quad (29)$$

так и по уравнению для более близкого случая к нашему эксперименту (объем мениска, эквивалентный объему шарового сегмента при тех же геометрических параметрах):

$$\sigma = \frac{h}{12r} (h^2 + 3r^2) \cdot g \cdot d, \quad (29a)$$

где h — высота мениска; r — радиус электрода; g — ускорение силы тяжести (9.806 м/с^2); d — плотность жидкого галлия (6.093 г/см^3).

В нашем случае в электродном цилиндрическом пространстве жидкого галлия образуется шаровой сегмент, близкий к мениску с высотой h , равной 0.601 см, и радиусом r 0.40 см. При расчете σ по уравнению (29) для мениска с h 0.601 см и радиусом r 0.40 см получим σ , равное 718.2 дин/см (при $E_{\text{равн}} = -1.381 \text{ В}$), а по уравнению (29a) получим $\sigma = 629.1 \text{ дин/см}$ (при том же потенциале). Различие между расчетными значениями σ по уравнениям (29) и (29a) составляет 12.4 %. Поэтому для наших целей электрокапиллярную кривую можно рассчитывать как по уравнению (29), так и по уравнению (29a). Таким образом, поверхностное натяжение в максимуме мениска имеет среднее значение, равное 673.6 дин/см, а при вогнутой поверхности жидкого галлия в электродном пространстве σ равно 538—540 дин/см.

Установлено, что при увеличении значений разности равновесных потенциалов $E_{\text{равн}}$ и потенциалов анодной поляризации E_a ($\Delta E_a = E_{ai} - E_{\text{равн}}$), а также $E_{\text{равн}}$ и потенциалов катодной поляризации E_k ($\Delta E_k = E_{\text{равн}} - E_{ki}$) высота и форма мениска изменяются по параболическому закону $E_{q=0} = f \cdot E_i$. Поэтому в щелочном фторидно-трилонатном электролите определяли зависимость $E_{q=0} - E_i$. Оказалось, что в исследуемом электролите в зависимости от концентрации компонентов $E_{q=0} \approx E_{\text{равн}}$ галлия, например, при температуре 303 К $E_{q=0} = -(1.381 - 1.340) \text{ В}$. Интересно, что в кислых растворах $E_{q=0}$ галлия близко или равно $E_{\text{равн}}$ галлия и $E_{\text{Ga(III)/Ga}^0}^0$ [1, 2, 27, 29]. Причем с повышением pH происходило и смещение $E_{q=0}$

в более отрицательную сторону симбатно $E_{\text{равн}}$ [14, 15, 27, 35, 39]. В исследуемом щелочном фторидно-трилонатном растворе приведенного выше состава при 303 К потенциал нулевого заряда галлия, как показали эксперименты, оказался равным -1.365 В . Характер зависимости σ от E приведен на рис. 1, кривая 6. Сопоставление этой зависимости с ходом поляризационных кривых (рис. 1, кривые 1–4) показывает, что ее максимум при $E_{q=0} = -1.365 \text{ В}$ близко расположен к $E_{\text{равн}} = -1.381 \text{ В}$ при 303 К.

Следует отметить, что при разрыве электрической цепи изменяется энергетическая составляющая галлиевого электрода — избыточная свободная поверхностная энергия, пропорциональная σ и площади поверхности S раздела фаз, связанной в нашем случае с образованием наноразмерных пузырьков атомарного и молекулярного водорода ($\text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}$, $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$). Причем поверхностная энергетическая составляющая ($\Delta G = \sigma S$) галлиевого электрода из-за высокой скорости переноса электронов в металлическом проводнике достигается за короткий отрезок времени. В связи с этим жидкий галлиевый электрод мгновенно, примерно за 10^{-6} — 10^{-5} с , приобретает равновесный потенциал $E_{\text{равн}}$ близкий к $E_{q=0}$. Установление $E_{q=0}$ вызывает десорбцию ионов K^+ , субмогидридов галлия, субмогидридов галлия с частичным переносом заряда, положительно заряженного водорода диполей воды, а также атомарного водорода $\text{H}_{\text{адс}}$. Эти компоненты взаимодействуют с адсорбирующейся при $E_{q=0}$ водой с чрезвычайно высокой скоростью.

В двойном электрическом слое при контакте частиц (хемосорбированного атомарного водорода $\text{H}_{\text{адс}}$, могидридов галлия GaH , субмогидридов галлия Ga_2H , дигидридов Ga_2H_2) с галлиевым электродом на расстояниях около 1—2 Å возникает электрическое поле с напряженностью 10^7 — 10^8 В/см . При этом в нашем случае, из-за малых размеров реакционных объемов реагирующих частиц, термодинамически разрешенные химические реакции в щелочном фторидно-трилонатном растворе протекают с очень высокими скоростями, достигающими 10^{-9} — 10^{-10} с .

Нами обнаружено интересное явление гидродинамического сдвига при анодной (или катодной) поляризации галлиевого электрода (см. рис. 5), которое наступает в момент разрыва электрической цепи, например, при достижении $\Delta E_{a-\text{равн}} = 0.4 \text{ В}$ и $\Delta E_{a-\text{равн}} = 0.7 \text{ В}$ (1-й случай), $\Delta E_{\text{равн}-k}$

$= -0.3$ В (2-й случай) и при $\Delta E_{\text{равн}-\text{к}} = -0.6$ В (3-й случай). В первом случае (рис. 5, опыт 1) начальная полусферическая поверхность галлиевого электрода при анодной поляризации $\Delta E_{\text{а}-\text{равн}} = 0.4$ В становилась плоской (рис. 5, опыт 2), а при $\Delta E_{\text{а}-\text{равн}} = 0.7$ В — вогнутой (не показано), сопровождающаяся десорбцией продуктов электродной реакции (адсорбированных ионов OH^- , F^- , интермедиатов галлия (I)). При разрыве электрической цепи плоская поверхность жидкого галлиевого анода мгновенно достигала $E_{q=0} = -1.365$ В и затем $E_{\text{равн}}$ и, как следствие этого, превращалась в полусферическую поверхность (рис. 5, опыт 1). Причем гидродинамический сдвиг, который возникал при разрыве электрической цепи, сопровождался полной десорбцией с поверхности электрода продуктов анодных электродных реакций.

На рис. 5 (опыты 4—9) приведены фотографии исходного жидкого галлиевого электрода, имеющего полусферическую поверхность в исследуемом щелочном фторидно-трилонатном электролите, при $E_{\text{равн}}$ (опыт 4), при катодной поляризации галлиевого электрода $\Delta E_{\text{к}} = E_{\text{равн}} - E_{\text{ки}} = -1.381 - (-1.681) = 0.300$ В (опыт 5) и в момент гидродинамического сдвига как результата мгновенного изменения поверхностного натяжения жидкого галлиевого электрода — перехода в начальное состояние при разрыве электрической цепи (опыт 6). На рис. 5 (опыты 4—6) отчетливо видны изменения поверхности жидкого галлиевого электрода вследствие изменения поверхностного натяжения как функции поляризации в зависимости от величины катодного потенциала. Например, при $E_{\text{к}} = -1.665$ В полусферическая поверхность галлиевого катода (опыт 4) становится плоской (опыт 5). При разрыве электрической цепи плоская при катодной поляризации поверхность галлия мгновенно, предположительно за 10^{-5} — 10^{-6} с, в результате гидродинамического сдвига превращалась в исходную полусферическую (опыт 6), сопровождающаяся бурным кратковременным выделением H_2 . При этом в эксперименте до разрыва электрической цепи “столб” выделяющегося H_2 тоньше “столба” H_2 , образующегося при разрыве (опыт 6). Причем через 0.5—1 с, из-за быстрого гидростатического расслоения системы газ—жидкость, раствор приобретал прозрачность.

На рис. 5 (опыты 7—9) показано поведение полусферического электрода галлия $E_{\text{равн}}$ (опыт 7), при $\Delta E_{\text{к}} = E_{\text{равн}} - E_{\text{ки}} = -1.381 - (-1.981) = 0.600$ В (опыт 8) и в момент гидродинамического сдвига

как результата мгновенного изменения поверхностного натяжения жидкого галлиевого электрода при разрыве электрической цепи (опыт 9). В этом случае при катодной поляризации при $\Delta E_{\text{к}} = 0.600$ В (опыт 8) наблюдается более интенсивное выделение большего “столба” H_2 , который меньше в диаметре “столба” H_2 , образующегося при разрыве электрической цепи (опыт 9).

По данным [27, 35, 41, 42] в растворах с высоким содержанием щелочи (≥ 1.0 М КОН) измеряемый потенциал галлия близок к равновесному, который может быть рассчитан по уравнению:

$$E_{\text{равн}} = E_{\text{Ga(III)/Ga}}^0 + \frac{2.303RT}{zF} \lg[\text{Ga}(\text{OH})_4]^- - 0.0786 \lg[\text{OH}^-], \quad (30)$$

где $E_{\text{Ga(III)/Ga}}^0$ — стандартный электродный потенциал галлия, равный -1.326 В [2]; z — число электронов, принимающих участие в электродной реакции, равное 3.

В работах [27, 30, 31, 35, 42] было показано, что число электронов, принимающих участие в электродной реакции, z может быть равным 1 и при образовании интермедиатов Ga^+ , GaX , взаимодействующих с основным компонентом в растворе GaX_3 и образующих комплекс состава $\text{Ga}[\text{GaX}_4]$, что приводит к кажущейся степени окисления галлия, равной 2.

При катодной поляризации жидкого галлиевого электрода в электролите выше приведенного состава его равновесный потенциал сильнее смещается в электроотрицательную сторону по сравнению со щелочным электролитом [31, 35, 41], что обусловлено образованием в двойном электрическом слое смешанных фторид-гидроксидных комплексов $\text{Ga}[\text{Ga}(\text{OH})_3\text{F}]$ и трилонатных комплексов галлия.

По данным [42], в растворах с высоким содержанием щелочи (≥ 1.0 М КОН) измеряемый потенциал галлия близок к равновесному $E_{\text{равн}}$, который может быть рассчитан по уравнению (30).

Измеренные равновесные потенциалы $E_{\text{равн}}$ галлиевого электрода были использованы для расчета перенапряжения выделения водорода:

$$\eta_{\text{H}_2} = E_{\text{равн}} - E_i, \quad (31)$$

где E_i — потенциал галлиевого электрода, поляризованного током i ; $E_{\text{равн}}$ — равновесный потенциал.

Рассчитанные значения η_{H_2} — $\lg i_{\text{к}}$ приведены

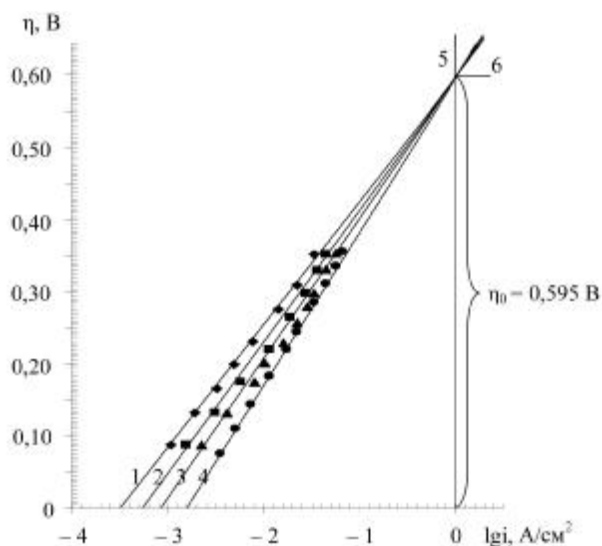


Рис. 6. Полулогарифмические кривые перенапряжения выделения водорода на галлии в растворе 3.5 М КОН + 0.75 М KF + 0.5 М Трилон Б при температурах и равновесных потенциалах: 30 °С, -1.603 В (1); 40 °С, -1.606 В (2); 50 °С, -1.6136 В (3); 60 °С, -1.6143 В (х.с.э.) (4).

на рис. 6. Как видно, зависимость перенапряжения выделения водорода $\eta_{H_2} - \lg i_k$ линейна и отвечает уравнению Гейровского:

$$\eta_{H_2} = \frac{2.303RT}{\alpha_F F} \lg i_0 + \frac{2.303RT}{\alpha_F F} \lg i_k, \quad (32)$$

где α_F — коэффициент переноса электронов, участвующих в реакции электрохимической десорбции атомарного водорода по реакции Гейровского; i_0 — ток обмена, А/см².

Для удобства анализа экспериментальных данных уравнение Гейровского можно представить и в виде:

$$\eta_{H_2} = a_k + b_k \lg i, \quad (33)$$

где a_k — постоянная, зависящая от температуры, природы материала матрицы электрода (катода), отвечающая перенапряжению при токе поляризации $i_k = 1.0$ А/см² ($a_k = \eta_{H_2}$) и равная:

$$a_k = \frac{2.303RT}{\alpha_F F} \lg i_0. \quad (34)$$

Теоретический угловой коэффициент поляризационных кривых равен:

$$b_k = \frac{2.303RT}{\alpha_F F}, \quad (35)$$

где i_k — ток поляризации, выраженный в А/см².

Анализ полученных поляризационных кривых показал, что угловые коэффициенты $\eta_{H_2} - \lg i$ не отвечают теоретическим значениям $b_k^{\text{теор}}$ для случая галлиевого электрода. Последнее обусловлено тем, что первая равновесная стадия, отвечающая реакции Фольмера, обуславливает образование при частичном переносе заряда не только адсорбированного атомарного водорода $H_{\text{адс}}$, но и субмоногидрида галлия $Ga_2H_{m, \text{адс}}$ по уравнениям (23)–(25). Причем частичный перенос заряда приводит, как будет показано ниже, к отклонению экспериментальных значений угловых коэффициентов $b_k^{\text{эксп}}$ зависимостей $\eta_{H_2} - \lg i_k$ от теоретических значений $b_k^{\text{теор}}$.

Из анализа уравнения Гейровского следует, что при замедлении стадии (5) — электрохимической десорбции атомарного водорода — экспериментальные зависимости $\eta_{H_2} - \lg i_k$ должны укладываться на прямые с теоретическими угловыми коэффициентами $b_k^{\text{теор}} = 2.303RT/\alpha_F F$, зависящими от температуры и равными при 303 К 0.120 В; 313 — 0.124; 323 — 0.128 и 333 К — 0.132 В при $\alpha_F = 0.5$. Расчетные значения $b_k^{\text{эксп}}$ из экспериментальных поляризационных кривых часто превышают теоретические $b_k^{\text{теор}}$. В табл. 1 приведены токи обмена (i_0 , А/см²) и угловые наклоны $b_k^{\text{эксп}}$ для металлов по данным [43, 44]. Как видно, для устойчивого одновалентного серебра с $z=1$ $b_k^{\text{эксп}} = 0.120$. Для других двух-, трех- и четырехвалентных металлов $b_k^{\text{эксп}} \gg 0.120$ В [43]. Эти металлы склонны к реакциям образования субгидридов Me_2H , гидридов MeH , MeH_2 , MeH_3 , MeH_4 , субинтермедиатов Me_2X и интермедиатов

Т а б л и ц а 1

Токи обмена (i_0) и угловые коэффициенты ($b_k^{\text{эксп}}$) в реакции выделения водорода H_2 для различных металлов в щелочных растворах при комнатной температуре [43]

Металл	[OH ⁻], М	i_0 , А/см ²	$b_k^{\text{эксп}}$, В	Металл	[OH ⁻], М	i_0 , А/см ²	$b_k^{\text{эксп}}$, В
Ag	1.0	$3.2 \cdot 10^{-7}$	0.120	Sn	6.0	$3.2 \cdot 10^{-7}$	0.150
Cd	6.0	$4.0 \cdot 10^{-7}$	0.160	Ti	6.0	$1 \cdot 10^{-6}$	0.140
Pb	0.5	$3.2 \cdot 10^{-7}$	0.130	Zn	6.0	$4.0 \cdot 10^{-7}$	0.210
Ir	0.1	$5.5 \cdot 10^{-5}$	0.125	Ni	0.42	$1 \cdot 10^{-7}$	0.155 [44]

MeX, MeX_n (n=1—4, X — Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻) [27, 31, 35, 45].

Действительно, результаты исследований электродных процессов многовалентных металлов показали, что разряд и ионизация металлов могут: протекать постадийно, по одноэлектронному механизму, состоящему из каждой из z-стадий (концепция гетеростадийности) [27, 30, 31]; состоять из электрохимических реакций (ЭХР) переноса электронов с образованием субинтермедиатов и интермедиатов (ионов низшей валентности); участвовать в сопутствующих химических реакциях превращения интермедиатов в конечные продукты (гидриды, субгидриды, молекулярный водород) по реакциям диспропорционирования (ДПП) [27, 30, 31, 35, 46]. Эти электрохимические реакции также могут включать оксред-системы, в которых реакции протекают через некоторые адсорбционные состояния, включающие несколько адсорбированных стадий с формальными дробными коэффициентами переноса заряда ($m_1 + m_2 + \dots + m_n = 1$, равными α_i , где $\alpha_i < 1$, а $i=1, 2 \dots n$ [36—39, 47]. Электродные процессы, включающие адсорбцию анионов, катионов, индуцированных молекул воды с образованием субинтермедиатов, интермедиатов, гидридов и субгидридов называют электродными процессами с частичным переносом заряда [36—39], что приводит к $b_k^{\text{эксп}} > b_k^{\text{теор}}$.

Анализ полученных в данной работе вольт-амперных кривых показал, что при $i_k = 1.0 \text{ A/cm}^2$, $b_k^{\text{эксп}}$ для температур 303, 313, 323 и 333 К соответственно равны 0.172, 0.180, 0.187 и 0.215 В (табл. 2). Из сопоставления экспериментально полученных и теоретических угловых коэффициентов следует, что $b_k^{\text{эксп}} > b_k^{\text{теор}}$ на 0.052—0.083 В и составляет 44—63 % сверх теоретического значения $b_k^{\text{теор}}$. В табл. 2 приведена разность значений $b_k^{\text{эксп}} - b_k^{\text{теор}} = \Delta b_k$. Различие $b_k^{\text{эксп}}$ и рассчитанных теоретических значений $b_k^{\text{теор}}$ может быть обусловлено частичным (дробным) переносом зарядов в соответствии с уравнениями (23)—(28) и другими. Следовательно, уравнение для углового коэффициента поляризационных кривых, по нашему мнению, должно иметь вид:

$$b_k^{\text{эксп}} = \frac{2.303RT}{m_i \alpha_i F}, \quad (36)$$

где m_i — дробное число электронов, участвующих в элементарном акте электродного процесса и равных $m_1 + m_2$ при адсорбционных и хемосорб-

Т а б л и ц а 2

Кинетические параметры реакции катодного выделения водорода на жидком галлиевом электроде при различных температурах в электролите состава 3.5 М КОН, 0.75 М KF, 0.5 М Трилон Б *

$T, \text{ K}$	$a_{\text{к}} = \eta_{\text{H}_2}$	$b_{\text{к}}^{\text{эксп}}$	$\Delta b_{\text{к}}^{\text{эксп}}$	α_{Γ}	$i_0, \text{ A/cm}^2$
	В				
303	0.599	0.172	0.052	0.35	$3.16 \cdot 10^{-4}$
313	0.584	0.180	0.056	0.34	$5.89 \cdot 10^{-4}$
323	0.574	0.187	0.058	0.34	$8.71 \cdot 10^{-4}$
333	0.603	0.215	0.083	0.31	$1.65 \cdot 10^{-3}$

* $E_a = 43 \text{ кДж/моль}$; $\eta_0 = 0.595 \text{ В}$.

ционных процессах, предшествующих электродному процессу.

Закономерности частичного переноса заряда при адсорбционных процессах анионов на электродах рассмотрены в работах [36—39], а катионов — в системах с ртутными и платиновыми электродами — в работе [40]. Из уравнения (36), по нашему мнению, следует, что при участии в электродном процессе двух частиц с зарядами m_1 и m_2 с коэффициентами переноса α_i , равными по 0.5 для каждой из частиц, $b_k^{\text{эксп}} = 2b_k^{\text{теор}}$.

Обычно используя экспериментально определенные значения $b_k^{\text{эксп}}$, по уравнению

$$\alpha_\Gamma = \frac{2.303RT}{b_k F} \quad (37)$$

рассчитывают α_Γ — значения коэффициентов переноса электронов в реакции (5) при исследованных температурах. Полученные значения α_Γ приведены в табл. 2.

Расчет показал, что в интервале температур 303—333 К α_Γ слабо зависит от температуры и, как видно из табл. 2, $\alpha_\Gamma = 0.31—0.35$, что на 30—38 % меньше теоретического ($\alpha_\Gamma = 0.5$). Для случая $b_k^{\text{эксп}} = 2b_k^{\text{теор}}$ суммарное значение α_Γ при межчастичном переносе заряда должно быть равно 0.25 ($\alpha_\Gamma = \alpha_i = 0.25$).

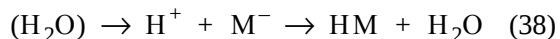
С использованием уравнений (32), (35), (37) и данных рис. 6 были рассчитаны и другие кинетические параметры катодного процесса выделения водорода на галлиевом жидком электроде, приведенные в табл. 2 ($a_k = \eta_{H_2}$, В при $i_k = 1.0 \text{ A/cm}^2$, $b_k^{\text{эксп}}$, α_Γ , i_0 , А/см², E_a , кДж/моль и

предельное перенапряжение $\eta_0 = 0.595$ В).

Как видно из данных табл. 2, токи обмена катодной реакции выделения водорода на жидком галлиевом электроде имеют относительно большие значения ($3.16 \cdot 10^{-4} — 1.65 \cdot 10^{-3}$), сопоставимые с токами обмена (i_0 , А/см²) H₂ на таких благородных металлах как Pd, Pt, Rh, Ir [44]. Поэтому галлий и его сплавы с другими металлами перспективно использовать в качестве материала катодной матрицы при производстве водорода, поскольку большие значения токов обмена свидетельствуют о высоких скоростях восстановления и удаления водорода с поверхности катода.

Известно, что водород с поверхности катода в электрохимическом устройстве (ячейке, лабораторном и промышленном электролизере) удаляется рекомбинацией по Тафелю, электрохимической десорбцией по Гейровскому и по эмиссионному механизму десорбции по Фрумкину [26, 36, 45, 46].

Однако удаление водорода с поверхности галлиевого электрода, как было показано, может быть обусловлено образованием в процессе катодной поляризации моногидридов GaH, а также дигидридов Ga₂H₂ и субгидридов галлия Ga₂H, которые электрокатализируют реакцию выделения водорода с образованием H_{адс} и H₂ по реакциям ДПП (см. уравнения (8), (16), (18), (22) и др.) [31]. Образование слоя гидроксида на никелевом электроде при катодном выделении водорода в щелочных растворах доказано в работе [47]. Ранее образование гидридов с участием металла матрицы катода при разряде ионов водорода из воды



обсуждалось в работах [48, 49].

Из данных рис. 6 видно, что с ростом плотности тока значение тафелевских наклонов длин участков $\eta_H — \lg i_k$ зависит от температуры. Причем длина участков на i -тых поляризационных вольт-амперных кривых $\eta_H — \lg i_k$ с увеличением значений $\Delta(\eta_H — \lg i_k)$ для заданных температур при $\eta_H = \text{const}$, уменьшается и поэтому влияние перенапряжения на скорость выделения водорода снижается. Как следствие, величина энергии активации, определяемая часто температурно-кинетическим методом, уменьшается и влияние температуры на перенапряжение выделения водорода снижается. Величины энергии активации, эквивалентные отрезкам горизонтальных прямых при $\eta_H = \text{const}$, ограниченных логарифмами токов вольт-амперных кривых, с увеличением пло-

тности тока уменьшаются. Согласно теоретическим исследованиям [50], точка пересечения экстраполированных тафелевских участков вольт-амперных кривых $\eta_H — \lg i_k$ отвечает достижению предельного перенапряжения

$$\eta_0 = \frac{E_0}{(\alpha z F)} = 0.595 \text{ В}, \quad (39)$$

ход определения которого приведен на рис. 6. Видно, что в точке пересечения, отвечающей $\eta_0 = 0.595$, энергия активации электродного процесса выделения водорода на жидком галлии приобретает постоянное значение, поскольку уравнение

$$E = E_0 - (\alpha z F \eta_0) \quad (40)$$

аналогично линейному соотношению Бренстеда-Поляни-Семенова [51]:

$$E = E_0 - \alpha Q, \quad (41)$$

где α — постоянная; Q — теплота адсорбции.

Из сопоставления уравнений (40) и (41) следует, что они аналогичны. Анализ рис. 6 показывает, что вольт-амперная кривая при достижении $\eta = \eta_0$ может размещаться как параллельно оси ординат (перенапряжений) (кривая 5), так и параллельно оси абсцисс (токов) (кривая 6) при $\eta = \eta_0$ и нулевом значении энергии активации и, как следствие, росте скорости катодного процесса — плотности тока (условно $i \rightarrow \infty$).

Следует отметить, что после достижения предельного перенапряжения $\eta_0 = 0.595$ В, которое можно определить не только графически, но и рассчитать по уравнению (39), электрохимическая система переходит в предельную активационную область, поскольку исчезает энергетический барьер для электродного переноса заряда через границу раздела галлиевый электрод—электролит и отпадает необходимость затраты энергии для соответствующего дальнейшего повышения перенапряжения. Преобразовав уравнение (39) к виду

$$E_{\eta_0} = \eta_0 \alpha_T z F \quad (42)$$

и используя полученные значения $\eta_0 = 0.595$ В, $\alpha_T = 0.35$ и $z = 2$, а также число Фарадея $F = 96500$ кулон/моль, рассчитали предельную энергию активации, равную 40.19 кДж/моль.

Для полной характеристики электрохимической системы необходимы данные о токах обмена (i_0 , А/см²), количественные данные об истинной энергии активации (E_a , кДж/моль), а также определенное в данной работе значение потенциала

нулевого заряда галлия ($E_{q=0} = -1.365$ В н.в.э.) в щелочном фторидно-трилонатном электролите.

Истинную энергию активации катодной реакции выделения водорода на жидком галлии определяли из температурной зависимости токов обмена. Как видно из данных рис. 7, зависимость $\lg i_0 \sim 1/T$ линейна и экспериментальные данные $\lg i_0$ для интервала температур 303.15—333.15 К хорошо укладываются на прямую в координатах $\lg i_0 \sim 1/T$. Рассчитанная по этим данным истинная

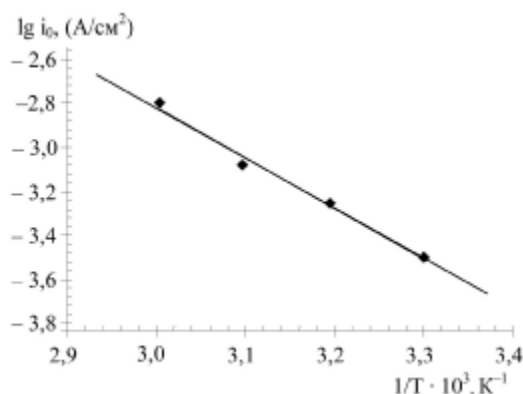


Рис. 7. Зависимость логарифма тока обмена выделения водорода в растворе 3.5 М КОН + 0.75 М KF + 0.5 М Трилон Б от обратной температуры.

энергия активации E_a (табл. 2), равная 43.6 кДж/моль, свидетельствует о кинетическом контроле скорости электродной реакции выделения водорода. Сопоставление полученных значений энергий активаций показывает, что предельная энергия активации E_{η_0} составляет 92.18 % от истинной энергии активации. Следовательно, механизм реакции восстановления водорода из воды на жидком галлиевом электроде протекает с частичным переносом заряда, в условиях отрицательно заряженной поверхности с адсорбированными молекулами воды с индуцированными диполями, которые приводят к двум положительно заряженным концам водородных связей, расположенных под углом 105.3°. Разряд индуцированного водорода молекулы воды происходит через равновесную стадию адсорбции атомарного водорода по механизму Фольмера с образованием $H_{адс}$ со скоростьюопределяющей стадией электрохимической десорбции $H_{адс}$ с выделением H_2 по механизму Гейровского. При адсорбции положительно заряженных протонов индуцированных диполей молекул воды ($H^{\delta+}-O^{2-}-H^{\delta+}$) на галлиевом электроде наблюдается разность зарядов (+) между за-

рядом ионов водорода $H^{\delta+}$ на поверхности электрода и в растворе, что и обуславливает ход поляризационных кривых $\lg i \sim E$, свидетельствующий о частичном переносе заряда [52].

Таким образом, в результате адсорбции положительный заряд протона ($1 - \delta^+$) локализуется как на поверхности галлиевого электрода ($_{эл}\delta^+$), имеющего отрицательный потенциал, так и на индуцированном кислороде молекулы воды ($_{O_2}\delta^+$). Можно предположить, что отрицательный заряд кислорода молекулы воды $_{адс}H^{\delta+}-O^{2-}\delta^+_{адс}H^{\delta+}$, который находится в растворе, приводит к некоторой аннигиляции положительного заряда адсорбированного одного или двух протонов и, как следствие, к частичному переносу заряда. Последнее явление, а также образование субмогидридов, могидридов и дигидридов галлия обуславливает более высокие значения угловых коэффициентов электродного процесса по сравнению с теоретическими ($b_k^{эксп} > b_k^{теор}$).

РЕЗЮМЕ. Досліджено кінетику і механізм катодного виділення водню на рідкому галієвому електроді в лужному калійвмісному фторидно-трилонатному розчині. Визначено кінетичні параметри електродного процесу виділення водню (α , b_k , i_0). Показано, що струми обміну в досліджуваній галієвій системі близькі до струмів обміну благородних металів (Pd, Pt, Rh, Ir) і дорівнюють $3.16 \cdot 10^{-4} \text{—} 1.65 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. З температурної залежності струмів обміну визначено енергію активації катодного процесу виділення водню ($E_a = 43.6 \text{ кДж/моль}$), що і свідчить про кінетичний контроль електродної реакції. Обговорено імовірність утворення гідридів галію в досліджуваній системі. Визначено граничну перенапругу $\eta_0 = 0.595$ В, що свідчить про перехід електрохімічної системи в граничну активаційну зону. Встановлено значення потенціалу нульового заряду ($E_{q=0}$) рідкого галію в лужному фторидно-трилонатному електроліті при 303 К, рівне -1.365 В (н.в.е.). Проведено аналіз гідродинамічного зсуву рідкого галію, який виникає внаслідок зниження поверхневого натягу (ПН) при катодній (або анодній) поляризації галієвого електрода в досліджуваному електроліті в результаті миттєвого зростання ПН у момент розриву електричного кола.

SUMMARY. The kinetics and the mechanism of cathodic hydrogen evolution at a liquid gallium electrode in a potassium-containing alkaline fluoride-trilonate solution have been investigated. The kinetic parameters of the electrode process of hydrogen evolution (α , b_k , i_0) have been determined. It has been shown that the exchange currents in the gallium system under investigation are close to those of noble metals: Pd, Pt, Rh, Ir and are $3.16 \cdot 10^{-4} \text{—} 1.65 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. The activation energy of the cathodic hydrogen evolution process has been determined

from the temperature dependence of exchange currents to be $E_a = 43.6$ kJ/mol and indicates the electrode reaction to be kinetically controlled. The probability of formation of gallium hydrides in the system under investigation is discussed. The limiting overpotential has been determined to be $\eta_0 = 0.595$ V and indicates transition of the electrochemical system to the limiting activation region. The value of the zero charge ($E_{q=0}$) of liquid gallium in alkaline fluoride-trilonate electrolyte at 303 K has been determined to be -1.365 V (SHE). An analysis of the hydrodynamic shift of liquid gallium, which arises from decrease in surface tension on the cathodic (or anodic) polarization of gallium electrode and instantaneous increase in surface tension at the instant of break of electric circuit.

1. *Справочник по электрохимии* / Под ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.
2. *Milazzo G., Caroli S.* Tables of standard electrode potentials. -New York: John Wiley and sons, 1978.
3. *Фрумкин А.Н., Поляновская Н.С., Григорьев Н.Б.* // Докл. АН СССР. -1964. -157, № 6. -С. 1455.
4. *Фрумкин А.Н., Григорьев Н.Б., Багоцкая И.А.* // Электрохимия. -1966. -2. Вып. 3. -С. 329.
5. *Багоцкая И.А., Халтурина Т.И.* // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Тр. 2-го симп. Тарту, 18–21 июня 1970 г. -Тарту: Изд-во Тартуского ун-та, 1970.
6. *Багоцкая И.А., Генкина Н.М., Бойцов В.Г.* // Электрохимия. -1969. -5, № 1. -С. 132.
7. *Багоцкая И.А.* // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Тр. 2-го симп. Тарту, 15–20 июня 1968 г. -Тарту: Изд-во Тартуского ун-та, 1968.
8. *Багоцкая И.А., Потапова Е.Н.* // Электрохимия. -1970. -6. -Вып. 6. С. 855.
9. *Багоцкая И.А.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -М.: Ин-т электрохимии, 1969.
10. *Григорьев Н.Б.* // Электрохимия. -1967. -3. -Вып. 4. -С. 511.
11. *Попова Т.И., Симонова Н.А.* // Там же. -1970. -6. -Вып. 9. -С. 1378.
12. *Попова Т.И., Симонова Н.А., Моисеева З.И. и др.* // Там же. -1970. -6. -Вып. 9. -С. 706.
13. *Попова Т.И., Симонова Н.А., Моисеева З.И.* // Там же. -1970. -6. -Вып. 8. -С. 1125.
14. *Антропов Л.И.* Теоретическая электрохимия. -М.: Высш. шк., 1965.
15. *Смирнова М.Г., Смирнов В.А., Антропов Л.И.* // Тр. Новочеркасского политехн. ин-та им. С. Орджоникидзе. -1959. -79. -С. 43.
16. *Himmel H.-J.* // Inorganic Chemistry in Focus II. -Weingheim, Germany: Wiley-VCH GmbH and Co. KGaA, 2005. -P. 1–13.
17. *Himmel H.-J., Manceron L., Douns A., Pullumbi P.* // Angew. Chem. -2002. -41, № 5. -P. 796.
18. *Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П.* Свойства неорганических соединений. -Л.: Химия, 1983.
19. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Константы неорганических веществ. Справочник. -М.: Дрофа, 2006.
20. *Молекулярные постоянные неорганических соединений.* Справочник / Под ред. К.С. Краснова. -Л.: Химия, 1979.
21. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика. -М.: Химия, 1967.
22. *Стезянский Э.А., Кублановский В.С.* // Доп. НАН України. -2001. -№ 3. -С. 155–158.
23. *Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р.* Основы современного электрохимического анализа. -М.: Мир, 2003.
24. *Ruff I.* // J. Phys. Chem. -1965. -69, № 9. -P. 3183.
25. *Ruff I.* // Acta chim. Acad. Scient. Hungaricae. -1966. -47, № 3. -P. 241, 255.
26. *Фрумкин А.Н.* Потенциалы нулевого заряда. -М.: Наука, 1982.
27. *Козин Л.Ф.* Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. -Киев: Наук. думка, 1986.
28. *Салем Р.Р.* // Защита металлов. -2008. -44, № 2. -С. 132.
29. *Латимер В.* Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. -М.: Изд-во иностр. лит., 1954.
30. *Козин Л.Ф., Стацюк В.Н., Богданова А.К.* // Укр. хим. журн. -1985. -51. -№ 5. -С. 496.
31. *Козин Л.Ф., Гайдин А.В.* // Там же. -2008. -51, № 5. -С.12.
32. *Егоров В.В.* Теоретические основы неорганической химии. -Санкт-Петербург; Москва; Краснодар: Изд-во Лань, 2005.
33. *Куликов И.С.* Изотопы и свойства элементов. Справочник. -М.: Металлургия, 1990.
34. *Фоменко В.С.* Эмиссионные свойства материалов. Справочник. -Киев: Наук. думка, 1981.
35. *Козин Л.Ф., Волков С.В.* Химия и технология высококачественных металлов и металлоидов. -Киев: Наук. думка, 2002. -Т. 1.
36. *Фрумкин А.Н., Дамаскин Б.Б., Петрий О.А.* // Электрохимия. -1976. -12. -Вып. 1. -С. 3.
37. *Маричев В.А.* // Защита металлов. -2003. -39, № 6. -С. 565–582.
38. *Маричев В.А.* // Там же. -2004. -40. № 2. -С. 184.
39. *Маричев В.А.* // Электрохимия. -2000. -36, № 3. -С. 269.
40. *Schultze J.W., Koppitz F.D.* // Electrochim. Acta. -1976. -21, № 2. -P. 327, 337.
41. *Козин Л.Ф., Опенько Н.М., Жылкманова К.* // Укр. хим. журн. -1991. -57, № 2. -С. 156.
42. *Сурвилене С.П., Вишомирскис Р.М.* // Тр. Акад. наук Латвийской ССР. Сер. Б. -1983. -4 (137). -С. 11.
43. *Couper M.A.* // Chem. Rev. -1990. -90, № 6. -P. 837.
44. *Фрумкин А.Н.* Перенапряжение водорода. Избр. тр. -М.: Наука, 1988.
45. *Козин Л.Ф., Волков С.В.* Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. -Киев: Наук. думка, 2006.
46. *Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов*

- Б.Н. Кинетика электродных процессов. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1952.
47. Soares D.M., Teschke O., Torriani I. // J. Electrochem. Soc. -1992. -139, № 1. -Р. 98.
48. Христов С.Г. // Основные вопросы современной теоретической электрохимии. -М.: Мир, 1965.
49. Couper A.M., Pletcher D., Walsh F.C. // Chem. Rev. -1990. -90, № 5. -Р. 837.
50. Городынский А.В. Вольтамперометрия: Кинетика стационарного электролиза. -Киев: Наук. думка, 1988.
51. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. -М.: ИКЦ Академкнига, 2004.
52. Введенский А.В., Морозова Н.Б. // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. -2005. -№ 2. -С. 13—27.

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

Поступила 18.06.2008

УДК 669.35:620.19

А.М. Верховлюк, А.А. Безпалый, М.І. Науменко, М.П. Стародуб, О.П. Нога

ПОВЕРХНЕВІ ДЕФЕКТИ ВИРОБІВ ІЗ СРІБЛА

Проведено аналіз характерних пошкоджень на виробках із срібла та сплавів на його основі. Сучасними методами дослідження поверхні встановлено хімічний склад сполук, які утворилися в процесі їх одержання та зберігання. Представлено деякі методи захисту поверхні виробів із срібла від корозії.

Використання срібла та сплавів на його основі для виробництва пов'язано з корозійною стійкістю. Корозійна стійкість срібла суттєво залежить від його положення в ряду потенціалів і меншою мірою — від здатності до утворення захисної плівки на поверхні металу. При цьому необхідно враховувати не тільки стандартний потенціал срібла, але і його чистоту, особливо однорідність — як хімічну, так фізичну, відсутність якої викликає утворення на поверхні місцевих гальванічних пар, що приводить до корозії та її прискорення. Часто на виробках із срібла в звичайних атмосферних умовах на поверхні утворюється плівка темного кольору, яка в основному складається із сульфиду срібла [1—3].

Метою роботи було визначення причин утворення дефектів на поверхні срібних зразків (999.9) та заготовок 925-ї проби, а також розробка методів захисту поверхні виробів від корозії.

Для досліджень використовували локальний рентгеноспектральний аналіз (мікрозонд MS-46 фірми CAMECA, Франція), ОЖЕ-спектроскопію (ОЖЕ-спектрометр JAMPLOS фірми JEOL, Японія), металографічний аналіз (оптичний мікроскоп Епіквант).

Досліджені зразки із срібла високої чистоти мали потемніння у вигляді нерівномірно розташованих безформних та еліпсоподібних плям різного кольору і відтінків. За характером пошко-

джень поверхні металу дефекти можна умовно розділити на три групи.

1. Еліпсоподібні плями білого кольору з темними крапками в центрі, їх можна побачити неозброєним оком. Розмір плям знаходиться в межах від 2500 до 4000 мкм. Металографічні дослідження показали, що при п'ятидесятикратному збільшенні плями мають прозорий жовто-коричневий колір, а при більшому збільшенні в центральній частині спостерігається рихле утворення чорно-синьо-зеленого кольору шириною від 125 до 150 мкм і глибиною 15—20 мкм.

2. Жовто-коричневі плями розміром від 770 до 850 мкм. Оторочка таких утворень має райдужний синьо-зелено-червоно-коричневий колір. У центральній частині також має місце рихле утворення неправильної форми, чорно-синьо-зеленого кольору розміром до 125 мкм.

3. Дрібні круглі, еліпсоподібні та неправильної форми плями у вигляді смуг. Забарвлення таких утворень змінюється від жовто-коричневого до коричневого і до синьо-чорного. В центрі плям спостерігаються темні крапки. При значному збільшенні (×1000) помітно, що крапки схожі на відкриті пори, розмір яких близький до 2 мкм.

Підтвердженням того факту, що в плямах знаходяться пори, слугують результати досліджень мікротвердості в різних місцях зразку. Встановлено, що мікротвердість в центральних частинах

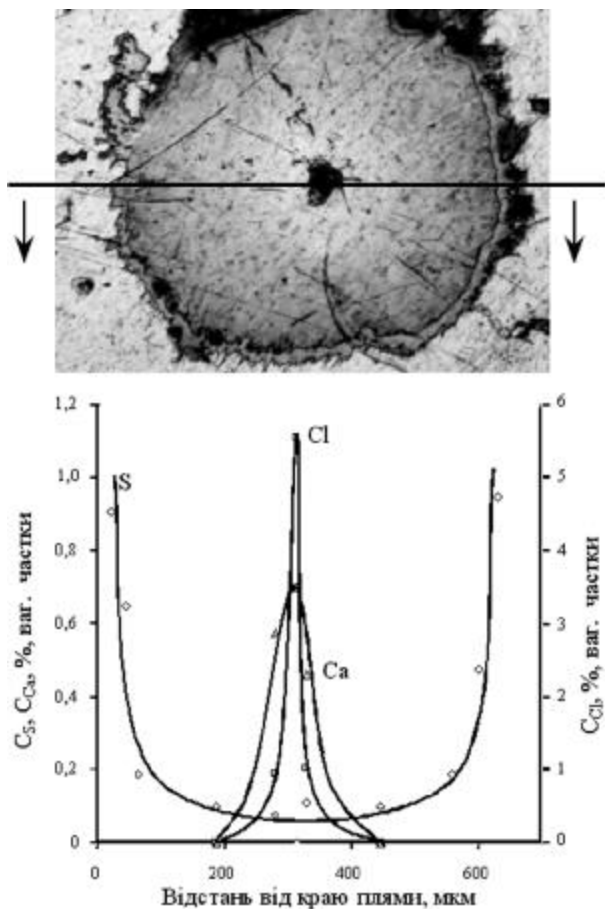


Рис. 1. Характерна форма плями та розподіл хімічних елементів по лінії сканування.

плям, де розташовані темні рихлі утворення, в 1.5—2 рази менша, ніж ця характеристика для чистої поверхні.

Проведені апаратні дослідження методом локального хімічного аналізу показали, що пошкоджені місця металевих зразків в основному складаються з сірки, кисню, фосфору, кальцію, натрію і в деяких місцях — з бору.

Мікронзондовим рентгеноспектральним аналізом та ОЖЕ-спектроскопією встановлено, що білі плями (тип 1) містять невелику кількість сполук сірки та органічних речовин. Пористість основного металу була причиною концентрації вказаних сполук, які в результаті взаємодії з повітрям і утворили в подальшому ці плями.

Жовто-коричневі плями (тип 2) містять такі хімічні елементи: сірку, кисень, фосфор, бор, натрій, кальцій, причому вміст сірки сильно змінюється від границі до центру плями (рис. 1), а інші

шкідливі елементи в основному знаходяться в центральній частині плями. Причиною виникнення цього пошкодження могли бути неметалеві включення в металі, які після обробки виявились на поверхні металу та в подальшому гідролізували внаслідок взаємодії з повітрям.

Дефекти типу 3 не містять ніяких сторонніх елементів і скоріше всього виникли в результаті шліфування заготовки за рахунок концентрації в порах продуктів шліфування та недостатньої підготовки поверхні.

Що стосується сплаву срібло—мідь (925 проба), то він при контакті з атмосферою також взаємодіє з її компонентами. ОЖЕ-спектроскопічне та мікрорентгеноспектральне сканування пошкоджених поверхонь зразків показало, що вони також складаються зі сполук сірки (рис. 2). При контакті з атмосферою сплав срібло—мідь взаємодіє з його компонентами. Хімічна активність суттєво зменшується в ряду мідь—срібло—золото. При нормальних умовах з киснем взаємодіє тільки мідь, а з сіркою наряду з міддю — і срібло. Сульфід

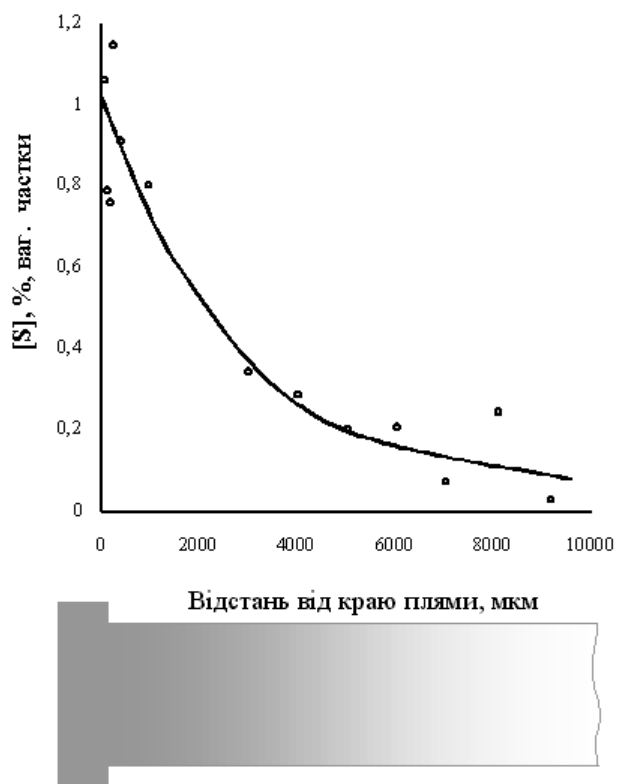


Рис. 2. Розподіл сірки по поверхні срібного зразку 925-ї проби (від краю, де розпочинається темна пляма, до чистої поверхні).

срібла стійкий і дуже легко утворюється при контакті металічного срібла з сірководнем у присутності вологи та кисню повітря. Наряду з цим інші сполуки сірки також взаємодіють зі сріблом. Сірчаний ангідрид прискорює процес потемніння поверхні зразків. Незважаючи на те, що сульфід срібла являється основною складовою частиною плівки, в ній також може знаходитись незначна кількість сульфату срібла. Плівка на зразках із срібла 925-ї проби, крім сполук срібла, містить сполуки міді і їх кількість у пошкоджених місцях різна.

Для підтвердження представлених вище результатів були проведені наступні дослідження: приготований розчин, який містив 0.01 % мас. сульфід-йона, поміщали в декілька ексікаторів по 100 мл у кожний. Над поверхнею рідини розміщали заготовки, які контактували тільки з газовим середовищем. Ексікатори були герметично закриті. Досліди показали, що вже через 15 хв поверхня срібних зразків 925-ї проби почала темніти, а через годину повністю покрилась плівкою коричнево-чорного кольору (рис. 3). Мікрорентгеноспектральний аналіз показав, що хімічний склад даних плівок відповідає складу пошкодження на дослідному зразку.



Рис. 3. Фото срібних зразків 925-ї проби після різної витримки над розчином, який містив 0.01 % мас. сульфід-йона: 1 — не було контакту; 2 — 15; 3 — 30; 4 — 60 хв. Біла смуга посередині заготовки — площа, яка була захищена від газового середовища.

Подібні досліді були проведені із заготовками, які безпосередньо знаходились у пластмасових капсулах. Одна із капсул по периметру була герметизована за допомогою клею. Витримка таких зразків над розчином, який містив 0.01 % мас. сульфід-йона, привела до того, що вже через 2 год у негерметичній капсулі срібна заготовка почала темніти. Дуже явно це виражалось в місцях



Рис. 4. Фото срібних зразків 925-ї проби в капсулах після витримки їх протягом 24 год над розчином, який містив 0.01 % мас. сульфід-йона: 1 — звичайне пакування; 2 — герметизована капсула за допомогою клею.

біля вирізів на капсулі. Наряду з цим у герметичній капсулі експериментальний зразок не змінював колір протягом 24 год (рис. 4).

Таким чином, потемніння поверхні та утворення плям на поверхні зразків із срібла і заготовок 925-ї проби пов'язані з газовою корозією, тобто з умовами зберігання, а також з порушенням технології виплавки металу та одержання заготовок. Якщо в приміщенні, де зберігаються срібні заготовки, в повітрі присутні сполуки сірки та на явні матеріали, які можуть їх містити (наприклад, пожежні рукави, електричний кабель, гумовотехнічні та інші вироби), то це в кінцевому підсумку приведе до потемніння їхньої поверхні.

У промисловості для очищення виробів із срібла часто використовують розбавлені розчини ціанистого натрію або калію, тому що вони легко розчиняють більшість сполук срібла. Потемніння на поверхні чистого срібла можна також видалити за допомогою прожарювання у вакуумі при температурі 400 °С, оскільки при цій температурі сульфідна плівка розкладається.

Захистити поверхню виробів із срібла та сплавів на його основі від потемніння можна за допомогою наступних методів: нанесення захисних невидимих лаків, гальванічних покриттів золотом, родієм, паладієм; електрохімічна обробка у розчинах, що містять хромат калію з лугами [4—8]. Недоліком цих процесів є те, що вони малоефективні для виробів, які мають складний профіль. При цьому ці процеси значно ускладнюють технологію виготовлення виробу та потребують застосування додаткового обладнання.

Враховуючи вищезазначене, при виборі способу захисту виробів із срібла було використано розчин для хімічної пасивації, що не змінював зовнішнього вигляду виробу, утворював на поверхні суцільну пасивну плівку та не ускладнював технологічний процес. Тому був використаний роз-

чин, який вміщував хромовоокислий калій (100 г/л), хлорид калію (50 г/л) та аміак (15 г/л).

Механізм процесу пасивації у цьому розчині такий. У розчині хромовоокислого калію поверхня срібного виробу пасивується, але вона не є суцільною і має товщину не більше кількох десятих нанометру. Введення у розчин хлориду калію сприяє активації поверхні срібла, але потенціал срібла при цьому залишається позитивним. При додаванні у розчин аміаку потенціал срібла значно змінюється у від'ємну сторону до значень, при яких є можливим проходження реакції відновлення шестивалентного хрому до трьохвалентного. Сполуки трьохвалентного хрому легко гідролізуються та заповнюють пори захисної плівки. Таким чином, поєднання вищезазначених компонентів створює умови для утворення безпористої пасивної плівки. Для прискорення процесу розчин підігрівали до температури 60 °С. Вироби із срібла обробляли, занурюючи їх у розчин на 1—2 хв.

Захисні властивості плівки перевіряли зануренням срібного виробу у 10 %-й розчин сульфід натрію. Для порівняння на інших срібних виробках були отримані захисні плівки шляхом електрохімічної обробки протягом 20—30 хв. Вироби із срібла після хімічної обробки потемніли через 3—4 год, тоді як срібні вироби після електрохімічної обробки — впродовж 2—2.5 год. Це показує, що хімічна пасивація виробів забезпечує більш високий захист срібних виробів.

Слід зазначити, що перед проведенням процесу пасивації поверхня виробів із срібла повинна бути очищена від забруднень і знежирена.

За результатами проведених досліджень можна зробити такі висновки. При використанні срібла та його сплавів для виготовлення виробів необхідно перш за все враховувати умови застосування та зберігання. Виробник повинен ретельно контролювати весь технологічний процес для недопущення забруднень поверхні виробу залишками технологічних розчинів та речовин, що застосовувалися при виготовленні виробів, які в пода-

льшому можуть привести до корозії і пошкодження виробу. При використанні заготовок інших виробів необхідно впроваджувати більш глибокий контроль для того, щоб не допустити в подальшому виникнення корозії та дефектів на поверхні виробів.

РЕЗЮМЕ. Проведен анализ характерных повреждений на изделиях из серебра и сплавов на его основе. Современными методами исследования поверхности определен химический состав соединений, которые образовались в процессе их изготовления и хранения. Представлены некоторые методы защиты изделий из серебра от коррозии.

SUMMARY. The analysis of damages on products from argentum and alloys on its base is carried out. The modern research techniques of a surface spotted an elemental composition of chemical combination, which were formed during their manufacture and storing. Some methods of protection of products from argentum from corrosion are submitted.

1. *Малышев В.М., Румянцев Д.В.* Серебро. -М.: Металлургия, 1976.
2. *Батраков В.В.* Коррозия конструкционных материалов. Справочник. -М.: ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ, 2000. -Т. 1.
3. *Жук Н.П.* Курс коррозии и защиты металлов. -М.: Металлургия, 1963.
4. *Орехова В.В.* Защитно-декоративные покрытия в изделиях народного потребления. -Киев: Техника, 1989.
5. *Розенфельд И.Л., Жигалова К.А.* Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов (теория и практика). -М.: Металлургия, 1966.
6. *ГОСТ 9.305-84.* Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий.
7. *Витязь П.А., Ивашко В.С., Ильющенко А.Ф.* Теория и практика нанесения защитных покрытий. -Минск: Беларуская Навука, 1998.
8. *Сидоренко С.И., Пащенко В.Н., Кузнецов В.Д.* Материаловедческие основы инженерии поверхности. -Киев: Наук. думка, 2001.

УДК 547.772.1

К.И. Петко

3(5)-МЕТИЛ-5(3)-АЛКОКСИ-N-ДИФТОРМЕТИЛ- И N-2Н-ПОЛИФТОРЭТИЛПИРАЗОЛЫ

Исследованы химические свойства N-дифторметил- и N-2Н-тетрафторэтил пиразолов, содержащих метильную и алкоксильные группы в положениях 3 и 5 гетероциклического ядра. Получены соответствующие галоген-, нитро-, циан- и карбоксипроизводные.

Производные пиразола входят в состав многих соединений, обладающих высокой биологической активностью. Некоторые из них, содержащие фторированные группировки, находят применение в качестве лекарственных препаратов [1] и пестицидов [2]. Соединения с дифторметиленовым фрагментом, непосредственно связанным с атомом азота, мало изучены. Триалкиламины, содержащие α -дифторметиленовый фрагмент, гидролитически нестабильны вследствие электронодонорного влияния неподеленной пары электронов азота [3–5]. Однако в случае азотистых гетероциклов такие соединения значительно более устойчивы вследствие того, что электронная пара азота вовлечена в π -сопряжение гетероциклического кольца. Соответствующее N-дифторметильное производное триазолона находит практическое применение в качестве гербицида (Сульфентразон) [6]. В нашей лаборатории были проведены исследования по получению и изучению химических свойств пиразолов, имеющих дифторметильную и 2Н-тетрафторэтильную группы у атома азота. Изучены химические свойства производных пиразола и 3,5-диметилпиразола. Показано, что такие фторированные группировки в этих соединениях устойчивы к реакциям галогенирования, нитрования, нуклеофильного замещения атома галогена в ядре [7]. Исследованные в этой работе простейшие производные пиразола имели симметричное строение кольца, поэтому отсутствовала конкуренция в направлении их полифторалкилирования. В настоящей работе нами изучены реакции полифторалкилирования производных пиразола, имеющих несимметричное строение — 3-метил-5-алкокси-1Н-пиразолов (I), способных давать различные изомерные продукты N-алкилирования. Были получены полифторалкильные производные пиразола II а–в и III а–в и изучены их химические свойства.

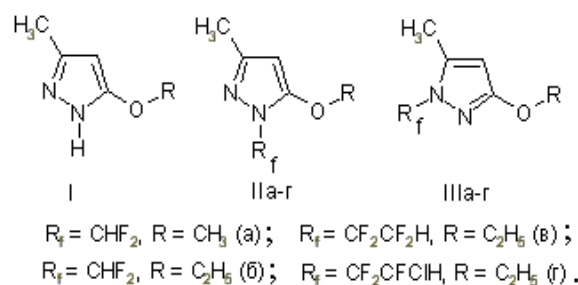


Схема 1.

Исходные соединения — 3-метил-5-алкокси-пиразолы (I) — получают конденсацией соответствующих ацетоуксусных эфиров и гидрохлорида гидразина [8]. Дифторметилирование соединений I действием фреона-22 и щелочи в водно-диоксановой или водно-ацетоновой среде, как это описано для производных бензимидазола, имидазола [9] и диалкильных производных пиразола [6], дает низкие выходы продуктов, поскольку конечные дифторметильные производные легко подвергаются гидролизу в щелочной среде. Нами были подобраны более мягкие условия реакции и менее полярный растворитель, концентрация щелочи в котором не высока. Дифторметилирование было проведено в водно-эфирном растворе при температуре не выше 25 °С, в присутствии катализатора межфазного переноса — тетрабутиламмоний тетрафторбората. В результате с общим выходом около 80 % были получены смеси изомеров II а,б и III а,б в соотношении 1:1. Соединение III а является жидкостью, хорошо смешивающейся с гексаном, а соединение II а — кристаллы с т.пл. 85—87 °С, плохо растворимые в холодном гексане. Таким образом, эти изомеры легко разделить. В отличие от них изомеры II б и III б представляют собой в смеси вязкую не кристаллизующуюся жидкость, перегоняющуюся в узком интервале темпе-

ратур. Их удалось разделить только с помощью хроматографии на силикагеле. Метильная группа в спектрах ЯМР ^{19}F в соединениях III а,б в отличие от соединений II а,б проявляется в виде слабо расщепленного триплета с константой спин-спинового взаимодействия менее 1 Гц, что определяется пространственной близостью дифторметильной и метильной групп. Сигнал смещен в более слабое поле по сравнению с соединениями II а,б. В спектрах ЯМР ^{13}C соединения III б сигнал углерода метильной группы в положении 5 гетероциклического кольца проявляется в виде четко разрешенного триплета с константой около 3 Гц, что говорит о расщеплении через пространство на ядрах атомов фтора соседствующей дифторметильной группы. В спектрах ЯМР ^{13}C соединения II б этот сигнал синглетный, поскольку дифторметильная группа удалена от метильной.

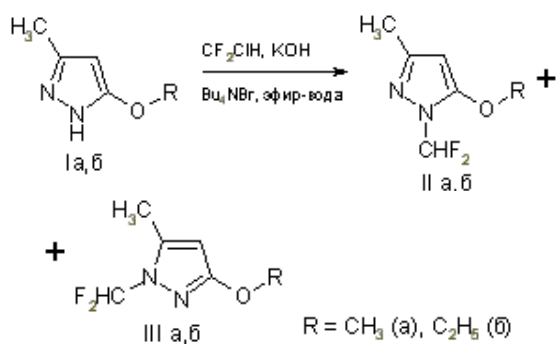


Схема 2.

Соединения II а,б и III а,б при нагревании как в кислых, так и в щелочных средах легко отщепляют дифторметильную группу, в то время как гидролиз эфирной группы не происходит. В то же время эти вещества достаточно устойчивы к действию кислот и оснований при температурах ниже 20 °С. Нам удалось провести электрофильные реакции для соединений II а,б и III а,б — бромирование действием элементарного брома в водной суспензии гидрокарбоната натрия, иодирование действием иодсукцинимиды в серной кислоте при 0 °С, нитрование при 25—30 °С под действием смеси азотной и серной кислот. Таким образом были получены соединения IV а,б, V а,б, VI а,б, VII а,б, VIII а,б и IX а,б. Выходы целевых продуктов во всех случаях достаточно высокие, гидролиз дифторметильной группы не происходит (схема 3).

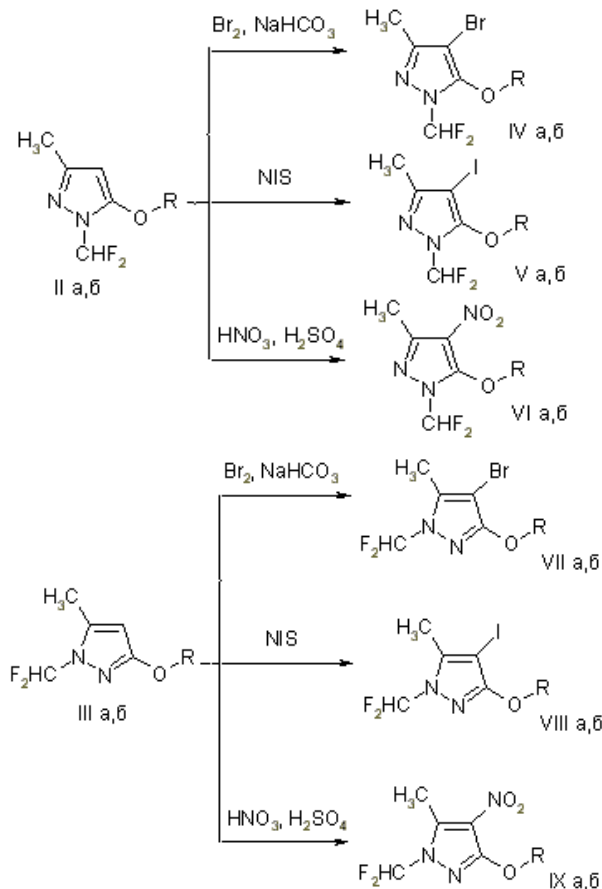


Схема 3.

Соединения V а,б и VIII а,б, содержащие атом иода в гетероциклическом ядре, под действием изопропилмагнийхлорида при – 50 °С образуют соответствующие магнийорганические соединения, из которых при насыщении реакционной смеси углекислым газом были получены карбоновые кислоты X а,б и XI а,б (схема 4).

Следует отметить, что ранее не удавалось получать реактивы Гриньяра из соединений, содержащих атом иода в гетероциклическом ядре.

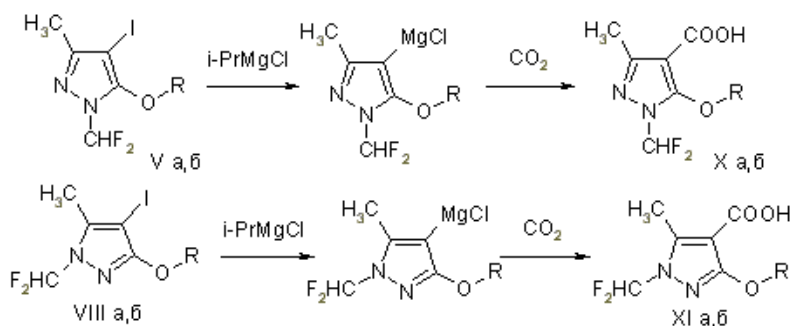
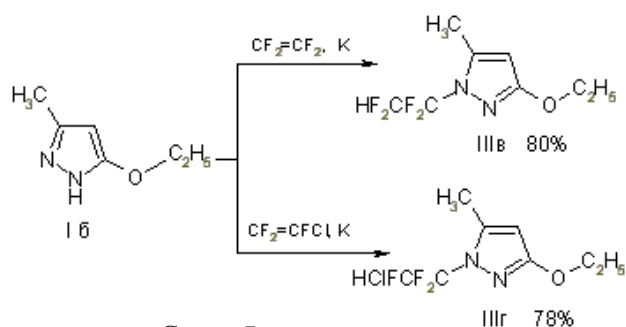


Схема 4.

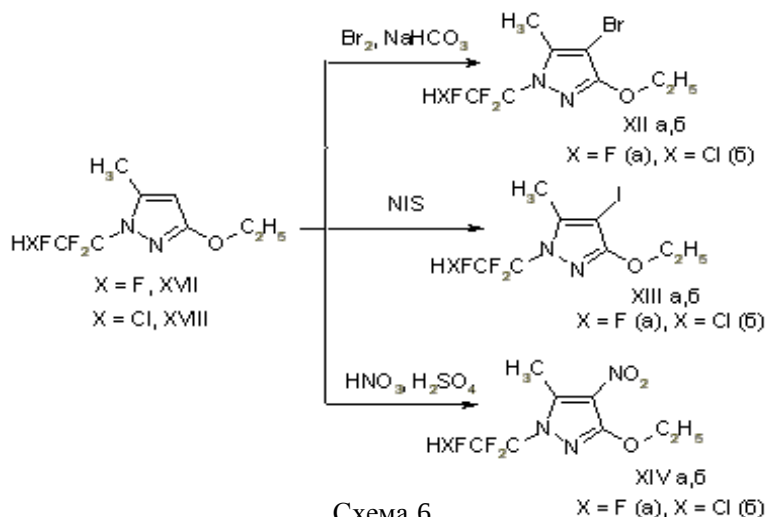
жащих дифторметильную группу, поскольку реакции металлирования мешал относительно кислый атом водорода группы CF_2H . Карбоновые кислоты X а,б, XI а,б при нагревании как в кислой, так и в щелочной среде отщепляют дифторметильную, но сохраняют эфирные группировки.

2-Н-Тетрафторэтильная и 2-Н-хлортрифторэтильные группы более устойчивы к гидролизу, чем дифторметильная. Нами было изучено взаимодействие соединения I б с тетрафторэтиленом и трифторхлорэтиленом в тетрагидрофуране в присутствии каталитических количеств их калиевых производных. В результате, в отличие от реакции дифторметилирования, с высоким выходом были получены только региоизомеры III в,г. В реакционной среде в незначительных количествах (около 3 %) присутствовали продукты II в,г, которые отделялись вакуумной перегонкой. Такое течение реакции можно объяснить меньшей реакционной способностью тетрафторэтилена и трифторхлорэтилена по сравнению с дифторкарбеном. Атом азота пиразола, соседний с обладающей отрицательным индуктивным эффектом этоксигруппой, менее нуклеофилен, чем атом азота, соседствующий с метильной группой. Однако в случае высокореакционноспособного дифторкарбена реакция проходит неселективно, тогда как менее электрофильные полифторэтилены реагируют преимущественно по более активному центру (схема 5).



Соединения II в,г в тех же условиях, что и их дифторметильные аналоги, вступают в реакции с бромом, иодсукцинимидом и нитрующей смесью, образуя соответствующие бром- (XII а,б), иод- (XIII а,б) или нитро- (XIV а,б) производные (схема 6).

Иодпроизводные XV а,б были введены во



взаимодействие с цианидом меди в диметилацетамиде. В результате были получены продукты нуклеофильного замещения атома иода в ядре — соответствующие нитрилы XV а,б. При попытке гидролиза этих нитрилов до соответствующих карбоновых кислот действием концентрированной серной кислоты при 100—120 °С происходит гидролиз эфирной группы, с сохранением амидной. В результате были получены соответствующие 1-полифторалкил-4-аминокарбонил-5-метилпиразол-3-оны (XVI а,б). Выходы соединений XVI а,б составляли 40—45 %. При гидролизе происходила частичная деструкция фторированной группы. Соединения XVI а,б представляют собой высокоплавкие, устойчивые к действию кислот вещества, растворяющиеся на холоду без разложения в разбавленных щелочах. Нагревание их щелочных растворов приводит к полному гидролизу и отщеплению фторированной группировки (схема 7).

Таким образом, нами исследованы химические свойства N-дифторметил- и N-2Н-тетрафторэтилпиразолов, содержащих метильную и алкоксильные группы в положениях 3 и 5 гетероциклического ядра, получены соответствующие галоген-, нитро-, циан- и карбоксипроизводные. Впервые получены реактивы Гриньяра для соединений, содержащих дифторметильную группу у атома азота. Характеристики описанных выше соединений представлены в таблице.

Спектры ЯМР ^1H (300 МГц) и ^{19}F (282.2 МГц) снимали на приборе Varian VXR-300 в растворе CDCl_3 , используя TMS и CFCl_3 в качестве внутреннего стандарта. Спектры соединений X а,б, XI а,б и XVI а,б сняты в растворе $\text{DMSO}-d_6$.

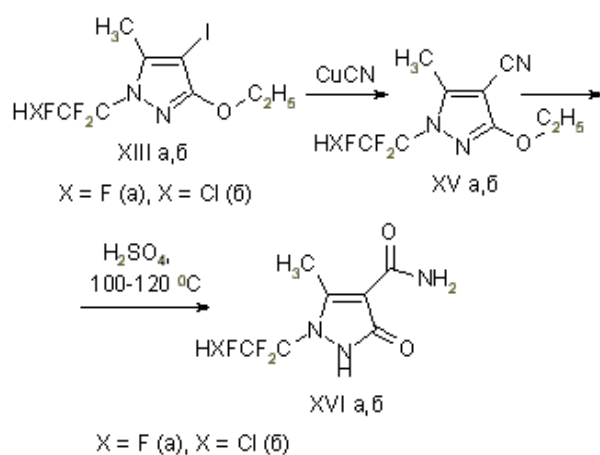


Схема 7.

1-Дифторметил-3-метил-5-алкокси-1H-пиразолы (II a,b) и 1-дифтор-метил-3-алкокси-5-метилпиразолы (III a,b). В трехгорлый реактор емкостью 500 мл, снабженный эффективной магнитной мешалкой, термометром, барботером для ввода газа и капельной воронкой с компенсатором со счетчиком пузырьков, помещали раствор 29 г (0.5 моль) едкого кали в 100 мл воды и 1 г тетрабутиламмоний тетрафторбората. Пропускали ток фреона и при перемешивании постепенно добавляли в течение 5 мин из капельной воронки раствор 0.1 моль соответствующего 3-метил-5-алкокси-1H-пиразола (I a,b) в 150 мл диэтилового эфира, охлаждая реакционную смесь ледяной баней. После окончания прибавления перемешивали, продолжая барботировать дифторхлорметан, до прекращения поглощения фреона (около 4 ч), поддерживая в реакционной смеси температуру не выше 25—27 °С. Реакция сопровождается экзотермическим эффектом (при нагревании щелочных растворов проходит гидролиз образовавшихся дифторметильных производных). Реакционную смесь переносили в делительную воронку, отделяли органический слой, водный экстрагировали 50 мл диэтилового эфира. Объединенные органические вытяжки сушили MgSO_4 . В случае дифторметилирования соединения I а остаток, состоящий из смеси продуктов II а и III а, подвергали фракционной перегонке в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 47—49 °С (15 мм. рт. ст.), отделив таким образом продукт III а. Кубовый остаток после отделения фракции растворяли при нагревании в 100 мл гексана и нагревали при перемешивании с 2 г силикагеля. После фильтрации адсорбента отгоня-

ли растворитель до остаточного объема 20 мл. Раствор выдерживали в холодильнике 12 ч при +5 °С. Выпавшие кристаллы продукта II а отфильтровывали и промывали холодным гексаном. В случае дифторметилирования соединения I б смесь продуктов II б и III б разделяли хроматографически на силикагеле MN-Kieselgel-60 (элюент — хлороформ : четыреххлористый углерод = 1:5). Соединение III б имеет $R_f = 0.4$, а соединение II б — $R_f = 0.7$.

1-2H-Тетрафторэтил-3-этокси-5-метилпиразолы (III в) и 1-2H-хлортрифторэтил-3-этокси-5-метилпиразолы (III г). К раствору 6.3 г (0.05 моль) соединения I б в 70 мл безводного тетрагидрофурана прибавляли 0.2 г (0.005 моль) металлического калия. Перемешивали при комнатной температуре до полного растворения металла. Затем насыщали реакционную смесь тетрафторэтиленом или трифторхлорэтиленом и продолжали пропускать ток газа при интенсивном перемешивании, добиваясь полного поглощения. После прекращения поглощения (приблизительно 12—14 ч) растворитель отгоняли в вакууме, остаток перегоняли в вакууме.

1-Дифторметил-3-метил-4-бром-5-алкокси-1H-пиразолы (IV a,b), 1-дифторметил-3-алкокси-4-бром-5-метилпиразолы (VII a,b) и 1-полифторэтил-3-этокси-4-бром-5-метилпиразолы (XII a,b). К смеси 20 ммоль соответствующего соединения II a,b или III а–г, 30 мл воды и 3 г гидрокарбоната натрия прибавляли при интенсивном перемешивании 3.2 г (20 ммоль) брома и перемешивали при комнатной температуре до обесцвечивания реакционной смеси. Экстрагировали эфиром (3×20 мл), эфирные вытяжки промывали водой (3×50 мл), 2 %-м раствором NaHSO_3 (50 мл) и снова водой (50 мл). Сушили над MgSO_4 , эфир отгоняли, остаток перегоняли в вакууме или кристаллизовали из гексана.

1-Дифторметил-3-метил-4-иод-5-алкокси-1H-пиразолы (V a,b), 1-дифтор-метил-3-алкокси-4-иод-5-метилпиразолы (VIII a,b) и 1-полифторэтил-3-алкокси-4-иод-5-метилпиразолы (XIII a,b). К раствору 0.02 моль соответствующего соединения II a,b или III а–г в 15 мл 90 %-й H_2SO_4 прибавляли при перемешивании 4.75 г (0.021 моль) N-иодсукцинимиды. Перемешивали при 20—25 °С до появления интенсивной окраски иода. Выливали на лед, экстрагировали эфиром (3×20 мл), эфирные вытяжки промывали водой (3×50 мл), 5 %-м раствором NaHSO_3 (50 мл) и снова водой (50 мл). Сушили над MgSO_4 и после фильтрации осушителя эфир отго-

Характеристики синтезированных соединений II—XVI

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Т. кип., °C (мм рт.ст.)	Брутто-формула	Найдено, %			Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J, Гц)	Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д. (J, Гц)
					C	H	N		
II a	35	85–87		$\text{C}_6\text{H}_8\text{F}_2\text{N}_2\text{O}$	44.57	4.97	17.28	2.20 (3H, c, CH_3); 3.85 (3H, c, OCH_3); 5.35 (1H, c, CH); 6.96 (1H, т, J=60, CHF_2)	–97.65 (2F, д, J=60, CHF_2)
б	34	37–38	102–103 (35)	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}$	44.45	4.72	17.46	1.41 (3H, т, CH_3); 2.19 (3H, c, CH_3); 4.11 (2H, кв, CH_2); 5.32 (1H, c, CH); 6.97 (1H, т, J=60, CHF_2)	–97.52 (2F, д, J=60, CHF_2)
III a	29		48–50 (15)	$\text{C}_6\text{H}_8\text{F}_2\text{N}_2\text{O}$	44.54	4.72	17.51	2.34 (3H, c, CH_3); 3.85 (3H, c, OCH_3); 5.61 (1H, c, CH); 6.96 (1H, т, J=60, CHF_2)	–96.12 (2F, д, J=60, CHF_2)
б	37	41–42 (35)	97–99 (35)	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}$	47.86	5.72	15.93	1.35 (3H, т, CH_3); 2.35 (3H, c, CH_3); 4.18 (2H, кв, CH_2); 5.61 (1H, c, CH); 6.95 (1H, т, J=60, CHF_2)	–93.02 (2F, д, J=60, CHF_2)
в	78		83–84 (10)	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}$	42.40	4.45	12.23	1.39 (3H, т, CH_3); 2.36 (3H, c, CH_3); 4.25 (2H, кв, CH_2); 5.63 (1H, c, CH); 6.57 (1H, т, J _{H-F} =53, J _{H-F} =4.7, CHF_2)	–97.14 (2F, c, NCF_2); –138.95 (2F, д, CF_2H)
г	82		103–105 (25)	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ClF}_3\text{N}_2\text{O}$	28.14	1.41	19.96	1.34 (3H, т, CH_3); 2.36 (3H, c, CH_3); 4.14 (2H, кв, CH_2); 5.61 (1H, c, CH); 6.92 (1H, д, т, J _{H-F} =53, J _{H-F} =4.7, CHClF)	–94.23 (2F, д, л, CF_2); –154.53 (1F, м, CHClF)
IV a	77	39–40		$\text{C}_6\text{H}_7\text{BrF}_2\text{N}_2\text{O}$	28.18	1.42	19.72	2.69 (3H, c, CH_3); 3.81 (3H, c, OCH_3); 6.95 (1H, т, J _{H-F} =60, CHF_2)	–94.55 (2F, д, J=60, CHF_2)
б	79	26–29 (20)	103–105 (20)	$\text{C}_7\text{H}_9\text{BrF}_2\text{N}_2\text{O}$	31.27	3.15	31.27	1.40 (3H, т, CH_3); 2.31 (3H, c, CH_3); 4.07 (2H, кв, CH_2); 6.97 (1H, т, J=60, CHF_2)	–96.51 (2F, д, J=60, CHF_2)
V a	78	14–16 (0.02)	43–45 (0.02)	$\text{C}_6\text{H}_7\text{F}_2\text{IN}_2\text{O}$	(43.79)	(44.06)	(44.06)	2.59 (3H, c, CH_3); 3.81 (3H, c, OCH_3); 6.95 (1H, т, J _{H-F} =60, CHF_2)	–94.55 (2F, д, J=60, CHF_2)
б	72	31–32		$\text{C}_7\text{H}_9\text{F}_2\text{IN}_2\text{O}$	(41.75)	(42.01)	(42.01)	1.41 (3H, т, CH_3); 2.33 (3H, c, CH_3); 4.13 (2H, кв, CH_2); 6.94 (1H, т, J=60, CHF_2)	–96.59 (2F, д, J=60, CHF_2)
VI a	49	71–72		$\text{C}_6\text{H}_7\text{F}_2\text{N}_3\text{O}_3$	34.91	3.32	20.06	2.71 (3H, c, CH_3); 4.22 (3H, c, OCH_3); 7.04 (1H, т, J=60, CHF_2)	–93.51 (2F, д, J=60, CHF_2)
б	58	42–44		$\text{C}_7\text{H}_9\text{F}_2\text{N}_3\text{O}_3$	34.79	3.41	20.29	1.48 (3H, т, CH_3); 2.51 (3H, c, CH_3); 4.25 (2H, кв, CH_2); 7.04 (1H, т, J=60, CHF_2)	–98.07 (2F, д, J=60, CHF_2)
VII a	70	31–32 (20)	98–100 (20)	$\text{C}_7\text{H}_9\text{BrF}_2\text{N}_2\text{O}$	37.87	4.10	18.81	2.41 (3H, c, CH_3); 4.06 (3H, c, OCH_3); 6.89 (1H, т, J=60, CHF_2)	–93.14 (2F, д, J=60, CHF_2)
б	76	36–37		$\text{C}_7\text{H}_9\text{BrF}_2\text{N}_2\text{O}$	38.02	3.91	19.00	1.33 (3H, т, CH_3); 2.71 (3H, c, CH_3); 4.12 (2H, кв, CH_2); 6.88 (1H, т, J=60, CHF_2)	–94.57 (2F, д, J=60, CHF_2)
VIII a	74	60–61		$\text{C}_7\text{H}_9\text{F}_2\text{IN}_2\text{O}$	(41.83)	(42.01)	(42.01)	2.39 (3H, c, CH_3); 3.92 (3H, c, OCH_3); 6.93 (1H, т, J=60, CHF_2)	–92.80 (2F, д, J=60, CHF_2)

Соединение	Выход, %	Т.пл., °C	Т.кип., °C (мм рт.ст.)	Брутто-формула	Найдено, %				Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц)	Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д. (J , Гц)
					C	H	N	Br (I)		
VIII б	92	25-27	88-90 (10)	$\text{C}_6\text{H}_7\text{F}_2\text{IN}_2\text{O}$					1.39 (3H, т, CH_3); 2.38 (3H, с, CH_3); 4.24 (2H, кв, CH_2); 6.91 (1H, т, $J=60$, CHF_2)	-92.57 (2F, д, $J=60$, CHF_2)
IX а	58	114-115		$\text{C}_6\text{H}_7\text{F}_2\text{N}_3\text{O}_3$	34.83 34.79	3.50 3.41	20.22 20.29		2.89 (3H, с, CH_3); 4.12 (3H, с, OCH_3); 7.16 (1H, т, $J=60$, CHF_2)	-94.57 (2F, д, $J=60$, CHF_2)
б	53	74-75		$\text{C}_7\text{H}_9\text{F}_2\text{N}_3\text{O}_3$	37.98 38.02	4.02 3.91	19.31 19.00		1.46 (3H, т, CH_3); 2.78 (3H, с, CH_3); 4.42 (2H, кв, CH_2); 7.01 (1H, т, $J=60$, CHF_2)	-96.91 (2F, д, $J=60$, CHF_2)
X а	64	154-156		$\text{C}_7\text{H}_8\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_3$	40.65 40.78	3.83 3.91	13.63 13.59		2.35 (3H, с, CH_3); 4.21 (3H, с, OCH_3); 7.14 (1H, т, $J=60$, CHF_2); 12.0 (1H, уш.с, COOH)	-96.60 (2F, д, $J=60$, CHF_2)
б	60	109-111		$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_3$	43.50 43.64	4.55 4.58	12.76 12.72		1.42 (3H, т, CH_3); 2.44 (3H, с, CH_3); 4.52 (2H, кв, CH_2); 7.07 (1H, т, $J=60$, CHF_2); 12.0 (1H, уш.с, COOH)	-95.35 (2F, д, $J=60$, CHF_2)
XI а	64	191-192		$\text{C}_7\text{H}_8\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_3$	40.66 40.78	3.70 3.91	13.51 13.59		2.68 (3H, с, CH_3); 3.97 (3H, с, OCH_3); 7.17 (1H, т, $J=60$, CHF_2); 12.0 (1H, уш.с, COOH)	-96.69 (2F, д, $J=60$, CHF_2)
б	57	181-182		$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_3$	43.61 43.64	4.48 4.58	13.18 12.72		1.37 (3H, т, CH_3); 2.67 (3H, с, CH_3); 4.28 (2H, кв, CH_2); 7.11 (1H, т, $J=60$, CHF_2); 12.0 (1H, уш.с, COOH)	-95.35 (2F, д, $J=60$, CHF_2)
XII а	80	105-107 (20)		$\text{C}_8\text{H}_9\text{BrF}_4\text{N}_2\text{O}$					1.44 (3H, т, CH_3); 2.80 (3H, с, CH_3); 4.37 (2H, кв, CH_2); 6.55 (1H, т.т, $J_{\text{H-F}}=53$, $J_{\text{H-F}}=4.7$, CHF_2)	-96.91 (2F, с, NCF_2); -138.62 (2F, д, CF_2H)
б	74	110-112 (15)		$\text{C}_8\text{H}_9\text{BrClF}_3\text{N}_2\text{O}$	29.77 29.82	2.68 2.80			1.39 (3H, т, CH_3); 2.46 (3H, с, CH_3); 4.16 (2H, кв, CH_2); 6.94 (1H, д. т, $J_{\text{H-F}}=53$, $J_{\text{H-F}}=4.7$, CHClF)	-93.12 (2F, д.д., CF_2); -154.55 (1F, м, CHClF)
XIII а	93	108-110 (10)		$\text{C}_8\text{H}_9\text{F}_4\text{IN}_2\text{O}$	(35.54) (36.05)				1.39 (3H, т, CH_3); 2.42 (3H, с, CH_3); 4.23 (2H, кв, CH_2); 6.56 (1H, т.т, $J_{\text{H-F}}=53$, $J_{\text{H-F}}=4.7$, CHF_2)	-95.23 (2F, с, NCF_2); -138.64 (2F, д, CF_2H)
б	77	72-74 (0.02)		$\text{C}_8\text{H}_9\text{ClF}_3\text{IN}_2\text{O}$	(33.28) (34.44)				1.39 (3H, т, CH_3); 2.43 (3H, с, CH_3); 4.26 (2H, кв, CH_2); 6.90 (1H, д. т, $J_{\text{H-F}}=53$, $J_{\text{H-F}}=4.7$, CHClF)	-93.07 (2F, д.д., CF_2); -154.32 (1F, м, CHClF)
XIV а	73	135-137 (25)		$\text{C}_8\text{H}_9\text{F}_4\text{N}_3\text{O}_3$	35.39 35.43	3.40 3.35	15.65 15.50		1.84 (3H, т, CH_3); 2.80 (3H, с, CH_3); 4.77 (2H, кв, CH_2); 7.05 (1H, т.т, $J_{\text{H-F}}=53$, $J_{\text{H-F}}=4.7$, CHF_2)	-97.14 (2F, с, NCF_2); -138.95 (2F, д, CF_2H)
б	45	140-142 (15)		$\text{C}_8\text{H}_9\text{ClF}_3\text{N}_3\text{O}_3$	33.47 33.41	3.07 3.17	14.77 14.61		1.50 (3H, т, CH_3); 2.73 (3H, с, CH_3); 4.36 (2H, кв, CH_2); 7.12 (1H, д. т, $J_{\text{H-F}}=53$, $J_{\text{H-F}}=4.7$, CHClF)	-93.07 (2F, д.д., CF_2); -154.32 (1F, м, CHClF)

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Т. кип., °C (мм рт.ст.)	Брутто-формула	Найдено, %				Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J, Гц)	Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д. (J, Гц)
					C	H	N	Br (I)		
XV a	60		61–62 (0.2)	$\text{C}_9\text{H}_9\text{F}_4\text{N}_3\text{O}$	43.15 43.03	3.53 3.61	16.81 16.72		1.39 (3H, т, CH_3); 2.55 (3H, с, CH_3); 4.23 (2H, кв, CH_2); 6.79 (1H, т.т., $^2J_{\text{H-F}}=53$, $^3J_{\text{H-F}}=4.7$, CH_2F)	–98.14 (2F, с, NCF_2); –138.60 (2F, д, CF_2H)
6	57		71–73 (0.2)	$\text{C}_9\text{H}_9\text{ClF}_4\text{N}_3\text{O}$	40.60 40.39	3.51 3.39	15.88 15.70		1.40 (3H, т, CH_3); 2.55 (3H, с, CH_3); 4.29 (2H, кв, CH_2); 6.91 (1H, д.т., $^2J_{\text{H-F}}=53$, $^3J_{\text{H-F}}=4.7$, CHClF)	–93.80 (2F, д.д., CF_2); –155.31 (1F, м, CHClF)
XVI a	41	208–210		$\text{C}_7\text{H}_7\text{F}_4\text{N}_3\text{O}_2$	34.77 34.86	2.72 2.92	17.48 17.42		2.62 (3H, с, CH_3); 6.90 (1H, уш.с, CONH_2); 7.07 (1H, т.т., $^2J_{\text{H-F}}=53$, $^3J_{\text{H-F}}=4.7$, CH_2F); 7.41 (1H, уш.с, CONH_2); 12.22 (1H, уш.с, NH)	–94.54 (2F, с, NCF_2); –136.60 (2F, д, CF_2H)
6	42	223–224		$\text{C}_7\text{H}_7\text{ClF}_3\text{N}_3\text{O}_2$	32.77 32.63	2.89 2.73	16.24 16.31		2.65 (3H, с, CH_3); 6.94 (1H, уш.с, CONH_2); 7.39 (1H, уш.с, CONH_2); 7.45 (1H, д.т., $^2J_{\text{H-F}}=53$, $^3J_{\text{H-F}}=4.7$, CHClF); 12.23 (1H, уш.с, NH)	–93.80 (2F, д.д., CF_2); –155.31 (1F, м, CHClF)

няли, остаток перегоняли в вакууме или кристаллизировали из гексана.

1-Дифторметил-3-метил-4-нитро-5-алкокси-пиразолы (VI a,b), 1-дифторметил-3-алкокси-4-нитро-5-метилпиразолы (IX a,b) и 1-полифторэтил-3-алкокси-4-нитро-5-метилпиразолы (XIV a,b). К смеси 6 мл H_2SO_4 ($d=1.84$) и 5 мл HNO_3 ($d=1.52$) прибавляли при перемешивании 20 ммоль соответствующего соединения I a,b или II a–г. Реакционную смесь перемешивали при 25–30 °C 3 ч, оставляли на ночь. Выливали на лед, нейтрализовали раствором соды, экстрагировали эфиром (3×20 мл), эфирные вытяжки промывали водой (3×50 мл), сушили над MgSO_4 и после фильтрации осушителя эфир отгоняли, остаток перегоняли в вакууме или кристаллизировали из гексана.

1-Дифторметил-3-метил-4-карбокси-5-алкокси-пиразолы (X a,b), 1-дифторметил-3-алкокси-4-карбокси-5-метилпиразолы (XI a,b). В трехгорлый реактор емкостью 100 мл в инертной сухой атмосфере помещали раствор 0.006 моль соединения V a,b или VIII a,b в 20 мл безводного тетрагидрофурана. Охлаждали при перемешивании до –70 °C и при этой температуре прикапывали 12.6 мл 0.5 М раствора изопропилмагний хлорида в тетрагидрофуране в течение 10 мин. При этом температура поднимается до –50 °C. Перемешивали при этой температуре 30 мин, а затем снова охлаждали до –80 °C и конденсировали в реакционную смесь 3 г углекислого газа. Постепенно при перемешивании нагревали до комнатной температуры и оставляли на 1 ч. Растворитель упаривали в вакууме. К остатку добавляли 30 мл диэтилового эфира и 10 мл 2%-го раствора соляной кислоты. Интенсивно перемешивали. В случае выпадения кристаллов (сырого продукта) их отфильтровывали. Отделяли водный слой. Эфирный слой упаривали, остаток объединяли с нерастворившимся продуктом и кристаллизировали из водного метанола (1:1).

1-Полифторэтил-3-алкокси-4-циано-5-метилпиразолы (XV a,b). К раствору 2.9 г (0.02 моль) соответствующего соединения XIV a,b в 15 мл безводного диметилацетамида прибавляли 2.7 г (0.03 моль) CuCN . Реакционную смесь кипятили при перемешивании 20 ч, добавляли 100 мл воды, продукт экстрагировали эфиром и выделяли хроматографически (силикагель MN-Kieselgel-60, элюент — хлороформ, $R_f \approx 0.8$).

1-Полифторалкил-4-аминокарбонил-5-ме-

тилпіразол-3-они (XVI а,б). Смесь 10 ммоль соответствующего соединения XVII а,б,в и 5 мл концентрированной (92—95 %) серной кислоты нагревали при 100—120 °С. Охлаждали, добавляли 15 г льда. Выпавший осадок отфильтровывали и кристаллизовали из метанола с водой (1:1).

РЕЗЮМЕ Досліджено хімічні властивості N-дифторметил- та N-2H-тетрафторетилпіразолів, що містять метильну та алкоксильні групи в положеннях 3 та 5 гетероциклічного ядра. Отримано відповідні галоген-, нітро-, ціан- і карбоксипохідні.

SUMMARY The chemical properties of N-difluoromethyl and N-2H-tetrafluoroethylpyrazoles with methyl- and alkoxygroups in positions 3 and 5 of heterocyclic ring were investigated. The corresponding halogen, nitro, and carboxy derivatives were obtained.

1. Filler R., Kobayashi Y., Yagupolskii L.M. Organofluorine compounds in medicinal chemistry and biomedical application. -Amsterdam: Elsevier, 1993.
2. Becker A. Inventory of industrial fluoro-biochemicals. -Paris; Eyrolles, 1996.
3. Ягупольский Л.М., Кондратенко Н.В., Тимофеева Г.Н. и др. // Журн. орган. химии. -1980. -**16**, № 12. -С. 2508—2513.
4. Яровенко Н.Н., Ракиш М.А., Шеманина В.Н., Васильева А.С. // Там же. -1957. -**27**, № 11. -С. 2246—2252.
5. England D.C., Melby L.R., Dietrich M.A., Lidsney R.V. // J. Amer. Chem. Soc. -1960. -**82**, № 10. -Р. 5116—5123.
6. Dayan F.E., Duke S.O., Weete J.D., Hancock G. // Pestic. Sci. -1999. -**51**, № 1. -Р. 65—73.
7. Петко К.И., Соколенко Т.М., Ягупольский Л.М. // Химия гетероцикл. соединений. -2006. -№ 9. -С. 1355—1365.
8. Barnukow G., Stricmann G. // Ber. -1967. -**100**, № 8. -S. 1661—1666.
9. Полудненко В.Г., Дидинская О.Б., Пожарский А.Ф. // Химия гетероцикл. соединений. -1984. -№ 2. -С. 520—524.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 28.10.2008

УДК 547.792 + 547.239.1 + 547.869

В.В. Шумік, Н.В. Мельниченко, І.Ф. Цимбал, В.С. Толмачова, М.В. Вовк

СИНТЕЗ 5-ТРИФЛУОРОМЕТИЛЗАМІЩЕНИХ 5,6-ДИГІДРО-7Н-[1,2,4]ТРИАЗОЛО[5,1-*b*][1,3,5]ГІАДІАЗИН-7-ОНІВ

Циклоконденсацією 1,2,4-триазоло-5-тіонів з 1-арил-1-хлоро-2,2,2-трифлуороетилізоціанатами синтезовані 5-трифлуорометил-5,6-дигідро-7Н-[1,2,4]-триазоло[5,1-*b*][1,3,5]гіадіазин-7-они.

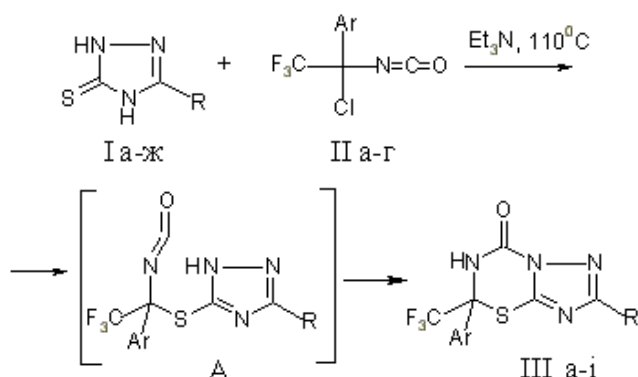
2,6-Дизаміщені [1,2,4]триазоло[1,5-*b*][1,3,5]гіадіазин-7-они є сполуками з вираженою фунгіцидною, гербіцидною та інсектицидною активністю [1, 2]. В літературі описаний метод їх синтезу, в якому добувають 1,3,5-гіадіазинового циклу до 1,2,4-триазольного здійснюється за рахунок конденсації 2-заміщених 1,2,4-триазол-5-тіонів з *N*-заміщеними *N*-хлорометилкарбамоїлхлоридами [1, 2]. Варто зазначити, що в той час коли *N*-феніл-*N*-хлорометилкарбамоїлхлорид є відносно доступним реагентом і отримується реакцією *N*-метилформаніліду з хлором [3] або сульфурілхлоридом [2], синтез *N*-етил-*N*-хлорометилкарбамоїлхлориду базується на взаємодії 1,3,5-триетилпергідросим-триазину з високотоксичними фосгеном [4]

або біс(трихлорометил)карбонатом (трифосгеном) [2]. Окрім цього, вказаний метод має суттєві синтетичні обмеження і не дає змоги вводити в положення 5 біциклічної системи замісники, які відіграють істотну роль в наданні органічній молекулі ліпофільності та метаболічної стабільності [5]. До них, зокрема, відноситься трифлуорометильна група, наявність якої сприяє полегшенню сорбції та транспортуванню молекул у біологічних системах і таким чином поліпшує фармакокінетичні властивості речовин, які є кандидатами в лікарські препарати.

Нами розроблений спосіб синтезу раніше невідомих 5-трифлуорометилзаміщених похідних вказаної конденсованої системи, який ґрунтується

© В.В. Шумік, Н.В. Мельниченко, І.Ф. Цимбал, В.С. Толмачова, М.В. Вовк, 2009

на циклоконденсації 1,2,4-триазол-5-тіонів (I а–ж) з 1-арил-1-хлоро-2,2,2-трифлуороетилоціанатами (II а–г), які є унікальними електрофільними синтез-блоками для дизайну різноманітних трифлуорометилвмісних гетероциклічних сполук [6–8]. Встановлено, що 1,2,4-триазол-5-тіони (I а–ж) реагують з ізоціанатами (II а–г) при нагріванні в киплячому толуені в присутності триетиламіну з утворенням 5-трифлуорометил-5,6-дигідро-7H-[1,2,4]-триазоло[5,1-*b*][1,3,5]тіадіазин-7-онів (III а–і) з виходами 68–87 %. З урахуванням раніше отриманих нами результатів щодо взаємодії 1-хлороалкілоціанатів з циклічними амідами тіокарбонних [9] та тіокарбамінових [10, 11] кислот можна припустити, що реакція реалізується за схемою первинного S-ізоціанатоалкілювання атома сульфору 1,2,4-триазол-5-тіону з утворенням проміжних інтермедіатів А, які згодом циклізуються до цільових продуктів III за рахунок атаки ізоціанатною групою більш основного [12, 13] атома нітрогену в положенні 1 триазольного циклу.



I : R = H (а), Et (б), цикло- C_3H_5 (в), Ph (г), 4- BrC_6H_4 (д), 4- EtC_6H_4 (е), 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2$ (є), 2-тієніл (ж);
 II : Ar = Ph (а), 4- FC_6H_4 (б), 4- MeC_6H_4 (в), 4- MeOC_6H_4 (г);
 III : R = Ar = Ph (а); R = 4- BrC_6H_4 , Ar = Ph (б); R = 2-тієніл, Ar = Ph (в); R = H, Ar = 4- FC_6H_4 (г); R = Et, Ar = 4- FC_6H_4 (д); R = Ph, Ar = 4- FC_6H_4 (е); R = 2-тієніл, Ar = 4- FC_6H_4 (є); R = цикло- C_3H_5 , Ar = 4- MeC_6H_4 (ж); R = 4- EtC_6H_4 , Ar = 4- MeOC_6H_4 (з), R = $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2$, Ar = 4- MeOC_6H_4 (і).

Запропонований синтетичний підхід відкриває препаративно зручний шлях до сполук, які можуть знайти застосування як фармацевтичні препарати, зокрема, як потенційні бензодіазепінові ліганди [14], а також, завдяки присутності в 1,3,5-тіадіазиновому циклі карбамойльного фрагмента, як перспективні об'єкти для подальшої хімічної модифікації.

Наявність у спектрах ЯМР ^{19}F синтезованих сполук синглетних сигналів CF_3 -групи в інтервалі 74–75 м.ч. переконливо свідчить про утворення 1,3,5-тіадіазин-7-онової структури, в якій вказана група зв'язана з атомом карбону тріади N–C–S [11], а не N–C–N [15]. Такий висновок доповнюється спектрами ЯМР ^{13}C , в яких атом C^5 тіадіазинового циклу прописується в типовому для sp^3 -валентного стану карбону в інтервалі 69–70 м.ч. у вигляді квартету з КССВ 28–30 Гц за рахунок розщеплення на атомах фтору сусідньої трифлуорометильної групи. Будова та склад отриманих 5-трифлуорометилвмісних [1,2,4]триазоло[5,1-*b*][1,3,5]тіадіазин-7-онів (III а–і) також підтверджені результатами елементного аналізу, ІЧ-спектрів та спектрів ЯМР ^1H .

З метою з'ясування структури синтезованих речовин як в твердому стані, так і в розчині нами були детально досліджені ІЧ-спектри сполук III а–в, д, е, і у таблетках KBr, в розчинах CH_2Cl_2 та $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CCl}_4$, а для сполуки III д у CCl_4 — при різних концентраціях та температурі. Результати досліджень значень частот і інтенсивностей смуг поглинання валентних коливань груп C=O та NH наведені в таблиці.

Як свідчать дані таблиці, в твердому стані відмінності в частотах $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ для всіх сполук незначні, а в ділянці поглинання ν_{NH} спостерігаються дві смуги, причому перша з більш низькою частотою відрізняється незначно, а друга — практично однакова. Відмінності в частотах смуг C=O і низькочастотних NH, очевидно, відображають вплив замісників Ar та R на ці групи. Друга, більш високочастотна група, також відноситься до коливань за участю NH-групи, що є характерним для багатьох амідів та лактамів [16].

В ІЧ-спектрах розчинів зберігаються ті ж особливості, що і в твердому стані. Крім цього, дослідження розчинів при різних концентраціях, особливо в суміші двох розчинників, показало, що в твердому стані ці сполуки цілком асоційовані в димери з міжмолекулярним водневим зв'язком, оскільки в спектрах не спостерігається смуг вільних C=O та NH-груп.

У розчині CCl_4 або в суміші $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CCl}_4$ прописуються дві смуги, із яких більш низькочастотну слід віднести до коливань асоціатів $\nu_{\text{ac}}(\text{C}=\text{O})$ а високочастотну — до коливань мономерних форм $\nu_{\text{mon}}(\text{C}=\text{O})$. У ділянці поглинання групи NH окрім двох смуг, які спостерігаються в твердому стані, з'являється нова вузька смуга біля 3390 cm^{-1} ,

ІЧ-спектри сполук III а–в, д, е, і

Сполука	Таблетка КВг		Розчин					
	$\nu_{C=O}$	ν_{NH}	Розчинник	$\nu_{ac(C=O)}$	$\nu_{мон(C=O)}$	$\nu_{ac(NH)}$	ν_{NH}	$\nu_{мон(NH)}$
III а	1727	3125, 3220	CH ₂ Cl ₂	—	1755 шир. см.	~3150		3365
			CH ₂ Cl ₂ +CCl ₄	1742	1762	дуже сл.		3390
б	1741	3115, 3225						
в	1739	3125, 3232	CH ₂ Cl ₂		1754	3130		3365
			CH ₂ Cl ₂ +CCl ₄	1740	1763	~3160	3240	3390
д	1750	3100, 3235	CH ₂ Cl ₂	—	~1750	3135	3235	3365
			CH ₂ Cl ₂ +CCl ₄	1737	1760	3135	3235	3390
			CCl ₄ , 25 °C	1735	—	3130	3235	3395 дуже сл.
			CCl ₄ , 75 °C	1735	1760	3130	3235	3390
е	1752	3155, 3235						
і	1757	3085, 3243	CH ₂ Cl ₂		1758	—		3365
			CCl ₄	1744	1768	—		—

яку варто віднести до $\nu_{мон(C=O)}$. При нагріванні розчину сполуки III д у CCl₄ від 25 до 75 °C смуга поглинання групи C=O розщеплюється в дублет з частотами 1735 і 1760 см⁻¹. При цьому інтенсивність першої компоненти зменшується, а другої збільшується. Зростає також інтенсивність смуги при 3390 см⁻¹ при одночасному зменшенні інтенсивності смуг при 3130 та 3235 см⁻¹. Цей факт дозволяє припустити, що смуга при 3130 см⁻¹ є смугою поглинання $\nu_{ac(NH)}$ циклічного димера, а одночасне зменшення інтенсивності смуг при 3130 та 3235 см⁻¹ при нагріванні розчину засвідчує, що смуга при 3235 см⁻¹ пов'язана з наявністю в досліджуваних сполуках NH-групи.

ІЧ-спектри записані на приладі UR-20 в таблетках КВг. Спектри ЯМР ¹H, ¹⁹F, ¹³C розчинів речовин в DMSO-d₆ отримані на спектрометрі Varian-Gemini (робоча частота 300, 188 і 75 МГц відповідно), внутрішні стандарти — TMS (¹H, ¹³C), CCl₃F (¹⁹F).

1-Арил-1-хлоро-2,2,2-трифлуороетилізоціанати (II а–г) синтезовані за методом [17].

5-Трифлуорометил-5,6-дигідро-7H-[1,2,4]триазоло[5,1-b][1,3,5]-тіадіазин-7-они (III а–і). До суміші 50 ммоль 1,2,4-триазол-5-тіону (I а–ж) та 50 ммоль 1-арил-1-хлор-2,2,2-трифлуороетилізоціанату (II а–г) в 40 мл толуену додавали при перемішуванні розчин 0.7 мл (50 ммоль) триетиламіну в 10 мл толуену. Реакційну суміш кип'ятили при перемішуванні впродовж 2 год, охолоджували і ви-

парювали досуха. До залишку додавали 50 мл води, осад відфільтровували, висушували і кристалізували із 80 % водного етанолу.

2,5-Дифеніл-5-трифлуорометил-5,6-дигідро-7H-[1,2,4]триазоло-[5,1-b][1,3,5]тіадіазин-7-он (III а). Вихід 68 %, т.пл. 220—221 °C. ІЧ-спектр, ν , см⁻¹: 1727 (C=O), 3125, 3220 (N–H). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч.: 7.38–7.89 м (10H_{аром}), 10.93 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ , м.ч.: -74.57 с (CF₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.ч.: 69.51 кв (C⁵, ²J_{C–F}=32 Гц), 124.06 кв (CF₃, ¹J_{C–F}=274 Гц), 126.49, 127.29, 128.40, 129.00, 129.24, 130.77, 132.03 (C_{аром}), 144.49 (C²), 149.97 (C^{3a}), 161.87 (C=O).

Знайдено, %: C 54.02; H 3.14; N 12.03. C₁₇H₁₁F₃N₄OS. Вирахувано, %: C 54.25; H 2.95; N 11.89.

2-(4-Бромовеніл)-5-трифлуорометил-5-феніл-5,6-дигідро-7H-[1,2,4]триазоло-[5,1-b][1,3,5]тіадіазин-7-он (III б). Вихід 87 %, т.пл. 287—289 °C. ІЧ-спектр, ν , см⁻¹: 1741 (C=O), 3115, 3225 (N–H). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч.: 7.55–7.95 м (9H_{аром}), 10.94 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ , м.ч.: -74.09 с (CF₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.ч.: 69.82 кв (C⁵, ²J_{C–F}=32 Гц), 123.86 кв (CF₃, ¹J_{C–F}=282 Гц), 125.08, 127.34, 127.73, 129.53, 130.78, 132.07, 132.54, 136.11 (C_{аром}), 144.48 (C²), 150.29 (C^{3a}), 160.88 (C=O).

Знайдено, %: C 44.53; H 2.35; N 12.26. C₁₇H₁₀F₃N₄OS. Вирахувано, %: C 44.85; H 2.21; N 12.31.

2-(Тіснїл-2)-5-трифлуорометил-5-феніл-5,6-дигідро-7H-[1,2,4]триазоло[5,1-b][1,3,5]тіадіазин-7-он (III в). Вихід 74 %, т.пл. 232—233 °C. ІЧ-

спектр, ν , см^{-1} : 1739 ($\text{C}=\text{O}$), 3125, 3232 ($\text{N}-\text{H}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 7.17 т ($1\text{H}_{\text{аром}}$), 7.54–7.81 м ($7\text{H}_{\text{аром}}$), 10.94 с (1H , NH). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.ч.: –74.59 с (CF_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 69.48 кв (C^5 , $^2J_{\text{C-F}}=31$ Гц), 124.40 кв (CF_3 , $^1J_{\text{C-F}}=286$ Гц), 127.32, 128.39, 128.71, 129.27, 129.79, 130.83, 130.89, 132.10 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 144.37 (C^2), 150.14 (C^{3a}), 158.17 ($\text{C}=\text{O}$).

Знайденно, %: 46.89; Н 2.52; N 14.60. $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$. Вирахувано, %: С 47.12; Н 2.37; N 14.65.

*5-Трифлуорометил-5-(4-флуорофеніл)-5,6-дигідро-7Н-[1,2,4]триазоло-[5,1-*b*][1,3,5]тіадіазин-7-он (III з)*. Вихід 79 %, т.пл. 197–198 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 1751 ($\text{C}=\text{O}$), 3112, 3230 ($\text{N}-\text{H}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 7.34 т ($2\text{H}_{\text{аром}}$), 7.82–7.86 м ($2\text{H}_{\text{аром}}$), 8.23 с ($1\text{H}_{\text{триазол}}$), 10.88 с (1H , NH). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.ч.: –74.87 с (CF_3), –110.31 с ($4\text{-FC}_6\text{H}_4$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 68.75 кв (C^5 , $^2J_{\text{C-F}}=31$ Гц), 123.53 кв (CF_3 , $^1J_{\text{C-F}}=284$ Гц), 116.18 д (CF , $J_{\text{C-F}}=21$ Гц), 128.38, 130.16, 130.43 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 144.35 (C^2), 148.84 (C^{3a}), 152.85 ($\text{C}=\text{O}$).

Знайденно, %: С 41.79; Н 2.08; N 17.45. $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$. Вирахувано, %: С 41.51; Н 1.90; N 17.61.

*2-Етил-5-трифлуорометил-5-(4-флуорофеніл)-5,6-дигідро-7Н-[1,2,4]триазоло-[5,1-*b*][1,3,5]тіадіазин-7-он (III д)*. Вихід 83 %, т.пл. 186–187 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 1750 ($\text{C}=\text{O}$), 3100, 3235 ($\text{N}-\text{H}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 1.21 т (3H , CH_3), 2.65 кв (2H , CH_2), 7.32 т ($2\text{H}_{\text{аром}}$), 7.76–7.80 м ($2\text{H}_{\text{аром}}$), 10.81 с (1H , NH). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.ч.: –74.49 с (CF_3), –110.15 с ($4\text{-FC}_6\text{H}_4$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 11.39 (CH_3), 21.14 (CH_2), 68.72 кв (C^5 , $^2J_{\text{C-F}}=32$ Гц), 123.75 кв (CF_3 , $^1J_{\text{C-F}}=286$ Гц), 111.23 д (CF , $J_{\text{C-F}}=21$ Гц), 128.29, 130.12, 130.64 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 144.42 (C^2), 148.85 (C^{3a}), 166.35 ($\text{C}=\text{O}$).

Знайденно, %: С 45.33; Н 2.84; N 16.43. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$. Вирахувано, %: С 45.10; Н 2.91; N 16.18.

*2-Феніл-5-трифлуорометил-5-(4-флуорофеніл)-5,6-дигідро-7Н-[1,2,4]триазоло-[5,1-*b*][1,3,5]тіадіазин-7-он (III е)*. Вихід 70 %, т.пл. 225–227 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 1752 ($\text{C}=\text{O}$), 3155, 3235 ($\text{N}-\text{H}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 7.32–8.03 м ($9\text{H}_{\text{аром}}$), 10.90 с (1H , NH). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.ч.: –74.77 с (CF_3), –110.30 с ($4\text{-FC}_6\text{H}_4$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 68.86 кв (C^5 , $^2J_{\text{C-F}}=32$ Гц), 124.32 кв (CF_3 , $^1J_{\text{C-F}}=282$ Гц), 116.07 д (CF , $J_{\text{C-F}}=21$ Гц), 126.43, 126.89, 128.28, 128.65, 129.85, 129.92, 130.44, 144.27 (C^2), 148.58 (C^{3a}), 161.90 ($\text{C}=\text{O}$).

Знайденно, %: С 51.50; Н 2.68; N 14.30. $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$. Вирахувано, %: С 51.78; Н 2.56; N 14.21.

2-(Тієніл-2)-5-трифлуорометил-5-(4-флуоро-

*феніл)-5,6-дигідро-7Н-[1,2,4]триазоло-[5,1-*b*][1,3,5]тіадіазин-7-он (III є)*. Вихід 69 %, т.пл. 197–198 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 1748 ($\text{C}=\text{O}$), 3136, 3245 ($\text{N}-\text{H}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 7.19 т ($1\text{H}_{\text{аром}}$), 7.36 т ($2\text{H}_{\text{аром}}$), 7.71–7.88 м ($4\text{H}_{\text{аром}}$), 10.92 с (1H , NH). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.ч.: –74.77 с (CF_3), –110.25 с ($4\text{-FC}_6\text{H}_4$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 69.00 кв (C^5 , $^2J_{\text{C-F}}=32$ Гц), 123.64 кв (CF_3 , $^1J_{\text{C-F}}=282$ Гц), 116.08 д (CF , $J_{\text{C-F}}=21$ Гц), 127.94, 128.16, 128.40, 128.63, 129.22, 129.85, 129.92, 130.86 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 144.08 (C^2), 149.70 (C^{3a}), 158.18 ($\text{C}=\text{O}$).

Знайденно, %: С 44.73; Н 2.09; N 14.51. $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{F}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$. Вирахувано, %: С 45.00; Н 2.01; N 14.65.

*2-Циклопропіл-5-трифлуорометил-5-(4-толіл)-5,6-дигідро-7Н-[1,2,4]триазоло-[5,1-*b*][1,3,5]тіадіазин-7-он (III ж)*. Вихід 77 %, т.пл. 175–176 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 1755 ($\text{C}=\text{O}$), 3137, 3235 ($\text{N}-\text{H}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 0.88–1.01 м (4H , 2CH_2), 1.96–2.02 м (1H , CH), 2.36 с (3H , CH_3), 7.32 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$), 7.62 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$), 10.62 с (1H , NH). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.ч.: –74.52 с (CF_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 7.82 (CH_2), 8.56 (CH), 20.54 (CH_3), 69.20 кв (C^5 , $^2J_{\text{C-F}}=31$ Гц), 123.16 кв (CF_3 , $^1J_{\text{C-F}}=284$ Гц), 127.08, 129.22, 129.69, 140.72 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 144.42 (C^2), 149.04 (C^{3a}), 166.69 ($\text{C}=\text{O}$).

Знайденно, %: С 51.11; Н 3.61; N 15.94. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$. Вирахувано, %: С 50.85; Н 3.70; N 15.81.

*2-(4-Етилфеніл)-5-трифлуорометил-5-(4-метоксифеніл)-5,6-дигідро-7Н-[1,2,4]триазоло-[5,1-*b*][1,3,5]тіадіазин-7-он (III з)*. Вихід 81 %, т.пл. 188–190 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 1753 ($\text{C}=\text{O}$), 3106, 3240 ($\text{N}-\text{H}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 1.24 т (3H , CH_3), 2.69 кв (2H , CH_2), 3.81 с (3H , CH_3O), 7.05 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$), 7.32 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$), 7.71 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$), 7.94 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$), 10.76 с (1H , NH). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.ч.: –74.80 с (CF_3).

Знайденно, %: С 55.03; Н 4.08; N 13.73. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$. Вирахувано, %: С 55.29; Н 3.94; N 13.73.

*2-(4-Хлорфеноксиметил)-5-трифлуорометил-5-(4-метоксифеніл)-5,6-дигідро-7Н-[1,2,4]триазоло-[5,1-*b*][1,3,5]тіадіазин-7-он (III і)*. Вихід 74 %, т.пл. 164–165 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 1757 ($\text{C}=\text{O}$), 3095, 3243 ($\text{N}-\text{H}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: ІЧ-спектр (KBr): 3.81 с (3H , CH_3O), 5.13 с (2H , CH_2), 7.01–7.05 м ($4\text{H}_{\text{аром}}$), 7.29 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$), 7.70 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$), 10.78 с (1H , NH). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.ч.: –74.85 с (CF_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 55.42 (CH_2O), 62.79 (CH_3O), 69.58 кв (C^5 , $^2J_{\text{C-F}}=32$ Гц), 123.87 кв (CF_3 , $^1J_{\text{C-F}}=286$ Гц), 114.43, 115.06, 116.52, 116.70, 129.00, 129.25, 132.56, 144.40 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 150.14 (C^2), 156.28 (C^{3a}), 160.68 ($\text{C}=\text{O}$).

Знайдено, %: С 48.19; Н 2.99; N 11.90. C₁₉H₄F₃ClN₄O₃S. Вирахувано, %: С 48.47; Н 2.99; N 11.90.

РЕЗЮМЕ. Циклоконденсацией 1,2,4-триазол-5-тионов с 1-арил-1-хлор-2,2,2-трифторэтилизотиоцианатами синтезированы 5-трифторметил-5,6-дигидро-7H-[1,2,4]-триазоло[5,1-b][1,3,5]тиадиазин-7-оны.

SUMMARY. 5-Trifluoromethyl-5,6-dihydro-7H-[1,2,4]triazolo[5,1-b][1,3,5]thiadiazin-7-ones were synthesized by cyclocondensation of 1,2,4-triazole-5-thiones with 1-aryl-1-chloro-2,2,2-trifluoroethylisocyanates.

1. Liu S., Qian X., Chen J., Song G. // *Monatsh. Chem.* -2000. -**131**. -P. 953—957.
2. Liu S., Qian X., Song G. et al. // *J. Fluor. Chem.* -2000. -**105**. -P. 111—115.
3. Ulrich H., Richter R., Whitman P.J., Sayigh A.A.R. // *J. Org. Chem.* -1974. -**39**, № 19. -P. 2897—2899.
4. Pat. 621,378.Belg. -Publ. 22.05.1962. -C.A. -1963. -Vol. 59, 9816g.
5. Filler R., Kobayashi Y., Yagupolski L.M. *Organofluorine Compounds in Medicinal Chemistry and Bio-*

medical Applications. -Amsterdam: Elsevier, 1993.

6. Gorbatenko V.I., Samarai L.I. // *Synthesis*. -1980. -№ 2. -P. 85—110.
7. Самарай Л.И., Горбатенко В.И., Вовк М.В. // *Укр. хим. журн.* -1989. -**55**, № 9. -С. 966—979.
8. Вовк М.В., Бальон Я.Г. // *Журн. орган. фарм. хімії*. -2003. -**1**, № 3—4. -С. 26—44.
9. Вовк М.В., Давидюк Ю.Н., Самарай Л.И. // *Журн. орган. хим.* -1991. -**27**, № 7. -С. 1480—1486.
10. Вовк М.В., Давидюк Ю.М., Самарай Л.И. // *Укр. хим. журн.* -1993. -**59**, № 2. -С. 195—196.
11. Вовк М.В., Давидюк Ю.М., Самарай Л.И. // Там же. -1992. -**58**, № 2. -С. 54—57.
12. Potts K.T., Husain S. // *J. Org. Chem.* -1971. -**36**, № 1. -P. 10—13.
13. Szabo Z., Korodi F. // *Synth. Commun.* -1990. -**20**, № 16. -P. 2473—2481.
14. Albright J.D., Moran D.B., Wright W.B. et al. // *J. Med. Chem.* -1981. -**24**, № 5. -P. 592—597.
15. Вовк М.В., Бальон Я.Г., Крайникова І.Г., Самарай Л.І. // *Укр. хім. журн.* -1995. -**61**, № 7. -С. 63—68.
16. Беллами Л. *Инфракрасные спектры сложных молекул*. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963. -С. 289—333.
17. Фетюхин В.Н., Корецкий А.С., Горбатенко В.И., Самарай Л.И. // *Журн. орган. химии*. -1977. -**13**, № 2. -С. 271—274.

Національний педагогічний університет
ім. М.П. Драгоманова, Київ
Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 15.08.2008