

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 1

Том 73
январь
2007

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- КОВАЛЬ Л.І., ІЛЬНИЦЬКА О.Л., ДЗЮБА В.І., КОРДУБАН О.М., ПЕХНЬО В.І. Електронні та рентгенофотоелектронні спектри і будова β -дикарбонільних комплексів міді (II) з масивними лінійними та розгалуженими алкільними замісниками 3
- ТИТОВ Ю.О., СЛОБОДЯНИК М.С., ЧУМАК В.В. Одержання та особливості синтезу п'ятишарових фаз і сполук $A_{1-x}^{II}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr, 0 < x < 1$) із систем сумісноосаджених гідрокси-карбонатів 9
- ДОРОЩУК Р.О., ХОМЕНКО Д.М., ОВЧИННИКОВ В.А., ЛАМІПЕКА Р.Д. Синтез та будова координаційних сполук d -металів та ураніл-йону з C -2-пірол- N -метилнітроном 14
- ЄРМОХІНА Н.І., ЛИТВИН В.І., ІЛЬІН В.Г., МАНОРИК П.А. Темплатний синтез мезопористого діоксиду титану з використанням комплексів металів з краун-ефірами 21
- ЯЦИМИРСЬКИЙ В.К., ГОМОНЮК Л.М., БЕЗУГЛА Т.М., ДЮК В.Є. Фізико-хімічні властивості та каталітична активність активованого вугілля, модифікованого кислотними групами 25
- СИДОРЕНКО І.Г., ЗАГОРОВСЬКИЙ Г.М., ЛОБАНОВ В.В. Нанокompозитні каталізатори системи терморозширений графіт—кобальт для синтезу вуглецевих нанотрубок 32

Електрохімія

- КОЗИНА С.О., КУЩЕВСЬКА Н.Ф. Процес електроокиснення кадмію в галогенідних розчинах 36
- ТКАЛЕНКО Д.А., БИК М.В., ГАРБУЗ В.М., ВИШНЕВСЬКА Ю.П. Вплив концентрації аніонів на швидкість анодної йонізації металів у водних розчинах електролітів 41

Органічна хімія

- ПАШИННИК В.Є., ЯГУПОЛЬСЬКИЙ Л.М., ШЕРМОЛОВИЧ Ю.Г., ШИЯ ДЖ., АЛЕКСЄЄВА Л.А., КУНШЕНКО Б.В., МАДЖУМДЕР У., ДРОНКІНА М.І., КРЕМЛЬОВ М.М., ПЕТКО К.І. Амінотрифторсульфурані з електроноакцепторними фторалкільними і гетероциклічними угрупованнями біля атома азоту 45
- ВАСЬКЕВИЧ А.І., СТАНИНЕЦЬ В.І. Взаємодія 3-алілтїо-6-метил-4 H -[1,2,4]тріазин-5-она, 6-метил-3-циннамїлтїо-4 H -[1,2,4]тріазин-5-она та 2-циннамїлтїобензімідазолу з арилсульфенілхлоридами 51

Хімія високомолекулярних сполук

- САВЕЛЬСЬВ Ю.В., ПЕРЕХРЕСТ А.І., ТРАВІНСЬКА Т.В., РОБОТА Л.П., САВЕЛЬСЬВА О.О., КАМЕЛЛОПОЛОУС Н., ПАПАДОПОЛОУС К., АГІАМАРНІОТІ К., ПАПАДОКОСТАКІ К. Міжфазні взаємодії в системі поліуретан—активоване вугілля 57
- БРАТИЧАК М.М., ЧЕРВІНСЬКИЙ Т.І. Вивчення термічного розкладу пероксидних похідних епоксидних смол у розчині 64

Содержание

Неорганическая и физическая химия

КОВАЛЬ Л.И., ИЛЬНИЦКАЯ Е.Л., ДЗЮБА В.И., КОРДУБАН А.М., ПЕХНЬО В.И. Электронные, рентгенофотоэлектронные спектры и строение дикарбонильных комплексов меди (II) с массивными линейными и разветвленными алкильными заместителями	3
ТИТОВ Ю.А., СЛОБОДЯНИК Н.С., ЧУМАК В.В. Получение и особенности синтеза пятислойных фаз и соединений $A_{1-x}^{II}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr, 0 < x < 1$) из систем совместноосажденных гидроксокарбонатов	9
ДОРОЩУК Р.А., ХОМЕНКО Д.Н., ОВЧИННИКОВ В.А., ЛАМПЕКА Р.Д. Синтез и строение координационных соединений <i>d</i> -металлов и уранил-иона с C-2-пиррол-N-метилнитроном	14
ЕРМОХИНА Н.И., ЛИТВИН В.И., ИЛЬИН В.Г., МАНОРИК П.А. Темплатный синтез мезопористого диоксида титана с использованием комплексов металлов с краун-эфирами	21
ЯЦИМИРСКИЙ В.К., ГОМОНЮК Л.Н., БЕЗУГЛАЯ Т.Н., ДИЮК В.Е. Физико-химические свойства и каталитическая активность активированного угля, модифицированного кислотными группами	25
СИДОРЕНКО И.Г., ЗАГОРОВСКИЙ Г.М., ЛОБАНОВ В.В. Нанокompозитные катализаторы системы терморасширенный графит—кобальт для синтеза углеродных нанотрубок	32

Электрохимия

КОЗИНА С.А., КУЩЕВСКАЯ Н.Ф. Процесс электроокисления кадмия в галогенидных растворах	36
ТКАЛЕНКО Д.А., БЫК М.В., ГАРБУЗ В.М., ВИШНЕВСКАЯ Ю.П. Влияние концентрации анионов на скорость анодной ионизации железа в кислых электролитах	41

Органическая химия

ПАШИННИК В.Е., ЯГУПОЛЬСКИЙ Л.М., ШЕРМОЛОВИЧ Ю.Г., ШИА ДЖ., АЛЕКСЕЕВА Л.А., КУНШЕНКО Б.В., МАДЖУМДЕР У., ДРОНКИНА М.И., КРЕМЛЕВ М.М., ПЕТКО К.И. Аминотрифторсульфураны с электроноакцепторными фторалкильными и гетероциклическими группировками у атома азота	45
ВАСЬКЕВИЧ А.И., СТАНИНЕЦ В.И. Взаимодействие 3-аллилтио-6-метил-4 <i>H</i> -[1,2,4]триазин-5-она, 6-метил-3-циннамилтио-4 <i>H</i> -[1,2,4]триазин-5-она и 2-циннамилтиобензимидазола с арилсульфенилхлоридами	51

Химия высокомолекулярных соединений

САВЕЛЬЕВ Ю.В., ПЕРЕХРЕСТ А.И., ТРАВИНСКАЯ Т.В., РОБОТА Л.П., САВЕЛЬЕВА О.А., КАМЕЛЛОПОЛУС Н., ПАПАДОПОЛУС К., АГИАМАРНИОТИ К., ПАПАДОКОСТАКИ К. Межфазные взаимодействия в системе полиуретан—активированный уголь	57
БРАТЫЧАК М.Н., ЧЕРВИНСКИЙ Т.И. Изучение термического разложения пероксидных производных эпоксидных смол в растворе	64

Contents № 1

Inorganic and Physical Chemistry

KOVAL L.I., ILNITSKA E.L., DZYUBA V.I., KORDUBAN A.M., PEKHNYO V.I. Electron and X-ray photoelectron spectra and structure of dicarbonyl complexes of copper (II) with massive linear and branched alkyl substituents	3
TYTOV Yu.A., SLOBODYANIK N.S., CHUMAK V.V. Obtaining and peculiarities of synthesis of five-slab perovskite-like phases and compounds $A_{1-x}^{II}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ -type ($A^{II} = Ca, Sr, 0 < x < 1$) from the systems of co-precipitated hydroxy-carbonates	9
DOROSCHUK R.A., KHOMENKO D.N., OVCHYNNIKOV V.A., LAMPEKA R.D. Synthesis and structure of <i>d</i> -metalls and uranyl-ion complexes with C-2-pyrrole-N-methylnitrone	14
YERMOHINA N.I., LYTVYN V.I., ILJIN V.G., MANORYK P.A. Template synthesis of mesoporous TiO_2 with using of metals crown-ester complexes	21
YATSIMIRSKY V.K., GOMONYUK L.M., BEZUGLAYA T.M., DIYUK V.Ye. Physicochemical properties and catalytic activity of activated carbon modified with acidic groups	25
SIDORENKO I.G., ZAGOROVSKII G.M., LOBANOV V.V. Nanocomposite catalysts of the thermally expanded graphite—cobalt system for the synthesis of carbon nanotubes	32

Electrochemistry

KOZINA S.A., KUSHCHEVSKAYA N.F. Investigation of process of cadmium electrodisolution in halogenide solutions	36
TKALENKO D.A., BYK M.V., GARBUZ V.M., VISHNEVSKAYA Yu.P. Effect of anion concentration on the rate of anodic iron ionization in acid electrolytes	41

Organic Chemistry

PASHINNIK V.Ye., YAGUPOLSKII L.M., SHERMOLOVICH Yu.G., SHIA J., ALEKSEEVA L.A., KUNSHENKO B.V., MADJUMDER U., DRONKINA M.I., KREMLEV M.M., PETKO K.I. Aminotrifluoromethanes with electronwithdrawing fluoroalkyl and heterocyclic groups at the nitrogen atom	45
VAS'KEVICH A.I., STANINETS V.I. Reactions of 3-allylthio-6-methyl-4 <i>H</i> -[1,2,4]triazin-5-one, 3-cynnamylthio-6-methyl-4 <i>H</i> -[1,2,4]triazin-5-one and 2-cynnamylthiobenzimidazole with arylsulfenylchlorides	51

Chemistry of High-Molecular Compounds

SAVELYEV Yu.V., PEREKHREST A.I., TRAVINSKAYA T.V., ROBOTA L.P., SAVELYEVA O.A., KANELLOPOULOS N., PAPADOPOULOS K., AGIAMARNIOTI K., PAPADOKOSTAKI K. Interfacial interactions in polyurethane—active carbon system	57
BRATYCHAK M.N., CHERVINSKII T.I. A study of the thermal decomposition of epoxide resin peroxide derivatives in a solution	64

УДК 546.562:543.421/.424/.427

Л.І. Коваль, О.Л. Ільницька, В.І. Дзюба, О.М. Кордубан, В.І. Пехньо

**ЕЛЕКТРОННІ ТА РЕНТГЕНОФОТОЕЛЕКТРОННІ СПЕКТРИ І БУДОВА
β-ДИКАРБОНІЛЬНИХ КОМПЛЕКСІВ МІДІ (II) З МАСИВНИМИ ЛІНІЙНИМИ
ТА РОЗГАЛУЖЕНИМИ АЛКІЛЬНИМИ ЗАМІСНИКАМИ**

Ряд не досліджуваних раніше β-дикарбонільних комплексів міді (II), у порівнянні з деякими відомими, вивчено у розчинах та у твердому стані сукупністю спектральних методів (рентгенофотоелектронна спектроскопія, електронна спектроскопія поглинання у видимій області, спектроскопія дифузного відбиття та коливальна спектроскопія). Електронні спектри поглинання вивчалися в різних за полярністю та координуючою здатністю органічних розчинників. Статистична обробка даних електронної спектроскопії проводилась за допомогою програми Peak Fit Module (PFM). На основі одержаних результатів зроблено висновок про плоскоквдратну будову координаційного вузла $[\text{CuO}_4]$ в досліджених сполуках.

Комплекси металів з β-дикарбонільними лігандами викликають постійний інтерес науковців як в теоретичному, так і практичному аспекті. Як класичні представники внутрішньокмплесних сполук β-дикарбонільні похідні — зручна модель для дослідження теоретичних питань хімії координаційних сполук. В аналітичній хімії β-дикетони та їх похідні використовують для фотометричного визначення йонів металів, для їх розділення і концентрування [1]. В промисловості їх застосовують в якості прекурсорів для одержання різноманітних захисних плівок, матеріалів для електроніки, радіоелектроніки, оптики [2], в різних каталітичних процесах [3], у тому числі полімеризації вінілових мономерів та бутадієну [4]. При цьому для вирішення багатьох практичних завдань важливою є висока розчинність β-дикарбонільних комплексів у різноманітних органічних середовищах.

У даній роботі синтезовані та досліджені високорозчинні в неполярних органічних розчинниках комплекси міді (II) загальної формули CuL_2 , де HL — 2,4-декандіон, 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандіон, гексил-, трет-бутил та етилацетоацетат. Для виявлення впливу довжини та розгалуженості замісників на будову комплексів нові сполуки міді у порівнянні з відомими досліджені у розчинах та у твердому стані сукупністю спектроскопічних методів (рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, електронна спектроскопія поглинання у видимій області, спектроскопія дифузного відбиття та коливальна спектроскопія).

β-Дикарбонільні комплекси металів зазвичай одержують з водно-органічних розчинів взаємодією солей металів з відповідними лігандами [5]. *Bic*(гексилацетоацетато)мідь синтезували вперше. При цьому до розчину 0.0258 моль ацетату міді у суміші ДМФА—вода при 50 °C додавали по краплях розчин 0.0645 моль кетоефіру в ДМФА. Реакційну суміш перемішували 0.5 год, комплекс осаджували додаванням води. Після охолодження продукт відфільтровували, промивали декілька разів водою, сушили на повітрі, очищали дворазовою кристалізацією із гексану. Валовий склад одержаного комплексу відповідає формулі $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3)_2$ (розраховано/знайдено, %: Cu 14.65/14.6; C 55.4/55.44; H 7.8/7.78; $T_{\text{пл}}$ 105—106 °C, $T_{\text{розкл}}$ 174—176 °C).

Гексилацетоацетат синтезували переетерифікацією етилацетоацетату за методикою [6] з наступною вакуумною перегонкою ($T_{\text{кип}}$ 127—128 °C при 20 мм рт.ст.).

Аналогічним чином одержували *bic*(трет-бутилацетоацетато)мідь (II), комплекс очищали дворазовим переосадженням із суміші ДМФА—вода, сушили на повітрі та у вакуумі 0.1 мм рт.ст. Використовували вихідний трет-бутилацетоацетат фірми MERCK. Валовий склад комплексу відповідає формулі $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_2$ (розраховано Cu 16.8 %, знайдено 16/5 %, $T_{\text{пл}}$ 106—108 °C, $T_{\text{розкл}}$ 156—158 °C).

Bic(2,4-декандіонато)мідь (II) ($T_{\text{пл}}$ 126.5—127.5 °C, літ. 125—126 °C) одержували виходячи з 2,4-декандіону, що синтезували за реакцією аци-

Т а б л и ц я 1

Дані ІЧ-спектроскопії для β -дикарбонільних комплексів Cu(II) та вихідних лігандів

$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$	$\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3)_2$	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$	$\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_2$	$\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2)_2$	$\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$
$\nu_{(\text{C}=\text{O})}$	1720, 1745	—	1720 м	—	—	—
$\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ енольної форми	1645 д	—	1635 м	—	—	—
$\nu_{(\text{C}=\text{O})}, \nu_{(\text{C}=\text{C})}$	—	1600, 1590, 1545	—	1615, 1530, 1515 д	1565, 1540, 1510	1540 м, 1490
$\nu_{(\text{M}-\text{O})}$	—	455	—	485	480, 450	500, 480

П р и м і т к а: д — дублет, м — мультиплет.

лювання 2-октанону етилацетатом (конденсація Кляйзена) [7], комплекс очищали багаторазовою кристалізацією із толуолу. Слід відмітити, що мідні комплекси досить широко використовують в препаративних синтезах вищих β -дикетонів для їх очистки.

Bic(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандіонато)мідь (II) ($T_{\text{пл}} 198^\circ\text{C}$, літ. — 198°C) синтезували у відповідності з [8], *bic*(етилацетоацетато)мідь (II) ($T_{\text{пл}} 193^\circ\text{C}$, літ. — 193°C з розкл.) — за методикою [9], використовуючи вихідні 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандіон та етилацетоацетат фірми MERCK.

Рентгенівські фотоелектронні спектри (РФЕС) реєстрували на модернізованому електронному спектрометрі ЕС-2402 з енергоаналізатором RHOI-BOS-100 SPECS. Джерело збудження — рентгенівська гармата з магнієвим анодом ($E_{\text{MgK}\alpha} = 1253.6 \text{ eV}$, $P=300 \text{ Вт}$). Робочий вакуум $2 \cdot 10^{-7} \text{ Па}$. Калібрування спектрометра виконувалося на початку та в кінці енергетичної шкали з використанням металічних зразків золота та міді по положенню максимумів $\text{Au}4f_{7/2}$ та $\text{Cu}2p_{3/2}$ -ліній. Одержані після калібрування значення енергій зв'язку $E_{\text{зв}}$ складали відповідно 84.0 та 932.6 eV, що відповідає стандартним значенням для цих ліній [10]. Абсолютне розділення, виміряне по піку $\text{Au}4f_{7/2}$, складало 0.9 eV, точність визначення максимумів $\text{Au}4f_{7/2}$ та $\text{Cu}2p_{3/2}$ -ліній — $\pm 0.05 \text{ eV}$. Зразки готували розпилюванням розчину комплексів на поверхню підкладок із алюмінієвої фольги ($10 \times 10 \text{ мм}$).

Електронні спектри поглинання реєстрували в області 400—1100 нм на спектрометрі Shimadzu UV-mini 1240 для 0.005 молярних розчинів у кварцевих кюветах з товщиною поглинаючого шару 1 см. Для приготування розчинів використовували попередньо очищені гексан, толуол, хлороформ та етилацетат [11]. Піридин кваліфікації ч.д.а. застосовували без додаткового очищення.

Спектри дифузного відбиття реєстрували в області 400—1100 нм на спектрофотометрі Sre-scord M-40, оснащеному модернізованою IBM сумісною операційною обчислювальною системою.

ІЧ-спектри реєстрували в таблетках KBr в області 4000—200 см^{-1} на спектрометрі Sre-scord M-80. Дані ІЧ-спектроскопії підтверджують утворення безводних комплексів міді (II): спостерігається зникнення характеристичних смуг поглинання вихідних β -дикарбонільних сполук ($\nu_{(\text{C}=\text{O})}$) і з'являються смуги поглинання валентних коливань спряжених у хелатному кільці зв'язків $\text{C}=\text{O}$ та $\text{C}=\text{C}$, а у довгохвильовій частині спектру — смуги $\nu_{(\text{M}-\text{O})}$ (табл. 1).

Експериментальні лінії РФЕС-спектрів розкладали на компоненти методом Гауса–Ньютона. Варіювалася інтенсивність компонент та енергія зв'язку, решта параметрів (ширина компонент, відношення гаус-лоренцівського розподілу, постійний та експоненціальний компоненти крила) в процесі розкладання спектрів фіксувалася. Площа компонент визначалася після вирахування фону за методом Ширлі.

Значення енергій зв'язку максимумів $\text{Cu}2p_{3/2}$ -ліній ($E_{\text{зв}}=934.51\text{—}934.75 \text{ eV}$, табл. 2) та наявність інтенсивних сателітних компонент свідчать про дво-валентний стан міді у досліджуваних комплексах.

В результаті розкладу $\text{O}1s$ -ліній виділено три компоненти у випадку кетоефіратів та дві — для *bic*(2,4-декандіонато)міді (II) (рис. 1) (РФЕ-спектр *bic*(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандіонато)міді (II) за-реєструвати не вдалося). Компоненти 1 відповідають атомам кисню Al_2O_3 на поверхні алюмінієвої підкладки. Головні компоненти 2 можна співвіднести з киснем хелатного кільця [10]. Компонента 3, що відсутня в $\text{O}1s$ -спектрі *bic*(2,4-декандіонато)міді (II), відповідає атомам кисню кетоефірної групи. Інтегральна інтенсивність компоненти 3 складає 50 % від інтенсивності компоненти 2, що відповідає формульному складу сполук, куди вхо-

Т а б л и ц я 2

Енергії зв'язку внутрішніх електронів β -дикарбонільних комплексів міді

E_{3B} , eV	$\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2)_2$	$\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3)_2$	$\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_2$	$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3)_2$
$\text{Cu}2p_{3/2}$ (сателітна компонента)	934.51 (939.48)	934.62 (939.68)	934.73 (940.97)	934.75 (940.39)
O1s	531.54	531.44; 532.94	531.58; 532.73	531.77; 533.15
C1s	284.92; 287.00	284.90; 286.68; 287.99	284.96; 286.78; 288.62	284.90; 286.77; 288.48

дять чотири атоми кисню хелатного вузла, пов'язаних з металом та два атоми кисню складноестерної групи.

Аналіз C1s-спектрів також підтверджує структурні відмінності β -дикетонатів та β -кетоефіратів. Так, C1s-лінія *bic*(гексилацетоацетато)міді (II) представлена трьома компонентами. Компонента з $E_{3B}=284.90$ eV відповідає вуглецю CH_n -груп [10], компонента з $E_{3B}=286.68$ eV — атомам вуглецю хелатного кільця. Компонента з $E_{3B}=287.99$ eV відповідає атому, на якому електронна густина найменша, тобто вуглецю, що оточений двома електронегативними атомами кисню. C1s-спектр *bic*(2,4-декандіonato)міді (II) складається з двох компонент, значення E_{3B} яких дорівнюють 284.92 та 287.0 eV.

В РФЕ-спектрах β -кетоефіратів міді (II) спостерігається динаміка збільшення значення E_{3B} $\text{Cu}2p_{3/2}$ -ліній порівняно з комплексом 2,4-декандіону (табл. 2), що можна пов'язати зі зменшен-

ням електронної густини на атомах міді внаслідок впливу індукційного ефекту алкоксигруп.

Мідні хелати β -дикарбонільних сполук раніше досить широко досліджувалися методом електронної спектроскопії поглинання: похідні ацетилацетону [12, 15, 16], гексафторацетилацетону і трифторацетилацетону [14, 15], етилацетату [9, 13, 16], бензоілацетону, дипівалоїлметану та інш. [16, 17]. Проте в інтерпретації спектральних даних спостерігалась певна неоднозначність: експериментальні криві поглинання різні автори розкладали на дві, три та чотири гаусові компоненти. В наш час доступність потужної комп'ютерної техніки, у поєднанні з конструктивним удосконаленням спектрофотометрів (реєстрація ними даних у цифровій формі та наявність стандартного інтерфейсу (RS-232) для інформаційного зв'язку з комп'ютером) мінімізує інструментальну похибку вимірювань та дозволяє одержати більш достовірні результати у порівнянні зі спектроскопією на приладах попередніх поколінь.

Статистична обробка одержаних нами спектрів поглинання β -дикетонатів і β -кетоефіратів Cu (II) з об'ємними лінійними та розгалуженими замісниками проводилась з використанням програми Peak Fit Module of the Microcal Origin (PFM). Загальновизнане програмне забезпечення PFM дозволяє з максимальною достовірністю визначати місцезнаходження екстремумів та розраховувати параметри піків [18]. У результаті гаусового аналізу одержані експериментальні криві, розкладені на дві та три, у випадку піридину, індивідуальні смуги поглинання. Дані про положення максимумів λ , напівширини хвиль $\delta_{1/2}$ та молярні коефіцієнти екстинкції наведені в табл. 3.

Як відомо, електронні спектри поглинання комплексів міді у видимій області обумовлені забороненими $d-d$ переходами і складаються із ряду смуг, що перетинаються, при цьому їх кількість обумовлена стереохімією комплексів. З рис. 2,3 видно, що в гексані, толуолі та хлороформі положення смуг поглинання, їх інтенсивність та за-

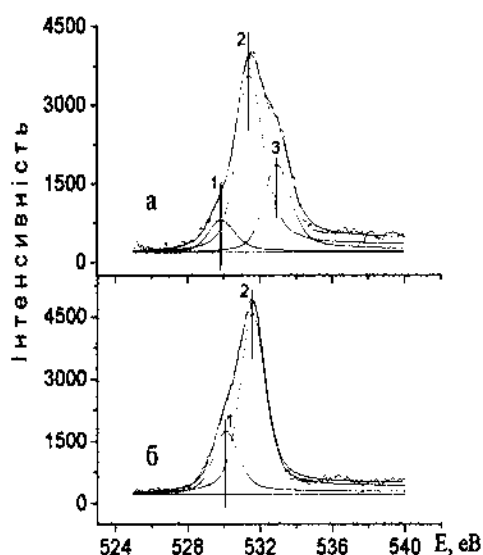


Рис. 1. Рентгенофотоелектронний спектр O1s *bic*(гексилацетоацетато)міді (II) (а) та *bic*(2,4-декандіonato)міді (II) (б).

Т а б л и ц я 3

Спектральні характеристики $d-d$ -переходів електронних спектрів β -дикарбонільних комплексів Cu (II)

Розчинник	Спектри поглинання								
	λ_1 , нм	$\epsilon_{\max}$	$\delta_{1/2}$	λ_2 , нм	$\epsilon_{\max}$	$\delta_{1/2}$	λ_3 , нм	$\epsilon_{\max}$	$\delta_{1/2}$
<i>Біс</i> (гексилацетоацетато)мідь $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3)_2$									
Гексан	558.9	21.2	149.6	711.1	34.4	188.3			
Толуол	562.5	20.2	142.5	705.9	33.4	190.0			
Хлороформ	549.9	18.7	137.5	695.9	33.7	205.5			
Етилацетат	596.3	23.6	163.8	733.8	31.4	193.2			
Толуол / Піридин*	544.9	8.01	96.8	693.5	41.5	232.3	931.0	8.95	249.9
Піридин	669.8	27.0	128.4	771.8	55.5	230.5	964.5	30.0	239.3
Спектри дифузного відбиття	569.2		116.2	696.9		215.6			
<i>Біс</i> (трет-бутилацетоацетато)мідь $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_2$									
Гексан	541.3	27.6	149.6	702.3	36.3	188.3			
Толуол	551.0	23.6	140.8	702.4	32.4	188.3			
Хлороформ	540.4	26.3	131.1	686.1	34.4	202.6			
Етилацетат	594.7	29.1	163.8	729.9	33.9	188.5			
Толуол / Піридин*	547.5	14.7	135.5	697.1	36.6	207.6	910.0	6.8	228.7
Піридин	668.0	28.0	124.9	767.4	49.5	241.1	970.7	20.5	239.3
Спектри дифузного відбиття	588.6	—	130.4	725.1	—	216.6			
<i>Біс</i> (2,4-декандіонато)мідь $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2)_2$									
Толуол	524.0	17.2	100.2	662.6	30.4	190.0			
Хлороформ	524.9	21.6	100.2	663.5	44.9	184.3			
Етилацетат	542.2	18.6	111.3	665.8	41.5	196.4			
Толуол / Піридин*	521.3	14.4	87.7	658.9	42.4	200.6	870.1	4.7	191.4
Піридин	632.2	32.5	114.5	715.4	42.3	202.0	908.6	17.9	273.7
Спектри дифузного відбиття	551.3	—	93.4	678.8	—	135.8			
<i>Біс</i> (2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандіонато)мідь $\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$									
Гексан	515.9	32.4	103.5	664.2	44.7	176.2			
Толуол	519.9	33.4	100.7	663.6	46.5	185.4			
Хлороформ	511.9	37.2	108.6	660.9	48.7	190.7			
Етилацетат	536.4	26.1	104.6	661.6	48.9	205.3			
Піридин	626.5	53.1	113.9	715.2	54.7	192.1	896.7	23.6	279.5
Спектри дифузного відбиття	495.7	—	137.1	651.7	—	203.6			
<i>Біс</i> (етилацетоацетато)мідь $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3)_2$									
Толуол	563.8	20.9	141.7	714.4	34.8	268.9			
Хлороформ	543.8	22.8	140.9	688.7	39.7	237.1			
Етилацетат	593.8	23.5	161.2	724.3	36.2	180.5			
Піридин	668.9	29.3	148.3	784.1	49.1	230.5	969.5	24.2	211.9
Спектри дифузного відбиття	564.5	—	120.1	693.8		217.2			

* 0.05 Молярний толуольний розчин комплексу містить піридин у молярному співвідношенні піридин : комплекс = 0.5.

гальна форма кривої поглинання є характерними для плоскочватратного оточення атома міді. У відповідності з енергетичною схемою рівнів d^9 -електронної конфігурації короткохвильову смугу

λ_1 двокомпонентних спектрів віднесено до переходу $d_{xz,yz} \rightarrow d_{xy}$. Смуга λ_2 , імовірно, відповідає двом близьким за енергіями переходам $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}$ та $d_{z^2} \rightarrow d_{xy}$ [19].

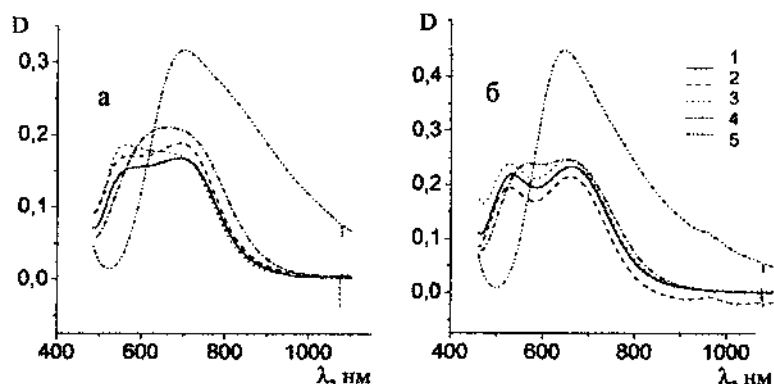


Рис. 2. Електронні спектри поглинання *bis(mpt-бутилацетатато)міді* (II) (а) та *bis(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандіонат)міді* (II) (б): 1 — толуол; 2 — гексан; 3 — хлороформ; 4 — етилацетат; 5 — піридин.

У неполярних середовищах (гексан, толуол) спектральні характеристики $d-d$ переходів комплексів міді, що розглядаються, дуже близькі (табл. 3). При цьому порівняно з β -дикетонатами всі смуги поглинання в спектрах β -кетоефіратів зміщені в довгохвильову область. Це спостерігається у всіх досліджених розчинниках, а також у спектрах дифузного відбиття, і пояснюється особливостями електронної будови лігандів. Алкоксигрупа, проявляючи досить сильний індукційний ефект, відтягує електронну густину з хелатного кільця, при цьому збільшується позитивний заряд на міді. З іншого боку, мезомерний ефект цієї групи спричиняє протилежну дію. В результаті відбувається зближення $d_{xz,yz}$ - та d_{xy} -орбіталей металу і зменшення енергії відповідного переходу [16].

Полярні розчинники також обумовлюють перерозподіл електронної густини в комплексах і зміну енергій d -орбіталей. Це відбувається внаслідок специфічної сольватації молекул хелатів полярними молекулами розчинника. Проте у хлороформі порівняно з гексаном спостерігається лише незначна зміна спектральних параметрів λ , ϵ та $\delta_{1/2}$ (табл. 3). В етилацетаті, що є більш сольватуєчим розчинником, має місце зміна форми кривої поглинання, її суттєве батохромне зміщення, а також незначна зміна ϵ та $\delta_{1/2}$. При цьому вплив розчинника в більшій мірі проявляється у випадку β -кетоефіратів, для яких зміна положення максимуму поглинання λ_1 порівняно з толуолом складає 34—43 нм, що майже в два рази вище за β -дикетонати (16.5—18 нм).

Характер спектрів у піридині принципово відрізняється від розглянутих вище: має місце сильне батохромне зміщення кривої поглинання та збільшення її інтенсивності. При цьому загаль-

ний вигляд спектрів свідчить, що поглинаюча речовина вже не є плоскочватратним комплексом, а має будову тетрагонально викривленого октаедру [20]. Отже, досліджувані комплекси міді виявляють акцепторні властивості по відношенню до піридину, утворюючи з ним *bis*-піридинові комплекси, що можливо у випадку плоскочватратної будови координаційного вузла $[\text{CuO}_4]$.

Гаусовий аналіз кривої поглинання розчинів комплексів у піридині дає можливість виділити три компоненти (рис. 3). Найбільш чутливою до комплексоутворення є, звичайно, орбіталь d_{z^2} , що орієнтована на аксіально розміщені ліганди, її енергія збільшується [19]. Тому, імовірно, що саме переходу $d_{z^2} \rightarrow d_{xy}$ відповідає третя гаусова компонента λ_3 .

Аналізуючи дані електронної спектроскопії поглинання, слід відмітити батохромне зміщення λ_1 та зменшення ϵ_1 в ряду $-\text{C}(\text{CH}_3)_3 < -\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3 < -\text{OC}(\text{CH}_3)_3 < -\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3 \sim -\text{OC}_2\text{H}_5$. В спектрах дикетонатів аналогічним чином змінюються також λ_2 та ϵ_2 . Кореляція в ряду досліджених β -кетоефіратів виявляється менш чітко, при цьому спектральні характеристики дуже близькі. Причиною цієї закономірності є, як уже зазначено вище, електронна природа замісників. Різницю спектральних характеристик дикетонатів можна пояснити впливом $+I$ -ефекту алкільних фрагментів, значення якого залежить від довжини та розгалуженості групи.

Сpektри дифузного відбиття практично не відрізняються від спектрів поглинання в недононих розчинниках (табл. 3). При цьому для всіх комплексів, за виключенням *bis*(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандіонат)міді (II), спостерігається незначне батохромне зміщення смуги λ_1 , що обумовлене зміною симетрії комплексів при переході до твердого стану.

На жаль, нам не вдалося одержати придатні для рентгеноструктурного аналізу (РСА) монокристали. Проте в літературі є дані РСА різних β -дикарбонільних комплексів Cu (II), в тому числі з ацетилацетоном [21], дипівалоілметаном [22] та етилацетоацетатом міді [23]. Основою координаційного поліедру міді цих сполук є квадрат, атоми вуглецю C γ -хелатних кілець сусідніх молекул доповнюють координацію до сильно витягнутої тетрагональної біпіраміди. Аналіз літе-

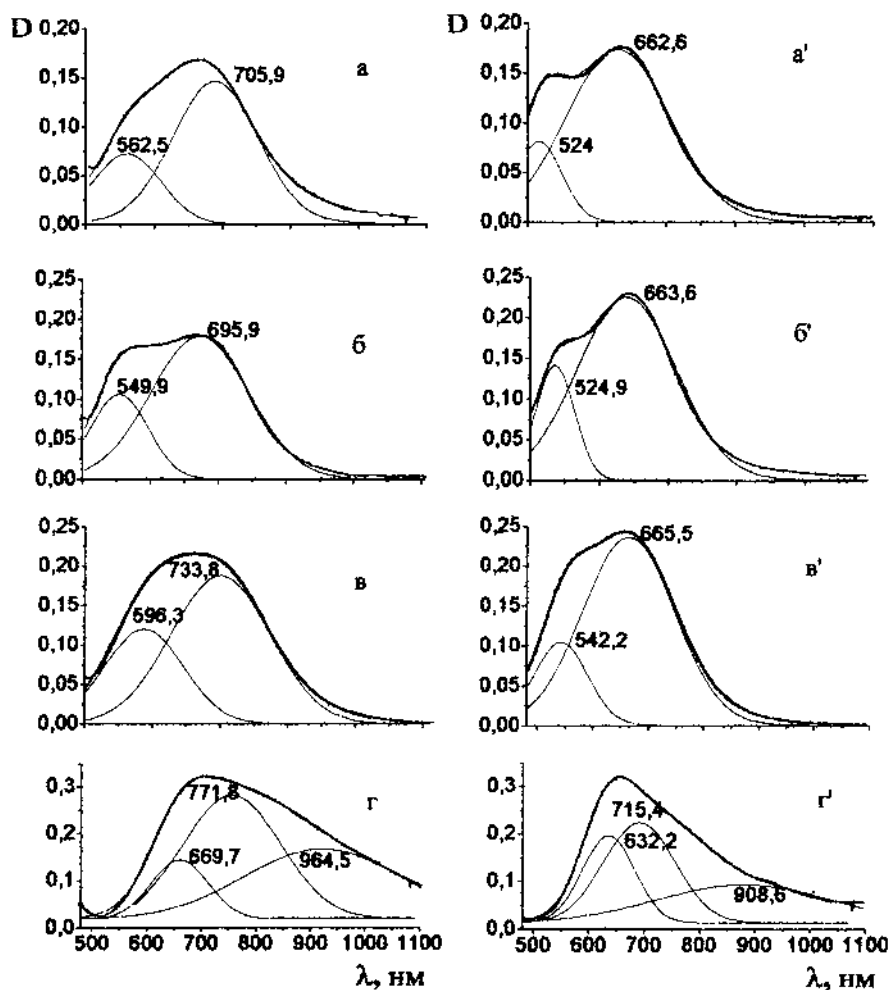


Рис. 3. Гауссовий аналіз електронних спектрів поглинання *bis*(гексилацетато)міді (II) (зліва) та *bis*(2,4-декандіonato)міді (II) (справа): *a, a'* — толуол; *б, б'* — хлороформ; *в, в'* — етилацетат; *г, г'* — піридин.

ратурних даних свідчить, що на тип координаційного оточення впливає не стільки об'єм замісника в хелатному циклі, скільки його електронна природа. Так, поступова заміна метильних груп в лігандах на *трет*-бутильні не викликає помітної зміни довжин зв'язків та валентних кутів у хелатних циклах. Структурні параметри металоциклів *bis*(ацетилацетонато)міді (II): Cu–O 1.92 Å, C–O 1.30 Å, C–C 1.41 Å, OCuO 95° [21]; *bis*(2,2-диметил-3,5-гептандіonato)міді (II): Cu–O 1.92 Å, C–O 1.30 Å, C–C 1.41 Å, OCuO 92.7° [24]; *bis*(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандіonato)міді (II) [22]: Cu–O 1.88 Å, C–O 1.28 Å, C–C 1.40 Å, OCuO 93°. На відміну від цього, в хелатному циклі *bis*(етилацетато)міді знайдено нерівноцінні зв'язки Cu–O (1.92, 1.89 Å) C–O (1.32, 1.28 Å) та C–C (1.31, 1.39 Å), валентний кут складає 90.4° [23].

Подібність даних електронної та РФЕ-спектроскопії для комплексів Cu (II) з гексил- та етилацетатоацетатом дає підстави стверджувати, що ці сполуки мають однакову будову в кристалічному стані. Структура *bis*(2,4-декандіonato)міді (II) подібна до структури *bis*(ацетилацетонато)міді (II).

Таким чином, нарощування молекулярної маси лінійних алкільних замісників β-дикарбонільних комплексів міді (II), помітно збільшуючи їх розчинність в органічних середовищах, не приводить до суттєвого перерозподілу електронної густини металохелатного циклу у порівнянні з їх низькомолекулярними гомологами. Означене може бути використане у молекулярному дизайні координаційних сполук з наперед заданими властивостями, в тому числі каталізаторів для процесів гомогенної полімеризації.

РЕЗЮМЕ. Ряд не исследованных ранее β-дикарбонильных комплексов меди (II), в сравнении с некоторыми известными, изучен в растворах и в твердом состоянии совокупностью спектроскопических методов (рентгенофотозлектронная спектроскопия,

электронная спектроскопия поглощения в видимой области, спектроскопия диффузного отражения и колебательная спектроскопия). Электронные спектры поглощения исследованы в различных по полярности и координирующей способности органических растворителях. Статистическая обработка данных электронной спектроскопии проводилась с использованием программы Peak Fit Module (PFM). На основании полученных результатов сделан вывод о плоскоквадратном строении координационного узла [CuO₄] в исследованных соединениях.

SUMMARY. β-Dicarbonyl complexes of copper (II), which had not been investigated before, have been investigated, in comparison with some known complexes, in solutions and in solid state by a set of spectral methods (X-ray photoelectron spectroscopy, visible electron absorption spectroscopy, diffuse reflection spectroscopy, and vibration spectroscopy). Electronic absorption spectra were analysed in organic solvents which different in polarity

and coordination ability. The statistical electron-spectroscopic data analysis was performed by means of Peak Fit Module (PFM) program. Basing on an analysis of the spectroscopic data obtained, it has been concluded that the coordination unit $[\text{CuO}_4]$ in the compounds investigated has a square-planar-structure.

1. Kameta Naohiro, Imura Hisanori // Bull. Chem. Soc. Jap. -2001. -74, № 9. -С. 1641—1647.
2. Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Жук Б.В. и др. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений / Под ред. Г.А. Разуваева. -М.: Наука, 1981.
3. Низельский Ю.Н., Ищенко С.С., Лунатова Т.Э. // Сб. Строение, свойства и применение β -дикетонатов металлов. -М.: Наука, 1978. -С. 88—95.
4. Графов А.В., Коваль Л.И., Дуаиш М.Л. и др. // Укр. хим. журн. -2005. -71, № 3. -С. 20—26.
5. Berg E.W., Truempner J.T. // J. Phys. Chem. -1960. -№ 4. -Р. 487—490.
6. Bader A.R., Cummings L.O., Vogel H. A. // J. Amer. Chem. Soc. -1951. -73, № 9. -Р. 4195—4197.
7. Morgan G. T., Holmes E. // J. Chem. Soc. -1924. -125. -Р. 760—765.
8. Hammond G.S., Nonhebel D.C., Chin-Hua S. Wu. // Inorg. Chem. -1963. -2, № 1. -Р. 73—76.
9. Belford R. L., Martell A. E., Calvin M. // J. Inorg. and Nucl. Chem. -1956. -2. -Р. 11—31.
10. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. - М.: Химия, 1984.
11. Вайсбергер А., Проскауэр Э. Органические растворители. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
12. Замараев К.И., Низельский Ю.Н., Лунатова Т.Э. и др. // Теор. и эксперим. химия. -1971. -7, № 6. -С. 776—788.
13. Graddon D.P. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1960. -14. -Р. 161—168.
14. Funck L.L., Ortolano T.R. // Inorg. Chem. -1968. -7, № 3. -Р. 567—573.
15. Kato H., Kimura T. // Bull. Soc. Chem. Japan. -1974. -47, № 3. -Р. 732—734.
16. Камалов Г.Л., Желтвай И.И., Нехорошков В.П., Митков М.И. // Укр. хим. журн. -1982. -48, № 11. -С. 1142—1147.
17. Cotton F.A., Wise J.J. // Inorg. Chem. -1967. -6, № 5. -Р. 917—924.
18. Utter S.B., Crespo Lopez-Urrutia J.R., Beiersdorfer P., Trabert E. // Rev. Sci. Instrum. -2002. -73, № 11. -Р. 3737—3741.
19. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений в 2 ч. -М.: Мир, 1987. -Т. 2.
20. Алексеевский В. А., Муфтахов А. Г., Калмычков Л.Я. // Журн. неорганической химии. -1974. -19, № 8. -С. 2182—2185.
21. Старикова З.А., Шугам Е.А. // Журн. структур. химии. -1969. -10. -С. 290—293.
22. Кириллова Н.И., Стручков Ю.Т., Мартыненко Л.И., Дзюбенко Н.Г. // Сб.: Дикетонаты металлов / Под ред. В.И. Спицина, Л.И. Мартыненко. -М.: Наука, 1978. -С. 41—45.
23. Barclay G.A., Cooper A. // J. Chem. Soc. A. -1965. -Р. 3746—3749.
24. Троянов С.И., Кузьмина Н.П., Худяков М.Ю., Мартыненко Л.И. // Координац. химия. -1994. -20, № 1. -С. 64—66.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 04.07.2005

УДК 546.41'42'654'824'72

Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак

ОДЕРЖАННЯ ТА ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ П'ЯТИШАРОВИХ ФАЗ І СПОЛУК

$\text{A}^{\text{II}}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, 0 < x < 1$)

ІЗ СИСТЕМ СУМІСНООСАДЖЕНИХ ГІДРОКСИКАРБОНАТІВ

Встановлено існування неперервного ряду п'ятишарових перовскітоподібних фаз складу $\text{A}^{\text{II}}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, 0 < x < 1$) та досліджено механізм їх синтезу із систем сумісноосаджених гідроксикарбонатів. Показано, що він не залежить від складу фаз і включає стадії утворення, розкладу та твердофазної взаємодії проміжних кристалічних продуктів. На прикладі сполуки $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ показано, що при синтезі товстошарових ($n \geq 5$) сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ склад проміжних оксидних кристалічних фаз і характер їх фазових перетворень залежать від хімічної природи осаджувача.

Наявність у представників сімейства оксидних сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{La}-\text{Sm}, \text{Na}, \text{Cd}, \text{Pb}$; $\text{B} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Sc}$) з ша-

руватою перовскітоподібною структурою (ШПС) комплексу електрофізичних, каталітичних і нелінійно-оптичних властивостей дає підстави для

© Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, 2007

віднесення їх до перспективних неорганічних матеріалів сучасної техніки [1—3].

У порівнянні з традиційною керамічною технологією одержання оксидних сполук метод сумісного осадження виділяється рядом незаперечних переваг, а саме: низькі температури синтезу, високий ступінь гомогенності, дисперсності та стехіометричності кінцевого продукту, а також висока відтворюваність властивостей одержуваних зразків.

Дослідженню механізмів утворення індивідуальних сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з гомогенних систем сумісноосаджених компонентів (СОК) присвячений ряд робіт [4—10]. В них установлено, що утворення тонкоблочних ($n \leq 4$) сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ може відбуватись як за одностадійним бездифузійним механізмом з "вибуховою" кристалізацією кінцевого продукту, так і включати додаткову стадію твердофазної гетерогенної взаємодії проміжних продуктів кристалізації СОК [4—7]. Синтез товстоблочних сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з ШПС ($\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$, $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$, $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ($n=5$), $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ ($n=6$)) з СОК відбувається ступінчато, з утворенням проміжних кристалічних фаз із структурою перовскіту і фаз із ШПС з меншим ($n=4$) числом шарів октаєдрів BO_6 у перовскітоподібному блоці [8—10]. Спосіб перетворення проміжної кристалічної фази в кінцеву сполуку $A_nB_nO_{3n+2}$ залежить від типу структури цієї фази.

Оскільки одним із найчастіше використовуваних способів регулювання характеристик оксидних сполук є ізоморфне заміщення атомів в їх кристалічних ґратках, безсумнівний практичний інтерес становить дослідження особливостей синтезу як індивідуальних оксидних сполук, так і твердих розчинів на їх основі. Однак детальне дослідження механізмів утворення ізоморфнозаміщених товстоблочних ($n \geq 5$) фаз загального складу $A_nB_nO_{3n+2}$ з СОК до теперішнього часу проведено лише для системи $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ — $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ [10].

Мета даної роботи — визначення області існування залізовмісних п'ятишарових фаз і сполук в системах $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ — $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ і $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ — $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ та дослідження механізму їх синтезу із сумісноосаджених гідроксикарбонатів (СОГК).

Як вихідні в роботі використані водні розчини $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, TiCl_4 марок х.ч. СОГК одержували в амонійно-карбонатному буферному розчині з $\text{pH} \approx 9$. Прожарювання висушеної при 373 К шихти СОГК проводилося шляхом послідовної (початкова температура 870 К, крок 100 К) або "ударної" (внесення в піч нагріту до 1670 К) термообробки. Рентгенографічні дослідження полікристалічних зразків проведені на дифрактометрі ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, Ni-фільтр).

Дані рентгенофазового аналізу прожарених шляхом "ударної" термообробки (373 К $\rightarrow$ 1670 К, 2 год) зразків шихти СОГК із співвідношеннями $A^{\text{II}} : \text{La} : \text{Ti} : \text{Fe} = (1-x) : (4+x) : (5-x) : x$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$, $0 \leq x \leq 1$) показали, що за таких умов у досліджуваних системах $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ — $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ і $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ — $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ утворюється лише одна область фаз загального складу $A^{\text{II}}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$ із п'ятишаровою ШПС. Рентгенограми зазначених фаз виявилися близькими до рентгенограм $A^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) та $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ і були проіндексовані у ромбічній сингонії. Погасання, що спостерігаються на рентгенограмах фаз $A^{\text{II}}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$, вказують на належність їх кристалічної структури до однієї із можливих просторових груп $Pmnn$ або $P2nn$. Лінійний характер залежностей періодів та об'ємів елементарних комірок фаз $A^{\text{II}}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}$

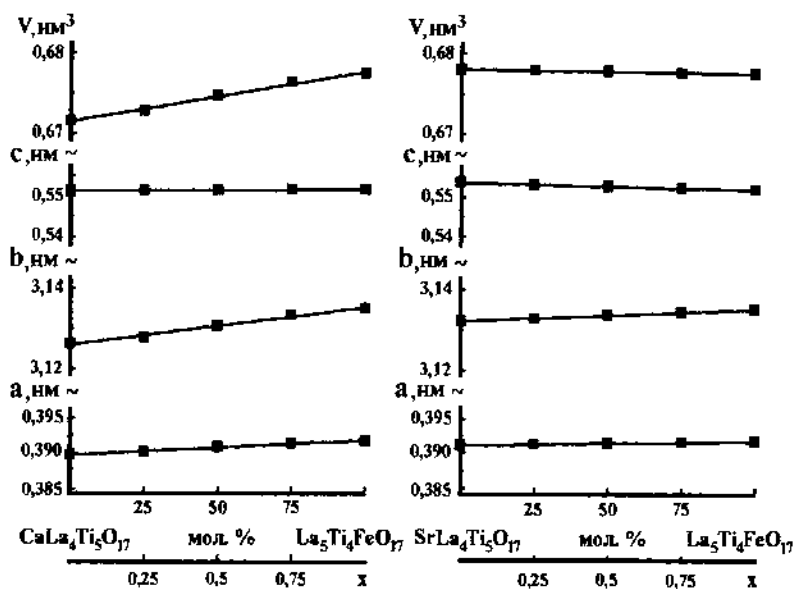


Рис. 1. Залежності періодів та об'ємів елементарних ромбічних комірок фаз систем $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ — $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ і $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ — $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ від складу (синтез фаз та сполук $A^{\text{II}}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$, здійснений шляхом "ударної" термообробки).

Температурні інтервали фазових перетворень* при послідовній термообробці шихти СОГК A^{II} ($A^{II} = \text{Ca}, \text{Sr}$), $\text{La}, \text{Ti}, \text{Fe}$ із співвідношенням $A^{II} : \text{La} : \text{Ti} : \text{Fe} = (1-x) : (4+x) : (5-x) : x$

x	T(1), K	T(2), K	T(3), K	T(4), K
$A^{II} = \text{Ca}$				
x = 0 [8]	1070 < T < 1470	1370 < T < 1520	1370 < T < 1520	T > 1470
x = 0.25	1070 ≤ T < 1270	1170 < T < 1470	1170 < T < 1470	T > 1370
x = 0.5	1070 ≤ T < 1270	1170 < T < 1370	1170 < T < 1370	T > 1270
x = 0.75	1070 ≤ T < 1170	1070 < T < 1370	1070 < T < 1370	T > 1270
x = 1.0	1070 ≤ T < 1170	1070 < T < 1370	1070 < T < 1370	T > 1270
$A^{II} = \text{Sr}$				
x = 0 [9]	1070 ≤ T < 1270	1170 < T < 1470	1170 < T < 1470	T > 1370
x = 0.25	1070 ≤ T < 1270	1170 < T < 1470	1170 < T < 1470	T > 1370
x = 0.5	1070 ≤ T < 1270	1170 < T < 1470	1170 < T < 1470	T > 1370
x = 0.75	1070 ≤ T < 1270	1170 < T < 1370	1170 < T < 1370	T > 1270
x = 1.0	1070 ≤ T < 1170	1070 < T < 1370	1170 < T < 1370	T > 1270

* Хімічні реакції, які відображають фазові перетворення при температурах T(1), T(2), T(3), T(4), наведені на схемі утворення п'ятишарових фаз і сполук $A^{II}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$ з СОГК.

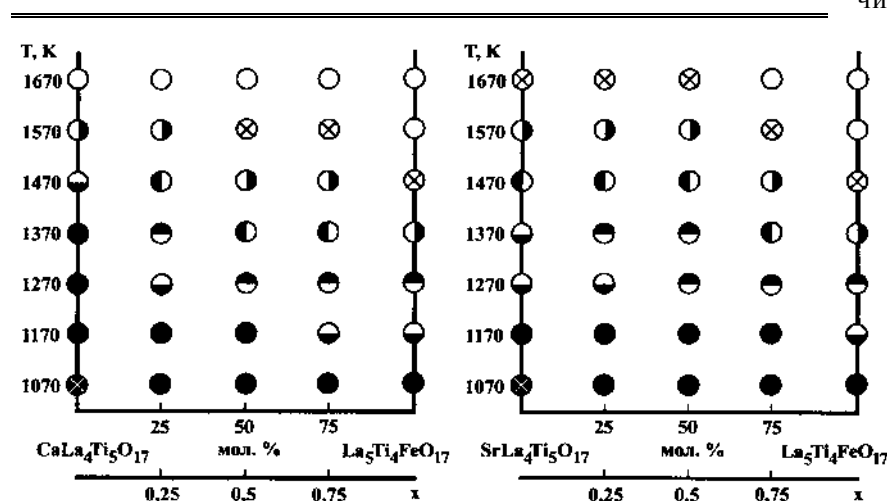


Рис. 2. Фазовий склад кристалічних продуктів послідовної ($\tau=2$ год) ізотермічної термообробки шихти СОГК із співвідношеннями $A^{II} : \text{La} : \text{Ti} : \text{Fe} = (1-x) : (4+x) : (5-x) : x$ ($A^{II} = \text{Ca}, \text{Sr}$) (⊗ – оксикарбонати лантану, ○ – фаза із структурою дефектного перовскіту + фаза на основі La_2O_3 , ○ – фаза зі структурою перовскіту (ПС) + фаза з чотиришаровою ШПС на основі $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$, ○ – фаза з чотиришаровою ШПС на основі $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ + фаза зі структурою ПС, ○ – фаза з чотиришаровою ШПС на основі $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ + фаза з п'ятишаровою ШПС на основі $A^{II}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$ + фаза зі структурою ПС, ○ – фаза з п'ятишаровою ШПС на основі $A^{II}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$ + фаза з чотиришаровою ШПС на основі $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ + фаза зі структурою ПС, ○ – фаза з п'ятишаровою ШПС на основі $A^{II}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$ + домішка фази з чотиришаровою ШПС на основі $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ + домішка фази зі структурою ПС, ○ – фаза $A^{II}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$ з п'ятишаровою ШПС). На першому місті вказана основна фаза, інші – в порядку зменшення їх вмісту.

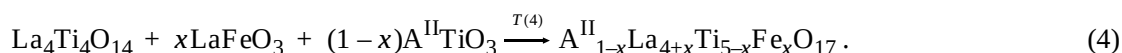
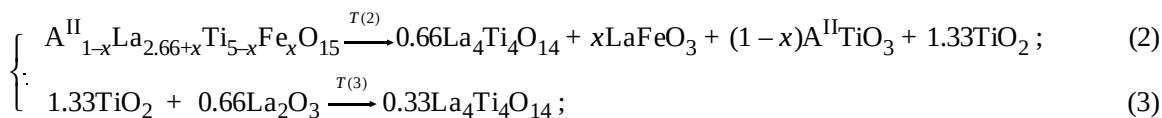
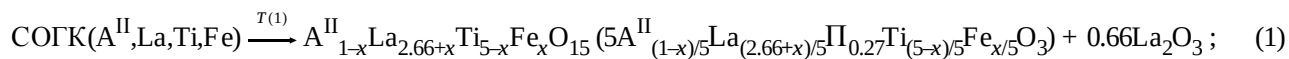
Fe_xO_{17} від їх складу (значення x) (рис. 1) дає підстави розглядати їх як неперервний ряд твердих розчинів із п'ятишаровою ШПС.

Результати рентгенографічного дослідження процесів фазоутворення при синтезі п'ятишарових перовскітоподібних фаз $A^{II}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$ шляхом послідовної термообробки СОГК наведені на рис. 2, схемі та в таблиці.

В обох досліджуваних системах в усьому діапазоні співвідношень металів ($0 \leq x \leq 1$) первинні безкарбонатні продукти послідовної термообробки СОГК мають однаковий фазовий склад і складаються з основної фази із структурою кубічного перовскіту і фази на основі La_2O_3 (рис. 2, таблиця). Аналіз фазового складу первинного кристалічного продукту, величин періодів елементарних комірок фаз із структурою перовскіту, співвідношень металів в шихті СОГК, а також закономірностей заповнення кристалографічних позицій у структурі перовскіту [4,11] дозволяють зробити висновок, що фаза з структурою перовскіту являє собою твердий розчин $A^{II}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{15}$ складу з вакансіями в кубооктаедричній позиції структури перовскіту ($A^{II}_{(1-x)/5}\text{La}_{(2.66+x)/5}\text{Ti}_{0.27}\text{Fe}_{x/5}\text{O}_3$). Процес її утворення відображений на наведений нижче схемі рівнянням (1).

Як видно з рис. 2, введення до складу СОГК заліза дещо знижує (100 K) температуру початку утворення первинного безкарбонатного продукту. Термостійкість первинних кристалічних фаз $A^{II}_{(1-x)/5}\text{La}_{(2.66+x)/5}\text{Ti}_{0.27}\text{Fe}_{x/5}\text{O}_3$ (щонайменше 1070 K у випадку $x=1$) перевищує стійкість дефектного перовскіту $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$, зростає із збільшенням вмісту в вихідній

Схема утворення п'ятишарових фаз і сполук $A_{1-x}^{II}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr$) з СОГ:



шихті СОГК лужно-земельного металу та титану (зменшенням x) і досягає максимального значення (>1370 К) при $A^{II} = Ca$ і $x=0$ (рис. 2). Як показано в роботі [12], утворення твердих розчинів у системах $A^{II}TiO_3-La_{2/3}TiO_3$ ($A^{II} = Ca, Sr$) стабілізує структуру дефектного перовскіту за рахунок зменшення числа вакансій. Очевидно, саме це і обумовлює особливості термічної поведінки дефектних фаз $A_{(1-x)/5}^{II}La_{(2.66+x)/5}Ti_{0.27(5-x)/5}Fe_{x/5}O_3$, оскільки їх можна розглядати як твердий розчин, що складається з 80 % мол. $La_{2/3}TiO_3$ і 20 % мол. $A_{1-x}^{II}La_xTi_{1-x}Fe_xO_3$ ($A^{II} = Ca, Sr$).

Термообробка первинного кристалічного продукту при температурах, які перевищують межу його термостійкості, приводить до зникнення оксиду лантану та появи фази з чотиришаровою перовскітоподібною структурою. Періоди елементарної комірки цієї фази близькі до таких для чотиришарового $La_4Ti_4O_{14}$ і практично постійні в усьому концентраційному ($0 \leq x \leq 1$) та температурному інтервалах її існування. Такі фазові перетворення (рис. 2, таблиця) дають підстави для висновку, що утворення чотиришарового $La_4Ti_4O_{14}$ при послідовній термообробці шихти СОГК відбувається як шляхом розкладу дефектних перовскітних фаз $A_{1-x}^{II}La_{2.66+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{15}$ ($A_{(1-x)/5}^{II}La_{(2.66+x)/5}Ti_{0.27(5-x)/5}Fe_{x/5}O_3$) (схема, реакція (2)), так і шляхом взаємодії вільного La_2O_3 з утвореним за реакцією (2) діоксидом титану (реакція (3)).

При подальшому підвищенні температури послідовної термообробки двофазних (фаза на основі $La_4Ti_4O_{14}$ + фаза із структурою перовскіту) зразків фіксується поява найбільш сильних відбиттів фази $A_{1-x}^{II}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ з п'ятишаровою ШПС, а її вміст у зразках із збільшенням температури термообробки поступово зростає. Одночасно з цим процесом відбувається зменшення кількісного вмісту фази на основі $La_4Ti_4O_{14}$ та фази із структурою перовскіту. Одержані дані вказують на те, що безпосереднє утворення п'ятишарових фаз $A_{1-x}^{II}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ ($0 < x < 1$,

$A^{II} = Ca, Sr$) відбувається за реакцією (4) шляхом гетерогенної твердофазної взаємодії між $La_4Ti_4O_{14}$ та перовскітами $LaFeO_3$ і $A^{II}TiO_3$ ($A^{II} = Ca, Sr$), які утворилися за реакцією (2).

Аналіз значень температур утворення п'ятишарових фаз та сполук у досліджуваних системах показує, що збільшення вмісту атомів заліза у В-позиції фаз $A_{1-x}^{II}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ приводить до зниження як температур початку їх утворення, так і температур завершення їх синтезу. Це свідчить про більшу (в порівнянні з $A^{II}TiO_3$ ($A^{II} = Ca, Sr$)) реакційну здатність $LaFeO_3$ при "дорошуванні" числа шарів октаедрів BO_6 у ШПС сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ (реакція (4)).

Слід відзначити, що одержання бездомішкових зразків п'ятишарових фаз $Sr_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ з $x = 0, 0.25, 0.5$ шляхом послідовної термообробки шихти СОГК можливе лише при величинах кінцевої температури прожарювання $T(4)$, більших за 1670 К (рис. 2), в той час як при "ударному" режимі термообробки шихти СОГК повнота синтезу зазначених фаз вже при 1670 К дорівнює 100 %.

Продуктами застосування "ударного" режиму термообробки зневодненої шихти СОГК Ca, Sr, La, Ti, Fe з меншою (1270—1570 К) кінцевою температурою прожарювання є неоднофазні зразки, до складу яких входять фази із п'яти-, чотиришаровою ШПС та фаза із структурою перовскіту. Це свідчить про однотипність механізму утворення п'ятишарових фаз $A_{1-x}^{II}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ при послідовному та "ударному" режимах термообробки шихти СОГК.

Очевидно, при застосуванні "ударного" режиму термообробки шихти СОГК відбувається одночасне протікання як вищеописаних процесів утворення проміжних кристалічних продуктів, так і процесів синтезу із них власне п'ятишарових фаз $A_{1-x}^{II}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$. За таких умов стає неможливим утворення значних кількостей фаз із чотиришаровою ШПС та із структурою типу перовскіту, в результаті чого повнота проходження

твердофазної гетерогенної реакції (4) досягається при менших температурах термообробки, ніж при послідовному режимі термообробки шихти СОГК.

Співставлення особливостей механізмів синтезу індивідуальної сполуки $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ з гомогенних систем СОГК (дана робота) і сумісно-осаджених гідроксидів (СОГ) [8] показало, що при синтезі товстоблочних ($n \geq 5$) сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з гомогенних систем СОК склад проміжних оксидних кристалічних фаз і характер фазових перетворень не є постійними і залежать від хімічної природи осаджувача.

Так, за даними роботи [8], синтез сполуки $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ з ШПС із СОГ відбувається по дво-стадійному механізму з кристалізацією (1055 К) на першій стадії єдиного проміжного продукту $\text{La}_{0.88}\text{Ti}_{0.12}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_{1.18}$ із структурою дефектного перовскіту. Наступне підвищення температури (>1170 К) приводить до впорядкування дефектів, яке супроводжується розбивкою структури дефектного перовскіту на п'ятишарові перовскітоподібні блоки та утворенням $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ з п'ятишаровою ШПС.

При одержанні $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ з СОГК первинний безкарбонатний продукт на основі кубічного перовскіту і La_2O_3 фіксується при температурі 1070 К і, на відміну від дефектного (з вакансіями як в А-, так і в В-позиціях) перовскіту, одержаного з СОГ, являє собою твердий розчин зі складом, близьким до $\text{La}_{3.66}\text{Ti}_4\text{FeO}_{15}$ (80 % мол. $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ і 20 % мол. LaFeO_3) з вакансіями лише в кубооктаедричній позиції структури перовскіту — $\text{La}_{0.73}\text{Ti}_{0.27}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{1.2}$ (рис. 1). При 1070 К $< T < 1370$ К відбувається утворення чотиришарового $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ одночасно за двома реакціями (схема, рис. 2, таблиця) — термічного розкладу фази $\text{La}_{3.66}\text{Ti}_4\text{FeO}_{15}$ із структурою дефектного перовскіту (реакція (2)) і взаємодії оксидів лантану і титану (реакція (3)), які, в свою чергу, утворилися згідно з реакціями (1) і (2). Утворення п'ятишарового $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ починається при температурі $T > 1270$ К шляхом взаємодії (реакція (4)) між $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ і LaFeO_3 .

Таким чином, результати проведених досліджень показали існування в системах п'ятишарових сполук $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ — $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ і $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ — $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ неперервного ряду залізовмісних фаз загального складу $\text{A}^{\text{II}}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, 0 < x < 1$) із п'ятишаровою ШПС. Встановлено, що, на відміну від п'ятишарових фаз системи $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ — $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ [10], механізм синтезу фаз $\text{A}^{\text{II}}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$)

із СОГК не залежить від їх складу, аналогічний такому для вихідних п'ятишарових сполук досліджуваних систем і включає стадії утворення, розкладу та твердофазної взаємодії проміжних кристалічних продуктів. Показано, що при синтезі товстоблочних ($n > 5$) сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ склад проміжних оксидних кристалічних фаз і характер їх фазових перетворень визначаються хімічною природою осаджувача.

РЕЗЮМЕ. Установлено существование непрерывного ряда пятислойных перовскитоподобных фаз состава $\text{A}^{\text{II}}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, 0 < x < 1$) и исследован механизм их синтеза из систем совместноосажденных гидроксокарбонатов. Показано, что он не зависит от состава фаз и включает стадии образования, разложения и твердофазного взаимодействия промежуточных кристаллических продуктов. На примере соединения $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ показано, что при синтезе толстоблочных ($n \geq 5$) соединений типа $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ состав промежуточных оксидных кристаллических фаз и характер их фазовых превращений зависят от химической природы осадителя.

SUMMARY. The existence of continuous series of fiveslab perovskite-like phases of $\text{A}^{\text{II}}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$ -type ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, 0 < x < 1$) has been determined and established the mechanism of their synthesis from the systems of co-precipitated hydroxy-carbonates. It has been shown, that the mechanism doesn't depend on composition of phases and it includes the stages of formation, decomposition and solid phases interaction of intermediate crystal products. With the example of $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ compound it is shown that in the process of synthesis of thick-block ($n \geq 5$) compounds of $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ -type, the composition of intermediate oxides of crystal phase and the character of their phase changes depend on the chemical nature of precipitator.

1. Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K., Mannhart J. // Progress in Solid State Chemistry. -2001. -29, № 1. -Р. 1—70.
2. Стефанович С.Ю., Захаров Н.А., Веницев Ю.Н. Сегнетоэлектрики $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ со слоистой перовскитоподобной структурой. -М.: Изд-во НИИ технико-экономических исследований, 1978.
3. Hwang D.W., Kim H.G., Kim J., et al. // J. catal. -2000. -193, № 1. -Р. 40—48.
4. Сыч А.М., Новик Т.В. // Журн. неорган. химии. -1977. -22, № 1. -С. 68—74.
5. Nam H.D., Park I.H., Song Y.J., Desu S.B. // Ferroelectrics. -1996. -186, № 1—4. -Р. 137—140.
6. Тумов Ю.А. // Доп. НАН України. -1999. -№ 11. -С. 140—144.
7. Тумов Ю.А. // Там же. -2000. -№ 6. -С. 164—169.
8. Titov Y.A., Slobodyanik N.S. // Theoret. and Experim. Chemistry. -2003. -39, № 6. -С. 369—373.

9. *Титов Ю.О., Чумак В.В., Слободяник М.С.* // Укр. хім. журн. -2005. -**71**, № 1. -С. 19—23.
10. *Slobodyanik N.S., Titov Y.A., Chumak V.V.* // Theoret. and Experim. Chemistry. -2005. -**41**, № 1. -Р. 53—57.

11. *Фесенко Е.Г.* Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. -М.: Атомиздат, 1972.
12. *Ненашева Е.А., Ротенберг В.А., Гиндин Е.И., Прохватилов В.Г.* // Изв. АН СССР, Сер. неорганические материалы. -1979. -**15**, № 10. -С. 1890—1892.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 10.11.2005

УДК 547+546.712'742'562

Р.А. Дорошук, Д.Н. Хоменко, В.А. Овчинников, Р.Д. Лампека

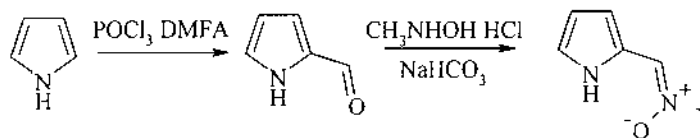
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ d-МЕТАЛЛОВ И УРАНИЛ-ИОНА С С-2-ПИРРОЛ-N-МЕТИЛНИТРОНОМ

Синтезированы новый лиганд С-2-пиррол-N-метилнитрон и координационные соединения на его основе с ионами цинка, кадмия, палладия, марганца и уранил-ионом. Полученные соединения исследованы с помощью ИК-, ЯМР-спектроскопии и методом рентгеноструктурного анализа.

Создание новых эффективных лигандных систем и синтез на их основе координационных соединений с заданными свойствами является одним из основных и наиболее перспективных направлений развития современной координационной химии [1]. К таким системам следует отнести нитроны, которые могут координироваться к центральному атому за счет наличия высокой электронной плотности на атоме кислорода нитронной группы [2]. В литературе описаны свойства алифатических, шестичленных ароматических и гетероциклических нитронов [3, 4]. Интерес к синтезу и исследованию таких соединений вызван возможностью их использования для синтеза изоксазолидиновых систем, широко применяемых для синтеза разнообразных органических соединений, в частности, 1,3-аминоспиртов и α -ненасыщенных кетонов [5]. С другой стороны, изоксазолидины являются биологически активными веществами и используются в фармацевтической практике [5].

Поэтому целью данной работы было исследование координационного поведения С-2-пиррол-N-метилнитрона (2NP) с некоторыми d-металлами и уранил-ионом. Следует отметить, что в отличие от других типов нитронов, содержащие пятичленный гетероциклический фрагмент, и их комплексы практически не изучались.

Синтез С-2-пиррол-N-метилнитрона проводили по схеме с использованием методик, приведенных в работах [6, 7]:



Комплексные соединения синтезировали по общей методике, состоящей в следующем. Соль металла (0.3 ммоль, хлорид или нитрат) растворяли в 5 мл метанола. К полученному раствору прибавляли раствор лиганда 2NP (0.6 ммоль в 5 мл метанола). Полученные кристаллические вещества промывали толуолом и высушивали. В работе синтезированы координационные соединения 2NP с ионами цинка, кадмия, палладия, марганца и уранил-ионом.

ИК-спектры синтезированных соединений в области 400—4000 см^{-1} были записаны на приборе UR-20 (таблетки KBr). Спектры ЯМР ^1H измерены на спектрометре Mercury 400 фирмы Varian (400 МГц) при комнатной температуре в CD_3CN . Взаимодействие 2NP с лантаноидным сдвигающим реагентом (ЛСР) $\text{Eu}(\text{ФОД})_3$ (ФОД — остаток 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметил-октан-4,6-диона) проводили, добавляя к раствору взвешенного образца изучаемого вещества в дейтерохлороформе порции ЛСР и записи спектров ЯМР ^1H полученных растворов. Величины химических сдвигов для каждого из протонов обрабатывали методом наименьших квадратов и экстраполяцией находили сдвиги при соотношении ЛСР : субстрат = 1:1. Определенные таким обра-

зом лантаноидные индуцированные сдвиги (ЛИС) сигналов использовали для последующего анализа. В качестве внутреннего стандарта химических сдвигов применяли ТМС, в качестве ЛСР — коммерческие реактивы без дополнительной очистки.

Соотношение металл : лиганд в синтезированных комплексах устанавливали методом атомно-абсорбционной спектроскопии, измеряя концентрацию металла в образце после его разрушения. Для всех исследованных систем соотношение металл:лиганд составляет 1:2.

Рентгеноструктурное исследование монокристаллов синтезированных соединений проведено при комнатной температуре на автоматическом четырехкружном дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4. При съемке структуры лиганда использовали $\text{CuK}\alpha$ -линии (длина волны — 1.54056 Å), для структуры комплексов — $\text{MoK}\alpha$ -линии (длина волны — 0.71073 Å). Для структуры 2NP с уранил-ионом учитывали поглощение методом пси-

сканирования [8]. Структура лиганда решена прямым методом, а структуры комплексов — методом Паттерсона. Структуры уточнялись по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода частично локализованы из разностного синтеза Фурье, остальные задавались геометрически. Все расчеты выполнены по программам SHELXS-86 и SHELXL-93 [9, 10]. Основные кристаллографические данные и параметры экспериментов приведены в табл. 1, некоторые геометрические характеристики — в табл. 2—4.

ИК-спектр лиганда 2NP характеризуется интенсивной полосой поглощения при 1145 см^{-1} , которую можно отнести к валентным колебаниям группы N—O. Кроме этого, в спектре наблюдается уширенная полоса поглощения средней интенсивности при 1630 см^{-1} , отвечающая сопряженной системе двойных связей гетероцикла и нитронной группы. В ИК-спектрах координационных соединений на основе 2NP наблюдается

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и параметры рентгендифракционных экспериментов для соединений 2NP, $\text{Cd}_2(2\text{NP})_4(\text{NO}_3)_4$, $\text{UO}_2(2\text{NP})_2(\text{NO}_3)_2$

Характеристика	2NP	$\text{Cd}_2(2\text{NP})_4(\text{NO}_3)_4$	$\text{UO}_2(2\text{NP})_2(\text{NO}_3)_2$
Эмпирическая формула	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{Cd}_2\text{N}_{12}\text{O}_{16}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{U}$
<i>M</i>	124.14	969.42	642.34
Температура, К	293	293	293
Длина волны, Å	1.54056	0.71073	0.71073
Параметры элементарной ячейки, Å, град.	<i>a</i> =8.458(2) <i>b</i> =19.048(4) <i>c</i> =18.044(4) β =103.49(3)	<i>a</i> =21.298(4) <i>b</i> =12.515(3) <i>c</i> =13.308(3) β =90.64(3)	<i>a</i> =7.2390(10) <i>b</i> =13.352(3) <i>c</i> =9.796(2) β =93.65(3)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2(1)/ <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2(1)/ <i>n</i>
<i>Z</i>	16	8	2
<i>V</i> , Å ³	2826.8(11)	3547.0(13)	944.9(3)
<i>F</i> (000)	1136	1936	604
Размер кристалла, мм, диаметр сферического кристалла, мм	0.15×0.20×0.20	0.43	0.34
<i>D</i> _{расч} , г/см ³	1.251	1.815	2.258
μ , мм ⁻¹	0.092	1.287	8.655
Измеренные отражения	4530	4029	2191
Независимые отражения	4211	3859	2034
Отражения с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3128	2878	1247
Количество параметров	487	244	137
Конечный <i>R</i> -фактор	<i>R</i> ₁ =0.0424, <i>wR</i> ₂ =0.1243	<i>R</i> ₁ =0.0358, <i>wR</i> ₂ =0.0942	<i>R</i> ₁ =0.0333, <i>wR</i> ₂ =0.0902
<i>R</i> -фактор по всем рефлексам	<i>R</i> ₁ =0.0643, <i>wR</i> ₂ =0.1419	<i>R</i> ₁ =0.0648, <i>wR</i> ₂ =0.1184	<i>R</i> ₁ =0.0775, <i>wR</i> ₂ =0.1139
Максимальный пик разности синтеза Фурье, <i>e</i> /Å ³	0.191	0.658	1.798

Т а б л и ц а 2

Геометрические параметры структуры 2NP

Длины связей, Å		Значения валентных углов, град.	
O(11)–N(11)	1.316(2)	C(26)–N(22)–C(23)	109.7(2)
N(22)–C(26)	1.347(3)	C(12)–N(11)–O(11)	122.72(17)
N(22)–C(23)	1.375(3)	C(12)–N(11)–C(11)	121.5(2)
O(21)–N(21)	1.319(2)	O(11)–N(11)–C(11)	115.80(18)
O(41)–N(41)	1.319(2)	C(46)–N(42)–C(43)	109.87(19)
N(11)–C(12)	1.301(3)	C(32)–N(31)–O(31)	122.47(18)
N(11)–C(11)	1.459(3)	C(32)–N(31)–C(31)	122.0(2)
N(42)–C(46)	1.348(3)	O(31)–N(31)–C(31)	115.6(2)
N(42)–C(43)	1.369(3)	C(36)–N(32)–C(33)	109.4(2)
N(31)–C(32)	1.292(3)	C(42)–N(41)–O(41)	122.15(17)
N(31)–O(31)	1.319(2)	C(42)–N(41)–C(41)	122.0(2)
N(31)–C(31)	1.453(3)	O(41)–N(41)–C(41)	115.83(18)
N(32)–C(36)	1.350(3)	N(42)–C(43)–C(44)	106.63(19)
N(32)–C(33)	1.379(3)	N(42)–C(43)–C(42)	125.60(19)
N(41)–C(42)	1.301(3)	C(44)–C(43)–C(42)	127.8(2)
N(41)–C(41)	1.458(3)	C(16)–N(12)–C(13)	109.66(19)
C(43)–C(44)	1.394(3)	N(41)–C(42)–C(43)	125.7(2)
C(43)–C(42)	1.410(3)	N(12)–C(13)–C(14)	106.83(19)
N(12)–C(16)	1.355(3)	N(12)–C(13)–C(12)	125.92(19)
N(12)–C(13)	1.368(3)	C(14)–C(13)–C(12)	127.2(2)
C(13)–C(14)	1.389(3)	N(22)–C(23)–C(24)	106.49(19)
C(13)–C(12)	1.414(3)	N(22)–C(23)–C(22)	125.8(2)
C(23)–C(24)	1.381(3)	C(24)–C(23)–C(22)	127.6(2)
C(23)–C(22)	1.422(3)	C(22)–N(21)–O(21)	122.96(18)
N(21)–C(22)	1.294(3)	C(22)–N(21)–C(21)	121.5(2)
N(21)–C(21)	1.464(3)	O(21)–N(21)–C(21)	115.5(2)
C(33)–C(34)	1.391(3)	N(32)–C(33)–C(34)	106.9(2)
C(33)–C(32)	1.420(3)	N(32)–C(33)–C(32)	125.5(2)
C(14)–C(15)	1.390(3)	C(34)–C(33)–C(32)	127.7(2)
C(24)–C(25)	1.394(3)	C(13)–C(14)–C(15)	107.5(2)
C(44)–C(45)	1.386(4)	N(11)–C(12)–C(13)	126.0(2)
C(45)–C(46)	1.378(4)	C(23)–C(24)–C(25)	108.0(2)
C(36)–C(35)	1.376(4)	C(45)–C(44)–C(43)	107.8(2)
C(25)–C(26)	1.366(3)	N(21)–C(22)–C(23)	125.1(2)
C(34)–C(35)	1.385(4)	N(31)–C(32)–C(33)	125.5(2)
C(15)–C(16)	1.365(3)	C(46)–C(45)–C(44)	107.3(2)
		N(42)–C(46)–C(45)	108.3(2)
		N(32)–C(36)–C(35)	108.3(2)
		C(26)–C(25)–C(24)	107.3(2)
		N(22)–C(26)–C(25)	108.5(2)
		C(35)–C(34)–C(33)	107.6(2)
		C(16)–C(15)–C(14)	107.8(2)
		C(36)–C(35)–C(34)	107.9(2)
		N(12)–C(16)–C(15)	108.2(2)

Т а б л и ц а 3

Длины связей (Å) в структурах $\text{UO}_2(2\text{NP})_2(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cd}_2(2\text{NP})_4(\text{NO}_3)_4$

$\text{UO}_2(2\text{NP})_2(\text{NO}_3)_2$		$\text{Cd}_2(2\text{NP})_4(\text{NO}_3)_4$	
U(1)–O(2)#1	1.758(7)	Cd(1)–O(1)	2.242(3)
U(1)–O(2)	1.758(7)	Cd(1)–O(2)	2.284(3)
U(1)–O(1)#1	2.354(7)	Cd(1)–O(2)#1	2.343(3)
U(1)–O(1)	2.354(7)	Cd(1)–O(3)	2.349(4)
U(1)–O(4)	2.543(7)	Cd(1)–O(7)	2.376(4)
U(1)–O(4)#1	2.543(7)	Cd(1)–O(6)	2.413(3)
U(1)–O(3)	2.565(7)	Cd(1)–O(4)	2.521(4)
U(1)–O(3)#1	2.565(7)	N(6)–O(8)	1.220(5)
U(1)–N(3)	3.000(8)	N(6)–O(7)	1.267(5)
U(1)–N(3)#1	3.000(8)	N(6)–O(6)	1.267(5)
N(1)–C(2)	1.310(11)	O(1)–N(3)	1.346(5)
N(1)–O(1)	1.344(9)	O(4)–N(5)	1.250(5)
N(1)–C(1)	1.460(12)	N(4)–C(12)	1.350(8)
O(3)–N(3)	1.264(10)	N(4)–C(9)	1.374(6)
C(2)–C(3)	1.423(13)	N(2)–C(6)	1.349(7)
N(2)–C(6)	1.345(14)	N(2)–C(3)	1.375(6)
N(2)–C(3)	1.396(13)	N(5)–O(5)	1.222(5)
C(3)–C(4)	1.388(14)	N(5)–O(3)	1.251(6)
O(4)–N(3)	1.282(11)	N(3)–C(8)	1.293(6)
C(4)–C(5)	1.377(19)	N(3)–C(7)	1.462(7)
N(3)–O(5)	1.209(11)	C(8)–C(9)	1.411(7)
C(6)–C(5)	1.35(2)	C(5)–C(4)	1.368(10)
		C(5)–C(6)	1.385(9)
		C(9)–C(10)	1.395(7)
		C(3)–C(4)	1.399(7)
		C(3)–C(2)	1.401(7)
		C(10)–C(11)	1.403(9)
		C(12)–C(11)	1.337(9)
		O(2)–N(1)	1.368(4)
		O(2)–Cd(1)#1	2.343(3)
		N(1)–C(2)	1.298(6)
		N(1)–C(1)	1.481(6)

П р и м е ч а н и е. # 1 — атомы генерируются операциями симметрии — в структуре $\text{UO}_2(2\text{NP})_2(\text{NO}_3)_2$: $-X, -Y, -Z$; в структуре $\text{Cd}_2(2\text{NP})_4(\text{NO}_3)_4$: $0.5-X, 0.5-Y, -Z$ (то же и в табл. 4).

сдвиг полосы поглощения $\nu(\text{N}-\text{O})$ в низкочастотную область на $5-15 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об удлинении связи $\text{N}-\text{O}$. Вследствие координации лиганда к металлу происходит расщепление полосы поглощения в области двойных связей на две составляющие: $\nu(\text{C}=\text{N})$ и $\nu(\text{C}=\text{C})$. При этом полоса, обусловленная колебанием связи $\text{C}=\text{C}$ в ароматическом ядре 2NP, смещается в низкочас-

Т а б л и ц а 4

Значения некоторых валентных углов в структурах $\text{UO}_2(2\text{NP})_2(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cd}_2(2\text{NP})_4(\text{NO}_3)_4$

$\text{UO}_2(2\text{NP})_2(\text{NO}_3)_2$		$\text{Cd}_2(2\text{NP})_4(\text{NO}_3)_4$	
O(2)# 1–U(1)–O(2)	180.0(5)	O(1)–Cd(1)–O(2)	86.80(11)
O(2)# 1–U(1)–O(1)# 1	85.9(3)	O(1)–Cd(1)–O(2)# 1	159.29(11)
O(2)–U(1)–O(1)# 1	94.1(3)	O(2)–Cd(1)–O(2)# 1	73.82(11)
O(2)# 1–U(1)–O(1)	94.1(3)	O(1)–Cd(1)–O(3)	88.65(14)
O(2)–U(1)–O(1)	85.9(3)	O(2)–Cd(1)–O(3)	130.47(12)
O(1)# 1–U(1)–O(1)	180.0(3)	O(2)# 1–Cd(1)–O(3)	109.35(13)
O(2)# 1–U(1)–O(4)	89.2(3)	O(1)–Cd(1)–O(7)	104.62(13)
O(2)–U(1)–O(4)	90.8(3)	O(2)–Cd(1)–O(7)	147.78(11)
O(1)# 1–U(1)–O(4)	115.9(2)	O(2)# 1–Cd(1)–O(7)	88.83(11)
O(1)–U(1)–O(4)	64.1(2)	O(3)–Cd(1)–O(7)	80.58(13)
O(2)# 1–U(1)–O(4)# 1	90.8(3)	O(1)–Cd(1)–O(6)	89.24(12)
O(2)–U(1)–O(4)# 1	89.2(3)	O(2)–Cd(1)–O(6)	97.26(11)
O(1)# 1–U(1)–O(4)# 1	64.1(2)	O(2)# 1–Cd(1)–O(6)	86.13(11)
O(1)–U(1)–O(4)# 1	115.9(2)	O(3)–Cd(1)–O(6)	131.98(12)
O(4)–U(1)–O(4)# 1	180.0(5)	O(7)–Cd(1)–O(6)	53.79(11)
O(2)# 1–U(1)–O(3)	89.8(3)	O(1)–Cd(1)–O(4)	95.84(13)
O(2)–U(1)–O(3)	90.2(3)	O(2)–Cd(1)–O(4)	79.76(11)
O(1)# 1–U(1)–O(3)	66.4(2)	O(2)# 1–Cd(1)–O(4)	87.95(12)
O(1)–U(1)–O(3)	113.6(2)	O(3)–Cd(1)–O(4)	51.73(12)
O(4)–U(1)–O(3)	49.7(2)	O(7)–Cd(1)–O(4)	127.48(12)
O(4)# 1–U(1)–O(3)	130.3(2)	O(6)–Cd(1)–O(4)	173.92(12)
O(2)# 1–U(1)–O(3)# 1	90.2(3)	O(8)–N(6)–O(7)	121.4(4)
O(2)–U(1)–O(3)# 1	89.8(3)	O(8)–N(6)–O(6)	121.1(4)
O(1)# 1–U(1)–O(3)# 1	113.6(2)	O(7)–N(6)–O(6)	117.5(4)
O(1)–U(1)–O(3)# 1	66.4(2)	N(6)–O(6)–Cd(1)	93.4(3)
O(4)–U(1)–O(3)# 1	130.3(2)	N(3)–O(1)–Cd(1)	120.4(3)
O(4)# 1–U(1)–O(3)# 1	49.7(2)	N(5)–O(4)–Cd(1)	91.4(3)
O(3)–U(1)–O(3)# 1	180.0(2)	C(12)–N(4)–C(9)	108.7(5)
O(2)# 1–U(1)–N(3)	88.9(3)	N(6)–O(7)–Cd(1)	95.2(3)
O(2)–U(1)–N(3)	91.1(3)	C(6)–N(2)–C(3)	109.6(5)
O(1)# 1–U(1)–N(3)	90.9(2)	O(5)–N(5)–O(4)	122.8(5)
O(1)–U(1)–N(3)	89.1(2)	O(5)–N(5)–O(3)	120.4(5)
O(4)–U(1)–N(3)	25.1(2)	O(4)–N(5)–O(3)	116.8(4)
O(4)# 1–U(1)–N(3)	154.9(2)	N(5)–O(3)–Cd(1)	99.6(3)
O(3)–U(1)–N(3)	24.7(2)	C(8)–N(3)–O(1)	122.4(4)
O(3)# 1–U(1)–N(3)	155.3(2)	C(8)–N(3)–C(7)	123.2(5)
O(2)# 1–U(1)–N(3)# 1	91.1(3)	O(1)–N(3)–C(7)	114.4(4)
O(2)–U(1)–N(3)# 1	88.9(3)	N(3)–C(8)–C(9)	125.5(5)
O(1)# 1–U(1)–N(3)# 1	89.1(2)	C(4)–C(5)–C(6)	108.6(5)
O(1)–U(1)–N(3)# 1	90.9(2)	N(4)–C(9)–C(10)	106.9(5)
O(4)–U(1)–N(3)# 1	154.9(2)	N(4)–C(9)–C(8)	126.4(4)
O(4)# 1–U(1)–N(3)# 1	25.1(2)	C(10)–C(9)–C(8)	126.7(5)
O(3)–U(1)–N(3)# 1	155.3(2)	N(2)–C(3)–C(4)	106.9(5)
O(3)# 1–U(1)–N(3)# 1	24.7(2)	N(2)–C(3)–C(2)	126.9(4)
N(3)–U(1)–N(3)# 1	180.0(3)	C(4)–C(3)–C(2)	126.2(5)
C(2)–N(1)–O(1)	120.6(7)	N(2)–C(6)–C(5)	107.5(6)

тотную область (табл. 5). Такой характер ИК-спектров свидетельствует о координации лиганда через атом кислорода нитронной группы. В молекулу изучаемого нитрона входит пиррольный фрагмент, потому в ИК-спектрах мы должны наблюдать довольно интенсивную полосу поглощения в области 3400—4500 см^{-1} . Но эта полоса присутствует только в ИК-спектрах комплексного соединения 2NP с уранил-ионом. В остальных случаях наблюдается уширенный пик в области 3200—3300 см^{-1} . Такой характер пика может быть обусловлен образованием водородной связи между атомом кислорода нитронной группы и N–H протоном пиррольного фрагмента. Этим объясняется небольшая разница в смещении полос поглощения в спектрах некоординированного лиганда и комплексов на его основе.

Некоординированный лиганд и координационные соединения на его основе с диамагнитными металлами (Pd^{2+} , Zn^{2+} , UO_2^{2+} , Cd^{2+}) были исследованы методом ^1H ЯМР-спектроскопии. Как видно из табл. 6, химические сдвиги протонов свободного лиганда и его координационных соединений несколько различаются. В ПМР-спектрах комплексных соединений наблюдается сдвиг сигналов в слабое поле, что вызвано уменьшением электронной плотности в органическом фрагменте. Следует отметить, что за счет координации 2NP к ионам металлов наибольший сдвиг наблюдается для протона Н(2), расположенного в непосредственной близости от центра координации, и составляет 0.11—0.4 м.д.

Метод лантаноидных сдвигающих реагентов, наряду с другими способами, во многих случаях используется для определения конформации молекул или функциональных групп в растворе. Их применение основано на том, что вызываемые ЛСР лантаноидные индуцированные сдвиги определяют расположением протонов молекулы относительно координационного центра и могут быть рассчитаны. Этот подход мы и использовали для выяснения строения некоординированного лиганда. Важным фактом для установления конформации соединения 2NP в растворе является значительная величина ЛИС для протона Н-5 гетероциклического фрагмента — в условиях эксперимента величина

Продолжение табл. 4

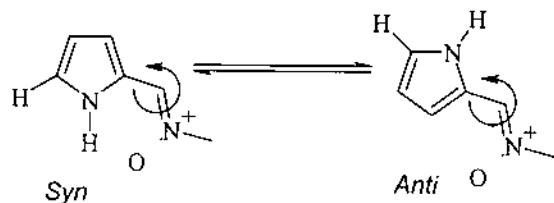
$\text{UO}_2(2\text{NP})_2(\text{NO}_3)_2$		$\text{Cd}_2(2\text{NP})_4(\text{NO}_3)_4$	
C(2)–N(1)–C(1)	123.8(8)	C(9)–C(10)–C(11)	106.7(5)
O(1)–N(1)–C(1)	115.4(8)	C(5)–C(4)–C(3)	107.3(6)
N(3)–O(3)–U(1)	97.3(5)	C(11)–C(12)–N(4)	109.8(6)
N(1)–C(2)–C(3)	125.6(8)	N(1)–O(2)–Cd(1)	123.8(2)
C(6)–N(2)–C(3)	106.6(11)	N(1)–O(2)–Cd(1)#1	121.5(2)
C(4)–C(3)–N(2)	107.6(10)	Cd(1)–O(2)–Cd(1)#1	106.18(11)
C(4)–C(3)–C(2)	125.2(11)	C(2)–N(1)–O(2)	121.2(4)
N(2)–C(3)–C(2)	127.1(9)	C(2)–N(1)–C(1)	123.9(4)
N(1)–O(1)–U(1)	132.4(5)	O(2)–N(1)–C(1)	114.8(3)
N(3)–O(4)–U(1)	97.8(5)	N(1)–C(2)–C(3)	127.5(4)
C(5)–C(4)–C(3)	107.3(12)	C(12)–C(11)–C(10)	107.8(6)
O(5)–N(3)–O(3)	123.0(9)		
O(5)–N(3)–O(4)	121.8(9)		
O(3)–N(3)–O(4)	115.1(8)		
O(5)–N(3)–U(1)	178.9(7)		
O(3)–N(3)–U(1)	58.0(4)		
O(4)–N(3)–U(1)	57.1(4)		
C(5)–C(6)–N(2)	110.9(13)		
C(6)–C(5)–C(4)	107.6(10)		

Т а б л и ц а 5

Положения основных полос поглощения в ИК-спектрах 2NP и координационных соединений на его основе

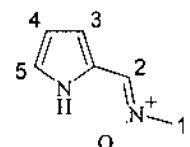
Соединение	$\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{N}-\text{O})$
	см^{-1}	
2NP	1630	1145
$\text{Zn}(2\text{NP})_2\text{Cl}_2$	1640	1130
$\text{Mn}(2\text{NP})_2\text{Cl}_2$	1630, 1650	1135
$\text{Pd}(2\text{NP})_2\text{Cl}_2$	1600, 1630	1170
$\text{UO}_2(2\text{NP})_2(\text{NO}_3)_2$	1650	1140
$\text{Cd}_2(2\text{NP})_4(\text{NO}_3)_4$	1655	1140

ЛИС составляла 3.8. Это свидетельствует о близости данного протона к парамагнитному центру молекулы ЛСР, которая возможна только для *syn*-конформации лиганда в растворе:



Т а б л и ц а 6

Химические сдвиги протонов (групп протонов*), м.д.



Соединение	1	2	3	4	5
2NP	3.71	7.52	6.52	6.30	6.98
$\text{UO}_2(2\text{NP})_2(\text{NO}_3)_2$	4.00	7.92	7.04	6.41	7.11
$\text{Cd}_2(2\text{NP})_4(\text{NO}_3)_4$	3.73	7.63	6.71	6.34	7.08
$\text{Zn}(2\text{NP})_2\text{Cl}_2$	3.87	7.81	6.91	6.47	7.25
$\text{Pd}(2\text{NP})_2\text{Cl}_2$	3.76	7.67	6.81	6.37	7.16

* Спектры записаны в CD_3CN .

Рентгеноструктурное исследование показало, что в кристаллическом состоянии некоординированный лиганд находится в *syn*-форме (рис. 1) (четыре независимые молекулы лигандов). Длина связи $\text{C}=\text{N}$ (1.297 Å) нитронной группы близка к стандартной длине ковалентной связи $\text{C}=\text{N}$ (1.28 Å) [11]. Длина связи $\text{N}-\text{O}$ (1.316 Å) имеет промежуточное значение между одинарной $\text{N}-\text{O}$ (1.4 Å) и двойной $\text{N}=\text{O}$ (1.22 Å). Молекулы воды, присутствующие в кристалле, связаны водородными связями с атомами кислорода нитронной группы ($d(\text{H}_{\text{воды}}-\text{O}_{\text{нитр}}) = 2$ Å).

Координационный полиэдр урана в соединении $\text{UO}_2(2\text{NP})_2(\text{NO}_3)_2$ можно охарактеризовать как гексагональную бипирамиду (координационное число 8), в аксиальных положениях которой находятся два атома кислорода уранильной группы (рис. 2, а). Экваториальные позиции занимают шесть атомов кислорода двух нитронных и двух нитратных групп. Лиганд в координационном соединении находится в *syn*-форме. При координации лиганда к центральному атому длина связи $\text{N}-\text{O}$ увеличивается на 0.028 Å по сравнению со свободным лигандом. Длина связи $\text{C}=\text{N}$ также увеличивается на 0.013 Å и составляет 1.31 Å. Атом водорода пиррольного фрагмента в структуре $\text{UO}_2(2\text{NP})_2(\text{NO}_3)_2$ образует водородные связи с двумя атомами кислорода O(1) и O(2), длина которых составляет 2.3 (0.1) и 2.8 (0.1) Å соответственно. Угол между плоскостями C(3)–C(4)–C(5)–C(6)–N(2) и C(2)–N(1)–C(1) равен 6.53° (0.81) (рис. 2, б).

Используя геометрические критерии [12], ко-

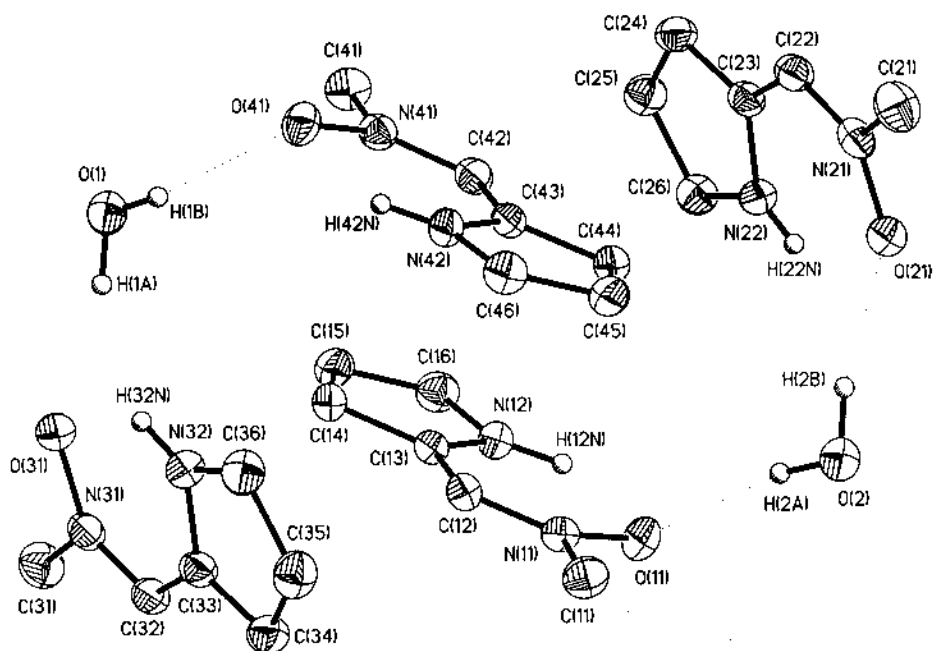


Рис. 1. Молекулярное строение соединения 2NP (20 %-е тепловые эллипсоиды).

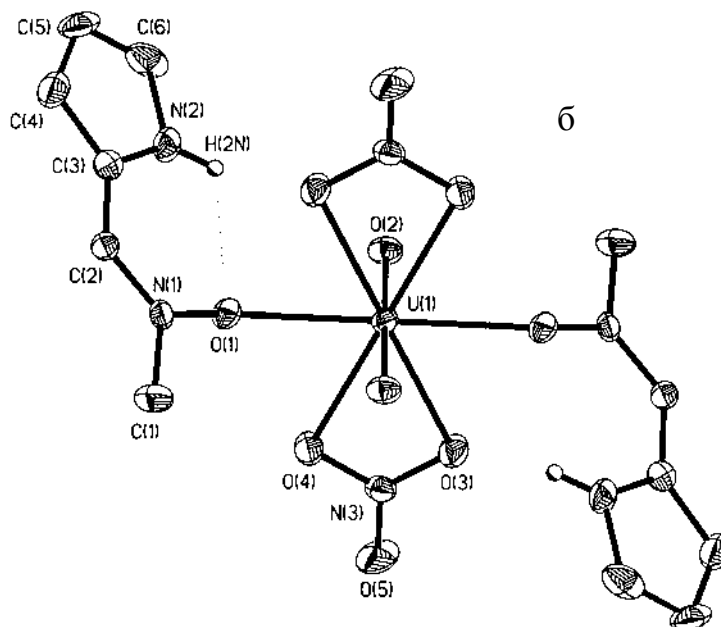
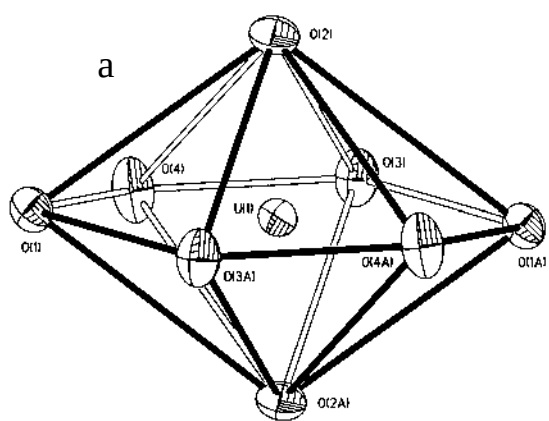


Рис. 2. Координационное окружение урана (а) и молекулярное строение комплекса $\text{UO}_2(2\text{NP})_2(\text{NO}_3)_2$ (б) (30 %-е тепловые эллипсоиды).

ординационный полиэдр иона кадмия в $\text{Cd}_2(2\text{NP})_4(\text{NO}_3)_4$ интерпретировали как искаженный одношапочный октаэдр (координационное число кадмия 7) (рис. 3, а). Углы между гранями, определяющими геометрию многогранника, составляют

31.7° , 43.8° , 25.3° соответственно. В идеальном одношапочном октаэдре (C_{3v}) эти углы равны и составляют 24.2° . Позицию шапки в октаэдре занимает атом кислорода О(4) нитратной группы. Координационная сфера кадмия образова-



динированном и свободном лиганде практически не изменяется и составляет 1.297 Å.

Угол между плоскостями C(3)–C(4)–C(5)–C(6)–N(2) и C(2)–N(1)–C(1)–O(2) равен 10.58° (0.38), а между плоскостями C(9)–C(10)–C(11)–C(12)–N(4) и C(8)–N(3)–C(7)–O(1) — 7.22°. Атом водорода H(2) образует внутримолекулярные водородные связи с двумя атомами кислорода O(2) и O(4) нитронной и нитратной групп, длина которых составляет 2.104 и 2.126 Å соответственно. Атом водорода H(4) образует только одну водородную связь (2.207 Å) с атомом кислорода O(1) нитронной группы (рис. 3, б).

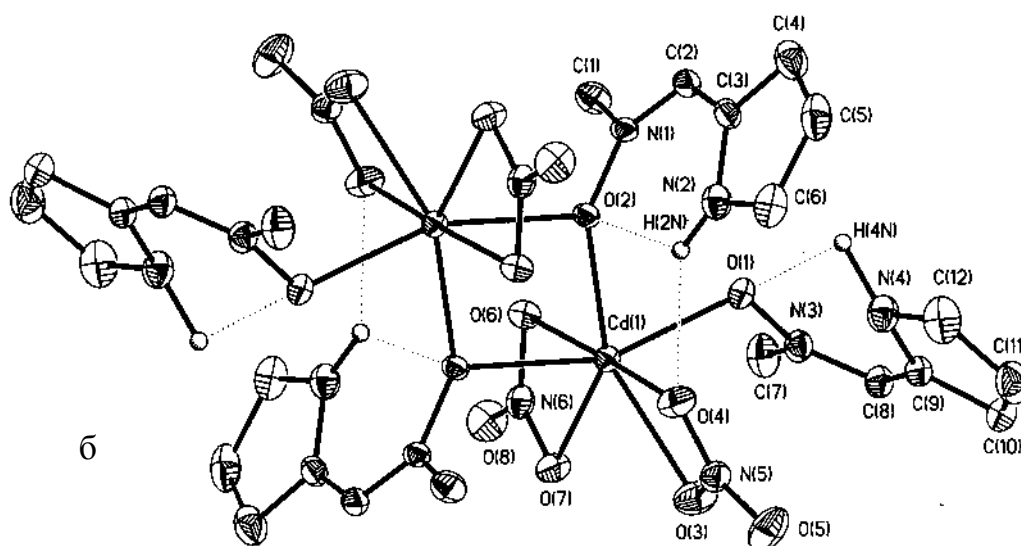


Рис. 3. Координационное окружение кадмия (а) и молекулярное строение комплекса $\text{Cd}_2(2\text{NP})_4(\text{NO}_3)_4$ (б) (20 %-е тепловые эллипсоиды).

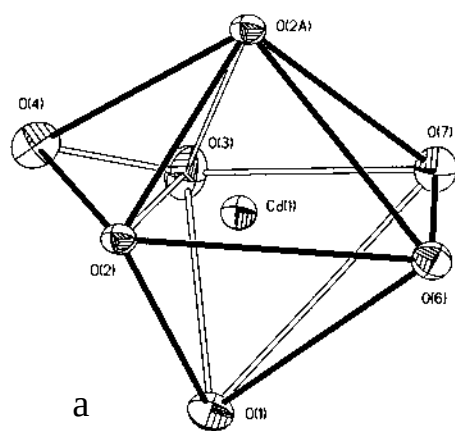
на семью атомами кислорода. При этом две нитратные группы координируются к центральному иону бидентатно-хелатно, одна молекула 2NP координируется монодентатно, две молекулы 2NP — бидентатно-мостиково. Структура $\text{Cd}_2(2\text{NP})_4(\text{NO}_3)_4$ представляет собой центросимметричный димер, который образуется за счет мостиковой функции кислорода нитронной группы, координационные центры находятся на расстоянии 3.7 Å друг от друга. Наибольшая длина связи металл—лиганд составляет 2.521(4) Å для Cd(1)–O(4).

При координации лиганда к центральному атому длина связи N–O молекулы лиганда, который координируется монодентатно-мостиково, увеличивается на 0.052 Å и составляет 1.368 Å. В свою очередь, длина связи N–O монодентатно координирующейся молекулы 2NP увеличивается только на 0.03 Å. Длина связи C=N в коор-

Таким образом, в работе синтезированы новый лиганд С-2-пиррол-N-метилнитрон и координационные соединения на его основе с ионами цинка, кадмия, палладия, марганца и уранил-ионом. Полученные соединения исследованы с помощью ИК-, ЯМР-спектроскопии и методом рентгеноструктурного анализа.

РЕЗЮМЕ. Синтезовані новий ліганд С-2-піррол-N-метилнітрон та координаційні сполуки на його основі з йонами цинку, кадмію, паладію, марганцю та ураніл-іоном. Отримані сполуки досліджені за допомогою ІЧ-, ЯМР-спектроскопії та методом рентгеноструктурного аналізу.

SUMMARY. New ligand C-2-pyrrole-N-methylnitron and their complexes with some d-metals and uranyl-ion were synthesized. These compounds with the use UR-, NMR-spectroscopy and X-ray were investigated.



1. Скопенко В.В. // Тез. докл. XXI междунар. Чугаевской конф. по координац. химии. -Киев, 2003. -С. 20, 21.
2. Dobashi T.S., Parker D.R., Grubbs E.J. // J. Amer. Chem. Soc. -1977. -**99**, № 16. -P. 5382—5387.
3. Распертова И.В., Жигалко М.В., Шишкин О.В., Лампека Р.Д. // Журн. структур. химии. -2003. -**44**, № 6. -С. 1161—1164.
4. Распертова И.В., Осецька О.В., Лампека Р.Д. // Докл. АН України. -2002. -С. 144—147.
5. Tufariello J.J. 1.3-Dipolar Cycloaddition Chemistry. -New York: J. Wiley, 1984. -P. 83.
6. Синтез органических препаратов. Сб. 8. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958. -С. 44.
7. Дорошук Р.О., Хоменко Д.М., Лампека Р.Д. // Вісн. Київ. ун-ту. Сер. хім. -2005. -Вип. 42. -С. 14, 15.
8. North A.C.T., Phillips D.C., Mathews F.S. // Acta Crystallogr. (A). -1968. -**24**, № 2. -P. 351—359.
9. Sheldrick G.M. SHELXS97. Program for the Solution of Crystal Structure. -University of Gottingen, Germany, 1997.
10. Sheldrick G.M. SHELXL97. Program for the Refinement of crystal Structures. -University of Gottingen, Gottingen, Germany, 1977.
11. Общая органическая химия / Под. ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. Т. 9. Кислородсодержащие, серосодержащие и другие гетероциклы / Под. ред. П.Г. Сэмса. -Пер. с англ. / Под. ред. Н.К. Кочеткова. -М.: Химия, 1985.
12. Kouba J.K., Wreford S.S. // Inorg. Chem. -1976. -**15**, № 6. -P. 1463—1465.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 23.10.2005

УДК 541.183

Н.И. Ермохина, В.И. Литвин, В.Г. Ильин, П.А. Манорик

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТОГО ДИОКСИДА ТИТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С КРАУН-ЭФИРАМИ

Золь-гель методом с использованием тетрабутоксид титана и комплексов натрия с краун-эфирами в качестве структуронаправляющих агентов получены и охарактеризованы образцы термически устойчивого мезопористого диоксида титана с различным содержанием анатаза.

С тех пор, как в 1992 году были синтезированы кремнеземные мезопористые молекулярные сита типа MCM-41 [1], использование различных ПАВ и амфифильных блоксополимеров в качестве темплатов для формирования мезопористых структур перенесено в область получения мезопористых металлоксидов, в том числе и TiO_2 [2—10]. Мезопористый диоксид титана привлекает особое внимание исследователей, поскольку материалы на его основе интересны не только как адсорбенты, но и как высокоактивные (фото)катализаторы и др.

Ставшие традиционными маршруты синтеза мезоструктур включают образование гибридных интермедиатов (мезофаз) I класса [7]. Органическая и неорганическая компоненты в них слабо связаны между собой посредством водородных связей, ван-дер-ваальсовых или электростатических сил. Сравнительно недавно возникший подход с использованием лиганд-ассистирующего темплатирования основывается на химическом взаимодействии (ковалентном, ион-ковалентном или Льюисовском кислотно-основном) между неор-

ганическим предшественником и комплексообразующими группами органического реагента [7], то есть обеспечивает формирование гибридных мезофаз II класса. В частности, такой подход использован [11] для получения новых гибридных органо-неорганических материалов на основе производных дибензо-18-краун-6, которые "ковалентно вшиты" в неорганическую матрицу посредством двух или четырех Si—C связей.

Вместе с тем данные о темплатирующем действии краун-эфиров (образование гибридных интермедиатов I класса) при синтезе мезопористых материалов в литературе отсутствуют. В этой связи несомненный интерес представляют эксперименты по синтезу цеолита типа EMT [12, 13]. Впервые EMT был получен Дельпрато и сотрудниками [12] с использованием 18-краун-6 в качестве темплата, который играет в процессе образования цеолита ключевую структуронаправляющую роль в форме $[\text{Na-18-краун-6}]^+$ комплекса. Сан и сотрудники [13] усовершенствовали методику синтеза, кардинально изменив свойства растворителя введением в традиционную реакцион-

© Н.И. Ермохина, В.И. Литвин, В.Г. Ильин, П.А. Манорик, 2007

ную смесь небольших количеств ПАВ различной природы. "Новый" ЕМТ, с частицами меньшего размера, оказался более активным катализатором реакции алкилирования бутана бутенами.

Цель настоящей работы — выяснение возможности и особенностей синтеза мезопористого диоксида титана различной текстуры и фазового состава с использованием тетрабутоксид титана (ТВОТ) и комплексов натрия с дибензо-18-краун-6 (DB18C6) или дибензо-24-краун-8 (DB24C8) в качестве темплатирующих реагентов.

Рассчитанное количество комплекса $[\text{Na}(\text{DB18C6})]\text{Cl}$ (или $[\text{Na}(\text{DB24C8})]\text{Cl}$) нагревали до 50 °С в *n*-бутиловом спирте, интенсивно перемешивая до полного растворения комплекса, и охлаждали раствор до комнатной температуры. Затем добавляли навеску хлорида лантана $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и растворяли аналогичным образом. После полного растворения всех компонентов медленно, при интенсивном перемешивании, по каплям добавляли в реакционную смесь раствор ТВОТ в *n*-бутиловом спирте (1:2). Далее использовали два варианта гидролиза: "медленный" — влагой воздуха и "кислый" — спиртовым раствором 4 н. соляной кислоты. В случае "медленного" гидролиза реакционную смесь интенсивно перемешивали в течение 3 ч на воздухе. При "кислом" гидролизе после перемешивания (1 ч) на воздухе в реакционную смесь медленно, по каплям добавляли спиртовый раствор 4 н. HCl и перемешивали до образования геля. Реакционную смесь оставляли открытой под стеклянным колпаком (во влажной атмосфере) до тех пор, пока не прекращалось увеличение слоя осадка; в случае "кислого" гидролиза образовавшийся гель выдерживали (старели) в течение двух недель. Гидротермальной обработке (ГТО) при 100 и 175 °С подвергали свежесинтезированные осадки (гели), не отделяя их от маточного раствора.

Осадок отделяли декантацией от маточного раствора и сушили в чашке Петри на воздухе, а затем при 90 °С в течение 1 ч.

Темплат удаляли из части образцов экстракцией горячим этиловым спиртом, в остальных случаях — кальцинированием на воздухе при 350 или 500 °С в течение 4 ч.

При синтезе использовали различные соотношения реагентов: темплат/ТВОТ варьировали в пределах 0.01–0.2/1, La^{3+} /ТВОТ — 0.01–0.017/1, HCl /ТВОТ — 0.015/1, H_2O /ТВОТ — либо 0.06/1, либо гидролиз осуществляли влагой воздуха.

Параметры пористой структуры полученных образцов рассчитывали (метод БЭТ) по изотер-

мам адсорбции паров метилового спирта. Диаметр пор (D) оценивали по дифференциальным кривым распределения объема пор по размерам, а средний диаметр пор рассчитывали по формуле $D_{\text{ср}} = 4V_S/S_{\text{уд}}$, где V_S — суммарный объем пор, $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность.

Для анализа пространственной структуры образцов использовали дифрактометр ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$). Относительное содержание анатаза в образцах оценивали по интенсивности его рефлекса при $2\theta = 25.4^\circ$. В качестве образца сравнения использовали TiO_2 Degussa, P25, содержащий анатаз и рутил в соотношении 3:1.

Результаты, представленные в табл. 1, позволяют выявить некоторые особенности влияния условий синтеза на текстуру полученных образцов диоксида титана. Так, увеличение исходной концентрации темплата приводит к росту $S_{\text{уд}}$ продукта (образцы 1 и 2). Использование DB24C8 вместо DB18C6 (образцы 3 и 4) практически не влияет на характеристики образца при использованной концентрации темплатов.

С целью повышения эффективности темплатирующего действия комплекса краун-эфира при невысоких его концентрациях использовали вспомогательную роль небольших добавок ПАВ, то есть способ, уже упомянутый выше [13]. Так, добавка цетилтриметиламмоний бромида (0.2 СТМАВr по отношению к комплексу крауна, в молях) приводит (образец 10) к заметному увеличению объема и среднего диаметра пор (приблизительно 30 %). Механизм влияния ПАВ в этом случае сложен и требует дополнительных исследований. Вместе с тем, возможно, что наблюдаемый эффект связан, в первую очередь, с разрушающим влиянием СТМАВr на сольватную оболочку вокруг комплекса крауна. Это облегчает доступ донорных атомов краун-эфира к структурообразующим титан-содержащим фрагментам, из которых впоследствии формируется остов титанооксидной мезофазы.

Для повышения термической устойчивости мезоструктурных материалов успешно используется введение незначительных количеств редкоземельных катионов Ce^{3+} и La^{3+} [5, 14]. Сопоставление текстурных характеристик (табл. 1) свидетельствует о преимуществе образцов, при синтезе которых в реакционную смесь вводили хлорид лантана. Роль катионов La^{3+} в стабилизации структуры мезопористых TiO_2 и Al_2O_3 авторы упомянутых работ объясняют внедрением La^{3+} в каркас оксидной системы и упрочением, в результате координационного взаимодействия с ионами кислорода оксида. Как видно из табл. 2 (образцы

Т а б л и ц а 1

Условия получения и текстурные характеристики дегидратированных образцов

Номер образца	Темплат *	Темплат/ ТВОТ	La ³⁺ / ТВОТ	Условия гидролиза	t, °C	S _{уд} ² , м ² ·г ⁻¹	V _s , см ³ ·г ⁻¹	D _{ср} , Å	Продукт
		моль							
1	A	0.1	—	Влага воздуха	27	382	0.33	36	Осадок
				ГТО (70 ч)	100	149	0.30	81	
2	A	0.2	—	Влага воздуха	27	556	0.32	24	„
3	A	0.06	—	Влага воздуха	17	208	0.10	19	
				ГТО (45 ч)	175	135	0.40	120	„
4	B	0.06	—	Влага воздуха	17	212	0.11	21	
				ГТО (45 ч)	175	137	0.42	123	„
5	A	0.06	0.010	Влага воздуха	50 (3 ч), 17	180	0.25	56	
				ГТО (24 ч)	100	161	0.50	124	Гель
6	A	0.06	0.010	4 н. HCl (0.4 мл)	17	447	0.28	25	
				ГТО (45 ч)	175	243	0.39	64	„
7	A	0.06	0.010	Влага воздуха	17	516	0.63	49	
				ГТО (45 ч)	175	150	0.53	142	Осадок
8	A	0.08	0.017	Влага воздуха	17	697	0.81	46	
				ГТО (45 ч)	175	302	0.4	53	Осадок
9	C	0.01	—	4 н. HCl (0.4 мл)	17	228	0.25	44	
10	A	0.1	0.017	Влага воздуха	17 (3 ч), 30	469	0.23	20	Гель
				ГТО (24 ч)	100	214	0.25	47	
11	B	0.08	0.017	Влага воздуха	23	520	0.34	26	„
				ГТО (48 ч)	175	163	0.44	108	

* A — темплат [Na(DB18C6)]Cl, B — темплат [Na(DB24C8)]Cl, C — темплат DB18C6.

14 и 15), введение La³⁺ приводит к заметному (почти на треть) возрастанию S_{уд} после кальцинирования при 500 °C, а также увеличению объема пор без изменения их размера. Аналогичное влияние La³⁺ отмечено при стабилизации мезопористого Al₂O₃ [14]. Представляется, что роль катионов La³⁺, по крайней мере в присутствии краун-эфира (или его комплекса с Na⁺), более существенна еще и вследствие образования комплекса краун-эфира с лантаном, в котором фиксируется как определенная конформация макроциклического кольца, так и пространственная организация донорных атомов лиганда, взаимодействующих с C≡Ti—ОН группами. При этом изменяется взаимное расположение гидрофобных бензольных колец лиганда, образующих (при концентрациях лиганда больших 1·10⁻³ М) стэкинг-аддукты, что приводит к из-

менению прочности и размеров последних. Такие стэкинг-аддукты вносят, по-видимому, существенный вклад в структуронаправляющее действие краун-эфира и его комплексов с натрием. Образ-

Т а б л и ц а 2

Текстурные характеристики образцов мезопористого TiO₂, полученных гидротермальной обработкой и кальцинированием образца 10 при различных температурах

Номер образца	Температура, °C		S _{уд} ² , м ² ·г ⁻¹	V _s , см ³ ·г ⁻¹	D _{ср}	D'	Содержание анатаза, %
	ГТО (24 ч)	кальцинирования (4 ч)					
12	—	500	90	0.17	75	50	50
13	100	350	115	0.20	70	38	35
14	100	500	96	0.21	88	72	75
15*	100	500	75	0.19	104	72	50
16	175	350	141	0.42	119	72	70
17	175	500	130	0.45	137	92	90

* Образец получен в отсутствие добавки LaCl₃·7H₂O.

цы, представленные в табл. 1, сохраняют стабильность при длительном хранении после удаления темплата экстракцией горячим этанолом.

Интересно сравнить влияние условий гидролиза в процессе синтеза (табл. 1) на текстуру продукта. Величины $S_{уд}$ объема и диаметра пор образца 7 (осадок), полученного в естественных условиях гидролиза влагой воздуха, выше, чем образца 6 (гель), полученного в присутствии HCl. Однако после ГТО $S_{уд}$ образца 6 значительно выше, а объем и диаметр пор ниже соответствующих параметров образца 7.

Нагревание реакционной смеси до 50 °С в течение 3 ч на второй стадии синтеза (через 1 ч после смешения реагентов) оказывает заметное влияние на параметры конечного продукта. Так, образец 5 (в отличие от образца 7) представляет собой гель со значительно меньшей величиной удельной поверхности, но большим диаметром пор.

На рис. 1, б (кривые 1, 2) представлены дифрактограммы образца 10 до и после ГТО при 175 °С. Очевидно, что в процессе ГТО происходит образование анатаза, содержание которого в образцах изменяется от 30 до 70 %. Размер частиц, рассчитанный для ряда образцов по уравнению Шеррера, составляет 6—10 нм. Наблюдаемый значительный рост размера пор образцов (табл. 1) показывает, что мезопористый диоксид титана может быть существенно реструктуризован в процессе ГТО в присутствии темплата. Кальцинирование способствует кристаллизации анатаза в образцах TiO_2 (рис. 1, б, кривые 3, 4). Как следует из сопоставления текстурных характеристик образцов (табл. 2), формирование, совершенствование и стабилизация мезопористой структуры TiO_2 происходит именно в процессе ГТО, причем наиболее полно при 175 °С, а последующее кальцинирование приводит к более пол-

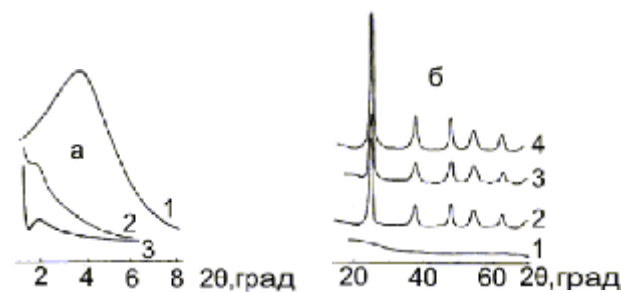


Рис. 1. Дифрактограммы образцов мезопористого TiO_2 : а — образцы 1 (1) и 9 (2) до ГТО, образец 14 (3); б — образец 10 до (1) и после (2) ГТО (175 °С, 45 ч), образцы 12 (3) и 17 (4).

ной кристаллизации (и, возможно, завершению процесса кристаллизации в данных условиях). Этим объясняются столь значительные отличия в характеристиках образцов 12 и 17.

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции метанола детемплатированными образцами. IV тип изотерм (с петлями гистерезиса Н1- и Н2-типов) и относительно узкое распределение объема пор по размерам являются характерными признаками

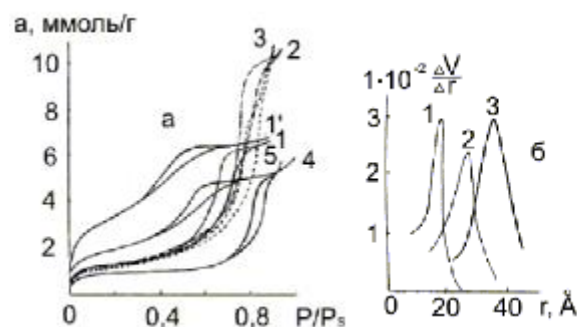


Рис. 2. Изотермы адсорбции метанола: а — образцы 1 до (1') и после (1) ГТО (100 °С, 70 ч), образец 5 (2) после ГТО (100 °С, 24 ч), 7 (3) после ГТО (175 °С, 45 ч), образцы 9 (4) и 14 (5); б — кривые распределения объема пор по радиусам для образцов 1 (1), 9 (2) и 14 (3).

типичных мезопористых структур (такие изотермы наблюдали в работах [4, 5, 7—9, 15]). Вертикальная тенденция в положении адсорбционных ветвей в петлях гистерезиса (для образцов после ГТО), смещение их в сторону более высоких значений P/P_s показывает, что полученные материалы обладают достаточно однородной пористой структурой. Мезопоры в анатазсодержащих образцах могут возникать вследствие определенного характера агрегации частиц TiO_2 . Форма десорбционной ветви петли гистерезиса позволяет предполагать частичное блокирование пор. В работе [9] нами была показана возможность образования в присутствии краун-эфира стабильных мезофаз, обладающих нанопериодической пространственной организацией. Дифрактограммы, представленные на рис. 1, а, свидетельствуют о некотором упорядочении и определенной пространственной организации частиц при агрегировании в использованных условиях синтеза мезопористого диоксида титана. Мезофазы TiO_2 с подобной структурой, сформированные в присутствии амфифильных блоксополимеров, описаны в работах [7, 10].

Из трех кристаллических фаз диоксида титана (рутил, анатаз, брукит) анатаз проявляет наи-

большую фотокаталитическую активность. Предложенный подход к темплатному синтезу мезопористого TiO_2 , основанный на эффекте темплатирования комплексом натрия с краун-эфиром, позволяет получать новые материалы, которые по своим текстурным характеристикам не уступают, а в ряде случаев и превышают уже известные [5, 8, 10]. Существенно также, что этот способ может быть особенно перспективен для направленного синтеза наноразмерного анатаза с разнообразной текстурой и высокоэффективных фотокатализаторов на его основе.

РЕЗЮМЕ. Золь-гель методом з використанням тетрабутоксиду титану та комплексів натрію з краун-ефірами як структуро-спрямовуючих агентів одержано та охарактеризовано зразки термічно стійкого мезопористого діоксиду титану з різним вмістом анатазу.

SUMMARY. The samples of thermostable mesoporous TiO_2 with various anatase contents were obtained and characterized by sol-gel method with using of titanium tetrabutoxide and complexes of sodium with crown-ester as the structure-directing agents.

Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского
НАН Украины, Киев

1. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1992. -**114**, № 27. -P. 10834—10843.
2. Yang P., Zhao D., Margoleze D.I. et al. // Chem. Mater. -1999. -**11**, № 10. -P. 2813—2826.
3. Antonelli D.M., Ying I.Y. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. -1995. -**37**, № 18. -P. 2014—2017.
4. Lee B., Lu D., Kondo J.N. et al. // Chem. Commun. -2001. -№ 20. -P. 2118, 2119.
5. Yue Y., Gao Z. // Ibid. -2000. -№ 18. -P. 1755, 1756.
6. Cassiers L., Linssen T., Meynen V. et al. // Chem. Comm. -2003. -P. 1178.
7. Galo, Soler-Illia A.A., Scolan E. et al. // New J. Chem. -2001. -**25**. -P. 156—165.
8. Yu J. C., Yu J., Ho W. et al. // Chem. Commun. -2001. -№ 19. -P. 1942, 1943.
9. Литвин В.И., Маковская Т.Ф., Цырина В.В. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2000. -**36**, № 4. -С. 251—256.
10. Tian B., Yang H., Liu X. et al. // Chem. Commun. -1999. -№ 17. -P. 1824, 1825.
11. Dubois G., Reye C., Corriu R.J.P. et al. // J. Mater. Chem. -2000. -**10**. -P. 1091—1098.
12. Feijen E.J.P., De Vadder K., Bosschaerts M.H. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1994. -**116**. -P. 2950—2957.
13. Sun J., Sun M., Cong. Nie et al. // Chem. Commun. -1999. -№ 24. -P. 2459, 2560.
14. Zhang, W., Pinnavaia T. I. // Ibid. -1998. -№ 11. -P. 1185, 1186.
15. Zhu H., Zones D.J., Zajak I. et al. // Ibid. -2001. -№ 24. -P. 2568, 2569.

Поступила 31.05.2005

УДК 661.183.2+541.128.13

В.К. Яцимирский, Л.Н. Гомонюк, Т.Н. Безуглая, В.Е. Дюк

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО КИСЛОТНЫМИ ГРУППАМИ

Получены образцы и исследованы физико-химические свойства косточкового активированного угля (КАУ), содержащего различные кислотные центры на поверхности. Исследованы каталитические свойства данных систем в реакции дегидратации изопропилового спирта в газовой фазе. Изучено влияние предварительной окислительной обработки КАУ на каталитическую активность образцов. Установлено, что каталитическая активность изученных систем зависит от концентрации и природы кислотных центров, а также в ряде случаев — от предварительной окислительной обработки поверхности КАУ.

Активированный уголь (АУ) является широко распространенным углеродным материалом, применение которого обусловлено достаточно большой удельной поверхностью, развитой пористой структурой, а также наличием различных функциональных групп, способных к химическим превращениям [1]. Структуру поверхности, а также ко-

личество и природу функциональных поверхностных групп можно изменять, что позволяет получать перспективные материалы для адсорбции и катализа с заданными свойствами [2]. Развивающимся направлением в химии поверхности АУ является создание на поверхности кислотных центров, которые катализируют целый ряд техно-

© В.К. Яцимирский, Л.Н. Гомонюк, Т.Н. Безуглая, В.Е. Дюк, 2007

логически важных процессов, таких как изомеризация углеводородов, этерификация спиртов, гидратация неопределенных соединений и др. [3].

Из всего многообразия кислотных центров, которыми может быть модифицирована поверхность угля, высокую кислотность имеют сульфозфирные и фосфорильные группы, нанесенные гетерополикислоты и т.д. Карбоксильные группы как самые кислые среди всех поверхностных групп, существующих на исходном и окисленных образцах КАУ, по кислотности значительно уступают приведенным выше группам, а кислотные свойства фенольных групп проявляются лишь в щелочной среде.

В данной работе описаны способы получения систем на основе косточкового активированного угля (методика получения КАУ разработана в ИСПЭ НАН Украины), содержащих функциональные группы высокой степени кислотности, изучены каталитические свойства этих систем в реакции дегидратации изопропилового спирта, а также исследовано влияние предварительной окислительной обработки на их физико-химические свойства.

Для удаления минеральных примесей исходный КАУ многократно промывали раствором HCl (1:10), а затем отмывали водой до pH 5—5.5. Предварительную обработку КАУ проводили с целью создания слоя поверхностных хлор- и кислородсодержащих функциональных групп, способных к дальнейшим химическим превращениям. Для окисления КАУ использовали растворы H_2O_2 и HNO_3 [4], для хлорирования — пары CCl_4 [5].

Окисление азотной кислотой. КАУ заливали раствором HNO_3 различной концентрации (на 2 г угля — 60 мл 5, 10 или 30 % HNO_3) и кипятили с обратным холодильником на песчаной бане на протяжении 2 ч. После этого образцы КАУ промывали дистиллированной водой до pH промывных вод 5.5—6 и высушивали на воздухе при 120 °C.

Окисление пероксидом водорода. КАУ обрабатывали раствором 15 и 30 %-й перекиси водорода на протяжении 4 ч (на 2 г угля — 50 мл H_2O_2), отфильтровывали, промывали водой до pH промывных вод 5.5—6 и высушивали на воздухе при 120 °C.

Хлорирование образцов КАУ проводили в U-образном реакторе парами тетрахлорида углерода при температуре 450 ± 10 °C на протяжении 1.5 ч. Затем образец продували аргоном (0.5 ч), реактор извлекали из печи и охлаждали до ком-

натной температуры в потоке аргона. Концентрация хлора на поверхности угля составляла по данным химического анализа 3.5 ммоль/г.

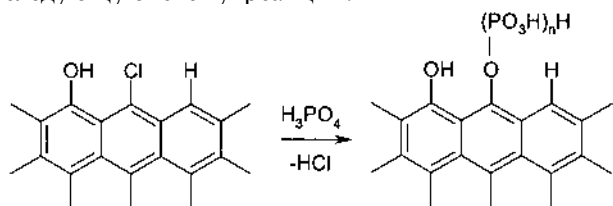
Для модифицирования поверхности КАУ сильными кислотными центрами использовали соединения серы (S , H_2SO_4 (конц.), олеум, ClSO_3H), фосфорную кислоту, оксихлорид фосфора, фосфорновольфрамовую кислоту, а также α -метилстирол с последующей обработкой олеумом.

При непосредственном взаимодействии АУ с сульфлирующими агентами (H_2SO_4 , олеум, ClSO_3H) возможно образование как сульфозфирных ($-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$), так и сульфогрупп ($-\text{SO}_3\text{H}$) [6]. Для образования сульфогрупп на поверхности АУ необходимо наличие ароматического водорода, причем введению сульфогрупп способствует выбор более сильного сульфлирующего агента (олеум либо ClSO_3H), тщательное удаление воды из системы, а также повышение температуры синтеза до 80—120 °C. Модифицирование поверхности полярными, особенно ОН-группами, и сравнительно невысокие температуры синтеза (40—60 °C) приводят к более активному формированию сульфозфирных групп. Удаление сульфозфирных групп с поверхности АУ наблюдается уже при многократной обработке сульфированного образца горячей водой (60—80 °C), в то время как сульфогруппы являются более устойчивыми и для их удаления необходимо более сильное нагревание в присутствии воды.

Модифицирование КАУ олеумом и хлорсульфоновой кислотой. Образцы КАУ нагревали до 120 °C с олеумом (содержание SO_3 — 20 %) либо хлорсульфоновой кислотой до 70—80 °C в течение 3 ч. Смесь выливали в воду, затем образцы многократно промывали нагретой водой (60 °C) до pH промывных вод 5—5.5 и высушивали на воздухе при 120 °C. В результате преимущественно происходит замещение ароматического водорода угля на сульфогруппы с образованием связи $\text{C}-\text{S}$, то есть реакция сульфирования [6, 7]. По данным химического анализа количество серы в образцах, обработанных олеумом и хлорсульфоновой кислотой, составляло 0.32 и 0.16 моль/г соответственно.

Модифицирование КАУ серной кислотой. Образцы КАУ (исходный и окисленные) обрабатывали 95 %-й серной кислотой в соотношении 1 ммоль кислоты на 1 г КАУ, затем высушивали на воздухе при 120 °C. В таких условиях, особенно в случае окисленных образцов, вероятно, образуется связь серы с углеродом через кислород, то есть $-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ группы [6].

Модифицирование КАУ фосфорной кислотой и оксихлоридом фосфора. Образец хлорированного КАУ заливали 87 %-й фосфорной кислотой (на 1 г КАУ — 10 мл кислоты). Температуру реакции постепенно увеличивали на протяжении 1.5 ч до 350 °С и выдерживали 3 ч в изотермических условиях. В процессе проведения экспериментов было зафиксировано выделение HCl. Как известно [8], при нагревании ортофосфорной кислоты из нее постепенно удаляется вода и образуются полифосфорные кислоты, что предполагает следующую схему реакции:



Для модифицирования КАУ POCl_3 1.5 г угля, окисленного пероксидом водорода, заливали 10 мл оксихлорида фосфора и кипятили с обратным холодильником на протяжении 3 ч. Однако при использовании этого метода происходят параллельно две реакции — хлорирование и фосфорилирование. В исследованных условиях введение хлора по сравнению с фосфорилированием является предпочтительным. По данным химического анализа количество фосфора в образцах после обработки фосфорной кислотой и оксихлоридом фосфора составляло 0.45 и 0.11 ммоль/г соответственно. После завершения реакций образцы КАУ отмывали водой, высушивали на воздухе при 120 °С.

Нанесение α -метилстирола с последующей его полимеризацией и сульфированием. Образцы КАУ вакуумировали и проводили адсорбцию α -метилстирола (на 1 г угля 1.5 ммоль мономера). Далее образец выдерживали в течение суток в атмосфере HCl, затем сульфировали олеумом при 80 °С на протяжении 2 ч.

Обработка КАУ парами серы с последующим окислением H_2O_2 . На образцы КАУ воздействовали парами серы в аргоне при нагревании до 600 °С в течение 2 ч. В результате синтеза атомы серы частично замещали поверхностные функциональные группы и реагировали с кратными связями углеродной матрицы, что приводило к образованию поверхностных функциональных групп типа сульфидов, дисульфидов, тиоэфиров, сульфоновых кислот, а также гетероциклических соединений, которые входят в состав плоских гексагональных сеток конденсированного углерода [9]. Для окисления различных форм серы

до сульфогрупп образцы обрабатывали 30 %-м H_2O_2 согласно приведенной выше методике, затем промывали и высушивали на воздухе при 120 °С. Количество серы в образцах после обработки составляло 3 ммоль/г.

Нанесение фосфоровольфрамовой кислоты ($\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Образцы КАУ пропитывали 5 %-м водным раствором, содержащим кислоту, в течение 2 ч при температуре 100 °С, затем высушивали при 120 °С на воздухе. По данным химического анализа количество кислоты после пропитки в пересчете на WO_3 составляло 1 ммоль/г.

Концентрацию серы в КАУ определяли по методу Эшка [10], фосфора — в виде фосфорованадиевомолибденового комплекса фотометрическим методом [11], хлора — обратным титрованием по методу Фольгарда [10] (уголь предварительно сплавляли со смесью NaOH и NaNO_3), вольфрама — гравиметрическим методом [12].

Концентрацию кислородсодержащих поверхностных групп на стадии предварительной окислительной обработки образцов устанавливали с помощью методов титрования по Бёму [13] и температурно-программируемой десорбции (ТПД) с ИК-спектрометрическим определением продуктов в температурном интервале 20—900 °С.

Общее количество кислотных центров устанавливали титриметрическим методом, согласно которому навеску угля заливали на сутки раствором NaOH, затем определяли концентрацию NaOH в растворе до и после контакта с образцом и по разнице находили количество всех кислотных центров на поверхности. Для оценки количества сильных кислотных центров использовали разность концентраций групп до и после модифицирования, определенных титрованием NaOH.

В качестве модельной реакции, характеризующей каталитическую активность образцов, содержащих кислотные центры, использовали реакцию газовой дегидратации изопропилового спирта:



Концентрация спирта в потоке (45 мл/мин) составляла $1.6 \cdot 10^{-5}$ — $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Реакцию изучали как при постоянной температуре, так и в неизотермических условиях. Скорость нагревания в этом случае составляла 4 °С/мин. Концентрацию пропилена определяли с помощью предварительно откалиброванного ИК-спектрофотометра (Specord IR-71) на частоте поглощения $\nu_{\text{C}=\text{H}} = 3100 \text{ см}^{-1}$.

Поскольку на прохождение реакции дегидратации изопропанола, кроме концентрации спирта в потоке и свойств кислотных центров, оказывают влияние свойства поверхности носителя, была исследована адсорбция изопропанола на углеродной матрице. Целью этого исследования было изучение влияния поверхностной концентрации спирта на прохождение реакции дегидратации. Для этого использовали температурные зависимости адсорбции изопропанола, полученные гравиметрическим методом в температурном интервале 20—200 °С, то есть в отсутствие каких-либо процессов превращения как спирта, так и углеродной матрицы.

Из температурных зависимостей выделения СО и СО₂, полученных методом ТПД, с учетом температурных интервалов разложения основных типов кислородсодержащих групп [14], установлено, что использование в качестве окислителя ННО₃ приводит, в основном, к образованию карбоксильных, ангидридных и лактонных групп на поверхности КАУ. При применении в качестве окислителя Н₂О₂ были получены образцы, содержащие на поверхности преимущественно ОН-группы (табл. 1). В результате окисления КАУ существенно увеличивается концентрация кислородсодержащих групп, причем особенно сильно этот эффект проявляется при использовании концентрированных растворов Н₂О₂ и ННО₃.

Данные титрования по Бёму качественно совпадают с данными, полученными методом ТПД. Отношение суммарной концентрации поверхностных кислородсодержащих групп, определенных этими методами, — $\Sigma(\text{Бём})/\Sigma(\text{ТПД})$ практически не зависит от предварительной обработки образцов и составляет около 50—55 % (табл. 2). Концентрации групп, способных взаимодействовать с NaHCO₃, определенные методом Бёма, превышают концентрации карбоксильных групп, установленных по методу ТПД. Такое несовпадение связано, на наш взгляд, в основном с двумя факторами — микропористой структурой КАУ и превращениями этих групп при нагревании. Действительно, находящиеся близко карбоксильные группы уже при нагревании до 300 °С

Т а б л и ц а 1

Удельная поверхность и концентрация кислородсодержащих групп на поверхности КАУ, определенная по методу ТПД

Образец	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Концентрация функциональных групп, ммоль/г			
		карбоксильных	ангидридных и лактонных	гидроксильных	карбонильных
КАУ (исх.)	1350	0.11	0	0.45	0.45
КАУ-Н ₂ О ₂ (10 %)	1340	0.12	0.21	0.75	0.41
КАУ-Н ₂ О ₂ (30 %)	1170	0.15	0.5	1.8	0.50
КАУ-ННО ₃ (5 %)	1050	0.53	1.2	0.85	0
КАУ-ННО ₃ (10 %)	850	1.1	1.9	2.5	0
КАУ-ННО ₃ (30 %)	470	1.3	3.8	3.0	0

могут взаимодействовать и образовывать ангидридные группы, что подтверждается значительным выделением воды в этом температурном интервале. Вероятность взаимодействия карбоксильных групп, очевидно, возрастает в случае диффузионных затруднений при десорбции, чему способствует микропористая структура угля и увеличение концентрации карбоксильных групп в результате применения более концентрированных окислителей (табл. 1, 2). Вероятность взаимодействия между собой других кислородсодержащих групп (ангидридные, лактонные, ОН-группы) значительно меньше.

Использование в качестве окислителей пероксида водорода и разбавленного (5%) раствора азотной кислоты приводит к незначительному (до 20 %) уменьшению удельной поверхности

Т а б л и ц а 2

Концентрация кислородсодержащих групп на поверхности КАУ, определенная по методу Бёма

Образец	Концентрация функциональных групп, ммоль/г			$\Sigma(\text{Бём})/\Sigma(\text{ТПД})$
	карбоксильных	ангидридных и лактонных	фенольных	
КАУ (исх.)	0.10	0	0.20	0.54
КАУ-Н ₂ О ₂ (15 %)	0.08	0.16	0.29	0.49
КАУ-Н ₂ О ₂ (30 %)	0.17	0.43	0.87	0.60
КАУ-ННО ₃ (5 %)	0.72	0.10	0.37	0.46
КАУ-ННО ₃ (10 %)	1.45	0.51	0.98	0.53
КАУ-ННО ₃ (30 %)	1.87	0.78	1.12	0.47

Т а б л и ц а 3

Концентрация кислотных групп (c_A), определенная титриметрическим методом и каталитическая активность модифицированного КАУ

Образец	Модифицирующий агент	c_A , ммоль/г	$T_{\text{макс}}$, °C
КАУ (исх.)	—	0.30	>400
КАУ (исх.)	HNO ₃ (30 %)	3.77	350
КАУ (исх.)	H ₂ SO ₄	1.45	170
КАУ-H ₂ O ₂ (30 %)	H ₂ SO ₄	2.13	160
КАУ-HNO ₃ (30 %)	H ₂ SO ₄	4.35	140
КАУ-Cl	H ₃ PO ₄	0.98	250
КАУ-H ₂ O ₂ (30 %)	POCl ₃	0.52	>370
КАУ (исх.)	Олеум	0.65	230
КАУ (исх.)	ClSO ₃ H	0.54	360
КАУ/α-метилстирол	Олеум	1.45	155
КАУ (исх.)	Сера, с последующим окислением H ₂ O ₂ (30 %)	1.87	175
КАУ (исх.)	Фосфорновольфрамовая кислота	2.25	150
КАУ-H ₂ O ₂ (30 %)	"	3.03	145
КАУ-HNO ₃ (30 %)	"	4.05	135

(табл. 1). Применение более концентрированных растворов азотной кислоты приводит к значительному (почти в 3 раза) уменьшению удельной поверхности вследствие разрушения пористой структуры угля. О частичном разрушении углеродной матрицы при окислении углей концентрированными растворами HNO₃ (образцы КАУ-HNO₃ (10 %) и КАУ-HNO₃ (30 %)) свидетельствует и образование гуминовых кислот, переходящих в раствор при обработке щелочью.

Нанесение кислотных центров с использованием приведенных выше методик позволило получить системы с высокой степенью кислотности. Анализ данных по общей концентрации поверхностных кислотных групп (табл. 3) и данных по содержанию серы и фосфора в полученных системах позволяет предположить, что использованные способы модифицирования обеспечивают введение серы и фосфора в виде поверхностных кислотных групп, а не гетероатомов, входящих в состав углеродной матрицы. Наибольшее количество кислотных центров на поверхности (до 1 ммоль/г) удалось получить при обработке КАУ серной и фосфорновольфрамовой кислотами, парами серы с последующим окислением, а также при модифицировании образцов сульфополи-α-

метилстиролом. Образование большого количества кислотных центров на образце, модифицированном α-метилстиролом с последующей полимеризацией и сульфированием, может косвенно свидетельствовать о формировании полимерного слоя, поскольку отдельные молекулы мономера в процессе сульфирования должны переходить с поверхности в жидкую фазу. Обработка хлорированного КАУ фосфорной кислотой приводит к введению до 0.5 ммоль/г кислотных центров, а модифицирование исходного и окисленных образцов КАУ олеумом и хлорсульфоновой кислотой — к образованию лишь незначительного количества сульфогрупп, что, по-видимому, связано с очень небольшим количеством ароматического водорода в исходном и тем более в окисленных образцах КАУ.

При исследовании каталитической активности полученных систем в реакции дегидратации изопропилового спирта ИК-спектроскопическим методом было установлено, что в реакционной смеси в определяемых количествах присутствуют только изопропанол, пропилен и вода. Мерой каталитической активности служила температура максимального превращения ($T_{\text{макс}}$) изопропанола в пропилен. На рис. 1 приведены зависимости скорости реакции дегидратации от температуры наиболее активных образцов, содержащих сульфогруппы, сульфированный поли-α-метилстирол и фосфорновольфрамовую кислоту, а так-

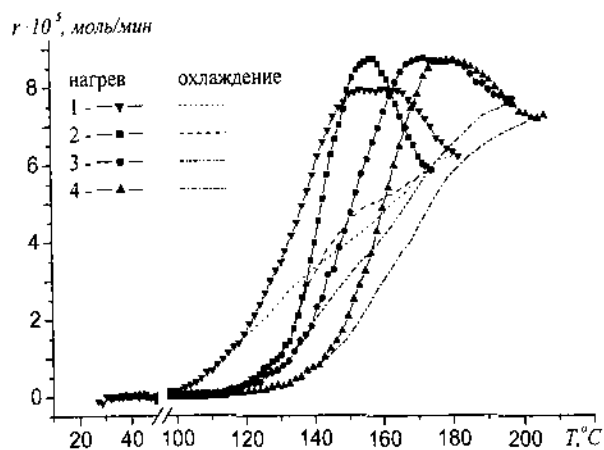


Рис. 1. Температурная зависимость скорости дегидратации изопропанола на образцах с различными кислотными группами: 1 — КАУ, обработанный фосфорновольфрамовой кислотой; 2 — КАУ с нанесенным сульфополи-α-метилстиролом; 3 — КАУ, обработанный серной кислотой; 4 — КАУ, модифицированный парами серы с последующим окислением пероксидом водорода.

же модифицированных парами серы с последующим их окислением. Для этих образцов $T_{\text{макс}}$ лежит в интервале 140—170 °С (табл. 3). Каталитическая активность образцов, на которые воздействовали серной кислотой, существенно зависит от предварительной окислительной обработки. Использование окисленных образцов, содержащих значительное количество поверхностных кислородсодержащих групп (табл. 3), приводит к уменьшению $T_{\text{макс}}$ на 20—25 °С. Увеличение активности в этом случае может быть связано как с увеличением доли доступных кислотных центров, так и с возможным увеличением адсорбции изопропанола. Каталитическая активность образцов с нанесенным сульфополи- α -метилстиролом и фосфорновольфрамовой кислотой незначительно зависит от концентрации кислородсодержащих групп ($T_{\text{макс}}$ уменьшается на 3—5 °С), что, по-видимому, связано с блокировкой поверхности достаточно крупными молекулами фосфорновольфрамовой кислоты и сульфополи- α -метилстирола.

Образцы КАУ, сульфированные олеумом и хлорсульфоновой кислотой, а также обработанные фосфорной кислотой и POCl_3 , гораздо менее активны, что связано с незначительной концентрацией кислотных центров, а в случае фосфатных групп — еще и с меньшей их кислотностью.

Следует отметить, что окисленные образцы КАУ, имеющие на поверхности достаточно большую (до 4 ммоль/г) концентрацию кислородсодержащих групп (карбоксильные, ангидридные, лактонные, фенольные и т.п.), проявляют очень низкую, на уровне исходного КАУ, каталитическую активность (табл. 3).

Характерными особенностями температурных зависимостей скорости образования пропилена (рис. 1) является наличие максимума, соответствующего для активных образцов 100 %-й степени превращения спирта в пропилен, а также существование температурного гистерезиса.

Наличие максимума может являться признаком изменения механизма реакции из-за протекания параллельных процессов, однако методами ИК- и ЯМР-спектроскопии было показано, что образование других продуктов реакции (диизопропиловый эфир, ацетон, альдегиды и т.д.) не наблюдается. Таким образом, наличие максимума и довольно широкого (до 60—70 °С) температурного гистерезиса может быть объяснено изменением концентрации изопропанола на поверхности, что связано с пористой структурой углеродной матрицы. На рис. 2 приведены темпера-

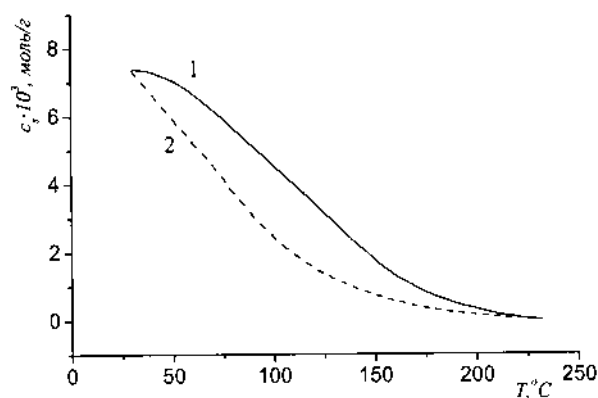


Рис. 2. Температурная зависимость концентрации изопропилового спирта (c_s) на поверхности КАУ при нагревании (1) и охлаждении (2).

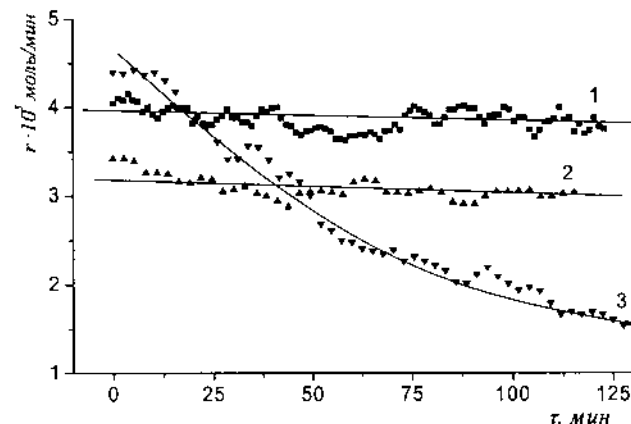


Рис. 3. Зависимость скорости образования пропилена от времени при температуре 50 %-го превращения изопропанола ($T_{50\%}$) на образцах с различными кислотными группами: 1 — КАУ с нанесенным сульфополи- α -метилстиролом ($T_{50\%} = 140$ °С); 2 — КАУ, обработанный фосфорновольфрамовой кислотой ($T_{50\%} = 130$ °С); 3 — КАУ, обработанный серной кислотой ($T_{50\%} = 150$ °С).

турные зависимости поверхностной концентрации изопропилового спирта на КАУ (измерялась масса образца с адсорбированным спиртом) при нагревании и охлаждении, определенные методом ТПД. Гистерезис концентрации изопропанола на поверхности КАУ наблюдается в довольно широком интервале скоростей нагревания (от 2 до 8 град/мин), причем концентрация изопропанола при нагревании всегда значительно больше, чем при охлаждении, что и является основным фактором несовпадения скоростей дегидратации изопропанола при одинаковых температурах на кривых нагрев—охлаждение. Наличие максимума объясняется возрастанием скорости реакции де-

гидратации и уменьшением поверхностной концентрации изопропанола при нагревании.

Кроме каталитической активности образцов, содержащих кислотные центры, проведено изучение сохранения их активности в процессе работы. Критерием постоянства активности выступало время, в течение которого не изменяется скорость реакции в условиях 50 %-го превращения изопропанола. На рис. 3 показаны зависимости скорости образования пропилена от времени при постоянной температуре. Постоянная скорость образования пропилена сохраняется у образцов с нанесенными сульфополи- α -метилстиролом и фосфорвольфрамовой кислотой. Образец, содержащий сульфозфирные группы, очень быстро теряет первоначальную активность, и через 2 ч работы она становится в 3 раза меньше начальной. Следует отметить, что фосфорилированные образцы (табл. 3) достаточно стабильны и сохраняют умеренную активность при температурах 250–300 °C.

Таким образом, в результате проведенных исследований были получены каталитически активные системы на основе КАУ, содержащие различные кислотные центры на поверхности. Установлено, что каталитическая активность изученных систем зависит от концентрации и природы кислотных центров, а также в ряде случаев от предварительной окислительной обработки поверхности КАУ. Полученные образцы являются устойчивыми и могут быть использованы в реакциях кислотного катализа.

РЕЗЮМЕ. Отримано зразки та досліджено фізико-хімічні властивості кісточкиного активованого вугілля (КАВ), що містить різні кислотні центри на поверхні. Досліджено каталітичні властивості даних систем у реакції дегідратації ізопропілового спирту в газовій фазі. Вивчено вплив попередньої окиснювальної обробки КАВ на каталітичну активність зразків. Встановлено, що каталітична активність досліджених систем залежить від концентрації та природи кислотних центрів, а також в деяких випадках — від попередньої окиснювальної обробки поверхні КАВ.

SUMMARY. Samples of fruit stone activated carbon (KAU) with different acid surface centers (sulfoetheric is 1 mmol/g, phosphate is 1 mmol/g, sulfonate is 0.4 mmol/g, and also supported phosphotungstic acid is 0.5 mmol/g and sulfo- α -methylstyrene is 1 mmol/g) were obtained and

their physicochemical properties were studied. It is shown, that with increasing of total content of oxygen containing groups (from 1 up to 8 mmol/g), as a result of preliminary KAU oxidation treatment, the catalytic activity of the KAU with sulfoetheric, phosphate groups and phosphotungstic groups increases. Thus, the catalytic activity of the samples remains the same in the case of the KAUs with sulfo- α -methylstyrene and decreases for the KAUs with sulfonate groups in the case of the KAU oxidised form used. The catalytic properties of the KAU based samples were studied in a gas phase in isopropanol dehydration. The most active are the KAU samples with sulfoetheric groups, and also supported phosphotungstic acid and sulfo- α -methylstyrene, which temperature of 100 % conversion of isopropanol to propylene were found to be in a range 150–180 °C. However, the sulfoetheric groups at the temperatures range are instable, that results in considerable loss of activity during 2–3 hours of the catalysts work. The observed phenomenon of a temperature hysteresis for isopropanol dehydration rate is connected with porous structure and independent from chemical nature of supported acidic centres. The KAU specific surface area decreases as a result of both oxidation and support of the sulfo- α -methylstyrene have not influenced essentially on catalytic activity of obtained catalysts.

1. *Valdes H., Sanchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Zaror C.A.* // *Langmuir*. -2002. -**18**. -P. 2111—2116.
2. *Herry C., Baudi M., Raveau D.* // *Carbon*. -2001. -**39**. -P. 879—889.
3. *Лебедев М.Н.* Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. -М.: Химия, 1982.
4. *Тарковская И.А.* Окисленный уголь. -К.: Наук. думка, 1981.
5. *Hall C.R., Holmes R.J.* // *Carbon*. -1993. -**31**. -P. 881—886.
6. *Джилберт Э.Е.* Сульфирование органических соединений. -М.: Химия, 1973.
7. *Свиридова Р.Н., Гаврилов М.З., Ермоленко И.Н.* // *Журн. коллоид. химии*. -1973. -№ 2. -С. 305—309.
8. *Ван Везер.* Фосфор и его соединения. -М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
9. *Лоскутов А.И., Хлопотов М.Н.* // *Адсорбция и адсорбенты*. -1981. -№ 9. -С. 86—92.
10. *Алексеевский Е.В., Гольц Р.К., Мусакин А.П.* Количественный анализ. -М.;Л.: Госхимиздат, 1948.
11. *Бабко А.К., Пилипенко А.Т.* Фотометрический анализ. -М.: Химия, 1968.
12. *Бусев А.И., Иванов В.М., Соколова Т.А.* Аналитическая химия вольфрама. -М.: Наука, 1976.
13. *Boehm H.P.* // *Carbon*. -1994. -**32**, № 5. -P. 759—769.
14. *Bansal R.C., Donnet J-B., Stoeckli F.* Active carbon. -New York; Basel: Marcel Dekker, 1988.

І.Г. Сидоренко, Г.М. Загоровський, В.В. Лобанов**НАНОКОМПОЗИТНІ КАТАЛІЗАТОРИ СИСТЕМИ****ТЕРМОРОЗШИРЕНИЙ ГРАФІТ—КОБАЛЬТ ДЛЯ СИНТЕЗУ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК**

Досліджено стійкість до термоокиснення зразків розширеного графіту з електроосадженим на поверхню його частинок кобальтом. Інтенсивне окиснення покриття при 350 °С вказує на нанокристалічну структуру металу. Одержаний композит використано як каталізатор для синтезу вуглецевих нанотрубок з продуктів піролізу бензолу при 700 °С. Порівняння будови вуглецевих наноструктур, одержаних в ідентичних умовах при використанні нікель- і кобальтвмісних каталізаторів, дозволило виявити деякі особливості перебігу цієї реакції.

В останні десятиліття проводяться інтенсивні дослідження в області технології одержання нанокompозитів, що викликане необхідністю задоволення потреб у нових матеріалах з властивостями, яких не мають традиційні. На прикладі багатьох нанорозмірних систем встановлено, що їх властивості залежать як від розміру наночастинок, так і від способу їх організації і самоорганізації, що визначається методом і параметрами синтезу матеріалу. В першу чергу це стосується нових каталізаторів, які є нанокompозитами типу кольоровий метал—інертна матриця. Багато металів, особливо елементи восьмої групи, проявляють каталітичні властивості і широко використовуються в якості гетерогенних каталізаторів. Метали підгрупи заліза, нанесені на інертні носії, є ефективними каталізаторами детоксикації випускних газів автомобілів, вони активні в реакціях гідрогенізації і дегідрогенізації вуглеводнів [1, 2].

Каталітичні властивості нанесених частинок значно відрізняються від властивостей масивних металів, тому не виключена можливість виникнення нових маршрутів каталітичних процесів. У зв'язку з цим можна припустити, що потенційні переваги наноструктур, одержаних стандартними методами, як високоселективних каталізаторів часто виявляються нереалізованими. Це може бути обумовлене укрупненням наночастинок металу в процесі синтезу каталізатора. В нанесених металевих каталізаторах, отриманих шляхом просочування гранул носія розчином сполуки активного металу та наступного прокалювання і відновлення, як правило, немає сильної взаємодії між частинками металу і поверхнею носія, що приводить до статистичного розподілу їх за розмірами. Відсутність сильної взаємодії сприяє також спіканню наночастинок металу.

Існує декілька шляхів вирішення даної проблеми, наприклад модифікування поверхні носія з метою створення достатньої кількості доступних

центрів для утворення зародків металевих частинок, підбір матеріалів (носія і активного компонента), щоб забезпечити епітаксійний ріст наночастинок завдяки структурній відповідності параметрів кристалічних ґраток, використання нових носіїв з належною конфігурацією пор. Значні перспективи відкриває застосування електрохімічних методик, які дають можливість контролю і управління процесами одержання наночастинок, що забезпечується перебігом їх при фіксованому потенціалі, тобто при постійному відхиленні від стану рівноваги, чого практично неможливо досягнути в інших технологіях. Для застосування електрохімічних методів матриця повинна мати достатню електронну провідність і розвинену поверхню. Цим умовам відповідають вуглецеві волокна і терморозширений графіт, який утворюється при швидкому нагріванні сполук інтеркалювання графіту, тобто при хімічному диспергуванні графіту до частинок нанометрових розмірів. У роботі [3] показана каталітична активність електроосадженого з водних розчинів на поверхню частинок терморозширеного графіту нікелю в реакції піролізу бензолу з одержанням вуглецевих нанотрубок. У даній роботі приведено результати досліджень каталітичної активності в цій реакції нанокompозитів системи терморозширений графіт—кобальт.

Електроосадження кобальту на поверхню частинок терморозширеного графіту відбувалося в електрохімічному реакторі проточного типу, детально описаному в роботі [4]. Для одержання нанокристалічного осаду електроліз вели в розчині сульфату кобальту з вмістом кобальту 1 г·дм⁻³. Циркуляцію електроліту в системі здійснювали перистальтичним насосом PP1-05 при швидкості прокачування 1 см³·хв⁻¹. Живлення електрохімічного реактора струмом забезпечували від стабілізованого джерела постійного струму Б5-49 при напрузі 30 В.

Термічний аналіз зразків проводили на де-

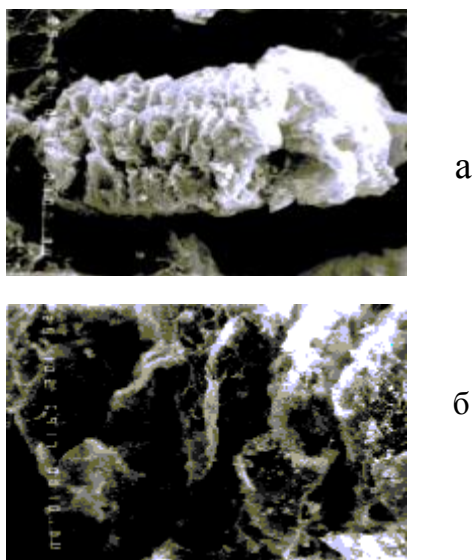


Рис. 1. Мікрофотографії частинок терморозширеного графіту з електроосадженими кластерами кобальту при збільшенні в 100 (а) і в 5000 (б) разів.

риватографі Q-1500D (Угорщина) при швидкості нагрівання $2.5^{\circ}\text{C}\cdot\text{хв}^{-1}$ з використанням алунових тиглів. Структуру і морфологію зразків терморозширеного графіту та вуглецевих нановолокнистих структур, одержаних при каталітичному піролізі бензолу, визначали за допомогою електронного мікроскопа Super Prober 733 JEOL при прискорюючій напрузі 40 кВ.

В реактор, який представляв собою кварцеву трубку діаметром 30 мм і довжиною 1000 мм, закриту з кінців пробками з трубками для вводу і виводу газу, розміщували молібденовий човник з каталізатором. У всіх дослідях наважка каталізатора дорівнювала 100 мг. У реакторі створювали інертну атмосферу шляхом продування його гелієм. Після досягнення в печі температури 750°C потік гелію направляли через скляну посудину місткістю 10 мл, наполовину заповнену гранульованим силікагелем, в якій знаходилося 5 мл бензолу. Силікагель використовувався для покращення умов насичення гелію парами бензолу. Швидкість потоку гелію дорівнювала 100 мл/хв. Після випаровування всього бензолу (~ 4 год) нагрівання припиняли, потік гелію направляли, обминаючи посудину з бензолом, реактор не реміщали таким чином, щоб човник з каталізатором вийшов з печі, і охолоджували до кімнатної температури.

Електрохімічна реакція може відбуватися лише при адсорбції електроактивної частинки на

поверхні електрода. Адсорбція відбувається не на всій поверхні твердого тіла, а лише на її активних центрах. У вуглецевих матеріалів такими центрами є поверхневі кисеньвмісні групи, здатні до хемосорбції йонів кольорових металів. Якщо у природного графіту концентрація поверхневих кисеньвмісних груп невисока, то в терморозширеному графіті вміст кисню може досягати 10 % мас. [5]. Тому цей матеріал не потребує ніякої попередньої обробки для ефективного осадження на його поверхню кольорових металів, оскільки активні центри на його поверхні утворюються в процесі синтезу матеріалу.

На рис. 1 представлені мікрофотографії частинки терморозширеного графіту з електроосадженим кобальтом. З приведених мікрофотографій видно, що на відміну від осаду металу, одержаного термічним розкладом солей [6], його електрохімічне відкладення відбувається тільки по краях лусочок і дислокаціях. Цим експериментально підтверджуються припущення, висловлені в роботах ряду авторів [7], що при обробці природного графіту з метою одержання сполук інтеркалювання графіту окисненню піддаються лише граничні атоми вуглецю.

Електроосаджені на поверхню вуглецевих і металевих полікристалічних електродів метали VIII групи представляють собою нанокристалічні структури [8]. При проведенні електрокристалізації на поверхні електродів з скловуглецю було встановлено, що при збільшенні поляризації електрода, часу електролізу, зменшенні концентрації розчину зростає кількість зародків металу при зменшенні їх розмірів [9, 10]. Тому, зважаючи на вели-

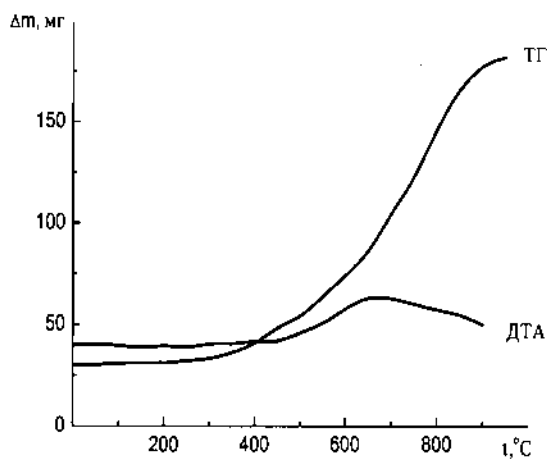


Рис. 2. Термограма зразка терморозширеного графіту з електроосадженим кобальтом: ТГ — крива зміни маси, ДТА — диференціального термічного аналізу.

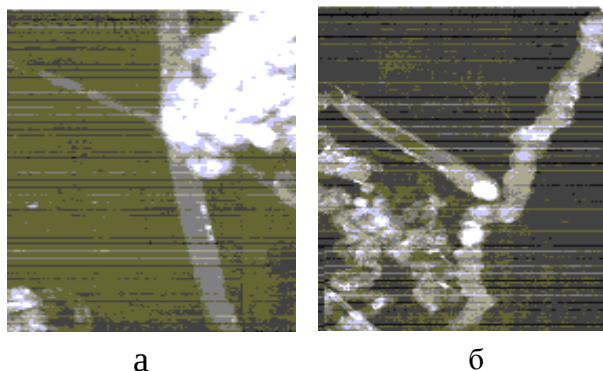


Рис. 3. Електронні мікрофотографії вуглецевого матеріалу, одержаного з продуктів піролізу бензолу на нікелевому каталізаторі: *а* — протягом 4 год, *б* — 40 год.

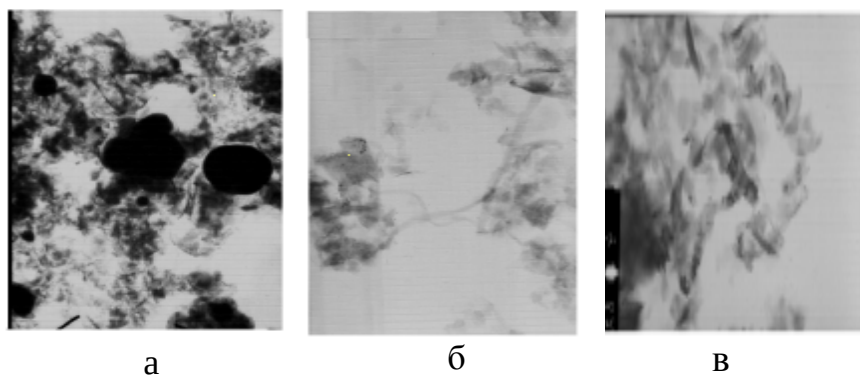


Рис. 4. Електронні мікрофотографії вуглецевого матеріалу, одержаного при піролізі бензолу на кобальтовому каталізаторі ($\times 50000$): *а* — сплавлені частинки кобальту; *б* — час синтезу 4 год, *в* — 40 год.

ку істинну поверхню електрода з терморозширеного графіту, яка унеможливує досягнення великих значень густини катодного струму, електроосадження кобальту слід вести в низькоконцентрованому електроліті, що приводить до нанокристалічного стану металу і підтверджується результатами термогравіметричних досліджень одержаних зразків (рис. 2).

Як і для електроосадженого на поверхню частинок терморозширеного графіту нікелю, для зразків, що містять кобальт, спостерігається окиснення металу при порівняно невисоких температурах, тоді як для компактного кобальту характерна висока стійкість до окиснення при нагріванні. Нанокристалічний кобальт починає окиснюватись вже при температурі 350°C . Реакція супроводжується екзотермічним ефектом і збільшенням маси зразка за рахунок поглинання кисню з повітря. Незначні втрати маси в інтервалі температур $100\text{--}200^{\circ}\text{C}$ пов'язані з видаленням адсорбованої води.

Як показано в роботі [11], для наноструктурних матеріалів окиснення починається при температурах, нижчих в 4–5 разів, ніж для масивних зразків. Це пов'язане з тим, що нанокристалічні матеріали порівняно зі звичайними полікристалічними (масивними) об'єктами характеризуються більш високою дифузійною проникністю і відповідно більш низькою корозійною стійкістю, що є наслідком наявності великої кількості поверхонь розділу.

Нанокристалічна структура електроосадженого на поверхню частинок терморозширеного графіту кобальту дає можливість використання його в якості каталізатора для одержання вуглецевих нановолокнистих матеріалів шляхом піролізу вуглеводнів.

З порівняння морфології вуглецевих матеріалів, одержаних при піролізі бензолу на каталізаторах з терморозширеного графіту з електроосадженим нікелем (рис. 3) і кобальтом (рис. 4), видно, що кобальтовий каталізатор має більшу схильність до агрегування нанокристалів внаслідок їх плавлення (рис. 4, *а*).

Це закономірно приводить до втрати активності каталізатора в реакції піролізу вуглеводню з одержанням вуглецевих нанотрубок, оскільки на крупнокристалічних металах нанотрубки практично не утворюються. Тому формування тонких нанотрубок з діаметром $1\text{--}2\text{ нм}$ спостерігається

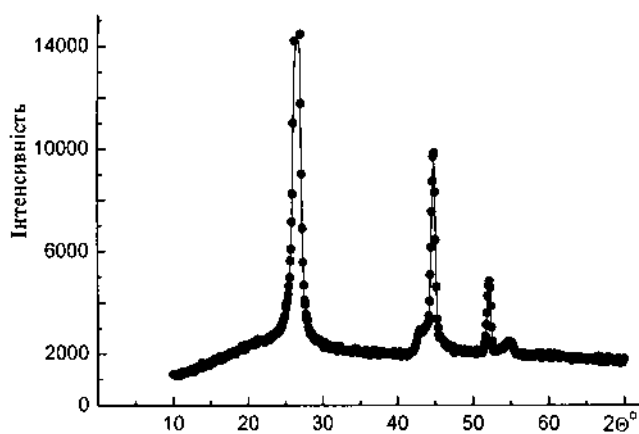


Рис. 5. Спектр дифракції рентгенівських променів вуглецевого матеріалу, одержаного при піролізі бензолу на кобальтовому каталізаторі.

лише на початкових стадіях процесу піролізу (рис. 4, б). При збільшенні часу реакції в результаті відкладення вуглецю на поверхні нанотрубок утворюються нанолусочки графіту і вихід нановолокон незначний (рис. 4, в).

Як і при синтезі з використанням нікелевого каталізатора, на кобальтовому каталізаторі утворюється вуглець із структурою графіту (рис. 5).

Таким чином, при електроосажденні кобальту з водних розчинів з вмістом металу $1\text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ на поверхню частинок терморозширеного графіту утворюється нанокристалічне покриття острівкового типу. Нанокласти цієї системи проявляють каталітичну активність в реакції піролізу бензолу, продуктами якої є нановолокнисті вуглецеві матеріали, структура яких визначається природою металу-каталізатора.

РЕЗЮМЕ. Исследована устойчивость к термоокислению образцов расширенного графита с электроосажденным на поверхность его частиц кобальтом. Интенсивное окисление покрытия при 350°C указывает на нанокристаллическую структуру металла. Полученный композит использован в качестве катализатора для синтеза углеродных нанотрубок из продуктов пиролиза бензола при 700°C . Сравнение строения углеродных наноструктур, полученных в идентичных условиях с использованием никель- и кобальтсодержащих катализаторов, позволило выявить некоторые особенности протекания этой реакции.

SUMMARY. The stability of exfoliated graphite with cobalt species electrodeposited onto particle surfaces against thermal oxidation has been studied. An intensive oxidation

of plating at 350°C indicates a nanocrystalline structure of the metal. The composite prepared was used as a catalyst for synthesis of carbon nanotubes by pyrolysis of benzene at 700°C . A comparison of carbon nanostructures prepared in the same conditions with use of nickel- and cobalt-containing catalysts allowed us to elucidate some peculiarities occurring in this reaction.

1. Яцимирський В.К., Олексенко Л.П., Луценко Л.В. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 8. -С. 94—99.
2. Михаленко И.И., Камре А.М., Ягдовский В.Д. // Кинетика и катализ. -2000. -**41**, № 2. -С. 233—238.
3. Загоровский Г.М., Сидоренко И.Г., Чуйко А.А. // Наносистемы, нанотехнологии, наноматериалы: 36. наук. праць. -Т. 1, вип. 1. -Київ: Академперіодика, 2003. -С. 165—171.
4. Загоровский Г.М., Приходько Г.П., Огненко В.М., Сидоренко И.Г. // Журн. прикл. химии. -2001. -**74**. -Вып. 3. -С. 416—418.
5. Огненко В.М., Сидоренко И.Г., Приходько Г.П., Загоровский Г.М. // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 9. -С. 36—39.
6. Ovsienko I.V., Thurule M.F., Brusilovetz A.I., Kharkov E.I. // Abstr. and Progr. Poster Presentation EU-ROCARBON'2000. -1st World Conf. on Carbon. - Vol. II. 9—13 July 2000. -Berlin. -P. 311, 312.
7. Ярошенко А.П., Попов А.Ф., Шапранов В.В. // Журн. прикл. химии. -1994. -**67**, № 2. -С. 204—211.
8. Плясова Л.М., Молина И.Ю., Савинова Е.Р. и др. // Электрохимия. -2002. -**38**, № 10. -С. 1236—1252.
9. Аржанова Т.А., Голиков А.П. // Там же. -2002. -**38**, № 10. -С. 1206—1211.
10. Reginald M. Penner. // J. Phys. Chem. B. -2001. -**105**, № 37. -P. 8672—8678.
11. Андриевский Р.А., Лавренко В.А., Демизон Ж. и др. // Докл. НАН Украины. -2000. -**373**, № 1. -С. 60—62.

Інститут хімії поверхні НАН України, Київ

Надійшла 07.07.2005

УДК 543.25

С.А. Козина, Н.Ф. Кущевская

ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ КАДМИЯ В ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСТВОРАХ

Методом инверсионной вольтамперометрии изучен процесс электрорастворения кадмия, предварительно осажденного на поверхности ртутного пленочного электрода, в зависимости от состава и концентрации фона, концентрации ионов $\text{Cd}(\text{II})$ и скорости изменения потенциала. Установлена прямо пропорциональная зависимость максимального тока кадмия от его концентрации в растворе ($1 \cdot 10^{-9}$ — $1 \cdot 10^{-7}$ М). Показано, что электрорастворение кадмия сопровождается образованием комплексов состава $\text{Cd}\Gamma^+$, $\text{Cd}\Gamma_2$, $\text{Cd}\Gamma_3^-$ или $\text{Cd}\Gamma_4^-$ (где Γ — Cl^- , Br^- , I^-) в зависимости от конкретных условий. Рассчитаны их константы устойчивости.

Известно, что анионы оказывают различное влияние на скорость электрохимического процесса, в частности при анодном растворении металлов. Исходя из ряда данных [1, 2], полученных методом потенциостатических измерений в сочетании с изучением адсорбционных явлений, можно утверждать, что в большинстве случаев механизм анодного растворения сводится к проявлению двух главных факторов: анионы образуют с металлом промежуточные поверхностные комплексы, слабо связанные с поверхностью электрода и переходящие поэтому в раствор; анионы, не склонные к образованию легко переходящих в раствор комплексов, но способные адсорбироваться на поверхности, занимают активные центры, тем самым препятствуя активному растворению [1].

Интенсивность этих процессов зависит от величины потенциала, концентрации анионов, состояния поверхности, в частности, степени ее неоднородности, количества активных центров, взаимодействия адсорбированных частиц между собой. Все эти параметры влияют на ток растворения, а, значит, на величину аналитического сигнала. Изучение процессов электрорастворения металлов на поверхности индикаторного электрода, осложненных реакциями комплексообразования с анионами различной природы в условиях инверсионной вольтамперометрии (ИВА), рассмотрено в работах [3—6].

В данной работе нами сделана попытка установить корреляцию между прочностью комплексов (величиной константы устойчивости) и скоростью анодного растворения металла, образующего комплексы, то есть величиной тока, определяющего высоту аналитического сигнала (АС)

металла на примере кадмия. Кадмий относится к металлам, разряд и ионизация которых протекает с малым перенапряжением и с высокой скоростью, особенно в присутствии деформирующихся анионов Cl^- , Br^- , I^- [7]. Кадмий проявляет в этом случае обратимые электродные реакции.

Для решения поставленной задачи изучали анодное поведение кадмия методом инверсионной вольтамперометрии на ртутном пленочном электроде (РПЭ) в галогенидных растворах. Механизм ионизации кадмия, состав комплексов и величину констант устойчивости комплексов, преобладающих в растворе и участвующих в электродных реакциях, исследовали также с целью оптимизации параметров электрохимических процессов при определении кадмия.

Исследования проводили на полярографе ПУ-1. Использовали стеклянную ячейку с хлоридсеребряным электродом сравнения (ХСЭ) и вспомогательным электродом — платиновой проволокой. В качестве индикаторного применяли стационарный электрод из стеклоуглерода марки СУ-2000 в виде стержня, впрысванного во фторопластовую оболочку с рабочей поверхностью 0.03 см^2 и ртутной пленкой, периодически наносимой электролизом на эту поверхность.

Исходные и рабочие растворы готовили из Государственных стандартных образцов Украины (ГСОУ 022.42–96) для ионов кадмия (1 мг/см^3) и ГСОУ 022.6–96 для ионов ртути (0.1 мг/см^3). Для приготовления фоновых электролитов использовали 3.0, 1.0 и 0.1 М растворы KCl , KBr и KI (ос.ч.) и 1 М раствор KNO_3 (х.ч.). Растворенный кислород в растворе удаляли пропусканием высокочистого аргона в течение 10 мин. Перед каждым измерением электрод выдержива-

ли при -0.2 В относительно ХСЭ для регенерации его поверхности. При этом происходит растворение выделенных электроконцентратов или имеющихся на поверхности электрода микропримесей.

Электродные процессы с участием микроколичеств кадмия в присутствии галогенидов изучали на стационарном стеклогуглеродном электроде, модифицированном ртутью. Как показали поисковые исследования, оптимальный потенциал накопления (E_3) кадмия равен -1.1 В. При ионизации накопленного кадмия в приведенных выше фоновых электролитах наблюдали четкие узкие анодные пики Cd (II). Зависимость аналитического сигнала от времени предварительного накопления ионов Cd (II) (τ_3) была линейна в интервале $\tau_3 = 6-600$ с, что позволяет определять низкие концентрации ионов кадмия (II). Максимальную высоту анодного пика Cd (II) получали при амплитуде переменного напряжения 10 мВ и скорости развертки 10 мВ/с.

На рис. 1 приведены вольтамперограммы растворов Cd (II) (кривые 2—6, интервал концентраций $1 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-7}$ М) и фонового электролита (кривая 1), полученные в оптимальных условиях в хлоридном растворе. Угловым коэффициент прямой в координатах $\lg I_p - \lg C_{Cd(II)}$ близок

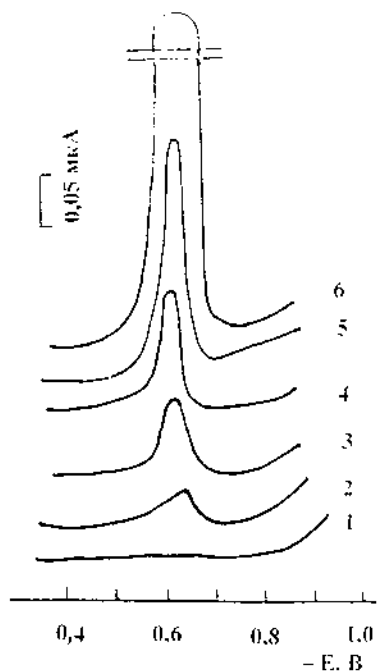


Рис. 1. Инверсионные вольтамперограммы кадмия (II) на фоне 0.1 М KCl (1). Концентрация Cd (II), М: 2 — $1 \cdot 10^{-9}$; 3 — $5 \cdot 10^{-9}$; 4 — $1 \cdot 10^{-8}$; 5 — $5 \cdot 10^{-8}$; 6 — $1 \cdot 10^{-7}$. $E_3 = -1.1$ В, $\tau_3 = 600$ с, $V = 0,010$ В/с.

к единице (рис. 2, кривая 1). В соответствии с теорией вольтамперометрии [8] такой характер зависимости свидетельствует об обратимости электрохимической реакции анодного растворения кадмия. Аналогичная зависимость наблюдается в бромидном и иодидном растворах (угловые коэффициенты также близки к единице, кривые 2, 3).

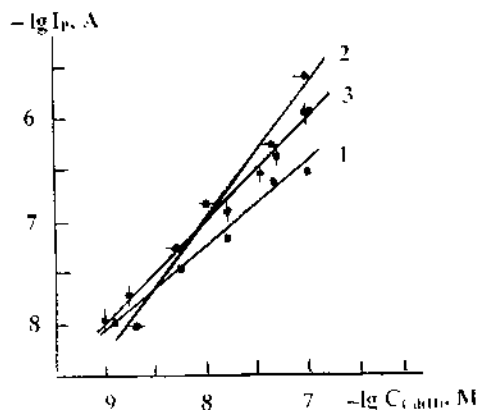


Рис. 2. Логарифмическая зависимость тока пика анодного растворения кадмия от его концентрации в растворе. Фон: 0.1 М KCl (1); 0.1 М KBr (2); 0.1 М KI (3). $E_3 = -1.1$ В, $\tau_3 = 600$ с.

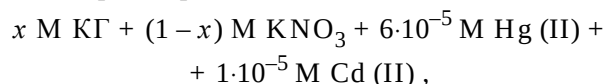
Уравнения градуировочных кривых для изученных растворов имеют вид:

$$\begin{aligned} \lg I_p &= -8.08 + 0.82 \lg C_{Cd(II)} && \text{для KCl;} \\ \lg I_p &= -8.15 + 1.3 \lg C_{Cd(II)} && \text{для KBr;} \\ \lg I_p &= -8.0 + 1.0 \lg C_{Cd(II)} && \text{для KI.} \end{aligned}$$

Нижний предел обнаружения кадмия (II) составляет $1 \cdot 10^{-9}$ М (3σ , $n=3$).

Экспериментальные данные по логарифмической зависимости тока анодного пика кадмия от скорости изменения потенциала электрода показали, что между указанными величинами наблюдается линейная зависимость. Анодный ток растет с увеличением скорости изменения потенциала в интервале от 0.020 до 0.105 В/с. Угловым коэффициент прямой $\lg I_p - \lg V$ — критерий скорости равен 0.5 в растворах KCl, 0.53 — в KBr и 0.6 — в KI. Согласно теории [8] значение 0.5 соответствует электродной реакции ионизации кадмия, протекающей при диффузионном контроле скорости. Изменение значения критерия скорости ($\Delta \lg I_p / \Delta \lg V$) от 0.5 до 1.0 указывает на адсорбционные осложнения механизма электродного процесса [8]. В нашем случае в ряду KCl, KBr, KI возрастает доля адсорбционной составляющей в диффузионном контроле реакции электроокисления кадмия.

При изменении концентрации растворов KCl, KBr и KI потенциал электрода в системе $\text{Hg}(\text{Cd}) | \text{Cd}^{2+}$ сдвигается в электроотрицательную сторону, что указывает на комплексообразование кадмия (II) с галогенид-ионами. Для определения состава комплексных ионов Cd (II) использовали растворы с постоянной ионной силой:



где Γ — Cl^- , Br^- , I^- , при pH среды, равном 6.5.

Для обратимых систем потенциал пика E_p в инверсионной вольтамперометрии обычно близок к полярографическому потенциалу полуволны. Поэтому числа координационных групп в комплексных ионах, образующихся в стадии ионизации кадмия, определяли из зависимости потенциала пика вольт-амперной кривой (E_p) от логарифма концентрации лиганда [3]. На рис. 3 представлены зависимости $E_p - \lg C_{\Gamma^-}$ для растворов KCl, KBr и KI. На каждой из этих прямых имеется по два участка, отличающиеся наклонами. При изменении концентрации галогенидов калия от 0.01 до 0.25 М угловые коэффициенты прямых соответственно равны 0.03, 0.028 и 0.27 для KCl, KBr и KI, что отвечает расчетному значению числа координированных групп, равному

~ 1 в образующемся комплексе, принимающем участие в электродном процессе. Вероятнее всего, в растворе в области концентраций галогенидов калия, равном 0.01—0.25 М, преобладает комплекс состава $\text{Cd}\Gamma^+$. При изменении концентрации галогенидов калия в растворе от 0.5 до 3.0 М угловые коэффициенты прямых соответственно равны 0.055, 0.108 и 0.096 для KCl, KBr и KI, что отвечает следующим значениям координационных чисел: 2, 4 и 3. Следовательно, в данном случае в растворе образуются нейтральные молекулы CdCl_2 и комплексные частицы CdBr_4^{2-} , CdI_3^- . Для расчета константы устойчивости (β_n) комплексов кадмия (II) использовали уравнение, приведенное в работе [9]. При комплексообразовании E_p так же, как и $E_{1/2}$, смещается в сторону более отрицательных значений. Выражение, характеризующее E_p , ΔE_p как функцию концентрации лиганда, аналогично уравнению с $E_{1/2}$ и $\Delta E_{1/2}$. Константы устойчивости (β_n) комплексов кадмия (II) рассчитывали по уравнению [9]:

$$\Delta E_p = E_p^{\text{компл}} - E_p^{\text{некомпл}} = 2.303 RT/zF \{n \ln \beta_n + n \ln [\Gamma]\}, \quad (1)$$

где β_n — константа образования комплекса кадмия CdL_n^{2-n} ; R — газовая постоянная; T — температура, К; F — число Фарадея; z — число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции на электроде; Γ — число лигандов, участвующих в образовании комплекса.

Как показал эксперимент, зависимость ΔE от $\ln [\Gamma]$, в соответствии с уравнением (1), отвечает прямой линии с наклоном $n2.303RT/zF$ и отсекает отрезок $2.303RT/zF \ln \beta_n$, который использовали для расчета β_n комплексов кадмия (II). Значения $\lg \beta_n$ галогенидных комплексов кадмия (II) приведены в табл. 1. Сравнение полученных значений $\lg \beta_n$ с литературными данными показало, что наши результаты хорошо согласуются с приведенными в работе [10, 11].

Согласно данным рис. 3, как уже отмечалось выше, в растворах галогенидов калия с концентрацией от 0.01 до 0.25 М преобладает комплекс состава $\text{Cd}\Gamma^+$. Анализ экспериментальных данных I_p^{Cd} (величина пика анодного тока кадмия (II)), E_p — (потенциал пика) и рассчитанных нами значений логарифма констант устойчивости частиц $\text{Cd}\Gamma^+$ (табл. 2) показал, что при переходе от хлоридных растворов к бромидным, а затем к иодидным прочность комплексов в ряду CdCl^+ , CdBr^+ , CdI^+ увеличивается, потенциал пика сдвигается в отрицательную сторону, а величина пика (аналитический сигнал) проходит через мак-

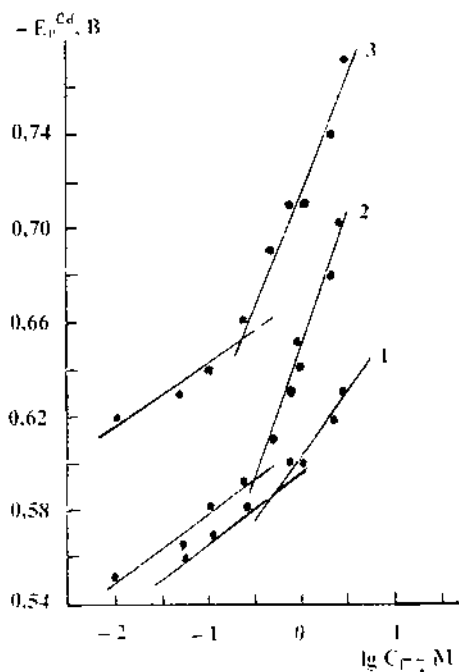


Рис. 3. Зависимость потенциала анодного пика кадмия от логарифма концентрации галогенидов: KCl (1); KBr (2); KI (3). $C_{\text{Cd(II)}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $E_0 = -1.1 \text{ В}$, $\tau_s = 6 \text{ с}$, $V = 0.010 \text{ В/с}$.

Т а б л и ц а 1

Значения логарифмов констант устойчивости галогенидных комплексов кадмия при ионной силе, равной 1, и температуре 18—25 °С

Me—лиганд	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$
Кадмий (II)— хлорид	2.07	2.24	—	—
	2.02*	2.49*		
	2.00**	2.60**		
Кадмий (II)— бромид	2.28	—	—	3.40
	1.64*			3.30*
	1.97**			3.61**
Кадмий (II)— иодид	2.41	—	3.79	—
	1.91*		4.65*	
	2.40**		4.66**	

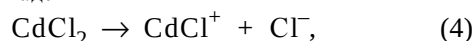
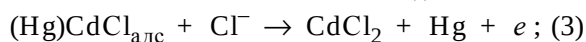
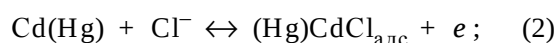
* Данные [10], ** [11].

Т а б л и ц а 2

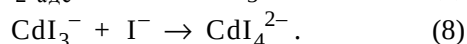
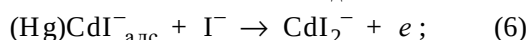
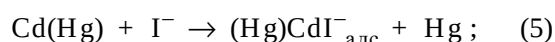
Зависимость средних значений логарифмов констант устойчивости галогенидных комплексов кадмия от величины тока пика, потенциала пика и состава электролита

Параметры	1 М KNO ₃	1 М KCl	1 М KBr	1 М KI
I_p^{Cd} , мкА	0.90	6.25	7.95	1.70
E_p , В	–0.54	–0.60	–0.65	–0.71
$\lg\beta_1$	—	2.07	2.28	2.41

симум в растворе KBr, снижаясь в растворах KI. Следовательно, в иодидных растворах наблюдается торможение процесса анодного окисления кадмия. Обнаруженная зависимость позволяет предложить следующий вероятный механизм протекания анодных реакций в хлоридных или бромидных растворах:



а в иодидных растворах



Стадия ионизации кадмия до Cd (II) в растворах с pH 5—6 (pH начала осаждения гидроксида кадмия в 1 М растворе равен 7.2, а растворе

0.01 М pH 8.2) в присутствии Cl[–] осложнена образованием CdCl⁺, а в избытке раствора KCl формируются нейтральные частицы CdCl₂. Замена ионов Cl[–] в растворе на Br[–] приводит к возрастанию скорости растворения кадмия (величина АС увеличивается) (табл. 2), что связано с образованием комплекса CdBr⁺, а в избытке KBr в наших условиях получен комплекс CdBr₄^{2–}.

В случае растворов KI скорость ионизации кадмия падает, что может быть связано с образованием комплексов CdI₃[–] по реакции (7), лимитирующей скорость электродного процесса. Кроме того, комплексы CdI₃[–] обладают большей прочностью, чем комплексы CdI⁺ ($\lg\beta_3 > \lg\beta_1$, см. табл. 1) и большей адсорбируемостью на поверхности ртутного пленочного электрода.

Согласно данным [12] потенциал нулевого заряда ртути равен $q_{н.з.}^{Hg} = -0.19$ В (отн. н.в.э.). При одновременном электровыделении ртути и кадмия последний, имея $q_{н.з.}^{Cd} = -0.75$ В (отн. н.в.э.), навязывает свой отрицательный потенциал поверхности электрода. Область потенциалов, в которой наблюдается аналитический сигнал кадмия (рис. 1), соответствует положительно заряженному участку электрокапиллярной кривой. Поэтому поверхность рабочего электрода также заряжена положительно, что способствует адсорбции I[–]-ионов и комплексов CdI₃[–], CdI₄^{2–}. Это затрудняет их отвод в глубь раствора при ионизации кадмия на электроде. Кроме того, очевидно, в этом случае I[–]-ионы и CdI₃[–], CdI₄^{2–}, адсорбируясь на поверхности, занимают активные центры и тем самым препятствуют активному растворению кадмия [1].

Таким образом, комплексы, возникающие при взаимодействии ионов Cd (II) с ионами Cl[–], Br[–], I[–], характеризуются различной устойчивостью, поверхностной активностью и другими физико-химическими характеристиками. Различие в комплексообразующих свойствах этих анионов, их способность по-разному смещать ионные равновесия в растворах приводит к тому, что состав и строение частиц, непосредственно участвующих в электродной реакции, могут сильно отличаться в растворах. Необходимость изучения этих вопросов определяется потребностями аналитической практики, интересами развития теории управления электродными процессами с точки зрения влияния анионного состава электролита на электрохимическое поведение металла.

В заключение приводим методику определения кадмия, которая была разработана на основании проведенных исследований.

Т а б л и ц а 3

Результаты определения кадмия (II) в модельных растворах и природных водах ($n=3$, $P=0.95$)

Анализируемый объект	Cd (II), мкг/л		S_r
	Введено	Найдено	
Модельный раствор	0.1	0.13 ± 0.05	0.15
	1.1	1.04 ± 0.35	0.15
	11.2	11.3 ± 2.1	0.07
Артезианская скважина 1	0.2	0.21 ± 0.08	0.17
Артезианская скважина 2	0.5	0.50 ± 0.12	0.10

Найдено Cd (II) Пробу воды объемом 10 или 100 мл упаривали почти досуха в кварцевой чашке в присутствии 0.5 мл концентрированной HNO_3 и 0.5 мл концентрированной H_2SO_4 . Остаток дважды обрабатывали дистиллятом для удаления следов HNO_3 . Подготовленную пробу растворяли в новом электролите, содержащем 1 М KCl (или KBr) и $6 \cdot 10^{-5}$ М Hg (II), разбавляли до 10 мл и помещали в электролитическую ячейку. Растворенный в электролите кислород удаляли пропусканием через раствор в ячейке потока очищенного аргона в течение 10 мин. Проводили электролиз перемешиваемого раствора при потенциале $E = -1.1$ В и $\tau_3 = 600$ с с целью накопления кадмия в пленочном ртутном электроде. Затем анодную вольтамперограмму регистрировали со скоростью 0.01 В/с в интервале потенциалов $E = -1.0 \div -0.2$ В. После каждого измерения электрод поляризовали при $E = -0.2$ В в течение 600 с при непрерывном перемешивании раствора. Содержание кадмия (II) в пробе находили методом добавок, учитывая результат контрольного опыта. Ртутную пленку на поверхности электрода периодически обновляли, для чего использовали химические и электрохимические способы обработки поверхности согласно методике [13]. Добавка $6 \cdot 10^{-5}$ М Hg (II) в фоновый электролит обеспечивает устранение взаимного влияния сопутствующих ионов металлов и повышение чувствительности определения.

Результаты определения кадмия (II) в модельных растворах, приготовленных на основе природных вод, приведены в табл. 3. Предлагае-

мая методика может быть использована при анализе природных и питьевых вод.

РЕЗЮМЕ. Методом інверсійної вольтамперометрії вивчено процес електророзчинення кадмію, попередньо осадженого на поверхні ртутного плівкового електроду, в залежності від складу та концентрації фону, концентрації йонів Cd (II) та швидкості розгортки потенціалу. Встановлено прямопропорційну залежність максимального струму від концентрації кадмію (II) в розчині ($1 \cdot 10^{-9}$ — $1 \cdot 10^{-7}$ М). Показано, що електророзчинення кадмію супроводжується утворенням комплексів складу $\text{Cd}\Gamma^+$, $\text{Cd}\Gamma_2$, $\text{Cd}\Gamma_3^-$ або $\text{Cd}\Gamma_4^-$ (де Γ — Cl^- , Br^- , I^-) залежно від конкретних умов. Розраховано їх константи стійкості.

SUMMARY. The process of cadmium electrodis-solution from the surface of a mercury film electrode has been studied depending on the solution composition and concentration, concentration of Cd (II) and the rate of potential change by stripping voltammetry. A linear relationship has been established between maximum current and cadmium concentration in solution ($1 \cdot 10^{-9}$ — $1 \cdot 10^{-7}$ M). It has been shown, that electrodis-solution of cadmium is accompanied by formation of complexes CdHal^+ , CdHal_2 , CdHal_3^- or CdHal_4^- depending on specific conditions. Their stability constants have been calculated.

1. Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В. // Электрохимия. -1973. -9, № 5. -С. 624—629.
2. Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В. // Там же. -1973. -9, № 5. -С. 629—634.
3. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. // Журн. аналит. химии. -1971. -26, № 5. -С. 875—880.
4. Брайнина Х.З., Ильин А.М., Ярунина Г.В., Нейман Е.Я. // Электрохимия. -1971. -7, № 6. -С. 888—893.
5. Козина С.А. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 11. -С. 44—47.
6. Козина С.А. // Там же. -2004. -70, № 6. -С. 105—108.
7. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. -М.: Мир, 1965.
8. Гороховская В.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа. -М.: Высш. шк., 1983.
9. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. -М.: Мир, 1983.
10. Stability constants of metal-ion complexes. Pt. A: Inorganic ligands / Ed. by Eric Hogfeldt. -Oxford: Pergamon Press, 1982. -№ 21.
11. Stability constants of metal-ion complexes. Pt. A: Inorganic ligands / Ed. by L.G. Sillen, A.E. Martell. -London: Burlington House, 1964. -№ 17.
12. Хрущева Е.И., Казаринов В.Е. // Электрохимия. -1986. -22, № 9. -С. 1262, 1263.
13. Козина С.А., Фалендыш Н.Ф. // Укр. хим. журн. -1992. -58, № 5. -С. 410—414.

Д.А. Ткаленко, М.В. Бик, В.М.Гарбуз, Ю.П. Вишневська

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ АНІОНІВ НА ШВИДКІСТЬ АНОДНОЇ ЙОНІЗАЦІЇ ЗАЛІЗА В КИСЛОТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ *

Показано, що у відносно розбавлених кислих розчинах на анодних поляризаційних кривих заліза та його аналогів спостерігається граничний струм, який має дифузійну природу. Величина цього струму не залежить безпосередньо від рН, а визначається сумарною концентрацією аніонів. Остання обставина лягла в основу гіпотези, згідно з якою величина граничного струму визначається швидкістю доставки аніонів до поверхні електрода. Запропонована гіпотеза передбачає утворення при анодному розчиненні металів таких лабільних частинок, як йонні пари або катіонно-аніонні комплекси.

Метою даної роботи є вивчення природи граничних струмів, що спостерігаються не в області пасивації металів, а при потенціалах, при яких метали знаходяться в активному стані (у зоні активного розчинення). За об'єкт дослідження обрано залізний електрод, який знаходиться у сірчано-кислому або хлориднокислому розчині.

Згідно з сучасними уявленнями, сумарний процес анодного розчинення металів підгрупи заліза складається з декількох одноелектронних електрохімічних стадій, одна з яких визначає кінетичні параметри всього процесу. Я. Колотиркін із співробітниками обрентував схеми анодного розчинення, які припускають утворення і участь в окремих електрохімічних стадіях хемосорбованих комплексів металу з компонентами середовища [1, 2]. Як передбачається цією групою дослідників, при хемосорбції компонента, що приймає участь у реакції розчинення металу, встановлюються більш-менш міцні зв'язки між адсорбованою часткою та електродом. На думку авторів [1—3], у кожному конкретному випадку саме ступінь заповнення поверхні хемосорбованими частинками, яка зростає в міру зсуву потенціалу в позитивному напрямку, визначає швидкість розчинення металу. З використанням цих уявлень і в даний час багатьма авторами пояснюється прискорюючий вплив гідроксидних йонів на анодні реакції, і, зокрема, позитивне значення порядку цих реакцій за йонами OH^- [4—7]. Подібним чином розглядається і прискорюючий вплив на анодний процес сульфат-йонів [2, 3]. Описані уявлення про анодне розчинення металів спочатку були втілені в загальноприйнятих схемах процесу анодного розчинення металів, викладених, наприклад, в оглядовій роботі [3], а також у ряді інших фундаментальних робіт з електрохімії [8],

включаючи і останні роботи [4, 6, 9].

Слід зазначити, однак, що загально прийняті уявлення були сформульовані на підставі електрохімічних вимірів у недостатньо широкій області потенціалів. Крім того, у відомих роботах не завжди контролювалося і враховувалося співвідношення між концентраціями присутніх у розчині йонів сульфату і йонів гідроксонію. Зважаючи на це, нами одержано додаткову інформацію з розглянутого питання з урахуванням обох зазначених обставин. В одній із серій експериментів отримано поляризаційні криві в розчинах сірчаної кислоти з різним значенням рН (рис. 1), у другій серії — у сульфатних розчинах з тими ж значеннями рН, але з добавкою сульфату натрію

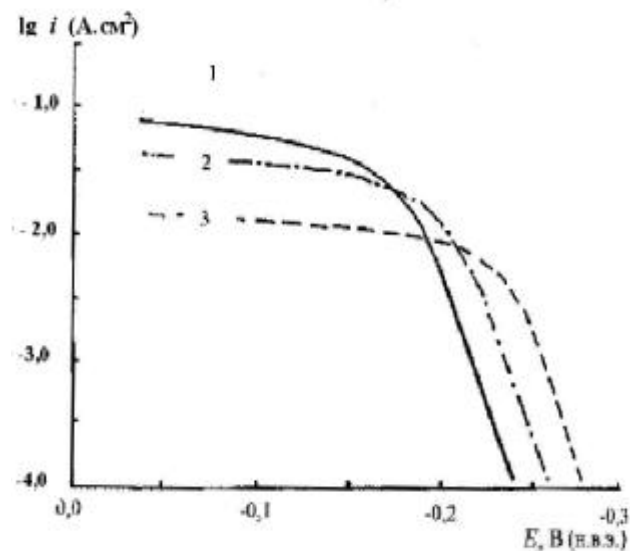


Рис. 1. Анодні поляризаційні криві, отримані на залізному електроді в розчинах H_2SO_4 з різним значенням рН: 1 — 0.39; 2 — 0.69; 3 — 1.24.

* Робота виконана при частковій фінансовій підтримці Державного фонду фундаментальних досліджень України.

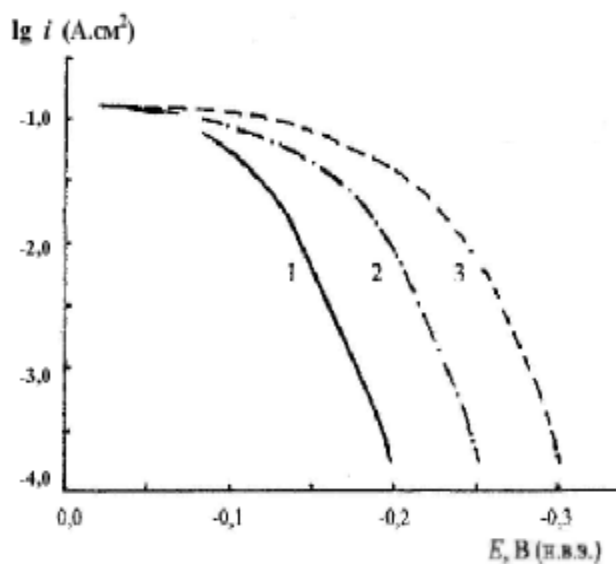


Рис. 2. Анодні поляризаційні криві, отримані на залізному електроді в розчинах H_2SO_4 з рН: 1 — 0.39; 2 — 0.69; 3 — 1.24 після додавання сульфату натрію для підтримання загальної концентрації сульфат-йонів на рівні 1 моль/л.

до одержання однакової сумарної (аналітичної) концентрації сульфат-йонів (рис. 2). В усіх випадках при знятті поляризаційних кривих потенціал зміщувався в позитивному напрямку до досягнення граничного струму зі швидкістю 1 мВ/с. Електроди із сталі кп08 у вигляді пластинок готувалися до експериментів звичайними методами (зачистка наждачним папером та "віденським вапном"). Електродні потенціали вимірювалися відносно хлорсрібного електрода порівняння. Тут їх значення наведено у водневій шкалі.

Як видно з рис. 1, при відсутності у розчині фонового електроліту в міру зниження рН шляхом додавання концентрованої сірчаної кислоти стаціонарний (корозійний) потенціал заліза і початкова ділянка поляризаційних кривих зміщуються в область більш позитивних значень. Граничний струм при цьому закономірно зростає, причому його стаке значення досягається раніше (при менш позитивних потенціалах) у розчинах з більш високим рН.

Інша картина спостерігається при дослідженні сірчаноокислотних розчинів, що містять сульфат натрію (рис. 2). При зміні рН розчину, який містить стільки H_2SO_4 і Na_2SO_4 , щоб сумарна концентрація сульфат-йонів залишалася постійною ($[\text{SO}_4^{2-}] = \text{const}$), отримана серія анодних поляризаційних кривих з однаковим значенням граничного струму. При цьому, однак, як і в першому

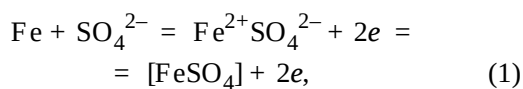
випадку, спостерігається зсув початкової ділянки поляризаційних кривих у позитивному напрямку в міру підвищення кислотності розчину.

При аналізі експериментальних результатів спочатку розглянемо початкові ділянки поляризаційних кривих, представлених на рис. 1. Якщо в основу міркувань покласти той факт, що на цих ділянках вимірюваний при одному і тому ж потенціалі анодний струм збільшується при переході до розчинів з більш високим рН, можна було б дійти висновку про те, що підвищення активності йонів OH^- (зменшення активності йонів гідроксонію) дійсно сприяє прискоренню анодної йонізації заліза. Однак такий висновок суперечить факту, згідно з яким при підвищенні кислотності розчинів швидкість корозійного руйнування металів зростає. Крім того, він не узгоджується з тим, що в міру підвищення рН спостерігається закономірне зниження граничного струму. На наш погляд, зниження граничного струму може свідчити про те, що при досить високих потенціалах швидкість анодного процесу визначається доставкою до межі розподілу електрод/електроліт одного з продуктів дисоціації сірчаної кислоти. Якщо припустити, що таким продуктом є протони, то підвищення вмісту гідроксидних йонів повинне призводити не до активації анодного процесу, а до його гальмування. На отриманих поляризаційних кривих не виявляються перегини, які б свідчили про зміну механізму електродного процесу. На цій підставі можна було б зробити висновок про те, що і в області активного розчинення протони прискорюють анодний процес, а гідроксидні йони його гальмують. Цей висновок певною мірою узгоджується з таким відомим фактом, як підвищення швидкості корозійного руйнування заліза і нікелю зі збільшенням концентрації протонів. Він погоджується також з вже викладеною нами думкою про вплив йонів OH^- на анодне розчинення металів [10, 11], однак знаходиться в явному протиріччі із загальноприйнятими уявленнями про активуючий вплив на анодний процес гідроксидних йонів [4—9].

До досить несподіваних висновків приводить розгляд результатів, представлених на рис. 2. Особливістю серії показаних на цьому рисунку поляризаційних кривих є те, що вони отримані в розчинах з різним рН, але з однаковою кількістю сульфат-йонів. Граничний струм розчинення заліза в цьому випадку практично не залежить від активності водневих йонів. Це є свідченням того, що виявлений на рис. 2 ріст граничного

струму в міру підкислення розчину не пов'язаний зі зміною кислотно-основних властивостей електродів, а обумовлений збільшенням кількості сульфат-йонів. Таким чином, сукупність даних, наведених на рис. 1 і 2, ставить під сумнів визначальну роль в анодному процесі як гідроксидних йонів, так і протонів (принаймні, у розглянутій тут області рН). Вміст протонів у розчинах впливає, природно, на швидкість спряженої катодної реакції сумарного процесу корозії заліза в досліджуваних середовищах. Інтенсифікація реакції виділення водню в міру підвищення кислотності електролітів є причиною зсуву у позитивному напрямку корозійного потенціалу і, отже, зсуву у тому ж напрямку початкових ділянок поляризаційних кривих. А такий зсув, як нами вже було показано раніше [10, 11], може привести до не зовсім коректного висновку про існування позитивних порядків анодного розчинення металів за йонами OH^- .

Для пояснення отриманих результатів запропонована схема йонізації заліза, в якій передбачається безпосередня участь аніонів сульфату у відповідності з рівнянням:



в якому $\text{Fe}^{2+} \text{SO}_4^{2-}$ і $[\text{FeSO}_4]$ можна уявити як лабільні сполуки (комплекси, йонні пари), що можуть існувати та переміщуватись самостійно. Проходження процесу по схемі (1) підтверджується достатньо великими константами стійкості таких лабільних сполук [12]. Рівняння (1) відображає безпосередню участь аніонів в анодному процесі та їх роль у дотриманні закону електронейтральності в усьому об'ємі електроліту. Запропонована схема пояснює залежність граничного струму йонізації від концентрації аніонів електроліту. При відносно невеликих концентраціях аніонів спостерігаються граничні струми, величина яких визначається швидкістю доставки до поверхні анода негативно заряджених частинок (наприклад, йонів SO_4^{2-}). Це підтверджується лінійною залежністю граничного струму від концентрації аніонів, а також тим, що визначені з граничних струмів коефіцієнти дифузії рухомих частинок задовільно співпадають з наведеними в літературі коефіцієнтами дифузії аніонів сульфату.

З рис. 2 видно, що при потенціалі в області початкової ділянки поляризаційних кривих анодний струм буде зменшуватись в міру підкислення розчину, але це падіння не пов'язане зі зни-

женням вмісту OH^- -йонів. Його, як вже було визначено, варто пов'язувати зі зсувом корозійного потенціалу та початкової ділянки поляризаційних кривих в результаті інтенсифікації спряженої реакції виділення водню.

Висновок про істотний вплив сульфат-йонів на анодний процес, особливо помітний при значному віддаленні від корозійного потенціалу, важливий як у прикладному, так і в науковому відношенні. З нього випливає, наприклад, що при готуванні серії багатокомпонентних розчинів з різним значенням рН необхідно враховувати, яким чином у міру введення нових порцій кислоти змінюється сумарна концентрація аніонів.

Дослідження анодної поведінки заліза в розчинах соляної кислоти (рН 3) з добавками різних кількостей хлориду натрію (від 0.0001 до 1 М) виявили значний вплив добавок NaCl як на величину граничного струму, так і на швидкість йонізації металу при одному й тому ж потенціалі. З отриманих даних виходить, що вплив концентрації хлорид-аніонів проявляється після перевищення його концентрації над протонами у 10 і більше разів. Цей факт потребує окремого вивчення. На нашу думку, виявлені відмінності між сульфатними та хлоридними електролітами можна пояснити різною стійкістю асоціатів катіонів заліза з хлоридними та сульфатними аніонами.

Нами була розглянута можливість появи в умовах проведених експериментів граничного струму завдяки осадженню на поверхні залізного електрода солей заліза (сольової пасивації). При цьому враховувались розчинність сульфату заліза та йонна сила розчинів. Було встановлено, що у вибраних умовах (особливо у випадку розбавлених розчинів) утворення сольового шару продуктів анодного процесу неможливе. Окремими експериментами встановлено, що стаціонарні потенціали та поляризаційні характеристики чистого заліза (вміст основного компоненту 99.93 %) та Армко-заліза не відрізняються від тих, які було одержано на сталі кп08. Тому викладені тут міркування можна розповсюдити і на електроди з таких матеріалів.

Одержані в роботі результати показують, що роль в електродних процесах речовин, які в літературі називаються фоновими електролітами і вводяться у більшості випадків у розчини безконтрольно, необхідно переглядати. Виявляється, такі фонові електроліти, які у більшості випадків вводяться з метою підвищення електропровідності розчинів, можуть істотно впливати

на хід електродного процесу і, отже, не завжди виправдують свою назву "фонові" або "інертні" електроліти.

РЕЗЮМЕ. Показано, что в относительно разбавленных кислых растворах на анодных поляризационных кривых железа и его аналогов наблюдается предельный ток, который имеет диффузионную природу. Его величина не зависит непосредственно от pH раствора, а связана с концентрацией присутствующих в растворе анионов. Последнее обстоятельство легло в основу гипотезы о том, что величина предельного тока определяется скоростью доставки к поверхности электрода анионов, которые принимают участие в нейтрализации положительного заряда образованных катионов металла. Предложенная гипотеза предусматривает образование при анодном растворении железа таких лабильных частиц, как ионные пары или катионно-анионные комплексы.

SUMMARY. It is shown that in relatively dilute acidic solutions on the polarization curves of iron and its analogues there is a maximum current which has diffusive nature. Size of such maximum current not depends directly on pH of solution, but related to the concentration of presenting anions. The last circumstance underlay hypothesis that the size of maximum current is determined by rate of delivery to the electrode surface of anions, which take part in neutralization of positive charge of metal cations.

Національний технічний університет України "КПІ"

The offered hypothesis foresees formation at anode of such labile particles, as ionic pair or cation-anion complexes.

1. Колотыркин Я.М. // Успехи химии. -1962. -**31**, № 2. -С. 323—335.
2. Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В. // Электрохимия. -1973. -**9**, № 5. -С. 629—634.
3. Флорианович Г.М. // Коррозия и защита от коррозии (Итоги науки и техники). -Т. 6. -М.: ВИНТИ, 1978. -С. 136—179.
4. Подобоев А.Н., Кривохвостова О.В. // Защита металлов. -2002. -**38**, № 4. -С. 375—378.
5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. -М.: Высш. шк., 1975.
6. Решетников С.М., Рылкина М.В. // Защита металлов. -2001. -**37**, № 5. -С. 517—520.
7. Плетнев М.А., Морозов С.Г., Решетников С.М. // Там же. -2002. -**38**, № 3. -С. 254—260.
8. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А., Крючкова Г.Т. // Электрохимия. -2002. -**38**, № 3. -С. 333—339.
9. Плетнев М.А., Морозов С.Г., Алексеев В.П. // Защита металлов. -2000. -**36**, № 3. -С. 232—238.
10. Ткаленко Д. А., Ткаленко М.Д., Бик М.В., Присяжний В.Д // Доп. НАН України. -2003. -№ 2. -С. 155—159.
11. Бик М.В., Ткаленко Д.А., Ткаленко М.Д. // Вопросы химии и хим. технол. -2002. -№ 4. -С. 85—88.
12. Антропов Л.И. Теоретична електрохімія. -Київ: Либідь, 1993.

Надійшла 29.03.2006

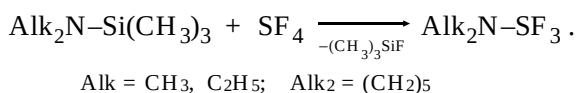
УДК 547.221+547.26'.11

В.Е. Пашинник, Л.М. Ягупольский, Ю.Г. Шермолович, Дж. Шиа, Л.А. Алексеева,
Б.В. Куншенко, У. Маджумдер, М.И. Дронкина, М.М. Кремлев, К.И. Петко

АМИНОТРИФТОРСУЛЬФУРАНЫ С ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ ФТОРАЛКИЛЬНЫМИ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ГРУППИРОВКАМИ У АТОМА АЗОТА

Синтезированы аминотрифторсульфураны, содержащие у атома азота полифтораalkильные или гетероциклические остатки. Полученные соединения обладают большей термической стабильностью по сравнению с диэтиламиносератрифторидом (ДАСТ), что объясняется электроноакцепторным эффектом этих группировок и комплексообразованием свободной электронной пары кислорода, азота с атомом серы.

Первые представители диалкиламинотрифторсульфуранов — диметиламино-, диэтиламино- и пиперидинотрифторсульфураны были получены взаимодействием соответствующих N-триметилсилилдиалкиламинов с четырехфтористой серой в автоклаве [1—3]:

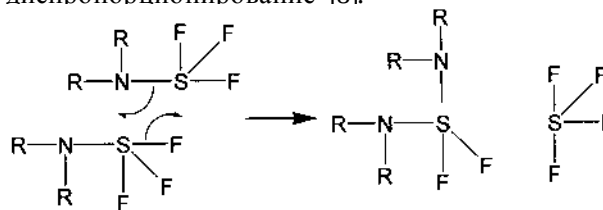


Нами был предложен более удобный препаративный метод получения этих соединений. Реакция четырехфтористой серы и N-триметилсилилдиалкиламинов проводилась в среде диэтилового эфира при температурах $-70 \div -60^\circ\text{C}$. По этому методу был получен один из наиболее термически стабильных диалкиламинотрифторсульфуранов — морфолинотрифторсульфуран [4].

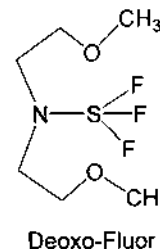
Диалкиламинотрифторсульфураны нашли широкое применение в органическом синтезе для замены различных функциональных групп на атоме фтора, в частности, гидроксильной группы в спиртах, карбонильной группы в альдегидах и кетонах [4, 5—7]. Во многих реакциях они проявляли более высокую активность, чем ранее применяемые для этих целей тетрафториды серы. Однако термическая стабильность диалкиламинотрифторсульфуранов по сравнению с SF₄ была значительно ниже. Они разлагались в реакционной смеси при температурах около 90°C , а при более высоких температурах ($140\text{—}170^\circ\text{C}$) взрывообразно распадались.

Распад диалкиламинотрифторсульфуранов происходит вследствие диспропорционирования,

идущего с выделением четырехфтористой серы и образованием бис(диалкиламино)дифторсульфуранов. Легкость диспропорционирования зависит от плотности электронов на атомах фтора в группе SF₃ — чем она больше, тем легче проходит диспропорционирование [8]:



Мы предположили, что увеличение акцепторности алкильных групп у атома азота приведет к уменьшению отрицательного заряда на атомах фтора, что уменьшит их подвижность и, как следствие, увеличит термическую устойчивость диалкиламинотрифторсульфуранов. Можно было также ожидать, что заместители у атома азота диалкиламиногруппы, содержащие гетероатомы с неподеленной электронной парой, будут также стабилизировать диалкиламинотрифторсульфураны, экранируя и координируя с электронодефицитным атомом серы. Подтверждением этому предположению был синтез бис-(2-метоксиэтил)аминотрифторсульфурана (Deoxo-Fluor реагент), который оказался термически более устойчивым, чем ДАСТ и его аналоги [9].



Цель настоящей работы — синтез сульфуров, содержащих у атома азота более элект-

© В.Е. Пашинник, Л.М. Ягупольский, Ю.Г. Шермолович, Дж. Шиа, Л.А. Алексеева, Б.В. Куншенко, У. Маджумдер, М.И. Дронкина, М.М. Кремлев, К.И. Петко, 2007

Т а б л и ц а 1

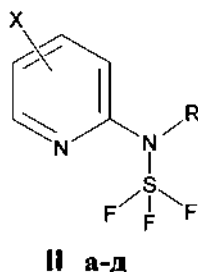
Результаты экспериментальных исследований аминотрифторметилсульфуранов I—III

Соединение	Выход, %	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C} / \text{мм рт.ст.}$	Найдено S, %	Брутто-формула	Вычислено S, %	Спектры ЯМР ^{19}F (δ , м.д.), CDCl_3
I а	71	30–32 / 10	15.77	$\text{C}_3\text{H}_5\text{F}_6\text{NS}$	15.94	–77.77 с (3F, CF_3), 21.30 т (1F, SF_3), 62.15 д (2F, SF_3)
б	82	58–60 / 15	13.58	$\text{C}_4\text{H}_6\text{F}_7\text{NS}$	13.75	–136.90 м (2F, CF_2H), –118.60 м (2F, CF_2), 20.07 т (1F, SF_3), 61.95 д (2F, SF_3)
в	67	42–43 / 0.3	9.58	$\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_{11}\text{NS}$	9.62	–136.84 м (4F, CF_2H), –118.42 м (4F, CF_2), 23.03 т (1F, SF_3), 67.22 д (2F, SF_3)
II а	87	43–45 / 0.01	15.92	$\text{C}_6\text{H}_7\text{F}_3\text{N}_2\text{S}$	16.34	3.70 т (1F, SF_3), 63.40 д (2F, SF_3)
б	72	Не перегоняется	13.54	$\text{C}_6\text{H}_6\text{ClF}_3\text{N}_2\text{S}$	13.90	14.21 т (1F, SF_3), 68.80 д (2F, SF_3)
в	85	Не перегоняется	13.96	$\text{C}_6\text{H}_6\text{ClF}_3\text{N}_2\text{S}$	13.90	7.21 т (1F, SF_3), 63.70 д (2F, SF_3)
г	88	44–46 (т.пл.)	13.07	$\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$	13.29	–4.53 т (1F, SF_3), 60.80 д (2F, SF_3)
д	87	Не перегоняется	11.39	$\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_6\text{N}_2\text{S}$	11.52	–70.52 с (3F, CF_3), 18.72 т (1F, SF_3), 67.79 д (2F, SF_3)
III а	65	65–67 / 20	13.55	$\text{C}_4\text{H}_7\text{F}_6\text{NOS}$	13.87	–60.32 с (3F, CF_3), 28.17 т (1F, SF_3), 58.38 д (2F, SF_3)
б	55	29–31 / 0.1	9.76	$\text{C}_6\text{H}_8\text{F}_9\text{NO}_2\text{S}$	9.74	–59.92 с (3F, CF_3), 28.11 т (1F, SF_3), 58.48 д (2F, SF_3)
в	70	77–79 / 20	11.22	$\text{C}_5\text{H}_7\text{F}_8\text{NOS}$	11.40	–90.91 с (2F, CF_2), –86.61 с (3F, CF_3), 28.02 т (1F, SF_3), 58.65 д (2F, SF_3)
г	50	90–92 / 20	10.64	$\text{C}_6\text{H}_9\text{F}_8\text{NOS}$	10.86	–90.94 с (2F, CF_2), –86.57 с (3F, CF_3), 28.11 т (1F, SF_3), 58.48 д (2F, SF_3)
д	75	40–41 / 0.01	7.33	$\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_{13}\text{NO}_2\text{S}$	7.47	–91.72 с (2F, CF_2), –88.67 с (3F, CF_3), 27.70 т (1F, SF_3), 58.40 д (2F, SF_3)

роноакцепторные, чем алкильные, полифторалкильные группировки (I а–в) и пиридиновое ядро (II а–д). Исходя из сделанных нами предположений, такие соединения должны обладать большей термической устойчивостью. В случае соединений II а–д увеличению стабильности будет также способствовать возможное комплексобразование неподеленной пары электронов азота пиридинового ядра с атомом серы. Нами также синтезированы фторсодержащие аналоги реаген-



I: R = CH₃, R' = CH₂CF₃ (а);
R = CH₃, R' = CH₂CF₂CF₂H (б);
R = R' = CH₂CF₂CF₂H (в).

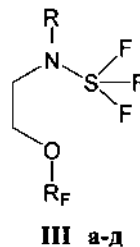


II: R = CH₃, X = H (а);
R = CH₃, X = 5-Cl (б);
R = CH₃, X = 6-Cl (в);
R = CH₃, X = 5-NO₂ (г);
R = CH₂CF₃, X = H (д).

та Деохо-Fluor (III а–г), в которых метокси-группа заменена на более акцепторные перфторалкоксильные группы. Мы предположили, что и в этом случае увеличение акцепторности заместителя приведет к повышению стабильности аминотрифторсульфуранов.

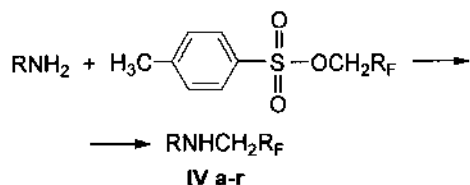
Выходы, температуры кипения, данные элементного анализа и ЯМР спектров аминотрифторметилсульфуранов I—III приведены в табл. 1.

Для получения сульфуров I—III соответствующие вторичные амины были введены во взаимодействие с четырехфтористой серой. N-Алкил-N-полифторалкиламины, исходные для получения сульфуров I а–г, были синтезированы алкилированием первичных аминов и аммиака соответствующими полифторалкиловыми эфира-



III: R = CH₃, R_F = CF₃ (а);
R = (CH₂)₂OCF₃, R_F = CF₃ (б);
R = CH₃, R_F = C₂F₅ (в);
R = C₂H₅, R_F = C₂F₅ (г);
R = (CH₂)₂OC₂F₅, R_F = C₂F₅ (д).

ми толуолсульфокислоты. Поскольку алкилирующая способность полифторалкиловых эфиров ниже, чем алкиловых, вследствие акцепторности фторсодержащего радикала, примеси третичного амина — продукта бис(полифтор)алкилирования были незначительными. Таким способом были получены амины IV а–г:

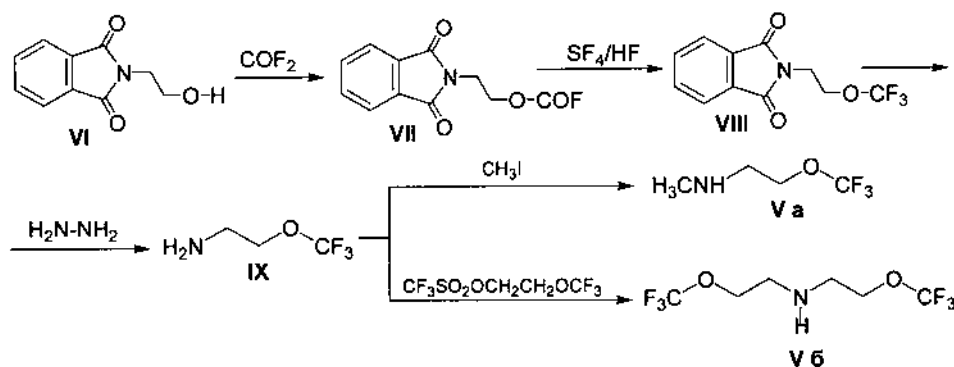


IV: R = CH₃, R_F = CF₃ (а);
 R = CH₃, R_F = CF₂CF₂H (б);
 R = C₂H₅, R_F = CF₂CF₂H (в);
 R = CH₂CF₂CF₂H, R_F = CF₂CF₂H (г).

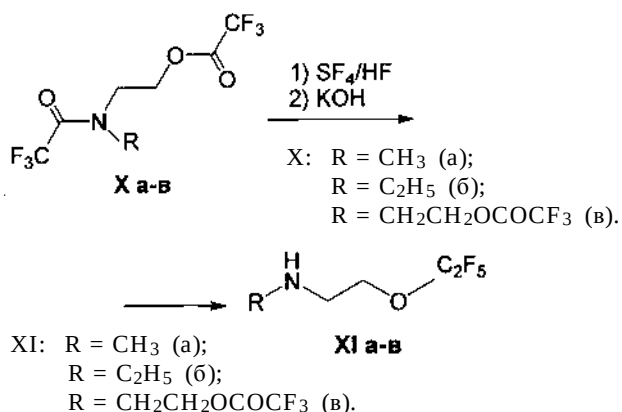
Амины IV а и IV б были получены ранее [10], однако нами, в отличие от описанного метода, для алкилирования использовались газообразные метил- и этиламин, а не их водные растворы, что привело к значительному повышению выхода целевых вторичных аминов.

Производные аминопиридина — исходные для получения сульфуров II а–д, были получены по известным методам [11–15].

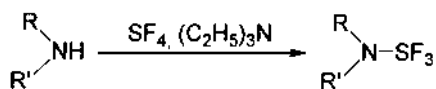
N-Алкил-N-(2-трифторметокси)этиламин (V а,б) были получены действием на N-(2-гидрокси)этилфталимид (VI) дифторфосгеном. Образующийся при этом фторангидрид (VII), не выделяя, вводили во взаимодействие с четырехфтористой серой в растворе фтористого водорода. После гидролиза N-(2-трифторметокси)этилфталимида (VIII) действием гидразина получали 2-трифторметоксиэтиламин (IX), алкилированием которого иодистым метилом или 2-трифторметоксиэтиловым эфиром трифторметансульфокислоты [16] получали соответствующие вторичные амины:



Для синтеза вторичных аминов с 2-пентафторэтоксигруппой были получены поли(трифторацетильные) производные N-метилмоноэтанолamina (X а), N-этилмоноэтанолamina (X б) и диэтанолamina (X в) взаимодействием соответствующих этанолamинов с избытком трифторуксусного ангидрида. Фторирование последних четырехфтористой серой в среде фтористого водорода с последующей щелочной обработкой продуктов реакции приводило к получению аминов XI а–в — исходных веществ для получения сульфуров III в–д:



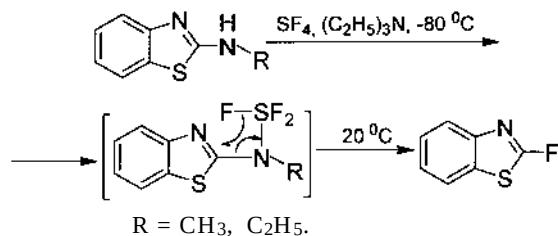
Вторичные амины вводили во взаимодействие с четырехфтористой серой при –80 °С постепенным прибавлением эфирного раствора амина к раствору четырехфтористой серы в эфире в присутствии триэтиламина. После отделения гидрофторида триэтиламина полученные сульфураны типа I и III, а также II а перегоняли в вакууме или, в случае неперегоняющихся соединений II б–д, очищали, выдерживая в вакууме для удаления летучих продуктов:



I а–в, II а–д, III а–д.

Следует отметить, что попытка получить аминотрифторсульфураны исходя из 2-аминоалкилбензотиазолов не привела к желаемому результату, соединения этого типа легко подвергаются внутримолекулярной перегруппировке, в результате

чего образуется 2-фторбензтиазол:



Нами исследовалась термическая устойчивость и фторирующая способность полученных сульфуров I—III. Увеличение акцепторности заместителей у атома азота могло привести к уменьшению их реакционной способности. Однако оказалось, что все полученные сульфуров также, как и ДАСТ, являются хорошими фторирующими агентами. В частности, при нагревании их с дифенилкарбинолом при 40 °С или с бензальдегидом при 70 °С были получены с высоким выходом дифенилфторметан и α, α -дифтортолуол соответственно. Взаимодействие с циклогексанолом, как и в случае ДАСТ [3], приводит в основном к циклогексену, а фторциклогексан образуется в качестве примеси, выход его в большинстве случаев не превышает 20 %. Лучший результат был получен при использовании в качестве фторирующего агента N-этил-2-перфторэтоксипропиламиносульфуран (III г). В этом случае продуктом реакции являлась смесь, состоящая из 40 % фторциклогексана и 60 % циклогексена.

Полученные нами сульфуров обладают высокой термической стабильностью. Температуры разложения всех веществ, кроме II г, превышают 120 °С, а теплота разложения во всех случаях значительно ниже, чем теплота разложения ДАСТ, и, кроме I а, ниже, чем теплота разложения реагента Deoxo-fluor. Проведен дифференциальный термический анализ разложения некоторых полученных нами сульфуров. На рисунке показано, что графики термического разложения Deoxo-fluor реагента и ДАСТа содержат один интенсивный пик, иллюстрирующий взрывообразный термический эффект при 165 (ДАСТ) и 175 °С (Deoxo-fluor), однако термическое разложение соединения I б происходит постепенно в интервале 140—180 °С.

Следовательно, новые сульфуров I и III не являются взрывоопасными реагентами, что может быть использовано как при их лабораторном применении, так и в промышленных масштабах. Данные по теплотам разложения полученных веществ приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

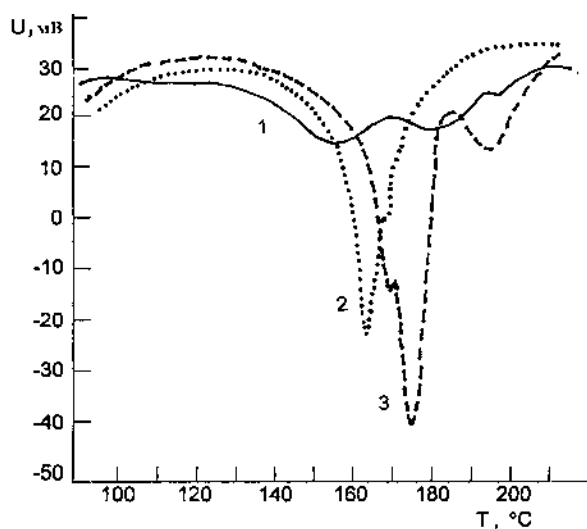
Теплоты разложения (кДж/моль) аминотрифторсульфуранов

Соединение	Теплота разложения	Соединение	Теплота разложения
ДАСТ	1593	II а	709
Deoxo-Fluor	808	II б	434
I а	999	III г	522
I б	684	III д	342

Таким образом, нами синтезированы новые аминотрифторсульфураны, обладающие высокой термической стабильностью и являющиеся хорошими фторирующими агентами [17].

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{19}F регистрировались на приборе Varian VXR-300 (рабочая частота 300 МГц, внутренние стандарты — ТМС и трихлорфторметан). Триэтиламин очищали перегонкой над КОН. Диэтиловый эфир перегоняли над тетрагидроалюминатом лития. N-Алкил-N-(полифторалкил)амины (IV а–в) получали по методике [10], однако в отличие от нее, использовали газообразный метиламин или этиламин, который конденсировали в автоклав. Получали целевые продукты с выходом около 60 %.

N,N-бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)амин (IV з). В стальной автоклав емкостью 100 мл загружали 42 г (0.146 моль) 2,2,3,3-тетрафторпропилтозилата и конденсировали 5.4 г безводного аммиака. Реакционную смесь нагревали 18 ч при 175—180



Графики термического разложения: 1 — соединения I б; 2 — ДАСТ; 3 — Deoxo-fluor (нагревание от 100 до 200 °С со скоростью 10 °С/мин).

°C, охлаждали до комнатной температуры, летучие продукты эвакуировали. Реакционную массу обрабатывали эфиром (4×60 мл). Фильтровали от нерастворимого осадка тозилата аммония, фильтрат подвергали фракционной перегонке на ректификационной колонке длиной 50—70 см. Собирали фракцию с т.кип. 83—85 °C.

N-2-Трифторметоксиэтилфталимид (VIII). В стальной автоклав емкостью 200 мл помещали 82 г (0.43 моль) N-(2-гидроксиэтил)фталимида и 45 г (0.7 моль) дифторфосгена и нагревали 3 ч при 125—130 °C. Затем автоклав охлаждали, избыток COF_2 эвакуировали, поглощая газ 10—15 %-м раствором КОН. Остатки дифторфосгена удаляли в вакууме водоструйного насоса. Затем в автоклав помещали 30 мл (~1.5 моль) безводного фтористого водорода. Автоклав закрывали, охлаждали жидким азотом, конденсировали 60 г (0.56 моль) четырехфтористой серы и нагревали 4 ч при 95—100 °C. Газообразные продукты эвакуировали через раствор щелочи. Содержимое автоклава выливали на лед. Осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из водного метанола, затем, повторно, из гексана. Выход 68 г (61 %); т.пл. 75 °C. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.) 3.08 т (2H, CH_2), 4.02 т (2H, CH_2), 7.2—7.8 м (4H, аром.). Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д.) –61.5 с (3F, CF_3).

Найдено, %: F 22.04. $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{F}_3\text{NO}_3$. Вычислено, %: F 22.02.

2-Трифторметоксиэтиламин (IX). Растворяли 65 г (0.25 моль) соединения VIII в 800—900 мл метанола, полученный раствор нагревали до кипения и при интенсивном перемешивании по каплям прибавляли 83.5 г (1.67 моль) 60 %-го гидразингидрата. После добавления 75 % объема гидразингидрата выпадал белый осадок. При интенсивном перемешивании кипятили 1.5 ч, затем охлаждали до 0 °C. При этой температуре добавляли концентрированный раствор соляной кислоты до сильнокислой реакции. Смесь кипятили 1 ч, охлаждали до 0 °C, отфильтровывали кристаллы гидразида фталиевой кислоты и промывали 50—70 мл воды. Фильтрат упаривали в вакууме водоструйного насоса. К остатку добавляли 30 %-й раствор КОН до сильнощелочной реакции. Образовавшийся 2-трифторметоксиэтиламин отделяли от воды обработкой большим количеством твердой щелочи. После осушки продукт перегоняли. Выход 18 г (56 %); т.кип. 78—79 °C. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.36 (2H, NH_2), 2.97 т (2H, CH_2), 4.01 т (2H, CH_2). Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д.) –61.2 с (3F, CF_3).

Найдено, %: F 44.18. $\text{C}_3\text{H}_6\text{F}_3\text{NO}$. Вычислено, %: F 44.19.

Бис(2-трифторметоксиэтил)амин (V б). В колбу, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали смесь 2.3 г (0.018 моль) соединения IX и 1.3 г (0.013 моль) триэтиламина в 10 мл безводного тетрагидрофурана и прибавляли при комнатной температуре по каплям 3.58 г (0.013 моль) 2-трифторметоксиэтилового эфира трифторметансульфокислоты. Смесь перемешивали 18 ч, растворитель отгоняли в вакууме, остаток экстрагировали пентаном (4×30 мл). Экстракт выдерживали 3 ч над КОН, пентан отгоняли, продукт перегоняли в вакууме. Выход 1.18 г (30 %); т.кип. 38—39 °C (10 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.36 (1H, NH), 2.90 т (4H, CH_2), 4.00 т (4H, CH_2). Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д.) –61.4 с (3F, CF_3).

Найдено, %: C 30.08; H 3.92; N 6.02. $\text{C}_6\text{H}_9\text{F}_6\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 29.88; H 3.76; N 6.02.

Бис-трифторацетильные производные N-алкил-моноэтаноламинов (X а,б) и трис-трифторацетильное производное диэтаноламина (X в). В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, магнитной мешалкой и термометром, помещали 0.1 моль соответствующего моно- или диэтаноламина (высушенного над сульфатом натрия и перегнанного над металлическим натрием). Реактор охлаждали до 10 °C и в течение 40 мин добавляли 50 г (0.24 моль) трифторуксусного ангидрида для получения соединений X а,б и 75 г (0.36 моль) трифторуксусного ангидрида для получения соединений X в. Кипятили 2 ч, трифторуксусную кислоту и бензол отгоняли в вакууме и выдерживали в вакууме при 60—70 °C 40 мин. Получали соответствующие политрифторацетильные производные в виде вязких масел с выходами, близкими к количественным. Сырые продукты X а–в, без предварительной очистки, вводили в реакцию с четырехфтористой серой.

N-Метил-2-пентафторэтоксизтиламин (XI а), N-этил-2-пентафторэтоксизтил-амин (XI б) и бис(2-пентафторэтоксизтил)амин (XI в). В автоклаве из нержавеющей стали емкостью 100 мл нагревали при температуре 100 °C 4.5 ч 0.1 моль соединений X а,б или 0.05 моль соединения X в с 35 г (0.32 моль) четырехфтористой серы и 30 мл (~1.5 моль) фтористого водорода. Автоклав охлаждали, выпускали газообразные продукты через концентрированный раствор щелочи, реакционную массу выливали в кварцевый стакан со льдом. Смесь переносили в двухгорлую колбу, снабженную эффективным обратным холодиль-

ником, и при охлаждении прикапывали 40 %-й раствор КОН до сильно щелочной реакции. Реакционную массу перегоняли с водяным паром, при этом в случае XI в перегонялся чистый целевой амин, а в случаях XI а и XI б — смесь аминов и негидролизированных трифторацетильных производных этих аминов. Для завершения гидролиза органический слой отделяли и кипятили 2 ч с 40 %-м раствором КОН, с последующей отгонкой целевого амина. После первичной перегонки амины XI а–в сушили над сульфатом натрия и перегоняли с дефлегматором, собирая фракцию с определенной температурой кипения.

N-Метил-2-пентафторэтоксиптиламин (XI а). Выход 45 %. Т.кип 80—81 °С. Спектр ЯМР¹Н (δ, м.д.): 1.89 с (2Н, NH), 2.45 с (3Н, CH₃), 3.07 т (2Н, CH₂), 4.11 т (2Н, CH₂). Спектр ЯМР¹⁹F (δ, м.д.): -90.9 с (2F, CF₂), -86.3 с (3F, CF₃).

Найдено, %: F 49.38. C₅H₈F₅NO. Вычислено, %: F 49.22.

N-Этил-2-пентафторэтоксиптиламин (XI б). Выход 52 %. Т.кип. 89—90 °С. Спектр ЯМР¹Н (δ, м.д.): 7.2–7.8 м (8Н, аром.). Спектр ЯМР¹⁹F (δ, м.д.): -90.91 с (2F, CF₂), -86.61 с (3F, CF₃).

Найдено, %: F 45.64. C₆H₁₀F₅NO. Вычислено, %: F 45.89.

Бис(2-пентафторэтоксиптил)амин (XI в). Выход 82 %. Т.кип. 109—110 °С (160 мм рт.ст.). Спектр ЯМР¹Н (δ, м.д.): 7.2–7.8 м (8Н, аром.).

Найдено, %: F 55.64. C₆H₁₀F₅NO. Вычислено, %: F 55.72.

Аминотрифторметилсульфураны I—III. В трехгорлую колбу, прокаленную в токе сухого аргона, помещали 5 г (0.036 моль) триэтиламина и 90 мл безводного диэтилового эфира. Охлаждали до -80 °С и конденсировали 6 г (0.06 моль) четырехфтористой серы. Поддерживая температуру -70 ÷ 80 °С, добавляли в течение 30 мин раствор 0.015 моль исходного вторичного амина в 25 мл безводного эфира. Через 1.5 ч температуру постепенно поднимали до -10 °С. Для удаления избыточной четырехфтористой серы через реакционную смесь продували сухой аргон, поднимая температуру до 15–20 °С. Перемешивали 3 ч при комнатной температуре. Эфирный раствор декантировали от осадка гидрофторида триэтиламония и быстро удаляли эфир в вакууме. Остаток перегоняли в вакууме или выдерживали в вакууме для удаления летучих продуктов. Выхо-

ды, температуры кипения, данные элементного анализа и ЯМР-спектров приведены в табл. 1.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано аминотрифторсульфураны, що містять біля атома азоту поліфторалкільні або гетероциклічні залишки. Одержані сполуки більш термічно стабільні порівняно з діетиламіносіркотрифторидом (ДАСТ), що пояснюється електроноакцепторним ефектом цих угруповань і комплексоутворенням вільної електронної пари кисню, азоту з атомом сірки.

SUMMARY. The aminosulfuranes with polyfluoroalkyl and heterocyclic groups at the nitrogen atom were synthesized. Obtained compounds are more temperature stable in comparison with DAST due to electron-withdrawing effect of fluorinated group or complexation of nitrogen or oxygen atom's free electron pair with sulfur atom.

1. Demitras G.C., Kent R.A., MacDiarmid A.G. // Chem. and Ing. -1964. -P. 1712.
2. Halasz S.P., Glemser O. // Chem. Ber. -1970. -**103**. -P. 594—602.
3. Halasz S.P., Glemser O. // Ibid. -1971. -**104**. -P. 1247—1255.
4. Markovskij L.N., Pashinnik V.E., Kirsanov A.V. // Synthesis. -1973. -№ 12. -P. 787—789.
5. Middleton W.J. // J. Org. Chem. -1975. -**40**. -P. 574—578.
6. Марковский Л.Н., Паши́нник В.Е. // Новые фторирующие реагенты в органическом синтезе / Под ред. Л.С.Германа, С.В.Земскова. -Новосибирск: Наука, 1987. -С. 121—139.
7. Hudlicky M. // Organic Reactions / A.S. Kende. -New York: John Wiley&Sons, Inc., 1988. -Vol. 35. -P. 513—637.
8. Messina P.A., Mange K.C., Middleton W.J. // J. Fluor. Chem. -1989. -**42**. -P. 137—143.
9. Lal G.S., Pez G.P., Pesaresi R.G., Cheng H. // J. Org. Chem. -1999. -**64**, № 19. -P. 7048—7054.
10. Cohen W.V. // Ibid. -1961. -**26**, № 10. -P. 4021—4026.
11. Чичибабин А.Е., Коновалова Р.А., Коновалова А.А. // Журн. Рос. физ.-хим. общ-ва. -1923. -**53**, № 1. -С. 194—212.
12. Чичибабин А.Е., Кирсанов А.В. // Там же. -1928. -**60**, № 4. -С. 965—984.
13. Pat. Japan, JP 6013,762 (1985), С.А., 102: 220761p.
14. Kress T.J., Moore L.L., Costantine S.M. // J. Org. Chem. -1976. -**46**, № 1. -P. 93—96.
15. Bissel E.R., Swansiger R.W. // J. Chem. Eng. Data. -**26**, № 2. -1981. -P. 234—236; РЖХим. -1982. -ЗЖ236.
16. Blazejewski J.-C., Anselmi E., Wakselman C. // J. Org. Chem. -2001. -**66**, № 5. -P. 1061—1063.
17. Пат. 72336 Украины. МПК⁷ C07 C 381/00. -Опубл. 15.02.2005; Бюл. 2005. -№ 2.

Институт органической химии НАН Украины, Киев
Политехнический национальный университет, Одесса
Хонейвилл, исследовательская лаборатория Баффало, США

Поступила 18.05.2006

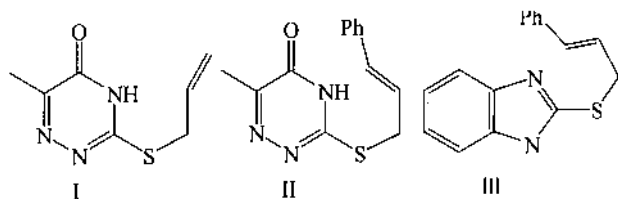
А.И. Васькевич, В.И. Станинец

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-АЛЛИЛТИО-6-МЕТИЛ-4Н-[1,2,4]ТРИАЗИН-5-ОНА, 6-МЕТИЛ-3-ЦИННАМИЛТИО-4Н-[1,2,4]ТРИАЗИН-5-ОНА И 2-ЦИННАМИЛТИОБЕНЗИМИДАЗОЛА С АРИЛСУЛЬФЕНИЛХЛОРИДАМИ

Изучено взаимодействие арилсульфенилхлоридов с 3-аллилтио-, 3-циннамилтио-1,2,4-триазин-5-онами и 2-циннамилтиобензимидазолом. Показано, что состав продуктов реакции зависит от условий ее проведения, природы субстрата и реагента. Для 3-аллилтиозамещенного триазинона в хлороформе преобладает Ad_E -присоединение, а использование в качестве растворителя нитрометана и добавок перхлората лития способствует внутримолекулярной электрофильной циклизации.

Сульфенилхлориды широко используются в органическом синтезе [1]. Реакция присоединения $RSCl$ к ненасыщенным соединениям детально изучена и представлена в литературе многочисленными исследованиями [2]. В отличие от этого существует лишь небольшое количество работ, в которых сульфенилхлориды используются для циклофункционализации олефинов, имеющих нуклеофильный центр в подходящем положении к двойной связи [3—6].

В плане изучения возможности прохождения электрофильной внутримолекулярной циклизации вызывают интерес S-аллил- и S-циннамилзамещенные 1,2,4-триазинона и бензимидазола (I—III), для которых возможно образование пяти- или шестичленных циклов. Кроме того, триазины имеют два нуклеофильных центра, которые могут участвовать в циклообразовании (атомы азота N^2 и N^4) и предпочтительное замыкание на одном из них укажет, какой из атомов азота является более эффективным нуклеофилом в условиях данной реакции.



Было показано, что при взаимодействии соединения I с такими арилсульфенилхлоридами, как C_6H_5SCl , $4-CH_3-C_6H_4SCl$, $4-NO_2-C_6H_4SCl$, в хлороформе происходит преимущественно присоединение реагентов по двойной углерод-углеродной связи субстрата против правила Марковникова. В более полярном нитрометане в присутствии перхлората лития, действие которого объясняется так называемым допинг-эффектом [7—9], выходы продуктов циклизации увеличиваются до 90—100 % от общего количества

продуктов реакции (табл. 1, 2).

2-Аллилтиобензимидазол реагирует с $ArSCl$ не селективно и реакция не идет до конца по аллильному фрагменту. Причиной этому может быть образование комплексов между $ArSCl$ и субстратом по одному из атомов азота.

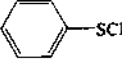
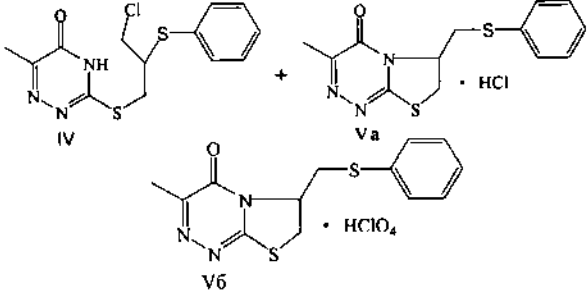
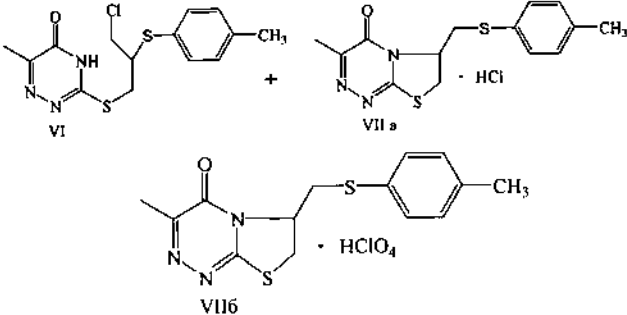
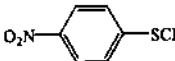
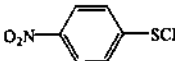
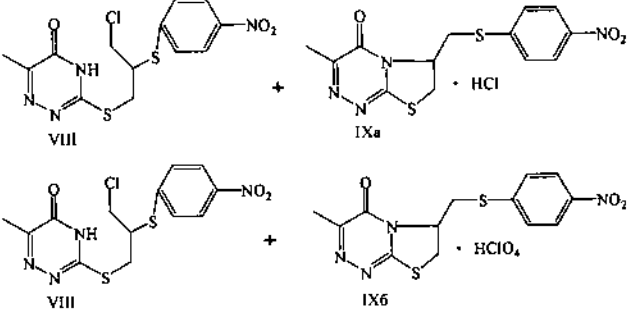
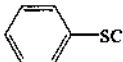
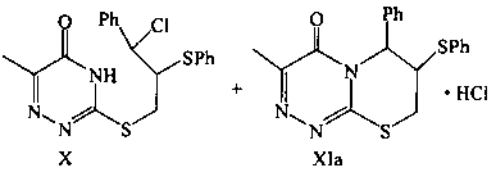
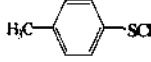
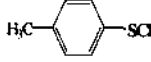
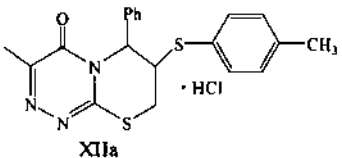
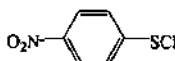
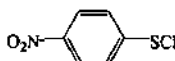
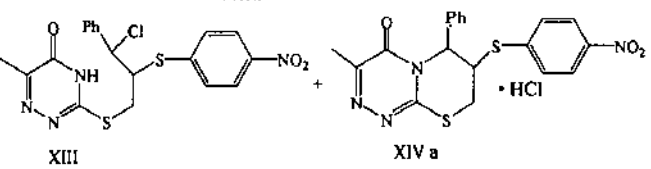
Замещение одного концевго протона на фенильную группу (соединения II и III) увеличивает стабилизацию эписульфониевого интермедиата и позволяет в большей мере задействовать внутренний нуклеофил на второй стадии реакции. Поэтому циклические продукты преобладают уже в малополярном растворителе. Следует отметить более низкую селективность реакции при использовании $4-NO_2-C_6H_4SCl$. Поскольку выходы продуктов циклообразования при действии $4-NO_2-C_6H_4SCl$ едва превышали 50 %, то для повышения селективности реакцию проводили также в нитрометане с использованием добавок перхлората лития, в результате чего получены исключительно продукты циклизации.

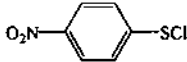
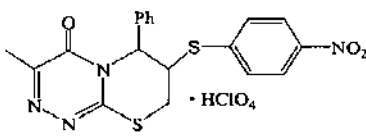
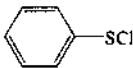
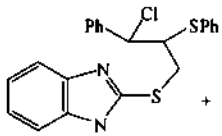
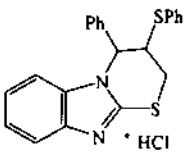
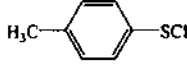
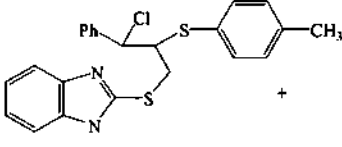
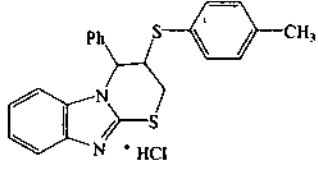
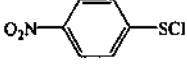
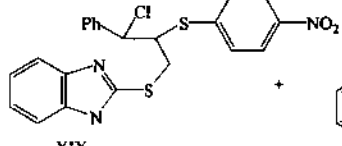
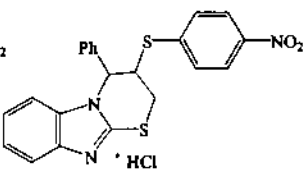
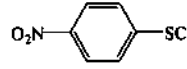
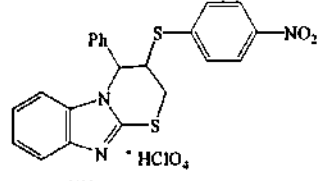
Соединения X, XV, XVII, XIX не удается выделить в индивидуальном состоянии, так как в полярном растворителе они превращаются в соответствующие циклические вещества XI а, XVI а, XVIII а, XX а.

Соотношение продуктов реакции установлено при помощи ЯМР 1H спектроскопии по соответствующим реперным химическим сдвигам (табл. 3). Для соединений V а,б, VII а,б, IX а,б выбран метиновый протон тиазолинового ядра, химический сдвиг которого находится в области 5.02—5.15 м.д. Для соединений IV, VI реперные химические сдвиги находятся в области 3.70—3.99 м.д. (сигналы $CH+CH_2$), в области 4.30—4.40 м.д. — для соединения VIII (группировка $CHSAr$). В случае соединений XI а, XII а, XIV а, XIV б, XVI а, XVIII а, XX а,б выбран реперный химический сдвиг группировки $CH-Ph$ (5.80—6.27 м.д.), для соединений X, XIII, XV, XVII, XIX — химичес-

Т а б л и ц а 1

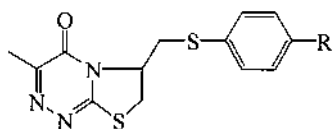
Условия и продукты реакции ArSCl с соединениями I—III

Суб- страт	ArSCl	Условия реакции	Продукты реакции	Соотношение продуктов реакции
			 $\text{IV} + \text{C}_6\text{H}_5\text{SCl} \rightarrow \text{Va} + \text{V6}$	
			 $\text{VI} + \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SCl} \rightarrow \text{VIIa} + \text{VIIb}$	
			 $\text{VIII} + \text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SCl} \rightarrow \text{IXa} + \text{IXb}$	
			 $\text{X} + \text{C}_6\text{H}_5\text{SCl} \rightarrow \text{XIa}$	
			 $\text{XIIa} + \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SCl} \rightarrow \text{XIII}$	
			 $\text{XIII} + \text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SCl} \rightarrow \text{XIVa}$	

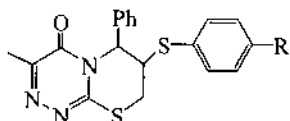
Суб- страт	ArSCl	Условия реакции	Продукты реакции	Соотношение продуктов реакции
			 XIV6	
			 +  XV XVIa	
			 +  XVII XVIIIa	
			 +  XIX XXa	
			 XX6	

кий сдвиг группы CH-Ph (5.39—5.61 м.д.).

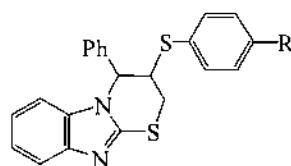
Основания V, VII, IX, XI, XII, XIV, XVI, XVIII, XX получили из соответствующих солей V а,б, VII а,б, IX а,б, XI а, XII а, XIV а,б, XVI а, XVIII а, XX а,б обработкой ацетатом натрия.



V: R = H,
VII: R = CH₃,
IX: R = NO₂,

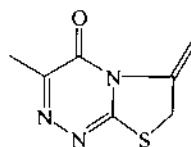


XI: R = H,
XII: R = CH₃,
XIV: R = NO₂.



XVI: R = H,
XVIII: R = CH₃,
XX: R = NO₂.

Для триазинонов I, II возможны два варианта замыкания цикла — на атом азота N² или N⁴. По литературным данным, существуют четкие различия валентных колебаний C=O группы в ИК-спектрах для обеих возможных структур [10]:



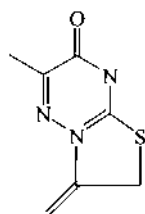
$\nu(\text{C=O}) = 1690 \text{ cm}^{-1}$.

Т а б л и ц а 2

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа синтезированных соединений

Соединение	Выход, %	$T_{пл}$, °C	Найдено, %					Брутто-формула	Вычислено, %				
			C	H	Cl	N	S		C	H	Cl	N	S
IV	43	143–144	47.52	4.14	10.73	12.68	19.64	$C_{13}H_{14}ClN_3OS_2$	47.63	4.30	10.81	12.82	19.56
V	69	129–131 ¹	53.46	4.39	—	14.31	22.15	$C_{13}H_{13}N_3OS_2$	53.58	4.50	—	14.42	22.01
VI	39	148–150	49.09	4.67	10.31	12.14	18.83	$C_{14}H_{16}ClN_3OS_2$	49.18	4.72	10.37	12.29	18.76
VII	64	147–149 ¹	54.98	4.88	—	13.65	21.12	$C_{14}H_{15}N_3OS_2$	55.06	4.95	—	13.76	21.00
VIII	32	144–145 ²	41.81	3.39	9.42	14.94	17.35	$C_{13}H_{13}ClN_4O_3S_2$	41.88	3.51	9.51	15.03	17.20
IX	46	187–188 ¹	46.31	3.53	—	16.52	19.15	$C_{13}H_{12}N_4O_3S_2$	46.42	3.60	—	16.66	19.06
XI	47	172–174 ¹	62.03	4.57	—	11.41	17.39	$C_{19}H_{17}N_3OS_2$	62.10	4.66	—	11.43	17.45
XII	79	173–175 ¹	62.83	4.97	—	10.98	16.91	$C_{20}H_{19}N_3OS_2$	62.96	5.02	—	11.01	16.80
XIII	16	146–148	50.70	3.76	7.78	12.39	14.36	$C_{19}H_{17}ClN_4O_3S_2$	50.83	3.82	7.90	12.48	14.28
XIV	24 ^a , 63 ^b	204–205 ¹	55.21	3.85	—	13.49	15.58	$C_{19}H_{16}N_4O_3S_2$	55.32	3.91	—	13.58	15.55
XVI	67	141–143 ¹	70.43	4.77	—	7.41	17.22	$C_{22}H_{18}N_2S_2$	70.55	4.84	—	7.48	17.12
XVIII	68	172–174 ¹	71.01	5.12	—	7.14	16.61	$C_{23}H_{20}N_2S_2$	71.10	5.19	—	7.21	16.51
XX	33 ^a , 62 ^b	179–181 ¹	62.91	4.03	—	9.96	15.38	$C_{22}H_{17}N_3O_2S_2$	62.99	4.08	—	10.02	15.29

¹ Соединение кристаллизировано из метанола; ² из смеси спирт—ДМСО; ^a при использовании $CHCl_3$ как растворителя; ^b при использовании CH_3NO_2 и добавок $LiClO_4$.



$\nu(C=O) = 1645 \text{ см}^{-1}$.

Для циклических продуктов V, VII, IX, XI, XII, XIV колебания $C=O$ группы наблюдаются при $1695\text{—}1705 \text{ см}^{-1}$. Сравнение наших данных с литературными позволило прийти к заключению, что как внутренний нуклеофил в данном случае задействован атом N^4 . В ИК-спектрах соединений IV, VI, VIII, XIII наблюдаются валентные колебания карбонильной группы триазинового ядра в области 1680 см^{-1} .

ИК-спектры записаны на приборе UR-20 в таблетках KBr. Спектры ЯМР 1H растворов веществ в $DMSO-d_6$ получены на спектрометре Varian VXR-300 (300 МГц) с внутренним стандартом TMS. Анализ состава и соотношения продуктов реакции (IV—XX) проводился после удаления растворителя, обработки смеси гексаном на фильтре и удаления остатков растворителя в вакууме. Для колоночной хроматографии использовали силикагель L 40/100.

Синтез 3-аллилтио-6-метил-1,2,4-триазин-5-(4H)-она (I), 3-циннамилтио-6-метил-1,2,4-триазин-5-(4H)-она (II) описан в работе [11], 2-циннамил-

тиобензимидазол (III) получен по методике [12].

Взаимодействие соединения I с $ArSCl$ в хлороформе. Общая методика получения 3-(2-арилтио-3-хлорпропилтио)-6-метил-1,2,4-триазин-5-(4H)-онов (IV, VI, VIII). К суспензии 0.18 г (1 ммоль) соединения I в 10 мл хлороформа при $15\text{—}20^\circ C$ и перемешивании прикапывали раствор 1.1 ммоль $ArSCl$ в 10 мл хлороформа. Смесь перемешивали 5—6 ч и оставляли на 12 ч. Выпавший осадок (IV, VI, VIII) отделяли, промывали на фильтре эфиром. Соединение VIII кристаллизировали из ДМСО. Для очистки соединений IV, VI их растворяли в ацетоне и обрабатывали насыщенным водным раствором ацетата натрия, фильтровали выпавший осадок.

Взаимодействие соединения I с $ArSCl$ в нитрометане с добавкой перхлората лития. Синтез 6-арилтиометил-3-метил-6,7-дигидро-4H-[1,3]тиазоло[2,3-c][1,2,4]триазин-4-онов (V, VII, IX). К суспензии 0.18 г (1 ммоль) вещества I в 10 мл нитрометана при $15\text{—}20^\circ C$ и перемешивании прибавляли раствор 0.11 г (1 ммоль) $LiClO_4$ в 10 мл нитрометана, прикапывали раствор 1.1 ммоль $ArSCl$ в 10 мл нитрометана. Смесь перемешивали 5—6 ч и оставляли на 12 ч. Отфильтровывали $LiCl$, фильтрат упаривали в вакууме, остаток растирали в эфире. Выпавший осадок фильтровали (перхлораты V б, VII б, IX б), промывали эфиром. Соединения (V б, VII б, IX б) растворяли в

Т а б л и ц а 3

Данные ЯМР ^1H и ИК-спектроскопии синтезированных соединений

Соединение	ЯМР ^1H , δ , м.д.	ν , cm^{-1} (C=O)
IV	2.13 с (3H, CH_3); 3.47–3.59 м (2H, 2CH); 3.90–3.99 м (3H, 3CH); 7.28–7.45 м (3H, аром); 7.58 д (2H, аром, $J=6.9$ Гц); 13.81 с (1H, NH)	1680
V	2.19 с (3H, CH_3); 3.34–3.50 м (3H, CH+ CH_2); 3.72–3.79 м (1H, CH); 5.01–5.10 м (1H, CH); 7.22 т (1H, аром, $J=7.2$ Гц); 7.12 т (2H, аром, $J=7.2$ Гц); 7.44 д (2H, аром, $J=7.2$ Гц)	1700
VI	2.13 с, 2.30 с (6H, 2 CH_3); 3.45–3.54 м (2H, 2CH); 3.75–3.95 м (3H, 3CH); 7.20 д (2H, аром, $J=7.5$ Гц); 7.45 д (2H, аром, $J=8.1$ Гц); 13.82 с (1H, NH)	1680
VII	2.16 с (3H, CH_3); 2.27 с (3H, CH_3); 3.35–3.48 м (3H, CH+ CH_2); 3.70–3.77 м (1H, CH); 4.99–5.06 м (1H, CH); 7.12 д (2H, аром, $J=7.8$ Гц); 7.31 д (2H, аром, $J=8.1$ Гц)	1700
VIII	2.18 с (3H, CH_3); 3.39 м (1H, CH); 3.73–3.79 м (1H, CH); 4.07–4.22 м (2H, CH_2); 4.30–4.38 м (1H, CH); 8.00 д (2H, аром, $J=8.7$ Гц); 8.23 д (2H, аром, $J=9.0$ Гц); 13.90 с (1H, NH)	1680
IX	2.24 с (3H, CH_3); 3.46–3.64 м (3H, CH+ CH_2); 3.73–3.80 м (1H, CH); 5.08–5.17 м (1H, CH); 7.70 д (2H, аром, $J=8.7$ Гц); 8.16 д (2H, аром, $J=9.0$ Гц)	1700
XI	2.28 с (3H, CH_3); 3.06–3.20 м (2H, CH_2); 4.64–4.66 м (1H, CH); 5.81 м (1H, CH); 7.13 д (2H, аром, $J=6.9$ Гц); 7.35–7.47 м (6H, аром); 7.60 д (2H, аром, $J=8.1$ Гц)	1695
XII	2.28 с, 2.34 с (6H, 2 CH_3); 3.04–3.19 м (2H, CH_2); 4.56–4.58 м (1H, CH); 5.77 м (1H, CH); 7.12 д (2H, аром, $J=6.9$ Гц); 7.26 д (2H, аром, $J=8.4$ Гц); 7.33–7.43 м (3H, аром); 7.49 д (2H, аром, $J=8.1$ Гц)	1700
XIII	2.12 с (3H, CH_3); 3.35–3.59 м (2H, CH_2); 4.20–4.25 м (1H, CH); 5.04 д (1H, CH, $J=4.8$ Гц); 7.25–7.46 м (5H, аром); 7.71 д (2H, аром, $J=9.0$ Гц); 8.10 д (2H, аром, $J=8.7$ Гц); 13.71 с (1H, NH)	1680
XIV	2.28 с (3H, CH_3); 3.15–3.32 м (2H, CH_2); 5.03 м (1H, CH); 6.00 м (1H, CH); 7.28 д (2H, аром, $J=6.9$ Гц); 7.40–7.47 м (3H, аром); 7.83 д (2H, аром, $J=8.4$ Гц); 8.24 д (2H, аром, $J=8.1$ Гц)	1705
XVI	3.18–3.42 м (2H, CH_2); 4.50 м (1H, CH); 5.90 м (1H, CH); 6.97–7.59 м (14H, аром)	—
XVIII	2.33 с (3H, CH_3); 3.15–3.40 м (2H, CH_2); 4.39 м (1H, CH); 5.86 м (1H, CH); 6.95–7.55 м (13H, аром)	—
XX	3.15–3.51 м (2H, CH_2); 4.90 м (1H, CH); 6.08 м (1H, CH); 6.98–7.16 м (5H, аром); 7.31–7.54 м (4H, аром); 7.79 д (2H, аром, $J=9.3$ Гц); 8.22 д (2H, аром, $J=8.4$ Гц)	—

10 мл ДМСО, прибавляли насыщенный раствор ацетата натрия, оставляли на 2–3 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, кристаллизовали из соответствующего растворителя.

Взаимодействие соединения II с ArSCl в хлороформе. Синтез 7-арилтио-6-фенил-3-метил-6,7,8-тригидро-4H-[1,3]тиазино[2,3-с][1,2,4]триазин-4-онов (XI, XII, XIV), 3-{3-хлор-3-фенил-2-(4-нитрофенилтио)пропил}тио-6-метил-1,2,4-триазин-5(4H)-она (XIII). К суспензии 0.26 г (1 ммоль) соединения II в 10 мл хлороформа при 15–20 °C и перемешивании прикапывали раствор 1.1 ммоль ArSCl в 10 мл хлороформа. Смесь перемешивали 5–6 ч и оставляли на 12 ч. Хлороформ удаляли в вакууме, остаток растирали в гексане, фильтровали, промывали на фильтре гексаном. Вещества XIII и XIV разделяли колоночной хроматографией (элюент хлороформ : ацетонитрил = 4:1). Для получения соединений XI, XII, XIV

соответствующие смеси солей XI а, XII а, XIV а растворяли в 10 мл ДМСО и обрабатывали насыщенным водным раствором ацетата натрия. Выпавший осадок фильтровали, промывали на фильтре водой, кристаллизовали из соответствующего растворителя (табл. 2).

Синтез 7-(4-нитрофенилтио)-6-фенил-3-метил-6,7,8-тригидро-4H-[1,3]тиазино[2,3-с][1,2,4]триазин-4-она XIV в нитрометане в присутствии LiClO_4 проводили аналогично синтезу веществ V, VII, IX.

Взаимодействие соединения (III) с ArSCl в хлороформе. Синтез 3-арилтио-4-фенил-2,3,4-тригидро[1,3]тиазино[3,2-а]бензимидазолов (XVI, XVIII, XX). К суспензии 0.27 г (1 ммоль) соединения III в 10 мл хлороформа при 15–20 °C и перемешивании прикапывали раствор 1.1 ммоль ArSCl в 10 мл хлороформа. Смесь перемешивали 5–6 ч и оставляли на 12 ч. Хлороформ удаляли

в вакууме, остаток растирали в гексане, фильтровали, промывали на фильтре гексаном. Для получения соединений XVI, XVIII, XX соответствующие реакционные смеси растворяли в 10 мл ДМСО и обрабатывали насыщенным водным раствором ацетата натрия, оставляли на 24 ч. Выпавший осадок фильтровали, промывали на фильтре водой, кристаллизовали из соответствующего растворителя (табл. 2).

Синтез 3-(4-нитрофенилтио)-4-фенил-2,3,4-тригидро[1,3]тиазино[3,2-а]бензимидазола (XX) в нитрометане в присутствии LiClO₄ проводили аналогично синтезу веществ V, VII, IX.

РЕЗЮМЕ. Вивчено взаємодію арилсульфенілхлоридів з 3-алілтіо-, 3-цинамільтіо-1,2,4-триазин-5-онами і 2-цинамільтіобензимидазолом. Показано, що склад продуктів реакції залежить від умов її проведення, природи субстрата і реагента. Для 3-алілтіозаміщених триазинонів у хлороформі переважає Ad_E -приєднання, а використання як розчинника нітрометана та добавок перхлорату літія сприяє внутрішньомолекулярній електрофільній циклізації.

SUMMARY. The reaction of arylsulfenylchlorides with 3-allylthio-, 3-cinnamylthio-1,2,4-triazin-5-ones and 2-cinnamylthiobenzimidazole was studied. It was shown that the ratio of products depends on the reaction conditions, natures of substrate and reagent. If 3-allylthiosubstituted triazinone in CHCl₃ was used the predominant

formation of Ad_E -addition products is observed. The addition of LiClO₄ to nitromethan solution of substrate promotes the intramolecular electrophilic cyclization.

1. Коваль И.В. // Успехи химии. -1995. -**64**, № 8. -С. 781—803.
2. Растейкине Л.П., Грейчуте Д.И., Линькова М.Г., Кнунянц И.Л. // Там же. -1977. -**46**, № 6. -С. 1041—1073.
3. Muhlstdt M., Meinhold H., Muslih R.M. // J. Prakt. Chem. -1988. -**330**, № 2. -Р. 229—234.
4. Nicolaou K.C., Lysenko Z. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -1977. -Р. 293.
5. Abd El-Samii Z.K. // Monatch. Chem. -1995. -**126**, № 5. -Р. 609—614.
6. Takeshi Toru, Satoshi Fujita, Makoto Saito, Eturo Maekawa. // J. Chem. Soc., Perkin Trans 1. -1986. -№ 11. -Р. 1999—2004.
7. Зефиров Н.С., Смит В.А., Бодрикова И.В., Криммер Н.З. // Докл. АН СССР. -1978. -**240**, № 4. -С. 858—861.
8. Зефиров Н.С., Садовая Н.К., Магаррамов А.М., Бодриков И.В. // Журн. орган. химии. -1977. -**13**, № 2. -С. 245—250.
9. Бодриков И.В., Гурвич Л.Г., Зефиров Н.С. и др. // Там же. -1974. -**10**, № 7. -С. 1545, 1546.
10. Mosato Mizutani, Yuzuru Sanemitsu. // Tetrahedron Lett. -1985. -**26**, № 9. -Р. 1237—1240.
11. Сливка Н.Ю., Геваза Ю.И. // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 12. -С. 89—93.
12. Сливка Н.Ю., Геваза Ю.И., Станинец В.И., Туров А.В. // Там же. -2003. -**69**, № 10. -С. 104—110.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 22.02.06

УДК 678.664:661.183

Ю.В. Савельев, А.И. Перехрест, Т.В. Травинская, Л.П. Робота, О.А. Савельева,
Н. Канеллополоус, К. Пападополоус, К. Агиамарниоти, К. Пападокостаки

МЕЖФАЗНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИУРЕТАН—АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ *

Исследована природа и характер взаимодействий полимерной матрицы и косточкового активированного угля (КАУ) моделированием соответствующих процессов и их изучением методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Обнаружено, что полярные группы (аминные, мочевиные, уретановые, семикарбазидные), входящие в химическую структуру полиуретанов и полиуретансемикарбазидов, претерпевают существенные изменения при формировании композиций органическое соединение — КАУ.

Сочетание полимеров с наполнителями позволяет получать материалы с новыми технологическими и эксплуатационными свойствами. Активированный уголь успешно используется в качестве наполнителя для получения полимерных композиций различного назначения [1]. При создании таких материалов важную роль имеет характер и степень межфазных взаимодействий, а также возможность химических и физико-химических взаимодействий между функциональными группами полимеров и активированного угля. Известно [2, 3], что при активации или высокотемпературной обработке угля на поверхности угольных кристаллитов образуются валентно-ненасыщенные атомы. По данным ИК-спектроскопии [4], уголь, обработанный различными окислителями при 400—450 °С, содержит поверхностные периферийные кислородсодержащие функциональные группы — карбоксильные, карбонильные, лактонные.

Одним из основных факторов, определяющих свойства композиционных материалов, является адгезия полимеров к твердым поверхностям. Адсорбционные явления на межфазных границах приводят к образованию адсорбционного слоя, отличающегося по своим физико-химическим характеристикам от материала в объеме полимера. На границе раздела полимер—наполнитель могут образовываться как химические, так и физические связи. Адгезионная связь между соединяемыми элементами тем прочнее, чем ниже внут-

ренние напряжения, являющиеся следствием адсорбционного взаимодействия на границе раздела фаз. С этой точки зрения перспективным может быть использование полимеров блочного типа, поскольку блоки различной природы могут селективно взаимодействовать с поверхностью наполнителя вследствие их различного сродства к поверхности. Это характерно в первую очередь для полиуретанов на основе производных гидразина, простых и сложных полиэфиров. Присущая этим полиуретанам полимолекулярность позволяет значительно уменьшить или даже исключить возникновение внутренних напряжений, что приводит к упрочнению связей в системе полимер—наполнитель. Кроме того, в макромолекуле полиуретанов присутствует большое количество полярных групп, таких, как $-\text{NH}-$, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{OC}-$, которые способны к образованию связей с активными центрами углеродной поверхности.

В данной работе исследована природа и характер взаимодействия полимерной матрицы и косточкового активированного угля (КАУ) моделированием соответствующих процессов и их изучением методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

В качестве моделей, отображающих основные функциональные фрагменты полимерных матриц на основе полиуретана и полиуретансемикарбазида, были выбраны следующие мономерные соединения: мочевины ($\text{NH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$); этилуретан (ЭУ) $\text{NH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$; семикарбазид (СМ) $\text{NH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{NH}_2$.

* Работа выполнена при финансовой поддержке NATO Science for Peace Program, проект SfP977995.

Данные ИК- и ЯМР-спектров исходных соединений и их композиций с активированным углем

Образец	ИК-спектроскопия (ν , см^{-1})	^1H ЯМР: хим. сдвиг (м.д.)	^{13}C ЯМР: хим. сдвиг (м.д.)
Мочевина	3339, 3442 — νNH_2 (свободн. и ассоцииров.); 1670 — $\nu \text{C}=\text{O}$ (Амидная I); 1623 — δNH_2 (Амидная II)	5.46, с, NH_2	159.76, с, $\text{C}=\text{O}$
Мочевина + КАУ (50/50 % вес.)	3015, 3433 — νNH_2 ; 1728 — $\nu \text{C}=\text{O}$; 1668 — $\nu \text{C}=\text{O}$; 1589 — δNH	5.42, с, NH_2 ; 7.05, с; 7.35, с	152.09, с, $\text{C}=\text{O}$
Этилуретан	3270, 3416, 3549 — νNH_2 ; 2991, 2917 — $\nu \text{C}-\text{H}$ (CH_2 , CH_3), 1695 — $\nu \text{C}=\text{O}$ (Амидная I); 1617 — δNH_2 (Амидная II); 1077 — $\nu -\text{O}-\text{CH}_2-$; 790 — внеплоск. $\delta \text{C}=\text{O}$	1.11–1.19, м, CH_3 ; 14.65, с, CH_3 ; 3.89–3.97, м, CH_2 ; 59.15, с, OCH_2 ; 6.41, ус, NH_2	159.79, с, $\text{C}(\text{O})\text{O}$
Этилуретан + КАУ (90/10 % вес.)	3431, 3208 — νNH_2 ; 2986, 2916 — $\nu \text{C}-\text{H}$ (CH_2 , CH_3), 1690 — $\nu \text{C}=\text{O}$; 1616 — δNH_2 ; 1079 — $\nu -\text{O}-\text{CH}_2-$; 790 — $\delta \text{C}=\text{O}$	1.10–1.16, м, CH_3 ; 14.60, с, CH_3 ; 3.89–3.97, м, CH_2 ; 59.15, с, OCH_2 ; 6.38, ус, NH_2	157.50, с, $\text{C}(\text{O})\text{O}$
Этилуретан + КАУ (50/50 % вес.)	3540, 3420 — νNH_2 ; 1700 — $\nu \text{C}=\text{O}$; 1617, 1638 — δNH_2 ; 1065 — $\nu -\text{O}-\text{CH}_2-$	1.11–1.16, м, CH_3 ; 14.60, с, CH_3 ; 3.89–3.96, м, CH_2 ; 59.15, с, OCH_2 ; 6.41, ус, NH_2	157.50, с, $\text{C}(\text{O})\text{O}$
Семикарбазид	3056, 3207, 3403 — νNH_2 , NH ; 1686, 1670 — $\nu \text{C}=\text{O}$; 1605 — δNH_2 ; 1511 — δNH ; 1464, 1429 — Амидная IV NH_2 ; 1297 — Амидная III NH ; 762 — $\delta \text{C}=\text{O}$	7.55, с, NH ; 5.41, с, NH_2 ; 5.85, с, $\text{NH}_2\text{C}=\text{O}$	159.53, с, $\text{C}=\text{O}$
Семикарбазид + КАУ (90/10 % вес.)	3521, 3450, 3277, 3177 — νNH_2 , NH ; 1705 — $\nu \text{C}=\text{O}$; 1632, 1611 — δNH_2 ; 1405, 1497 — Амидная IV NH_2 ; 1238 — Амидная III NH ; 753 — $\delta \text{C}=\text{O}$	4.76, с; 5.26, с; 7.70, с, NH ; 5.46, с, NH_2 ; 6.26, с; 5.87, м, $\text{NH}_2\text{C}=\text{O}$	156.02, с, $\text{C}=\text{O}$
Семикарбазид + КАУ (50/50 % вес.)	3521, 3480, 3413 — νNH_2 , NH ; 3177, 3277 — своб. NH_2 , NH ; 1708 — $\nu \text{C}=\text{O}$, 1617, 1630 — δNH_2	4.79, с; 5.283, с; 7.72, с, NH	156.02, с, $\text{C}=\text{O}$

В качестве наполнителя использовали КАУ, полученный в виде фракции с размером частиц 0.1–0.25 мм. Образцы, содержащие 10 и 50 % вес. КАУ, готовили сплавлением мономеров с КАУ при температуре плавления в течение 5–10 мин до получения однородной смеси с последующей стабилизацией полученных продуктов закалкой в жидком азоте.

ИК-исследования проводили на спектрометре Magna 550 FT IR, Nicolet, USA с программным обеспечением OMNIC 1.2a, Nicolet Instrument Corp. Образцы готовили в виде таблеток прессованием с KBr. В качестве фона для корректировки базовой линии использовали спектр пропускания таблетки высушенного KBr.

Спектры ЯМР (^1H и ^{13}C) регистрировали с помощью спектрометра ЯМР AC 250 фирмы Брукер при частоте 250 МГц для ^1H и 50.3 МГц для ^{13}C в дейтерированном диметилсульфоксиде- d_6 при 278 К. Спектры обрабатывали с помощью программы Местре-С23. Образцы с КАУ перед снятием спектров фильтровали.

Объекты исследования и данные ИК- и ЯМР-спектроскопии изученных систем представлены в таблице.

Мочевина. ИК-спектроскопия. В области поглощения $\text{C}=\text{O}$ -групп имеются два совмещенных пика: 1670 (ν_{CO}), 1623 см^{-1} (δ_{NH}) — амидные полосы I и II соответственно [5–7]. При переходе к модели мочевины—КАУ (50/50 % вес.) следует отметить значительное изменение спектра в области 1500–1800 см^{-1} (рис. 1). Наблюдаются две полосы поглощения при 1728 и 1668 см^{-1} , кроме того, четко проявляется пик с максимумом поглощения 1589 см^{-1} (амидная полоса II вторичного амида). Значительные изменения происходят также в области 1300–1500 см^{-1} — пик с максимумом 1454 см^{-1} расщепляется на несколько малых пиков, появляется пик с максимумом 1361 см^{-1} . Существенно меняется картина в области поглощения NH_2 -групп: проявляются два пика с максимумами поглощения 3433 и 3015 см^{-1} .

ЯМР-спектроскопия: ^{13}C -спектры. В ^{13}C -спектре мочевины (таблица) наблюдается сигнал в

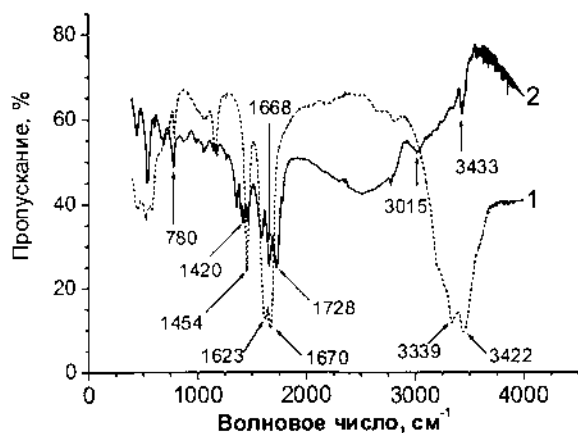


Рис. 1. ИК-спектры пропускания мочевины (1) и композиции мочевины / КАУ (50/50 % вес.) (2).

виде синглета с химическим сдвигом 159.76 м.д., что соответствует атому углерода карбонильной группы. В спектре мочевины—КАУ (50/50 % вес.) происходит смещение пика, отвечающего углероду карбонильной группировки до 152.09 м.д. и снижение интенсивности сигнала.

¹H-спектры. Сигнал первичного амида имеет вид острого пика с химическим сдвигом 5.46 м.д. и интенсивностью 1 (рис. 2). В ¹H-спектре мочевины / КАУ (50/50 % вес.), помимо отмеченного сигнала NH₂ (5.42 м.д.), появляются два дополнительных пика с химическими сдвигами 7.35 и 7.05 м.д.

Этилуретан. ИК-спектроскопия. Как видно из рис. 3, для образца ЭУ / КАУ (90/10 % вес.), в основном, сохраняется положение пиков [7, 9]. Основные изменения наблюдаются в областях поглощения групп, участвующих в образовании водородных связей. Область валентных колебаний

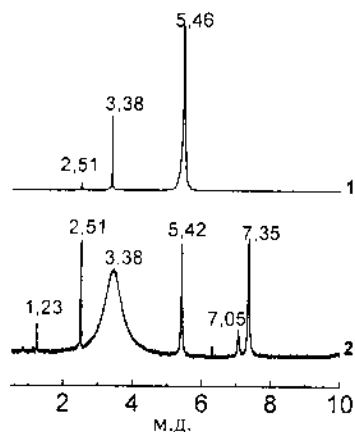


Рис. 2. ПМР-спектры мочевины (1) и композиции мочевины / КАУ (50/50 % вес.) (2).

NH₂-групп становится более "размытой". Такой же становится полоса поглощения СО-группы, максимум смещается в низкочастотную область с 1695 до 1690 см⁻¹. Не различается пик с максимумом 1638 см⁻¹. Значительные изменения по сравнению с этилуретаном наблюдаются в ИК-спектре композиции ЭУ / КАУ (50/50 % вес.). Полоса поглощения СО-группы по форме аналогична пику в спектре композиции ЭУ / КАУ (90/10 % вес.), максимум сдвигается с 1695 до 1700 см⁻¹ с уменьшением относительной интенсивности (рис. 3). Два пика (1617 и 1638 см⁻¹) — δ_{NH₂}, сохраняют свое положение, однако увеличивается интенсивность пика 1638 см⁻¹. На пике 1617 см⁻¹ по-

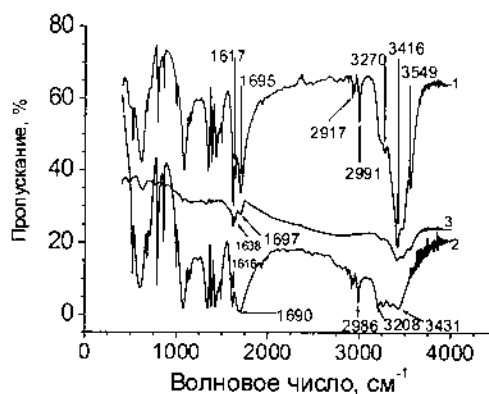


Рис. 3. ИК-спектры пропускания этилуретана (1) и композиций этилуретан / КАУ (90/10 % вес.) (2), этилуретан / КАУ (50/50 % вес.) (3).

является плечо, простирающееся до 1500 см⁻¹ (δ_{NH} вторичного амида). Изменяются форма и интенсивность пиков в области поглощения NH-групп (аналогично изменениям в спектре композиции ЭУ / КАУ 90/10 % вес., однако в большей степени). Значительно уменьшается относительная интенсивность пика, характеризующего поглощение сложноэфирного фрагмента (1341 см⁻¹).

ЯМР-спектроскопия. ¹³C-спектры. В ¹³C-спектре этилуретана четко просматриваются три полосы-синглета, характерные для трех имеющихся группировок — СО (159.79 м.д.), ОСН₂ (59.15 м.д.) и СН₃ (14.65 м.д.). В спектре ЭУ / КАУ 90/10 происходит снижение интенсивности полосы СО с одновременным ее смещением (157.5 м.д.) Сигналы групп ОСН₂ и СН₃ практически не меняются по интенсивности, имея те же химические сдвиги: 59.15 м.д. — ОСН₂, 14.6 м.д. — СН₃. В спектре ЭУ / КАУ (50/50 % вес.) отмечено смещение сигнала СО (157.5 м.д.), такое же, как в спектре с ЭУ / КАУ (90/10 % вес.) (таблица).

¹H-спектры. В спектре отмечается уширен-

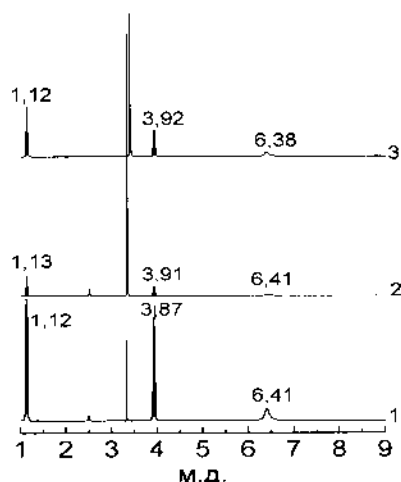


Рис. 4. ПМР-спектры этилуретана (1) и композиций этилуретан / КАУ (50/50 % вес.) (2), этилуретан / КАУ (90/10 % вес.) (3).

ный синглет, соответствующий протонам амидной группировки, триплет с химическим сдвигом в области 3.88—3.96 м.д., который может быть отнесен к протонам OCH_2 и мультиплет 1.107—1.197 м.д., соответствующий метильным протонам (таблица, рис. 4). В ПМР-спектре ЭУ / КАУ (90/10 % вес.) новые сигналы не появляются, происходит лишь снижение интенсивности и смещение мультиплета метильных протонов CH_3 (1.107—1.194 м.д.) и уширение синглета протонов амидной группировки до 6.38 м.д. Протоны метиленовых групп проявляются в виде триплета в области 3.88—3.97 м.д. Химический сдвиг сигнала протонов амидной группировки в образце ЭУ / КАУ (50/50 % вес.) возвращается в положение, как в исходном этилуретане. Химические сдвиги CH_3 - и OCH_2 -протонов аналогичны таковым в ЭУ / КАУ (90/10 % вес.).

Семикарбазид. ИК-спектроскопия (рис. 5). При введении в СМ активированного угля (композиция СМ / КАУ 90/10 % вес.) в области поглощения NH -групп проявляются малоинтенсивные пики (3450 и 3521 cm^{-1}) и широкая полоса 3300—2800 cm^{-1} — ассоциированные и свободные NH -, NH_2 -группы. Максимум поглощения CO -группы смещается с 1686 до 1705 cm^{-1} , не наблюдается столь явное разделение с пиками δ_{NH} , проявляющихся в виде плечей с максимумами 1632 и 1612 cm^{-1} (смещение в высокочастотную область по сравнению с семикарбазидом), не проявляется пик с максимумом 1511 cm^{-1} (амид II) вследствие расширения пика деформационных колебаний первичных NH_2 -групп. Сохранение структуры вто-

ричного амида (фрагмент $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$) подтверждается наличием пика с максимумом 1238 cm^{-1} (амидная полоса III). Пик, обусловленный внеплоскостными колебаниями CO -группы, расщепляется, основная полоса смещается в низкочастотную область (с 762 до 753 cm^{-1}), существенно изменяется картина скелетных колебаний. В ИК-спектре СМ / КАУ (50/50 % вес.) пик поглощения CO -группы имеет ту же форму, что и в спектре образца СМ / КАУ (90/10 % вес.), с еще большим смещением в высокочастотную область до 1708 cm^{-1} . Полосы деформационных колебаний NH_2 -группы смещены в высокочастотную область (1617, 1630 cm^{-1}), полоса амид II вторичного амида не проявляется. Поглощение NH_2 -, NH -групп существенно изменяется, смещается в высокочастотную область, оставаясь размытой, интенсивность уменьшается.

ЯМР-спектроскопия. ^{13}C -спектры. В спектре исходного СМ присутствует очень слабый сигнал при 159.53 м.д., который может быть отнесен к группе $\text{C}=\text{O}$. В ^{13}C ЯМР-спектре СМ / КАУ (90/10 % вес.) наблюдается смещение сигнала, отвечающего $\text{C}=\text{O}$ (156.02 м.д.) с одновременным увеличением его интенсивности. В композиции СМ / КАУ (50/50 % вес.), сигнал $\text{C}=\text{O}$ слабее, чем в СМ / КАУ 90/10, но в то же время, больше, чем в исходном соединении (таблица).

^1H спектры. Протоны NH алифатических и ароматических аминов поглощают в области 3.0—0.5 и 5.0—3.0 м.д. соответственно [10]. Сигнал амидного протона $\text{NH}_2-\text{C}(\text{O})$ проявляется в виде синглета при 5.85 м.д. Синглет протона вторичного амина NH и уширенный синглет протона первичного NH_2 амина зарегистрированы при 7.55 и 5.41 м.д. соответственно (таблица). ^1H -спектр

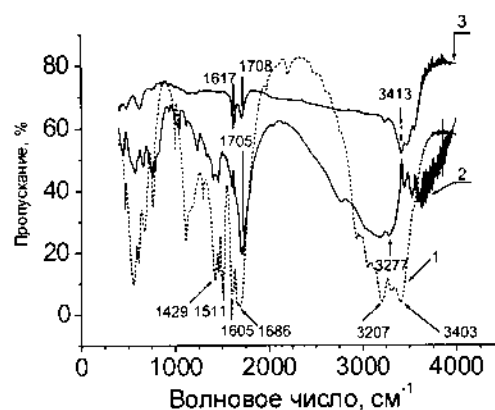


Рис. 5. ИК-спектры пропускания семикарбазид (1) и композиций семикарбазид / КАУ (90/10 % вес.) (2), семикарбазид / КАУ (50/50 % вес.) (3).

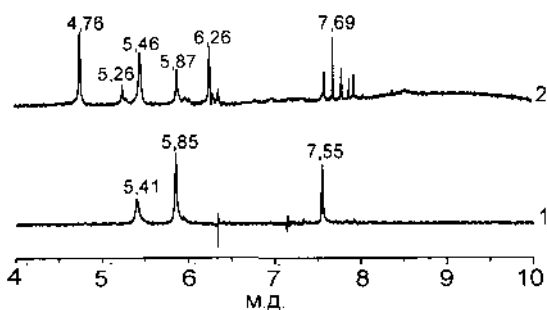


Рис. 6. ПМР-спектры семикарбазида (1) и композиции семикарбазид / КАУ (90/10 % вес.) (2).

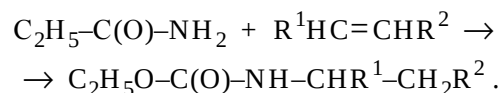
СМ / КАУ (90/10 % вес.) (рис. 6) значительно отличается от спектра исходного образца. Наблюдается расщепление сигнала с химическим сдвигом 7.55 м.д. на мультиплет. Можно заметить снижение интенсивности сигнала амидного протона группы $\text{NH}_2(\text{CO})$ (5.88 м.д.) с одновременным увеличением интенсивности сигнала 5.46 м.д.. Появляются новые сигналы с химическим сдвигом 6.26 (синглет), 5.26 (синглет) и 4.76 м.д. (синглет), а также очень уширенный и размытый сигнал в области 8.0—10.0 м.д.

В ПМР-спектре СМ / КАУ (50/50 % вес.) наблюдается значительное снижение интенсивности и сдвиг сигнала протонов вторичного амина NH (7.72 м.д.) (таблица). Сигналы с химическим сдвигом 5.28 и 4.79 м.д. уменьшаются в сравнении с СМ / КАУ (90/10 % вес.). Не проявляется сигнал $\text{NH}_2(\text{CO})$. Так же, как и в СМ / КАУ 90/10, заметен размытый сигнал в области 8.0—10.0 м.д. Как и ожидалось, интенсивность ^1H сигналов уменьшается с увеличением количества введенного в систему угля.

Известно, что сигнал карбонильной группы мочевины в ЯМР-спектрах находится при 161.2 м.д., а в случае биурета он обнаруживается при 156.1 м.д. [8]. В нашем случае при получении композиции мочевины—КАУ смещение сигнала CO -группы (159.76—152.09 м.д.) в ЯМР-спектрах ^{13}C , а также появление пика с максимумом 1728 см^{-1} на ИК-спектре может быть объяснено образованием карбонила, сопряженного с иными функциональными группами, чем в мочедине [11]. Так, в органической химии известен факт образования биурета при нагревании мочевины [12]: $2\text{NH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{NH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$. Кроме того, возможно взаимодействие NH_2 -групп с ненасыщенными связями активированного угля (присоединение по типу реакции Михаэля). Возможна также конденсация мочевины

с альдегидными группами, которые могут присутствовать в активированном угле. Все эти реакции сопровождаются образованием химических структур, включающих группировки вторичных амидов. Данные ИК-спектроскопии подтверждают факт взаимодействия NH_2 -групп мочевины с функциональными группами на поверхности угля. Появление в ИК-спектре полосы с максимумом 1589 см^{-1} , вероятно, связано с образованием структуры, включающей группировки вторичных амидов и может рассматриваться как амидная полоса II вторичного амида. Появление новых сигналов 7.35 и 7.05 м.д. в ПМР-спектре мочевины с углем может быть обусловлено химическими превращениями NH_2 -групп, а также физическим взаимодействием протонов амидной группировки с кислородом функциональных групп, входящих в состав угольной матрицы.

В ^{13}C -спектрах ЭУ с 10 % вес. КАУ (образец 4) и 50 % вес. КАУ (образец 5) наблюдается смещение сигнала $\text{C}=\text{O}$ с 159.8 до 157.5 м.д. с одновременным снижением интенсивности в образце 4 и ее увеличением в образце 5. С повышением содержания угля происходит перераспределение водородных связей, в которых может участвовать карбонил этилуретана. Возможно, в композиции ЭУ / КАУ (50/50 % вес.) водородные связи с участием карбонильной группы частично разрушаются вследствие наличия более сильных протонодоноров или частично происходит трансформация $\text{C}=\text{O}$. Уменьшение интенсивности пиков валентных колебаний группы CH_2 (2991 см^{-1}) и CH_3 (2917 см^{-1}) с введением 10 % вес. КАУ (образец 4) и последующее их значительное снижение в ИК-спектре ЭУ / КАУ (50/50 % вес.) коррелирует с ^{13}C ЯМР-данными. Интенсивность сигналов CH_2 -протонов с увеличением количества угля в системе закономерно уменьшается при незначительном их уширении, при этом химический сдвиг сигналов не изменяется. Незначительное снижение интенсивности сигнала NH_2 -протонов в ^1H ЯМР-спектре образца 4 не совсем согласуется с данными ИК-спектроскопии, где наблюдается значительное снижение интенсивности полосы и "размытость" области валентных NH_2 -колебаний, что можно объяснить вступлением NH_2 -группы в химические реакции с ненасыщенными связями, алкилирования, ацилирования и т.д., например:

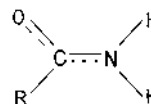


Данное предположение подтверждается по-

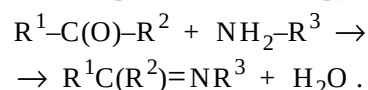
явлением низкочастотного плеча на пике, обусловленном деформационными колебаниями NH-групп (образование структуры, аналогичной вторичному амиду). Значительное снижение интенсивности сигнала протонов CH₂-групп, так же, как и в ¹³C-спектре, при добавлении 10 % вес. угля может быть связано с предпочтительной адсорбцией этилуретана по данной группе или активностью протона углеродного атома в α-положении к уретановой группе в химических или физико-химических взаимодействиях с функциональными группами КАУ. Общий анализ спектров этилуретана и его композиций с активированным углем приводит к выводам, что карбонильная группа в композициях с КАУ частично высвобождается от водородных связей вследствие наличия более сильных протонодоноров, образуя водородные связи иной природы, чем в исходном соединении. При увеличении содержания активированного угля, возможно, происходят превращения сложноэфирной группы.

ЯМР- и ИК-спектры семикарбазида с КАУ значительно отличаются от таковых исходного соединения. В ¹³C-спектре при введении 10 % вес. угля (образец 7) наблюдается смещение сигнала, отвечающего углероду СО-группы с 159.53 до 156.02 м.д. с одновременным увеличением его интенсивности, которая, однако, падает в образце с 50 % вес. КАУ (образец 8), что может быть следствием перераспределения системы водородных связей, в которых участвует карбонил. В ИК-спектре СМ / КАУ (90/10 % вес.) наблюдается смещение полосы валентных колебаний C=O без особого изменения ее интенсивности, что может объясняться изменением степени ассоциации. При добавлении 10 % вес. КАУ происходит смещение сигналов всех протонов в ПМР-спектрах (таблица), сопровождающееся снижением их интенсивности. В ИК-спектрах образца с 10 % вес. КАУ отчетливо прослеживается тенденция к уменьшению интенсивности области поглощения NH-групп, что, возможно, связано с вступлением аминной группы (несопряженной с карбонилом) в реакции с функциональными группами активированного угля. В ПМР-спектре семикарбазида с 10 % вес. КАУ появляется множество дополнительных сигналов (таблица), обусловленных хемосорбцией семикарбазида на поверхности угля, сопровождающейся образованием новых связей. Размытый широкий сигнал в области 8.5—9.5 м.д. в ПМР-спектре семикарбазида с 10 % КАУ может отвечать протонам амидной группировки. Кроме того, для многих первичных амидов характерно своеобразное

усложнение спектров, обусловленное тем, что частично двойная связь C–N удерживает амидные протоны в цис- и транс-конфигурациях. Благодаря этому протоны в структуре



занимают различное пространственное положение по отношению к карбонильной группе и дают сигналы в виде уширенных размытых пиков [13]. В ПМР-спектре СМ/КАУ (50/50 % вес.) наблюдается значительное снижение интенсивности и сдвиг сигнала протонов вторичного амина от 7.55 до 7.72 м.д., исчезновение сигналов протонов амидной группировки и первичного амина, соответственно, при 5.886 и 5.463 м.д., а также значительное снижение интенсивности остальных сигналов. Однако так же, как и в СМ / КАУ (90/10 % вес.), замечен размытый сигнал протонов амидной группировки, смещенный в область 9.2—10.5 м.д. Как и ожидалось, интенсивность всех ¹H-сигналов уменьшается (вплоть до их исчезновения) с увеличением количества введенного в систему угля. Как отмечалось в работе [14], уменьшение интенсивности сигналов в спектре свидетельствует об ограничении подвижности молекул. В данном случае интенсивность сигналов в спектрах с увеличением количества угля уменьшается симбатно, то есть подвижность этих групп ограничивается в равной степени, следовательно, не наблюдается предпочтительной адсорбции ни по одной из групп семикарбазида. Следует отметить смещение пиков деформационных колебаний NH-, NH₂-группы в ИК-спектрах СМ / КАУ по сравнению с СМ в высокочастотную область, что свидетельствует об участии данных групп в водородных связях с иными протонодонорами. В данном случае следует также учитывать возможность реакции активных альдегидных групп активированного угля с первичной аминогруппой [12]:



Общий анализ ИК- и ЯМР-спектров модельных систем позволил выявить активность NH₂-групп в химических реакциях с функциональными группами активированного угля. Согласно исследованиям на модельных системах, введение активированного угля в полимерную матрицу значительно изменяет физико-химическую структуру полиуретанов как на макро-, так и на микроуровне. Образуется новая система межмолеку-

лярных (в том числе водородных) связей. Частичное разрушение водородных связей с участием карбонильной группы может означать наличие в активированном угле более сильных протонодоноров. Значительные изменения характера и положения полос поглощения карбонильных групп (в сочетании с изменением характера скелетных колебаний) может служить доказательством химических превращений мочевиных, уретановых, сложноэфирных фрагментов либо образованием сильных донорно-акцепторных комплексов с функциональными группами активированного угля. Проведенные модельные исследования свидетельствуют о том, что активность полярных фрагментов полиуретанов (полиэфируретанов, полимочевинуретанов, полиацилсемикарбазидуретанов) в химических и физико-химических превращениях при взаимодействии с активированным углем увеличивается в следующем ряду: аминные, мочевиные, ацилсемикарбазидные, уретановые. Варьирование природы и количества полярных фрагментов в цепи полиуретана с учетом полученных данных позволит регулировать степень и характер межфазных взаимодействий между полимерной матрицей и активированным углем и, как следствие, структуру и важные в практическом смысле характеристики композиций полиуретан—активированный уголь: сорбционные и механические (эластичность, прочность при разрыве, ударная вязкость) свойства.

Таким образом, полярные группы (мочевиные, уретановые, семикарбазидные), входящие в химическую структуру полиуретанов и полиуретансемикарбазидов, претерпевают существенные изменения при формировании композиций органическое соединение—КАУ. На основании проведенных исследований модельных систем можно утверждать, что при образовании композиций полиуретан—активированный уголь между полимерной матрицей и наполнителем осуществляются химические и физико-химические взаимодействия. Активированный уголь, имеющий в структуре реакционноспособные функциональные группы, выступает не только как наполнитель, придающий композиции сорбционные свойства, но и как физико-химический модификатор полиуретанового связующего.

РЕЗЮМЕ. Досліджено природу та характер взаємодій полімерної матриці та кісткового активованого вугілля (КАУ) шляхом моделювання відповідних процесів та їх вивчення методами ІК- та ЯМР-спектроскопії. Знайдено, що полярні групи (амінні, сечовинні, уретанові, семикарбазидні), які входять до хімічної структури поліуретанів та поліуретансемикарбазидів, зазнають суттєвих змін при формуванні композицій органічна сполука—КАУ.

SUMMARY. Nature and character of the interaction between polymer matrix and drupe active carbon have been investigated by means of modelling of appropriate processes and their study by IR- and NMR-spectroscopy. It was detected that polar groups (amine, urea, urethane, semicarbazide), which enter in chemical structure of polyurethane and polyurethane semicarbazide, undergo essential changes on the formation process of organic compound—active carbon composition.

1. Федоров Н.Ф., Ивахнюк Г.К., Бабакин О.Э. // Тр. VII Междунар. конф. по теорет. вопросам адсорбции. -М.: ПАИМС. -1995. -Т. 1. -С. 88—96.
2. Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckl F. Active Carbon. -New York: Marcel Dekker, 1988.
3. Boehm H.P., Voll M. // Basische Oberflächenoxide auf Kohlenstoff.-I. Adsorption von Saurian Carbon. -1970. -8, № 2. -P. 227—240.
4. Тарковская И.А. Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
5. Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектров в органической химии. - М.: Мир, 1967
6. Ватулев В.Н., Лаптий С.В. Керча Ю.Ю. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. -Киев.: Наук. думка, 1987.
7. Смит А. Прикладная инфракрасная спектроскопия. -М.: Мир, 1982.
8. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13. -М: Мир, 1975.
9. Браун Д., Флорид А. Спектроскопия органических веществ. -М.: Мир, 1992.
10. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. -М: Мир, 1977.
11. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. -Киев: Наук. думка, 1970.
12. Нейланд О.Я. Органическая химия. -М.: Высш. шк., 1990.
13. Байбл Р. Интерпретация спектров ядерного магнитного резонанса. -М.: Атомиздат, 1969.
14. Miyamoto T., Cantow H.I. // Macromolec. Chem. -1972. -43. -P. 162.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев
Физико-химический институт, Национальный
научно-исследовательский центр Греции "Демокритос", Афины

Поступила 15.06.2005

М.М. Братичак, Т.І. Червінський

ВИВЧЕННЯ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДУ

ПЕРОКСИДНИХ ПОХІДНИХ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ У РОЗЧИНІ *

Досліджено у середовищі бензену та хлорбензену розклад пероксидних похідних діанової епоксидної смоли ЕД-20, полігліциділфенолформальдегідної смоли та 1,1-*bis*-[4,4'-(2,3-епоксипропокси)феніл]циклогексану при 383, 403 і 423 К та початкових концентраціях у розчині пероксидних груп 0.05, 0.10, 0.15 і 0.20 моль/л. Визначено ефективні енергії активації процесу та константи швидкості гомолітичного та індукованого розкладу.

У роботах [1—11] показано, що пероксидні похідні епоксидних смол знаходять застосування як активні структуруючі агенти композиційних систем [1—7] та ініціатори реакцій полімеризації [8—11]. Структурування полімерних систем та утворення за їх участю олігомерів з кінцевими епоксидними групами відбувається внаслідок розкладу —О—О— зв'язків, що містяться у пероксидних похідних епоксидних смол. Знання температурних умов розкладу —О—О— зв'язків, що містяться у пероксидних олігомерах на основі епоксидних смол, дозволяє правильно підібрати умови формування полімерних композиційних систем та синтезувати функційні олігомери із заданими характеристиками. У роботі [12] описано термічний розклад у масі пероксидних олігомерів, синтезованих на основі епоксидних смол та гідропероксидів, з використанням каталітичної системи, що складається із четвертинної солі амонію та гідроксиду калію. Більшість процесів, що приводять до утворення тривимірних структур, та синтез олігомерів за участю пероксидних похідних епоксидних смол відбуваються у розчині [3, 4, 8—11]. Водночас термічна стійкість таких сполук у розчині не вивчалась.

У роботі вивчена термічна стабільність у розчині пероксидних похідних епоксидних смол, синтезованих на основі різних за природою епоксидних смол та гідропероксидів з використанням каталітичної системи 18-краун-6 і $ZnCl_2$.

Для дослідження були використані пероксидні похідні епоксидних смол (ППЕС) на основі епоксидної смоли ЕД-20 та гідропероксиду *трет*-бутилу (ППЕС-I), гідропероксиду ізопропілбензену (ППЕС-II), 1,1-диметил-2-фенілетилгідропероксиду (ППЕС-III) і 1,1-диметил-3-фенілпропілгідропероксиду (ППЕС-IV), полігліциділфенолформальдегідної смоли і гідропероксиду *трет*-бутилу (ППЕС-V) та гідропероксиду ізопропіл-

бензену (ППЕС-VI) і 1,1-*bis*-[4,4'-(2,3-епоксипропокси)феніл]циклогексану та гідропероксиду *трет*-бутилу (ППЕС-VII) і гідропероксиду ізопропілбензену (ППЕС-VIII). Олігомери ППЕС-I – ППЕС-VIII синтезували за методиками робіт [13, 14], а їх характеристика подана у табл. 1.

Термічний розклад пероксидних олігомерів вивчали у скляних ампулах, у які завантажували розчин пероксидної похідної епоксидної смоли, приєднували до вакуумної системи та охолоджували у посудині Дюара сумішшю твердої вуглекислоти та ацетону. Заморожену систему вакуумували при залишковому тиску 5-10 Па. Ампули від'єднували від вакуумної системи, нагрівали до кімнатної температури і заповнювали інертним газом (сухий аргон). Після чотирьохкратного вакуумування та заповнення інертним газом ампули запаювали та поміщали в оливний термостат, у якому підтримувалась температура з точністю 0.1 К. Через певні

Т а б л и ц я 1

Характеристика ППЕС

Олігомер	Характеристика ППЕС		
	M_n	$[O]_{\text{акт}}$, %	Е.ч., %
ППЕС-I	430	3.2	9.5
ППЕС-II	495	4.0	9.0
ППЕС-III	510	3.3	6.9
ППЕС-IV	520	3.6	7.6
ППЕС-V	450	3.2	18.4
ППЕС-VI	520	3.1	18.5
ППЕС-VII	470	3.6	11.8
ППЕС-VIII	530	3.9	12.7

П р и м і т к а. Е.ч. — епоксидне число за [15], $[O]_{\text{акт}}$ — вміст активного кисню за [16].

* Роботу виконано за часткової фінансової підтримки УНТЦ (грант № 1930) у рамках проекту "Реакційно-здатні функціональні колоїдні носії для хімічної, біологічної та мікроелектронної технологій".

Т а б л и ц я 2

Константи швидкості термічного розкладу пероксидного олігомеру ППЕС-I

Розчинник	T, K	$K \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$ при концентрації, моль/л				$K_g \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$	$K_i \cdot 10^5, \text{л/(моль} \cdot \text{с)}$	$E_{\text{акт}}, \text{кДж/моль}$
		0.05	0.10	0.15	0.20			
Бензен	383	0.85 ± 0.17	1.21 ± 0.29	1.66 ± 0.32	2.00 ± 0.07	0.48	7.20	68.84
	403	2.42 ± 0.08	2.89 ± 0.28	3.30 ± 0.46	3.59 ± 0.23	2.10	9.40	68.84
	423	2.72 ± 0.06	3.19 ± 0.17	3.72 ± 0.26	4.18 ± 0.17	2.20	10.60	68.84
Бензен + іонол	403	0.74 ± 0.31	0.89 ± 0.08	1.42 ± 0.09	1.96 ± 0.09	0.33	6.80	—
Хлорбензен	383	0.43 ± 0.29	0.76 ± 0.35	1.08 ± 0.11	1.41 ± 0.16	0.18	6.60	56.75
	403	0.65 ± 0.21	1.03 ± 0.23	1.55 ± 0.05	1.87 ± 0.21	0.27	7.60	56.75
	423	1.08 ± 0.84	1.53 ± 0.19	2.06 ± 0.07	2.44 ± 0.07	0.65	9.00	56.75

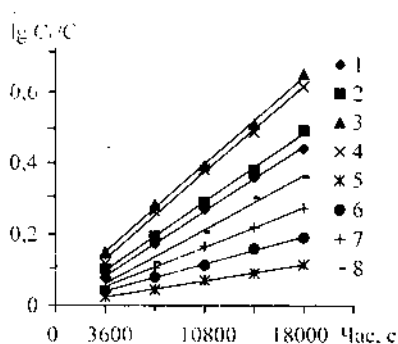


Рис. 1. Напівлогарифмічні анаморфози кривих термічного розкладу олігомеру ППЕС-I при 403 K у середовищі бензену (1—4) та хлорбензену (5—8). $C_0 = 0.05$ (1, 5); 0.10 (2, 6); 0.15 (3, 7) та 0.20 (4, 8) моль/л.

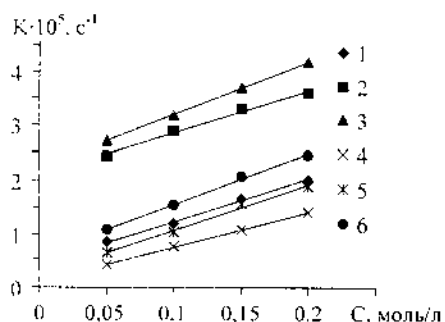


Рис. 2. Залежність констант швидкості розкладу олігомеру ППЕС-I від концентрації у бензені (1—3) та хлорбензені (4—6). Температура процесу 383 (1, 4); 403 (2, 5) та 423 (3, 6) K.

проміжки часу здійснювали відбір проб та аналізували їх на вміст активного кисню за методикою [16]. Термічний розклад ППЕС у розчині вивчали при 383, 403 та 423 K і початкових концентраціях пероксидних груп 0.05, 0.10, 0.15 та 0.20 моль/л у середовищі бензену та хлорбензену. Константи

швидкості розкладу ППЕС визначали з нахилу прямої, побудованої в координатах $\lg C_0/C = f(t)$. З метою визначення величин константи індукованого розкладу була вивчена залежність констант термолізу від концентрації ППЕС. Деякі з отриманих результатів подані на рис. 1—5 та у табл. 2 і 3.

Як видно з рис. 1 та 5, напівлогарифмічні анаморфози кінетичних кривих термічного розкладу ППЕС у бензені та хлорбензені мають прямолінійний характер. Це свідчить про те, що розклад пероксидних олігомерів описується рівнянням першого порядку.

Наведені в координатах $\lg C_0/C = f(t)$ результати (рис. 1 і 5) дозволили визначити константи швидкості термічного розкладу олігомерів у різних за природою розчинниках. Із табл. 2 та рис. 1 і 5 видно, що зміна концентрації ППЕС приводить до зміни величини константи швидкості термолізу. Це вказує на те, що у цьому випадку має місце індукований розклад [17].

З метою визначення величин константи індукованого розкладу була вивчена залежність констант термолізу від концентрації пероксидного олігомеру. Із рис. 2 видно, що при збільшенні концентрації ППЕС-I спостерігається мінімальне зростання величини константи швидкості розкладу, яке викликане індукованим розкладом олігомеру та може бути математично описане рівнянням [17]:

$$K = K_g + K_i \cdot C,$$

де K , K_g , K_i — константи швидкості загального, гомолітичного та індукованого розкладів відповідно; C — концентрація пероксидних груп.

Прямолінійна залежність зміни швидкості розкладу від концентрації пероксидного олігомеру у розчині дозволила, внаслідок екстраполяції на

"нульову" концентрацію, визначити константи гомолітичного (K_g) розкладу, а з кутів нахилу прямих до осі абсцис — константи індукованого (K_i) розкладу (табл. 2).

Для зменшення індукованого та більш точного визначення констант гомолітичного розкладу вивчали термоліз ППЕС-I у бензені з використанням інгібітора 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолу (іонолу). Його вибір, як свідчать дані літератури [18], пов'язаний з тим, що він успішно використовується для зменшення індукованого розкладу пероксидів, оскільки в його присутності вільні радикали дезактивуються внаслідок утворення стабільних продуктів. Термоліз ППЕС-I у бензені з використанням іонолу вивчали при 403 К та різних концентраціях пероксидних груп (рис. 3 і 4). Кількість інгібітора становила 1 моль у розрахунку на 1 г-екв активного кисню у пероксидному олігомері. Одержані результати подані у табл. 2.

З рис. 3 та табл. 2 видно, що введення у реакційне середовище іонолу дійсно зменшує константу швидкості розкладу пероксидних груп у ППЕС-I. Побудова графічних залежностей в координатах K від C дозволила визначити істинні константи швидкості як гомолітичного, так і індукованого розкладу. З даних табл. 2, можна зробити висновок, що розклад пероксидних груп у ППЕС-I має складний характер, який пов'язаний із присутністю в молекулі олігомеру різних за природою функційних груп (гідроксильних, епоксидних, пероксидних). Це підтверджується тим, що при зростанні концентрації пероксидних груп у розчині збільшується величини констант швидкості термічного розкладу.

При вивченні впливу температури на швидкість термічного розкладу —О—О— зв'язків встановлено, що така залежність підпорядковується закону Ареніуса. Знайдені при цьому значення енергії активації термолізу ППЕС-I у бензені та хлорбензені подані у табл. 2. Аналогічно вивчений термічний розклад ППЕС-II — ППЕС-VIII (рис. 5 і табл. 3).

Порівнюючи результати табл. 2 і 3, ми встановили, що найбільше значення констант термічного розкладу має ППЕС-II, синтезований на основі епоксидної смоли ЕД-20 та ароматичного гідропероксиду (гідропероксиду ізопропілбензену). Це погоджується з результатами термолізу пероксидних

похідних епоксидних смол, одержаних при розкладі таких олігомерів у масі [12]. Олігомери на основі епоксидних діанових смол, що містять пероксидні фрагменти ароматичного типу, на 10—15 К мають нижчу температуру розкладу, порівняно із сполуками, які мають аліфатичні пероксидні фрагменти [12].

У ариалалкільних пероксидних похідних (ППЕС-III і ППЕС-IV) спостерігається зменшен-

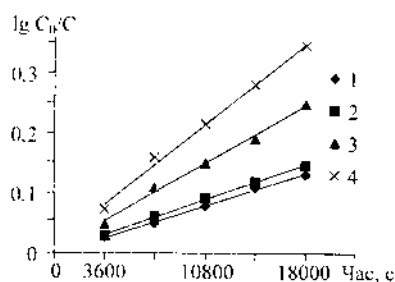


Рис. 3. Напівлогарифмічні анаморфози кривих термічного розкладу олігомеру ППЕС-I при 403 К у середовищі бензену з іонолом. $C_0 = 0.05$ (1); 0.10 (2); 0.15 (3) та 0.20 (4) моль/л.

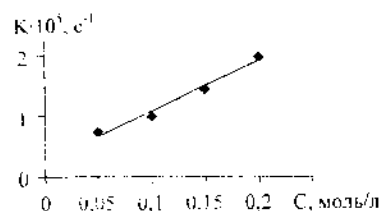


Рис. 4. Залежність констант швидкості розкладу олігомеру ППЕС-I від концентрації пероксидних груп у середовищі бензену з іонолом. Температура процесу 403 К.

Т а б л и ц я 3

Кінетичні параметри термічного розкладу пероксидних олігомерів у бензені

Пероксидний олігомер	$K \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$ при температурі			$E_{\text{акт}}, \text{кДж/моль}$
	383 К	403 К	423 К	
ППЕС-II	0.96 ± 0.08	2.37 ± 0.33	3.3 ± 0.41	31.03
ППЕС-III	1.08 ± 0.36	1.18 ± 0.16	1.53 ± 0.16	14.59
ППЕС-IV	0.42 ± 0.05	1.03 ± 0.13	1.44 ± 0.16	25.98
ППЕС-V	0.24 ± 0.06	1.26 ± 0.24	1.32 ± 0.18	56.85
ППЕС-VI	0.55 ± 0.01	1.06 ± 0.25	1.11 ± 0.19	23.26
ППЕС-VII	0.55 ± 0.07	0.97 ± 0.07	1.69 ± 0.29	37.23
ППЕС-VIII	0.36 ± 0.01	0.74 ± 0.05	0.83 ± 0.04	27.63

П р и м і т к а. Концентрація пероксидних груп у досліджуваних олігомерах складала 0.05 моль/л.

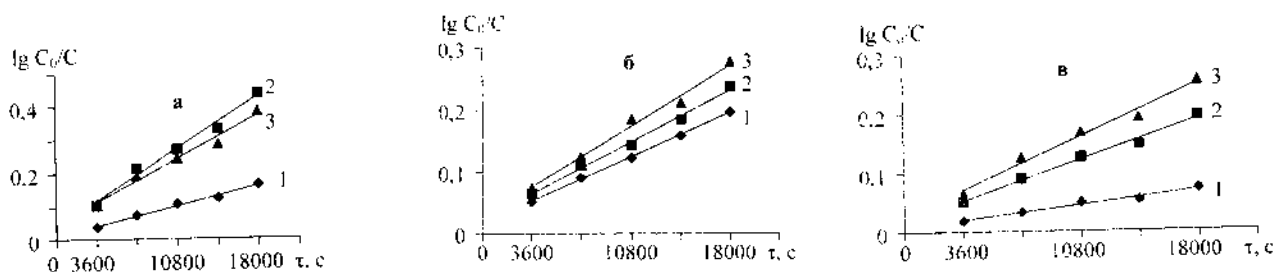


Рис. 5. Напівлогіфічні анаморфози кривих термічного розкладу олігомерів ППЕС-II (а), ППЕС-III (б) та ППЕС-IV (в) при 383 (1), 403 (2) і 423 (3) К у середовищі бензену. Концентрація пероксидних груп складає 0.05 моль/л.

ня констант швидкості порівняно з ППЕС-II. Тобто, чим більш віддалене бензольне ядро у пероксидному фрагменті, тим стійкіший $-O-O-$ зв'язок у сполуці. Більш стійкими, порівняно з пероксидними похідними на основі смоли ЕД-20, є олігомери на основі полігліциділфенолформальдегідної смоли та 1,1-*bis*-(4,4'-(2,3-епоксипропоксифеніл)циклогексану, причому ППЕС-VII та ППЕС-VIII проявляють найбільшу термічну стійкість (табл. 3).

Отримані результати погоджуються з описаними раніше [12], у яких вказується, що при розкладі пероксидних олігомерів на основі епоксидної смоли ЕД-20 та полігліциділфенолформальдегідної смоли у масі, найбільшу термічну стійкість проявляють сполуки, синтезовані на основі полігліциділфенол-формальдегідної смоли.

Таким чином, на основі проведених досліджень встановлено, що у розчині вже при 403 К спостерігається достатньо інтенсивний розклад пероксидних груп. Присутність іонулу в системі не дозволяє зменшити індукований розклад, що вказує на складність самого процесу, причому полярний розчинник (хлорбензен) приводить до зменшення величин констант швидкості термічного розкладу пероксидних олігомерів на основі епоксидних смол.

РЕЗЮМЕ. Изучено термическое разложение пероксидных производных на основе разных по природе эпоксидных смол в среде бензена и хлорбензена при разных начальных концентрациях пероксидных групп в растворе. Определены константы скорости гомолитического и индуцированного разложения, а также эффективные энергии активации этого процесса.

SUMMARY. The thermal decomposition of peroxy derivatives which are based on the different epoxy resins in the media of benzene and chlorinebenzene with different initial concentrations of peroxy groups in the solution

has been examined. Rate constants of homolytic and induced decompositions together with effective activation energy of this process have been determined.

1. Лотаков В.С., Корнев В.М., Братичак М.Н., Бычков В.А. // Каучук и резина. -1990. -№ 9. -С. 12, 13.
2. Братичак М.М., Березовська Н.І. // Укр. хим. журн. -1994. -**60**, № 1. -С. 96—101.
3. Bratychak M., Brostow W. // Polymer Engineering and Science. -1999. -**39**, № 8. -P. 1541—1549.
4. Братичак М.М., Бростов В.К., Братичак М.М. // Доп. НАН України. -2001. -№ 1. -С. 148—150.
5. Базиляк Л.І., Братичак М.М., Духачек В. // Укр. хим. журн. -2001. -**67**, № 1. -С. 61—64.
6. Bratychak M., Bazylak L., Bratychak M., Duchacek V. // Plasty a Caucuk. -2001. -**38**, № 6. -P. 164—166.
7. Братичак М.М., Гагін М.Б., Братичак М.М., Гринишин О.Б. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 1. -С. 60—63.
8. Gagin M., Bratychak M., Brostow W., Shyshchak O. // Mat. Res. Innovat. -2003. -**7**, № 5. -P. 291—294.
9. Gagin M., Bratychak M., Shyshchak O., Wacławek W. // Chemia i inżynieria ekologiczna. -2004. -**11**, № 1. -S. 27—40.
10. Chervinsky T., Bratychak M., Gagin M., Wacławek W. // Ibid. -2004. -**11**, № 11. -S. 1225—1231.
11. Братичак М.М., Кутень О.І., Гагін М.Б. // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 6. -С. 124—127.
12. Братичак М.М., Кочубей В.В., Базиляк Л.І., Ван-Чин-Сян Ю.Я. // Там же. -2003. -**69**, № 2. -С. 120—123.
13. Братичак М.М., Червінський Т.І., Гагін М.Б. // Доп. НАН України. -2004. -№ 6. -С. 145—148.
14. Братичак М.М., Червінський Т.І., Гагін М.Б. та інш. // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 5. -С. 50—54.
15. Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. -М.: Химия, 1971.
16. Антоновский Л.В., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. -М.: Химия, 1978.
17. Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений. -М.: Химия, 1979.
18. Еришов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А. Пространственно затрудненные фенолы. -М.: Химия, 1972.