

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 2

Том 73
февраль
2007

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ПЕХНЬО В.І., БОНЬ В.В., ОРИСИК С.І. Комплексоутворення родію (III) з гідроксиазометинами 71
- ШУЛЬГІН В.Ф., МЕЛЬНИКОВА Є.Д., ЗУБ В.Я., ЛАРІН Г.М. Дослідження методом ЕПР координаційних сполук міді (II) з ацилдигідрозонами алкілзаміщених β -дикетонів 74
- КИСЛЕНКО В.М., ОЛІЙНИК Л.П. Взаємодія йонів міді (II) при низькій концентрації з поліакриловою кислотою у водному розчині 77
- ПОГОРЄЛИЙ В.К., КАЗАКОВА О.А., ГУНЬКО В.М., БАРВИНЧЕНКО В.Н., ПАХЛОВ Є.М., СМІРНОВА О.В. Вплив сольватації та природи поверхні на адсорбцію коричневої і кофейної кислот 82
- ПЕРШИНА О.Д., ВЯТКІНА О.В., КАЗДОБІН К.О. Моделювання кінетики перетворення фенолів і продуктів їх окиснення у слабомінералізованих природних водах 87
- ЗАСЛАВСЬКИЙ О.М. Синтез та дослідження фаз високого тиску в оксидних вакуумних конденсатах ФІЛІППОВ О.П., СТРИЖАК П.Є., СЕРЕБРІЙ Т.Г., ТРИПОЛЬСЬКИЙ А.І., СНОПОК Б.А., ХАВРУСЬ В.О., ІВАЩЕНКО Т.С. Мультисенсорна система в комплексі з газовим хроматографом для ідентифікації парів летючих органічних сполук 95

Аналітична хімія

- ТОПЛОВА З.М., ЧЕБОТАРСЬКА І.І., МЕШКОВА С.Б., ГОРОДНЮК В.П., КІРІЯК Г.В., ЄФРЮШИНА Н.П. Новий метод визначення купруму в присутності інших d-металів по сенсibiliзованій нею люмінесценції тербію 102
- ТРОХИМЧУК А.К., АНДРІАНОВА О.Б., ГРИЦКІВ А.Я., ЯРМОЛЮК О.І. Сорбційно-атомно-емісійне визначення Au (III), Pt (IV) та Pd (II) з використанням хелатоутворюючих сорбентів 107
- БАЛОГ Й.С., РУЩАК М.М. Екстракційно-фотометричне визначення купруму (I) астрафлосином 110

Органічна хімія

- ОРИСИК В.В., ЗБОРОВСЬКИЙ Ю.Л., СТАНИНЕЦЬ В.І. Галогенциклізація N-гетарил-N'-2-пропенілітіомочевин 114
- ПИСАНЕНКО Д.А., СМІРНОВ-ЗАМКОВ Ю.І., СРЕБРОДОЛЬСЬКИЙ Ю.І. Реакція 3-(2-алкоксифеніл)-циклопентенів з фенолом та його ефірами в присутності $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ 118
- АФОНЬКІН А.О., ШУМЕЙКО О.Є., КОСТРИКІН М.Л., РАЗУМОВА Н.Г. Міжфазнокаталітичне приєднання тіофенолят-йонів до активованих ефірів арилпропіолової кислоти 122

Інформація. Хроніка

- Заслуженому діячеві науки України Л.М. Ягупольському — 85 років 127

Содержание

Неорганическая и физическая химия

ПЕХНЬО В.И., БОНЬ В.В., ОРЫСЫК С.И. Комплексообразование родия (III) с гидроксизометинами	71
ШУЛЬГИН В.Ф., МЕЛЬНИКОВА Е.Д., ЗУБ В.Я., ЛАРИН Г.М. Исследование методом ЭПР координационных соединений меди (II) с ацилдигидразонами алкилзамещенных β -дикетонов	74
КИСЛЕНКО В.Н., ОЛИЙНИК Л.П. Взаимодействие ионов меди (II) при низкой концентрации с полиакриловой кислотой в водном растворе	77
ПОГОРЕЛЫЙ В.К., КАЗАКОВА О.А., ГУНЬКО В.М., БАВВИНЧЕНКО В.Н., ПАХЛОВ Е.М., СМЕРНОВА О.В. Влияние сольватации и природы поверхности на адсорбцию коричной и кофейной кислот	82
ПЕРШИНА Е.Д., ВЯТКИНА О.В., КАЗДОБИН К.А. Моделирование кинетики превращения фенолов и продуктов их окисления в слабоминерализованных природных водах	87
ЗАСЛАВСКИЙ А.М. Синтез и исследование фаз высокого давления в оксидных вакуумных конденсатах	95
ФИЛИППОВ А.П., СТРИЖАК П.Е., СЕРЕБРЫЙ Т.Г., ТРИПОЛЬСКИЙ А.И., СНОПОК Б.А., ХАВРУСЬ В.А., ИВАЩЕНКО Т.С. Мультисенсорная система в комплексе с газовым хроматографом для идентификации паров летучих органических соединений	97

Аналитическая химия

ТОПИЛОВА З.М., ЧЕБОТАРСКАЯ И.И., МЕШКОВА С.Б., ГОРОДНЮК В.П., КИРИЯК А.В., ЕФРЮШИНА Н.П. Новый метод определения меди в присутствии других d -металлов по сенсibilизированной ею люминесценции тербия	102
ТРОФИМЧУК А.К., АНДРИАНОВА Е.Б., ГРИЦКИВ А.Я., ЯРМОЛЮК А.И. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение Au (III), Pt (IV) и Pd (II) с использованием хелатообразующих сорбентов	107
БАЛОГ И.С., РУЦАК М.М. Экстракционно-фотометрическое определение меди (I) астрафлоксином	110

Органическая химия

ОРЫСЫК В.В., ЗБОРОВСКИЙ Ю.Л., СТАНИНЕЦ В.И. Галогенциклизация N-гетарил-N'-2-пропенил-тиомочевин	114
ПИСАНЕНКО Д.А., СМЕРНОВ-ЗАМКОВ Ю.И., СРЕБРОДОЛЬСКИЙ Ю.И. Реакция 3-(2-алкоксифенил)-циклопентенов с фенолом и его эфирами в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$	118
АФОНЬКИН А.А., ШУМЕЙКО А.Е., КОСТРИКИН М.Л., РАЗУМОВА Н.Г. Межфазнокаталитическое присоединение тиофенолят-ионов к активированным эфирам арилпропиоловой кислоты	122

Информация. Хроника

Заслуженному деятелю науки Украины Л.М. Ягупольскому — 85 лет	127
---	-----

Contents № 2

Inorganic and Physical Chemistry

PEKHNO V.I., BON' V.V., ORYSYK S.I. Complex formation of rhodium (III) with hydroxoazomethines	71
SHULGIN V.F., MELNIKOVA Ye.D., ZUB V.Ya., LARIN G.M. ERS investigation of copper (II) coordination compounds with acyldihydrazones of alkyl substituted β -diketones	74
KISLENKO V.N., OLIINYK L.P. Interaction between copper (II) ions at low concentration and polyacrylic acid in an aqueous solution	77
POGORELYI V.K., KAZAKOVA O.A., GUN'KO V.M., BARVINCHENKO V.N., PAHLOV Ye.M., SMIRNOVA O.V. Influence of the solvation and the nature of the surface on adsorption of cinnamic and caffeic acids	82
PERSHINA Ye.D., VJATKINA O.V., KAZDOBIN K.A. Modeling of kinetic transformations of phenol and its derivatives in weakly mineralized natural water	87
ZASLAVSKII A.M. Formation of the high pressure phases in the oxide vacuum condensates	95
FILIPPOV A.P., STRIZHAK P.Ye., SEREBRIY T.G., TRIPOLSKIY A.I., SNOPOK B.A., KHAVRUS V.O., IVASCHENKO T.S. Multisensor system in combination with gas chromatograph for volatile organic substances identification	97

Analytical Chemistry

TOPILOVA Z.M., CHEBOTARSKAYA I.I., MESHKOVA S.B., GORODNYUK V.P., KIRIYAK A.V., EFRYUSHINA N.P. New method of copper determination in presence of other <i>d</i> -metals on the sensitized by its of terbium luminescence	102
TROKHYMCHUK A.K., ANDRIANOVA O.B., GRITSKIV A.J., YARMOLYUK A.I. Sorption-atomic-emission determination of Au (III), Pt (IV) and Pd (II) with chelate-forming sorbents	107
BALOG I.S., RUSHCHAK M.M. Extraction spectrophotometric determination of copper (I) with astraploxine	110

Organic Chemistry

ORYSYK V.V., ZBOROVSKII Yu.L., STANINETS V.I. Halogencyclization of N-hetaryl-N'-2-propenylthioureas	114
PISANENKO D.A., SMIRNOV-ZAMKOV Yu.I., SREBRODOLSKII Yu.I. Reaction of 3-(2-alkoxyphenyl)cyclopentenones with phenol and its ethers in the presence of $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$	118
AFON'KIN A.A., SHUMEJKO A.Ya., KOSTRIKIN M.L. Phase-transfer addition of thiophenolate ions to activated esters of propiolic acid	122

Information. News Items

The Honored Scientist of Ukraine L.M. Yagupolskii is 85	127
---	-----

Позиция редакции может не совпадать с точкой зрения авторов.
Авторы ответственны за содержание статей и сообщений.

УДК 546.97+66.095.34

В.И. Пехньо, В.В. Бонь, С.И. Орысык

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ РОДИЯ (III) С ГИДРОКСИАЗОМЕТИНАМИ

Получены и физико-химическими методами исследованы четыре новых комплексных соединения Rh (III) с потенциально тридентатными гидроксизометинами. Показано, что в зависимости от условий синтеза формируются координационные соединения катионного, анионного или молекулярного типов. В определенных условиях происходит разрушение лиганда на фрагменты с координацией их к металлу и образованием аддукта.

Гидроксизометины и металлохелаты на их основе привлекают внимание химиков из-за особенностей их строения и химических свойств. Проведенные работы по синтезу и исследованию свойств и строения как лигандов, так и металлокомплексов внесли весомый вклад в развитие координационной химии [1—5]. Вместе с тем, работ по комплексообразованию платиновых металлов с основаниями Шиффа довольно мало. Хотя особенности химии и лигандов, и благородных металлов предполагают возможность синтеза новых разнотипных, необычного состава и строения соединений, которые, уже исходя из свойств исходных компонентов синтеза, могут проявить свойства, ценные в практическом отношении [6—8].

В данной работе в качестве лигандов использованы HL^1 — 2-(3-пиридилметилиминометил)-фенол и HL^2 — 2-(2-пиридилиминометил)-фенол. В их составе три потенциальных донорных центра — кислород гидроксильной группы, азот азометиновой группировки и азот пиридинового кольца, определяющие координационную способность лигандов, которая зависит от условий синтеза — pH среды, температуры, времени проведения реакции и стехиометрии исходных компонентов [9]. Сами лиганды в различных средах проявляют различную устойчивость. В определенных условиях они разрушаются на исходные компоненты и возникает возможность темплатного синтеза — образования продуктов взаимодействия с возникшими фрагментами исходного соединения Шиффа. Таким образом, в зависимости от условий синтеза и модификации донорных атомов функциональных групп азометины могут вступать в реакцию комплексообразования как моно-, би- и полидентатные лиганды. Изменение pH среды в результате синтеза приводит к изме-

нению не только координационной способности лиганда, но и исходной формы родия — от гексакоординированной ионами хлора до различных гидроксоформ [2].

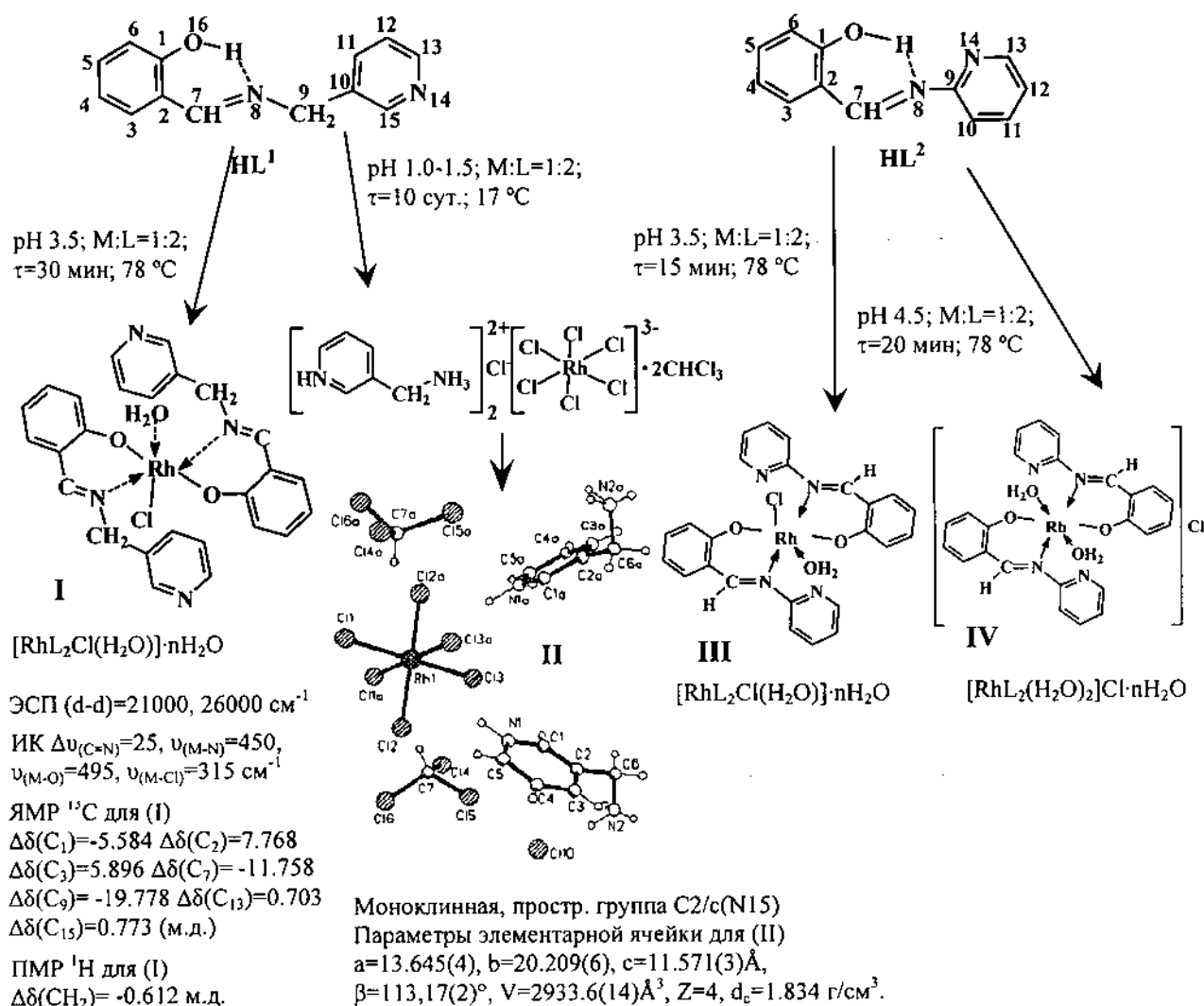
Условия проведения синтеза создают конкуренцию за место в ближайшем окружении металла как между донорными атомами основания Шиффа, так и между основаниями Шиффа в целом и присутствующими в растворе другими лигандами — молекулами воды и хлор-анионами. Вследствие этого в этих системах можно прогнозировать образование катионных, анионных, нейтральных комплексных частиц с моно-, би-, тридентатно координированными молекулами оснований Шиффа.

С приведенными основаниями Шиффа в зависимости от pH среды и температуры синтезированы комплексные соединения родия I—IV (схема 1).

Методом электрофореза, по смещению окрашенного пятна, установлена природа синтезированных комплексов — молекулярный (I, III), анионный (II) и катионный (IV) тип соединений.

Наличие в электронных спектрах соединений полос поглощения в области 21000 и 26000 см^{-1} , характеристичных для $d-d$ -переходов, и плеча при 39520 см^{-1} (электронный переход $^1A_2 \rightarrow ^3E$ терма 3p) свидетельствует о квазиоктаэдрическом строении координационных узлов родия в комплексах. Здесь же, в области 38300 , 37700 и 35000 см^{-1} , проявились полосы поглощения координированных молекул лигандов, обусловленные $\pi \rightarrow \pi$ -переходами в ароматическом кольце и внутримолекулярным $\pi \rightarrow \pi$ -переходом C=N-групп [10].

Колебательные ИК-спектры соединений I, III и IV в области валентных колебаний Rh—L практически одинаковы. Во всех случаях наблюдается смещение $\sim 25\text{ см}^{-1}$ частоты колебания C=N азометинового фрагмента в низкочастотную область



по сравнению с таковым для свободной молекулы (1575 cm^{-1}), что наряду с зафиксированным поглощением комплексов при 450 cm^{-1} свидетельствует о наличии в комплексе связи Rh–N, то есть координации молекулы лиганда по азометиновому атому азота. Кроме того, отсутствие в ИК-спектрах соединений полосы поглощения (ОН)-группировки свободного лиганда при 3100 cm^{-1} и проявление поглощения при 495 cm^{-1} означает, что в соединениях присутствует связь Rh–O [11]. На основании этих данных, исходя из состава комплексов, можно предположить, что две молекулы лиганда координированы к иону Rh бидентатно-циклически посредством атома азота азометиновой группы и атома кислорода депротонированной (ОН)-группы фенольного кольца. В пользу последнего свидетельствует и понижение pH среды при синтезе, что обусловлено выделением при

комплексобразовании двух протонов вследствие депротонизации молекул лиганда. Таким образом, четыре координационных места в окружении родия занимают молекулы лиганда, а оставшиеся два — ионы хлора и/или молекулы воды. Полосы поглощения валентных и деформационных колебаний пиридинового ядра 1625 , 1100 и 770 cm^{-1} при комплексобразовании не претерпевают изменений, что исключает участие пиридинового азота в комплексобразовании. Полосы валентных колебаний кристаллизационной воды в ИК-спектре проявились при 3400 cm^{-1} . В спектрах соединений I и III в низкочастотной области наблюдается полоса поглощения Rh–Cl при 315 cm^{-1} , в то же время она отсутствует в спектре IV.

Таким образом, можно предположить, что в образующихся квазиоктаэдрических комплексах родия I, III, IV молекулы лигандов координированы

Характеристики водородных связей в кристалле II

D–H...A	D–H	H...A	D...A	< (DHA)
	Å			
N(1)–H(1N)...Cl(3)	1.10 (6)	2.41(6)	3.279(4)	134(4)
N(1)–H(1N)...Cl(2)	1.10 (6)	2.46(6)	3.338(4)	135(4)
N(2)–H(21)...Cl(10)	0.92 (5)	2.19(5)	3.105(4)	176(4)
N(2)–H(22)...Cl(1)	0.898(8)	2.54(4)	3.309(4)	145(6)
N(2)–H(22)...Cl(2)	0.901(8)	2.54(6)	3.335(5)	147(7)
N(2)–H(23)...Cl(3)	0.901(8)	2.86(6)	3.575(5)	137(7)

бидентатноциклически атомами азота азометиновой группы и кислорода ароматического кольца. Оставшиеся два места в окружении родия в случае соединений I и III занимают ион хлора ν (Rh—Cl) и молекула воды. В случае соединения IV — две молекулы воды. Последнее согласуется с известными литературными данными о поэтапном замещении ионов хлора в комплексах гексахлорородата на молекулы воды с повышением pH среды.

Данные выводы о молекулярном строении комплексов согласуются с результатами спектров ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C . Для всех рассматриваемых соединений протонный сигнал, характерный для OH-группы свободных лигандов — 13.245 м.д. при комплексообразовании исчезает, а сигнал протона =CH-группы при седьмом углероде сдвигается на 0.612 м.д. в слабое поле. Кроме этого, в случае спектров ЯМР на ядрах ^{13}C по сравнению с таковыми для свободных молекул лигандов наблюдается значительное смещение сигнала ядер углерода C_1 — C_3 , C_7 и C_9 , что обусловлено возникновением при комплексообразовании связей Rh—N и Rh—O. При этом сигналы ядер углеродов (C_{13} и C_{15}) окружения азота пиридинового ядра остаются без изменений.

При комнатной температуре на границе раздела фаз выделен ионного типа гексахлорородат II, внешнесферными катионами которого выступают два пиридиновых ядра, положительный заряд в кристалле компенсирован анионом $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и одним анионом хлора. Для соединения выполнен рентгено-структурный анализ (схема). В структуре — практически идеальный октаэдр, отклонение от углов 90° составляет не более 1.5° , длины связей Rh—Cl = 2.35–2.36 Å. Октаэдр окружен двумя плоскими пиридиновыми циклами (отклонение от плоской конфигурации составляет не более 0.005 Å). Некоторые структурные характеристики кристалла II приведены в таблице. Данные

рентгено-структурного анализа соединения занесены в кристаллографическую базу данных CCDC под номером 287880 и могут быть затребованы по адресу www.ccdc.cam.ac.uk.

Таким образом, можно утверждать что на образование комплексных соединений и аддукта Rh (III) с гидроксизометинами и фрагментами их структуры в значительной степени влияют условия синтеза. Понижение pH среды до 1.0 и длительность проведения реакции комплексообразования (10 сут) приводят к разрушению оснований Шиффа до исходного амина, который координируется к металлу в виде аддукта II. При повышении pH среды до 4.5 и вариации времени и температуры нагревания системы образуются комплексы I, III молекулярного и IV катионного характера с бидентатноциклической координацией гидроксизометинов через азометиновый азот и кислород депротонированной OH-группы фенольного ядра.

РЕЗЮМЕ. Одержано та фізико-хімічними методами досліджено чотири нові комплексні сполуки Rh (III) з потенційно тридентатними гідроксизометинами. Показано, що в залежності від умов синтезу утворюються координаційні сполуки катіонного, аніонного або молекулярного типу. При певних умовах відбувається руйнування ліганду на фрагменти з координацією його до металу і утворенням адукту.

SUMMARY. A 4 new Rh (III) complex compounds with potentially 3-dentate hydroxozomethines have been synthesized and investigated by physical-chemical methods. It is shown, that cationic, anionic or molecular types of complex compounds are formed depending on synthetic conditions. At the definite conditions destruction of the ligand take place with coordination to the metal by forming an adduct.

1. Гарновский А.Д., Бурлов А.С., Юсман Т.А. и др. // Координац. химия. -1995. -**21**, № 6. -С. 471—475.
2. Гарновский А.Д. // Там же. -1992. -**18**, № 7. -С. 675—699.
3. Sonmez M., Sekerci M. // Polysh. J. Chem. -2002. -**76**. -Р. 907—915.
4. Wang J.-L., Zhang Sh.-M., Li Ai-X. // Ibid. -2003. -**77**. -Р. 1053—1058.
5. Tai X.S., Yin X.H., Tan M.Y. // Ibid. -2003. -**77**. -Р. 411—415.
6. Temel H., Taskin T., Sekerci M. // Журн. неорган. химии. -2004. -**49**, № 3. -С. 397—401.
7. Бубновская Л.Н., Вольпин М.Е., Ганусевич И.И. и др. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. общ-ва им. Д.И. Менделеева). -1998. - **42**, № 5. -С. 128—140.
8. Padhy S., Kauffman G.B. // Coord. Chem. Rev. -1985. -**63**. -Р. 127—133.

9. Гарновский А.Д., Васильченко И.С. // Успехи химии. -2005. -74, № 3. -С. 211—235.
10. Ливер Э. Электронная спектроскопия неоргани-

- ческих соединений. -М.: Мир, 1987.
11. Накамото Н. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1967.

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

Поступила 26.07.2006

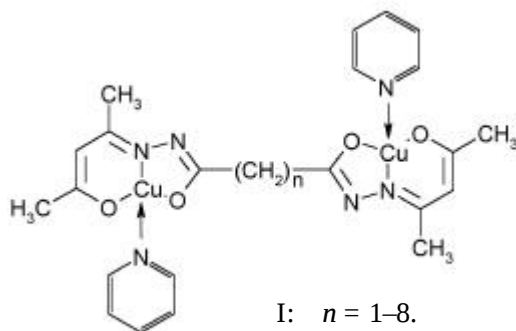
УДК 546.562 + 547.288.3 + 544.175

В.Ф. Шульгин, Е.Д. Мельникова, В.Я. Зуб, Г.М. Ларин

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (II) С АЦИЛДИГИДРАЗОНАМИ АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ β -ДИКЕТОНОВ

Синтезированы внутрикомплексные соединения меди (II) с ацилдигидразонами 3-метилпентандиона-2,4 и 6-пропилундекандиона-5,7 состава $\text{Cu}_2\text{L}\cdot m\text{Py}$, в которых координационные полиэдры соединены полиметиленовой цепочкой разной длины (от 1 до 4 звеньев). Установлено, что в спектрах ЭПР растворов исследуемых соединений наблюдается характерный для мономерных комплексов меди (II) изотропный сигнал СТС из 4 линий ($g = 2.132 - 2.146$, $a_{\text{Cu}} = (52.6 - 55.2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$), свидетельствующий о независимом поведении парамагнитных центров.

Недавно в серии статей [1—5] были описаны результаты исследования методом спектроскопии ЭПР обменных взаимодействий между катионами меди (II) в биядерных комплексах ацилдигидразонов ацетилаcetона (соединения I).



В комплексах данного типа координационные полиэдры связаны полиметиленовой цепочкой, система σ -связей которой, казалось бы, не должна проводить обменные взаимодействия. Тем не менее, в спектрах ЭПР растворов соединений I при $n=1-4$ регистрируется сигнал из семи линий СТС с соотношением интенсивностей 1:2:3:4:3:2:1. Спектры были интерпретированы как результат сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами меди ($I = 3/2$). Увеличение длины полиметиленовой цепочки до 5—8 звеньев подавляет обменные взаимодействия, и в спектре ЭПР наблюдается обычный для мономерных комплексов меди (II) изотропный

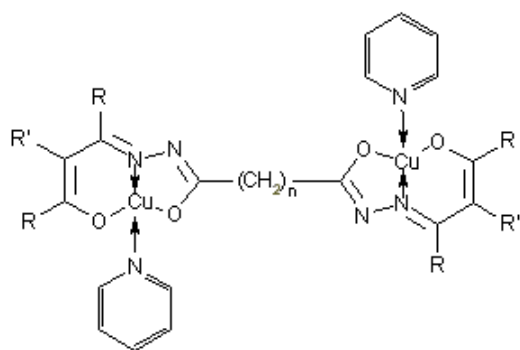
сигнал из четырех линий СТС. Замена одной метильной группы на трифторметильную не препятствует обменным взаимодействиям, поэтому в спектрах ЭПР комплексов дигидразонов дикарбоновых кислот с $n=1-4$ и трифторацетилаcetона по-прежнему наблюдается СТС от двух эквивалентных ядер меди. В то же время для аналогичных комплексов ацилдигидразонов гексафторацетилаcetона обмен не реализуется; в спектрах ЭПР, независимо от длины полиметиленовой цепочки, наблюдается СТС от одного ядра меди [6].

С целью дальнейшего изучения обменных взаимодействий через полиметиленовую цепочку в комплексах меди (II) нами были получены и исследованы методом спектроскопии ЭПР координационные соединения гидразонов дикарбоновых кислот (от малоновой до адипиновой включительно) и 3-метилпентандиона-2,4, а также 6-пропилундекандиона-5,7 (соединения II и III) (схема ниже).

Исследуемые комплексы синтезированы взаимодействием гидразидов дикарбоновых кислот с соответствующими β -дикетонами и ацетатом меди (II) по описанной ранее [1] методике. Дикарбонильные соединения получены стандартными методами [7, 8].

По данным элементного анализа состав комплексов отвечает формуле $\text{Cu}_2\text{L}\cdot m\text{Py}$ (в номере соединения первая цифра указывает его тип, вторая — длину полиметиленовой цепочки).

© В.Ф. Шульгин, Е.Д. Мельникова, В.Я. Зуб, Г.М. Ларин, 2007



II: $R = R' = \text{CH}_3$; III: $R = n\text{-Bu}$, $R' = n\text{-Pr}$.

$\text{Cu}_2\text{L} \cdot \text{Py}$ (II, $n=1$). Найдено, %: Cu 24.05; N 14.00. $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{Cu}_2\text{N}_5\text{O}_4$. Вычислено, %: Cu 24.13; N 13.30. $\text{Cu}_2\text{L} \cdot 2\text{Py}$ (II, $n=2$). Найдено, %: Cu 23.45; N 13.65. $\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{Cu}_2\text{N}_5\text{O}_4$. Вычислено, %: Cu 23.50; N 13.23. $\text{Cu}_2\text{L} \cdot 3\text{Py}$ (II, $n=3$). Найдено, %: Cu 21.00; N 13.50. $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_4$. Вычислено, %: Cu 20.05; N 13.60. $\text{Cu}_2\text{L} \cdot 4\text{Py}$ (II, $n=4$). Найдено, %: Cu 19.56; N 13.10. $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_4$. Вычислено, %: Cu 19.62; N 12.97. $\text{Cu}_2\text{L} \cdot 2\text{Py}$ (III, $n=1$). Найдено, %: Cu 15.12; N 9.92. $\text{C}_{41}\text{H}_{62}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_4$. Вычислено, %: Cu 15.30; N 10.13. $\text{Cu}_2\text{L} \cdot 2\text{Py}$ (III, $n=2$). Найдено, %: Cu 14.90; N 9.75. $\text{C}_{42}\text{H}_{64}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_4$. Вычислено, %: Cu 15.05; N 9.96. $\text{Cu}_2\text{L} \cdot 3\text{Py}$ (III, $n=3$). Найдено, %: Cu 15.00; N 9.80. $\text{C}_{43}\text{H}_{66}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_4$. Вычислено, %: Cu 14.80; N 10.00. $\text{Cu}_2\text{L} \cdot 4\text{Py}$ (III, $n=4$). Найдено, %: Cu 15.33; N 9.45. $\text{C}_{44}\text{H}_{68}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_4$. Вычислено, %: Cu 14.57; N 9.64.

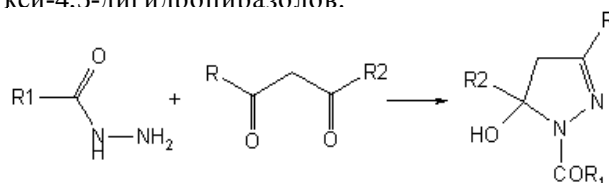
Содержание меди рассчитано на основании данных трилонометрического титрования, азот определен микрометодом по Дюма. Термогравиметрические кривые получены на Q-дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдей в статической воздушной атмосфере, скорость нагревания $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, держатель образца — керамический тигель без крышки, эталон — прокаленный оксид алюминия. ИК-спектры образцов, запрессованных в KBr, исследованы в диапазоне $4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$ на спектрофотометре Specord 75IR. Спектры ЭПР записаны на приборе ADANI PS 100.X в X-диапазоне при концентрации комплексов $1\text{—}5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, в качестве растворителя использована смесь пиридин–хлороформ (1:10 по объему).

Теоретическое моделирование спектров выполнено с помощью комплекса программ, описанных в монографии [9]. В качестве функции формы линии использовалась сумма функций Лоренца и Гаусса. В соответствии с теорией релаксации одноцентровые вклады в ширину линии задавались выражением

$$\Delta H_p(i) = \alpha + \beta m_i + \gamma m_i^2,$$

где m_i — проекция ядерного спина; α, β, γ — параметры ширины линии.

Ранее [10] было показано, что β -дикетоны реагируют с дигидразидами алифатических дикарбоновых кислот с образованием 1-ацил-5-гидрокси-4,5-лигиллопипазолов.



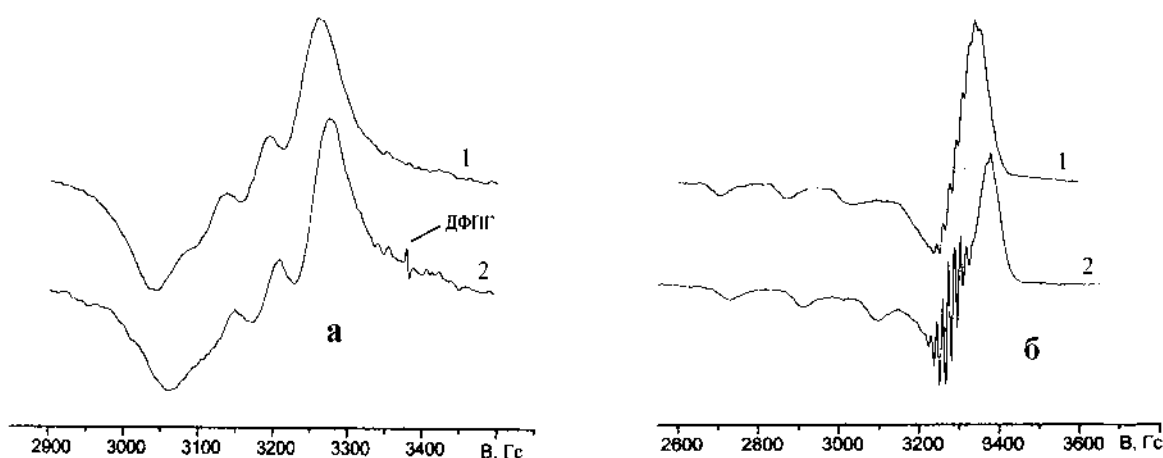
Взаимодействие последних с солями меди (II) в присутствии оснований приводит к раскрытию гетероцикла и образованию мономерных биядерных комплексов (соединения II и III), координационные полиэдры которых связаны полиметиленовой цепочкой разной длины.

В ИК-спектрах комплексов II и III наблюдаются две интенсивные полосы поглощения с максимумами в области $1590\text{—}1600$ и $1500\text{—}1510\text{ см}^{-1}$, обусловленные валентными колебаниями группировок $\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$ и $\text{O}-\text{C}=\text{N}$ соответственно.

Термогравиметрические исследования соединений малоинформативны. При нагревании до температуры $40\text{—}60^\circ\text{C}$ на кривой ТГ начинается процесс потери массы, обусловленный удалением молекул пиридина, который плавно, без полочек, отвечающих образованию устойчивых десольватированных соединений, переходит в процесс термоокислительной деструкции ацилдигидразона. Последний сопровождается двумя экзотермическими эффектами с максимумами на кривой ДТА при $170\text{—}190$ и $230\text{—}390^\circ\text{C}$. В диапазоне $400\text{—}700^\circ\text{C}$ происходит выгорание органического остатка, сопровождающееся интенсивным экзотермическим эффектом с максимумом на кривой ДТА при $500\text{—}550^\circ\text{C}$.

В спектрах ЭПР комплексов ацилдигидразонов 3-метилацетилацетона, независимо от длины полиметиленовой цепочки, соединяющей координационные полиэдры, наблюдается изотропный сигнал с удовлетворительно разрешенной сверхтонкой структурой из четырех линий (рисунок, а, 1) и обычными для мономерных комплексов меди (II) параметрами спинового гамильтониана и соотношением параметров ширины линий ($\alpha \gg \beta > \gamma$) (таблица).

Спектры ЭПР замороженных при 77 K растворов соединений II имеют вид, типичный для систем с аксиальной симметрией, вытянутых вдоль главной оси ($g_{\perp}=2.05$; $g_{\parallel}=2.26$). При этом в параллельной ориентации наблюдается СТС от одного ядра меди с константой порядка 175 Гс . На сиг-



Спектры ЭПР жидких растворов соединений II, $n=1$ (1) и III, $n=1$ (2) при 293 К (а) и замороженных при 77 К (б).

нале перпендикулярной ориентации наблюдается дополнительная сверхтонкая структура (ДСТС) от ядер азота с константой порядка 16 Гс (рисунок, б).

Полученный результат несколько необычен, поскольку следовало ожидать, что введение в 3-е положение молекулы ацетилацетона электронодонорной метильной группы будут способствовать проведению спин-спиновых обменных взаимодействий за счет увеличения электронной плотности в координационном полиэдре. Можно предположить, что введение алкильного заместителя в α -положение β -дикетона приводит к перестройке структуры хелатного цикла или координационного полиэдра в целом, препятствующей спин-спиновым взаимодействиям между катионами меди (II) через цепочку σ -связей полиметиленового мостика. Это предположение подтверждается результатами исследования комплексов на основе ацилдигидразонов 6-пропилундекандиона-

5,7 (соединения III), строение которых должно способствовать более сильной передаче электронной плотности в хелатный узел за счет положительного индукционного эффекта алкильных радикалов. Тем не менее в спектрах ЭПР комплексов типа III наблюдается сверхтонкая структура от одного ядра меди из 4-х линий равной интенсивности (рисунок, а, 2). Значительная ширина линий (таблица) может быть вызвана медленным вращением массивной молекулы. В спектрах замороженных растворов (рисунок, б, 2) на сигнале параллельной ориентации ($g_{\parallel}=2.25$) проявляется СТС от одного ядра меди с константой порядка 185 Гс. На сигнале перпендикулярной ориентации ($g_{\perp}=2.07$) очень отчетливо видна ДСТС от трех атомов азота с константой 15 Гс. Кроме этого, во всех спектрах в области более сильного поля наблюдается так называемый пик дополнительного поглощения (ДП) [9].

Параметры спинового гамильтониана и ширины линий в спектрах ЭПР

Соединение	n	g	$a_{\text{Cu}} \cdot 10^4, \text{ см}^{-1}$	α	β	γ	$\delta, \%$
II	1	2.145	54.5	58.1	5.3	1.2	2.3
II	2	2.145	54.1	60.2	5.6	0.6	2.2
II	3	2.146	55.1	55.7	5.5	1.3	2.5
II	4	2.146	55.2	56.0	5.2	1.3	2.5
III	1	2.132	53.2	61.1	7.9	4.5	2.1
III	2	2.132	52.6	61.3	7.8	4.4	2.1
III	3	2.137	53.2	61.3	7.9	9.4	2.9
III	4	2.135	52.4	61.6	6.9	2.9	2.0

РЕЗЮМЕ. Синтезовано внутрішньокмплєксні сполуки міді (II) з ацилдигідразонами 3-метилпентандіону-2,4 та 6-пропілундекандіону-5,7 складу $\text{Cu}_2\text{L}\cdot m\text{Py}$, у яких координаційні поліедри з'єднані поліметиленовим ланцюгом різної довжини (від 1 до 4 ланок). Виявлено, що в спектрах ЕПР розчинів досліджуваних комплексів спостерігається звичайний для мономерних комплексів міді (II) ізотропний сигнал НТС з 4 ліній ($g=2.132\text{—}2.146$, $a_{\text{Cu}}=(52.6\text{—}55.2)\cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$), що свідчить про відсутність обмінних взаємодій між парамагнітними центрами через поліметиленовий ланцюг.

SUMMARY. The copper (II) co-ordination compounds of 3-methylpentanedion-2,4 and 6-propylundecandion-5,7 acyldihydrazones $\text{Cu}_2\text{L}\cdot m\text{Py}$ where the co-ordination polyhedrons are connected by polymethylene linkage same length (from 1 to 4 links) has been synthesised.

This is found that four line signal ($g=2.132\text{--}2.146$, $a_{Cu}=(52.6\text{--}55.2)\cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$) are detected in EPR-spectra of complexes solution. This fact indicates on absence of long-range spin-spin exchange interaction between paramagnetic centres.

1. Ларин Г.М., Умаров Б.Б., Минин В.В. и др. // Докл. АН СССР. -1988. -**303**. -С. 139—144.
2. Ларин Г.М. // Координац. химия. -1992. -**18**, № 7. -С. 699—728.
3. Ларин Г.М., Минин В.В., Ракитин Ю.В. // Неорган. материалы. -1994. -**30**. -№ 11. -С. 1424—1428.
4. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ракитин Ю.В. // Координац. химия. -1999. -**25**, № 5. -С. 356—358.

5. Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Зуб В.Я., Ларин Г.М. // Ученые записки Симферопольского ун-та. -1998. -**44**, № 5. -С. 163—168.
6. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Мельникова, Е.Д. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. -2002. -№ 4. -С. 585—589.
7. Jonson A.W., Markham E., Price R. // Org. Syn. -1962. -**42**. -Р. 75, 76.
8. Дзиомко В.М., Иванов О.В. // Журн. орган. химии. -1966. -**3**, № 4. -С. 712—717.
9. Ракитин Ю.В., Минин В.В., Ларин Г.М. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. -М.: Наука, 1993.
10. Парпиев Н.А., Юсупов В.Г., Якимович С.И., Шарипов Х.Т. Ацилгидразоны и их комплексы с переходными металлами. -Ташкент: ФАН, 1988.

Таврический национальный университет
им. В.И. Вернадского, Симферополь

Поступила 15.11.2005

УДК 541.18.048

В.Н. Кисленко, Л.П. Олийнык

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ МЕДИ (II) ПРИ ИХ НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ С ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Исследовано взаимодействие ионов меди (II) с полиакриловой кислотой в водном растворе. Показано, что вязкость водных растворов полиакриловой кислоты снижается с увеличением концентрации ионов меди (II), которое обусловлено комплексообразованием между ними. Изучена кинетика реакции дегидратации комплексов меди (II) с полиакриловой кислотой. Порядки реакции по реагентам зависят от концентрации гидроксида натрия в растворе и изменяются от 1.4 до 2.6 по иону меди (II) и от 0.9 до 2.4 — по гидроксильному иону. Порядок реакции по мономерному звену полиакриловой кислоты равен 1.2, а эффективная энергия активации составляет 39 кДж/моль. Предложен механизм процесса, описывающий полученные экспериментально порядки реакции.

Карбоксилсодержащие полимеры, в частности полиакриловую кислоту, используют для очистки воды от солей тяжелых металлов [1], а также разделения ионов металлов [2]. С другой стороны, полимеры, содержащие функциональные группы, используют при получении частиц металлов и их оксидов с заданными размерами в виде стабильных водных дисперсий [3—5]. Устойчивость таких дисперсий зависит от прочности связи между поверхностью частицы и полимером, а также от гидрофильности самого полимера. Взаимодействие ионов металлов с полимерами в значительной степени изменяет структуру макромолекулы в растворе и физико-химические характеристики полимера, что влияет на стабильность дисперсий, полученных в их присутствии. Исследование вязкости растворов полиметакриловой кислоты в присутствии ионов меди (II) и в их от-

сутствие показало [6, 7], что ее молекулярная масса увеличивается за счет образования мостиков между двумя макромолекулами, причем каждый ион металла взаимодействует с одной, двумя и четырьмя карбоксильными группами полимера [6, 8]. Энергия активации хелатообразования ионов меди (II) с полиметакриловой кислотой составляет 24—28 кДж/моль [9]. Реакция комплексообразования протекает в две стадии [10, 11]. При высоких концентрациях ионов меди (II) образуются продукты с соотношением карбоксильных групп полиметакриловой кислоты и ионов меди (II), равным 1, а при низких концентрациях ионов меди (II) — 2 [11]. Состав продуктов реакции зависит от ионной силы раствора и pH среды [10, 12]. Взаимодействие карбоксилсодержащих полимеров с ионами тяжелых металлов при повышенных температурах и большом соотношении

© В.Н. Кисленко, Л.П. Олийнык, 2007

функциональных групп полимера к ионам металла практически не изучено.

Для исследований использовали раствор полиакриловой кислоты, полученной радикальной полимеризацией при иницировании персульфатом калия и переосажденной соляной кислотой, с молекулярной массой $1.6 \cdot 10^6$, концентрацией полимера 120 г/л и безводный сульфат меди (II) марки х.ч. Реакцию комплексообразования проводили в два этапа: разбавленный до 30 г/л раствор полиакриловой кислоты нейтрализовали 10 %-м раствором гидроксида натрия до заданного pH. Затем при постоянном перемешивании и температуре 22 °С к раствору полиакриловой кислоты прибавляли по каплям заданное количество 10 %-го раствора сульфата меди (II) и 10 %-го раствора гидроксида натрия так, чтобы pH смеси изменялось в пределах ± 0.2 . Полученную смесь выдерживали при перемешивании в течение 2 ч и при необходимости корректировали pH раствора. Концентрацию полиакриловой кислоты изменяли в пределах от 2.2 до 17 г/л, сульфата меди (II) — от 2.3 до 9.6 ммоль/л и гидроксида натрия — от 3 до 380 ммоль/л. При больших концентрациях гидроксида натрия, когда pH превышала 11, пересчеты велись на концентрацию свободного гидроксида натрия. Полученный раствор переносили в предварительно нагретый до $(50-80) \pm 0.1$ °С реактор, из которого через определенные промежутки времени отбирали пробы, и охлаждали их до комнатной температуры льдом. Концентрацию комплексов в растворе измеряли спектрофотометрически на приборе Spescord M-80. Если окраска раствора была чрезмерно интенсивной, пробу разбавляли дистиллированной водой до измеряемой концентрации, а оптическую плотность исходного раствора рассчитывали по формуле:

$$D = D_i(V_o + V_w)/V_o, \quad (1)$$

где D_i — измеренная оптическая плотность разбавленного раствора; V_o — объем пробы, взятый из реактора; V_w — объем воды, добавленной к пробе.

Вязкость водных растворов полиакриловой кислоты и ее комплексов с медью измеряли на вискозиметре Бишофа с диаметром капилляра 0.73 мм при 22 °С.

При взаимодействии полиакриловой кислоты с ионами меди (II) образуются комплексы в широком диапазоне pH. При pH < 4 обычно выпадает осадок комплексов (рис. 1, кривая 1) вследствие низкой степени ионизации карбоксильных групп полиакриловой кислоты и, соответственно,

плохой растворимости комплексов с низким содержанием меди (II). При более высоких pH образуются водорастворимые комплексы меди (II) с полиакриловой кислотой. Растворимость таких комплексов, очевидно, зависит от количества ионизированных карбоксильных групп макромолекулы. При pH 6.2 растворимость комплексов сохраняется до соотношения концентрации карбоксильных групп к концентрации ионов меди (II), равного 3.3. Вязкость водных растворов полиакриловой кислоты снижается с увеличением концентрации ионов меди (II) в растворе (рис. 1, кривая 2). Это свидетельствует об образовании поперечных связей между мономерными звеньями полиакриловой кислоты и уменьшении объема макромолекулы в растворе. При концентрации ионов меди (II) в растворе выше 50 ммоль/л вязкость системы возрастает вследствие образования частиц гидроксида меди (II) или образования и агрегации нерастворимых комплексов меди (II) с полиакриловой кислотой. При pH раствора выше 10 комплексы меди (II) с полиакриловой кислотой частично разрушаются с образованием гидроксидов меди (II). Следует отметить, что вязкость растворов комплексов меди (II) с полиакриловой кислотой практически не изменяется с увеличением pH раствора от 6 до 10 (рис. 2, кривая 2), тогда как вязкость раствора полиакриловой кислоты заметно падает. Это, очевидно, свидетельствует о стабильности таких комплексов в данном диапазоне pH.

Исследование комплексообразования поликислот с ионами меди (II) показало [10—12], что при низких концентрациях ионов меди (II) в смеси образуются комплексы, связанные с двумя кар-

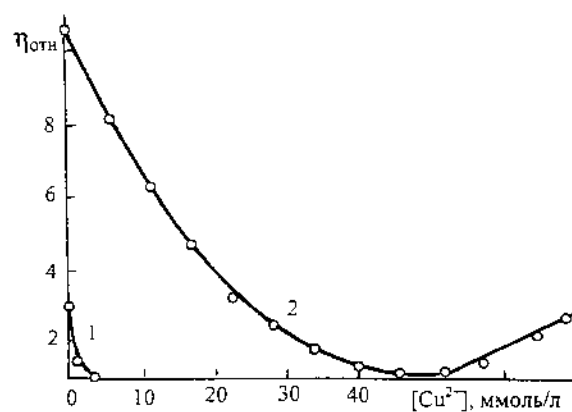


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости раствора комплекса полиакриловой кислоты с медью от концентрации ионов меди (II) в растворе полиакриловой кислоты с концентрацией 12 г/л при pH 3.0 (1) и 6.2 (2).

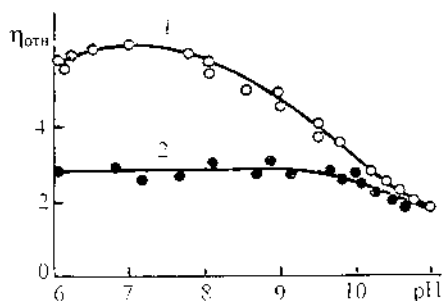
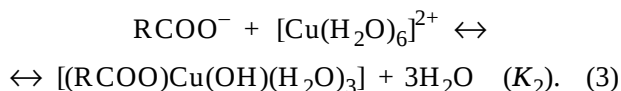
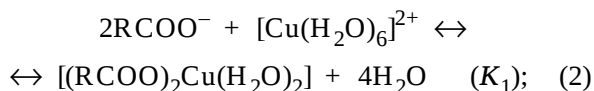
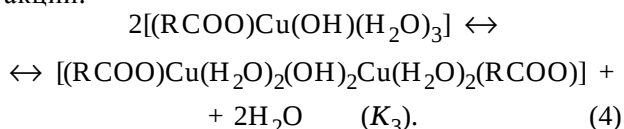


Рис. 2. Зависимость относительной вязкости раствора полиакриловой кислоты (1) и ее комплекса с медью (2) от pH смеси при концентрации полиакриловой кислоты 8.5 г/л и иона меди (II) 2.3 ммоль/л.

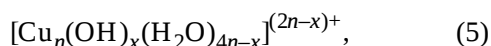
боксильными группами поликислоты, тогда как при высоких концентрациях ионов меди (II) один ион меди (II) связывает лишь одну карбоксильную группу и образуются гидроксокомплексы меди (II). В последнем случае, очевидно, возможно образование гидроксокомплексов между двумя ионами меди (II). В общем случае комплексообразование между ионами меди (II) и карбоксильными группами полиакриловой кислоты можно описать выражениями:



Формирование гидроксокомплексов между двумя ионами меди (II), очевидно, протекает по реакции:



При избытке ионов меди (II) в растворе также протекает реакция образования гидроксидов меди (II) с формированием полиионов типа:



которые адсорбируются на макромолекулах комплексов полиакриловой кислоты с медью, образуя сильно нерастворимые гидратированные частицы.

В результате нагревания водных растворов комплексов меди (II) с полиакриловой кислотой при pH > 8 до 55 °C окраска раствора изменяется от голубой до светло-коричневой. Как показали спектрофотометрические исследования, при этом исчезает полоса поглощения в области 700–800 нм, характерная для гидратированных ионов ме-

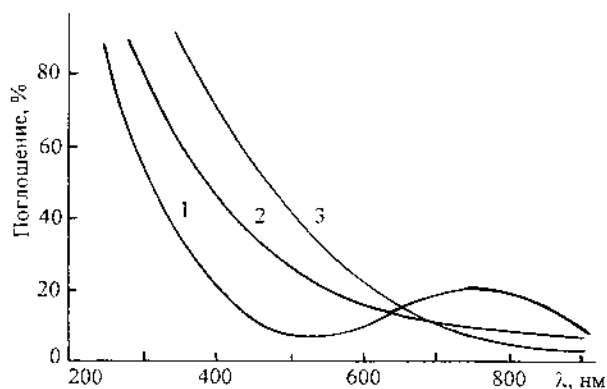
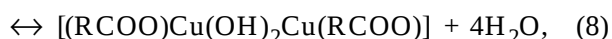
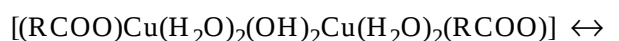
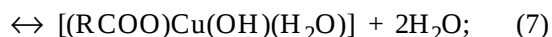
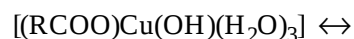
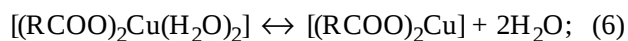
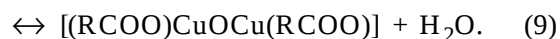
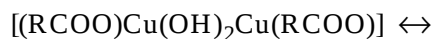


Рис. 3. Спектры комплекса полиакриловой кислоты с медью при комнатной температуре (1) и после нагревания при 70 °C в течение 20 (2) и 100 мин (3) при концентрации полиакриловой кислоты 17 г/л, иона меди (II) — 2.3 ммоль/л и pH 9.5.

ди (II), а интенсивность поглощения в области ниже 600 нм значительно возрастает (рис. 3) с увеличением степени превращения комплекса. Растворимость комплексов при этом не исчезает и не наблюдается выпадения частиц соединений меди (II) при низких начальных концентрациях ионов меди (II) в растворе. Растворы хранятся без изменений в течение нескольких месяцев. По нашему мнению, при нагревании комплексов меди (II) с полиакриловой кислотой последние теряют слабо связанную воду во внешней сфере иона меди (II) по реакциям:



возможно также протекание реакции:



Аналогичные реакции наблюдаются при нагревании комплексов меди (II) с уксусной кислотой [13]. Интенсивность поглощения в области 550 нм после завершения реакции практически пропорциональна концентрации ионов меди (II) в смеси и мало зависит от концентрации полиакриловой кислоты и pH смеси в области 8–11 (рис. 4, прямая 1). Аналогичные данные получены при восстановлении комплексов меди (II) с дендримерами полиамидамина и полипропиленimina до частиц меди (II) [14, 15].

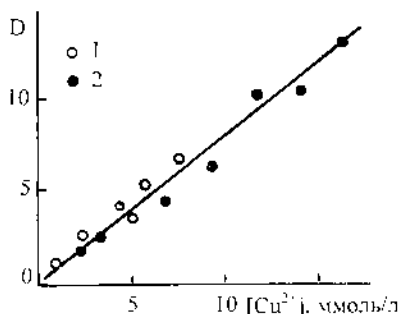


Рис. 4. Зависимость оптической плотности при длине волны 550 нм раствора комплекса иона меди (II) с полиакриловой кислотой, полученного при концентрации полиакриловой кислоты 4.3—17 г/л, pH 8.5—10 и нагретого при температуре 55—80 °С в течение 3 ч, от начальной концентрации иона меди (II) в растворе (1) и при поэтапном прибавлении раствора солей меди (II) к уже полученному и нагретому при 70 °С в течение 2 ч комплексу меди (II) с полиакриловой кислотой при концентрации полиакриловой кислоты 17 г/л и pH 9.6 (2).

Добавление солей меди (II) к продукту реакции, полученному при нагревании комплексов меди (II) с полиакриловой кислотой при 70 °С, и нагревание последнего до этой температуры приводит к росту интенсивности поглощения в области ниже 500 нм, причем образования дисперсии оксидов меди (II) не наблюдается вплоть до концентрации ионов меди (II) в смеси 14—15 ммоль/л (рис. 4, прямая 2). При концентрации ионов меди (II) выше 18 ммоль/л после остывания смеси образуется дисперсия, содержащая частицы оксида меди (II), стабилизированная комплексом меди (II) с полиакриловой кислотой. Прибавление раствора аммиака к дисперсии приводит к ее медленному растворению с образованием раствора ярко-синего цвета.

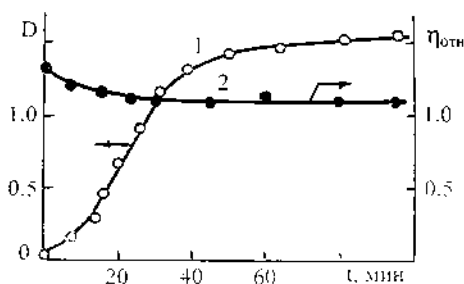


Рис. 5. Изменение оптической плотности раствора комплекса полиакриловой кислоты с медью (1) и его относительной вязкости (2) во времени при начальной концентрации полиакриловой кислоты 2.7 г/л, иона меди (II) — 2.3 ммоль/л, pH 9.2, температуре 70 °С и длине волны 430 нм.

Исследование кинетики процесса дегидратации комплексов показало (рис. 5, 6), что кинетическая кривая состоит из трех участков: медленного возрастания скорости, связанного с нагреванием реакционной смеси до заданной температуры, участка постоянства скорости и участка торможения, связанного с исчерпанием гидратированного комплекса меди (II) с полиакриловой кислотой. Следует отметить, что в процессе реакции вязкость раствора незначительно снижается (рис. 5, кривая 2). Увеличение температуры реакционной смеси (рис. 6), начальной концентрации ионов меди (II), полиакриловой кислоты и pH приводит к росту скорости реакции на линейном участке кинетической кривой. Порядок реакции по реагентам, рассчитанный в логарифмических координатах, зависит от pH среды. При pH ниже 11 он равен 1.3 ± 0.2 по полиакриловой кислоте, 1.4 ± 0.3 — по иону меди (II) и 0.9 ± 0.2 — по гидроксильным ионам. При концентрации щелочи выше 0.01 моль/л порядок по ионам меди (II) равен 2.6 ± 0.8 , а по гидроксильным ионам — 2.4 ± 0.7 . Эффективная энергия активации процесса, рассчитанная в аррениусовских координатах, оказалась равной 39 ± 6 кДж/моль.

При отношении концентраций звеньев полиакриловой кислоты к концентрации ионов меди (II) в смеси ниже 3 в соответствии с реакциями (2)—(4) концентрация комплексов меди (II) с полиакриловой кислотой может быть найдена по уравнениям:

$$[(\text{RCOO})_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2] = K_1 F_2^2 ([\text{Cu}^{2+}]_0 - F_1), \quad (10)$$

$$[(\text{RCOO})\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3] = K_2 F_2 [\text{OH}^-] ([\text{Cu}^{2+}]_0 - F_1); \quad (11)$$

$$[(\text{RCOO})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{RCOO})] =$$

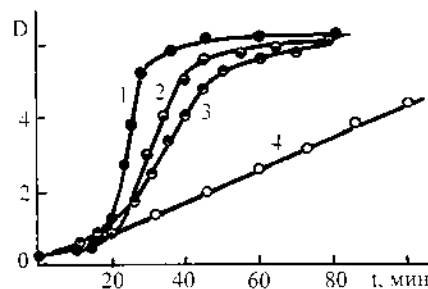


Рис. 6. Изменение во времени оптической плотности раствора комплекса полиакриловой кислоты с медью при начальной концентрации полиакриловой кислоты 17 г/л, иона меди (II) 6.9 ммоль/л, pH 10, температуре 80 (1), 72 (2), 65 (3), 55 (4) °С и длине волны 430 нм.

$$= K_3 K_2^2 F_2^2 [\text{OH}^-]^2 ([\text{Cu}^{2+}]_0 - F_1)^2, \quad (12)$$

$F_1 = [(\text{RCOO})_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2] + [(\text{RCOO})\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3] + 2[(\text{RCOO})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{RCOO})]$,
 $F_2 = [\text{RCOO}^-]_0 - (2[(\text{RCOO})_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2] + [(\text{RCOO})\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3] + 2[(\text{RCOO})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{RCOO})])$; $[\text{Cu}^{2+}]_0$; $[\text{RCOO}^-]_0$ — начальные концентрации ионов меди (II) и звеньев полиакриловой кислоты в растворе.

Водорастворимые обезвоженные комплексы меди (II) с полиакриловой кислотой образуются при соотношении концентраций звеньев полиакриловой кислоты к ионам меди (II) ниже 10, поэтому можно полагать, что

$$[\text{RCOO}^-]_0 \gg (2[(\text{RCOO})_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2] + [(\text{RCOO})\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3] + 2[(\text{RCOO})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{RCOO})]); \quad (13)$$

$$F_2 = [\text{RCOO}^-]_0. \quad (14)$$

Следует отметить, что в данном случае одна макромолекула полиакриловой кислоты может связывать до 1000 ионов меди (II).

Суммируя выражения (10)–(12) с учетом (14), получим:

$$F_1 = (K_1[\text{RCOO}^-]_0^2 + K_2[\text{RCOO}^-]_0[\text{OH}^-]) \times \\ \times ([\text{Cu}^{2+}]_0 - F_1) + 2K_3K_2^2[\text{RCOO}^-]_0^2[\text{OH}^-]^2([\text{Cu}^{2+}]_0 - F_1)^2. \quad (15)$$

Уравнение (15) позволяет найти величину:

$$F_1 = F_3 - \{F_3^2 - F_4\}^{1/2}, \quad (16)$$

где $F_3 = (K_1[\text{RCOO}^-]_0^2 + K_2[\text{RCOO}^-]_0[\text{OH}^-] + 1)/(4K_3K_2^2[\text{RCOO}^-]_0^2[\text{OH}^-]^2 + [\text{Cu}^{2+}]_0)$,
 $F_4 = (K_1[\text{RCOO}^-]_0^2 + K_2[\text{RCOO}^-]_0[\text{OH}^-])([\text{Cu}^{2+}]_0)/(2K_3K_2^2[\text{RCOO}^-]_0^2[\text{OH}^-]^2 + [\text{Cu}^{2+}]_0^2)$.

Уравнения (10)–(12) и (16) позволяют найти концентрации комплексов меди (II) с полиакриловой кислотой, образующихся при комнатной температуре. Полагая, что дегидратация комплексов при их нагревании протекает по реакции первого порядка, скорость реакции равна:

$$W = k\{(K_1[\text{RCOO}^-]_0^2 + K_2[\text{RCOO}^-]_0[\text{OH}^-])([\text{Cu}^{2+}]_0 - F_1) + K_3K_2^2[\text{RCOO}^-]_0^2[\text{OH}^-]^2([\text{Cu}^{2+}]_0 - F_1)^2\}, \quad (17)$$

где k — эффективная константа скорости дегидратации комплексов.

При $F_3 \gg F_4$ $F_1 = 0$ и практически вся медь входит в состав комплексов, тогда

$$W = k\{(K_1[\text{RCOO}^-]_0^2 + K_2[\text{RCOO}^-]_0[\text{OH}^-])[\text{Cu}^{2+}]_0 + K_3K_2^2[\text{RCOO}^-]_0^2[\text{OH}^-]^2[\text{Cu}^{2+}]_0^2\}. \quad (18)$$

Из выражения (18) следует, что порядки реакции по мономерному звену полиакриловой кислоты могут меняться от 1 до 2, по гидроксильному иону — от 0 до 2, по иону меди (II) — от 1 до 2, что совпадает с экспериментально найденными порядками реакции при низких концентрациях гидроксида натрия в реакционной среде. Дробные порядки реакции по реагентам, найденные экспериментально, свидетельствуют о том, что в данном диапазоне концентраций реагентов образуются комплексы меди (II) с полиакриловой кислотой разного состава.

При $F_3 \ll F_4$

$$F_1 = \{[\text{RCOO}^-]_0(K_1[\text{RCOO}^-]_0 + K_2[\text{OH}^-] + 2K_3K_2^2[\text{RCOO}^-]_0[\text{OH}^-]^2[\text{Cu}^{2+}]_0)[\text{Cu}^{2+}]_0\} / \\ (K_1[\text{RCOO}^-]_0^2 + K_2[\text{RCOO}^-]_0[\text{OH}^-] + 1 + 4K_3K_2^2[\text{RCOO}^-]_0^2[\text{OH}^-]^2[\text{Cu}^{2+}]_0). \quad (19)$$

При очень низких концентрациях реагентов в реакционной смеси

$$1 \gg K_1[\text{RCOO}^-]_0^2 + K_2[\text{RCOO}^-]_0[\text{OH}^-] + 4K_3K_2^2[\text{RCOO}^-]_0^2[\text{OH}^-]^2[\text{Cu}^{2+}]_0; \quad (20)$$

$$F_1 = (K_1[\text{RCOO}^-]_0 + K_2[\text{OH}^-] + 2K_3K_2^2[\text{RCOO}^-]_0[\text{OH}^-]^2[\text{Cu}^{2+}]_0) / \\ [\text{Cu}^{2+}]_0[\text{RCOO}^-]_0. \quad (21)$$

Если концентрации реагентов достаточно высокие, то

$$1 \ll K_1[\text{RCOO}^-]_0^2 + K_2[\text{RCOO}^-]_0[\text{OH}^-] + 4K_3K_2^2[\text{RCOO}^-]_0^2[\text{OH}^-]^2[\text{Cu}^{2+}]_0, \quad (22)$$

$$F_1 = [\text{Cu}^{2+}]_0 + 2K_3K_2^2[\text{RCOO}^-]_0[\text{OH}^-]^2[\text{Cu}^{2+}]_0^2 / \\ (K_1[\text{RCOO}^-]_0 + K_2[\text{OH}^-] + 4K_3K_2^2[\text{RCOO}^-]_0^2[\text{OH}^-]^2[\text{Cu}^{2+}]_0). \quad (23)$$

Из выражения (17) с учетом (23) получим:

$$W = k\{(K_1[\text{RCOO}^-]_0 + K_2[\text{OH}^-]) \cdot 2K_3K_2^2[\text{RCOO}^-]_0^2[\text{OH}^-]^2[\text{Cu}^{2+}]_0^2 / \\ (K_1[\text{RCOO}^-]_0 + K_2[\text{OH}^-] + 4K_3K_2^2[\text{RCOO}^-]_0^2[\text{OH}^-]^2[\text{Cu}^{2+}]_0) + 4K_3^2K_2^6[\text{RCOO}^-]_0^4[\text{OH}^-]^6 \cdot \\ [\text{Cu}^{2+}]_0^4 / (K_1[\text{RCOO}^-]_0 + K_2[\text{OH}^-] + 4K_3K_2^2[\text{RCOO}^-]_0^2[\text{OH}^-]^2[\text{Cu}^{2+}]_0^2)\}. \quad (24)$$

Как видно из выражения (24), диапазон изменения порядков реакции по реагентам значительно увеличивается. Порядок по мономерному звену полиакриловой кислоты и по иону меди (II) может изменяться от 1 до 4, а по гидроксильным ионам — от 0 до 6. Существенное увеличение

концентрации гидроксида натрия в реакционной среде (при pH намного выше 11) приводит к увеличению порядков реакции по иону меди (II) и гидроксильному иону. Однако в данном случае наблюдается образование дисперсии оксида меди (II) в значительных количествах уже при очень низких начальных концентрациях иона меди (II) в смеси.

РЕЗЮМЕ. Досліджено взаємодію йонів міді (II) з поліакриловою кислотою у водному розчині. Показано, що в'язкість водних розчинів поліакрилової кислоти зменшується із збільшенням концентрації йонів міді (II), що обумовлено комплексоутворенням між ними. Досліджено кінетику реакції дегідратації комплексів міді (II) з поліакриловою кислотою. Порядки реакції за реагентами залежать від концентрації гідроксиду натрію в розчині і змінюються від 1.4 до 2.6 по йону міді (II) і від 0.9 до 2.4 — по гідроксильному йону. Порядок реакції по мономерній ланці поліакрилової кислоти дорівнює 1.2, а ефективна енергія активації складає 39 кДж/моль. Запропоновано механізм процесу, який описує одержані експериментально порядки реакції.

SUMMARY Interaction of copper (II) ions with polyacrylic acid in the water solution showed that the viscosity of water solutions of polyacrylic acid decreases with the increase of the copper (II) ion concentration that is result of complex formation. Kinetics of dehydration of the complexes of copper (II) ion was investigated. The reaction orders depend on the concentrations of sodium hydroxide in the solution and changes from 1.4 to 2.6 on the copper (II) ion and from 0.9 to 2.4 on the hydroxyl

ion. The reaction order on the monomer link of polyacrylic acid is 1.2, and effective activation energy is 39 kJ/mol. The mechanism of the process describing experimental results is proposed.

1. *Esumi K., Ogihara K., Meguro K.* // Bull. Chem. Soc. Japan. -1984. -57, № 3. -P. 1202.
2. *Olinikova M., Muraviev D., Valiente M.* // Anal. Chem. -1999. -71. -P. 4866—4872.
3. *Duteil A., Queau R.* // Chem. Matter. -1993. -5. -P. 341—342.
4. *Toshima N., Wang Y.* // Langmuir. -1994. -10, № 8. -P. 4574—4581.
5. *Fujimoto T., Terauchi S., Umehara H., et al.* // Chem. Matter. -2001. -13. -P. 1057—1060.
6. *Kolawole E.G., Mathieson S.M.* // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. -1979. -17, № 9. -P. 573—578.
7. *Marinski J.A., Ansapach W.M.* // J. Phys. Chem. -1975. -№ 5. -P. 439—443.
8. *Kolawole E.G., Mathieson S.M.* // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. -1977. -15, № 10. -P. 2291—2295.
9. *David C., Panw A.D., Geuskens G.* // J. Polym. Sci. Pt. C-1. -1968. -№ 22. -P. 319—323.
10. *Mandel M., Leyete J.C.* // J. Polym. Sci. Pt. A. -1964. -2, № 6. -P. 2883—2887.
11. *Kolawole E.G., Bello M.A.* // Eur. Polym. J. -1980. -16, № 4. -P. 325—329.
12. *Кисленко В.Н., Олійник Л.П.* // Журн. прикл. химии. -2002. -75, № 9. -С. 1529—1532.
13. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. -М.: Мир, 1969. -Т. 3.
14. *Crooks R.C., Zhao M., Sun L., et al.* // Accounts of Chem. Res. -2001. -34, № 3. -P. 181.
15. *Floriano P.N.* // J. Amer. Chem. Soc. -2001. -123, № 43. -P. 10545—10549.

Национальный университет "Львовская политехника"

Поступила 12.09.2005

УДК 541.183

В.К. Погорельый, О.А. Казакова, В.М. Гунько, В.Н. Барвинченко, Е.М. Пахлов, О.В. Смирнова **ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ И ПРИРОДЫ ПОВЕРХНОСТИ НА АДсорбЦИЮ** **КОРИЧНОЙ И КОФЕЙНОЙ КИСЛОТ**

По результатам квантово-химических расчетов свободной энергии адсорбции коричной кислоты на аэросиле установлено, что ее изменение монотонно уменьшается с ростом полярности и протонноакцепторной способности растворителя, предложена структура адсорбционных комплексов с участием линейных димеров кислоты, согласующаяся с экспериментальными и расчетными данными. На примере коричной и кофейной кислот показано существенное влияние свойств молекул адсорбата на закономерности адсорбции на гидрофобизированных поверхностях, связанное с введением ОН-заместителей в фенильное кольцо.

Процессы сольватации, характерные для всех без исключения растворов, играют существенную

роль в изменении физико-химических свойств как растворенного вещества, так и растворителя. Наи-

© В.К. Погорельый, О.А. Казакова, В.М. Гунько, В.Н. Барвинченко, Е.М. Пахлов, О.В. Смирнова, 2007

более важным эффектом сольватации является поляризация химических связей, вплоть до диссоциации, изменение соотношения молекулярных и ионных форм, и, как следствие, изменение самой реакционной способности адсорбата. Для большинства химических и биохимических превращений свойства растворителя определяют не только возможность реакции, но ее механизм и кинетику [1].

Естественно, не менее важны сольватационные эффекты и в гетерогенных системах, например, при адсорбции из растворов на поверхности твердых тел. Диффузия молекулы адсорбата к границе раздела фаз сопровождается частичной или полной десольватацией как молекулы, так и самой поверхности. Взаимодействие с реакционными центрами поверхности может проходить либо в результате непосредственного контакта, либо с участием промежуточных молекул растворителя. И в том, и в другом случаях результат будет определяться соотношением вкладов собственно адсорбционного взаимодействия и десольватационных эффектов [2]. Следует добавить, что если взаимодействие с поверхностью не сопровождается образованием новых химических связей и в нем участвуют только межмолекулярные силы, то процесс адсорбции можно рассматривать как сольватацию реакционных центров поверхности молекулами адсорбата со всеми вытекающими отсюда последствиями.

В настоящей работе приведены результаты исследования закономерностей адсорбции биоактивных молекул на поверхности высокодисперсного непористого кремнезема в зависимости от природы растворителя. В качестве биоактивных молекул выбраны коричневая и кофейная (3,4-дигидроксикоричневая) кислоты, которые обладают двойственной реакционной способностью (гидрофобные арильные Н-радикалы, гидрофильные карбоксильные группы и фенильные гидроксилы) по отношению к активным центрам (силанольные группы $\text{SiO}-\text{H}$) поверхности, что предполагает многообразие адсорбционных комплексов. Это представляется тем более интересным, что названные кислоты характеризуются повышенной физиологической активностью, содержатся в ценных лекарственных растениях и их использование эффективно в комбинации с различными энтеросорбентами [3].

Свободная энергия сольватации (ΔG_s), структурные и электронные параметры кластеров кремнезема, их адсорбционных комплексов с мономерами и димерами коричневой кислоты были рас-

считаны полуэмпирическим методом РМЗ (пакет GAMESOL, версия 3.1) с использованием модели сольватации SM5.42 [4].

Свободную энергию сольватации молекул можно определить, используя их геометрию в газовой фазе:

$$\Delta G_s(R) = \Delta G_{EP} + G_{CDS},$$

где $\Delta G_{EP} = \Delta E_E + G_P$ — электростатическая компонента ΔG_s (рассчитывается методом самосогласованного поля), ΔE_E — энергия деформации плотности заряда молекулы, вызванная поляризацией растворителем; G_P — энергия взаимодействия молекулы с растворителем с учетом реорганизации последнего; $G_{CDS} = \sum A_k \sigma_k$, где A_k — доступная поверхность атома k , σ_k — атомарное поверхностное натяжение атома k (функция пространственной геометрии раствора и набора параметров растворителя).

ΔG_s рассчитывали с учетом релаксации геометрии при сольватации:

$$\Delta G_s = G(l, R_e(l)) - G(g, R_e(g)) = E(l, R_e(l)) + G_P(R_e(l)) + G_{CDS}(R(l)) - E(g, R_e(g)),$$

где индексы l и g соответствуют жидкой и газовой фазе, а R — равновесная геометрия системы. Сольватационная модель SM5.42 детально описана в работах [4, 5].

Для расчета распределения свободной энергии адсорбции $f(\Delta G)$ в качестве уравнения изотермы адсорбции было использовано интегральное уравнение Фредгольма первого рода с изотермой Ленгмюра в качестве ядра [6]:

$$\theta = \int \frac{C_{eq} \exp(-\Delta G / R_g T)}{1 + C_{eq} \exp(-\Delta G / R_g T)} f(\Delta G) d(\Delta G),$$

где $\theta = \Gamma / \Gamma_m$ — относительная адсорбция; Γ_m — монослойное покрытие. Это уравнение решали, используя модифицированный метод регуляризации CONTIN [7].

Адсорбцию коричневой кислоты из инертных растворителей проводили из гексана, четырехлористого углерода, хлороформа, дихлорэтана [8]; сравнительную адсорбцию коричневой и кофейной кислот — из этанола и водно-этанольных растворов (1:1) при pH 2 на протяжении 2 ч при температуре 20 °C; pH растворов изменяли, добавляя HCl (ч.д.а.). Кислотность водно-спиртовых растворов контролировали pH-метром 5170. Адсорбентом служил пирогенный высокодисперсный кремнезем А-300 (удельная поверхность 300 м²/г, производства Калушского опытно-экспериментального завода ИХП НАН Украины, ГОСТ 4922-

Т а б л и ц а 1

Энергетические параметры коричной кислоты в различных средах и заряды на атомах карбоксильной группы (–COOH)

Растворитель	$Y = (\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1)$	μ	$-\Delta G_s$, кДж/моль	$-\Delta G_{ads}$, кДж/моль		$-q_O$	$-q_{O(H)}$	q_H
				расчет	эксперимент			
Гексан	0.19	3.19	34	27	26.3	0.551	0.509	0.394
CCl ₄	0.23	3.29	38	26	22.9	0.559	0.509	0.396
Хлороформ	0.36	3.63	46	19	21.7	0.584	0.507	0.403
Дихлорэтан	0.43	3.84	47	16	21.4	0.598	0.505	0.407
Этанол	0.47	3.96	53	8		0.605	0.505	0.409
Вода + этанол (1:1)					6.72			
Вода	0.49	4.03	35	6		0.604	0.510	0.408
Газовая фаза			—	37		0.405	0.305	0.225

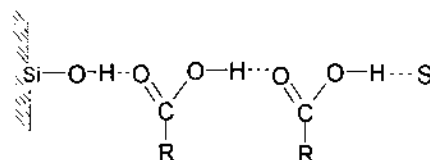
П р и м е ч а н и е. Y — полярность растворителя, μ — дипольный момент, ΔG_s — энергия сольватации, ΔG_{ads} — энергия взаимодействия молекулы коричной кислоты с кластером кремнезема.

77) и метилированный кремнезем с различной степенью замещения гидроксильных групп на триметилсилильные — M261 (100 %), M269 (77 %), M267 (41.5 %), M270 (12.6 %).

Адсорбционный эксперимент (приготовление растворов, определение концентраций адсорбированных кислот) проводили, как описано в работе [8].

Ранее [8] нами изучена адсорбция коричной кислоты на поверхности кремнезема из растворителей различной природы — инертных и протонноактивных, то есть способных образовывать водородные связи. Было установлено, что полученные из эксперимента параметры адсорбции (a_{max} , K_{ads} и ΔG_{ads}) монотонно уменьшаются с ростом полярности и протонноакцепторной (электронодонорной) способности растворителя. Следовательно, основной вклад в сольватацию молекул адсорбата вносят электростатическое взаимодействие и водородные связи. Анализ ИК-спектров в области валентных колебаний свободных силанольных групп поверхности и карбонильных групп кислот показал, что в образовании адсорбционных комплексов основную роль играют водородные связи $\geq Si-OH \cdots O=C <$.

Поскольку карбоновые кислоты в растворе сильно самоассоциированы и образуют относительно прочные циклические димеры, возникает вопрос, сопровождается ли адсорбция кислоты диссоциацией димеров? Мы предположили, что полной диссоциации как таковой не происходит, адсорбции предшествует разрыв одной водородной связи и на поверхности адсорбируется линейный димер кислоты, который может быть частично сольватирован:



Предложенная схема предусматривает минимизацию энергетических затрат за счет частичной десольватации и разрыва лишь одной водородной связи $>C-O-H \cdots O=C<$ при переходе циклического димера в линейный.

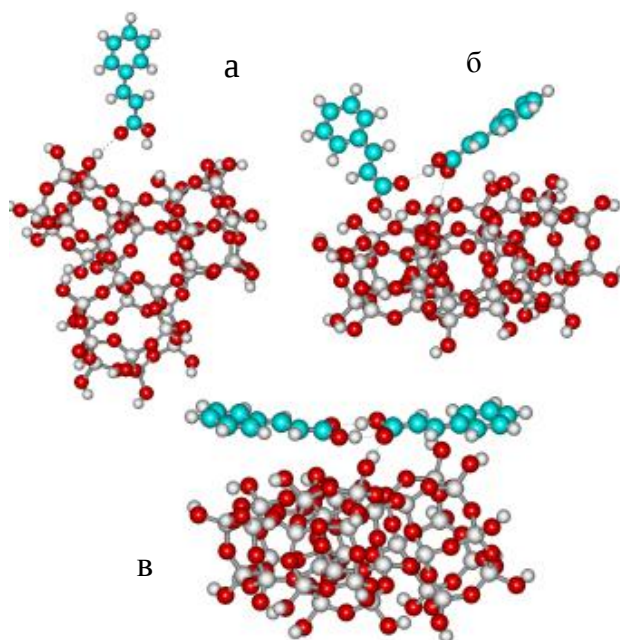


Рис. 1. Кластер кремнезема с адсорбированной коричной кислотой: а — молекулой; б — линейным; в — циклическим димером.

Для проверки высказанных предположений, с целью разделения сольватационных и адсорбционных вкладов и для выяснения механизма адсорбции коричной кислоты на поверхности высокодисперсного кремнезема из разных растворителей мы провели квантово-химические расчеты параметров адсорбции молекулы коричной кислоты в различных средах — гексане, четыреххлористом углероде, хлороформе, дихлорэтаноле, этаноле и воде (табл. 1), ее димеров и адсорбционных комплексов с поверхностью кремнезема, моделируемой кластерами из 36 тетраэдров $\text{SiO}_{4/2}$ (рис. 1). Оказалось, что увеличение полярности растворителей приводит к усилению поляризующего действия растворителя на молекулу коричной кислоты и, тем самым, к перераспределению электронной плотности на атомах карбоксильной группы. Повышается протонодонорная способность (увеличивается заряд q_{H}) молекулы адсорбата и электронодонорная способность атома кислорода карбонильной группы (табл. 1), вследствие чего, по-видимому, увеличивается энергия взаимодействия молекул коричной кислоты в димере, что затрудняет образование адсорбционных комплексов с поверхностью кремнезема.

Результаты расчетов адсорбционных комплексов димеров коричной кислоты с кластером кремнезема в водной среде подтверждают возможность их преобладания над комплексами моно-

Т а б л и ц а 2

Параметры димеров коричной кислоты и их адсорбционных комплексов с кластером кремнезема

Димер	Растворитель	μ	$-q_{\text{O}}$	$-q_{\text{O(H)}}$	q_{H}	$-\Delta G_s$	$-\Delta G_{\text{ads}}$
						кДж/моль	
Линейный	Вода	3.68	0.607	0.501	0.411	26	21
	Гексан	1.90	0.566	0.501	0.396	28	31
	Газовая фаза		0.438	0.296	0.229	—	38
Циклический	Вода	1.14	0.599	0.529	0.404	19	15
	Гексан	0.82	0.577	0.515	0.407	28	6
	Газовая фаза		0.462	0.324	0.274		3

меров (рис. 1, б, в). Взаимодействие с поверхностью кремнезема может приводить к разрыву одной водородной связи в димере и образованию адсорбционного комплекса с силанольной группой поверхности (рис. 1, б). При этом снижается свободная энергия сольватации димера и стабилизируется адсорбционный комплекс (табл. 2).

Распределение свободной энергии адсорбции $f(\Delta G)$ (рис. 2) было рассчитано методом регуляризации по изотермам адсорбции коричной кислоты из разных растворителей на поверхности кремнезема (рис. 3). Изменение $|\Delta G_{\text{ads}}|$ уменьшается с увеличением полярности растворителя, что объясняется ростом ΔG_s (по данным квантово-химических расчетов). Кроме того, повышение прочности комплексов димеров коричной кислоты снижает вероятность разрыва водородных связей в димере и образования водородных связей с силаноль-

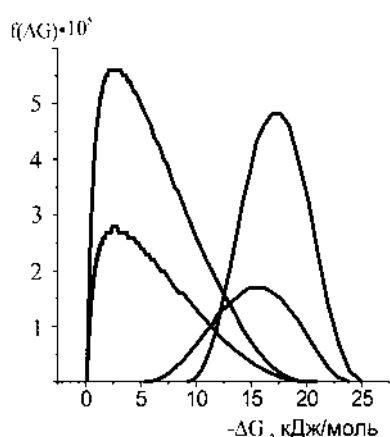


Рис. 2. Расчет свободной энергии адсорбции коричной кислоты на поверхности кремнезема из разных растворителей, проведенный по изотермам адсорбции: 1 — C_6H_{14} ; 2 — CCl_4 ; 3 — CHCl_3 ; 4 — $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.

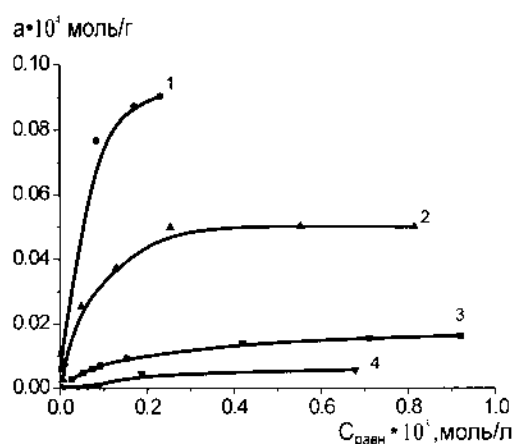


Рис. 3. Изотермы адсорбции коричной кислоты на поверхности кремнезема из растворителей: 1 — гексан; 2 — CCl_4 ; 3 — хлороформ; 4 — дихлорэтан.

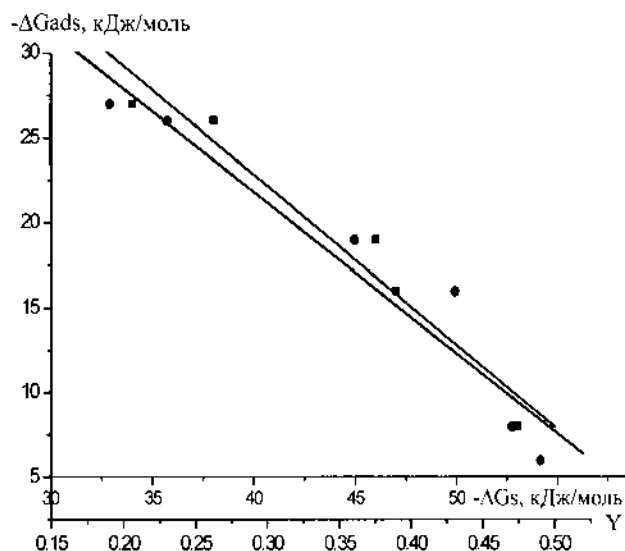


Рис. 4. Зависимость энергии адсорбции коричной кислоты из разных растворителей на поверхности кремнезема от энергии сольватации (Π) и полярности растворителя (O).

ными группами поверхности кремнезема.

В табл. 1 приведено сопоставление экспериментальных величин адсорбции [8] с рассчитанными теоретически, а на рис. 4 — зависимости этих характеристик от полярности растворителя и изменения свободной энергии сольватации. Их качественное и практически количественное согласие свидетельствует о правильности выводов о структуре адсорбционных комплексов, сделанных в результате совместного анализа адсорбционных данных, сдвигов частот валентных колебаний в ИК-спектрах и квантово-химических расчетов.

Так как кофейная кислота, в соответствии со строением, не растворяется в инертных растворителях, была проведена сравнительная адсорбция коричной и кофейной кислот из водно-этанольного раствора (1:1) на различных адсорбентах.

Ранее мы отмечали, что адсорбция определяется, помимо сольватационных эффектов, химической природой поверхности и структурой молекул адсорбата. Поскольку молекулы коричной и кофейной кислот обладают двойственной реакционной способностью (гидрофобные арильные Н-радикалы, гидрофильные карбоксильные группы и фенильные гидроксилы), можно было ожидать нетривиальных зависимостей адсорбции этих кислот от степени гидрофобизации поверхности, то есть от степени замещения силанольных групп метильными (α). Соответствующие экспериментальные результаты представлены на рис. 5.

Как и следовало ожидать, гидрофобизация поверхности существенно влияет на адсорбционный процесс, но зависимости имеют резко отличающийся характер. Так, для коричной кислоты кривая $a = f(\alpha)$ имеет максимум при $\alpha = 45\%$, тогда как для кофейной — это монотонно ниспадающая кривая. Это означает, что процесс адсорбции карбоновых кислот на гидрофобизированной поверхности диоксида кремния нельзя описать только одним типом взаимодействия. Экспериментальные данные указывают на то, что с поверхностными центрами кислоты реагируют как по гидрофильному, так и по гидрофобному механизмам. Однако соотношение вкладов этих механизмов диктуется химическим строением адсорбата. Так, адсорбция коричной кислоты обусловлена электростатическими и водородными связями между группами Si-OH и -COOH (гидрофильный вклад), а также поляризационными и дисперсионными силами взаимодействия между алкильными и арильными фрагментами (гидрофобный вклад). Поскольку специфические взаимодействия с водородной связью характеризуются большей силой, чем неспецифические, то с ростом степени гидрофобности поверхности величина адсорбции после $\alpha > 50\%$ начинает снижаться.

Иная картина наблюдается для кофейной кислоты. В ее молекулу введены две гидроксильные группы фенольного типа, что исключает проявление гидрофобных свойств арильным кольцом. Именно поэтому функция $a = f(\alpha)$ монотонно па-

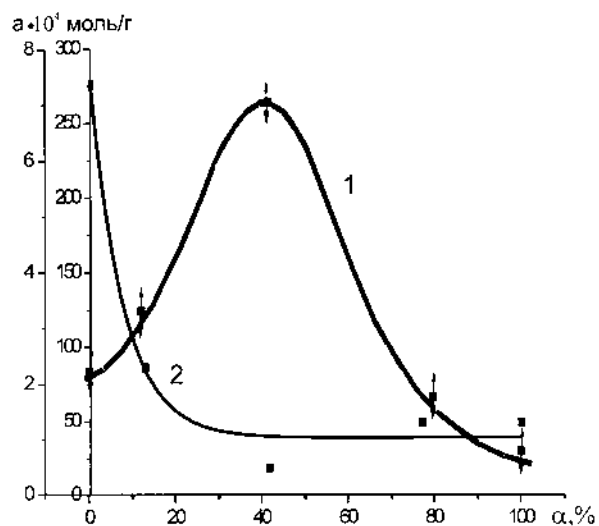


Рис. 5. Зависимость величины адсорбции коричной (1) и кофейной (2) кислот из водно-этанольных растворов (1:1, pH 2) от степени замещения гидроксильных групп поверхности кремнезема метильными группами.

дает с ростом гидрофобности поверхности.

Установлено, что изменение свободной энергии адсорбции монотонно уменьшается с ростом энергии сольватации, которая в основном определяется полярностью и протонноакцепторной способностью растворителя.

Характер зависимости адсорбции от степени гидрофобизации поверхности кремнезема резко меняется при переходе от коричной кислоты к кофейной. Для коричной кислоты, обладающей гидрофильными и гидрофобными центрами взаимодействия с поверхностью, зависимость имеет колоколообразный характер с максимумом при 45.5 % степени метилирования поверхности. Напротив, для кофейной кислоты подобная зависимость монотонно убывает, поскольку введение в ароматическое ядро двух гидроксильных групп лишает молекулу способности к гидрофобному взаимодействию.

Совместный анализ адсорбционных данных, изменения частотных колебаний групп Si-OH и O=C в ИК-спектрах и квантово-химических расчетов позволили предложить структуру адсорбционных комплексов с участием линейных димеров кислоты.

РЕЗЮМЕ. На прикладі коричневої і кавової кислот показано, що зміна вільної енергії адсорбції монотонно зменшується з ростом полярності і протонноакцепторної здатності розчинника, запропоновано структуру адсорбційних комплексів за участю лінійних димерів кислоти. Встановлено істотний вплив властивостей молекул ад-

сорбата на закономірності адсорбції на гідрофобізованих поверхнях, пов'язаний із введенням OH-заступників у фенільне кільце. Використані в квантово-хімічних розрахунках наближення дали результати, що кількісно і якісно погоджуються з експериментом.

SUMMARY. On an example of cinnamic and caffeic acids it is established, that change of free energy of adsorption monotonously decreases with growth of polarity and ability of solvent, the structure of adsorption complexes with participation of linear dimers of acids is offered. Essential influence on laws of adsorption on hydrophobised surfaces of properties of adsorbate molecules, connected with introduction of OH-groups in phenyl ring is established. Used in theoretical calculations of approximation results, quantitatively and qualitatively agreed with experiment yielded.

1. Чувев Г.Н., Базилевский М.В. // Успехи химии. -2003. -72, № 9. -С. 827—847.
2. Reichardt C. Solvents and Solvent Effect in Organic Chemistry. -VCH: Weinbeirn, 1988.
3. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А.А. Чуйко. -Киев: Наук. думка, 2003.
4. Xidos J.D., Li J., Zhu T., Hawkins G.D. et al. // Comp. Chem. -1993. -14. -P. 1347.
5. Cramer C.J., Truhlar D.G. // Chem. Rev. -1999. -99. -P. 2161.
6. Adamson A.W., Gast A.P. // Phys. Chem. Surface. -New York: Wiley, 1997.
7. Provencher S.W. // Comput. Phys. Commun. -1982. -27. -P. 213.
8. Погорельный В.К., Барвинченко В.Н., Пахлов Е.М., Смирнова О. В. // Коллоид. журн. -2005. -67, № 2. -С. 1—5.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

Поступила 17.02.2005

УДК 544.723.21

Е.Д. Першина, О.В. Вяткина, К.А. Каздобин

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФЕНОЛОВ И ПРОДУКТОВ ИХ ОКИСЛЕНИЯ В СЛАБОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

На примере кинетики превращения фенолов в слабоминерализованных природных водах предложена схема расчетов массопереноса лимитирующих стадий химических процессов в гомогенной среде с учетом границ раздела фаз, объединяющая принцип квазистационарности с кинетическими параметрами сорбционно-десорбционных переходов. Модель может быть использована как для расчета эффективности природоохранных мероприятий, так и в ряде производственно-технологических схем.

Фенолы являются сырьем для производства синтетических смол и пластиков, синтеза азокра-

сителей, гербицидов и гермицидов [1]. Это и обуславливает присутствие фенолов и продуктов их

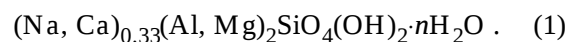
© Е.Д. Першина, О.В. Вяткина, К.А. Каздобин, 2007

превращений в природных водоемах, куда они попадают с производственными, бытовыми и сточными водами различного происхождения [2]. А поскольку для фенолов характерна высокая химическая активность в природных средах, это значительно увеличивает количество химических соединений и токсичных продуктов их превращений. При этом некоторые из них, в частности, хлорфенолы, обладают более высокой токсичностью, чем исходные соединения [3–5].

Кинетика превращений продуктов окисления фенолов в природных водах изучена мало, поскольку экспериментально сложно учесть суммарный эффект деструктивно-окислительных реакций с образованием окисленных форм фенолов в воде и адсорбционно-десорбционных процессов на границе вода—грунт. К рассмотрению проблемы, как правило, привлекают лишь реакции с участием молекулярного кислорода и гидроксильного радикала $\text{OH}^\bullet$ в гомогенной среде без учета гетерогенных процессов [6]. Кроме того, во многих схемах не учитывается влияние ионов металлов переменной валентности не только на компонентный состав образовавшихся радикалов окислителей, но и на скорости окисления с их участием.

Цель работы — моделирование кинетики превращения фенолов и продуктов их окисления в природных водоемах на базе деструктивно-окислительных процессов с участием H_2O_2 , согласно схеме Фентона [7, 8], с учетом адсорбционно-десорбционных процессов на границе вода—грунт с целью выявления лимитирующих стадий, влияющих на массоперенос. При рассмотрении адсорбционно-десорбционных процессов в качестве модельного сорбента выбран монтмориллонит как наиболее распространенный в природе минерал, встречающийся практически во всех донных отложениях.

Рассмотрены две модельные системы — гомогенная и гетерогенная. Модельная гомогенная система включала H_2O — H_2O_2 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2}$ М, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] = 50$ мг/л ($5.3 \cdot 10^{-4}$ М). В качестве гетерогенного компонента во вторую систему аналогичного состава вводили бентонит (диаметр фракции 1—3 мм), $m_{\text{бент}} = 5$ г/л. Для исследования адсорбции одно- и двухатомных фенолов использовали щелочно-земельный бентонит из приповерхностной части и с поверхности Кудринского туфогенно-осадочного месторождения у подножия горы Тепебине (Бахчисарайский район, Крым). Данный бентонит относится к группе монтмориллонита, состав элементарной ячейки которого выражен формулой:



В исследуемых системах каждые сутки определяли концентрации промежуточных продуктов окисления фенола — пирокатехина, резорцина и гидрохинона. Эксперимент проводили в течение 14 сут до полного окисления всех двухатомных фенолов. Затем в системах, не содержащих двухатомные фенолы, определяли остаточную концентрацию фенола. Адсорбцию-десорбцию фенолов на бентоните изучали в статическом режиме при температуре 25 ± 1 °С.

Адсорбцию фенолов изучали в интервале их концентрации 0.5—15 мг/л. Навески бентонита массой 1 г выдерживали в 0.05 л растворов соответствующих фенолов. Равновесные концентрации фенолов измеряли через каждые 24 ч в течение 10 сут. После этого адсорбент отфильтровывали, подсушивали на фильтре и измельчали до первоначальных размеров ($d = 1$ —3 мм). Полученный материал помещали в колбы, содержащие 0.05 л дистиллированной воды. Концентрацию десорбированных фенолов определяли через 1, 5 и 14 сут.

Концентрации фенола и продуктов его окисления (пирокатехина, резорцина и гидрохинона) в исследуемых окислительных и адсорбционных системах определяли фотоколориметрически в кварцевых кюветах длиной 20 мм: фенол — при pH 10.00 ± 0.2 ($\lambda = 440$ нм), гидрохинон — при pH 5—8 ($\lambda = 520$ нм, $\epsilon_{\text{отн}} = 3.6$ %), пирокатехин — при pH 5—7 ($\lambda = 540$ нм, $\epsilon_{\text{отн}} = 1.2$ %), резорцин — при pH 5—7 ($\lambda = 480$ нм, $\epsilon_{\text{отн}} = 2.7$ %) [9].

Качественное тестовое определение двухатомных фенолов в окислительных системах проводили с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ). Использование методик, применяемых для разделения нелетучих фенолов на обычных пластинках для ТСХ, не позволяет добиться четкого разделения всех фенолов. Поэтому для анализа был выбран метод крутого восхождения при факторном планировании эксперимента согласно Броксу и Уилсону [10]. Экспериментально был подобран оптимальный состав растворителя для наиболее полного разделения фенолов — бензол : бензин : этилацетат : уксусная кислота в соотношении 6.5 : 3.8 : 2.6 : 1. Данное соотношение установлено в результате варьирования факторов x_1 , x_2 , x_3 , x_4 (количества бензола, бензина, уксусной кислоты и этилацетата) на двух уровнях. Откликом служила сумма квадратов расстояний от линии старта до первого пятна, между пятнами и от последнего пятна до линии фронта жидкости. Ошибка метода лежит в пределах 10 %, поэтому он использован лишь для качественного определения фенола,

Т а б л и ц а 1

Константы скорости наиболее вероятных реакций распада H_2O_2 с участием $\text{OH}^\bullet$ -радикала

№ K_i	Реакция	K_i при 25 °C, ч ⁻¹	$T_{1/2}$, ч	Лите- ратура
3	$\text{HO}_2^- + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}$	$4.5 \cdot 10^{11}$	$6.66 \cdot 10^{-13}$	[9]
4	$\text{H}_2\text{O}_2 + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	$1.62 \cdot 10^9$	$1.86 \cdot 10^{-10}$	[16]
5	$\bullet\text{OH} + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$4.8 \cdot 10^{11}$	$6.27 \cdot 10^{-13}$	[12]
6	$\bullet\text{OH} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$3.12 \cdot 10^{11}$	$9.61 \cdot 10^{-13}$	[12]
7	$\bullet\text{OH} + \text{O}^- \rightarrow \text{HO}_2^-$	$1.56 \cdot 10^{13}$	$1.93 \cdot 10^{-14}$	[12]
8	$\bullet\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightarrow (o\text{-})\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	$1.19 \cdot 10^{-2}$	$2.52 \cdot 10^1$	Эксп.
9	$\bullet\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightarrow (n\text{-})\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	$5.4 \cdot 10^{-3}$	$5.56 \cdot 10^1$	"
10	$\bullet\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightarrow (m\text{-})\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	$1.02 \cdot 10^{-2}$	$2.94 \cdot 10^1$	"
11	$\bullet\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \rightarrow (o\text{-})\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$	$2.1 \cdot 10^{-2}$	$1.43 \cdot 10^1$	"
12	$\bullet\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \rightarrow (m\text{-})\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$	$1.26 \cdot 10^{-2}$	$2.38 \cdot 10^1$	"

пирокатехина и резорцина в исследуемых системах. Разделение проводили с помощью стандартных пластин Silufol. Проявителем служила смесь равных количеств 15 %-го раствора FeCl_3 и 1 %-го раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

В основу расчетной модели легли схемы механизмов окислительной деструкции фенолов, построенные с учетом имеющихся литературных данных и экспериментально полученных констант скоростей окисления (табл. 1, № 6–10) фенола и пирокатехина, а также скорости адсорбции фенолов на бентоните (уравнение (14)). Для расчета массового баланса в описанных системах сделаны следующие допущения: не учтен солевой состав ввиду слабой минерализации, температурная стратификация (конвективный перенос) и диффузия в объеме (из-за относительно низких концентраций), то есть эти параметры не учитывались вследствие их малых значений. Отобраны также представленные ниже механизмы формирования окислителей, окислительной деструкции и адсорбции в исследуемых системах, которые легли в основу базовых реакций, формирующих материальный баланс.

Реакцию окисления фенолов моделировали на основе известных механизмов и расчетов кинетических параметров распада H_2O_2 в водных растворах с использованием метода квазистационарности. Окислителем служил раствор H_2O_2 , разложение которого на свету при низких концентрациях (менее 10^{-2} М) приводит преимущественно к образованию $\text{OH}^\bullet$ -радикалов [9]. Поскольку $\text{OH}^\bullet$ — один из наиболее реакционно-способных радикалов, имеющих наивысшую скорость рекомбинации, он может участвовать во взаимодействии

со многими растворенными веществами, окисляя их до нереакционноспособных промежуточных продуктов, вплоть до углекислого газа и воды. Первичными продуктами взаимодействия $\text{OH}^\bullet$ с растворенными веществами могут являться радикалы, которые в зависимости от природы вещества могут давать разные продукты взаимодействия, приводящие к регенерации гидроксильных радикалов или продуцированию ингибиторов радикальных реакций в результате рекомбинации и/или диспропорционирования. Известные расчеты показывают, что скорость инициирования $\text{OH}^\bullet$ в естественных условиях может достигать 10^{-5} моль/л·сут, при этом стационарная концентрация радикалов составляет порядка 10^{-14} моль/л [4, 9, 10].

На основании анализа литературных и экспериментальных данных нами выбраны наиболее вероятные реакции с участием радикалов окислителей. Для реакции $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + \bullet\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ K_1 при 25 °C составляет $1.88 \cdot 10^{-7}$ ч⁻¹, а для реакции $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{O}_2 + \bullet\text{OH} + \text{OH}^-$ K_2 при 25 °C равно $1 \cdot 10^{-3}$ ч⁻¹ [13, 16].

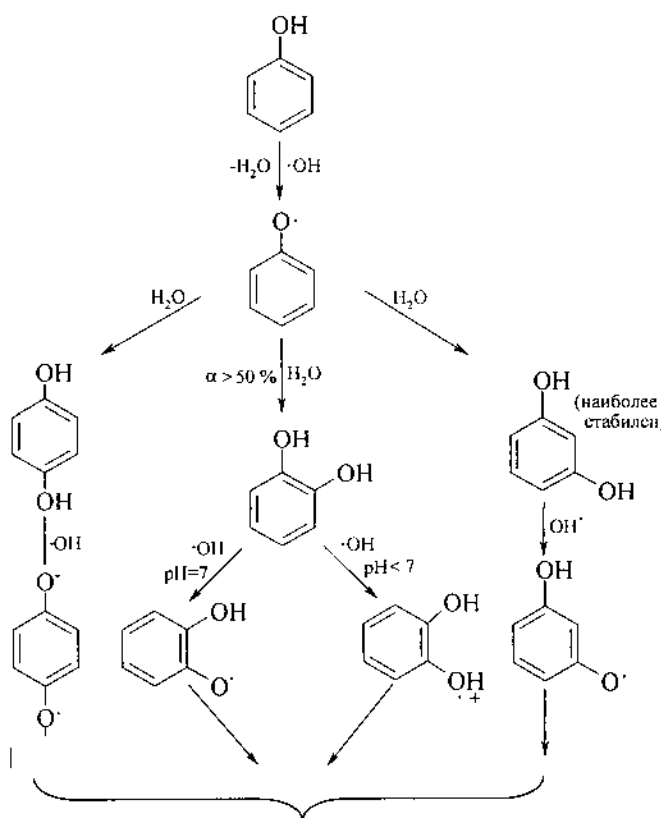
Для учета влияния соединений металлов переменной валентности [10–12] на образование активных окислителей в качестве модельного выбран реактив Фентона [5, 9–15], хорошо отражающий основные превращения (табл. 1, 2). На основании этого предложена схема окислительной деструкции фенола в исследуемой системе (см. ниже).

При этом учтено, что при окислении фенола реактивом Фентона исключается известный механизм гидроксирования непосредственно водой или радикалами $\text{OH}^\bullet$ [16, 17], а окисление фенола

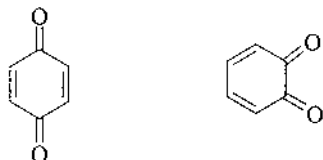
Т а б л и ц а 2

Константы скорости некоторых реакций с участием реактива Фентона [13]

№ K_i	Реакция	K_i при 25 °C, ч ⁻¹
13	$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet$	$2.0 \cdot 10^5$
14	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$	$7.2 \cdot 10^5$
15	$\text{Fe}^{2+} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$3.2 \cdot 10^8$
16	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow [\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} + \bullet\text{OH}$	80
17	$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{O}_2^{\bullet-}$	$5.0 \cdot 10^3$
18	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \bullet\text{OH}$	50



Смесь продуктов конденсации фенолов и их радикалов включает



протекает с промежуточным образованием феноксирадикалов, существование которых подтверждено методом ЭПР [18, 19]. При этом основными продуктами реакции являются пирокатехин, гидрохинон и резорцин, что подтверждено экспериментально методами ТСХ и фотоколориметрии.

На следующем этапе определены лимитирующие стадии суммарного процесса окисления фенола. В расчетах применен принцип квазистационарности в предположении, что концентрация $\text{OH}^\bullet$ -радикала мала и стационарна, так как она практически на 9 порядков ниже концентрации всех других компонентов системы.

Формирование в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ активных окислителей без учета реакций с участием реактива Фентона описывается уравнениями следующего вида:

$$\frac{d_{\text{обр}}[\text{OH}^\bullet]}{dt} = K_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HO}^\bullet] + K_2[\text{H}_2\text{O}_2][\text{O}_2^{\bullet-}]. \quad (2)$$

Поскольку

$$K_a(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{[\text{H}^+][\text{HO}_2^-]}{[\text{H}_2\text{O}_2]}, \quad (3)$$

скорость образования активных окислителей описывается уравнением:

$$\frac{d_{\text{обр}}[\text{OH}^\bullet]}{dt} = [\text{H}_2\text{O}_2]^2 \left(\frac{K_{12}K_a}{[\text{H}^+]} + \frac{K_2}{K_5} \left(\frac{K_3K_a}{[\text{H}^+]} + K_4 \right) \right). \quad (4)$$

Окислительная деструкция фенолов (табл. 1, № 5–12) описывается уравнениями:

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]}{dt} = -K_8[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]\{[\text{OH}^\bullet] - K_9[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]\}[\text{OH}^\bullet]; \quad (5)$$

$$\frac{d[o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]}{dt} = K_8[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]\{[\text{OH}^\bullet] - K_{10}[o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]\}[\text{OH}^\bullet]; \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{d_{\text{нак}}[o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]}{dt} &= \frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]}{dt} + \\ &+ \frac{d[o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]}{dt} = -[\text{OH}^\bullet](k_5[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] + \\ &+ k_{10}[o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]). \end{aligned} \quad (7)$$

Принимая скорость расходования окислителя $\frac{d[\text{OH}^\bullet]}{dt}$ постоянной и учитывая стадии накопления и расходования окислителей с участием реактива Фентона (табл. 2, №15–18), получаем конечное уравнение, описывающее скорость накопления продуктов деструкции фенола в исследуемой системе:

$$\begin{aligned} \frac{d_{\text{нак}}[o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]}{dt} &= \frac{1}{k_4} \left(\left(\frac{k_3 k_a}{[\text{H}^+]} + k_4 \right) [\text{H}_2\text{O}_2] + \right. \\ &+ [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}](k_7 + k_{18}) + k_{10}[o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2] + \\ &+ k_{11}[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2] \left(k_9[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] + \right. \\ &\left. \left. + k_{10}[o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2] \right) \right). \end{aligned} \quad (8)$$

Анализ уравнения (8) позволяет сделать вывод, что лимитирующими факторами деградации фенола являются скорость образования пирокатехина, концентрация фенола, пирокатехина, резорцина, H_2O_2 и pH среды, так как константы скоростей именно этих стадий вошли в итоговое кинетическое уравнение. Поэтому эти параметры определяют степень конверсии фенола в гомогенных превращениях.

Расчет материального баланса в гомогенной системе учитывал следующие параметры: скорость

гидроксирования исходного продукта (фенола), скорость образования и окисления промежуточного продукта (двухатомного фенола, i -го компонента). Итоговое уравнение материального баланса для гомогенной системы принимает вид:

$$V_{i \text{ накопл.}} = V_{\text{расх.}} + V_{i \text{ образ.}} - V_{i \text{ окисл.}}, \quad (9)$$

$$\text{где } V_{\text{расх.фен.}} = V_{\text{конверс.фен.}} - \sum_{x \neq i} V_x \text{ образ. прод. гидроксил.} \quad (10)$$

Для i -го компонента:

$$V_{i \text{ окисл.}} = k_i \cdot C_i \cdot V; \quad (11)$$

$$V_{i \text{ образ.}} = k_a \cdot C_{i-1} \cdot V; \quad (12)$$

$$V_{\text{конверс. фен.}} = k_{i-1} \cdot C_{i-1} \cdot V. \quad (13)$$

Здесь $V_x = k_x \cdot C_{i-1} \cdot V$ (скорость образования резорцина); k_i , k_a , k_{i-1} , k_x — константы скоростей реакций соответствующих стадий; V — объем системы, л; k , ч^{-1} ; C , моль/л·ч; индекс $i-1$ соответствует исходному веществу, которое гидроксилируется (фенол).

В качестве базовой модели гетерогенных процессов взята модель, рассмотренная в работе [20], где обнаружена зависимость характера адсорбции от структуры и полярности адсорбируемых соединений. Механизм адсорбции, предложенный в данной монографии, предполагает возможность химического связывания фенолов и продуктов его окисления на бентоните, что позволяет исключить из расчетов десорбцию вследствие необратимого характера адсорбции. Необратимый характер адсорбции подтвержден нами экспериментально: при исследовании десорбции фенолов с бентонита фенол и продукты его окислительной деструкции в воде не обнаружены.

Для определения скорости адсорбции фенолов экспериментально установлена предельная адсорбция, рассчитанная по уравнению Лэнгмюра [21]. Расчет коэффициентов A_∞ и K в уравнении проводили по уравнению:

$$A = A_\infty \frac{C}{C + K}, \quad (14)$$

где A — адсорбция вещества из раствора при равновесной концентрации C ; A_∞ — предельная адсорбция мг/г; $K = K_{\text{адс.}}/K_{\text{десорб.}}$ — константа равновесия процесса сорбции—десорбции; $C/(C+K)$ — степень заполнения поверхности адсорбента, C — равновесная концентрация адсорбируемого вещества, мг/л.

С учетом уравнения (14) и предположения о необратимом характере адсорбции уравнение

материального баланса в гетерогенной системе примет вид:

$$V_{i \text{ накопл.}} = V_{\text{расх.фен.}} + V_{i \text{ образ.}} - V_{i \text{ окисл.}} - V_{\text{адс.}}, \quad (15)$$

$$\text{где } V_{\text{расх.фен. (гетерогенная)}} = V_{\text{конверс.фен.}} - \sum_{x \neq i} V_x \text{ образ. прод. гидроксил.} - V_{\text{адс. фен.}}. \quad (16)$$

Для i -го компонента:

$$V_{i \text{ окисл.}} = k_i \cdot C_i \cdot V; \quad (17)$$

$$V_{i \text{ образ.}} = k_a \cdot C_{i-1} \cdot V; \quad (18)$$

$$V_{\text{конв. фен.}} = k_{i-1} \cdot C_{i-1} \cdot V; \quad (19)$$

$$V_{\text{адс.}} = (A_{\text{макс}} \cdot M_{\text{адс-та}}) / t_{\text{макс}}; \quad (20)$$

$$V_x = k_x \cdot C_{i-1} \cdot V, \quad (21)$$

где k_i , k_a , k_{i-1} , k_x — константы скоростей реакций соответствующих стадий; V — объем системы, л; k , ч^{-1} ; C , моль/л·ч; A , моль/г; $M_{\text{адс-та}}$, г; t , ч. Индекс $i-1$ соответствует исходному веществу, которое гидроксилируется и/или адсорбируется.

Итоговая расчетная модель скорости накопления продуктов окисления фенолов представляет собой объединенный материальный баланс гомогенной и гетерогенной систем, так что именно материальный баланс гетерогенной системы является суммарным.

В рамках базовой расчетной модели учитывали значение эмпирических констант скоростей реакций накопления продуктов окисления фенолов, время накопления и максимальную концентрацию этих продуктов. В эксперименте получены числовые значения этих параметров, подтверждено присутствие гидрохинона, пирокатехина и резорцина. Доказано, что основным продуктом гомогенного окисления являются пирокатехин и резорцин, а в гетерогенной системе к ним добавляется гидрохинон.

На рис. 1 представлены кинетические кривые образования резорцина и пирокатехина в гомогенной системе, из которых видно, что максимальная концентрация продуктов окисления достигается за 108 ч. При этом количество образующегося резорцина в 2 раза меньше, чем пирокатехина, в результате чего константы скоростей их образования составляют $2.52 \cdot 10^1$ и $5.56 \cdot 10^1 \text{ ч}^{-1}$ соответственно.

Для гетерогенной системы кинетика окисления носит несколько иной характер. На рис. 2 представлены кинетические кривые окисления фенолов в присутствии бентонита. Следует отметить не только факт появления гидрохинона в системе,

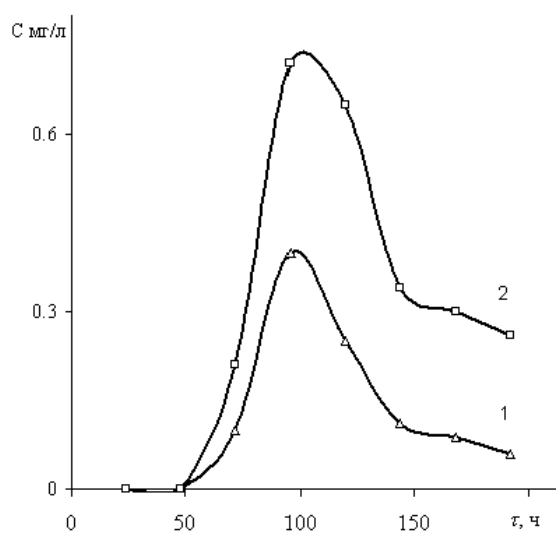


Рис. 1. Кинетика окисления фенолов в гомогенной системе: 1 — резорцин; 2 — пирокатехин. $C_o [H_2O_2] = 1 \cdot 10^{-2}$, $C_o [C_6H_5OH] = 5.3 \cdot 10^{-4}$ М.

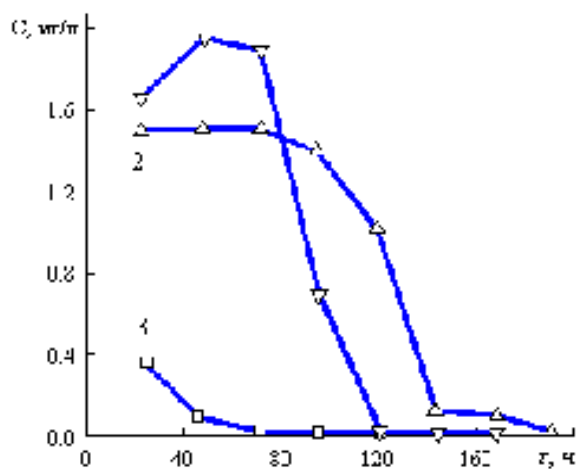


Рис. 2. Кинетика окисления фенолов в модельной системе, содержащей бентонит: 1 — резорцин; 2 — пирокатехин; 3 — гидрохинон. $C_o [H_2O_2] = 1 \cdot 10^{-2}$, $C_o [C_6H_5OH] = 5.3 \cdot 10^{-4}$ М, $m_{\text{бент.}} = 5$ г, $d = 1-3$ мм.

но и время накопления продуктов окисления фенола до максимальной концентрации, что, по-видимому, связано с наличием катионов металлов переменной валентности, катализирующих распад H_2O_2 . Учет этих стадий в расчетной модели является необходимым условием, в то время как введение в расчетную модель кинетических параметров превращения гидрохинона не является такой необходимостью, поскольку к моменту накопления максимальных количеств резорцина и пирокатехина гидрохинона в системе не обнаруживается. Поэтому были рассчитаны только

константы скоростей образования резорцина и пирокатехина, составившие $2.38 \cdot 10^1$ и $1.43 \cdot 10^1$ ч⁻¹ соответственно. Так как экспериментально показано, что время окисления пирокатехина максимально, именно это и должно учитываться при измерении скорости адсорбции в гетерогенной системе, то есть реакция окисления пирокатехина будет лимитировать адсорбционные процессы.

Кроме кинетических параметров реакций окисления, в расчетную гетерогенную модель должна входить скорость адсорбции, измерение которой проводили в нескольких временных режимах, соответствующих временным интервалам окислительных процессов. На рис. 3 представлены изотермы адсорбции фенолов во времени. Необходимость такого эксперимента диктовалась выявлением времени предельной адсорбции. Установлено, что и в случае фенола, и пирокатехина оно составило 240 ч. По полученным данным рассчитаны коэффициенты A_∞ и K_a и доказано, что адсорбция на бентоните является необратимой, так как оптическая плотность всех исследуемых систем через сутки, пять, десять была равна нулю, что находится в соответствии с данными, полученными авторами работы [20], и связано с образованием устойчивых химических и водородных связей ОН-группы фенола с элементами структуры бентонита.

Корректность полученных кинетических параметров подтверждена решением обратной задачи, состоявшей в получении изотермы адсорбции, совпадающей с экспериментальными результатами. На рис. 4 приведены изотермы адсорбции фенола и пирокатехина на бентоните. Значительные отклонения в областях приближения к предельному значению, то есть отсутствие ярко выраженной точки перегиба на расчетных кривых, объясняется использованием в расчете кинетического уравнения первого порядка, в то время как при неизменности массы адсорбента корректнее было бы применить кинетическое уравнение нулевого порядка. Но поскольку необратимость адсорбции на бентоните предполагает протекание химической реакции, использование уравнения первого порядка более предпочтительно, и, как видно из графиков, вполне объективно описывает процесс адсорбции, не влияя на предельное значение. Кроме того, длительное время эксперимента изменяет площадь истинной поверхности бентонита, что тоже вносит некоторые отклонения относительно расчетных параметров. Однако при всех изложенных соображениях предельные значения адсорбции на расчетных и экспериментальных кривых практически совпадают.

Для проверки работоспособности расчетной модели и для гомогенной, и для гетерогенной системы исходными данными служили начальные концентрации компонентов.

В гомогенной системе:

$$V_{\text{конв. фен.}} = 9.5 \cdot 10^{-8}; V_{\text{х образ. резорц.}} = 2.7 \cdot 10^{-8}; \\ V_{i \text{ образ.}} = 3.9 \cdot 10^{-8}; V_{i \text{ окисл.}} = 4.0 \cdot 10^{-8} \text{ моль/ч.}$$

При этом средняя скорость накопления продуктов окисления составила:

$$V_{i \text{ накопл.}} = V_{\text{расх. фен.}} + V_{i \text{ образ.}} - V_{i \text{ окисл.}} = \\ = (9.5 + 3.9 - 2.7 - 4) \cdot 10^{-8} = 6.7 \cdot 10^{-8} \text{ моль/ч} = \\ = 0.22 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л·мин.}$$

Для сравнения эмпирически определенная средняя скорость накопления пирокатехина в гомогенной системе равна $(0.20 \pm 0.022) \cdot 10^{-8}$ моль/л·мин (погрешность определения 10 %), то есть полученные расчетным путем данные хорошо согласуются с экспериментальными.

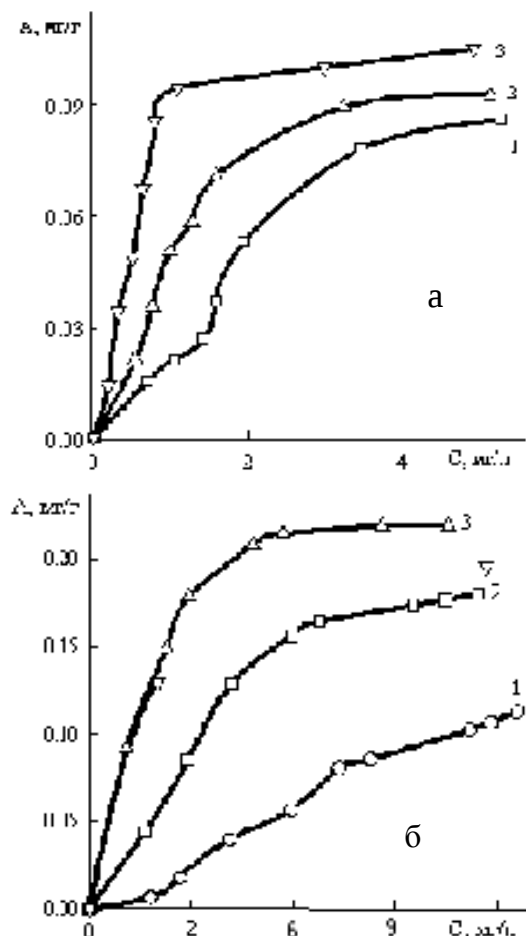


Рис. 3. Кинетика адсорбции фенола (а) и пирокатехина (б) на бентоните в течение времени: 1 — 24; 2 — 120; 3 — 240 ч. $t = 25^\circ\text{C}$, $m_{\text{бент.}} = 1 \text{ г}$, $V = 0.05 \text{ л}$.

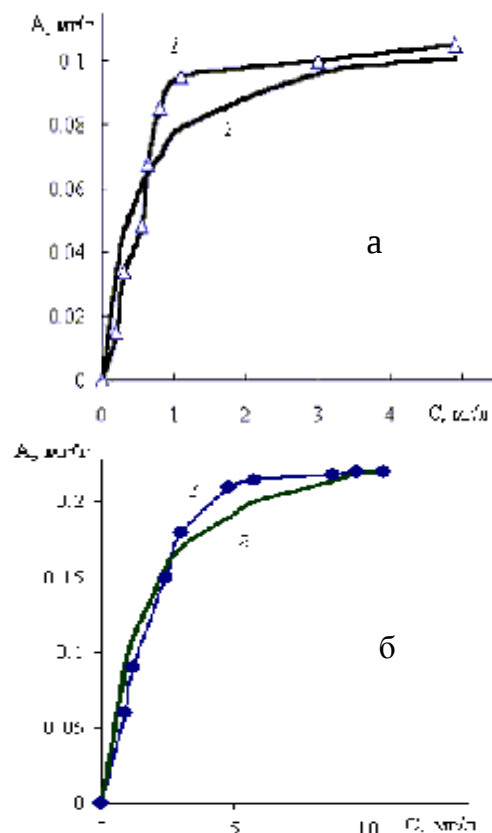


Рис. 4. Изотерма адсорбции фенола (а) и пирокатехина (б) на бентоните: 1 — эксперимент; 2 — расчет ($\tau = 240 \text{ ч}$).

В гетерогенной системе:

$$V_{\text{конв. фен.}} = 60.8 \cdot 10^{-8}; V_{\text{х образ. резорц.}} = 22 \cdot 10^{-8}; \\ V_{\text{х образ. гидрохин.}} = 8.85 \cdot 10^{-8}; V_{i \text{ образ.}} = 33 \cdot 10^{-8}; \\ V_{i \text{ окисл.}} = 5.5 \cdot 10^{-8}; V_{\text{адс. фен.}} = 5 \cdot 10^{-8}; \\ V_{\text{адс. пирокат.}} = 10 \cdot 10^{-8} \text{ моль/ч.}$$

Средняя скорость накопления составила:

$$V_{i \text{ накопл.}} = V_{\text{расх. фен.}} + V_{i \text{ образ.}} - V_{i \text{ окисл.}} - \\ - V_{i \text{ адс.}} = (60.8 - 22 - 8.85 - 5 + 33 - 5.5 - \\ - 10) \cdot 10^{-8} = 42.45 \cdot 10^{-8} \text{ моль/ч} = 1.41 \text{ моль/л·мин.}$$

Экспериментально определенная средняя скорость накопления пирокатехина в гетерогенной системе равна $(1.45 \pm 0.19) \cdot 10^{-8}$ моль/л·мин (погрешность определения 13 %).

Таким образом, полученная расчетная модель хорошо согласуется с экспериментальными данными, что позволяет сделать вывод о возможности использования ее в качестве базовой для оценки предельной экологической нагрузки и скорости массопереноса такого рода загрязните-

лей в слабоминерализованных природных водоемах. Кроме того, подобный подход, объединяющий принцип квазистационарности для расчета лимитирующих стадий процесса, влияющих на общий массоперенос, с кинетическими параметрами сорбционно-десорбционных переходов, может быть использован не только в природоохранных мероприятиях, но и в ряде производственно-технологических схем для оценки скорости конверсии веществ, эффективности сорбентов и других процессов с участием границ раздела фаз.

РЕЗЮМЕ. На прикладі кінетики перетворення фенолів у природних водах в умовах слабкої мінералізації запропоновано схему розрахунків масопереносу стадій лімітуючих хімічних процесів з урахуванням границі розділу фаз, що поєднує принцип квазістаціонарності з кінетичними параметрами сорбції—десорбції. Модель може бути використана як для розрахунку ефективності природоохоронних заходів, так і в ряді виробничо-технологічних схем.

SUMMARY. On the example of kinetics of phenols transformation in natural waters in conditions of weak mineralization the model for the mass-transfer calculations in presence of interphase boundaries, merging the principle of quasi-stationary state for calculation of limiting stages of chemical processes in homogeneous medium with kinetic parameters of sorption/desorption is offered. The model can be utilized both for the calculation of efficiency of environment protection provisions, and in a row of industrial — flow charts.

1. *Duca G.* Ecological Chemistry: Milestones of Development // *ECOLOGICAL CHEMISTRY*, 2005. - Chisinau, Republic of Moldova. -P. 10—53.
2. *Pera-Titus M., Garcia-Molina V., Banos M.A. et al.* // *Appl. Catal. B: Environmental*. -2004. -**47**. -P. 219—256.
3. *Вредные вещества в промышленности* / Под ред Н.В.

- Лазарева, И.Д. Радаскиной. -М.: Химия, 1977. -Т. 3.
4. *Скурлатов Ю.И., Дука Г.Г., Штамм Е.В.* Введение в экологическую химию водной среды // *ECOLOGICAL CHEMISTRY*, 2005. -Chisinau, Republic of Moldova. -С. 78—84.
5. *Lee Ch., Yoon J.* // *Chemosphere*. -2004. -**56**. -P. 923—934.
6. *Коренман Н.М.* Методы количественного химического анализа. -М.: Химия, 1989.
7. *Лурье Ю.Ю., Рыбников А.И.* Химический анализ производственных сточных вод. -М.: Химия, 1974.
8. *Кабардин С.А., Макаров К.А.* Тонкослойная хроматография в органической химии. -М.: Химия, 1978.
9. *Эрнестова Л.С., Скурлатов Ю.И.* // *Журн. физ. химии*. -1984. -**58**, № 9. -С. 2358—2360.
10. *Богдановский Г.А.* // Неорганические перекисные соединения: Сб. статей АН СССР. -М., 1975. -С. 35, 36.
11. *Алатини Л.Д.* Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. -Кишинев, 1993.
12. *Pershina Ye.D.* // *Proc. 4th Training workshop on the calculation and mapping of critical loads for air pollutants relevant for the UN/ECE Convention on LRTAP in EAST and South East European countries*. -Sudak, UA, Oct. 2002. -P. 95—99.
13. *Легенченко И.А., Ступиченко Р.Н.* // *Журн. физ. химии*. -1977. -**51**, № 9. -С. 2253—2256.
14. *Kremer M.L.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. 1*. -1988. -**84**, № 11. -P. 4145, 4146.
15. *Luo Y., Kustin K., Epstein I.R.* // *Inorg. Chem*. -1988. -**27**, № 14. -P. 2489—2496.
16. *Aubry J.M.* // *J. Amer. Chem. Soc.* -1985. -**107**. -P. 5844—5849.
17. *Callul M., Marce R.M., Ramirez De La Piscina et al.* // *Thermochim. Acta*. -1988. -**125**. -P. 319—325.
18. *Ингольд К.У., Робертс Б.Р.* Реакции свободнорадикального замещения / Под ред. И.П. Белецкой. -М.: Мир, 1974.
19. *Прайор У., Мид Д., Борг Д. и др.* Свободные радикалы в биологии / Под ред. У. Прайор. -М.: Мир, 1979. -Т. 2.
20. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах. -Киев: Наук. думка, 1975.
21. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия. -М.: Высш. шк., 2001.

Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского,
Симферополь
Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, Киев

Поступила 16.09.2005

О.М. Заславський

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗ ВИСОКОГО ТИСКУ В ОКСИДНИХ ВАКУУМНИХ КОНДЕНСАТАХ

Рентгенографічно та електронографічно досліджені вакуумні конденсати оксидів металів III і IV груп та їх бінарні композиції $\text{MO}_2\text{—M}'_2\text{O}_3$, одержані методом лазерного випаровування. Утворення в цих конденсатах фаз високого тиску *B*-форм Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 та титанату самарію $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ з шаруватою перовскітоподібною структурою пов'язується з виникненнями внутрішніх напружень у процесі формування за механізмом $\text{P} \rightarrow \text{R} \rightarrow \text{K}$ оксидних плівок на полікристалічних молибденових підкладках.

Вакуумні конденсати оксидів металів III і IV груп та їх бінарних композицій $\text{MO}_2\text{—M}'_2\text{O}_3$ завдяки цінним властивостям знаходять широке використання в оптиці, електронній техніці та машинобудуванні.

При нанесенні конденсатів методом лазерного випаровування в вакуумі, коли як джерело енергії використовується потужне імпульсне когерентне випромінювання, за короткий проміжок часу ($\sim 10^{-3}$ с) з поверхнею підкладки взаємодіє досить щільний потік високоенергетичної пари. Її подальша конденсація відбувається за механізмом $\text{P} \rightarrow \text{R} \rightarrow \text{K}$ (пара—рідина—кристал) [1]. Остигання високотемпературного розплаву відбувається зі швидкістю 10^7 К/с. За таких умов матеріал у плівках зазнає високих внутрішніх напружень [2], що значно збільшуються при використанні в якості підкладки металів з коефіцієнтом термічного розширення істотно більшим, ніж у оксидів.

Метою даної роботи було вивчення можливості та умов утворення фаз високого тиску в оксидних вакуумних конденсатах, а також з'ясування впливу особливостей надшвидкої конденсації на закономірності утворення цих фаз у плівках у порівнянні з масивними зразками аналогічного хімічного складу.

Об'єкти для досліджень готували у такий спосіб. Порошки оксидів титану, цирконію, гафнію, алюмінію, скандію, ітрію, лантану та лантанодів кваліфікації х.ч. ретельно диспергувались. Для утворення бінарних композицій MO_2 і $\text{M}'_2\text{O}_3$ зважувались у відповідних мольних співвідношеннях з інтервалом у 10 % мол. Отримані суміші гомогенізували. З порошків пресували таблетки, які для надання їм механічної міцності відпалювали на повітрі. Рентгенографічно показано, що під час приготування таблеток перетворень у їх матеріалі не відбувалось.

Випаровування таблеток проводили в камері, де створювався вакуум з залишковим тиском 10^{-3}

Па. Як джерело енергії використовували оптичний квантовий генератор, що працював у режимі вільної генерації. Когерентне випромінювання з енергією в імпульсі 300 Дж вводилося в камеру через кварцеве вікно і фокусувалося лінзою на підкладках з полікристалічної молибденової фольги. Підкладки підігрівались безінерційним танталовим нагрівачем в інтервалі температур 200—1500 °С через кожні 100 градусів. Нагрівач вмикався в момент лазерного імпульсу. Температуру контролювали Pt—Pt(Rh) термопарами. Нанесення плівок відбувалось за один лазерний імпульс. Їх товщина становила приблизно 0,5 мкм. Плівки досліджувалися рентгенографічно та електронографічно.

З літератури [3—5] відомо, що в досліджуваних об'єктах утворення фаз високого тиску характерно для систем $\text{TiO}_2\text{—Sm}_2\text{O}_3$ і $\text{TiO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3$, де утворюються титанат самарію $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ та титанат європію $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, а також для оксидів скандію, ітрію та лантанодів тербієвої підгрупи. Розрахункові методи свідчать, що за кристалохімічними критеріями фази високого тиску можуть утворюватися в системі $\text{ZrO}_2\text{—La}_2\text{O}_3$ цирконатом лантану $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, а також у системах $\text{HfO}_2\text{—La}_2\text{O}_3$ та $\text{HfO}_2\text{—Pr}_2\text{O}_3$ гафнатами лантану та празеодиму $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ і $\text{Pr}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ відповідно.

За звичайних умов титанати самарію $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ та європію $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ кристалізуються у структурі пірохлору з кубічною кристалічною ґраткою. При температурах 1660—2200 К та тисках 5.4—8 ГПа вони зазнають поліморфне перетворення з утворенням фаз із шаруватою перовскітоподібною структурою, що кристалізується у моноклінній сингонії [6, 7]. За нормальних умов ці фази метастабільні і при відпалюванні при температурах понад 1000 °С переходять у модифікації зі структурою пірохлору.

Для оксидів РЗЕ, що за нормальних умов кристалізуються у С-формі, при температурах понад 1000 °С і тиску в декілька ГПа спостерігається обо-

ротне поліморфне перетворення з кубічної модифікації (*C*-тип) в моноклінну (*B*-тип). Найбільший тиск (~130 ГПа) потрібен для одержання *B*-форми Sc_2O_3 .

У досліджених нами конденсатах ніяких інших фаз високого тиску, крім описаних в літературі, виявлено не було.

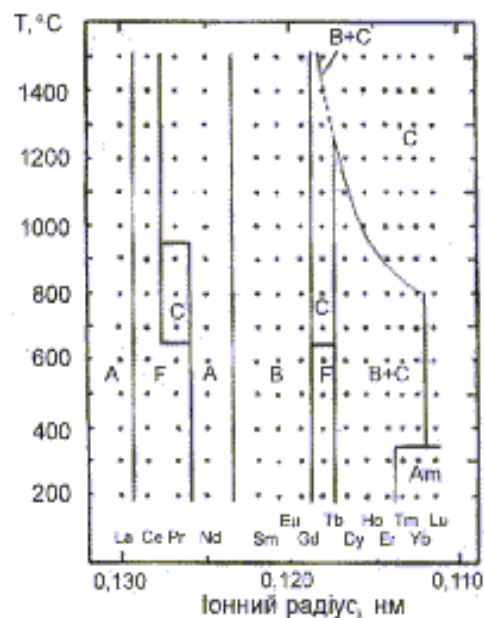
Оксид скандію в усьому інтервалі температур осадження кристалізується тільки у кубічній *C*-формі. У оксида ітрію утворення сумісно з кубічною моноклінною модифікацією виявлено при температурах осадження, нижчих від 500 °С. На рисунку наведені дані дослідження поліморфізму оксидів лантаноїдів у плівках в залежності від температури осадження. Оксиди лантаноїдів тербієвої підгрупи при високих температурах (1500 °С — для Tb_2O_3 і 900 °С — для Yb_2O_3) кристалізуються в плівках виключно у кубічній *C*-формі. При більш низьких температурах осадження вона співіснує з моноклінною *B*-формою. Інтенсивність дифракційних відбивань *B*-форми зростає зі зменшенням температури осадження.

Титанат самарію $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ зі структурою пірохлору утворюється в плівках, отриманих при випаровуванні суміші оксидів титану та самарію стехіометричного співвідношення, на підкладках, нагрітих до температур понад 1000 °С. При більш низьких температурах осадження його синтез у плівках не відбувається. При температурах осадження 1400—1500 °С титанат самарію в плівках утворюється у двох поліморфних модифікаціях — зі структурою пірохлору та шаруватого перовскіту.

Титанат європію $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ синтезується у плівках при температурах осадження понад 1000 °С тільки у структурі пірохлору. В плівках систем $\text{ZrO}_2\text{—La}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2\text{—La}_2\text{O}_3$ та $\text{HfO}_2\text{—Pr}_2\text{O}_3$ також виявлено утворення сполук $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ виключно зі структурою пірохлору.

Таким чином, в результаті дослідження нами була встановлена можливість утворення в плівках за умов надшвидкої конденсації фаз високого тиску, а саме *B*-форм оксидів лантаноїдів тербієвої підгрупи та ітрію, а також титанату самарію $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ із шаруватою перовскітоподібною структурою. Можна припустити, що внутрішні напруження, які виникають у процесі короткочасного формування оксидної плівки на металевій підкладці, правлять за параметр тиску і спричиняють процеси структурних перетворень, наслідком яких є утворення фаз високого тиску.

Разом з тим, необхідно зазначити, що утворення титанату самарію $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ з шаруватою пе-



Поліморфізм оксидів лантаноїдів у плівках в залежності від температури осадження і радіусу катіону.

ровскітоподібною структурою і *B*-форм оксидів лантаноїдів тербієвої підгрупи та ітрію відбувається в конденсатах за різними схемами.

При конденсації за механізмом $\text{П} \rightarrow \text{Р} \rightarrow \text{К}$ на поверхні підкладки утворюється високотемпературний розтоп. Швидкість його остигання тим вища, чим нижча температура підкладки. Внаслідок високої швидкості остигання $\sim 10^7$ К/с при низьких температурах підкладки загартовується високотемпературна *B*-форма, але поліморфне перетворення відбувається не до кінця і тому вона співіснує з *C*-формою. На користь цього припущення свідчить факт утворення аморфних конденсатів Tm_2O_3 , Yb_2O_3 та Lu_2O_3 при температурах осадження 200 та 300 °С (рисунки). Відомо, що при сумісній кристалізації двох або більше фаз кристаліти кожної з них взаємно гальмують ріст один одного, що веде до утворення аморфних конденсатів у цілому.

У випадку титанату самарію $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ перетворення пірохлорної структури в шарувату перовскітоподібну відбувається за вторинними механізмами у вже сформованій плівці. Для активації цих процесів потрібна висока температура і певний час термічного впливу, але навіть при високих температурах осадження час остигання плівки виявляється недостатнім для повного проходження процесів перебудови кристалічної ґратки складних сполук. Крім того, паралельно відбувається і конкуруючий процес. Чим вища темпера-

тура підкладки, тим довше остигає система підкладка—конденсат і тим довше конденсат знаходиться під впливом високої температури. Це, певною мірою, аналогічно процесу відпалення, який призводить до утворення в системі виключно термодинамічно стабільних фаз.

Отже, утворення фаз високого тиску в плівках, одержаних надшвидкими методами випаровування, можна пояснити внутрішніми напруженнями, що виникають у процесі конденсації. Метод вакуумної конденсації може бути застосований для синтезу та дослідження фаз високого тиску.

РЕЗЮМЕ. Рентгенографічески и электроннографически исследованы вакуумные конденсаты оксидов металлов III и IV групп и их бинарные композиции $MO_2-M'_2O_3$, полученные методом лазерного испарения. Образование в этих конденсатах фаз высокого давления B-форм Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 и титаната самария $Sm_2Ti_2O_7$ со слоистой перовскитоподобной структурой объяснено возникновением внутренних напряжений в процессе формирования по механизму $P \rightarrow J \rightarrow K$ оксидных пленок на поликристаллических молибденовых подложках.

SUMMARY. Vacuum condensates of the oxides of III and IV metal groups and their binary compositions $MO_2-M'_2O_3$, obtained by laser evaporation method, were investigated by X-ray and electron diffraction. High pressure phases of the B-forms Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 and samarium titanate $Sm_2Ti_2O_7$ with layered perovskite-like structure are formed in these condensates. It is connected with occurrence of internal pressure during oxide films formation on the polycrystalline molybdenum substrates according to Vapour $\rightarrow$ Liquid $\rightarrow$ Crystal mechanism.

1. Палатник Л.С., Быковский Ю.А., Панчева П.А. и др. // Докл. АН СССР. -1980. -**254**, № 3. -С. 632—635.
2. Палатник Л.С., Черемской П.Г., Фукс М.Я. Поры в пленках. -М.: Энергоиздат, 1982.
3. Bocquillon G., Queyroux F., Susse C., Collongues R. // С. r. Acad. Sci. -1971. -**C272**, № 7. -Р. 572—575.
4. Сыч А.М., Стефанович С.Ю., Титов Ю.А. и др. // Неорг. материалы. -1991. -**27**, № 12. -С. 2597—2599.
5. Глушкова В.Б. Полиморфизм оксидов редкоземельных элементов. -Л.: Наука, 1987.
6. Никифоров Л.Г., Шувалов В.В. // Журн. физ. химии. -1977. -**51**, № 8. -С. 1935—1938.
7. Урбанович С.И., Никифоров Л.Г. // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы. -1982. -**18**, № 6. -С. 1017—1019.

Національний авіаційний університет, Київ

Надійшла 30.09.2005

УДК 541.183 + 543.08

А.П. Филиппов, П.Е. Стрижак, Т.Г. Серебрий, А.И. Трипольский, Б.А. Снопко, В.А. Хаврус, Т.С. Иващенко

МУЛЬТИСЕНСОРНАЯ СИСТЕМА В КОМПЛЕКСЕ С ГАЗОВЫМ ХРОМАТОГРАФОМ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПАРОВ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ *

Объединением проточной ячейки типа ELECTRONIC NOSE с 8-ю пьезокварцевыми сенсорами и газового хроматографа ЛХМ-80 с короткой колонкой создана установка NOSE-CHROM, с помощью которой возможна быстрая и надежная идентификация паров углеводородов и других летучих веществ. В качестве химических сенсорных покрытий использованы стеараты кобальта (II), никеля (II) и меди (II), их комплексы с октадециламином, а также углеродные нанотрубки.

Известно, что пьезокварцевые резонаторы (ПКР) с нанесенными на их электроды химическими покрытиями чувствительны по отношению к парам летучих веществ. Вместе с тем такие сенсоры обладают только частичной селективностью

даже в отношении соединений, существенно отличающихся между собой по химической природе. Сборка из нескольких ПКР (ELECTRONIC NOSE) позволяет более или менее успешно решать проблему идентификации парообразного органического

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины "Дослідження у галузі сенсорних систем та технологій", а также гранта Министерства образования и науки Украины.

кого соединения (аналита) [1]. В такой сборке используются ПКР с химическими покрытиями, которые хотя бы частично отличаются селективностью по отношению к различным анализатам. При этом достоверность и точность анализа тем выше, чем больше различий между параметрами селективности сенсоров в сборке и между анализируемыми веществами [2].

В качестве исходных данных в системе ELECTRONIC NOSE обычно используется набор откликов в стационарном режиме, то есть отклонения частоты от исходной величины для соответствующего ПКР (Δf), которое наблюдается после установления равновесия в ячейке, содержащей пары анализата. Для повышения дискриминационной способности сборки ELECTRONIC NOSE в дополнение к величине стационарного отклика ПКР недавно было предложено использовать динамику отклика, то есть скорость изменения частоты ПКР при переключении потока чистого газа-носителя на поток парогазовой смеси, содержащей насыщенный пар анализата [3]. Однако скорость изменения отклика ПКР при переключении потока газов определяется не только кинетикой адсорбции анализата на активном покрытии ПКР, но и динамикой газообмена в ячейке ELECTRONIC NOSE, то есть сложным образом зависит от скорости потока газа-носителя, скорости переключения потоков, объема и формы ячейки и других конструктивных особенностей системы напуска. Кроме того, необходим контроль полноты насыщения газа-носителя парами анализата при барботировании газа-носителя через жидкий анализат.

В настоящей работе для повышения дискриминационной способности предложено использовать проточно-импульсный режим подачи анализата в ячейку ELECTRONIC NOSE, которая установлена в термостате газового хроматографа ЛХМ-80 и последовательно включена в газовый поток после хроматографической колонки или непосредственно после испарителя. Такая система, которую мы назвали NOSE-CHROM, позволяет исключить систему подготовки насыщенного пара анализата и переключения потоков газов, а вместо нее при менять прямое введение микродозы анализата в испаритель хроматографа. При этом разделительная способность ко-

лонки хроматографа сочетается с частичной селективностью каждого из ПКР сенсоров ячейки ELECTRONIC NOSE. В данной работе в качестве газа-носителя использовался аргон марки ос.ч., который пропусклся через систему с постоянной скоростью 5 или 10 см³/мин. Температура в испарителе и камере детектора (катарометра) была 50 °С, температура термостата, в котором находились колонка и ячейка NOSE, составляла (25.0 ± 0.2) °С, за исключением специально указанных условий. Определенная доза жидкого анализата (от 1 до 50 мкл) с помощью микрошприца подавалась в испаритель и последовательно проходила через колонку, ячейку NOSE и далее поступала на катарометр. При этом с помощью специальной компьютерной программы регистрировался отклик каждого ПКР, который выглядит как более или менее острый пик в координатах Δf —время. В общем эта запись не отличается от обычной хроматограммы, только в данном случае в качестве датчика используется ПКР. Сама идея использования ПКР в качестве детектора для газовой хроматографии не нова. Экспериментальные попытки осуществить такой вариант с применением одного ПКР описаны еще в 60-е годы [4]. Однако в настоящей работе вместо простого детектора использована сборка типа ELECTRONIC NOSE, состоящая из 8-ми ПКР с химическими покрытиями, каждое из которых обладает своей частичной селективностью. При прохождении концентрационной волны анализата через ячейку с такими ПКР датчиками наблюдается параллельно 8 откликов разной величины. Это позволяет не просто регистрировать время выхода анализата и высоту пика,

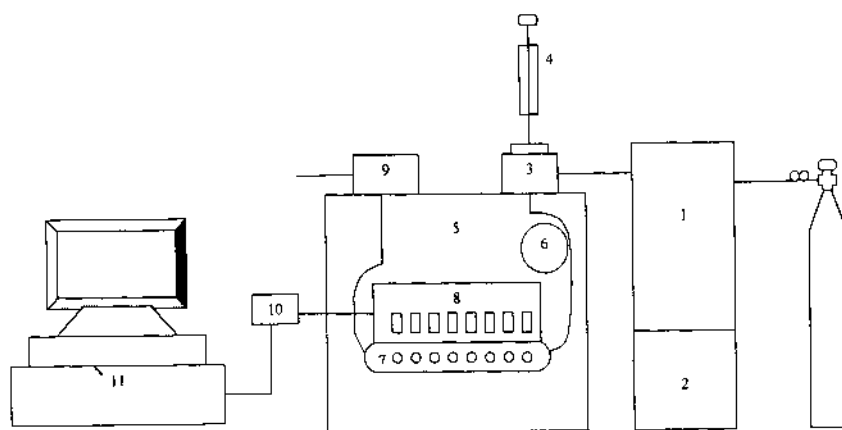


Рис. 1. Блок-схема установки NOSE-CHROM: 1 — блок подготовки газа-носителя; 2 — блок управления; 3 — испаритель; 4 — микрошприц; 5 — термостат; 6 — хроматографическая колонка; 7 — ячейка ELECTRONIC NOSE; 8 — генераторы; 9 — катарометр; 10 — частотомер с процессором; 11 — ПКР-датчики.

но и идентифицировать вещество, которому соответствует данный пик на такой своеобразной хроматограмме. Параллельная регистрация откликов катарометра позволяет производить калибровку показаний ПКР-сенсоров. Блок-схема установки представлена на рис. 1.

В данной работе в системе NOSE-CHROM использованы ПКР с частотой 10 МГц на основе кварцевых пластин АТ-среза с никелево-серебряными электродами. В качестве активных сорбционных материалов были взяты разработанные нами оригинальные химические покрытия на основе координационных соединений некоторых *d*-переходных металлов общей формулы $M(ODA)_nSt_2$, где *M* — ионы металлов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , а коэффициент *n* изменялся от 0 до 6. Все эти соединения гидрофобные и образуют разнообразные слоистые нанопериодические структуры, геометрические параметры которых изменяются в зависимости от состава координационной сферы в этих соединениях. Нанесением хлороформенного раствора соответствующего соединения на поверхности электродов ПКР можно получать гидрофобные слоистые покрытия, чувствительные по отношению к парам различных органических соединений, в том числе к парам углеводородов. Благодаря особенностям своей структуры каждое из этих покрытий обладает некоторой избирательностью по отношению к сорбции тех или иных соединений. Кроме указанных химических покрытий, в данной работе были использованы также покрытия на основе углеродных нанотрубок (УНТ). Этот материал был получен методом CVD-синтеза [5] и наносился на поверхность электродов ПКР в виде коллоидного раствора в ацетоне после отстаивания его в течение 2 сут. Загрузка ПКР, то есть изменение его частоты после нанесения покрытия на электроды, составляла от 7 до 9 КГц. Для проверки работы системы NOSE-CHROM в качестве аналитов использовали углеводороды, спирты и другие летучие соединения марки х.ч. (для хроматографии) или марки Fluka с содержанием основного вещества не менее 98 %.

Для калибровки ПКР-датчиков использовалась такая конфигурация системы NOSE-CHROM, при которой ее составные части располагались по ходу газа-носителя в следующей последовательности: испаритель, ячейка NOSE, колонка длиной 50 см, заполненная полисорбом, детектор (катарометр). Скорость потока газа-носителя (аргона) V_{Ar} равнялась $10\text{ см}^3/\text{мин}$, температура в испарителе ($t_{исп}$) и в термостате (t_T) была $20\text{ }^\circ\text{C}$, температура детектора ($t_{дет}$) —

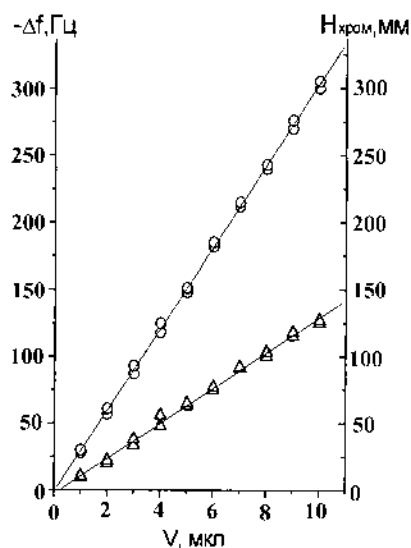


Рис. 2. Зависимость высоты пика отклика ПКР (O) (покрытие $Cu(ODA)_4St_2$) и пика на хроматограмме (Δ) от объема введенного *n*-гексана в системе NOSE-CHROM. Колонка 50 см (полисорб) расположена после ячейки с ПКР (скорость потока $Ar\ 10\text{ см}^3/\text{мин}$, $t_T=20$, $t_{исп}=20$, $t_{дет}=100\text{ }^\circ\text{C}$).

$100\text{ }^\circ\text{C}$. Как видно из рис. 2, между высотой пика отклика ПКР датчика (максимум отклонения частоты ПКР от исходной величины в Гц), высотой пика на хроматограмме (в мм) и объемом введенной дозы аналита соблюдается хорошая линейная зависимость.

Основой рабочей конфигурации в данной работе была сравнительно короткая (18 см) медная трубка диаметром 2 мм без наполнителя, расположенная между испарителем и ячейкой NOSE. Хотя такая колонка не обладает высокой эффективностью при разделении близких по природе соединений, она дает возможность получить намного более быстрый отклик, чем при обычном хроматографическом анализе. Несмотря на малую эффективность колонки, отклик каждого ПКР существенно зависит от температуры кипения аналита. Например, при $V_{Ar}=5\text{ см}^3/\text{мин}$, $t_{исп}=50\text{ }^\circ\text{C}$, $t_T=25\text{ }^\circ\text{C}$ и при одинаковых дозах (1 мкл) индивидуальные предельные углеводороды, являющиеся соседними членами гомологического ряда, дают обратимые пики откликов для одного и того же ПКР-сенсора, существенно отличающиеся как по высоте, так и по полуширине. Для наглядности на рис. 3 показана динамика (в координатах Δf —время) откликов трех ПКР-датчиков в указанной системе NOSE-CHROM при периодическом введении микродозы (1 мкл) различных углеводородов. Величины откликов от всех 8-ми

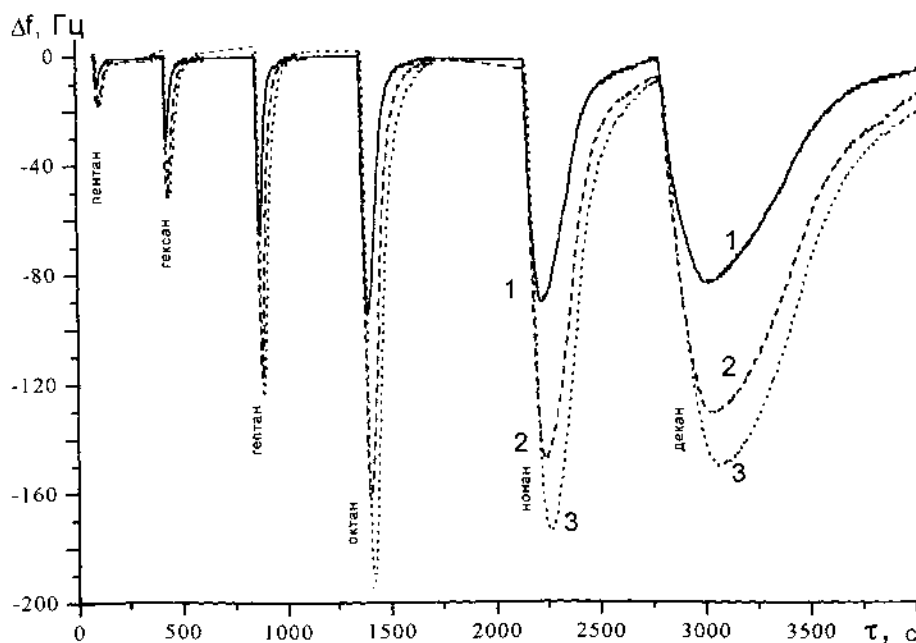


Рис. 3. Отклики сборки из трех ПКР в системе NOSE-CHROM при введении 1 мкл алифатических углеводородов в проточно-импульсном режиме ($t_T=25$, $t_{исп}=50$ °C, $V_{Ar}=5$ см³/мин). Состав покрытий: 1 — Cu(ODA)₄St₂; 2 — Cu(ODA)₆St₂; 3 — Ni(ODA)₆St₂.

Величина пика откликов ($-Df$, Гц) ПКР-датчиков 8-сенсорной сборки с соответствующими покрытиями при вводе 1 мкл жидкого аналита в проточно-импульсном режиме (состав покрытий и условия приведены в тексте)

Аналит	$T_{кип}$, °C	Номер покрытия							
		1	2	3	4	5	6	7	8
<i>n</i> -Пентан	36.30	15	11	10	19	17	9	3	7
<i>n</i> -Гексан	69.01	41	40	31	52	52	26	10	39
Циклогексан	80.74	56	78	55	94	102	45	12	77
<i>n</i> -Гептан	98.40	84	95	64	113	127	54	19	85
<i>n</i> -Октан	125.67	96	148	99	158	171	72	25	121
<i>n</i> -Нонан	150.80	91	86	95	121	163	63	19	100
<i>n</i> -Декан	174.12	81	77	83	110	133	51	14	60
Диэтиловый эфир	34.60	21	33	24	42	36	31	9	47
Метанол	64.60	23	58	58	98	75	97	29	79
Этанол	78.32	34	82	84	115	98	113	22	90
Этилацетат	77.15	55	80	78	90	80	72	22	79
Хлороформ	61.15	89	148	123	197	193	167	39	186

ПКР-датчиков ячейки NOSE при введении одного и того же объема разных аналитов приведены в таблице. В ней номер ПКР-датчика соответствует составу химического покрытия: 1 —

CuSt₂, 2 — Cu(ODA)₂St₂, 3 — Cu(ODA)₄St₂, 4 — Cu(ODA)₆St₂, 5 — Ni(ODA)₆St₂, 6 — Co(ODA)₆St₂, 7 — HSt и 8 — УНТ. Как видно из таблицы, для каждого аналита характерен только его набор откликов, как по абсолютной величине откликов, так и по их соотношению.

Таким образом, предлагаемая система NOSE-CHROM, в которой используется проточно-импульсный режим в сочетании с частичной селективностью (а ею обладает каждый из ПКР-сенсоров мультисенсорной сборки) позволяет достаточно надежно идентифицировать индивидуальные летучие вещества близкой природы за время от нескольких секунд до нескольких десятков секунд. Предварительные данные, полученные авторами, позволяют надеяться, что этот подход применим и для экспрессной идентификации смесей летучих жидкостей без предваритель-

ного их разделения.

РЕЗЮМЕ. Об'єднанням проточної комірки типу ELECTRONIC NOSE з 8-ма п'єзокварцевими сенсо-

рами та газового хроматографа ЛХМ-80 з короткою колонкою створено установку NOSE-CHROM, за допомогою якої можлива швидка та надійна ідентифікація парів вуглеводнів та інших летючих речовин. В якості хімічних сенсорних покриттів використані стеарати кобальту (II), нікелю (II) та міді (II), їх комплекси з октадециламіном, а також вуглецеві нанотрубки.

SUMMARY. By combination of ELECTRONIC NOSE flow cell supplied with 8 piezo quartz sensors and gas chromatograph LIXM-80 with short column it has made a new devise called NOSE-CHROM, with which it is possible quick and perfect identification of vapors of hydrocarbons and of other volatile substances. As the sensor coverings there were used cobalt (II), nickel (II) and

copper (II) stearates, their complexes with octadecylamine, as well as carbon nanotubes.

1. *Snopok B.A., Kruglenko I.V.* // Thin Solid Films. -2002. -**418**. -P. 243—254.
2. *Jurs P.C., Bakken G.A., McClelland H.E.* // Chem. Rev. -2000. -**100**, № 7. -P. 2649—2678.
3. *Кругленко І.В.* // Автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук. -Київ, 2004.
4. *King W.H.* // Anal. Chem. -1964. -**36**, № 9. -P. 1735—1741.
5. *Khavrus V.O., Lunjov M.K., Stryzhak P.S. et al.* // Collected Scientific Transactions / Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. -2004. -2, № 3. -P. 975—982.

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского
НАН Украины, Киев
Институт физики полупроводников им. В.Е. Лошкарева
НАН Украины, Киев

Поступила 01.12.2005

УДК 543.064:543.426:546.56

З.М. Топилова, И.И. Чеботарская, С.Б. Мешкова, В.П. Городнюк, А.В. Кирияк, Н.П. Ефрюшина

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ В ПРИСУТСТВИИ ДРУГИХ *d*-МЕТАЛЛОВ ПО СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ЕЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТЕРБИЯ

Исследована сенсibilизация ионами меди люминесценции тербия в разнометалльных комплексах с подандами, содержащими гидразидогруппы и разное число эфирных атомов кислорода. Установлено, что максимальная сенсibilизация наблюдается в разнометалльных комплексах с подандами, содержащими 2 и 3 атома кислорода. Соотношение компонентов Tb : Cu : Lig = 1:1:1. Другие *d*-металлы сенсibilизирующего действия не оказывают. С использованием этих аналитических форм проведено определение меди в искусственных смесях с 1000-кратным избытком Zn (II), Cd (II), Co (II), Ni (II), Mn (II), Fe (III). Правильность определения меди разработанным методом подтверждена анализом металлсодержащих стандартных образцов.

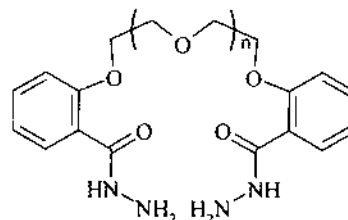
Несмотря на то, что медь не является токсичным элементом, присутствие ее в природных, сточных и других водах регламентировано на уровне ПДК, которая для питьевой воды и водоемов водозабора составляет 1 мг/л [1, 2]. Проводится контроль содержания меди также в продуктах питания и крови, так как она играет большую роль в биохимических процессах, протекающих в организме, и является индикатором некоторых заболеваний. Как в этих объектах, так и особенно в случае сточных вод производств приходится проводить определение Cu в присутствии различных количеств *d*-металлов, часто превышающих содержание Cu на один–два и более порядков величины. Наряду с физическими методами, обеспеченными дорогостоящим оборудованием, физико-химические и химические методы определения Cu широко используются в практике аналитических лабораторий.

Среди физико-химических методов люминесцентный выделяется высокой чувствительностью, а в ряде случаев и селективностью определения. Так, известно определение Cu (I) по собственной люминесценции в комплексах с пиридином и галогенид-ионами в водных растворах и экстрактах кислородсодержащих растворителей [3], косвенное определение ее по тушению люминесценции лигандов [4, 5]. Известно также, что ионы Cu (II) являются сильными тушителями люминесценции ионов лантанидов (Ln) в растворах комплексов с различными лигандами как органическими, так и неорганическими [6]. Тушащее действие Cu сохраняется и в разнометалльных комплексах с Ln. Однако при изучении комплексов Cu–Ln с

некоторыми подандами была обнаружена сенсibilизация люминесценции тербия ионами меди [7].

Цель данной работы — изучение условий комплексообразования и спектрально-люминесцентных свойств комплексов Tb–Cu с подандами, содержащими разное число эфирных атомов кислорода и гидразиновые группировки для раздельно-совместной координации Tb и Cu, а также поиск новых аналитических форм для определения микроколичеств меди по сенсibilизированной ею люминесценции тербия.

В работе использованы поданды общей формулы:



где $n = 0$ — L1, 1 — L2, 2 — L3, 3 — L4.

Ацетонитрильные ($1 \cdot 10^{-2}$ М) растворы подандов L1–L4 готовили по точным навескам препаратов. Светопоглощение их максимально в области 260–320 нм. Исходный 0.1 М водный раствор TbCl₃ готовили растворением в HCl его оксида (99.99 %), водный 0.1 М раствор хлорида меди готовили из CuCl₂·2H₂O (ч.д.а.). Рабочие растворы получали разбавлением исходных.

Моно- и разнометалльные комплексы готовили смешиванием растворов хлоридов металлов с раствором реагента при оптимальном pH комплексообразования, который создавали добавлением

© З.М. Топилова, И.И. Чеботарская, С.Б. Мешкова, В.П. Городнюк, А.В. Кирияк, Н.П. Ефрюшина, 2007

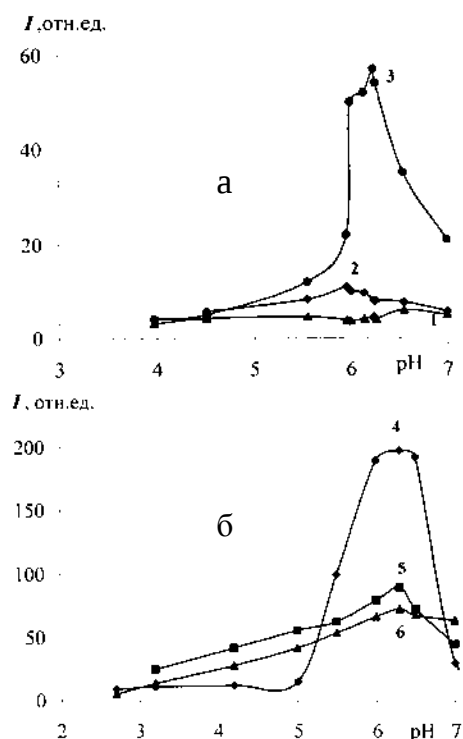


Рис. 1. Изменение интенсивности люминесценции комплексов Tb (1) и Cu (2) с подандом L1, а также разнометалльных Tb–Cu комплексов с L1 (3), L2 (4), L3 (5) и L4 (6) в зависимости от pH раствора. $C_{\text{Tb,Cu,L}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $\lambda_{\text{Tb-L}} = 545$, $\lambda_{\text{Cu-L}} = 440$ нм.

ем соответствующих ацетатно-аммиачных буферных растворов. Соотношение вода—ацетонитрил в исследуемых растворах составляет 9:1. Контроль pH проводили на pH-метре типа ОР-211 (Венгрия).

Спектры поглощения регистрировали с использованием спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda-9 UV/VIS/NIR, а спектров люминесценции — на дифракционном спектрометре СДЛ-1. Люминесценцию комплексов возбуждали ртутной лампой ДРШ-250, выделяя УФ-излучение светофильтром УФС-2. Рентгенофазовый анализ комплексов проводили на приборе типа ДРОН с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ с никелевым фильтром.

Изучение состава моно- (Tb) и разнометалльного (Tb–Cu) комплексов, влияния pH растворов проводили регистрацией в области 530—570 нм люминесценции наиболее интенсивной линии тербия с максимумом при 545 нм (сверхчувствительный переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$). Полный спектр люминесценции Tb регистрировали в области 400—700 нм. В этой же области спектра проводили регистрацию люминесценции и монометалльного комплекса меди.

Из приведенных на рис. 1, а зависимостей интенсивности люминесценции (I) от pH растворов комплексов следует, что оптимальными для наблюдения люминесценции Tb (1) и Cu (2) в их монометалльных комплексах с L1 являются pH 6.5 и 6.0 соответственно. При этом сенсбилизирующее действие ионов меди на люминесценцию Tb в разнометалльном комплексе (3) с этим лигандом наблюдается в узком интервале pH 5.7—6.5. В этом же интервале pH, совпадающим с $\text{pH}_{\text{опт}}$ комплексообразования Cu, наблюдается максимум сенсбилизации люминесценции Tb ионами меди в разнометалльных комплексах с остальными подандами (рис. 1, б).

Максимальная интенсивность свечения достигается спустя 30 мин после сливания компонентов и остается неизменной в течение 24 ч. Люминесцентным методом найдено, что в монометалльных комплексах тербия и меди с изучаемыми подандами соотношение компонентов равно 1:1. Наличие совместного Tb–Cu комплексообразования с ними и стехиометрию компонентов в соединении исследовали путем прибавления переменных количеств раствора CuCl_2 к раствору комплекса тербия с подандом. Интенсивность люминесценции после установления равновесия регистрировали по линии тербия с $\lambda_{\text{макс}} = 545$ нм. Как видно из рис. 2, соотношение компонентов в образующемся, например с L2, разнометалльном комплексе Tb : Cu : L2 = 1:1:1.

Совпадение времени образования разнометалльного комплекса как при одновременном смешивании всех компонентов, так и при смешивании эквимоллярных количеств монометалльных комплексов свидетельствует об образовании разнометалльных комплексов Tb–Cu–поданд независимо

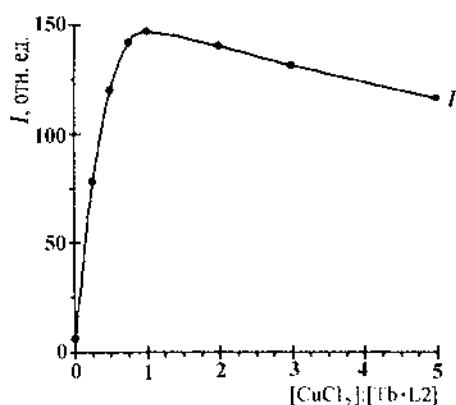
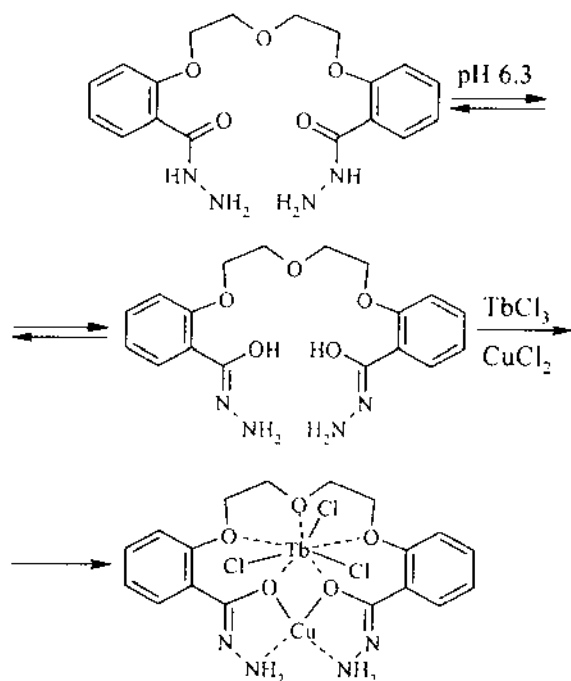


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции тербия от соотношения $[\text{Tb}]:[\text{Cu}]$ в комплексе с L2 (pH 6.2). $C_{\text{Tb,L}_2} = 1 \cdot 10^{-4}$ М.

от способа его получения. Избыток реагента до 5-кратного не тушит люминесценцию ни моно-, ни разнометалльного комплексов.

Предполагаемая схема образования разнометалльных комплексов Tb–Cu–поданд может быть представлена на примере с L2 следующим образом:



На рис. 3 приведены спектры люминесценции монометалльных комплексов Tb (1,4,7) и Cu (2,5,8), а также разнометалльных комплексов Tb–Cu (3,6,9) с подандами L1 (а), L2 (б), L3 (в). Концентрации всех компонентов и условия регистрации спектров идентичны. Из их рассмотрения можно сделать следующие выводы:

– интенсивность люминесценции монометалльных комплексов Tb со всеми подандами очень низкая;

– люминесценция комплексов Cu характеризуется молекулярными полосами практически одинаковой интенсивности с максимумом при 440 нм;

– в спектрах разнометалльных комплексов за счет сенсibilизации ионами меди наблюдаются интенсивные линии Tb, соответствующие переходам с уровня 5D_4 на подуровни 7F_j ($j=6, 5, 4, 3$) основного уровня. Из них наибольшей интенсивностью характеризуются линии, соответствующие сверхчувствительным переходам (СЧП): $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ($\lambda_{\text{макс}}=490$ нм) и $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ($\lambda_{\text{макс}}=545$ нм);

– интенсивность СЧП-линий Tb и, главным образом, аналитической с максимумом при 545 нм, изменяется в ряду подандов L1–L3: наибольшая — в случае комплексов с L1 и L2 и заметно ниже — для комплекса с L3.

Резкое возрастание интенсивности всех линий, соответствующих ff -люминесценции Tb (III) в результате сенсibilизации ее ионами меди

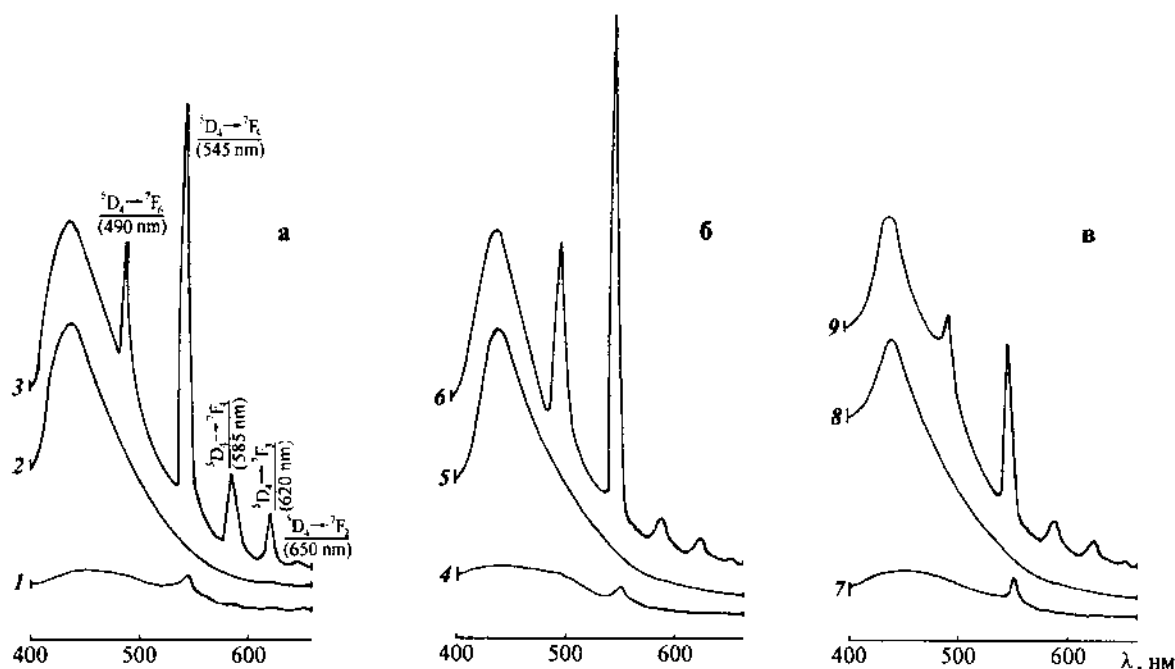


Рис. 3. Спектры люминесценции растворов монометалльных комплексов Tb (1,4,7), Cu (2,5,8) и Tb–Cu (3,6,9) с подандами L1 (1–3), L2 (4–6) L3 (7–9). $C_{\text{Tb,Cu,L1,L2,L3}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М, pH 6.2.

Т а б л и ц а 1

Интенсивность люминесценции ($I_{1,2}$, отн.ед.) растворов комплексов тербия (Tb·L) в отсутствие (I_1) и в присутствии (I_2) ионов меди (Tb·Cu·L) и ее относительное изменение (I_2/I_1)

Комплекс	I , отн.ед. при λ , нм							
	490		545		585		620	
	$I_{1,2}$	I_2/I_1	$I_{1,2}$	I_2/I_1	$I_{1,2}$	I_2/I_1	$I_{1,2}$	I_2/I_1
Tb·L1	1.5	12	3	25	—	—	—	—
Tb·Cu·L1	18		75	25	1	—	2	—
Tb·L2	1.5	19	4	29	1	8	3	9
Tb·Cu·L2	28		116	29	8		12	
Tb·L3	2	6.0	6	7.5	—	—	—	—
Tb·Cu·L3	12		45	7.5	7		5	
Tb·L4	3	2.7	6	5.0	—	—	—	—
Tb·Cu·L4	8		30	5.0	8		5	

(табл. 1), может быть результатом не меж-, а скорее внутримолекулярного их взаимодействия, что является косвенным подтверждением образования разнометалльного комплекса, в котором тербий находится в окружении атомов кислорода, а медь координируется атомами азота гидразиновых фрагментов. Образование моно- и разнометалльных комплексов Tb и Cu со всеми поддандмами подтверждено результатами рентгенофазового анализа.

1000-кратные количества ионов Mn (II), Fe (III), Co (II), Ni (II), Zn (II), Cd (II), Hg (II) в условиях получения разнометалльного комплекса Tb—Cu сенсibilизирующего действия на люминесценцию Tb не оказывают и не мешают определению меди.

Исследование влияния органических растворителей (метанол, этанол, ацетон, ацетонитрил, диоксан, ДМФА и ДМСО) на интенсивность свечения тербия в разнометалльных комплексах показало, что все они, за исключением ацетона, в интервале концентраций от 5 до 70 % об. усиливают люминесценцию от нескольких раз до порядка величины и более (ДМСО). При этом для большинства растворителей оптимальным является содержание их 30—40 % об., при котором наблюдается максимальное значение I , обусловленное вытеснением из внутренней координационной сферы комплекса молекул воды, тушащих

люминесценцию ионов лантанидов.

Изучена возможность определения микроколичеств меди по сенсibilизированной ею люминесценции Tb в разнометалльном комплексе с поддандом L2. В качестве объектов использованы искусственные смеси, в которых медь определяли способом "введено—найдено" (табл. 2). При этом реагентом служил комплекс Tb·L2. Градуировочный график прямолинеен в участке концентраций меди 0.01—0.5 мкг/мл.

В каждую из трех пробирок помещали по 1 мл искусственной смеси металлов (100—150 мкг). Затем в первую пробирку вносили 0.2 мл раствора соли меди (1 мкг/мл Cu) — "введено", а в две другие — 0.4 мл этого же раствора ("введено" + I добавка) и 0.6 мл ("введено" + II добавка) соответственно. После этого во все три пробирки прибавляли по 1 мл ацетатно-аммиачного буферного раствора (рН 6.2), по 1 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора комплекса Tb·L2, по 4 мл ДМСО, бидистиллят из расчета общего объема раствора 10 мл. Содержимое пробирок перемешивали, контролируя по рН-метру значения рН 6.2—6.3. Через 30 мин растворы поочередно переносили в кварцевую кювету и регистрировали интенсивность люминесценции тербия в участке спектра 530—570 нм. Введенное содержание меди рассчитывали по формуле для метода добавок [6].

Правильность результатов при определении меди подтверждена анализом металлсодержащих стандартных образцов (МСО). Для определения содержания меди в МСО в качестве лиганда использовали комплексы Tb как с L1, так и L2, в которых наблюдается интенсивная сенсibilизация люминесценции тербия ионами меди.

Определение меди в МСО проводили следующим образом. В три пробирки помещали по 1.0 мл пробы, затем в одну из них вносили количество соли меди, приблизительно равное ее содержанию в пробе (I добавка), а в другую — в два раза больше (II добавка). После этого во все три

Т а б л и ц а 2

Результаты определения 0.2 мкг меди в 10 мл модельного раствора (содержание каждого элемента — 20 мкг, $n=5$, $P=0.95$)

Модельный раствор	Найдено Cu, мкг	s_r
Mn (II), Fe (III), Co (II), Ni (II), Zn (II)	0.20 ± 0.01	0.06
Ni (II), Zn (II), Cd (II), Fe (III), Pb (II)	0.22 ± 0.01	0.04
Mn (II), Fe (III), Co (II), Ni (II), Zn (II), Cd (II), Pb (II)	0.21 ± 0.02	0.07

Т а б л и ц а 3

Результаты определения меди в металлсодержащих стандартных образцах (МСО) ($n=5$, $P=0.95$)

Образец (Me, мг/мл; фон – 1 М HNO ₃)	Найдено Cu с лигандом			
	[Tb·L1]		[Tb·L2]	
	Cu, мг/мл	s _r , %	Cu, мг/мл	s _r , %
МСО 0242:2001 (PM ПК-1) Al – 1.00; Cd – 0.100; Cu – 1.00; Na – 0.100	1.012 ± 0.048	4.71	1.018 ± 0.053	5.28
МСО 0244:2001 (PM-24) Fe (II) – 1.00; Co – 1.00; Cu – 1.00; Ni – 1.00	0.998 ± 0.035	3.46	1.008 ± 0.028	2.81
МСО 0248:2001 (PM-28) Cd – 0.100; Fe – 1.00; Cu – 1.00; Pb – 2.00; Zn – 0.100	1.000 ± 0.047	4.71	1.008 ± 0.043	4.25

пробирки прибавляли по 1 мл ацетатно-аммиачного буферного раствора (рН 6.2), по 1 мл раствора комплекса Tb с L1 (или L2) ($1 \cdot 10^{-3}$ М) и бидистиллят из расчета общего объема раствора 10 мл. Далее устанавливали содержания меди в этих образцах, как описано выше. Результаты определения приведены в табл. 3.

Найденные содержания меди при использовании в качестве лиганда каждого из двух комплексов тербия — Tb·L1 и Tb·L2 — хорошо согласуются с указанными в аттестате. Относительная погрешность определения находится в пределах 2.8—5.3 %. Нижняя граница определяемых концентраций меди разработанным методом — 0.01 мкг/мл.

РЕЗЮМЕ. Досліджено сенсibiзацію йонами купруму люмінесценції тербію у різнометальних комплексах з подандами, які містять гідразидогрупи та різне число етерних атомів кисню. Встановлено, що максимальна сенсibiзація спостерігається у різнометальних комплексах з подандами, що містять 2 та 3 атоми кисню. Співвідношення компонентів Tb : Cu : Lig становить 1:1:1. Інші d-метали сенсibiлізуючої дії не проявляють. З використанням цих аналітичних форм проведено визначення купруму у штучних сумішах із 1000-кратним надлишком Zn (II), Cd (II), Co (II), Ni (II), Mn (II), Fe (III). Правильність визначення купруму розробленим методом підтверджено аналізом металовмісних стандартних зразків.

SUMMARY. The sensitization by copper ions of terbium luminescence in mixed-metal complexes with podands containing hydrazido-groups and different number of oxygen ether-atoms was investigated. It was established, that maximal sensitization is observed in mixed-metal complexes with podands containing 2 and 3 oxygen atoms. The ratio of components is Tb : Cu : Lig = 1:1:1. Other d-metals do not demonstrate sensitized action. With using these analytical forms the copper determination in artificial mixtures with 1000-fold amounts of Zn (II), Cd (II), Co (II), Ni (II), Mn (II), Fe (III) was carry out. The accuracy of determining copper by this method was verified by the analysis of metalcontaining standard samples.

1. Нові державні санітарні правила і норми "Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарського питного водопостачання". -МОЗ, 1996.
2. Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. -Л.: Химия, 1985.
3. Головина А.П., Иванова И.М. // Журн. аналит. химии. -1985. -**40**, № 6. -С. 1010—1015.
4. Cui Wancang, Liang Lanfang, Shi Huiming // Фэнъси хуасюэ = Anal. Chem. -1989. -**17**, № 8. -Р. 746—751.
5. Kim Hye-Seon, Choi Hee-Seon // Talanta. -2001. -**55**, № 1. -Р. 163—167.
6. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантанидов. -Киев: Наук. думка, 1989.
7. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Городнюк В.П. и др. // Журн. аналит. химии. -2004. -**59**, № 10. -С. 1049—1053.

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

Поступила 19.12.2005

А.К. Трофимчук, Е.Б. Андрианова, А.Я. Грицкив, А.И. Ярмолук

СОРБЦИОННО-АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Au (III), Pt (IV) И Pd (II) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ СОРБЕНТОВ

Проведено сравнение сорбции хлоридных комплексов Au (III), Pt (IV) и Pd (II), а также $K[Au(CN)_2]$ из водных растворов поливинилпиридиновым и полистирольными макропористыми сорбентами с различными функциональными группами. Установлены оптимальные условия сорбции и десорбции благородных металлов. Разработан метод сорбционно-атомно-эмиссионного определения Au (III) и Pd (II) в растворах, содержащих 10^3 — 10^4 -кратные избытки цветных и тяжелых металлов.

Сорбционное концентрирование благородных металлов комплексообразующими сорбентами широко используют в практике аналитической химии [1—5].

Концентрирование благородных металлов обычно выполняют в сильноокислых растворах (0.1—3 М HCl). В этих условиях сорбции целесообразно применять сорбенты, содержащие аминные группы. В кислотных растворах происходит протонизация азотсодержащих функциональных групп, что способствует анионообменному механизму сорбции ацидокомплексов благородных металлов. При этом значительно ускоряется процесс установления сорбционного равновесия.

Нами изучены хелатообразующие органополимерные сорбенты, представленные в табл. 1. Исследуемые сорбенты, за исключением сорбента VI с волокнистой структурой, представляют собой гранулы диаметром 0.1—0.2 мм. Все сорбенты, кроме волокнистого сорбента, содержащего пиразолильные группы, изготовлены в Украине и их выпуск возможен в промышленном масштабе.

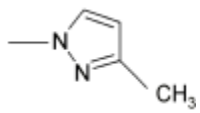
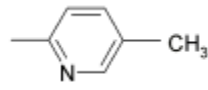
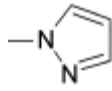
Стандартный раствор тетрахлорауратной кислоты в 2 М HCl (содержание золота 6.238 мг/см^3) готовили растворением точной навески металлического золота (99.99 %) в смеси азотной и хлористоводородной кислот (1:3) по методике [6], а цианоаурата калия (содержание золота 0.103 мг/см^3) — растворением точной навески $K[Au(CN)_2]$ марки х.ч. Раствор Pd (II) с концентрацией 0.401 мг/см^3 готовили растворением навески $PdCl_2$ в 2 М растворе HCl, а Pt (IV) — растворением точной навески металлической платины (99.9 %) в смеси азотной и хлористоводородной кислот (1:3) по методике [7]. Рабочие растворы с меньшими концентрациями готовили разбавлением стандартных растворов Au (III), Pt (IV), Pd (II) дистиллированной водой либо растворами хлористоводородной кислоты.

Содержание золота в растворах HCl определяли атомно-абсорбционным методом на спек-

трофотометре Сатурн с использованием горючей пропан-бутановой смеси с воздухом по аналитической линии 242.8 нм, платины и палладия — спектрофотометрически по изменению интенсивности окраски иодидных комплексов платины ($\lambda = 540 \text{ нм}$) [8] и тиомочевинных — палладия ($\lambda = 380 \text{ нм}$) [9] относительно дистиллированной воды на колориметре КФК-1 с использованием кювет ($l = 1 \text{ см}$). Содержание благородных металлов в тиомочевинных растворах определяли с использованием оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой Спектрофлейм Модуля. Оптимальные условия для определения металлов подбирались с помощью одноплатного компьютера автоматически при использовании мо-

Т а б л и ц а 1

Исследуемые полистирольные макропористые сорбенты

Сорбент	Функциональная группа	Название функциональной группы
I	$-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	Метиленамин
II		3-Метил-пиразолил
III	$-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	N,N-Диметил-амино-метил
IV		6-(3-Метил-пиридин) *
V	$-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Диметилметил- β -оксиэтиламин
VI		Пиразолил **

* Поливинилпиридиновый макропористый сорбент;
** полистирольный волокнистый сорбент.

нохроматора (схема Пашен–Рунге), выход на длину волны осуществлялся без стандартной программы поиска пиков, диапазон длин волн 240—790 нм (аналитическая линия золота — 267.595, платины — 214.423, палладия — 342.124 нм), обратная дисперсия 1.1 нм/мм.

Кислотность растворов контролировали рН-метром Ионметр И-130.2м.1 со стеклянным электродом.

Сорбцию золота, платины и палладия на хелатообразующих сорбентах изучали в статических условиях. Для этого точные навески сорбентов массой 0.1—1.0 г вносили в контактные колбы с притертыми пробками и контактировали с растворами металлов (25—100 см³). После сорбции сорбент отфильтровывали и измеряли концентрацию Au (III), Pt (IV) и Pd (II) в твердой фазе.

Содержание металлов в твердой фазе рассчитывали как разность между начальной и равновесной концентрациями металла.

Учитывая, что определение золота, платины и палладия чаще всего проводят из хлористоводородных растворов, исследовали их сорбцию в интервале кислотности от 2 М HCl до pH 2.5. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что влияние концентрации хлористоводородной кислоты на степень извлечения золота незначительно: золото сорбируется на уровне 96—98 % во всем исследуемом диапазоне кислотности среды. Исключением является сорбент I, содержащий метиленаминовые группы, поэтому в дальнейшем его сорбционные свойства не рассматривались.

Учитывая, что потребности производства ставят задачу определения золота в цианидных средах, изучали сорбцию золота в виде [Au(CN)₂]⁻ на сорбентах V и VI. Исследования показали, что увеличение кислотности раствора значительно влияет на степень извлечения золота по сравнению с хлоридными растворами — количественная сорбция достигается лишь при значениях pH > 2 при нагревании и pH > 2.5 при комнатной температуре. Увеличение кислотности раствора приводит к уменьшению сорбции до 70 %.

Палладий извлекается количественно во всей исследуемой области концентраций хлористоводородной кислоты (2 М HCl–pH 2).

Влияние HCl на сорбцию Pt (IV) оказалось более существенным. Извлечение платины из растворов происходит количественно лишь на сорбентах V и VI при концентрациях хлористоводородной кислоты, не превышающих 0.1 М.

Кинетическая способность хелатообразующих сорбентов определяется главным образом составом

полимерной матрицы, природой введенных в матрицу функциональных групп и металла [10]. При исследовании скорости установления сорбционного равновесия использовались хлоридные растворы с уровнем кислотности среды pH ≈ 2.5, при котором золото и палладий сорбируются количественно на всех исследуемых сорбентах (II—VI). Кинетику сорбции цианидных растворов Au (III) и хлоридных растворов Pt (IV) изучали лишь на сорбентах V и VI. При извлечении золота в виде [AuCl₄]⁻ сорбционное равновесие устанавливается достаточно быстро. Сорбент VI волокнистой структуры, имеющий развитую поверхность, значительно превосходит гранулированные сорбенты по своим кинетическим характеристикам: сорбционное равновесие при контакте растворов золота с сорбентом VI устанавливается в течение 2 мин, в то время как для сорбентов III, IV и V — в течение 30 мин. Цианидные комплексы золота извлекаются из раствора количественно при нагревании на протяжении 60 и 120 мин для сорбентов VI и V соответственно или в течение 3 (сорбент V) и 6 ч (сорбент VI) при комнатной температуре.

Палладий быстрее всего извлекается также сорбентом VI (100 %-я сорбция достигается через 20 мин), для сорбентов III и IV время установления сорбционного равновесия составляет 60 мин, для сорбента V — 180 мин. Количественная сорбция палладия при использовании сорбентов I и II происходит при контакте фаз на протяжении не менее 6 ч.

При изучении сорбции платины оказалось, что наилучшими кинетическими свойствами обладает сорбент VI (время установления сорбционного равновесия — 20 мин), для сорбента V равновесие устанавливается в течение суток.

Что касается сорбционной емкости, то по золоту (растворы [AuCl₄]⁻) наименьшей она является для сорбента II (0.30 ммоль/г), а максимальной емкостью обладает сорбент IV (0.80 ммоль/г). Сорбционная емкость по золоту для сорбентов VI, V и III составляет 0.35, 0.39 и 0.49 ммоль/г соответственно. Подобная картина наблюдается и для палладия. Емкость сорбентов уменьшается в соответствии с рядом IV (1.4 ммоль/г) > V (0.87 ммоль/г) > III (0.75 ммоль/г) > VI (0.54 ммоль/г) > II (0.53 ммоль/г), однако значения превышают аналогичные для золота. Для платины же сорбционная емкость, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, составила 0.24 и 0.08 ммоль/г соответственно и является минимальной.

Для неорганического анализа важным момен-

том является возможность элюирования сорбированного металла. В качестве десорбирующего реагента Au (III) и Pd (II) с поверхности рассматриваемых сорбентов наиболее целесообразно использовать раствор тиомочевины в хлористоводородной кислоте [9].

Десорбция золота (III) и палладия (II) исследовалась в статических условиях при комнатной температуре. Извлечение металлов проводили при контакте сорбентов с 10 см³ элюента (использован 5 %-й раствор тиомочевины в 1 М HCl) на протяжении 60 мин. Установлено, что золото количественно десорбируется лишь при использовании сорбентов V и VI. В случае других сорбентов степень десорбции несколько меньше — 86 и 73 % для сорбентов III и IV соответственно. Золото элюируется с сорбента II 5 %-й тиомочевинной в 1 М HCl лишь на 56 %.

Преимуществом использования тиомочевины при десорбции палладия является возможность определения Pd (II) непосредственно в элюате [9]. Установлено, что при использовании сорбентов V и VI палладий 5 %-м раствором тиомочевины в 1 М HCl десорбируется количественно. В случае других сорбентов степень десорбции меньше — 82, 80 и 76 % для сорбентов III, I и IV соответственно. С сорбента II палладий десорбируется на 54 %.

При элюировании платины с сорбентов V и VI использовали 5—10 %-е растворы тиомочевины в 1 М HCl. Десорбцию проводили как при комнатной температуре, так и при нагревании до 70 °С. Использование хлористоводородных растворов тиомочевины (10 % Thio в 1 М HCl) позволило достичь степени извлечения платины с поверхности исследуемых органополимерных сорбентов около 70 %, а нагревание увеличило это значение до 88 %. Количественное элюирование платины с поверхности сорбентов не наблюдается даже при более жестких условиях.

Таким образом, установлено, что для концентрирования из растворов и последующего определения всех благородных металлов предпочтительным является использование сорбентов V и VI. Данные органополимерные сорбенты обеспечивают извлечение на 97—98 % золота, платины и палладия при pH 1 в течение 30 мин

(сорбент VI) или 24 ч (сорбент V) в статическом режиме и позволяют количественно десорбировать золото и палладий.

Для изучения возможности концентрирования золота и палладия на указанных сорбентах из технологических растворов сложного состава исследована их сорбция в присутствии избыточных количеств тяжелых и цветных металлов. Полноту извлечения благородных металлов оценивали по их количеству после десорбции с поверхности сорбентов раствором 5 %-й тиомочевины в 1 М HCl. Полученные результаты, представленные в табл. 2, указывают на возможность избирательного извлечения Au (III) и Pd (II), что позволяет количественно отделять их от превосходящих концентраций металлов исходного раствора.

На основе проведенных исследований разработана методика сорбционно-атомно-эмиссионного определения Au (III) и Pd (II) с использованием полистирольного макропористого сорбента с функциональными группами β-оксиэтиламина и волокнистого пиразолильного сорбента, апробированная на модельных растворах и промышленных объектах. При сорбции из модельных растворов, содержащих 10³—10⁴-кратные избытки тяжелых и цветных металлов, процент извлеченного из смеси Au (III) составляет 97,5 ± 2,0 и 97,7 ± 2,2 % при использовании сорбентов V и VI соответственно. Для палладия получены значения 96,8 ± 2,3 и 97,5 ± 2,2 %.

Т а б л и ц а 2

Влияние макрокомпонента на сорбцию золота (III) сорбентом IV
($C_{Au}=2.09 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; $V=25$ см³; $m_{сорб}=0.1000$ г; $C_{HCl}=0.2$ моль/дм³; $\tau=24$ ч)

Макрокомпонент, Me	Массовое соотношение Au:Me	Найдено, %		Макрокомпонент, Me	Массовое соотношение Au:Me	Найдено, %	
		сорбент V	сорбент VI			сорбент V	сорбент VI
Cu (II)	1:1000	97	97	Hg (II)	1:20	97	97
	1:10000	97	97		1:200	97	97
	1:20000	97	97		1:400	97	96
Ni (II)	1:200	97	97	Pb (II)	1:100	97	97
	1:2000	97	97		1:1000	95	94
	1:5000	96	64		1:2000	75	76
Co (II)	1:150	97	97	Pd (II)	1:20	97	95
	1:1500	95	73		1:200	97	19
	1:3500	89	43		1:400	78	9
Fe (III)	1:100	95	95	Pt (II)	1:20	97	97
	1:1000	84	80		1:100	97	97
	1:2000	78	68		1:200	89	85

Методика позволяет определять золото и палладий в горных породах с нижним пределом обнаружения 10^{-6} % (0.01 г/т) и растворах, содержащих 10^3 — 10^4 -кратные избытки цветных металлов и железа с нижним пределом обнаружения 0.1 мкг/см³.

РЕЗЮМЕ. Проведено порівняння сорбції хлоридних комплексів Au (III), Pt (IV) та Pd (II), а також $K[Au(CN)_2]$ з водних розчинів полівінілпіридинним і полістирольними макропористими сорбентами з різними функціональними групами. Встановлено оптимальні умови сорбції і десорбції благородних металів. Розроблено метод сорбційно-атомно-емісійного визначення Au (III) та Pd (II) в розчинах, що містять 10^3 — 10^4 -кратні надлишки кольорових та важких металів.

SUMMARY. Au (III), Pt (IV) and Pd (II) chloric complexes as well as $K[Au(CN)_2]$ comparison sorption from aqueous solutions on polyvinylpyridine and polystyrene macroporous sorbents with different functional groups has been carried out. Optimal conditions of noble metal's sorption and desorption have been established. Sorption-atomic-desorption method of Au (III) and Pd (II) determination

in solutions, containing 10^3 — 10^4 -fold surpluses of colored and heavy metals, was developed.

1. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. -М.: Наука, 1984.
2. Саладзе К.М., Копылова-Валова Д.В. Комплексообразующие иониты ("комплекситы"). -М.: Химия, 1980.
3. Зверев М.П. Хемосорбционные волокна. -М.: Химия, 1981.
4. Щербинина Н.И., Мясоедова Г.В., Колобов С.С. и др. // Журн. аналит. химии. -1995. -50, № 7. -С. 795—798.
5. Мясоедова Г.В., Щербинина Н.И., Комозин П.Н. и др. // Там же. -1995. -50, № 6. -С. 610—613.
6. Лосев В.Н., Трофимчук А.К., Кузенко С.В. // Там же. -1997. -52, № 1. -С. 11—16.
7. Пробоотбирание и анализ благородных металлов / Под ред. И.Ф. Барышникова. -М.: Металлургия, 1978.
8. Бимшиш Ф. / Аналитическая химия благородных металлов. -М.: Мир, 1969. -Ч. 2.
9. Лосев В.Н., Волкова Г.В., Мазняк Н.В., Лычакова С.Н. // Журн. аналит. химии. -2000. -55, № 2. -С. 144—147.
10. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. // Там же. -1982. -37, № 3. -С. 499—519.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины, Киев

Поступила 15.12.2005

УДК 543.062:546.56

Й.С. Балог, М.М. Рушак

ЭКСТРАКЦИЙНО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КУПРУМУ (I) АСТРАФЛОКСИНОМ

Досліджено умови утворення комплексів купруму (I) з хлорид-йонами та астрафлосином. При рН 4–9 комплекси екстрагуються ароматичними вуглеводнями та естерами ацетатної кислоти. При 562 нм молярний коефіцієнт світлопоглинання в толуені становить $0.81 \cdot 10^5$ дм³ · моль⁻¹ · см⁻¹. Розроблено методику екстракційно-фотометричного визначення купруму (I) в стічних водах.

Для визначення мікрокількостей елементів широко застосовуються екстракційно-фотометричні методи, які базуються на утворенні йонних асоціатів (ЙА) їх галогенідних комплексів з основними барвниками. Для фотометричного і екстракційно-фотометричного визначення купруму (I) запропоновано велику кількість органічних реагентів [1, 2]. Відносно мало описано робіт в літературі для визначення купруму (I) з використанням основних барвників [3—7].

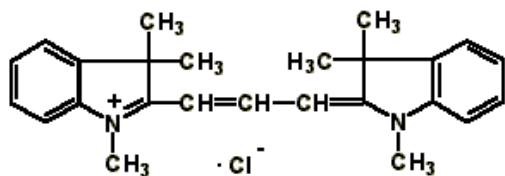
Метою даної роботи є дослідження умов утворення та екстракції ЙА купруму (I) з хлорид-йонами та N,N'-диметиліндокарбоціаніном (астра-

флосином) і розроблення екстракційно-фотометричного методу визначення купруму (I).

Запропонований реагент синтезовано і очищено за загальною методикою, яка застосовується для синтезу симетричних карбоціанінів [8] в Інституті органічної хімії НАН України в Києві.

Формула астрафлосину (хлорид 1,3,3-триметил-2[5-(1,3-дигідро-1,3,3-триметил-2Н-індол-2-іліден)-1,3,3-тридієніл]-3Н-індолю або скорочена назва — N,N'-диметиліндокарбоціаніну хлорид чи хлорид АФ). Хлорид АФ — кристалічна речовина темно-фіолетового кольору, розчинна в спиртах, ацетоні, диметилформаміді, воді і не розчин-

© Й.С. Балог, М.М. Рушак, 2007



на у вуглеводнях і CCl_4 . Максимум світлопоглинання у водних розчинах спостерігається при 538 нм ($\epsilon = 1.41 \cdot 10^5 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Константи протонізації і гідролізу барвника дорівнюють: $pK_{\text{пр}} = -1.82$, $pK_{\text{г}} = 13.55$ [9, 10].

На відміну від трифенілметанових і родамінових барвників АФ має високу стійкість до протонізації та інтенсивність забарвлення в кислих середовищах. Його водні розчини стійкі на протязі 2 місяців. Це дозволило застосувати АФ для підвищення чутливості визначення купруму (І) шляхом екстракції його ЙА з хлоридних розчинів.

Вихідний $1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ розчин купруму (ІІ) готували з $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ кваліфікації ч.д.а. Розчини з меншою концентрацією отримували відповідним розведенням вихідного розчину в день експерименту. 2 %-й розчин аскорбінової кислоти (відновник) готували розчиненням наважки сухої речовини. Потрібну концентрацію хлорид-іонів у розчині створювали додаванням 3 М розчинів хлоридів лужних та лужно-земельних металів (LiCl , NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2), які готували розчиненням наважок відповідних солей кваліфікації х.ч. Водний розчин барвника АФ ($1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$) готували з точної наважки хлоридної солі препарату. Кислотність водної фази регулювали додаванням амонійно-ацетаних буферних сумішей (рН 3—11) і стандартних розчинів сульфатної кислоти (рН 0.5—2.5). Оптичну густину розчинів вимірювали за допомогою фотоколориметра КФК-2 МП; спектри поглинання знімали за допомогою спектрофотометра СФ-46; рН розчинів контролювали йономером ЕВ-74 зі скляним електродом.

У пробірки з притертими корками вводили 0.2 мл $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ розчину CuSO_4 , необхідну для відновлення Cu^{2+} до Cu^+ кількість 2 %-го розчину аскорбінової кислоти (АК), певну кількість 3 М розчинів хлоридів лужних та лужно-земельних металів, 0.5 мл $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ розчину барвника, створювали необхідну кислотність середовища, розводили водою до 5 мл і екстрагували рівним об'ємом органічного розчинника на протязі 1 хв. Після розділення фаз екстракти центрифугували і вимірювали оптичну густину органічного шару. Паралельно проводили контрольний дослід.

Встановлено, що купрум (І) з хлорид-іонами і АФ утворює ЙА, які екстрагуються органічни-

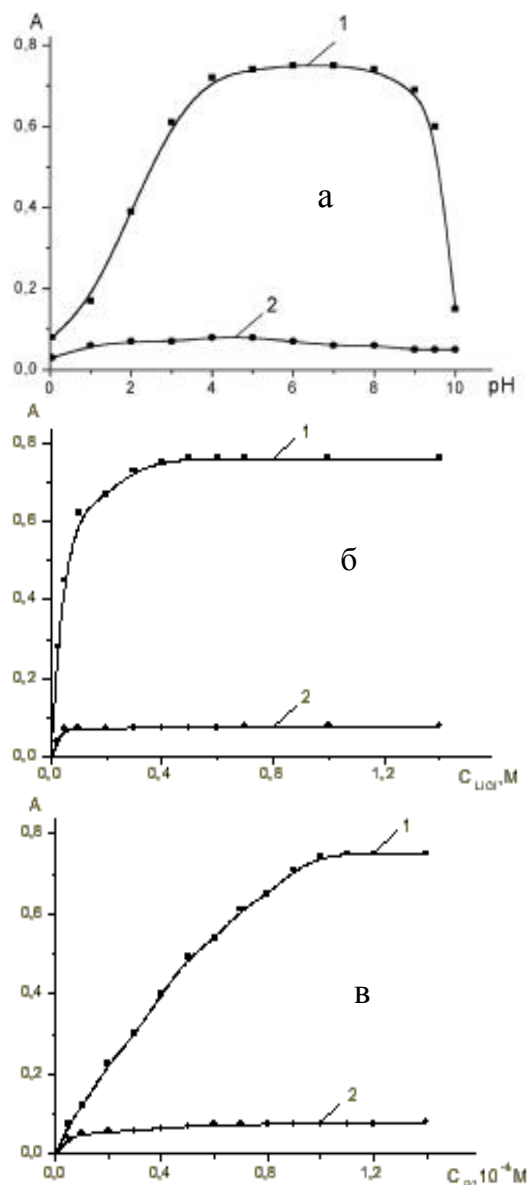


Рис. 1. Вплив кислотності середовища (а), концентрацій LiCl (б) та барвника (в) на оптичну густину екстрактів ЙА Cu (І) з АФ (1 — йонний асоціат; 2 — контрольний дослід). $C_{\text{Cu(І)}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $C_{\text{АФ}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; $C_{\text{LiCl}} = 0.3 \text{ М}$; $C_{\text{АК}} = 0.2 \%$; $V_{\text{Б}} = V_{\text{О}} = 5 \text{ мл}$; екстрагент — толуен; $\lambda_{\text{эф}} = 540 \text{ нм}$; $l = 0.3 \text{ см}$; КФК-2МП.

ми розчинниками. В якості екстрагентів були апробовані різноманітні органічні розчинники — ароматичні і аліфатичні вуглеводні, їх галогенпохідні, спирти, прості та складні ефіри. Найкращі результати отримані при використанні бензену, толуену, *n*-ксилену та амілацетату.

З'ясовані оптимальні умови утворення та екстракції ЙА купруму (І). Максимальна екстракція забарвленого ЙА спостерігається при рН водного

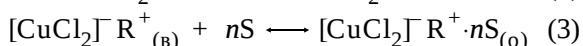
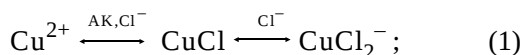
Спектрофотометричні характеристики екстрактів ЙА купруму (I) з АФ

Екстрагент	λ_{max} , нм	$\epsilon \cdot 10^5$, дм ³ /моль·см	A_K/A_R
Бензен	563	1.05	25.3
Толуен	562	0.81	13.5
Амілацетат	552	0.84	6.4
<i>n</i> -Ксилен	562	0.65	12.0

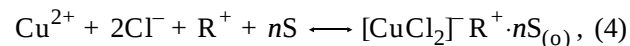
розчину, рівному 4–9 (рис.1, а). З цього випливає, що немає необхідності спеціально регулювати кислотність середовища. Оптимальна концентрація відновника (аскорбінової кислоти) складає 0.2 %. Оптимальні концентрації хлорид-йонів і барвника АФ (рис. 1, б, в) у водному розчині відповідно рівні 0.3–1.5 М і $(1\text{--}1.5) \cdot 10^{-4}$ М.

При вивченні висолуючої дії хлоридів лужних та лужно-земельних металів встановлено, що катіони металів по зменшенню їх висолуючої дії можна розташувати в ряди, які відповідають зростанню їх йонних радіусів ($\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ та $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$). Таким чином, йони літію та магнію висолують краще, ніж йони з більшими йонними радіусами.

Різними фотометричними методами (зсуву рівноваг, ізомольних серій) встановлено, що в екстрагованих ЙА співвідношення компонентів Cu^+ : Cl^- : $\text{R}^+ = 1:2:1$. Можна вважати, що ЙА має склад $[\text{CuCl}_2]^- \text{R}^+$, де R^+ — катіон барвника АФ. Реакцію утворення і екстракції можна виразити рівняннями:



або в загальному вигляді:



де S — органічний розчинник.

Напрямок рівноваг (1) у бік утворення комплексного аніону CuCl_2^- доведено нами експериментально, а також теоретичними розрахунками, враховуючи літературні дані: $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuCl}}^0 = +0.54$ В, $E_{\text{AK/ДГАК}}^0 = (0.01\text{--}0.33)$ В (в інтервалі рН 9–1), $\text{ДР}_{\text{CuCl}} = 1.2 \cdot 10^{-6}$ і $K_{1,2(\text{CuCl}_2^-)} = 5.35$.

Максимуми поглинання екстрактів ЙА купруму (I) з АФ знаходяться при 552–563 нм (таблиця). Значення умовних молярних коефіцієнтів світлопоглинання ($\epsilon_{\text{ум}}$) розраховували для кожної

екстракційної системи на основі спектрів світлопоглинання екстрактів ЙА купруму (I) з АФ за формулою $\epsilon_{\text{ум}} = \Delta A / C \cdot l$ (ΔA — різниця оптичних густин екстрактів ЙА і контрольного досліді без Cu (I), C — концентрація Cu (I), моль·дм⁻³, l — товщина кювети, см). Значення $\epsilon_{\text{ум}}$ характеризує ступінь вилучення купруму (I) для різних органічних розчинників. Максимальне значення $\epsilon_{\text{ум}}$ досягається при вилученні бенzenом, однак через меншу токсичність для визначення купруму (I) в подальшому в якості екстрагента нами було запропоновано толуен. На рис. 2 наведені спектри поглинання комплексів при вилученні бенzenом, толуеном, *n*-ксиленом і амілацетатом.

Рівновага екстракції забарвлених ЙА встановлюється за 60 с, забарвлення стійке на протязі 2.5 год. Лінійна залежність оптичної густини від концентрації купруму (I) спостерігається в межах 0.01–5 мкг/мл.

На основі отриманих даних розроблена методика екстракційно-фотометричного визначення купруму (I). Селективність визначення оцінювали фактором селективності, тобто відношенням кількості стороннього елемента, введенного у вигляді відповідних солей до кількості купруму (I), при якому відхилення оптичної густини екстрактів не перевищує 5 %. Досліди показали, що визначенню не заважають 500–1000-кратні кількості лужних і лужно-земельних елементів, 100–200-кратні кількості Al (III), Co (II), Ni (II), Mn (II), Cd (II), Zn (II), Ag (I), Fe (II). В присутності надлишку аскорбінової кислоти також не заважають визначенню купруму (I) 10–50-кратні кількості Au (III), Tl (III), Fe (III), Cr (VI), оскільки вони від-

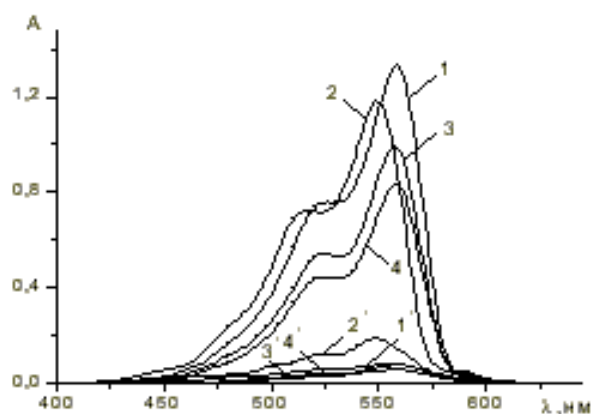


Рис. 2. Спектри поглинання екстрактів ЙА Cu (I) з АФ: 1 — бензен; 2 — амілацетат; 3 — толуен; 4 — *n*-ксилен; 1'–4' — контрольні досліді. $C_{\text{Cu(I)}} = 4 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{LiCl}} = 0.3$ М; $C_{\text{АФ}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\text{АК}} = 0.2$ %; $V_{\text{В}} = V_{\text{О}} = 5$ мл; $l = 0.3$ см; СФ-10.

новлюються АК. Визначенню Cu (I) не заважають фосфати, сульфати, ацетати і нітрати. Як видно, екстракція і наступне фотометричне визначення купруму (I) у вигляді ЙА з хлорид-йонами і АФ в присутності аскорбінової кислоти характеризуються високою вибірковістю.

До аліквоти досліджуваного розчину, що містить 0.05—4.0 мкг Cu (I), додавали 0.5 мл 2 %-го розчину аскорбінової кислоти, 0.5 мл 3 М розчину LiCl, 0.5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М розчину барвника АФ і дистильовану воду до загального об'єму 5 мл. Розчин перемішували, додавали 5 мл толуену і екстрагували на протязі 60 с. Органічну фазу ретельно відділяли, центрифугували і вимірювали оптичну густину при $\lambda = 540$ нм в кюветах з $l = 0.3$ см відносно екстракту контрольного дослід. Вміст купруму (I) знаходили по градуювальному графіку, побудованому аналогічно.

Методика застосована для визначення купруму (I) в стічних водах гальванічного виробництва.

РЕЗЮМЕ. Исследованы условия образования комплексов меди (I) с хлорид-ионами и астрафлксином. При pH 4–9 комплексы экстрагируются ароматическими углеводородами и сложными эфирами уксусной кислоты. При 562 нм молярный коэффициент светопоглощения в толуоле составляет $0.81 \cdot 10^5 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Разработана методика экстракционно-фотометрического определения меди (I) в сточных водах.

Ужгородський національний університет

SUMMARY. The conditions of copper (I) complexation with chloride ions and Astra Phloxine were studied. By pH 4–9 the complexes were extracted by aromatic hydrocarbons and acetic esters. The molar absorptivity in toluene at 562 nm wavelength is $0.81 \cdot 10^5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The extraction-photometric method of copper (I) determination in waste water were developed.

1. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. -М.: Мир, 1971.
2. Подчайнова В.А., Симонова Л.Н. Медь. Аналитическая химия элементов. -М.: Наука, 1990.
3. Киш П.П., Бусев А.И., Позойда И.И. // Завод. лаборатория. -1973. -**39**, № 11. -С. 1302—1304.
4. А.с. № 460243 (СССР), МКИ C01g3/00; B01d11/04; G01n21/24. // Открытия. Изобрет. -1975. -№ 6. -С. 44.
5. Yamamoto Koichi, Motomizu Shoji. // Anal. Sci. -1989. -5, № 2. -Р. 195—200.
6. Yamamoto Koichi, Motomizu Shoji. // Ibid. -1989. -5, № 6. -Р. 745—749.
7. Киш П.П., Студеняк Я.И., Базель Я.Р. // Завод. лаборатория. -1992. -**58**, № 12. -С. 9—11.
8. Hamer F. The cyanine dyes and related compounds. -New York; London: John Wiley & Sons, Inc., 1964. -Р. 95—96.
9. Балог Й.С., Киш П.П., Ищенко А.А. и др. // Журн. аналит. химии. -1990. -**45**, № 3. -С. 481—490.
10. Базель Я.Р., Кормош Ж.А., Толмачев А.А. // Там же. -2002. -**57**, № 2. -С. 144—150.

Надійшла 15.11.2005

УДК 547.496.3 + 547.789.1

В.В. Орысык, Ю.Л. Зборовский, В.И. Станинец

ГАЛОГЕНЦИКЛИЗАЦИЯ N-ГЕТАРИЛ-N'-2-ПРОПЕНИЛТИОМОЧЕВИН

Показано, что циклизация N-гетарил-N'-2-пропенилтиомочевин под действием брома или иода приводит к образованию N-гетарил-2-амино-4,5-дигидро-5-(галогенметил)-N-гетарилтиазолов. Изучено влияние природы растворителя, а также избытка циклизующего агента на протекание реакции.

N-Аллилтиомочевина и ее производные могут использоваться в качестве синтонов для получения азот- и серосодержащих гетероциклов. В частности, было показано [1], что N-аллилтиомочевина под действием бромистого водорода превращается в 2-амино-5-метил-4,5-дигидротиазол, а иодциклизация N-арил-N'-2-пропенилтиомочевин приводит к образованию соответствующих 2-амино-N-арил-4,5-дигидро-5-(иодметил)тиазолов [2].

В настоящей работе мы изучили реакцию галогенциклизации N-гетарил-N'-2-пропенилтиомочевин с целью получения N-гетарил-2-аминотиазолов. В результате наших экспериментов мы установили, что N-(2-пиридинил)-N'-2-пропенилтиомочевина (I) под действием брома в растворе хлороформа при температуре 18—20 °С образует 2-амино-4,5-дигидро-5-(бромметил)-N-(2-пиридинил)тиазол (III а) (схема 1), который выделяется из реакционной смеси, независимо от избытка используемого брома, в виде трибромида (II а). Иодциклизация соединения I в растворе этанола протекает аналогичным образом и приводит к образованию иодистоводородной соли, состав анионной части которой зависит от количества взятого в реакцию иода. При молярном соотношении аллилтиомочевины I и иода 1:1 образуется моноиодид (II б), а при соотношении 1:2 — трииодид (II в).

Обработка солей II а и II б водным раствором ацетата или сульфата натрия позволяет получать соответствующие основания III а и III б. Соединение III б под действием морфолина отщепляет молекулу иодистого водорода и превращается в

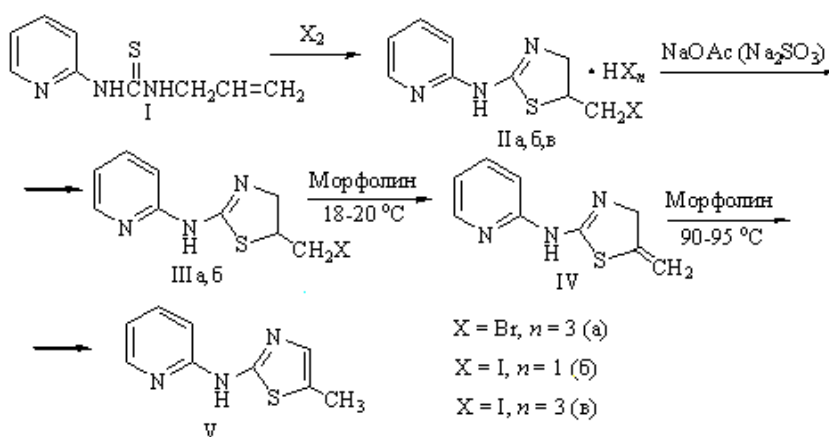


Схема 1.

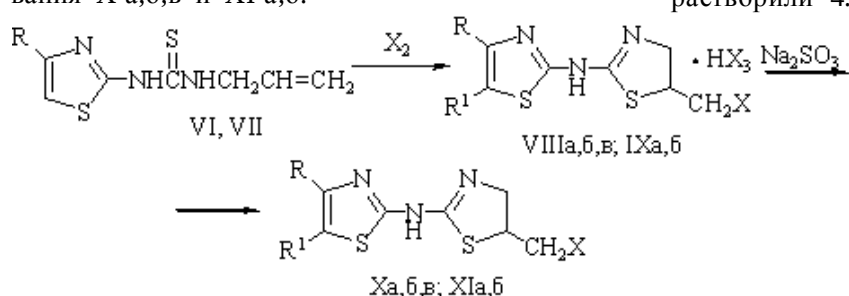
2-амино-4,5-дигидро-5-метилен-N-(2-пиридинил)тиазол (IV). Как мы показали ранее [3, 4], экзоциклическая двойная связь в структурах, подобных веществу IV, может мигрировать в ядро при нагревании в среде сильных аминов. Используя этот метод, мы осуществили изомеризацию соединения IV в 2-амино-5-метил-N-(2-пиридинил)тиазол (V). Продукт V можно также получить непосредственно из оснований III а и III б обработкой последних сильными аминами при температуре 95—100 °С.

N-(2-Тиазолил)-N'-2-пропенилтиомочевины VI и VII под действием брома в хлороформе образуют 2-амино-4,5-дигидро-5-(бромметил)-N-(2-тиазолил)тиазолы (схема 2), которые выделяются из реакционной смеси в виде трибромидов VIII а и IX а соответственно. При этом бромциклизация аллилтиомочевины VII сопровождается бромированием тиазольного ядра в положение 5. В отличие от соединения VII бромирование тиазольного ядра вещества VI (с образованием продукта VIII в) происходит только при проведении реакции в растворе уксусной кислоты под дей-

ствием трехкратного избытка брома. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [5], в которой было показано, что 2-амино-N-(2-пиридирил)тиазол также легко бромруется в мягких условиях в положение 5 тиазольного ядра, в то время как пиридиновое ядро остается без изменений.

Циклизация соединений VI и VII в растворе этанола под действием двукратного избытка иода приводит к образованию солей VIII б и IX б соответственно.

После обработки солей VIII а,б,в и IX а,б раствором сульфита натрия были получены основания X а,б,в и XI а,б:



X = Br (а,б); I (б); R = Ph (VI; VIIa,б,в; Xa,б,в); CH₂COOEt (VII; IXa,б; XIa,б); R¹ = H (VIIa,б; IXб; Xa,б; XIб); Br (VIIв; IXа; Xв; XIа)

Схема 2.

Состав и строение синтезированных соединений подтверждены элементным анализом (результаты приведены в таблице), данными спектроскопии ЯМР ¹H, а также химическими превращениями.

Спектры ЯМР ¹H получены на спектрометре Varian VXR-300 (300 МГц) в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт — ТМС.

N-Гетарил-N'-аллилтиомочевина получены взаимодействием соответствующих гетероциклических аминов с аллилизотиоцианатом [6].

N-(2-Пиридирил)-N'-2-пропенилтиомочевина (I) [7]. В 5 мл этанола при температуре 40—50 °С растворили 4.7 г (0.05 моль) 2-аминопиридина,

раствор охладили до 25—30 °С и добавили 5 мл (0.051 моль) аллил-изотиоцианата. Раствор кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч. Полученный после охлаждения кристаллический продукт отфильтровали, промыли сначала небольшим количеством охлажденного в бане со льдом этанола, а затем эфиром. Очищали перекристаллизацией из этанола. Выход 7.9 г (82 %). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 4.33 м (2H, CH₂CH=CH₂);

Физико-химические характеристики соединений I—XI

Соединение	T _{пл} , °C	Найдено, %					Брутто-формула	Вычислено, %				
		C	H	Br (I)	N	S		C	H	Br (I)	N	S
I	100–101	55.41	5.59	—	21.42	16.29	C ₉ H ₁₁ N ₃ S	55.93	5.74	—	21.74	16.59
II а	99–101	—	—	60.90	8.59	6.54	C ₉ H ₁₁ Br ₄ N ₃ S	—	—	62.32	8.19	6.25
б	150–151	—	—	56.02	—	7.46	C ₉ H ₁₁ I ₂ N ₃ S	—	—	56.77	—	7.17
III а	126–127	39.60	3.82	29.19	15.21	11.69	C ₉ H ₁₀ BrN ₃ S	39.72	3.70	29.36	15.44	11.78
б	130–131	33.62	3.05	38.91	12.89	10.25	C ₉ H ₁₀ IN ₃ S	33.87	3.16	39.76	13.17	10.05
IV	141–142	56.11	4.50	—	21.52	16.30	C ₉ H ₉ N ₃ S	56.52	4.74	—	21.97	16.77
V	185–187	56.12	4.25	—	21.49	16.34	C ₉ H ₉ N ₃ S	56.52	4.74	—	21.97	16.77
VI	177–178	56.29	4.61	—	15.02	23.45	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ S ₂	56.70	4.76	—	15.26	23.27
VII	108–109	46.05	5.17	—	14.31	22.62	C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O ₂ S ₂	46.30	5.30	—	14.72	22.47
VIII а	56–58	—	—	52.78	6.56	10.91	C ₁₃ H ₁₃ Br ₄ N ₃ S ₂	—	—	53.72	7.06	10.78
б	147–148	—	—	63.15	—	8.31	C ₁₃ H ₁₃ I ₄ N ₃ S ₂	—	—	64.83	—	8.19
в	98–101	—	—	58.71	5.89	9.12	C ₁₃ H ₁₂ Br ₅ N ₃ S ₂	—	—	59.28	6.24	9.52
IX а	65–68	—	—	57.62	6.01	9.41	C ₁₁ H ₁₄ Br ₅ N ₃ O ₂ S ₂	—	—	58.42	6.14	9.38
б	109–111	—	—	62.31	—	8.35	C ₁₁ H ₁₅ I ₄ N ₃ O ₂ S ₂	—	—	64.01	—	8.09
X а	157–158	43.25	3.15	22.10	11.74	18.21	C ₁₃ H ₁₂ BrN ₃ S ₂	44.07	3.41	22.55	11.86	18.10
б	168–169	38.64	2.89	31.15	10.13	15.52	C ₁₃ H ₁₂ IN ₃ S ₂	38.91	3.01	31.62	10.47	15.98
в	165–166	35.90	2.39	36.64	9.47	14.37	C ₁₃ H ₁₁ Br ₂ N ₃ S ₂	36.05	2.56	36.89	9.70	14.80
XI а	104–105	29.54	2.79	35.92	9.31	14.50	C ₁₁ H ₁₃ Br ₂ N ₃ O ₂ S ₂	29.81	2.96	36.06	9.48	14.47
б	70–71	31.41	3.19	30.20	9.71	15.95	C ₁₁ H ₁₄ IN ₃ O ₂ S ₂	32.12	3.43	30.86	10.22	15.59

5.18 д (1H, $J=10.3$ Гц) и 5.26 д (1H, $J=17.3$ Гц) — $=CH_2$; 7.07 м (1H), 7.20 м (1H) и 8.25 м (1H) — протоны пиридинового ядра; 10.70 с (1H, NH); 11.83 уш. с (1H, NH).

Общая методика получения N-(2-тиазолил)-N'-2-пропенилтиомочевин (VI, VII). Смесь 0.03 моль 2-амино-4-фенилтиазола или этилового эфира 2-амино-4-тиазолилуксусной кислоты и 5.83 мл (0.06 моль) аллилизотиоцианата нагревали на кипящей водяной бане 6—7 ч (для получения соединения VI) или 2 ч (для получения VII). После охлаждения кристаллические продукты отфильтровали, промыли охлажденным этанолом и перекристаллизовали из этанола.

N-(4-Фенил-2-тиазолил)-N'-пропенилтиомочевина (VI) [8]. Выход 5.69 г (69 %). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 4.28 м (2H, CH_2); 5.22 д (1H, $J=10.2$ Гц) и 5.31 д (1H, $J=17.1$ Гц) — $=CH_2$; 5.94–6.07 м (1H, CH); 7.31–7.56 м (4H) и 7.86–7.88 м (2H) — ArH и протон тиазольного ядра; 9.62 уш. с (1H, NH); 11.78 с (1H, NH).

N-(4-Карбэтоксиметил-2-тиазолил)-N'-2-пропенилтиомочевина (VII). Выход 6.58 г (77 %). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.18 т (3H, CH_3 , $J=7.0$ Гц); 2.08 с (2H, CH_2); 4.08 к (2H, CH_2 , $J=7.0$ Гц); 4.20 м (2H, $CH_2CH=CH_2$); 5.15 д (1H, $J=10.5$ Гц) и 5.22 д (1H, $J=17.4$ Гц) — $=CH_2$; 5.86–5.99 м (1H, $CH_2CH=CH_2$); 6.90 с (1H, протон тиазольного ядра); 9.54 уш. с (1H, NH); 11.70 уш. с (1H, NH).

Трибромид 2-амино-4,5-дигидро-5-(бромметил)-N-(2-пиридинил)тиазола (II а). К раствору 0.386 г (2 ммоль) соединения I в 15 мл хлороформа при температуре 18—20 °С и непрерывном перемешивании в течение 2 ч добавили из капельной воронки раствор 0.21 мл (4 ммоль) брома, растворенного в 15 мл хлороформа. Перемешивание продолжали еще 2 ч, а затем реакционную смесь оставили при этой же температуре на 10 ч. Образовавшийся мелкокристаллический продукт оранжевого цвета отфильтровали и промыли пентаном. Выход 0.76 г (74 %). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.91–4.20 м (4H, $2CH_2$); 4.45 м (1H, CH); 7.24 м (1H), 7.35 м (1H) и 8.01 м (1H) — протоны пиридинового ядра; ~11.5 уш. с (NH).

При мольном соотношении аллилтиомочевины и брома 1:1 выход соединения II а снижается до 50—52 %. Использование уксусной кислоты в качестве растворителя также приводит к снижению выхода целевого продукта, кроме того, реакция сопровождается образованием смолообразных веществ.

Иодид 2-амино-4,5-дигидро-5-(иодметил)-N-(2-пиридинил)тиазола (II б). К раствору 0.386 г

(2 ммоль) соединения I в 20 мл этанола при температуре 18—20 °С и непрерывном перемешивании в течение 2—3 ч добавили из капельной воронки раствор 0.508 г (2 ммоль) иода, растворенного в 40 мл этанола. После окончания прибавления раствора иода реакционную смесь, которая приобрела коричневую окраску, продолжали перемешивать еще 2 ч, а затем оставили при этой же температуре на 15 ч. Растворитель отогнали при пониженном давлении (15 мм рт.ст.), нагревая на водяной бане до 30—40 °С. К полученному маслообразному продукту добавили 2—3 капли этанола и тщательно растерли. Образовавшийся мелкокристаллический продукт коричневого цвета отфильтровали и промыли пентаном. Выход 0.82 г (92 %). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.65–4.20 м (4H, $2CH_2$); 4.40 м (1H, CH); 7.21 м (1H), 7.36 м (1H), 8.01 м (1H) и 8.43 м (1H) — протоны пиридинового ядра; ~11.85 уш. с (NH).

При проведении реакции в растворе уксусной кислоты или хлороформа также образуется соединение II б, однако выходы ниже.

Использование в этой реакции избытка иода (при мольном соотношении аллилтиомочевины и иода 1:2) образуется соль состава $C_9H_{10}IN_3S \cdot HI_3$.

Общий метод получения оснований III а и III б. А. К раствору 2 ммоль соответствующей соли II а или II б в 20 мл диметилсульфоксида добавили небольшими порциями при перемешивании 20—25 мл 20 %-го водного раствора ацетата натрия. Через 3—6 ч образовавшийся мелкокристаллический осадок белого цвета отфильтровали и промыли водой, этанолом и эфиром. Для отделения небольшого количества смолообразных примесей полученные продукты растирали с 0.5—1 мл ацетона. Кристаллизовали из этанола. Выход соединения III а 0.36 г (66 %); III б — 0.45 г (70 %).

2-Амино-4,5-дигидро-5-(бромметил)-N-(2-пиридинил)тиазол (III а). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.59–3.81 м (4H, $2CH_2$); 4.00 м (1H, CH); 6.93 м (1H), 7.13 м (1H), 7.65 м (1H) и 8.24 м (1H) — протоны пиридинового ядра; 9.25 уш. с (1H, NH).

2-Амино-4,5-дигидро-5-(иодметил)-N-(2-пиридинил)тиазол (III б). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.43–3.76 м (4H, $2CH_2$); 3.98 м (1H, CH); 6.94 м (1H), 7.15 м (1H), 7.66 м (1H) и 8.23 м (1H) — протоны пиридинового ядра; 9.37 уш. с (1H, NH).

Б. К раствору 2 ммоль соли II а или II б в 20 мл ДМСО добавили небольшими порциями при перемешивании 40—50 мл 5 %-го водного раствора сульфата натрия. Через 12 ч образовавшийся мелкокристаллический осадок отфильтровали и обработали, как указано в методе А. Выход III а

0.42 г (77 %), III б — 0.57 г (89 %).

2-Амино-4,5-дигидро-5-метилиден-N-(2-пиридинил)тиазол (IV). В 10 мл морфолина растворили 0.638 г (2 ммоль) соединения III б. Через 20 ч раствор разбавили водой (100 мл) и оставили еще на 12 ч. Полученный мелкокристаллический продукт отфильтровали, промыли водой, этанолом и эфиром, а затем перекристаллизовали из этанола. Выход 0.24 г (62 %). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.50 с (2H, CH_2); 5.21 м (2H, $=\text{CH}_2$); 6.92 м (1H), 7.25 м (1H), 7.66 м (1H) и 8.22 м (1H) — протоны пиридинового ядра; ~9.44 уш. с (NH).

2-Амино-5-метил-N-(2-пиридинил)тиазол (V). А. Раствор 0.382 г (2 ммоль) соединения IV в 7 мл морфолина нагревали на кипящей водяной бане в течение 3 ч, а затем охладили и разбавили водой (70 мл). Выкристаллизовавшийся через 5—7 ч мелкокристаллический продукт отфильтровали, промыли водой, этанолом, эфиром и перекристаллизовали из этанола. Выход 0.20 г (52 %). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.33 с (3H, CH_3); 6.88 м (1H), 7.04 м (1H), 7.67 м (1H) и 8.24 м (1H) — протоны пиридинового ядра; 11.03 с (1H, NH).

Б. Раствор 2 ммоль соединения III а или III б в 20—25 мл морфолина нагревали на кипящей водяной бане в течение 12—14 ч (III а) или 7—8 ч (III б), а затем охладили, разбавили водой (80—100 мл) и оставили на 10—12 ч. Выкристаллизовавшийся продукт отфильтровали, промыли водой, этанолом, эфиром и перекристаллизовали из этанола. Выход 0.14—0.19 г (37—50 %).

Трибромид 2-амино-4,5-дигидро-5-(бромметил)-N-(4-фенил-2-тиазолил)тиазола (VIII а). В 20 мл хлороформа при нагревании до 40—50 °С растворили 0.55 г (2 ммоль) соединения VI. К полученному раствору при температуре 18—20 °С и непрерывном перемешивании в течение 2 ч добавили из капельной воронки 0.21 мл (4 ммоль) брома, растворенного в 15 мл хлороформа. Реакционную смесь перемешивали еще 2 ч, а затем оставили при этой же температуре на 12 ч. Растворитель отогнали при пониженном давлении (15 мм рт.ст.), нагревая на водяной бане до 30—40 °С. Оранжевый мелкокристаллический продукт отделили фильтрованием от небольшого количества маслообразных примесей и промыли пентаном. Выход 0.88 г (74 %). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.72—4.00 м (4H, 2CH_2); 4.34 м (1H, CH); 7.34—7.48 м (3H, ArH); 7.67 с (1H, протон тиазольного ядра); 7.93—7.95 м (2H, ArH).

Трибромид 2-амино-4,5-дигидро-5-(бромметил)-N-(5-бром-4-фенил-2-тиазолил)тиазола (VIII в). К раствору 0.55 г (2 ммоль) соединения VI в 15 мл

уксусной кислоты при температуре 15—17 °С и непрерывном перемешивании в течение 3 ч добавили из капельной воронки раствор 0.31 мл (6 ммоль) брома в 15 мл CH_3COOH . Реакционную смесь перемешивали еще 5 ч, а затем оставили на 15 ч. Выкристаллизовавшийся продукт отфильтровали и промыли пентаном. Выход 1.05 г (78 %). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.71—3.89 м (4H, 2CH_2); 4.23 м (1H, CH); 7.40—7.52 м (3H, ArH); 7.91—7.94 м (2H, ArH).

Трибромид 2-амино-4,5-дигидро-5-(бромметил)-N-(5-бром-4-карбэтоксиметил-2-тиазолил)тиазола (IX а). К раствору 0.57 г (2 ммоль) соединения VII в 15 мл хлороформа при температуре 18—20 °С и непрерывном перемешивании в течение 2 ч добавили из капельной воронки 0.26 мл (5 ммоль) брома, растворенного в 15 мл хлороформа. Перемешивание продолжали еще 2 ч, а затем реакционную смесь оставили при этой же температуре на 15 ч. Хлороформ отогнали при пониженном давлении (15 мм рт.ст.), нагревая на водяной бане до 30—40 °С. Образовавшийся мелкокристаллический продукт оранжевого цвета отделили фильтрованием от маслообразных примесей и промыли пентаном. Выход 0.93 г (68 %). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.21 т (3H, CH_3 , $J=7.2$ Гц); 3.68 с (2H, CH_2); 3.75—3.96 м (4H, 2CH_2); 4.12 к (2H, CH_2 , $J=7.2$ Гц); 4.33 м (1H, CH).

При проведении бромциклизации в растворе уксусной кислоты выход соединения IX а ниже.

Общая методика иодциклизации соединений VI и VII. В 70 мл этанола при нагревании до 50—60 °С растворили 2 ммоль соединения VI или VII. К полученному раствору при температуре 18—20 °С и непрерывном перемешивании в течение 2 ч добавили из капельной воронки раствор 1.02 г (4 ммоль) иода в 70 мл этанола. Реакционную смесь перемешивали еще 4 ч, а затем оставили при этой же температуре. Через 15—20 ч этанол отогнали при пониженном давлении (15 мм рт.ст.), нагревая на водяной бане до 30—40 °С.

Выкристаллизовавшийся из реакционной смеси *триодид 2-амино-4,5-дигидро-5-(иодметил)-N-(4-фенил-2-тиазолил)тиазола (VIII б)* отфильтровали и промыли пентаном. Выход 1.31 г (84 %). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.56—3.95 м (4H, 2CH_2); 4.30 м (1H, CH); 7.37—7.48 м (3H, ArH); 7.65 с (1H, протон тиазольного ядра); 7.91—7.93 м (2H, ArH).

Триодид 2-амино-4,5-дигидро-5-(иодметил)-N-(4-карбэтоксиметил-2-тиазолил)тиазола (IX б) выделился в виде масла, которое при растирании с 3—4 каплями этанола закристаллизовалось. Продукт отфильтровали и промыли пентаном. Выход

1.17 г (74 %). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.22 т (3Н, CH_3 , $J=7.0$ Гц); 3.63–4.00 м и 3.81 с (6Н, 3CH_2); 4.13 к (2Н, CH_2 , $J=7.0$ Гц); 4.51 м (1Н, СН); 7.17 с (1Н, протон тиазольного ядра); ~10.00 уш. с (NH).

Основания X а-в и XI а,б получали исходя из 1 ммоль солей VIII а,б,в и IX а,б в соответствии с методом Б, приведенным выше для получения соединений III а,б. Продукты X а-в выделились в твердом виде, а соединения XI а и XI б — в виде масла, которое закристаллизовалось в течение 3–4 сут. Соединения X а-в очищали перекристаллизацией из этанола, а XI а,б — из смеси этанол—ацетон 1:1.

2-Амино-4,5-дигидро-5-(бромметил)-N-(4-фенил-2-тиазолил)тиазол (X а). Выход 0.25 г (72 %). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.72–3.80 м (4Н, 2CH_2); 4.13 м (1Н, СН); 7.28–7.51 м (4Н) и 7.91–7.94 м (2Н) — протоны бензольного и тиазольного ядер; 8.60 уш. с (NH).

2-Амино-4,5-дигидро-5-(иодметил)-N-(4-фенил-2-тиазолил)тиазол (X б). Выход 0.31 г (77 %). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.45–3.61 м (4Н, 2CH_2); 4.10 м (1Н, СН); 7.29–7.45 м (3Н, АгН); 7.52 с (1Н, протон тиазольного ядра); 7.91–7.94 м (2Н, АгН); ~8.60 уш. с (NH).

2-Амино-4,5-дигидро-5-(бромметил)-N-(5-бром-4-фенил-2-тиазолил)тиазол (X в). Выход 0.35 г (81 %). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.61–3.79 м (4Н, 2CH_2); 4.13 м (1Н, СН); 7.40–7.51 м (3Н, АгН); 7.93–7.95 м (2Н, АгН); 8.87 уш. с (1Н, NH).

2-Амино-4,5-дигидро-5-(бромметил)-N-(5-бром-4-карбэтоксиметил-2-тиазолил)тиазол (XI а). Выход 0.23 г (52 %). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.20 т (3Н, CH_3 , $J=7.2$ Гц); 3.61 с (2Н, CH_2); 3.66–3.78 м (4Н, 2CH_2); 4.11 к и ~4.10 уш. с (3Н, $\text{CH}_2 + \text{CH}$); 8.82 уш. с (1Н, NH).

2-Амино-4,5-дигидро-5-(иодметил)-N-(4-карбэтоксиметил-2-тиазолил)тиазол (XI б). Выход 0.33 г (80 %). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.20 т (3Н, CH_3 , $J=7.2$ Гц); 3.45–3.55 м (4Н, 2CH_2); 3.62 с (2Н, CH_2); 4.10 к и 4.11 м (3Н, $\text{CH}_2 + \text{CH}$); 6.84 с (1Н, протон тиазольного ядра); ~8.52 уш. с (NH).

РЕЗЮМЕ. Показано, що циклізація N-гетарил-N'-2-пропенілтіосечовин під дією бромово або йодової приводить до утворення 2-аміно-4,5-дигідро-5-(галогенометил)-N-гетарилтіазолів. Вивчено вплив природи розчинника, а також надлишку циклізуючого агента на перебіг реакції.

SUMMARY. It was stated, that cyclization of N-hetaryl-N'-2-propenylthioureas under action of bromine or iodine gives a rise to 2-amino-4,5-dihydro-5-(halogenmethyl)-N-hetarylthiazoles. It was studied influence of cyclizing agent surplus on occur of the reaction.

1. Gabriel S. // Ber. -1889. -22, № 2. -S. 2984—2991.
2. Дегурко Т.А., Станинец В.И. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1973. -35, № 4. -С. 345—347.
3. Зборовский Ю.Л., Орысык В.В., Добош А.А. и др. // Химия гетероцикл. соединений. -2003. -№ 8. -С. 1255—1262.
4. Зборовский Ю.Л., Орысык В.В., Станинец В.И. и др. // Журн. орган. и фарм. химии. -2003. -1, вып. 3-4. -С. 80—86.
5. Bxdeker J., Hauser S., Selle U., Kxppel H. // J. Prakt. Chem. -1974. -316, № 6. -S. 881—885.
6. Новиков Е.Г., Швецова-Шилова К.Д., Мельников Н.Н. и др. // Химия гетероциклических соединений. Азотсодержащие гетероциклы. -Рига: Зинатне, 1967. -Сб. 1. -С. 232, 233.
7. Каранов Э., Васильев Г. // Докл. АН СССР. -1964. -156, № 4. -С. 957—960.
8. Sahu M., Garnaik B.K., Behera R.K. // Ind. J. Chem. -1987. -26 В, № 8. -Р. 779—781.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 31.10.2005

УДК 547.514.7 + 547.62

Д.А. Писаненко, Ю.И. Смирнов-Замков, Ю.И. Сребродольский

РЕАКЦИЯ 3-(2-АЛКОКСИФЕНИЛ)ЦИКЛОПЕНТЕНОВ С ФЕНОЛОМ И ЕГО ЭФИРАМИ В ПРИСУТСТВИИ $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$

Изучена реакция 3-(2-метокси- и этоксифенил)циклопентенов с фенолом, анизолом и фенетолом в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ при 60—85 °С в растворителе CCl_4 . Установлено, что вместо ожидаемых 1,2- и 1,3-дизамещенных циклопентанов образуются 1,1-диарилциклопентаны, ионному гидрированию подвергается толь-

© Д.А. Писаненко, Ю.И. Смирнов-Замков, Ю.И. Сребродольский, 2007

ко 3-(2-метоксифенил)циклопентен. При увеличении количества катализатора и повышении температуры наблюдается расщепление 1,1-диарилциклопентанов. Представлены схемы реакций, обсуждается влияние строения олефинов на соотношение продуктов реакций.

Окси- и алкоксизамещенные диарилциклопентаны представляют интерес как синтетические антиоксиданты для биохимических процессов [1] и стабилизаторы специальных полимеробразующих композиций [2], однако методы их получения, особенно несимметричных замещенных, недостаточно эффективны [3]. Только для синтеза несимметричных 1,1-диарилциклопентанов известен простой одностадийный метод, основанный на арилалкилировании аренов 1-арилциклопентенами [4], но последние получают многостадийным синтезом с применением магнийорганических соединений. В предварительном сообщении [5] нами было показано, что для этого метода вместо указанных олефинов можно использовать легкодоступные 3-арилциклопентены, получаемые на основе 1,3-циклопентадиена [6].

Продолжая работу [5], мы изучили арилалкилирование фенола, анизола и фенола 3-(2-метоксифенил)циклопентенами (I—II) в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ с целью определения основных условий синтеза несимметричных 1,1-диарилциклопентанов. Реакцию проводили при мольных отношениях реагентов и катализатора 3–5:1:0.3–1.5 и температуре 60 и 85 °C в течение 1–14 ч в растворителе CCl_4 . Установлено, что в присутствии 0.3 моль катализатора и температуре 60 °C основными продуктами реакции являются 1,1-диарилциклопентаны (III—VIII) и осуществляется ионное гидрирование только олефина (I). При повышении температуры до 85 °C и увеличении количества катализатора до 0.5–1.5 моль в реакционной смеси в небольших количествах обнаружи-

ваются арилциклопентаны (X—XII) и 1-(2-алкоксифенил)циклопентены (XIII—XIV) (схема 1). Зависимость выхода и состава продуктов от условий реакции приведена в табл. 1 и 2.

Из полученных данных следует, что вместо ожидаемых 1,2- и 1,3-дизамещенных циклопентанов в реакции образуются только 1,1-диарилциклопентаны (схема 2). Образование последних можно объяснить, вероятно, как результат быстрой изомеризации вторичных арилциклопентильных катионов в более стабильный третичный катион за счет последовательных 1,2-гидридных сдвигов:

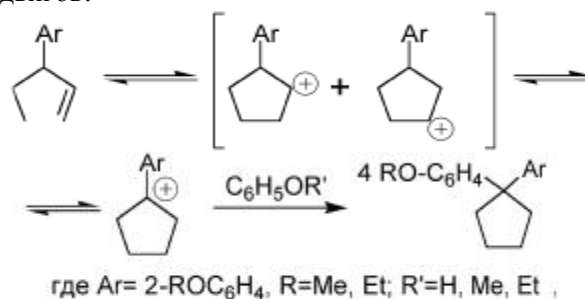


Схема 2.

В опытах с олефином (I) в значительном количестве образуется 2-метоксифенилциклопентан (IX) — продукт ионного гидрирования при диспропорционировании исходного олефина, схема осуществления которого приведена для 3-(4-алкоксифенил)циклопентенов в работах [7, 8]. Следует отметить, что отщепление гидрид-иона от бензильного C-атома может происходить легче для олефина (I),

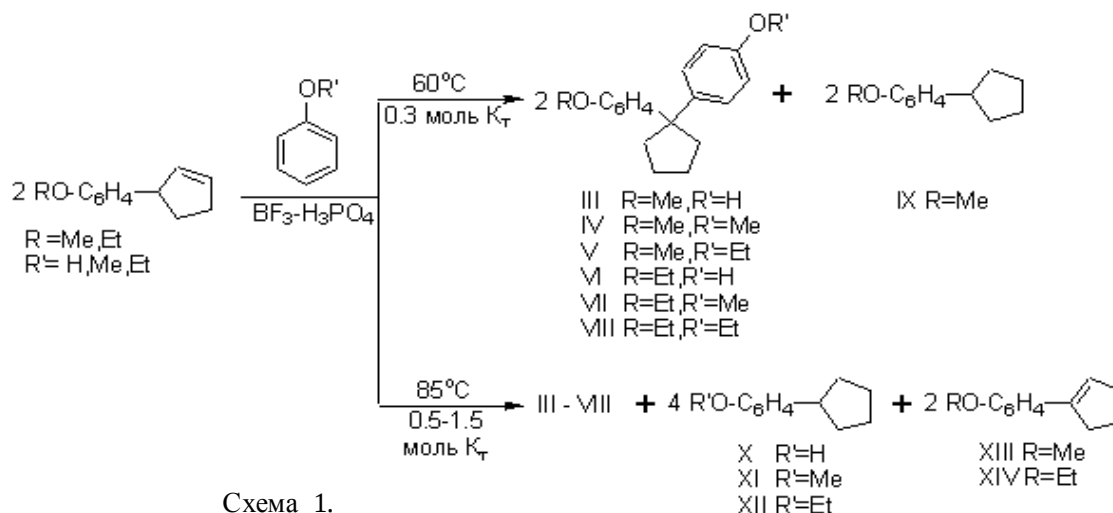


Схема 1.

Т а б л и ц а 1

Взаимодействие 3-(2-метоксифенил)циклопентена с фенолом и его эфирами в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$

Номер опыта *	Мольное отношение реагентов и катализатора	t, °C	τ, ч	Выход, %			1-(2-MeOC ₆ H ₄)- циклопентен
				Циклопентаны			
				1-(2-MeOC ₆ H ₄)-1-(4- R OC ₆ H ₄)-	2-MeOC ₆ H ₄ -	4-R 'OC ₆ H ₄ -	
Фенол							
1	5:1:0.3	60	12	49.7	25	—	—
2	3:1:0.5	85	3	31.0	31.6	2.7	—
Анизол							
3	5:1:0.3	60	12	38.4	21.6	—	—
4	3:1:0.5	85	3	23.7	34.4	3.5	—
5	3:1:1.5	85	1	15.4	37.8	5.8	0.4
Фенетол							
6	5:1:0.3	60	12	33.9	24.1	—	—
7	3:1:0.5	85	3	20.1	34.9	2.8	2.1
8	3:1:1.5	85	1	14.2	32.6	4.5	8.0

* Опыты 1—2: $\text{R}'=\text{H}$; 3—5: $\text{R}'=\text{Me}$; 6—8: $\text{R}'=\text{Et}$; в продуктах опытов 7—8 идентифицирован анизол.

Т а б л и ц а 2

Взаимодействие 3-(2-этоксифенил)циклопентена с фенолом и его эфирами в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$

Номер опыта*	Мольное отношение реагентов и катализатора	t, °C	τ, ч	Выход, %	
				Циклопентаны	
				1-(2-EtOC ₆ H ₄)- 1-(4-R'OC ₆ H ₄)-	4-R'OC ₆ H ₄ -
Фенол					
1	5:1:0.3	60	10	76.3	—
2	3:1:0.5	85	4	53.9	5.4
Анизол					
3	5:1:0.3	60	14	73.4	—
4	3:1:0.5	85	5	52.8	7.5
Фенетол					
5	5:1:0.3	60	14	70.3	—
6	3:1:0.5	85	5	49.8	5.9

* Опыты 1—2: $\text{R}'=\text{H}$; 3—4: $\text{R}'=\text{Me}$; 5—6: $\text{R}'=\text{Et}$; в продуктах опытов 2 и 4 идентифицирован фенетол.

чем для 3-(4-метоксифенил)циклопентена, так как присутствие метоксигруппы в *o*-положении увеличивает электронную плотность на бензильном С-

атоме, что подтверждается смещением сигнала бензильного протона в ПМР-спектре в область слабого поля (4.18 м.д.) по сравнению с сигналом для *n*-изомера (3.73 м.д.) (схема 3).

Других продуктов диспропорционирования 1- и 2-арилциклопентандиенов-1,3 в реакционной смеси не обнаружено, что, вероятно, связано с полимеризацией их в условиях кислотного катализа.

При наличии в *o*-положении более объемистой этоксигруппы ионного гидрирования олефина (II) не наблюдается, что, возможно, объясняется нарушением копланарности и снижением стабильности соответствующего третичного катиона, влияющей на его активность в качестве акцептора гидрид-иона [9].

Стерический фактор этоксигруппы, вероятно, влияет и на возможность образования арилциклопентенильных катионов, что приводит к уменьшению способности олефина (II) отдавать гидрид-ион. Это под-

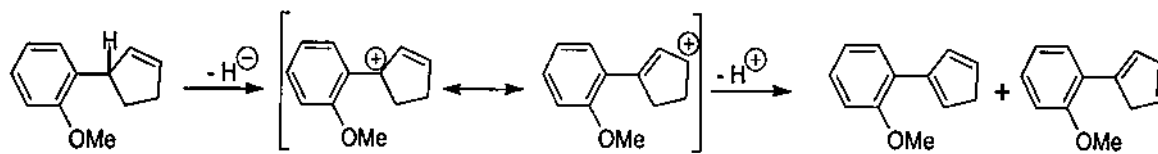


Схема 3.

тверждается заметным увеличением выхода продуктов арилциклопентилирования — 1,1-диарилциклопентанов (III—VIII) до 49—76 % (табл. 1, 2) по сравнению с реакцией 3-(4-алкоксифенил)-циклопентенов в этих же условиях, где выход таких соединений не превышает 12—22 % и преобладают процессы ионного гидрирования исходных олефинов и их димеров [10].

При увеличении количества катализатора до 0.5—1.5 моль и повышении температуры до 85 °С, как и в реакции 3-(4-алкоксифенил)-циклопентенов с этими же аренами, наблюдается расщепление 1,1-диарилциклопентанов (III—VIII) по связи C—C_{Ar}, причем расщеплению преимущественно подвергается более стерически доступная связь с *n*-замещенным арильным фрагментом, что подтверждается продуктами этого процесса (табл. 1, 2).

Таким образом, изменяя условия проведения изученной реакции, можно осуществить препаративное получение несимметричных 1,1-диарилциклопентанов с достаточно высоким выходом.

Реакцию олефинов (I—II) с фенолом и его эфирами, выделение и идентификацию продуктов реакции, ГЖХ-анализ, ИК- и ПМР-спектроскопию осуществляли, как описано ранее [10].

Методом ГЖХ с использованием эталонных образцов в продуктах реакции олефинов (I—II) с фенолом, анизолом и фенолом были идентифицированы соединения IX—XIV. Синтез эталонных образцов этих соединений осуществляли по известным методикам [4, 10]. Препаративно выделены следующие 1,1-диарилциклопентаны:

III — с т.пл. 125—126 °С (из этанола). ИК-спектр, см⁻¹: 758, 820, 832 (δ CH, 1,2- и 1,4-зам. бензол), 1052 (γ C—O), 3257—3520 (γ OH). ПМР-спектр, м.д.: 1.65—1.67 м и 2.20—2.23 м (4H и 4H цикла), 3.60 с (3H, CH₃), 4.80 с (1H, OH), 6.75 м и 7.22 м (4H и 4H, аром.).

Найдено, %: C 80.44, H 7.50. C₁₈H₂₀O₂. Вычислено, %: C 80.56, H 7.52.

IV — с т.пл. 83 °С (из петролейного эфира), по [10] т.пл. 82—83 °С; V — с т.пл. 62.5 °С (из петролейного эфира), по [10] т.пл. 62—63 °С; VI — с т.пл. 118 °С (из этанола), по [5] т.пл. 118—119

°С; VII — с т.пл. 91—92 °С (из петролейного эфира), по [5] т.пл. 92 °С; VIII — с т.пл. 86—87 °С (из петролейного эфира), по [5] т.пл. 87 °С.

РЕЗЮМЕ. Вивчено реакцію 3-(2-метокси- і етоксифеніл)циклопентенів з фенолом, анізолом і фенолом у присутності BF₃·H₃PO₄ при 60—85 °С у розчиннику CCl₄. Встановлено, що замість очікуваних 1,2- та 1,3-дизаміщених циклопентанів утворюються 1,1-діарилциклопентани, йонного гідрювання зазнає тільки 3-(2-метоксифеніл)циклопентен. При збільшенні кількості катализатора та підвищенні температури спостерігається розщеплення 1,1-діарилциклопентанів. Наведено схеми реакцій і обговорюється вплив будови олефінів на співвідношення продуктів реакцій.

SUMMARY. The reaction of 3-(2-methoxy- and ethoxyphenyl)cyclopentenes with phenol, anisole and phenetole in the presence BF₃·H₃PO₄ at 60—85 °С in solvent CCl₄ was studied. It was found that instead of expected 1,2- and 1,3-disubstituted cyclopentanes 1,1-diarylcyclopentanes are formed, ionic hydrogenation of 3-(2-methoxyphenyl)cyclopentene is realized only. At raising of temperature and increasing amounts of catalyst decomposition of 1,1-diarylcyclopentanes is observed. The routes of reactions are presented and the influence of olefine structures on the ratio of reaction products is discussed.

1. *Pat.0574510 EP/WO 92/15294*, МПК⁵ A61K31, C07D 409/08. -Publ. 17.09.92.
2. *Фельдблюм В.Ш.* Синтез и применение непредельных циклических углеводородов. -М.: Химия, 1982.
3. *Петров Ал.А.* Химия нафтен. -М.: Наука, 1976.
4. *Завгородний С.В., Козликовский Я.Б.* // Журн. орган. химии. -1972. -**8**, № 4. -С. 799—803.
5. *Писаненко Д.А., Смирнов-Замков Ю.И.* // Там же. -1991. -**27**, № 7. -С. 1581, 1582.
6. *Сребродольская И.И., Писаненко Д.А., Смирнов-Замков Ю.И.* // Изв. вузов, Химия и хим. технология. -1975. -**18**, № 3. -С. 491—493.
7. *Писаненко Д.А., Смирнов-Замков Ю.И.* // Там же. -1976. -**19**, № 12. -С. 1916, 1917.
8. *Писаненко Д.А., Смирнов-Замков Ю.И.* // Журн. орган. химии. -1978. -**14**, № 4. -С. 870.
9. *Парнес З.Н., Курсанов Д.Н.* Реакции гидридного перемещения в органической химии. -М.: Наука, 1969.
10. *Писаненко Д.А., Смирнов-Замков Ю.И.* // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 2. -С. 113—118.

А.А. Афонькин, А.Е. Шумейко, М.Л. Кострикин, Н.Г. Разумова

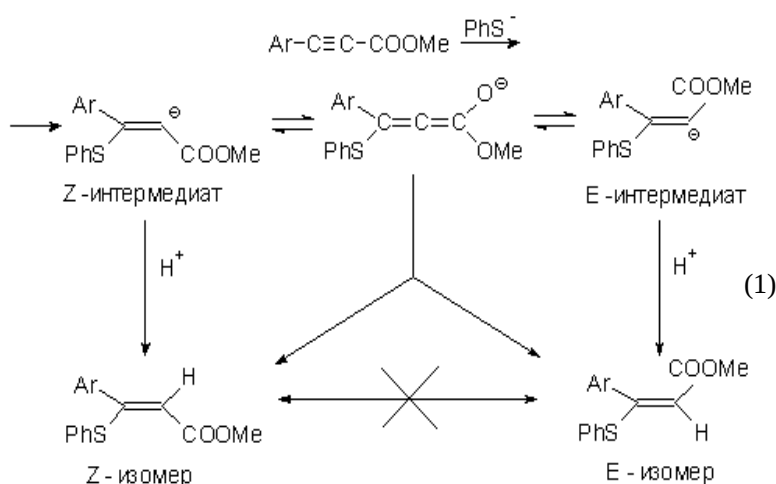
МЕЖФАЗНОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ТИОФЕНОЛЯТ-ИОНОВ К АКТИВИРОВАННЫМ ЭФИРАМ АРИЛПРОПИОЛОВОЙ КИСЛОТЫ

В межфазных условиях изучена реакция присоединения тиофенолят-ионов к активированным эфирам арилпропиоловой кислоты. Показано, что в двухфазных системах в присутствии катализаторов межфазного переноса реакция протекает необратимо с образованием *Z*- и *E*-изомеров. В органическом растворителе, в том числе в "отделенной" органической фазе, процесс является равновесным. Найдены условия, влияющие на место протекания химического взаимодействия.

Реакции, протекающие через стадию присоединения органических или неорганических анионов к непредельным $C=C$, $C=O$ и $C=N$ связям (в том числе присоединение по Михаэлю, альдольная и бензоиновая конденсации, циангидриновый синтез), успешно катализируются четвертичными ониевыми солями в двухфазных системах вода — органический растворитель [1]. Однако в отличие от реакций нуклеофильного замещения механизм их в межфазных условиях детально не изучен. В то же время такого рода информация важна в случае межфазнокаталитических (МФК) реакций, стереовыход которых подвержен влиянию места протекания химического взаимодействия [2].

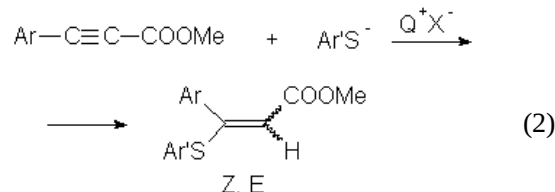
Прямое использование представлений о механизме МФК, накопленных при изучении реакций нуклеофильного замещения, затруднено в силу специфики самого процесса и отсутствия уходящей группы, сольватация которой играет важную роль в межфазнокатализируемых реакциях нуклеофильного замещения. Ряд факторов, о которых пойдет речь ниже, свидетельствует о том, что, реакции присоединения анионов по кратной связи (или их отдельные стадии) имеют тенденцию к протеканию на поверхности раздела фаз (ПРФ) или вблизи нее, а схема Старкса [1] представляется менее предпочтительной по сравнению с процессами нуклеофильного замещения.

Выбранная в качестве объекта изучения реакция бимолекулярного присоединения тиофенолятиона к метиларилпропиолатам в метаноле протекает (схема (1)) [3] с образованием интермедиатов карбанионного типа, способных к изомеризации через кумуленовое оксипроизводное с последующим превращением в конечные продукты — *E*- и *Z*-изомеры эфиров соответствующих коричневых кислот.



Характер образующихся интермедиатов, наличие нескольких равновесий на пути к конечным продуктам позволяют предположить повышенную склонность этой реакции в МФК-условиях к протеканию на ПРФ, что дает возможность целенаправленно влиять на ее стереовыход, используя подход, предложенный ранее [2] для МФК-фенолиза циклофосфазенов.

Выбранная модельная реакция присоединения 4-нитротиофенолят-иона к метиловому эфиру арилпропионовой кислоты в системе боратный буфер (pH 9.60) — органический растворитель (*n*-бутанол, *o*-дихлорбензол, гексан) по данным ВЭЖХ во всех случаях протекает, как и в гомогенных спиртовых средах, с образованием продуктов:



где $Ar = Ph, 3-NO_2Ph$; $Ar' = 4-NO_2Ph, 2,4-(NO_2)_2Ph$; $Q^+ = Et_3BzN^+, Bu_4N^+$; $X^- = Cl^-, I^-$.

Одновременно протекает побочная реакция окисления 4-нитротиофенолят-аниона, катализируемая, как и основной процесс, четвертичными аммониевыми солями. Особенно значима она в двухфазной системе с гексаном, где ее вклад достигает 30 %. Долю побочной реакции удастся свести к минимуму (~5 %), проводя процесс в атмосфере аргона и закрыв реактор от источника света.

Кинетику присоединения 4-нитротиофенолятиона к метиларилпропиолату изучали при 10–1000-кратном избытке субстрата ($\text{PhC}\equiv\text{COOMe}$), что обеспечивало во всех случаях соблюдение условий псевдомомолекулярности процесса.

В двухфазной системе боратный буфер (pH 9.60) — органический растворитель в присутствии четвертичных аммониевых солей (реакция (2)) протекает необратимо. Наблюдаемые константы скорости псевдопервого порядка ($k_n^{\text{МФ}}$), характеризующие этот процесс, определялись по убыли нитротиофенола при длине волны 417 нм и были постоянны до глубин превращения 60–90 %.

Во всех случаях увеличение концентрации катализатора приводит к росту величин $k_n^{\text{МФ}}$ (рис. 1). Особенно подвержена межфазному катализу реакция (2) в системе боратный буфер—бутанол, где уже при концентрации триэтилбензиламмоний хлорида (ТЭБАХ), равной $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, константа $k_n^{\text{МФ}}$ достигает значительных и потому трудноизмеряемых величин. Напротив, в двухфазной системе боратный буфер—гексан катализ ТЭБАХ

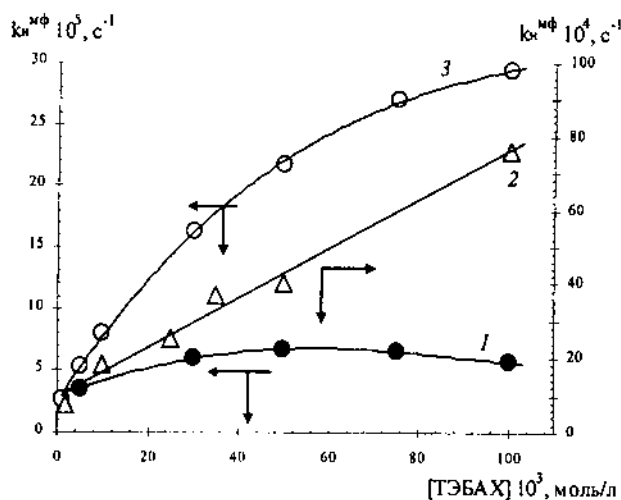


Рис. 1. Зависимость величины $k_n^{\text{МФ}}$ реакции 4-нитротиофенолята с метилфенилпропиолатом в системах боратный буфер (pH 9.18) — органический растворитель от концентрации катализатора [ТЭБАХ]: 1 — *n*-гексан, 2 — *n*-бутанол, 3 — *o*-дихлорбензол. $[\text{PhC}\equiv\text{COOMe}] = 2.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

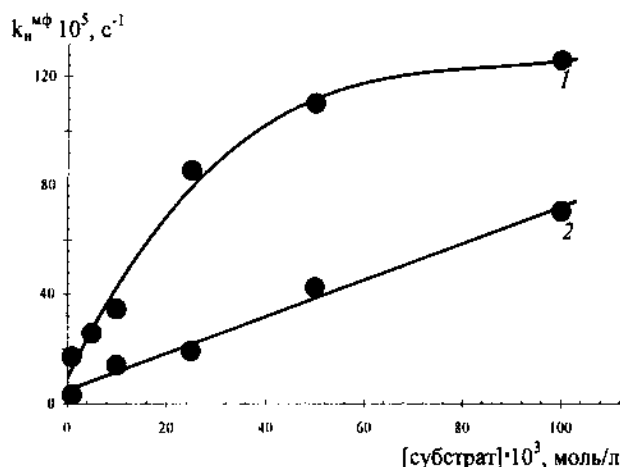


Рис. 2. Влияние концентрации субстрата на величину $k_n^{\text{МФ}}$ реакции 4-нитротиофенолята с метиларилпропиолатом в системах боратный буфер (pH 9.18) — *o*-дихлорбензол: 1 — $3\text{-NO}_2\text{PhC}\equiv\text{CCOOMe}$; 2 — $\text{PhC}\equiv\text{CCOOMe}$. $[\text{ТЭБАХ}] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

отсутствует, а кривая 1 иллюстрирует некатализируемую реакцию.

Наблюдается также зависимость скорости исследуемого процесса от структуры субстрата. Из рис. 2 следует, что переход от метилфенилпропиолата к 3-нитрозамещенному субстрату приводит к существенному увеличению скорости при прочих равных условиях, что согласуется с порядком реакционной способности в ряду замещенных эфиров арилпропиоловой кислоты, обнаруженным в спиртовых средах [3].

Для обнаружения условий преимущественного протекания реакции (2) на ПРФ или в объеме органической фазы был использован подход, ранее разработанный для фенолиза циклофосфазенов [2] и их моноарилоксипроизводных [2, 4]. Суть его заключается в поиске характеристических зависимостей наблюдаемой константы скорости процесса от концентрации субстрата [5]. При этом полагается, что полное отсутствие влияния концентрации субстрата на $k_n^{\text{МФ}}$ является необходимым признаком протекания стадии химического взаимодействия на ПРФ.

Обнаруженные различия во влиянии концентрации субстрата (рис. 2—4) на скорость процесса позволяют предположить особенности в деталях механизма МФК в ряду использованных органических фаз, в частности, в топологии стадии химического взаимодействия.

Реакция в двухфазной системе боратный буфер (pH 9.60) — *n*-бутанол, по всей видимости, лимитируется стадией присоединения тиоарилат-иона к субстрату и протекает в объеме органи-

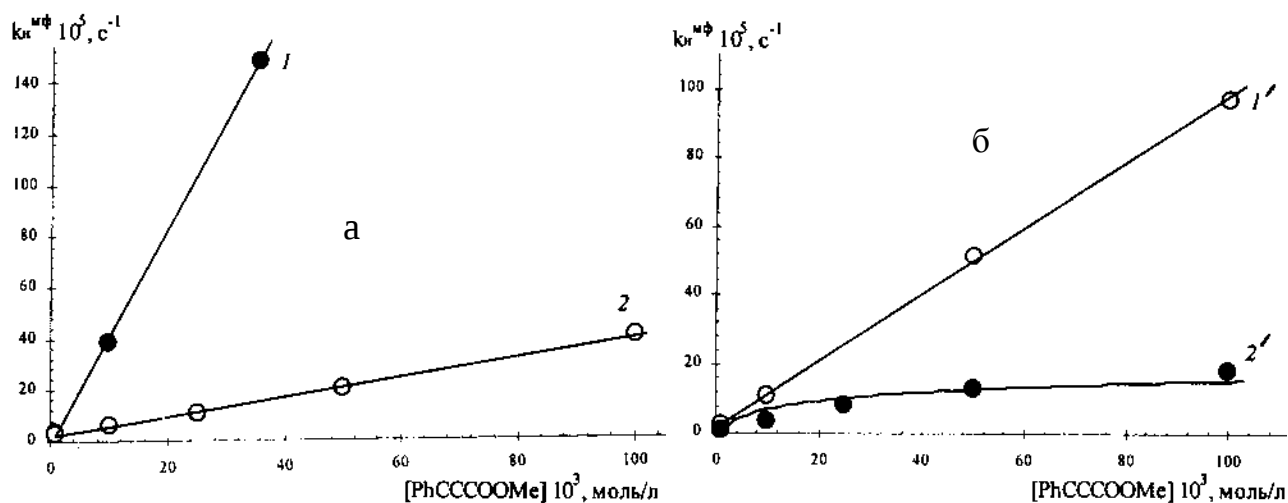
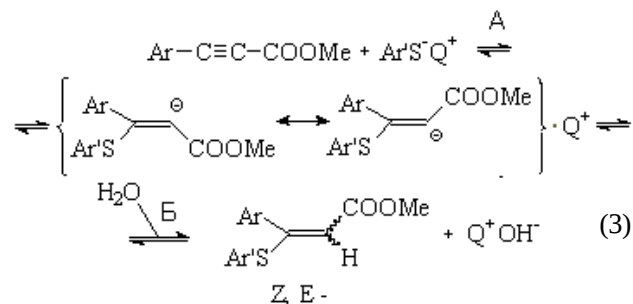


Рис. 3. Зависимость величины $k_n^{MФ}$ реакции 4-нитрофенолята с метилфенилпропиолатом в системах боратный буфер (pH 9.18) — органический растворитель (а) и — *o*-дихлорбензол (б) от концентрации субстрата: 1 — *n*-бутанол, 2 — *n*-гексан, $[TЭБАХ] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л (а); 1' — $[TЭБАХ] = 5 \cdot 10^{-2}$, 2' — $[TЭБАХ] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (б).

ческой фазы. Этому способствует значительная экстракция 4-нитрофенолята триэтилбензиламмония в бутанол (эффективная степень экстракции достигает величины 28 при $[TЭБАХ] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л). В пользу этого предположения свидетельствуют также и существенное влияние концентрации ТЭБАХ на $k_n^{MФ}$ (рис. 1, кривая 2), прямолинейный характер зависимости от концентрации субстрата в двухфазной системе (рис. 3, а, кривая 1). Реакция в двухфазной системе боратный буфер (pH 9.60) — *o*-дихлорбензол представляет собой иной тип взаимодействия. При низких значениях концентрации катализатора она склонна к протеканию на ПРФ, что проявляется в криволинейности зависимости $k_n^{MФ}$ от концентрации метилфенилпропиолята (рис. 3, б, кривая 2'). При этом область независимости $k_n^{MФ}$ от концентрации субстрата достигается тем раньше, чем ниже содержание ТЭБАХ в системе. Возрастание концентрации ТЭБАХ или переход к более липофильному катализатору Bu_4NI приводит к увеличению экстракции 4-нитрофенолят-иона (в 35—40 раз в последнем случае), адекватному росту наблюдаемой константы скорости процесса, прямолинейному характеру зависимости между $k_n^{MФ}$ и концентрацией субстрата (рис. 3, б, кривая 1') и, как результат, к перемещению в глубь органической фазы стадии присоединения реагента, скорость которой, по всей вероятности, и лимитирует весь процесс в целом.

Таким образом, система боратный буфер (pH 9.60) — *o*-дихлорбензол оказывается наиболее благоприятной для целенаправленного воздействия

на выбор места протекания реакции (2). По исследованию реакции в двухфазной системе боратный буфер (pH 9.60) — гексан получены результаты, неоднозначные в своей интерпретации. С одной стороны, наблюдаемая скорость реакции 4-нитрофенолят-иона с метилфенилпропиолатом практически не чувствительна к содержанию катализатора в двухфазной системе (рис. 1, кривая 1), что более характерно для интерфазных реакций [6]. С другой стороны, прямолинейный характер зависимости между $k_n^{MФ}$ и концентрацией субстрата (рис. 3, а, кривая 2), свидетельствует в пользу экстракционного механизма взаимодействия [2, 6]. Согласовать эти противоречивые результаты можно лишь предположив, что в качестве скорости-лимитирующей стадии процесса реализуется стадия протонирования одного из ионнопарных интермедиатов (схема (3)), малочувствительная к содержанию субстрата в системе. Быстрая в большинстве случаев, она может быть затруднена, когда в качестве органической фазы выступает гексан, в котором очень низкое содержание воды и источником протонов может выступать ПРФ,



где при pH 9.60 их концентрация невелика.

Кинетические закономерности реакции присоединения тиаарилат-ионов к активированной тройной связи в насыщенных водой органических растворителях ("отделенная" органическая фаза) существенно отличаются от изученных нами в межфазных условиях и в гомогенной спиртовой среде [3]. Во-первых, в насыщенных водой *o*-дихлорбензоле и *n*-бутаноле взаимодействие тиаарилатов, экстрагированных в виде солей тетраалкиламмония из водной фазы в органическую, с арилметилпропиолатами представляет собой равновесный процесс (рис. 4). Во-вторых, константы скорости $k_2^{\text{эф}}$ выше в случае метилфенилпропиолата по сравнению с 3-нитрозамещенным продуктом (таблица), тогда как в изученных нами межфазных условиях и спиртовых средах [3] наблюдается противоположная картина — 3-нитрозамещенный суб-

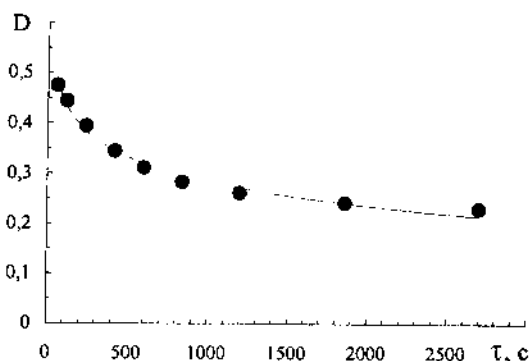


Рис. 4. Типичная зависимость оптической плотности (концентрации реагента) от времени для реакции присоединения тиаарилат-иона к метиларилпропиолату в "отделенной" органической фазе (298 К). $[3\text{-NO}_2\text{-PhC}\equiv\text{CCOOMe}] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $4\text{-NO}_2\text{PhS}^- \text{ТЭБА}^+$, насыщенный водой *o*-дихлорбензол.

страт значительно более активен независимо от структуры реагента и типа органической среды.

В дополнение к приведенным выше закономерностям обнаружено, что в насыщенном водой *o*-дихлорбензоле скорости нуклеофильного присоединения в 10–100 раз выше, чем в насыщенном водой *n*-бутаноле, в отличие от соответствующих межфазных условий, где *n*-бутанол в качестве органической компоненты обеспечивает существенно более высокую скорость реакции по сравнению с *o*-дихлорбензолом (рис. 1).

Из схемы (3) видно, что для образования конечных продуктов реакции — метиловых эфиров замещенных коричных кислот — требуется протонирование анионного интермедиата, получающегося в результате присоединения тиаарилат-иона к активированной тройной связи. В "отделенной" органической фазе единственным источником протонов является растворенная в ней вода (pK_a воды равно 15.74, pK_a бутилового спирта меньше 19 [8]). По-видимому, равновесная стадия отрыва протона от воды становится ключевой и лимитирует весь процесс в целом.

В межфазных условиях стадия протонирования интермедиата играет, как правило, менее значительную роль и, по-видимому, осуществляется на поверхности раздела фаз (ПРФ), а полная конверсия исходных реагентов обеспечивается непрерывным подходом к ПРФ как H_2O из водной фазы, так и анионного промежуточного продукта из органической среды.

Обнаруженное падение констант скоростей $k_2^{\text{эф}}$ при переходе от метилфенилпропиолата к его 3-нитропроизводному (таблица), по-видимому, связано с адекватным снижением основности интермедиата, величина которой определяет ско-

Эффективные константы скорости взаимодействия тиаарилатов тетраалкиламмония с метиларилпропиолатами $k_2^{\text{эф}}$ в "отделенной" органической фазе

Органическая фаза	Субстрат	Реагент	$k_2^{\text{эф}}$, л/(моль·с) *
<i>o</i> -Дихлорбензол	Метилфенилпропиолат	$4\text{-NO}_2\text{PhS}^- \text{ТЭБА}^+$	$(7.55 \pm 0.01) \cdot 10^{-1}$
	3-Нитрофенилметилпропиолат	"	$(1.98 \pm 0.01) \cdot 10^{-1}$
	Метилфенилпропиолат	$2,4(\text{NO}_2)\text{PhS}^- \text{ТЭБА}^+$	$(3.60 \pm 0.01) \cdot 10^{-2}$
	3-Нитрофенилметилпропиолат	"	$(1.24 \pm 0.61) \cdot 10^{-2}$
<i>n</i> -Бутанол	Метилфенилпропиолат	$4\text{-NO}_2\text{PhS}^- \text{ТЭБА}^+$	$(4.52 \pm 0.01) \cdot 10^{-2}$
	3-Нитрофенилметилпропиолат	"	$(1.39 \pm 0.20) \cdot 10^{-2}$
	Метилфенилпропиолат	$2,4(\text{NO}_2)\text{PhS}^- \text{ТЭБА}^+$	$(2.35 \pm 7.26) \cdot 10^{-4}$

* Величины $k_2^{\text{эф}}$ рассчитывались как тангенс угла наклона зависимости наблюдаемой константы скорости от концентрации субстрата в условиях не менее 10-кратного избытка последнего по отношению к реагенту.

рость присоединения H^+ на стадии Б (схема (3)). Мерой основности интермедиата может выступать величина заряда на карбанионе при двойной связи. Расчет этих параметров методами AM1, MNDO показал, что на величину отрицательного заряда на углеродном атоме в основном влияет заместитель арильного фрагмента и практически не влияет характер заместителей в тиоарильной части, а величина заряда на карбанионе (и, следовательно, основность) уменьшается при переходе от фенилпропиолата к 3-нитрофенилпропиолату. Исходя из последнего, становится понятной активность интермедиатов в реакции присоединения протона на стадии Б (схема (3)) и наблюдаемая инверсия в реакционной способности изученных субстратов по сравнению с условиями межфазного катализа (рис. 2).

Относительно влияния органического растворителя, столь сильно различающегося в условиях "отделенной" органической фазы и межфазных условиях, можно сказать следующее. Более низкие скорости процесса в насыщенном водой *n*-бутаноле являются следствием как снижения нуклеофильности реагента, так и, возможно, основности интермедиата из-за более значительных по сравнению с *o*-дихлорбензолом эффектов сольватации спиртом. В межфазных условиях дезактивирующие эффекты сольватации перекрываются выигрышем от экстракции ионнопарного реагента, существенно более выраженной для систем с *n*-бутанолом.

Были выделены продукты реакции фенилпропиолата с тиофенолят-ионом в виде смеси *E,Z*-изомеров. Полученное при этом соотношение *E:Z* = 73:27 соответствует литературному [3] (содержание изомеров смеси определяли ПМР-спектроскопией по описанным [2] спектрам индивидуальных соединений и по данным ВЭЖХ). Однако с течением времени и (или) под действием УФ-облучения происходило накопление более устойчивого *Z*-изомера вплоть до исчезновения *E*-продукта.

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что для реакций нуклеофильного присоединения межфазный катализ, кроме своих традиционных преимуществ [1], проявляет ранее не описанную в литературе особенность — обеспечивает более полную конверсию реагентов, превращая равновесный процесс в необратимый. Особенно значим этот фактор при получении изомерных продуктов реакции нуклеофильного присоединения по кратной связи, поскольку целенаправ-

ленное влияние на соотношение изомеров без изменения структуры реагентов возможно лишь в условиях МФК, но не в классических органических средах.

Синтез и очистку реагентов [3, 8], подготовку органических растворителей [9] и буферных растворов [9] производили по описанным методикам. Кинетические измерения в условиях межфазного катализа [10], "отделенной" органической фазы [11], расчет наблюдаемых констант скорости выполняли, как описано ранее. Эффективную степень экстракции 4-нитротииофенолят-иона в органическую фазу определяли по методу [10]. MNDO и AM1 расчеты зарядов в карбанионных интермедиатах выполняли на IBM PC Celeron 450 с помощью стандартной программы HyperChem.

РЕЗЮМЕ. У трансфазних умовах досліджено реакцію приєднання тїофенолят-йонів до активованих ефірів арилпропіолової кислоти. Показано, що у двофазних системах у присутності каталізаторів трансфазного переносу реакція протікає незворотно з утворенням *Z,E*-ізомерів. В органічному розчиннику, в тому числі у "відокремленої" органічної фази, процес є рівноважним. Установлено фактори, які визначають місце протікання хімічної взаємодії.

SUMMARY. Phase-transfer addition of thiophenolate ions to activated esters of propiolic acid has been studied. In two-phase systems with of phase-transfer catalysts added, the reaction was found to proceed irreversibly to give *Z,E*-isomers. In organic solvent, as with the separated organic phase, the process is equilibrium. The conditions responsible for the place where reaction proceeds have been ascertained.

1. Dehmlow T.V., Dehmlow S.S. Phase Transfer Catalysis. -VCH: Weinheim, 3d Edn., 1993.
2. Афонькин А.А., Шумейко А.Е., Попов А.Ф. // Изв. АН. Сер. хим. -1995. -№ 11. -С. 2102—2107.
3. Hamed E.A., Moussa A.M., Yossef A.H. // J. Phys. Org. Chem. -1990. -3, № 6. -Р. 375—378.
4. Razumova N.G., Shumeiko A.E., Afonkin A.A., Popov A.F. // Mend. Commun. -1994. -Р. 64, 65.
5. Halpern M., Sasson Y., Rainovitz M. // J. Org. Chem. -1984. -49. -Р. 2011, 2012.
6. Юфим С.С. Механизм межфазного катализа. -М.: Наука, 1984.
7. Danner R.S., Yilderbrand J.H. // J. Amer. Chem. Soc. -1922. -44. -Р. 2824.
8. Newman M.S., Merill S.H. // Ibid. -1955. -77. -Р. 5549—5551.
9. Гордон И., Форд Р. Спутник химика. -М.: Мир, 1976.
10. Попов А.Ф., Афонькин А.А., Шумейко А.Е. // Реакц. способность орган. соединений. -1988. -4. -С. 287—296.
11. Попов А.Ф., Афонькин А.А., Шумейко А.Е. // Там же. -1988. -4. -С. 297—305.

Поступила 08.08.2005

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

Заслуженому діячеві науки України Л.М. Ягупольському — 85 років



6 лютого виповнилося 85 років талановитому вченому, засновнику широко відомої у світі української наукової школи з хімії фтороорганічних сполук, доктору хімічних наук, професору, Заслуженому діячеві науки України Льву Мусійовичу Ягупольському.

Народився в Умані Черкаської області в 1922 р. Закінчивши з відзнакою середню школу, у 1938 р. вступив до Київського державного університету ім. Т.Г. Шевченка на хімічний факультет. У роки Великої Вітчизняної війни служив у лавах Радянської армії, учасник бойових дій, нагороджений орденами і медалями Радянського Союзу та України.

Продовжив навчання в університеті, закінчив його з відзнакою у 1947 р. і був прийнятий до аспірантури. Під науковим керівництвом академіка А.І. Кіпріанова в 1951 р. захистив кандидатську дисертацію, якою Л.М. Ягупольський започаткував новий, надзвичайно перспективний напрямок в органічній хімії — дослідження з хімії фтороорганічних сполук, яким присвячене усе творче життя вченого. У 1966 р. став доктором хімічних наук, у 1967 р. йому було присвоєне вчене звання професора.

Вся наукова діяльність Л.М. Ягупольського пов'язана з Інститутом органічної хімії Національної академії наук України, в якому він працює з 1951 року і пройшов шлях від молодшого наукового співробітника до завідувача відділу (1965—1987). Водночас у 1969—1973 рр. виконував обов'язки заступника директора інституту з наукової роботи, з 1987 р. — головний науковий співробітник цього інституту.

Основні наукові праці вченого присвячені ґрунтовним дослідженням з хімії ароматичних і гетероциклічних сполук з фторовмісними угрупованнями. Визначена електронна природа більш ніж 60 нових фторованих замісників, знайдені шляхи їх регіоселективного введення у різні типи органічних сполук. Він запропонував оригінальний принцип побудови надсильних електрооакцепторних замісників, який названо його ім'ям.

Характерним для діяльності Л.М. Ягупольського є тісний зв'язок його фундаментальних досліджень з вирішенням практичних завдань. Створено високо-ефективний сенсibilізатор, який знайшов практичне застосування у виробництві кольорової позитивної кіноплівки (м. Шостка), синтезовані фторовані люмінофори, розроблено технологію виробництва гербіциду трефлан для овочевих культур.

Вагомий внесок Л.М. Ягупольський зробив у розвиток досліджень, розробку і впровадження новітніх речовин і технологій у народне господарство країни. Були розроблені оригінальні технології одержання антибіотика левоміцетину і рентгеноконтрастних препаратів, які вироблялись у колишньому СРСР. За його участю в медичну практику впроваджено гіпотензивний препарат форидон (спільно з Інститутом органічного синтезу АН Латвії), нестероїдний протизапальний препарат для дерматології і отоларингології — дифторант (ЗАТ НВП Борщагівський хіміко-фармацевтичний завод, Київ). Проводяться доклінічні випробування малотоксичного препарату, активатора калієвих каналів — флокаліну, який виявляє кардіотонічну дію. Створено антисклеротичний препарат боризол для лікування хвороби Паркінсона.

Л.М. Ягупольський — автор і співавтор понад 800 наукових статей, 11 монографій, 15 оглядів та 260 авторських свідоцтв і патентів. Під його керівництвом та при консультації захищено 11 докторських та 80 кандидатських дисертацій.

Лев Мусійович є членом спеціалізованої наукової ради ІОХ НАН України. Протягом 35 років він — член редколегії і науковий редактор Українського хімічного журналу, входить до складу редколегій міжнародного журналу *Dyes and Pigments* та Журналу органічної та фармацевтичної хімії. Брав участь у роботі оргкомітетів багатьох міжнародних наукових форумів з хімії фтору.

За наукові досягнення Л.М. Ягупольському у 1982 р. присвоєно почесне звання Заслужений діяч науки Української РСР. Роботи вченого і очолюваного ним авторського колективу зі створення низки практично важливих фтороорганічних речовин відзначені премією Ради Міністрів СРСР (1982), дослідження з синтезу фторованих люмінофорів — Державною премією України в галузі науки і техніки (1992), його наукові праці в 1994 р. відзначені також премією імені А.І. Кіпріанова НАН України.

Л.М. Ягупольський завжди сповнений нових ідей і цікавих задумів. Вчений з широким науковим світоглядом, з великим практичним досвідом синтетичної роботи, добре обізнаний з досягненнями науки у нашій країні та за кордоном, він постійно передає свої знання і вміння учням і колегам.

Непохитна відданість науці, висока працьовитість, педагогічний талант Л.М. Ягупольського поєднуються з найкращими людськими рисами — чуйністю, справедливістю, мудрістю, вимогливістю до себе та уважним ставленням до співробітників.

Наукова громадськість України широко вітає Льва Мусійовича з 85-річчям і зичить йому міцного здоров'я, невичерпного оптимізму, творчої наснаги і подальших наукових звершень.