

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№6

Том 73
июнь
2007

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ЧИВІРЬОВА Н.О., АНТОНОВИЧ В.П., ТІМУХІН С.В., ЗІНЧЕНКО В.Ф., МЄШКОВА С.Б., СТОЯНОВА І.В. Приведена електронна поляризаційна здатність аніонів як фактор, що характеризує зсув смуг 4f-спектрів дифузного відбиття неорганічних сполук лантанідів 67
- СТЕРЧО І.П., ЦИГИКА В.В., СІДЕЙ В.І., ПЕРЕШ Є.Ю. Фізико-хімічна взаємодія компонентів у системах з двоїмним заміщенням на основі потрійних галогенідів $\text{Rb}_3(\text{Cs}_3)\text{Bi}_2\text{Br}_9(\text{I}_9)$ 71
- БОНДАРЄВ М.В., ЦУРКО О.М., ЛАРИНА О.В. Термодинаміка утворення комплексів срібла (I) з ацетатними та бензоатними лігандами у водно-метанольних і водно-пропан-2-ольних розчинниках 75
- БУГАЄНКО В.В., ЗУДИНА Л.В., ЖУК О.В. Діаграми плавкості систем $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6\text{—KCl}$, $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$ 82
- КАПІНУС Є.І., ХАЛЯВКА Т.О., ШИМАНОВСЬКА В.В., ВІКТОРОВА Т.І. Вплив pH середовища та добавок спирту на сорбцію і фотокаталітичну деструкцію органічних сполук на діоксиді титану у водних розчинах 87
- ЗАХАРОВ І.І., КРАВЧЕНКО І.В., ДИШЛОВИЙ В.І., ЗАХАРОВА О.І. Про можливість автокаталітичного зв'язування молекулярного азоту його оксидами 91
- КУТАРОВ В.В., БАРИШЕВ В.П., КАЦ Б.М. Нове наближення для опису ізотерм ленгмюрівської адсорбції за допомогою функції Грехема 100
- ГАЛСТЯН А.Г., СЕДИХ Г.О., ГАЛСТЯН Г.А. Кінетика окиснення *n*-крезолу озонотрітійною сушістю у рідинній фазі 104

Електрохімія

- ВАРГАЛЮК В.Ф., БОРЩЕВИЧ Л.В., МОГИЛЕНКО В.Ф. Електроокиснення катіонів Cr^{3+} на платиновому електроді в розчинах хлорної кислоти 110
- ДЖЕЛАЛІ В.В., НЕСТЕРЕНКО С.В. Механізм аномального розчинення сталей 114

Органічна хімія

- БРИЦУН В.М., БОРИСЕВИЧ А.М., ЛОЗИНСЬКИЙ М.О. Внутрішньомолекулярна і міжмолекулярна автоконденсації 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоамідів 119
- ЧЕПИШЕВ С.В., ЧОРНИЙ І.В., ЯНОВА К.В., ПРОСЯНИК О.В. Синтез 1-алкіл-3-алкіламіно-1H-пірол-2,5-діонів 122

Інформація. Хроніка

- 70-річчя академіка НАН України А.Ф. Попова 128

Содержание

Неорганическая и физическая химия

ЧИВИРЕВА Н.А., АНТОНОВИЧ В.П., ТИМУХИН Е.В., ЗИНЧЕНКО В.Ф., МЕШКОВА С.Б., СТОЯНОВА И.В. Приведенная электронная поляризуемость анионов как фактор, характеризующий смещение полос в $4f$ -спектрах диффузного отражения неорганических соединений лантанидов	67
СТЕРЧО И.П., ЦИГИКА В.В., СИДЕЙ В.И., ПЕРЕШ Е.Ю. Физико-химическое взаимодействие компонентов в системах с двухионным замещением на основе тройных галогенидов $Rb_3(Cs_3)Bi_2Br_9(I_9)$	71
БОНДАРЕВ Н.В., ЦУРКО Е.Н., ЛАРИНА О.В. Термодинамика образования комплексов серебра (I) с ацетатными и бензоатными лигандами в водно-спиртовых растворителях	75
БУГАЕНКО В.В., ЗУДИНА Л.В., ЖУК О.В. Диаграммы плавления систем $KBF_4-K_2ZrF_6-KCl$, $KBF_4-K_2ZrF_6-NaCl$	82
КАПИНУС Е.И., ХАЛЯВКА Т.А., ШИМАНОВСКАЯ В.В., ВИКТОРОВА Т.И. Влияние pH среды и добавок спирта на сорбцию и фотокаталитическую деструкцию органических соединений на диоксиде титана в водных растворах	87
ЗАХАРОВ И.И., КРАВЧЕНКО И.В., ДЫШЛОВОЙ В.И., ЗАХАРОВА О.И. О возможности автокаталитического связывания молекулярного азота его окислами	91
КУТАРОВ В.В., БАРЫШЕВ В.П., КАЦ Б.М. Новое приближение для описания изотерм ленгмюровской адсорбции с помощью функции Грэхема	100
ГАЛСТЯН А.Г., СЕДЫХ А.А., ГАЛСТЯН Г.А. Кинетика окисления <i>n</i> -крезола озоновоздушной смесью в жидкой фазе	104

Электрохимия

ВАРГАЛЮК В.Ф., БОРЩЕВИЧ Л.В., МОГИЛЕНКО В.Ф. Электроокисление катионов Cr^{3+} на платиновом электроде в растворах хлорной кислоты	110
ДЖЕЛАЛИ В.В., НЕСТЕРЕНКО С.В. Механизм аномального растворения сталей	114

Органическая химия

БРИЦУН В.Н., БОРИСЕВИЧ А.Н., ЛОЗИНСКИЙ М.О. Внутримолекулярная и межмолекулярная автоконденсации 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантиоамидов	119
ЧЕПЫШЕВ С.В., ЧЕРНЫЙ И.В., ЯНОВА К.В., ПРОСЯНИК А.В. Синтез 1-алкил-3-алкиламино-1Н-пиррол-2,5-дионов	122

Информация. Хроника

70-летие академика НАН Украины А.Ф.Попова	128
---	-----

Contents № 6

Inorganic and Physical Chemistry

CHIVIRYOVA N.A., ANTONOVICH V.P., TIMUKHIN Ye.V., ZINCHENKO V.F., MESHKOVA S.B., STOYANOVA I.V. Reduced polarizability of anions as a factor characterising the shift of bands in 4f-diffuse reflectance spectra of lanthanide inorganic compounds	67
STERCHO I.P., TSYGYKA V.V., SIDEY V.I., PERESH E.Yu. Physico-chemical interaction of components in the two-ion substitution systems based on the $\text{Rb}_3(\text{Cs}_3)\text{Bi}_2\text{Br}_9(\text{I}_9)$ ternary halides	71
BONDAREV N.V., TSURKO E.N., LARINA O.V. Thermodynamics of complex-formation of silver (I) with acetate and benzoate ligands in water-methanol and water-propan-2-ol solvents	75
BUGAJENKO V.V., ZUDINA L.V., ZHUK O.V. The fusion diagrams of $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6\text{—KCl}$, $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$ systems	82
KAPINUS E.I., KHALYAVKA T.A., SHYMANOVSKAYA V.V., VIKTOROVA T.I. Influence of pH and ethanol on adsorption and photocatalytic destruction of organic compounds on titanium dioxide in aqueous solutions	87
ZAHAROV I.I., KRAVCHENKO I.V., DYSHLOVOJ V.I., ZAHAROVA O.I. About an opportunity autocatalytic fixation of molecular nitrogen by its oxides	91
KUTAROV V.V., BARYSHEV V.P., KATS B.M. A novel approach for the Langmuir isotherms description by means of the Graham function	100
GALSTYAN A.G., SEDYKH A.A., GALSTYAN G.A. Kinetics of <i>p</i> -cresol oxidation by ozone-air mixture in the liquid medium	104

Electrochemistry

VARGALUK V.F., BORSHCHEVICH L.V., MOGILENKO V.F. Electrooxidation of cations Cr^{3+} at the platinum electrode in perchloric acid solutions	110
DZHELALI V.V., NESTERENKO S.V. The mechanism of anomalous dissolution of steels	114

Organic Chemistry

BRITSUN V.N., BORISEVICH A.N., LOZINSKII M.O. Intramolecular and intermolecular autocondensations of 3-oxo-3- R^1 -N- R^2 -propanthioamides	119
CHEPYSHEV S.V., CHORNYI I.V., YANOVA K.V., PROSYANIK A.V. Synthesis of 1-alkyl-3-alkylamino-1N-pyrrole-2,5-dions	122

Information. News items

70th birthday of A.F. Popov, Member of the Ukrainian National Academy of Sciences	128
---	-----

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

УДК 546.650:535.399:543.061

Н.А. Чивирева, В.П. Антонович, Е.В. Тимухин, В.Ф. Зинченко, С.Б. Мешкова, И.В. Стоянова
ПРИВЕДЕННАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ АНИОНОВ КАК ФАКТОР,
ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЙ СМЕЩЕНИЕ ПОЛОС В 4f-СПЕКТРАХ ДИФFUЗНОГО
ОТРАЖЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНИДОВ

Предложен новый параметр для неорганических соединений лантанидов кристаллической структуры — приведенная поляризуемость анионов–лигандов ($\bar{\alpha}$), коррелирующий с положением полос в СДО этих соединений. Для фторидов, оксидов, сульфотридов и сульфидов Nd, Tm, Sm и Dy установлены полосы в СДО этих соединений, смещение которых соотносится с величиной $\bar{\alpha}$. Показано, что расчетные значения $\bar{\alpha}$ позволяют предсказывать смещение полос в СДО неорганических соединений лантанидов и в сочетании со спектральными данными и результатами химического анализа могут быть использованы для идентификации новых соединений лантанидов.

Функциональные свойства оптических (в том числе пленкообразующих) материалов на основе, в частности, фторидов (LnF_3), оксидов (Ln_2O_3), сульфидов (Ln_2S_3) и сульфотридов (LnSF) лантанидов зависят от стехиометрии исходных соединений, их фазовой однородности, химических форм основных и примесных компонентов. Аналитический контроль качества исходных веществ предусматривает идентификацию подлинности, которая может быть проведена по характеристическим спектрам ионов Ln (III) неразрушающим методом спектроскопии диффузного отражения (СДО) [1].

Анализ большого массива спектроскопических данных позволил обнаружить батохромное смещение некоторых полос СДО, соответствующих 4f–4f-переходам в рядах соединений LnF_3 – Ln_2O_3 – LnSF – Ln_2S_3 . В данной работе мы попытались найти количественные характеристики анионного окружения Ln (III), коррелирующие с положением полос в спектрах СДО соединений этого ряда.

Фториды, сульфиды и сульфотриды ряда лантанидов, в том числе Nd, Sm, Dy, Tm, были синтезированы по известным и разработанным нами методикам [2–4]. Использовали также коммерческие препараты высокочистых оксидов лантанидов с содержанием основного вещества не менее 99.9 %.

Запись спектров диффузного отражения изучаемых соединений проводили в координатах $F(R) = f(\lambda, \text{нм})$ в интервале длин волн 200–2500 нм на спектрофотометре Lambda-9 (Perkin-Elmer) со специальной приставкой в кюветах с толщиной

слоя исследуемого порошкообразного материала 3 мм относительно образца сравнения MgO. Все вещества растирали в агатовой ступке непосредственно перед записью спектров ДО.

При анализе СДО LnF_3 , Ln_2O_3 , LnSF и Ln_2S_3 рассматривали полосы в видимом и ближнем ИК-диапазонах, так как полосы переноса заряда с лиганда (S^{2-}) на металл в LnSF и Ln_2S_3 перекрывали ряд характерных 4f–4f-переходов в УФ- и частично в видимой области спектра.

В качестве параметров СДО мы использовали экспериментально установленные значения максимумов полос отражения (среднее из нескольких результатов измерений спектральных характеристик 3–5 образцов соответствующего соединения лантанида), а не разности длин волн ($\Delta\lambda$, нм) или частот ($\Delta\nu$, см^{-1}) в спектрах конкретного соединения и свободного иона f-элемента, данные о которых отсутствуют [5].

Некоторые данные, иллюстрирующие батохромное смещение в изучаемых рядах, приведены в табл. 1. Необходимо отметить, что для ряда других полос мы наблюдали отклонения от установленной последовательности. Соответствующие результаты, приведенные в табл. 2, из-за отсутствия какой-либо закономерности в изменениях длин волн по рядам изучаемых соединений в дальнейшем не обсуждаются.

Наблюдаемую батохромную полосу в СДО в рядах $\text{LnF}_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{LnSF} \rightarrow \text{Ln}_2\text{S}_3$ можно объяснить нефелоксетическим эффектом, который связан с делокализацией электронов иона металла на молекулярных орбиталях, принадлежащих не

Т а б л и ц а 1

Положение полос в СДО фторидов, оксидов, сульфидов и сульфидов некоторых лантанидов

Ln	Переход	Положение максимума полосы λ , нм/ν, см ⁻¹			
		LnF ₃	Ln ₂ O ₃	LnSF	Ln ₂ S ₃
Nd	⁴ I _{9/2} — ⁴ G _{9/2}	507.0 / 19724	511.1 / 19566	518.1 / 19301	—
	⁴ I _{9/2} — ² G _{7/2} , ⁴ G _{5/2}	577.2 / 17325	582.7 / 17161	597.8 / 16728	—
	⁴ I _{9/2} — ⁴ F _{9/2}	673.8 / 14841	683.5 / 14631	686.3 / 14571	694.5 / 14399
	⁴ I _{9/2} — ⁴ S _{3/2}	735.6 / 13594	737.8 / 13554	745.3 / 13417	753.8 / 13266
	⁴ I _{9/2} — ⁴ F _{7/2}	741.6 / 13484	744.8 / 13426	753.3 / 13275	759.6 / 13165
	⁴ I _{9/2} — ⁴ F _{3/2}	857.6 / 11660	867.2 / 11531	877.7 / 11393	892.4 / 11206
Sm	⁶ H _{5/2} — ⁶ F _{11/2}	945.7 / 10574	952.0 / 10504	962.8 / 10386	964.8 / 10365
Tm	³ H ₆ — ³ F ₃	680.7 / 14690	683.4 / 14633	690.0 / 14493	697.3 / 14341
Dy	³ H ₆ — ³ H ₄	1663.8 / 6010	1669.0 / 5992	1684.0 / 5938	1725.8 / 5794
	⁶ H _{13/2} — ⁶ F _{11/2} , ⁶ H _{9/2}	1312.8 / 7617	1319.2 / 7580	—	1382.2 / 7235

* Сверхчувствительные переходы.

Т а б л и ц а 2

Отклонения от батохромности в смещениях положения максимумов полос отражения в СДО в ряду: фториды—оксиды—сульфиды—сульфиды для некоторых лантанидов

Ln	Переход	Положение максимума полосы λ , нм / ν, см ⁻¹			
		LnF ₃	Ln ₂ O ₃	LnSF	Ln ₂ S ₃
Nd	⁴ I _{9/2} — ⁴ F _{5/2} , ² H _{9/2}	800.6 / 12491	806.9 / 12393	806.1 / 12405	808.0 / 12376
	⁴ I _{9/2} — ⁴ I _{15/2}	1625.0 / 6154	1666.0 / 6002	1700.0 / 5882	1631.3 / 6130
		1716.4 / 5826	1706.4 / 5860		1725.0 / 5797
Sm	⁶ H _{5/2} — ⁶ F _{3/2}	1384.7 / 7222	1400.5 / 7140	1428.3 / 7001	1423.2 / 7026
	⁶ H _{5/2} — ⁶ H _{13/2}	1988.3 / 5029	1984.2 / 5040	2016.8 / 4958	1994.0 / 5015
Tm	³ H ₆ — ³ H ₄	788.1 / 12689	795.6 / 12569	791.2 / 12639	800.5 / 12492
	³ H ₆ — ³ H ₅	1209.7 / 8267	1205.0 / 8299	1214.8 / 8232	1219.2 / 8202
Dy	⁶ H _{13/2} — ⁶ F _{3/2}	795.5 / 12571	793.7 / 12599	—	762.5 / 13115
	⁶ H _{13/2} — ⁶ F _{5/2}	802.0 / 12469	798.2 / 12528	—	813.5 / 12293

только центральному атому, но и лигандам. Проявления этого эффекта в разнообразных соединениях *f*-элементов обстоятельно рассмотрены в монографиях [5, 6].

Существуют два основных подхода к объяснению причин нефелокситического сдвига в зависимости от лигандного окружения. Согласно первому, нефелокситический эффект связывают со степенью ковалентности связей в соединениях. Предложены различные формулы, связывающие степень ковалентности с величиной нефелокситического сдвига. Однако, как отмечается в работе [5], концепция нефелокситический эффект — *f*-ковалентность приводит, в основном, к акцентированию ее качественного аспекта. Изменения в СДО

ряда соединений LnF₃ → LnOF → Ln₂O₃ обсуждаются с позиции ковалентности связей в работе [7]. Ковалентность связи в данных соединениях характеризовали частичным зарядом на одном атоме Ln, который рассчитывали методом выравнивания электроотрицательностей. Величины зарядов составляли +2.46, +2.34 и +2.16 для NdF₃, NdOF и Nd₂O₃ соответственно. Эти значения, подтверждая батохромию в рассматриваемом ряду, не вполне коррелируют с относительным смещением полос, наблюдаемым экспериментально. Согласно второму подходу, нефелокситический эффект связывают с поляризуемостью лигандов или их фрагментов, участвующих в комплексообразовании. Обнаружены линейные корреляции между

положением полос поглощения, соответствующих $5d-4f$ -переходам ионов Ce^{3+} и Tb^{3+} , и $f-f$ -переходу $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} в спектрах поглощения растворов их комплексов с различными органическими лигандами (R) общей формулы $\text{LnR}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ и средней поляризуемости фрагментов лигандов, принимающих участие в комплексообразовании [8]. Показана возможность с помощью этих корреляций предсказывать положение частот в спектрах комплексов этих ионов с лигандами органической природы.

Не предпринимались попытки найти подобные корреляции для СДО кристаллических неорганических соединений лантанидов, в частности, в ряду $\text{LnF}_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{LnSF} \rightarrow \text{Ln}_2\text{S}_3$. Поскольку изучаемые соединения образованы разным числом ионов металлов и лигандов, мы предположили, что положения полос в спектрах этих соединений, отражающие сдвиг центров тяжести J -уровней $4f$ -элемента, должны зависеть от суммарной поляризуемости анионов, приведенной к одному иону лантанида, $\bar{\alpha}$, названной нами приведенной электронной поляризуемостью анионов-лигандов:

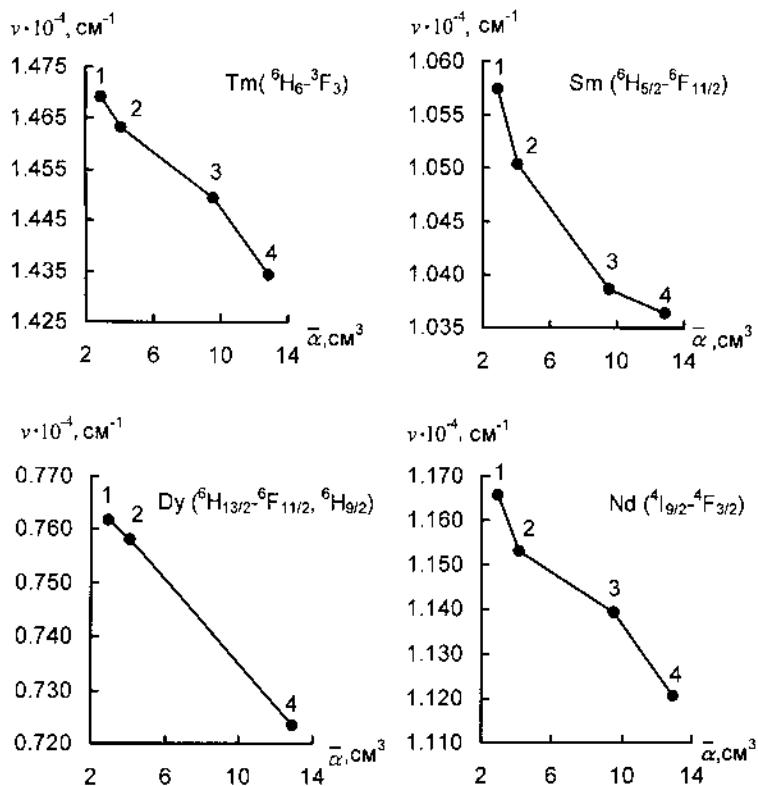
$$\bar{\alpha} = \frac{\sum n_i^L \cdot \alpha_i^L}{n_{\text{Ln}}} \cdot 10^{24},$$

где n_i^L и n_{Ln} — число ионов лигандов и лантанида, соответственно, в брутто-формуле; α_i^L — электронная поляризуемость отдельного свободного иона лиганда.

По данным [9], α_i (10^{-24} см^3) равны, соответственно, для F^- — 0.98, O^{2-} — 2.75 и S^{2-} — 8.60.

Для ряда соединений $\text{LnF}_3\text{—Ln}_2\text{O}_3\text{—LnSF—Ln}_2\text{S}_3$ рассчитанные величины приведенных электронных поляризуемостей ($\bar{\alpha}$) составляют соответственно (см^3): 2.94—4.13—9.58—12.90. Зависимость положения максимумов некоторых полос в СДО от $\bar{\alpha}$ представлена на рисунке.

Очевидно, чем больше величина $\bar{\alpha}$, тем в более длинноволновую область должны смещаться λ_{max} . Для подтверждения этого предположения была рассчитана $\bar{\alpha}$ для LnOF , которая составляет 10.65 см^3 , из чего следует, что максимумы полос в СДО оксофторидов лантанидов должны быть смещены bathochromно относительно полос LnF_3



Зависимость положения максимумов некоторых полос в СДО от приведенной электронной поляризуемости ($\bar{\alpha}$) соединений лантанидов: 1 — LnF_3 ; 2 — Ln_2O_3 ; 3 — LnSF ; 4 — Ln_2S_3 .

($\bar{\alpha}=2.94$) и гипсохромно по отношению к полосам Ln_2O_3 ($\bar{\alpha}=4.13$), причем положение полос в СДО LnOF должно быть ближе к полосам Ln_2O_3 , что соответствует экспериментальным данным, приведенным в [7].

Аналогично изменяются и положения максимумов полос отражения, соответствующих $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$ -переходу, в СДО некоторых синтезированных нами оксосоединений европия, в которых рентгенофазовым методом установлено наличие не менее 98 % фаз, состав которых описывается брутто-формулами: EuF_3 ($\lambda=524.2 \text{ нм}$; $\bar{\alpha}=2.94 \text{ см}^3$) — $\text{EuF}_3 \cdot 3\text{EuOF}$ ($\text{Eu}_4\text{O}_3\text{F}_6$) (525.3; 3.53) — $\text{EuF}_3 \cdot 5\text{EuOF}$ ($\text{Eu}_6\text{O}_5\text{F}_8$) (525.7; 3.59) — Eu_2O_3 (527.9; 4.13).

По данным СДО для ряда $\text{LnF}_3\text{—Ln}_2\text{O}_3\text{—LnSF—Ln}_2\text{S}_3$ эмпирически найдены линейные зависимости $\ln(\nu \cdot 10^{-4})$ от $\ln \bar{\alpha}$. Соответствующие уравнения связи приведены в табл. 3.

Полученные данные показывают достаточно хорошую степень линейной корреляции рассматриваемых нами параметров. На этом основании можно допустить, что для неорганических соединений лантанидов известного состава по величине

Т а б л и ц а 3

Эмпирические уравнения зависимости $\ln \nu$ (10^{-4} см^{-1}) от $\ln \bar{\alpha}$ (см^3) для различных электронных переходов ионов Ln (III)

Ln	Переход	Уравнение	R^2
Nd	$4I_{9/2} - 2G_{9/2}^*$	$\ln \nu = -0.0179 \ln \bar{\alpha} + 0.6977$	0.9917
	$4I_{9/2} - 2G_{7/2}, 4G_{5/2}^*$	$\ln \nu = -0.0299 \ln \bar{\alpha} + 0.5821$	0.9996
	$4I_{9/2} - 4F_{9/2}$	$\ln \nu = -0.0167 \ln \bar{\alpha} + 0.4096$	0.8600
	$4I_{9/2} - 4S_{3/2}$	$\ln \nu = -0.0154 \ln \bar{\alpha} + 0.3250$	0.9310
	$4I_{9/2} - 4F_{7/2}^*$	$\ln \nu = -0.0155 \ln \bar{\alpha} + 0.3163$	0.9798
	$4I_{9/2} - 4F_{3/2}^*$	$\ln \nu = -0.0236 \ln \bar{\alpha} + 0.1782$	0.9399
Sm	$6H_{5/2} - 6F_{11/2}$	$\ln \nu = -0.0135 \ln \bar{\alpha} + 0.0694$	0.9854
Tm	$6H_6 - 3F_3^*$	$\ln \nu = -0.0151 \ln \bar{\alpha} + 0.4017$	0.9455
	$6H_6 - 3F_4$	$\ln \nu = -0.0103 \ln \bar{\alpha} - 0.4980$	0.9990
Dy	$6H_{13/2} - 6F_{11/2}, 6H_{9/2}^*$	$\ln \nu = -0.0364 \ln \bar{\alpha} - 0.2296$	0.9814

* Сверхчувствительные переходы (то же — в табл. 4).

ного” образца ($\bar{\alpha}=9.58$). Можно было предположить, что значения $\bar{\alpha}$ для этих соединений должны быть больше указанной величины. С учетом данных химического анализа и величины $\bar{\alpha}$ для хлорид-иона ($3.53 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$), который предположительно может входить в состав данных фаз, были предложены примерные брутто-формулы образовавшихся соединений: фаза № 1 — $\text{NdS}_{0.5}\text{Cl}_2$ ($\bar{\alpha} = 11.16$); фаза № 2 — $\text{NdSF}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ ($\bar{\alpha} = 10.86$).

Значения экспериментально найденных из спектров ДО λ_{max} фаз № 1, 2 и “реперного” образца, а также значения λ_{max} для фаз № 1 и 2, рассчитанные по уравнениям для соответствующих переходов, представлены в табл. 4.

Из приведенных данных следует, что расхождения между расчетными по брутто-формулам и экспериментально изме-

Т а б л и ц а 4

Величины $\lambda_{\text{max}}/\nu_{\text{max}}$ для соединений фаз № 1 и 2, полученных при синтезе NdSF из расплава при большом избытке плавня

Переход	$\lambda, \text{ нм} / \nu, \text{ см}^{-1}$						
	NdSF, 700 °C, т/ф синтез, реперный образец	Фаза № 1, $\text{NdS}_{0.5}\text{Cl}_2$			Фаза № 2, $\text{NdSF}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$		
		Эксперимент	Расчет	$\Delta \nu, \%$ отн.	Эксперимент	Расчет	$\Delta \nu, \%$ отн.
$*4I_{9/2} - 2G_{7/2}, 4G_{5/2}$	597.8 / 16728	599.8 / 16672	600.5 / 16653	+0.11	597.8 / 16728	600.0 / 16667	+0.37
$4I_{9/2} - 4F_{9/2}$	686.3 / 14571	689.6 / 14501	691.6 / 14459	+0.30	686.9 / 14558	691.3 / 14465	+0.64
$*4I_{9/2} - 4F_{7/2}$	753.3 / 13275	758.8 / 13179	756.6 / 13217	-0.30	757.5 / 13201	756.3 / 13222	-0.16
$*4I_{9/2} - 4F_{3/2}$	877.7 / 11393	892.0 / 11211	885.8 / 1128	-0.70	884.9 / 11301	885.2 / 11297	-0.03

нам $\bar{\alpha}$ можно предсказать ориентировочные значения λ для соответствующих $4f-4f$ -переходов, а по экспериментально установленным длинам волн (частот) и расчетным значениям $\bar{\alpha}$ можно предполагать брутто-состав новых соединений лантанидов.

Мы попытались использовать разработанный нами подход для идентификации новых соединений лантанидов. Были сопоставлены СДО сульфидов неодиима, полученных в различных условиях — твердофазным синтезом (“реперный” образец) и синтезом из расплава KCl—NaCl (10:1 — плавень : шихта).

Из продукта, полученного из расплава в большом избытке плавня, выделены две фазы. Обнаружено bathochrome смещение характерных полос в СДО этих фаз по сравнению с СДО “репер-

ренными частотами полос отражения составляют не более 0.7 % относительных.

Наблюдаемые отклонения могут быть связаны с погрешностями химического анализа, на основании которого установлены брутто-формулы фаз № 1 и 2, и с дефектами кристаллических решеток из-за отклонений в стехиометрии.

Полученные результаты указывают на возможность использования предложенного нами подхода для быстрой и неразрушающей идентификации новых соединений Ln (III).

РЕЗЮМЕ. Запропоновано новий параметр для неорганічних сполук лантанідів — приведена електронна поляризаційна здатність аніонів-лігандів ($\bar{\alpha}$), що корелює з положенням смуг у спектрах дифузного від-

биття (СДВ) цих сполук. Для фторидів, оксидів, сульфогфторидів та сульфідів Nd, Tm, Sm, Dy встановлено смуги в СДВ, зсув яких співвідноситься з величиною α . Показано, що розраховані значення α дозволяють передбачити зсув смуг у СДВ неорганічних сполук лантанідів та спільно з даними про спектри ДВ та хімічного аналізу можуть бути використані для ідентифікації нових сполук лантанідів.

SUMMARY. The reduced polarizability of anion-ligands (α) has been proposed as a new parameter correlating with the bands position of inorganic lanthanide compounds of crystalline structure in DRS of these compounds. For Nd, Tm, Sm and Dy fluorides, oxides, sulfofluorides and sulfides the shift of bands in the DRS of these compounds have been determined. There were established the bands which shifts correlate with the values of α . It has been shown that calculated values of α allow the shift of these bands in the DRS of new inorganic lanthanide compounds be predicted. These values alongside with the data of DR spectra and chemical analysis could be used for the identification of these lanthanide compounds.

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

Поступила 03.03.2006

УДК 546.541.12.017

І.П. Стерчо, В.В. Цигика, В.І. Сідей, Є.Ю. Переш

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМАХ З ДВОХІОННИМ ЗАМІЩЕННЯМ НА ОСНОВІ ТЕРНАРНИХ ГАЛОГЕНІДІВ $\text{Rb}_3(\text{Cs}_3)\text{Bi}_2\text{Br}_9(\text{I}_9)$

Методами диференціального термічного (ДТА) та рентгенофазового (РФА) аналізів досліджено фазові рівноваги в системах $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{I}_9\text{—Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ (I) та $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9\text{—Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (II). Побудовано діаграму стану системи I та встановлено неквазібінарний характер розрізу II. Характер взаємодії у вивченій квазібінарній системі пояснено кристалохімічними особливостями вихідних тернарних компонентів.

Розробка наукових основ одержання матеріалів із заданими властивостями залишається актуальною проблемою неорганічного матеріалознавства. В її основі лежить принципова нездатність властивостей індивідуальних речовин заповнити неперервний діапазон необхідних для сучасної техніки параметрів. Одним із можливих шляхів управління властивостями матеріалів є одержання твердих розчинів, властивості яких закономірно змінюються зі зміною співвідношення вихідних компонентів. Саме тому дослідження фазових рівноваг у системах за участю перспективних для практичного використання речовин,

1. Антонович В.П., Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Тимухин Е.В. // Всерос. конф. "Актуальные проблемы аналитической химии": Тез. докл. -Москва, 11–15 марта 2002 г. -С. 48, 49.
2. Зінченко В.Ф., Єфріюшина Н.П., Кочерба Г.І. та ін. // Фізика і хімія тв. тіла. -2001. -2, № 3. -С. 351—360.
3. Зінченко В.Ф., Єфріюшина Н.П., Антонович В.П. та ін. // Укр. хим. журн. -2000. -66, № 3. -С. 16—18.
4. Кост М.Е., Шилов А.Л., Михеева В.И. и др. Соединения редкоземельных элементов. Гидриды, бориды, карбиды, фосфиды, пниктиды, халькогениды, псевдогалогениды. -М.: Наука, 1983.
5. Барбанель Ю.А. Координационная химия f-элементов в расплавах. -М.: Энергоатомиздат, 1985.
6. Кустов Е.Ф., Бондуркин Г.А., Муравьев Э.Н., Орловский В.П. Электронные спектры соединений редкоземельных элементов. -М.: Наука, 1981.
7. Бацанов С.С., Дербенева С.С., Бацанова Л.Р. // Журн. прикладн. спектроскопии. -1969. -10, № 2. -С. 332—336.
8. Бельтюкова С.В., Полуэктов Н.С., Назаренко Н.А. // Докл. АН СССР. -1982. -264, № 5. -С. 1146—1149.
9. Смакула О. Монокристалли. Вирощування, виготовлення та застосування. -Київ: Рада, 2000. -С. 19.

визначення концентраційних меж існування твердих розчинів на їх основі стають надійною науковою основою одержання матеріалів із заданими властивостями.

Протягом останніх років фахівці кафедри неорганічної хімії Ужгородського національного університету проводять систематичні дослідження складних галогенідних систем $\text{Rb}(\text{Cs})\text{Br}(\text{I})\text{—Sb}(\text{Bi})\text{Br}_3(\text{I}_3)$ та квазібінарних розрізів на основі проміжних сполук, що в цих системах утворюються [1—12]. Найхарактернішою особливістю систем $\text{Rb}(\text{Cs})\text{Br}(\text{I})\text{—Sb}(\text{Bi})\text{Br}_3(\text{I}_3)$ є утворення проміжних тернарних сполук $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_9$ (А — Rb, Cs; В — Sb, Bi; С — Br, I)

© І.П. Стерчо, В.В. Цигика, В.І. Сідей, Є.Ю. Переш, 2007

з конгруентним характером плавлення [1—3]. Монокристали всіх зазначених тернарних сполук є напівпровідниками з широким діапазоном оптичної прозорості, окремі сполуки мають перспективи практичного застосування в якості електро- та акустооптичних матеріалів. Спорідненість кристалічних структур тернарних галогенідів $A_3B_2C_9$ (A — Rb, Cs; B — Sb, Bi; C — Br, I), близькість розмірів і хімічна аналогія йонів Rb^+ і Cs^+ , Sb^{3+} і Bi^{3+} , Br^- і I^- дозволяли прогнозувати утворення широких областей твердих розчинів у системах між згаданими тернарними галогенідами [3], що згодом підтвердили подальші дослідження [4—10]. На сьогодні вивчено всі 12 вищезгаданих квазібінарних систем, вихідні тернарні компоненти яких відрізняються одним йоном, і в кожній з цих систем спостерігається утворення широких концентраційних меж існування твердих розчинів, аж до необмеженої взаємної розчинності. Встановлено також вірогідний взаємозв'язок між кристалічною структурою тернарних галогенідів $A_3B_2C_9$ (A — Rb, Cs; B — Sb, Bi; C — Br, I) та характером фізико-хімічної взаємодії в системах на їх основі [9].

Виходячи з цих міркувань, теоретичної і практичної актуальності набули дослідження 12 можливих систем з двоїонним та 4 систем з тріохіонним заміщенням між сполуками зазначеного класу. Спорідненість кристалічних структур і близькість розмірів йонів-аналогів дозволяють прогнозувати утворення в зазначених системах певних областей існування твердих розчинів. Однак сумарна дія заміщення одразу кількох йонів здатна привести до суттєвого звуження (порівняно з системами з однойонним заміщенням) концентраційних меж існування твердих розчинів, а також до більш різкої зміни їх властивостей у залежності від складу.

Оскільки для 6 пар можливих систем з двоїонним заміщенням та всіх 4 можливих систем з тріохіонним заміщенням хімічний склад точки “50/50” на відповідних розрізах є спільним, деякі з таких систем можуть виявитись неквазібінарними. Експериментальне встановлення цього факту, а також пояснення причин більшої термодинамічної стійкості компонентів квазібінарних систем у порівнянні з компонентами систем неквазібінарних можуть мати значну наукову цінність для прогнозування характеру фізико-хімічної взаємодії в низці аналогічних та споріднених складних галогенідних систем.

З метою вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії в системах з двоїон- та тріохіонним за-

міщенням між сполуками $A_3B_2C_9$ (A — Rb, Cs; B — Sb, Bi; C — Br, I) нами було розпочато нову серію робіт [11, 12]. Об'єктом дослідження даної роботи були системи $Rb_3Bi_2I_9$ — $Cs_3Bi_2Br_9$ та $Rb_3Bi_2Br_9$ — $Cs_3Bi_2I_9$.

Для дослідження фазових рівноваг у системах $Rb_3Bi_2I_9$ — $Cs_3Bi_2Br_9$ і $Rb_3Bi_2Br_9$ — $Cs_3Bi_2I_9$ було одержано по 11 зразків через 10 % мол. у всьому концентраційному інтервалі. Синтези проводили прямим однотемпературним методом з вихідних тернарних сполук. Компоновку вихідних речовин здійснювали з точністю до $2 \cdot 10^{-4}$ г. Необхідні кількості тернарних галогенідів поміщали в попередньо оброблені кварцеві ампули, вакуумували до 0.133 Па і запаювали. Режимы синтезу підбирались на основі раніше досліджених T — x діаграм стану [1—3]. Максимальні температури синтезу обох систем складали 950 ± 5 К. Після синтезу проводили гомогенізуючий відпал при 575 ± 5 К протягом 360 год. Для встановлення концентраційних меж поліморфного перетворення фази на основі $Cs_3Bi_2Br_9$ два зразки із вмістом 90 і 100 % мол. $Cs_3Bi_2Br_9$ додатково відпалювали при 825 ± 5 К протягом 360 год і загартовували. Одержані сплави досліджували методами диференціального термічного (ДТА)

Т а б л и ц я 1

Результати ДТА та РФА взірців системи $Rb_3Bi_2I_9$ — $Cs_3Bi_2Br_9$

Склад, % мол. $Cs_3Bi_2Br_9$	Температури ендотермічних ефектів, К	Фазовий склад
$Rb_3Bi_2I_9$	785^m	α
10	$795^s, 805^l$	α
20	$800^s, 815^l$	$\alpha + \beta$
30	$820^p, 830^l$	$\alpha + \beta$
40	$815^p, 845^l$	$\alpha + \beta$
50	$830^s, 860^l$	β
60	$850^s, 875^l$	β
70	$870^s, 890^l$	β
80	$885^s, 900^l$	β
90*	$900^s, 910^l$	β
90	$900^s, 910^l$	β
$Cs_3Bi_2Br_9^*$	915^m	β
$Cs_3Bi_2Br_9$	$600^{pm}, 915^m$	β'

^m Температура плавлення, ^s солідусу, ^l ліквідусу, ^p перитектики, ^{pm} поліморфного переходу сполуки $Cs_3Bi_2Br_9$; * взірці, відпалені при 825 ± 5 К; α — фаза на основі $Rb_3Bi_2I_9$, $\beta(\beta')$ — на основі $Cs_3Bi_2Br_9$.

Т а б л и ц я 2

Параметри кристалічної ґратки фаз у системі $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{I}_9\text{—Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$

Склад, % мол. $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$	Моноклінна (α) фаза	Тригональна (β) фаза
$\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	$a=1.470(1)$, $b=0.824(1)$, $c=2.549(2)$ нм, $\beta=124.6(1)^\circ$	—
10	$a=1.464(1)$, $b=0.821(1)$, $c=2.536(2)$ нм, $\beta=125.0(1)^\circ$	—
20	— ¹	$c \approx 1.006$ нм ²
20	— ¹	$c \approx 1.006$ нм ²
40	— ¹	$a=0.822(1)$, $c=1.006(1)$ нм
50	—	$a=0.820(1)$, $c=1.005(1)$ нм
60	—	$a=0.816(1)$, $c=1.000(1)$ нм
70	—	$a=0.810(1)$, $c=0.997(1)$ нм
80	—	$a=0.806(1)$, $c=0.995(1)$ нм
90*	—	$a=0.801(1)$, $c=0.991(1)$ нм
90	—	$a=0.801(1)$, $c=0.990(1)$ нм
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9^*$	—	$a=0.798(1)$, $c=0.987(1)$ нм
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$	—	$a=0.798(1)$, $c=0.987(1)$ нм

¹ Параметри кристалічної ґратки спостереженої у взірці фази не були розраховані через невелику кількість та слабку інтенсивність зафіксованих на порошкограмі характерних рефлексів; ² параметр c кристалічної ґратки спостереженої у взірці тригональної фази розраховано з рефлексів 002, 003 та 006, що характеризувались найбільшою відносною інтенсивністю внаслідок значної текстурованості даної фази вздовж кристалографічної осі Z ; * взірці, відпалені при 825 ± 5 К.

та рентгенофазового (РФА) аналізів. ДТА здійснювався на приладі НТР-62М з використанням комбінованої хромель-алюмелевої термопари. Точність реєстрації температури становила ± 5 К. РФА проводився на приладі ДРОН-3 (випромінювання CuK_α , $\lambda=0.15418$ нм, Ni-фільтр, $16^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$). Визначення фазового складу зразків, індексування порошкограм і уточнення параметрів елементарної комірки (методом найменших квадратів) виконували на комп'ютері типу IBM PC з використанням програмних пакетів PowderCell 2.4 [13] і LAPODS [14].

За результатами проведених аналізів (табл. 1, 2) побудовано діаграму стану системи $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{I}_9\text{—Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ (рис. 1), що виявилась квазібінарною. Досліджений нами розріз $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9\text{—Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ виявився неквазібінарним, і сплави цієї системи з номінальним вмістом іншого тернарного компонента 10 % мол. вже містили домішкові фази, що рентгенографічно ідентифікувались як фази на основі бінарних галогенідів рубідію, цезію і бісмуту.

Як видно з представленої діаграми стану (рис.

1), система $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{I}_9\text{—Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ характеризується перитектичним типом взаємодії з утворенням досить широких областей твердих розчинів на основі вихідних тернарних компонентів. У точці перитектики (p) з координатами 820 К — 25 % мол. $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ спостерігається нонваріантна фазова рівновага $L_p + \beta \leftrightarrow \alpha$. Температура перитектичної горизонталі складає 820 К.

Концентраційні межі утворення твердих розчинів, зафіксовані при температурі відпалу (575 ± 5 К), складають: 0—18 % мол. $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ (α — фаза на основі $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$) і 48—100 % мол. $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ (α — фаза на основі $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$). Границі утворення твердих розчинів зі зниженням температури звужуються. Для сплавів, що відповідають однофазним областям, спостерігається лінійна (в першому наближенні) залежність параметрів ґратки від концентрації вихідних компонентів згідно із законом Вегарда, у двофазній області параметри ґратки фаз залишаються незмінними. Ендотермічні ефекти, що відповідають поліморфному перетворенню $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$, спостерігались лише для індивідуальної сполуки.

Вивчена у цій роботі діаграма стану системи $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{I}_9\text{—Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ дає можливість вирощувати монокристали твердих розчинів із заданими властивостями (в першу чергу це стосується твердих розчинів на основі $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$, що існують у широкому концентраційному інтервалі). Однак окрім практичної цінності одержаних результатів, досліджена система має важливе наукове значення, оскільки наочно ілюструє вплив кристалохімічних факторів на характер діаграми стану.

Як видно з узагальненої діаграми взаємодії між тернарними галогенідами $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$, $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ та $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (рис. 2), у дослідженій системі з двохионним заміщенням спостерігається конкуренція двох протилежних кристалохімічних факторів впливу.

З одного боку, взаємне заміщення атомів бром та йоду для галогенідних похідних структури перовскіту, до сімейства яких належать вищезгадані тернарні галогеніди [15], приводить до евтектичної взаємодії або ж до утворення неперервних рядів твердих розчинів (НТР) з температурним мінімумом (якщо вихідні тернарні галогеніди є ізоструктурними) — через деформацію найщільнішої

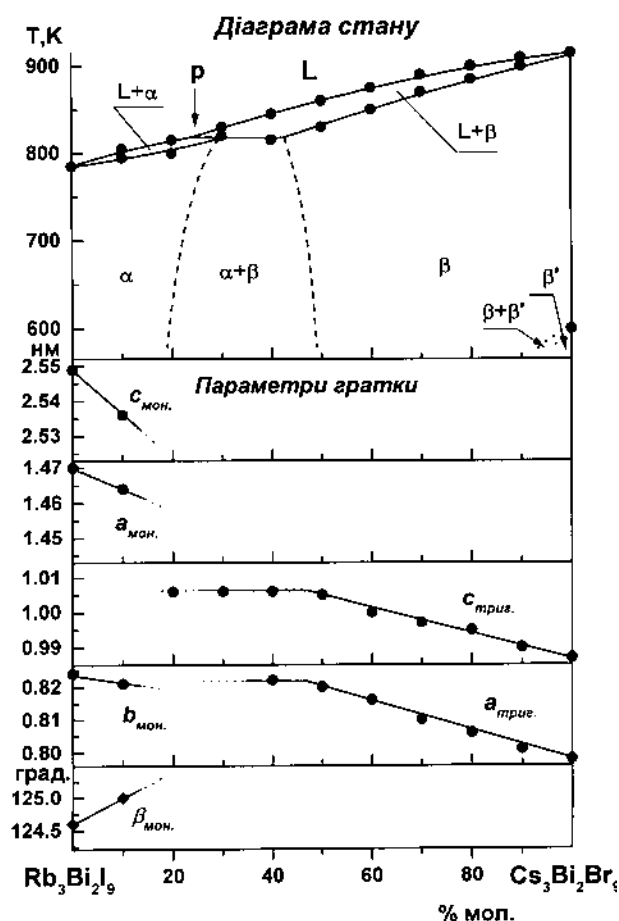


Рис. 1. Діаграма стану, параметри ґратки фаз системи $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{I}_9\text{—Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$.

упаковки атомів галогену й одновалентного металу і пов'язану з цим нестійкість твердих розчинів у порівнянні з чистими тернарними компонентами.

З іншого боку, заміщення атомів рубідію більшими за розмірами атомами цезію в аналогічних системах призводить до перитектичної взаємодії або ж до утворення НРТР без температурного мінімуму (у разі ізоструктурності вихідних тернарних галогенідів) — в результаті такого заміщення зменшується різниця між розмірами атомів галогену і одновалентного металу, що формують найщільнішу упаковку, і це підвищує стабільність кристалічної структури.

У дослідженій нами системі останній фактор виявився вирішальним — система характеризується перитектичним типом взаємодії.

Причинами квазібінарності (більшої термодинамічної стійкості) системи $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{I}_9\text{—Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ та неквазібінарності іншого дослідженого перерізу є, на нашу думку, близькість кристалічних структур $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ і $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ (структурний тип першо-

го галогеніду [5] є низькосиметричним варіантом останнього [16]) та кубічний тип найщільнішої упаковки атомів галогену і одновалентного металу в цих структурах, за рахунок чого досягається максимально рівномірний розподіл електричних зарядів йонів у просторі (такий розподіл відіграє особливо важливу роль для стабілізації структури при деформаціях найщільнішої упаковки). Кристалічні структури сполук $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ і $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ суттєво відрізняються і тип найщільнішої упаковки в цих структурах є гексагональним [9, 17].

Окремої уваги заслуговує характер поліморфного переходу сполуки $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$. Обидва зразки (90 і 100 % мол. $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$), відпалені при 825 ± 5 К, мали порошкограми, практично ідентичні порошкограмам зразків, відпалених при 575 ± 5 К. Розраховані параметри ґратки відповідних зразків були рівні в межах експериментальної похибки (табл. 2). Цей факт вже спостерігався в інших системах за участю $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ [9]. Його можна пояснити належністю високо- і низькотемпературної модифікацій $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ до одного й того ж структурного типу (СТ) — власного структурного типу $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ [17] або ж до двох кристалохімічно дуже близьких СТ — $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ [17] і $\text{Cs}_3\text{As}_2\text{Br}_9$ [18]. Слід зазначити, що СТ $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ і $\text{Cs}_3\text{As}_2\text{Cl}_9$ неможливо надійно розрізнити на рентгенограмах, оскільки їх просторові групи ($P\bar{3}m1$ і $P321$) належать до одного й того ж дифракційного класу [19]. Такі поліморфні переходи, що супроводжуються лише зміною міжатомних відстаней і валентних кутів без суттєвого порушення кристалохімічної топології, прийнято називати нереконструктивни-

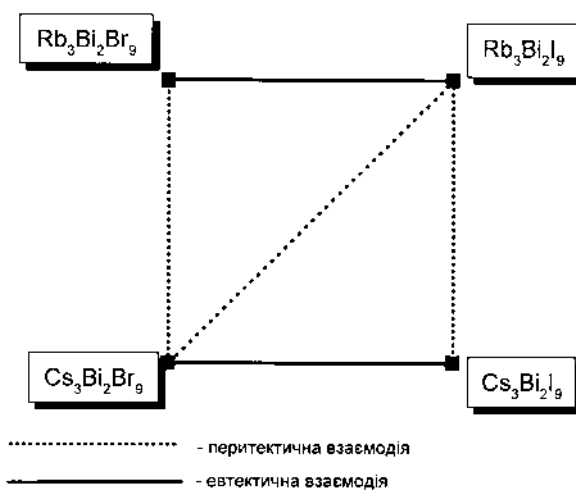


Рис. 2. Схематичне зображення фізико-хімічної взаємодії у квазібінарних системах на основі тернарних галогенідів $\text{Rb}_3(\text{Cs}_3)\text{Bi}_2\text{Br}_9(\text{I}_9)$.

ми [20]. Очевидно, саме такий тип поліморфізму і характерний для сполуки $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$. На користь цієї гіпотези свідчить факт успішного вирощування крупних високоякісних монокристалів $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ методом Бріджмена [2], що було б неможливо за умови реконструктивного фазового переходу цієї сполуки.

РЕЗЮМЕ. Методами дифференціального термічного (ДТА) і рентгенофазового (РФА) аналізів досліджовані фазові рівноваги в системах $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{I}_9\text{—Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ (I) і $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9\text{—Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (II). Побудована діаграма стану системи I і встановлено неквазібінарний характер розрізу II. Характер взаємодії в дослідженій квазібінарній системі пояснено кристаллохімічними особливостями вихідних трійних компонентів.

SUMMARY. Using differential thermal analysis (DTA) and X-ray powder diffraction techniques (XRD), the phase equilibria of the systems $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{I}_9\text{—Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ (I) and $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9\text{—Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (II) have been studied. The temperature-composition diagram of the system I has been mapped, and the system II was found to be non-quasibinary. The type of interaction in the studied quasibinary system has been explained by the structural peculiarities of the starting ternary components.

1. Кун С.В., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б. и др. // Неорган. материалы. -1988. -**24**, № 11. -С. 1899—1903.
2. Кун С.В., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Кун А.В. // Там же. -1991. -**27**, № 3. -С. 611—615.
3. Кун С.В., Лазарев В.Б., Переш Е.Ю. и др. // Там

же. -1993. -**29**, № 3. -С. 410—413.

4. Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Кун С.В. и др. // Там же. -1997. -**33**, № 4. -С. 431—435.
5. Sidey V.I., Voroshilov Yu.V., Kun S.V., Peresh E.Yu. // Red Book. Constitutional Data and Phase Diagrams of Metallic Systems. -1999. -**41**. -Р. 2034, 2035.
6. Сідей В.І. // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. Хім. -Вип. 3. -1998. -С. 30—33.
7. Сідей В.І., Кун С.В., Переш Е.Ю. // Там же. -Вип. 4. -1999. -С. 21—25.
8. Sidey V.I., Voroshilov Yu.V., Kun S.V., Peresh E.Yu. // J. Alloys Compd. -2000. -**296**. -Р. 53—58.
9. Сідей В.І. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. -Львів, 2000.
10. Сідей В.І., Кун С.В., Переш Е.Ю. // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. Хім. -Вип. 6. -2001. -С. 116—120.
11. Стерчо І.П., Сідей В.І., Кун С.В., Переш Е.Ю. // Там же. -Вип. 7. -2002. -С. 22—26.
12. Стерчо І.П., Цигика В.В., Сідей В.І., Переш Е.Ю. // Укр. хім. журн. -2005. -**71**, № 5. -С. 29—33.
13. Nolze G., Kraus W. // Powder Diffraction. -1998. -**13**. -Р. 256—259.
14. Dong C., Langford J.I. // J. Appl. Crystallogr. -2000. -**33**. -Р. 1177—1179.
15. Переш Е., Сідей В., Зубака О., Стерчо І. // Вісн. Львів. ун-ту. Серія Хім. -2004. -Вип. 45. -С. 47—55.
16. Lazarini F. // Acta Crystallogr. (B). -1977. -**33**. -Р. 2961—2964.
17. Chabot B., Parthe E. // Ibid. -1978. -**34**. -Р. 645—648.
18. Hoard J.L., Goldstein L. // J. Chem. Phys. -1935. -**3**. -Р. 117—122.
19. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. -М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1961.
20. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов: Пер. с англ. -М.: Мир, 1974.

Ужгородський національний університет

Надійшла 20.04.2006

УДК 541.8

Н.В. Бондарев, Е.Н. Цурко, О.В. Ларина

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА (I) С АЦЕТАТНЫМИ И БЕНЗОАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

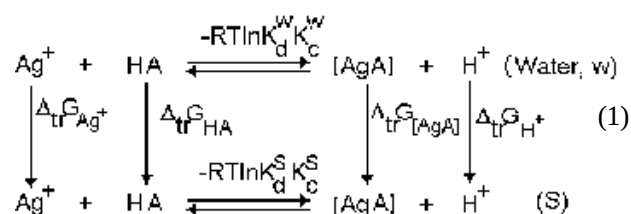
Электрометрическим методом с использованием гальванических цепей с переносом исследована термодинамика образования комплексов серебра (I) с ацетатными и бензоатными лигандами в водно-метанольных растворителях при 288.15—318.15 К. Проведен сольватационно-термодинамический и корреляционный анализ влияния водно-метанольных и водно-пропан-2-ольных растворителей на устойчивость карбоксилатных комплексов серебра (I) при 298 К.

Из обобщенной сольватационно-термодинамической схемы (модели) равновесных процессов в растворах [1—3] вытекает частный случай взаи-

мосвязи термодинамических характеристик процессов диссоциации и комплексообразования в растворах солей (AgNO_3) и слабых органических

© Н.В. Бондарев, Е.Н. Цурко, О.В. Ларина, 2007

кислот (НА) с термодинамикой сольватации исходных веществ и продуктов реакции (реагентов):



Здесь $\Delta_{tr}G_{\text{Ag}^+}$, $\Delta_{tr}G_{\text{H}^+}$, $\Delta_{tr}G_{\text{HA}}$, $\Delta_{tr}G_{[\text{AgA}]}$ — стандартные энергии Гиббса переноса Ag^+ , H^+ , НА и комплекса $[\text{AgA}]$ из воды (W) в неводный (смешанный) растворитель (S). K_d и K_c — термодинамические константы равновесий диссоциации кислоты НА и реакции образования монокарбоксилатов серебра $[\text{AgA}]$ в воде и неводном (смешанном) растворителе.

С учетом закона сохранения энергии процессов ($\Delta_{tr}G$) и пересольватации ($\Delta_{tr}G$) реагентов ($\Sigma \Delta_{tr}G_i + \Sigma \Delta_{tr}G_i = 0$) имеем:

$$K_d^S \cdot K_c^S = K_d^W \cdot K_c^W \cdot \exp\left(\frac{\Delta_{tr}G_{\text{Ag}^+} + \Delta_{tr}G_{\text{HA}} - \Delta_{tr}G_{[\text{AgA}]} - \Delta_{tr}G_{\text{H}^+}}{RT}\right). \quad (2)$$

Цель данной работы — сольватационно-термодинамический и корреляционный анализ влияния водно-метанольных и водно-пропан-2-ольных растворителей на устойчивость комплексов серебра (I) с карбоксилатными лигандами (A ≡ ацетат-, бензоат-ионы).

Из рассмотрения количественных закономерностей равновесий диссоциации и комплексообразования в растворах, содержащих соль серебра и одноосновную кислоту (НА), вытекает уравнение связи между исходными концентрациями кислоты C_{HA}^0 , соли $C_{\text{AgNO}_3}^0$, степенью диссоциации кислоты α , равновесной концентрацией катионов серебра (I), константами устойчивости комплексов серебра (I) с анионами $K_{[\text{AgA}]}$ и недиссоциированной формой кислоты $K_{[\text{AgHA}]^+}$ [4]:

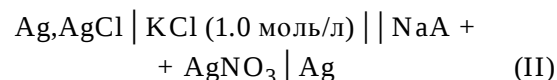
$$\begin{aligned}
 \frac{1 - \alpha}{1 + [\text{Ag}^+] \cdot K_{[\text{AgHA}]^+}} + \frac{\alpha}{1 + [\text{Ag}^+] \cdot K_{[\text{AgA}]}} &= \\
 &= \frac{C_{\text{HA}}^0 - C_{\text{AgNO}_3}^0 + [\text{Ag}^+]}{C_{\text{HA}}^0}. \quad (3)
 \end{aligned}$$

Если $\alpha=0$ (лиганд в молекулярной форме) или $\alpha=1$ (лиганд в ионной форме), то

$$\begin{array}{cc}
 K_{[\text{AgA}]} & \text{или} & K_{[\text{AgHA}]^+} \\
 \alpha=1 & & \alpha=0
 \end{array}$$

$$= \frac{C_{\text{AgNO}_3}^0 + [\text{Ag}^+]}{(C_{\text{HA}}^0 - C_{\text{AgNO}_3}^0 + [\text{Ag}^+]) \cdot [\text{Ag}^+]}. \quad (4)$$

Константы устойчивости комплексов серебра (I) с ацетат- (Ac^-) и бензоат- (Bz^-) анионами определены (уравнение (4)) из измерений ЭДС гальванических цепей с переносом (I) и (II):



в интервале температур 288.15—318.15 К.

$$[\text{Ag}^+] = C_{\text{AgNO}_3}^0 \cdot \exp\left(F \frac{E_{\text{II}} - E_{\text{I}}}{RT}\right).$$

В качестве серебряного электрода использовалась металлическая серебряная проволока. Хлор-серебряные электроды сравнения получены термоэлектролитическим методом и подготовлены к работе, как описано в [5].

ЭДС измеряли компенсационным методом на потенциометре Р-37-1 (класс точности $1 \cdot 10^{-5}$ В) с рН-метром рН-121 в качестве нуль-инструмента. Использовались две ячейки для проведения параллельных измерений. Для каждого раствора осуществляли 2—3 заполнения ячейки с последующим измерением ЭДС элемента. О достижении равновесия в системе судили по постоянству ЭДС (± 0.5 мВ) гальванической цепи в течение 15—30 мин при каждой температуре. Воспроизводимость результатов параллельных серий и двух заполнений ячейки составила ± 1.0 мВ. Измерительные ячейки, изготовленные из термостойкого стекла, термостатировали в водных термостатах УТ-15 с точностью ± 0.1 °С.

Выбор концентрационных интервалов солей AgNO_3 и NaA для исследования процессов комплексообразования был обусловлен как растворимостью AgAc и AgBz , так и возможностью образования гидроксокомплексов серебра (I). Произведения растворимости AgAc и AgBz при 298.15 К: в воде — $\text{p}K_{\text{s,AgAc}} = 2.5\text{--}2.77$; $\text{p}K_{\text{s,AgBz}} = 3.7\text{--}4.1$; в метаноле — $\text{p}K_{\text{s,AgAc}} = 6.1\text{--}6.8$; $\text{p}K_{\text{s,AgBz}} = 6.0\text{--}6.3$ [6]. Поэтому в каждом растворителе предварительно было проведено осадительное титрование до явного выпадения осадка. Эквивалентная точка (в смесях с большим содержанием спирта и безводном метаноле) оценивалась по кривым зависимости концентрации серебра от объема добавляемого титранта AgNO_3 к растворам ацетата или бензоата натрия. Изменение концентрации ионов серебра контролировали, измеряя электродвижущую силу гальванической цепи (II) с жидкостным соедине-

нием. В качестве солевого мостика использовался 0.5 М раствор нитрата аммония либо нитрата калия. Исходные концентрации растворов нитрата серебра 0.005—0.0001 моль/кг и карбоксилатов натрия $1 \cdot 10^{-2}$ —0.003 моль/кг (рН 7.8—8.4) всегда были меньше эквивалентных, что исключало превышение произведения растворимости и выпадение осадка. Соотношение концентраций нитрата серебра и карбоксилатов натрия $m(\text{AgNO}_3):m(\text{NaA})$ варьировали от 1:1 до 1:5.

При выбранных начальных концентрациях реагентов равновесные концентрации $[\text{AgOH}]$ и $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$ были пренебрежимо малыми. Так, например, в воде $K_{[\text{AgOH}]} = 199.5$, а $K_{[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-} = 52.5$ [7]. Таким образом, в выбранных концентрационных интервалах солей AgNO_3 и NaA оценочные концентрации гидроксокомплексов серебра (I) варьируют: для $[\text{AgOH}]$ — от $6.3 \cdot 10^{-7}$ (рН 7.8) до $2.5 \cdot 10^{-6}$ (рН 8.4), для $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$ — от $2.1 \cdot 10^{-11}$ (рН 7.8) до $3.3 \cdot 10^{-10}$ (рН 8.4) при концентрации AgNO_3 $5 \cdot 10^{-3}$

Т а б л и ц а 1

Параметры статистической обработки температурной зависимости (288.15—318.15 К) констант устойчивости (уравнение (5)) и стандартные термодинамические характеристики образования комплексов серебра (I) с ацетатными и бензоатными лигандами в водно-метанольных и водно-пропан-2-ольных растворах^a

MeOH, мол. дол.	A (σ_A ; $t_{\text{набл}}$)	B (σ_B ; $t_{\text{набл}}$)	r	$s^2 \cdot 10^5$	lgK, 298 К	$\Delta_r G^\circ$	$\Delta_r H^\circ$	$T \Delta_r S^\circ$	$F_{\text{набл}}^{(1,2)} = 18.51$; $t(2)_{\text{кр}} = 4.3$
Комплексы серебра (I) с ацетат-анионами [AgAc] в водно-метанольных растворах									
0	2.51 (0.13; 19)	-412 (40; -10)	0.991	9.5	1.14	-6.5	8	14.5	106.2
0.123	0.71 (0.01; 58)	183 (4; 48)	0.999	0.1	1.32	-7.5	-4	4	2294
0.273	0.39 (0.03; 15)	367 (8; 48)	0.999	0.3	1.62	-9.2	-7	2	2294
0.458	-0.41 (0.06; -6)	678 (19; 35)	0.999	2.2	1.87	-10.7	-13	-2	1221
0.692	0.94 (0.03; 37)	523 (8; 68)	0.999	0.3	2.69	-15.4	-10	5	4709
1.000	1.84 (0.08; 23)	423 (24; 18)	0.997	3.4	3.25	-18.6	-8	11	313.4
Комплексы серебра (I) с бензоат-анионами [AgBz] в водно-метанольных растворах									
0	4.43 (0.09; 49)	-936 (27; -34)	0.999	4.4	1.30	-7.4	18	25	1184
0.123	1.36 (0.01; 216)	92 (2; 48)	0.999	0.1	1.67	-9.5	-2	8	2294
0.273	1.08 (0.02; 57)	275 (6; 48)	0.999	0.2	2.00	-11.4	-5	6	2294
0.458	1.02 (0.09; 11)	440 (28; 16)	0.996	4.5	2.50	-14.3	-8	6	252.2
0.692	-0.66 (0.09; -7)	991 (28; 36)	0.999	4.6	2.67	-15.2	-19	-4	1283
Комплексы серебра (I) с ацетат-анионами [AgAc] в водно-пропан-2-ольных растворах [11, 12]									
0.070	2.54 (0.05; 53)	-312 (15; -21)	0.998	1.3	1.49	-8.5	6	15	453.3
0.167	2.61 (0.02; 138)	-275 (6; -48)	0.999	0.2	1.69 ^б	-9.6	5	15	2294
0.310	2.65 (0.04; 70)	-248 (11; -22)	0.998	0.8	1.82	-10.4	5	15	471.5
0.545	4.31 (0.05; 95)	-238 (14; -17)	0.997	1.1	3.51	-20.0	5	25	298.8
1.0	1.76 (0.04; 45)	826 (12; 70)	0.999	0.8	4.53	-25.9	-16	10	4925
Комплексы серебра (I) с бензоат-анионами [AgBz] в водно-пропан-2-ольных растворах [12]									
0.070	4.03 (0.02; 197)	-669 (6; -108)	0.999	0.2	1.79 ^б	-10.2	13	23	11676
0.167	3.94 (0.04; 104)	-550 (12; -48)	0.999	0.8	2.09 ^б	-11.9	10	22	2294
0.310	4.01 (0.06; 73)	-495 (17; -30)	0.999	1.7	2.35	-13.4	9	23	872.2
0.545	4.40 (0.03; 139)	-458 (10; -48)	0.999	0.5	2.86	-16.3	9	25	2294
1.0	0.24 (0.01; 18)	1192 (4; 287)	0.999	1.0	4.24	-24.2	-23	1	82609

^a σ — Стандартные отклонения для коэффициентов регрессии; s^2 — дисперсия аппроксимации температурной зависимости констант устойчивости комплексов; r — коэффициент корреляции; $F_{\text{набл}}$ — наблюдаемый критерий Фишера-Снедекора (F -распределение); $t_{\text{набл}}$ — наблюдаемый критерий Стьюдента (t -распределение); $F_{\text{кр}}$, $t_{\text{кр}}$ — критические значения критериев для $\alpha=0.05$ и чисел степеней свободы ν_1 и ν_2 [13]; ^б повторно определенные константы устойчивости комплексов серебра (I) с ацетат- и бензоат-анионами вместо ранее приведенных для этих составов водно-пропан-2-ольных растворителей $\lg K_{[\text{AgAc}]} = 1.79$ (0.167 мол. дол. 2-PrOH) [11, 12], $\lg K_{[\text{AgBz}]} = 1.83$ (0.070 мол. дол. 2-PrOH) и $\lg K_{[\text{AgBz}]} = 1.54$ (0.167 мол. дол. 2-PrOH) [12].

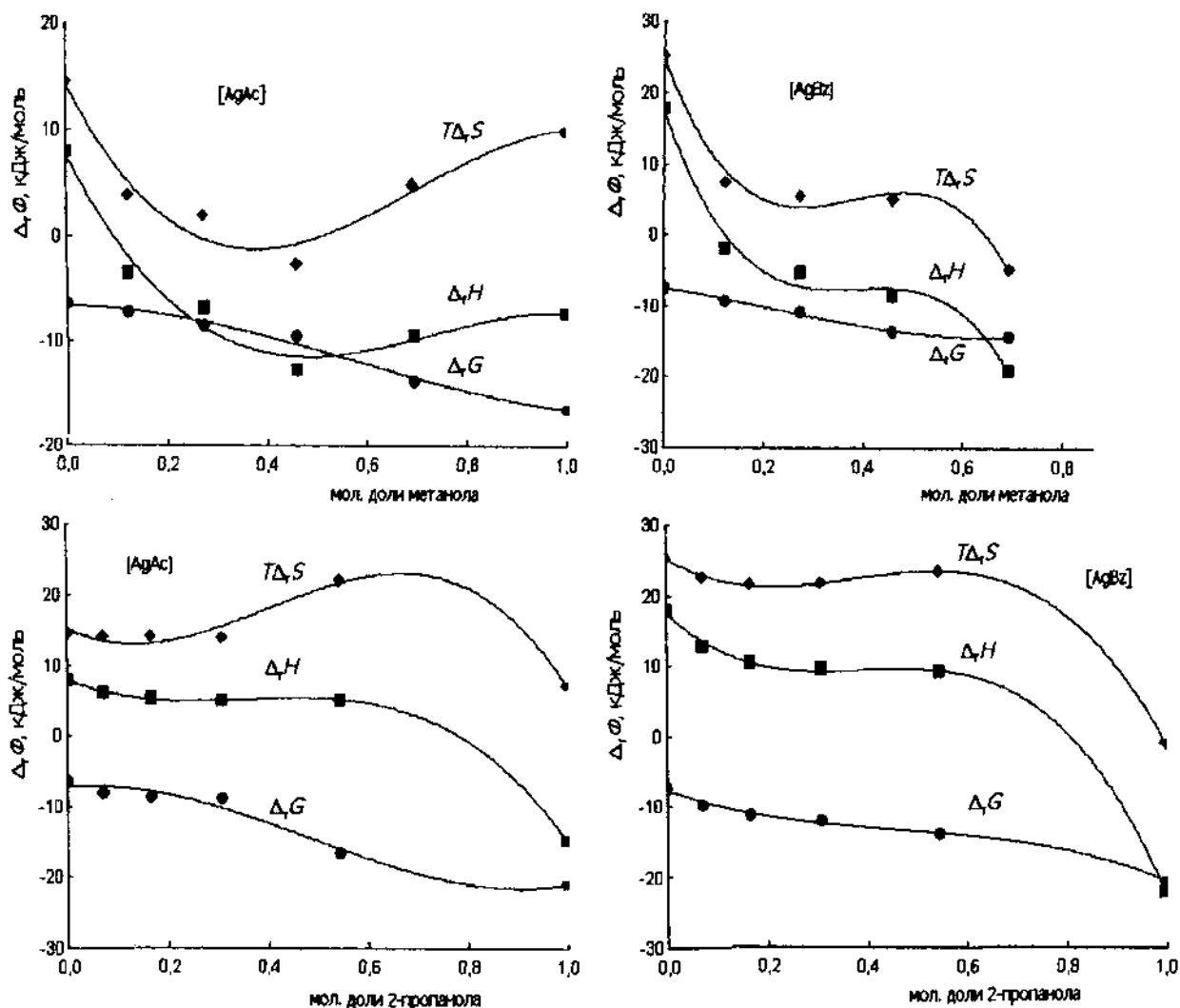


Рис. 1. Зависимость термодинамических характеристик образования карбоксилатов серебра ([AgAc], [AgBz]) от состава водно-органического растворителя (вода-метанол, вода-пропан-2-ол) при 298 К в сольвомольной концентрационной шкале.

моль/кг; для [AgOH] — от $6.3 \cdot 10^{-8}$ (рН 7.8), до $2.5 \cdot 10^{-7}$ (рН 8.4), для $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$ — от $2.1 \cdot 10^{-12}$ (рН 7.8) до $3.3 \cdot 10^{-11}$ (рН 8.4) при концентрации AgNO_3 $5 \cdot 10^{-4}$ моль/кг. Условие осаждения Ag_2O : $[\text{AgOH}] = K_{[\text{AgOH}]} K_{s, \text{AgOH}} = 3.6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $K_{s, \text{AgOH}} = 1.8 \cdot 10^{-8}$ [7].

Влияние жидкостного (диффузионного и фазового) потенциала [5, 8] на величину $\lg K_{[\text{AgA}]}$ не превышало пределов экспериментальной ошибки определения константы устойчивости карбоксилатов серебра ($\pm 0.08 \lg K$) при концентрациях электролитических мостиков 0.1–1.0 моль/л KNO_3 , приготовленных как на воде, так и на основе неводных (смешанных) растворителей.

Проведены измерения ЭДС гальванической цепи (II), содержащей растворы уксусной (бензойной) кислоты вместо растворов ацетата (бензо-

ата) натрия. При изменении концентрации кислоты и неизменной концентрации нитрата серебра ЭДС гальванической цепи оставалась практически постоянной, что можно объяснить отсутствием в растворах комплексов серебра (I) с недиссоциированными молекулами кислот $[\text{AgHA}]^+$.

Константы устойчивости карбоксилатов серебра определены не менее, чем для шести растворов с различным соотношением концентрации металлоиона и лиганда методом отдельных растворов [9, 10].

В табл. 1 приведены константы устойчивости ($\lg K_{[\text{AgA}]}$) и термодинамические характеристики равновесия комплексообразования — изменения стандартных энергии Гиббса ($\Delta_r G^\circ$), энтальпии ($\Delta_r H^\circ$) и энтропии ($T\Delta_r S^\circ$) монокарбоксилатов

серебра в водно-метанольных растворителях при 298.15 К в моляльной шкале, рассчитанные по коэффициентам регрессии температурной зависимости $\lg K_{[AgA]}$:

$$\lg K_{[AgA]} = A + \frac{B}{T}. \quad (5)$$

Здесь же для сравнения приведены стандартные термодинамические характеристики реакции образования комплексов серебра (I) с ацетат- и бензоат-анионами в водно-пропан-2-ольных растворителях, полученные нами ранее [11, 12].

Термодинамика реакций образования комплексов серебра с ацетат- и бензоат-анионами в водно-метанольных и водно-пропан-2-ольных растворителях. На рис. 1 приведены зависимости термодинамических характеристик образования комплексов серебра (I) с ацетатными и бензоатными лигандами в сольвомоляльной шкале от состава водно-метанольных и водно-пропан-2-ольных растворителей. Возрастание устойчивости монокарбоксилатных комплексов серебра (I) в воде и смешанных водно-органических растворителях с содержанием спирта до 0.2 мол. дол. метанола и 0.6 мол. дол. пропан-2-ола контролируется энтропийными эффектами комплексообразования ($T\Delta_r S > 0$, $\Delta_r H > 0$). Дальнейшее увеличение содержания спирта в смешанном растворителе приводит к образованию комплексов серебра, устойчивость которых зависит от соотношения энтропийных (стохастических $T\Delta_r S > 0$) и энтальпийных (отражающих разрушение старых и образование новых связей $\Delta_r H < 0$) эффектов.

Сложный характер зависимостей термодинамических характеристик комплексов серебра (I) с карбоксилатными анионами свидетельствует о существенном влиянии сольватации ионов (A^- , Ag^+) и комплексных частиц ($[AgAc]$, $[AgBz]$) на устойчивость карбоксилатов серебра в водно-метанольных и водно-пропан-2-ольных смешанных растворителях:

$$K_{[AgA]}^S = K_{[AgA]}^W \cdot \exp\left(\frac{\Delta_{tr}G_{Ag^+} + \Delta_{tr}G_{A^-} - \Delta_{tr}G_{[AgA]}}{RT}\right). \quad (6)$$

Суммарные энергии Гиббса пересольватации (переноса из воды в водно-метанольные и водно-пропан-2-ольные растворители) стехиометрической смеси ионов (H^+ , Ac^- и H^+ , Bz^-) взяты из работ [14, 15].

Энергии Гиббса переноса (пересольватации) индивидуальных ионов Ac^- и Bz^- получены делением суммарных характеристик на ионные состав-

ляющие на основе тетрафениларсоний-тетрафенилборатной (ТАТБ) гипотезы, предложенной Маркусом и сотрудниками [16, 17] в качестве основной при отборе, анализе, систематизации и стандартизации данных по термодинамике сольватации и переноса электролитов и ионов одного вида.

Энергии Гиббса переноса катионов серебра $\Delta_{tr}G_{Ag^+}^X$ из воды в водно-пропан-2-ольные растворители определены по данным о произведении растворимости иодида серебра в воде и водно-пропан-2-ольных растворителях [6, 18], энергиях Гиббса пересольватации иодида натрия и катионов натрия [16]:

$$\Delta_{tr}G_{Ag^+}^X = \Delta_{tr}G_{AgI}^X - \Delta_{tr}G_{NaI}^X - \Delta_{tr}G_{Na^+}^X.$$

В свою очередь, энергии Гиббса переноса ионов натрия рассчитаны по соотношению

$$\Delta_{tr}G_{Na^+}^X = \Delta_{tr}G_{NaClO_4}^X - \Delta_{tr}G_{HClO_4}^X + \Delta_{tr}G_{H^+}^X,$$

где

$$\Delta_{tr}G_{NaClO_4}^X = \Delta_{tr}G_{NaClO_4}^m + 2RT \ln \frac{M_W}{M_S},$$

$$\Delta_{tr}G_{HClO_4}^X = \Delta_{tr}G_{HClO_4}^m + 2RT \ln \frac{M_W}{M_S},$$

$$\Delta_{tr}G_{H^+}^X = \Delta_{tr}G_{H^+}^c + RT \ln \frac{\rho_S M_W}{\rho_W M_S}.$$

Здесь m , c , X – моляльная, молярная и мольно-долевая концентрационные шкалы; ρ , M – плотности и молярные массы воды (W) и смешанных водно-спиртовых растворителей (S). Энергии Гиббса пересольватации протона $\Delta_{tr}G_{H^+}^c$ взяты из работы [16] (для водно-пропан-2-ольных растворителей имеются данные только до 0.4 мол. дол. 2-PrOH), а значения $\Delta_{tr}G_{NaClO_4}^m$ и $\Delta_{tr}G_{HClO_4}^m$ – из работы [19]. Данные по энергиям Гиббса пересольватации индивидуальных ионов представлены в мольно-доловой (аквамоляльной) концентрационной шкале.

Термодинамический анализ влияния эффектов сольватации водно-метанольных и водно-пропан-2-ольных растворителей на устойчивость комплексов серебра (I) с карбоксилатными лигандами. Согласно Н.А. Измайлову [20],

$$\Delta_r \Phi_d^S(HA) - \Delta_r \Phi_d^W(HA) = \Delta_{tr} \Phi_{H^+} + \Delta_{tr} \Phi_{A^-} - \Delta_{tr} \Phi_{HA}, \quad (7)$$

где $\Phi \equiv G, H$ или S .

Тогда из сольватационно-термодинамической схемы (1) вытекает взаимосвязь между стандартными термодинамическими характеристиками реакции образования карбоксилатных комплексов серебра (I) и термодинамическими характеристиками пересольватации реагентов:

Т а б л и ц а 2

Эффекты сольватации в изменении устойчивости комплексов серебра (I) с ацетатными и бензоатными лигандами в водно-метанольных и водно-пропан-2-ольных растворителях при 298.15 К

Энергии Гиббса переноса реакции комплексообразования и пересольватации реагентов, кДж/моль								
Растворитель	$\Delta\Delta_r G_{[AgAc]}$	$\Delta_{tr} G_{Ag^+}$	$\Delta_{tr} G_{Ac^-}$	$\Delta_{tr} G_{[AgAc]}$	$\Delta\Delta_r G_{[AgBz]}$	$\Delta_{tr} G_{Ag^+}$	$\Delta_{tr} G_{Bz^-}$	$\Delta_{tr} G_{[AgBz]}$
MeOH, мол. дол.:	Вода—метанол							
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.1	-0.4	1.1	0.9	1.6	-1.3	1.1	0.5	0.3
0.2	-1.1	1.8	2.2	2.9	-2.7	1.8	0.6	-0.3
0.3	-2.1	2.6	3.8	4.2	-4.1	2.6	0.6	-0.9
0.4	-3.4	3.2	5.6	5.4	-5.4	3.2	0.8	-1.4
0.5	-4.7	3.7	7.6	6.6	-6.3	3.7	1.4	-1.3
0.6	-6.1	4.4	9.6	7.9	-6.8	4.4	2.6	0.2
0.7	-7.5	5.0	11.6	9.1	-6.7	5.0	4.8	3.1
0.8	-8.8	5.5	13.4	10.2				
0.9	-9.9	6.0	15.0	11.2				
1.0	-10.7	6.5	16.2	12.0				
2-PrOH, мол. дол.:	Вода—пропан-2-ол							
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.1	-2.0	-1.5	4.9	1.4	-2.9	-1.5	2.4	-2.0
0.2	-2.1	-3.5	8.3	2.8	-4.0	-3.5	4.1	-3.4
0.3	-2.5	-5.2	10.8	3.1	-4.5	-5.2	5.3	-4.4
0.4	-4.6	-7.9	13.1	0.6	-5.1	-7.9	6.7	-6.3

$$\begin{aligned}\Delta\Delta_r G_{[AgA]} &= \Delta_r G_{[AgA]}^S - \Delta_r G_{[AgA]}^W = \\ &= RT \ln(K_{[AgA]}^W / K_{[AgA]}^S) = \\ &= \Delta_{tr} G_{[AgA]} - (\Delta_{tr} G_{Ag^+} + \Delta_{tr} G_{A^-}).\end{aligned}\quad (8)$$

В табл. 2 приведены энергии Гиббса переноса реакции образования монокарбоксилатных комплексов серебра (I) ($\Delta\Delta_r G_{[AgA]}$) и энергии Гиббса пересольватации реагентов ($\Delta_{tr} G_{[AgA]}$, $\Delta_{tr} G_{Ag^+}$, $\Delta_{tr} G_{A^-}$).

Возрастание устойчивости комплексов серебра (I) с ацетатными лигандами в водно-метанольных растворителях и бензоатными лигандами в растворителях с $X_{MeOH} > 0.6$ мол. дол. обусловлено сольватационным антагонизмом — уменьшение энергии Гиббса сольватации комплексов $[AgA]$ меньше, чем суммарный эффект уменьшения сольватации каждого из реагентов Ag^+ и A^- в отдельности ($\Delta_{tr} G_{[AgA]} < (\Delta_{tr} G_{Ag^+} + \Delta_{tr} G_{A^-})$; $\Delta_{tr} G_{[AgA]} > 0$, $\Delta_{tr} G_{Ag^+} > 0$, $\Delta_{tr} G_{A^-} > 0$; $\Delta\Delta_r G_{[AgA]} < 0$). В смешанных растворителях с X_{MeOH} до 0.6 возрастание устойчивости бензоатных комплексов серебра (I) определяется дестабилизацией лиганда ($\Delta_{tr} G_{Bz^-} > 0$), катионов серебра ($\Delta_{tr} G_{Ag^+} > 0$) и стабилизацией комплексных частиц ($\Delta_{tr} G_{[AgBz]} < 0$) водно-метанольным растворителем.

Возрастание устойчивости ацетатных комплексов серебра (I) в водно-пропан-2-ольных растворителях обусловлено дестабилизацией ацетатных лигандов ($\Delta_{tr} G_{Ac^-} > 0$), а возрастание устойчивости комплексов серебра (I) с бензоатными лигандами — стабилизацией сольватов комплексных частиц ($\Delta_{tr} G_{[AgBz]} < 0$) и дестабилизацией бензоат-ионов ($\Delta_{tr} G_{Bz^-} > 0$).

Корреляционный анализ влияния водно-метанольных и водно-пропан-2-ольных растворителей на устойчивость монокарбоксилатных комплексов серебра (I) при 298.15 К. Количественный учет влияния водно-органических растворителей на термодинамику реакций образования монокарбоксилатных комплексов серебра проведен на основе электростатической модели сольватации, согласно которой

$$\Delta_r G_{[AgA]} = B_0 + \frac{B_1}{\epsilon_N}.\quad (9)$$

Это уравнение предполагает увеличение константы комплексообразования с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителей, что и подтвердилось в нашей работе (табл. 3).

Проведенный в работе анализ остатков подтвердил адекватность электростатической моде-

Т а б л и ц а 3

Регрессионный анализ влияния диэлектрических свойств водно-органических растворителей на энергии Гиббса реакций образования комплексов серебра (I) с ацетат- и бензоат-анионами при 298.15 К (уравнение (9))

$\frac{B_0}{B_1}$	σ_B	$t(9)$	$t_{кр}$	s^2	r	$F(1,9)$	$F_{кр}$
[AgAc]—H ₂ O—MeOH							
-8.03	0.12	-68.3	2.262	0.01	0.9997	13847	5.12
-8.40	0.07	-117.7					
[AgBz]—H ₂ O—MeOH							
-9.24	0.86	-10.8	2.365	0.30	0.9859	242.2	5.59
-8.98	0.58	-15.6					
[AgAc]—H ₂ O—2-PrOH							
-10.6	1.0	-10.3	2.262	1.6	0.9785	202.2	5.12
-4.88	0.34	-14.2					
[AgBz]—H ₂ O—2-PrOH							
-14.16	0.79	-17.9	2.262	0.94	0.9782	200.0	5.12
-3.73	0.26	-14.1					

ли комплексообразования катионов серебра (I) с ацетат- и бензоат-анионами в водно-спиртовых растворителях.

Таким образом, увеличение устойчивости монокарбоксилатов серебра в водно-органических растворителях обусловлено электростатическим фактором — уменьшением диэлектрической проницаемости среды (рис. 2). Электростатические вза-

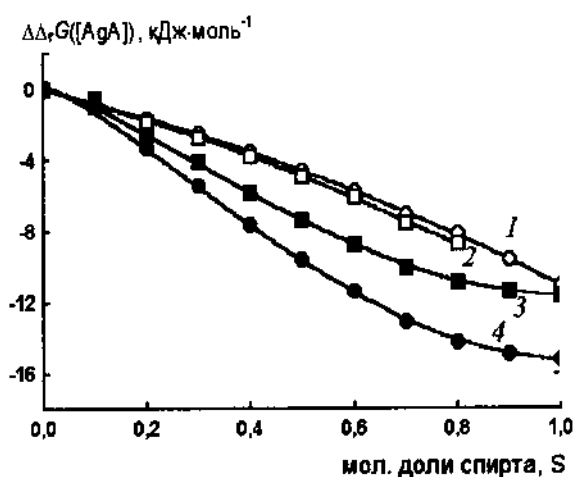


Рис. 2. Влияние диэлектрических свойств водно-органических растворителей на устойчивость монокарбоксилатов серебра при 298.15 К (аквамолярная шкала): $\Delta\Delta_rG([AgA]) = \Delta_rG^{S-W}([AgA]) - \Delta_rG^W([AgA]) = \Delta\Delta G(\epsilon_N^{-1})$; 1 — [AgAc]—H₂O—MeOH; 2 — [AgBz]—H₂O—MeOH; 3 — [AgAc]—H₂O—2-PrOH; 4 — [AgBz]—H₂O—2-PrOH.

имодействия в большей степени проявляются в водно-пропан-2-ольных растворителях, чем в водно-метанольных, так как диэлектрическая проницаемость (ϵ) водно-метанольных растворов больше, чем водно-пропан-2-ольных.

РЕЗЮМЕ. Електрометричним методом із застосуванням гальванічних кіл з переносом досліджено термодинаміку утворення комплексів срібла (I) з ацетатними та бензоатними лігандами у водно-метанольних розчинниках при 288.15—318.15 К. Проведено сольватаційно-термодинамічний і кореляційний аналіз впливу водно-метанольних і водно-пропан-2-ольних розчинників на стійкість карбоксилатів срібла (I) при 298 К.

SUMMARY. The thermodynamic parameters of the complex-formation of silver (I) with acetate and benzoate ligands in water-methanol solvents were determined by potentiometry with the use of galvanic cells with transference at 288.15—318.15 K. Solvation-thermodynamic and correlation analysis of influence of aqueous organic solvents (water—methanol and water—propan-2-ol) on stability of silver (I) carboxylate complexes at 298 K was performed.

- Бондарев Н.В., Кабакова Е.Н., Ельцов С.В., Зайцева И.С. // Журн. физ. химии. -2003. -77, № 10. -С. 1783—1789.
- Бондарев Н.В. // Тез. докл. XV Междунар. конф. по хим. термодинамике в России. -Москва, 2005. -2. -С. 56.
- Бондарев Н.В. // Тез. докл. Междунар. конф. "Физико-химические основы новейших технологий XXI века". -Москва, 2005. -1, ч. 2. -С. 245.
- Бондарев Н.В. // Укр. хим. журн. -1995. -61, № 11. -С. 14—18.
- Бейтс Р. Определение pH. Теория и практика. -Л.: Химия, 1972.
- Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Произведения растворимости. -Новосибирск: Наука, 1983.
- Батлер Дж.Н. Ионные равновесия. -Л.: Химия, 1973.
- Александров В.В. Кислотность неводных растворов. -Харьков: Виш. шк., 1981.
- Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. -М.: Мир, 1983.
- Frensdorff H.K. // J. Amer. Chem. Soc. -1971. -93, № 3. -Р. 600—606.
- Диди Ю., Борошенко В.И., Цурко Е.Н., Бондарев Н.В. // Журн. общ. химии. -1997. -67, № 8. -С. 1255—1259.
- Диди Ю., Цурко Е.Н., Бондарев Н.В., Керн А.П. // Вестн. Харьк. ун-та. -1997. № 1. -С. 181—196.
- Дубров А.М., Мхитарян В.С., Трошин Л.И. Многомерные статистические методы. -М.: Финансы и статистика, 2000.
- Лебедь В.И., Бондарев Н.В. // Электрохимия. -1980. -16, № 9. -С. 1391—1394.

15. Лебедь В.И. // Журн. хим. физики. -1996. -15, № 11. -С. 138—153.
16. Kalidas C., Hefter G., Marcus Y. // Chem. Rev. -2000. -100, № 3. -Р. 819—852.
17. Hefter G., Marcus Y., Waghorne W.E. // Ibid. -2002. -102, № 8. -Р. 2773—2836.
18. Nedoma J. // Chem. Listy. -1972. -66, № 7. -S. 772—774.
19. Цурко Е.Н., Бондарев Н.В., Ельцов С.В., Керн А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1997. -40, № 1. -С. 34—40.
20. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. -Харьков: Изд-во Харьк. гос. ун-та, 1959.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

Поступила 27.03.2006

УДК 541.123

В.В. Бугаєнко, Л.В. Зудіна, О.В. Жук

ДІАГРАМИ ПЛАВКОСТІ СИСТЕМ $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6\text{—KCl}$, $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$

Досліджено взаємодію солей у двох потрійних системах за участю тетрафторборату, гексафторцирконату калію та хлоридів натрію та калію. Побудовано діаграми плавкості, визначено низькоплавкі сольові суміші, що мають практичне значення як йонні розчинники. Розраховано склад евтектики у чотирьохкомпонентній системі $\text{KBF}_4\text{—KCl—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$.

Сольові розплави за участю комплексних фторвмісних сполук є основою йонних розчинників, що застосовуються у кольоровій металургії та металообробці як електроліти та флюси. Ефективність використання сольових розплавів значною мірою залежить від стану вивченості фізико-хімічних властивостей сольових сумішей та їх складу, оптимізації умов проведення хімічних та електрохімічних процесів. Розплави за участю тетрафторборатів та гексафторцирконатів лужних металів є перспективними для отримання сполук цирконію електролізом. У роботах [1—3] показана можливість електролітичного синтезу дибориду циркону (ZrB_2) з хлоридно-фторидних розплавів при високих температурах (750, 800 °C). Серед таких розплавів практичний інтерес становлять сольові суміші, що входять до складу четверної взаємної системи з шести солей K^+ , Na^+ || BF_4^- , Cl^- , ZrF_6^{2-} .

Метою нашої роботи є пошук низькоплавких сольових сумішей, що обумовлено необхідністю не тільки зниження енерговитрат, але й застосуванням оптимального інтервалу температур, в якому комплексні фторвмісні солі є термічно стабільними.

Трьохкомпонентні сольові системи $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6\text{—KCl}$ і $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$ раніше не досліджувалися. Їх слід вважати за потрійні підсистеми четверної системи $\text{KBF}_4\text{—KCl—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$, що є однією з трьох четверних підсистем, які можна отримати при тетраедрації четвер-

ної взаємної системи K^+ , Na^+ || BF_4^- , Cl^- , ZrF_6^{2-} .

У літературі описані подвійні системи: діаграма плавкості системи KCl—KBF_4 [4], яка є простою евтектичною (температура плавлення евтектики (T_E) дорівнює 482 °C), у системі $\text{KCl—K}_2\text{ZrF}_6$ авторами [5] встановлено утворення конгруентної хімічної сполуки $\text{K}_3\text{ZrF}_6\text{Cl}$ (температура плавлення ($T_{пл}$) рівна 730 °C) і евтектики з температурою плавлення 678 °C. Бінарна підсистема $\text{K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$ є нестабільним перерізом потрійної взаємної системи K^+ , Na^+ || Cl^- , ZrF_6^{2-} , тому лінія ліквідус має ускладнений характер. Частина лінії ліквідус відповідає первинній кристалізації сполуки $\text{K}_3\text{ZrF}_6\text{Cl}$, яка утворюється внаслідок йонного обміну [5]. Бінарна система $\text{KBF}_4\text{—NaCl}$ була досліджена нами раніше [6] і є простою евтектичною ($T_E = 452$ °C). Бінарна система $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6$ досліджена у роботі [7] та повторена нами. За даними роботи [7], ця система є метастабільною. Форма лінії ліквідус змінюється в залежності від температури дослідів і часу знаходження сольової суміші у розплавленому стані. При підвищенні температури до 1000 °C утворюється K_3ZrF_7 .

Взаємодія солей у потрійних системах була досліджена нами за допомогою візуально-політермічного фазового аналізу, методу запису кривих в координатах температура—час та за допомогою рентгенофазового аналізу. Термічний фазовий аналіз здійснювали на обладнанні, яке складається з печі електроопору шахтного типу, платина—пла-

тино-родієвої термопарі, цифрового мілівольтметра В 7-23. Як реперні речовини використовували KCl і $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Солі NaCl і KCl — кваліфікації х.ч., KBF_4 і K_2ZrF_6 — кваліфікації ч.д.а. плавили у платиновому тиглі. Рентгенофазовий аналіз проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 на Cr -випромінюванні.

У зв'язку з термічною нестійкістю комплексних фторидів при дослідженні плавкості слідкували, щоб температура не перевищувала 600°C та час знаходження досліджуваних сольових сумішей у печі був мінімальним. Ваговий контроль зразків, що плавились в інтервалі $450\text{--}600^\circ\text{C}$, показав незначні загальні втрати маси ($0.5\text{--}1.5\%$).

Система $\text{KBF}_4\text{--K}_2\text{ZrF}_6\text{--KCl}$. У зв'язку з результатами роботи [7] постало питання про можливість достовірного вивчення плавкості сольових сумішей за участю системи $\text{KBF}_4\text{--K}_2\text{ZrF}_6$ через термічну нестабільність сольових розплавів. Нами була повторно досліджена діаграма плавкості бінарної системи без застосування екстремаль-

них для цієї системи температур. За нашими даними, вихідні солі утворюють неперервні ряди твердих розчинів з мінімумом — 530°C , теплові ефекти, що відповідають евтектичній кристалізації, на кривих охолодження відсутні. Розпад твердих розчинів починається при $406\text{--}408^\circ\text{C}$. З метою з'ясування фазового складу нами проведено рентгенофазовий аналіз кількох зразків (метод порошків). Результати рентгенофазового аналізу у вигляді штрихрентгенограм наведені на рис. 1. Зразки були отримані шляхом нагрівання сольової суміші до повного розплавлення і поступового охолодження до кімнатної температури зі швидкістю $6\text{--}8$ град./хв. На рентгенограмах присутні дифракційні максимуми, що відповідають вихідним солям — KBF_4 та K_2ZrF_6 . При застосованих температурах досліді (до 650°C) утворення K_3ZrF_7 не спостерігається.

Поверхня ліквідусу потрійної системи $\text{KBF}_4\text{--K}_2\text{ZrF}_6\text{--KCl}$ досліджена за допомогою чотирьох внутрішніх потрійних розрізів:

- ($0.85 \text{ KBF}_4 + 0.15 \text{ K}_2\text{ZrF}_6$) + KCl (I);
- ($0.4 \text{ KCl} + 0.6 \text{ KBF}_4$) + K_2ZrF_6 (II);
- ($0.8 \text{ KBF}_4 + 0.2 \text{ KCl}$) + K_2ZrF_6 (III);
- ($0.5 \text{ KBF}_4 + 0.5 \text{ K}_2\text{ZrF}_6$) + KCl (IV).

Розташування розрізів у трикутнику складу обирали таким чином, щоб встановити напрямок моноваріантних ліній та склад найбільш низькоплавких сольових сумішей. Основою для планування експерименту стали дані термічного фазового аналізу бінарних підсистем. Діаграми політермічних розрізів наведені на рис. 2, а. Розріз I проходить через найбільш низькоплавку область діаграми і перетинає дві моноваріантні лінії — e_2E і EP . Розріз II перетинає лінії — e_2E і e_3P . Розріз III проходить поблизу потрійної евтектики та перетинає лінії EP і e_3P . Розріз IV перетинає лінії e_2E і e_3P і надає можливість з'ясувати поширення поля первинної кристалізації сполуки, що утворюється у цій системі.

Нова сполука, що утворюється між хлоридом калію і гексафторцирконатом калію, згідно з [5], відповідає хімічній формулі $\text{K}_3\text{ZrF}_6\text{Cl}$ і є конгруентною. Поле первинної кристалізації цієї сполуки займає $\approx 50\%$ поверхні ліквідусу потрійної системи (рис. 3, а). Діаграма плавкості потрійної системи $\text{KBF}_4\text{--K}_2\text{ZrF}_6\text{--KCl}$ складається з трьох полів первинної кристалізації солей, а саме: хлориду калію, сполуки $\text{K}_2\text{ZrF}_6\text{Cl}$ та, лише умовно розподіленого, поля кристалізації твердих розчинів $\text{KBF}_4\text{--K}_2\text{ZrF}_6$. Детально питання стійкості

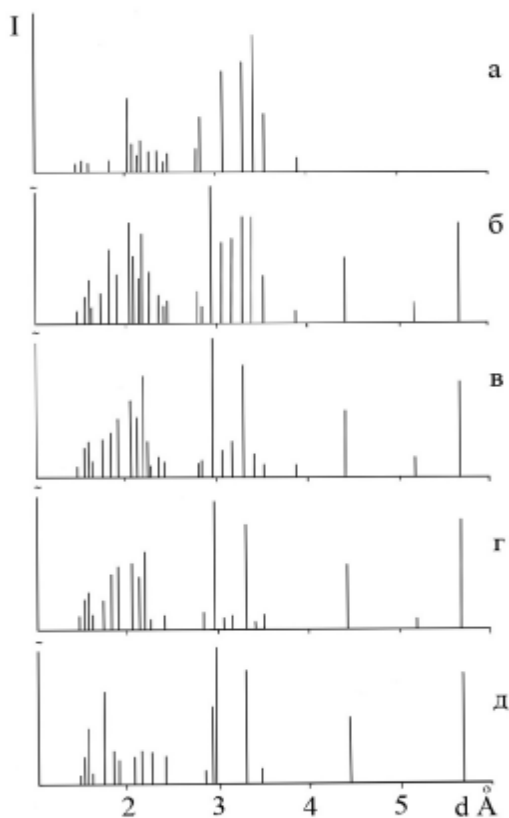


Рис. 1. Штрихрентгенограми зразків системи $\text{KBF}_4\text{--K}_2\text{ZrF}_6$: а — KBF_4 ; б — $80\% \text{ KBF}_4 + 20\% \text{ K}_2\text{ZrF}_6$; в — $50\% \text{ KBF}_4 + 50\% \text{ K}_2\text{ZrF}_6$; г — $30\% \text{ KBF}_4 + 70\% \text{ K}_2\text{ZrF}_6$; д — K_2ZrF_6 .

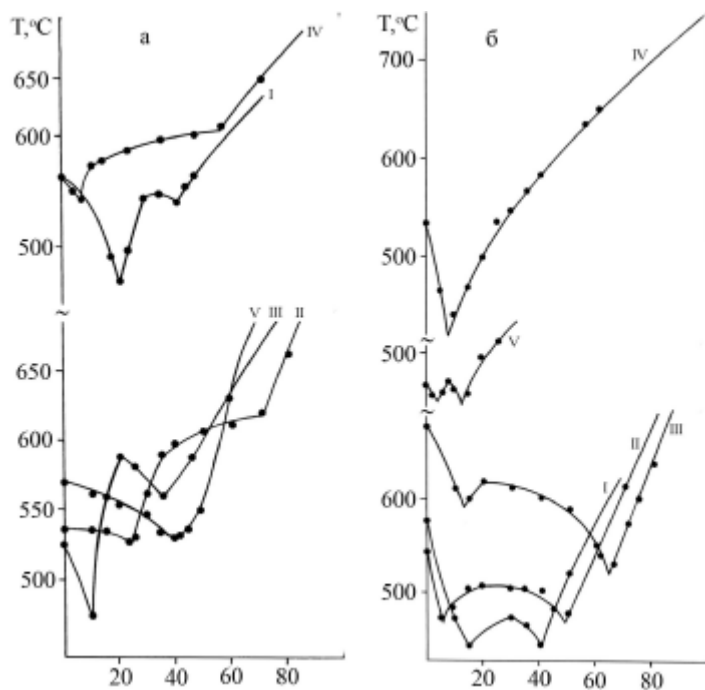


Рис. 2. Діаграми плавкості політермічних розрізів: *a* — системи $\text{KBF}_4\text{—KCl—K}_2\text{ZrF}_6$: I — $(0.85 \text{ KBF}_4 + 0.15 \text{ K}_2\text{ZrF}_6) + \text{KCl}$; II — $(0.4 \text{ KCl} + 0.6 \text{ KBF}_4) + \text{K}_2\text{ZrF}_6$; III — $(0.8 \text{ KBF}_4 + 0.2 \text{ KCl}) + \text{K}_2\text{ZrF}_6$; IV — $(0.5 \text{ KBF}_4 + 0.5 \text{ K}_2\text{ZrF}_6) + \text{KCl}$; *б* — системи $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$: I — $(0.15 \text{ K}_2\text{ZrF}_6 + 0.85 \text{ KBF}_4) + \text{NaCl}$; II — $(0.3 \text{ K}_2\text{ZrF}_6 + 0.7 \text{ KBF}_4) + \text{NaCl}$; III — $(0.6 \text{ K}_2\text{ZrF}_6 + 0.4 \text{ KBF}_4) + \text{NaCl}$; IV — $(0.4 \text{ NaCl} + 0.6 \text{ KBF}_4) + \text{K}_2\text{ZrF}_6$; V — $(0.25 \text{ NaCl} + 0.75 \text{ KBF}_4) + \text{K}_2\text{ZrF}_6$.

твердих розчинів у потрійних сумішах нами не вивчалось.

Таким чином, у потрійній евтектиці з температурою плавлення 464°C у рівновазі з розплавом зна-

ходяться три тверді фази — KCl , $\text{K}_2\text{ZrF}_6\text{Cl}$ та твердий розчин на основі KBF_4 . Хімічний склад евтектичної суміші, виражений через вихідні солі у мольних відсотках, відповідає: 18 — KCl , 70 — KBF_4 , 12 — K_2ZrF_6 . Перехідна точка Р з температурою плавлення 528°C утворюється в результаті перетинання моноваріантної лінії e_3E з лінією мінімуму твердих розчинів $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6$ (рис. 3).

Система $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$. Плавкість потрійної системи $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$ досліджена за допомогою п'яти внутрішніх політермічних розрізів:

- $(0.15 \text{ K}_2\text{ZrF}_6 + 0.85 \text{ KBF}_4) + \text{NaCl}$ (I);
- $(0.3 \text{ K}_2\text{ZrF}_6 + 0.7 \text{ KBF}_4) + \text{NaCl}$ (II);
- $(0.6 \text{ K}_2\text{ZrF}_6 + 0.4 \text{ KBF}_4) + \text{NaCl}$ (III);
- $(0.4 \text{ NaCl} + 0.6 \text{ KBF}_4) + \text{K}_2\text{ZrF}_6$ (IV);
- $(0.25 \text{ NaCl} + 0.75 \text{ KBF}_4) + \text{K}_2\text{ZrF}_6$ (V).

Діаграми політермічних розрізів (рис. 2, б) були використані для визначення розташування моноваріантних ліній та потрійних точок на трикутнику складу та для побудови ізотерм.

Поверхня ліквідусу (рис. 3) потрійної системи $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$ складається з трьох полів первинної кристалізації солей, які сходяться у двох потрійних точках: евтектичній (Е) з температурою плавлення 445°C і складом (% мол.) KBF_4 — 71.2, K_2ZrF_6 — 11.2, NaCl — 17.6 та перехідній (Р) з температурою плавлення 527°C . Поле твердих розчинів $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6$ розділено умовно. У потрій-

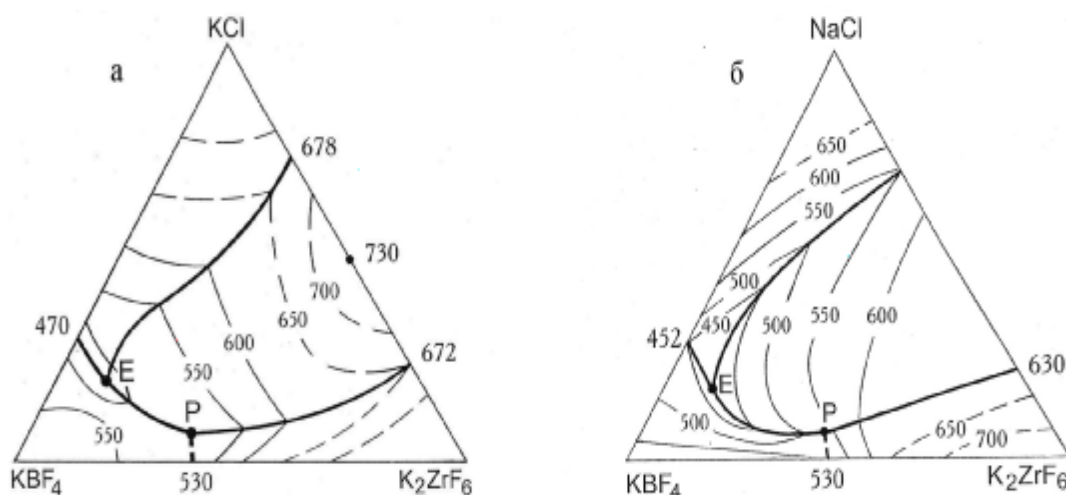


Рис. 3. Діаграми плавкості потрійних систем: *a* — $\text{KBF}_4\text{—KCl—K}_2\text{ZrF}_6$; *б* — $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$.

ній евтектиці в рівновазі з розплавом при евтектичній температурі знаходяться три твердих фази: NaCl, твердий розчин на основі KBF_4 , новоутворена комплексна сполука, як наслідок взаємодії хлориду натрію і гексафторцирконату калію. Склад сполуки за даними [5] відповідає формулі $\text{K}_3\text{ZrF}_6\text{Cl}$. Це витікає з розгляду діаграми плавкості і пояснюється тим, що система $\text{K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$ є діагонально потрійною взаємної системи K^+ , Na^+ $\parallel$ Cl^- , ZrF_6^{2-} , в якій спостерігається йонний обмін і утворення нових сполук.

Таким чином, порівнюючи діаграми плавкості цих двох потрійних сольових систем, слід відмітити аналогію в їх морфології. В обох системах є потрійні евтектики. Згідно з правилом фаз Гіббса, у потрійній евтектиці у рівновазі з розплавом знаходяться три твердих фази. Ця вимога забезпечується в даних системах завдяки утворенню нової сполуки.

Потрійні евтектики дають незначне зниження температури плавлення сольових сумішей у порівнянні з найбільш низькоплавкою евтектикою в бінарних підсистемах на 6 і 9 °С відповідно.

Детальне експериментальне вивчення діаграми плавкості четверної системи шляхом аналізу перетинів тетраедру складу є досить трудомістким і тривалим процесом. Тому визначення складу четверної евтектики, області розташування найбільш низькоплавких сольових сумішей у тетраедрі складу четверної системи доцільно визначати шляхом розрахунку. Згідно з методикою наближеного розрахунку евтектик у багатокомпонентних системах [8] потрібні дані з плавкості (температури плавлення і склад евтектик у підсистемах) чотирьох потрійних систем, що складають поверхню тетраедра складу. Дві з них ($\text{KBF}_4\text{—KCl—K}_2\text{ZrF}_6$, $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$) описані в даній роботі. Система $\text{KBF}_4\text{—KCl—NaCl}$ досліджена нами експериментально раніше [6], а $\text{KCl—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$ — у роботі [5]. Дані, необхідні для проведення розрахунків, зведені в таблиці.

Таким чином, є можливість здійснити попередній аналіз плавкості четверної сольової системи $\text{KBF}_4\text{—KCl—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$. Які саме потрійні евтектики і моноваріантні лінії споріднені з четверною точкою за фазовим складом, витікає з розгляду діаграм плавкості потрійних систем, що складають поверхню тетраедра складу четверної системи. На діаграмі (рис. 4) показано розташування евтектичних точок, мінімумів та моноваріантних ліній у тетраедрі

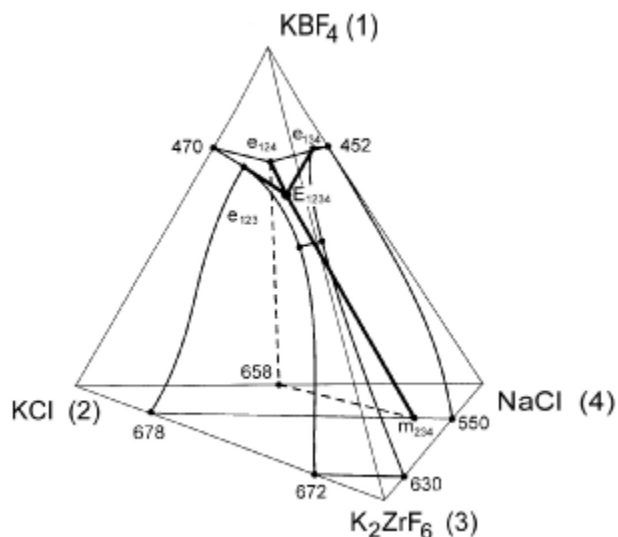


Рис. 4. Розташування евтектичних точок у тетраедрі складу четверної системи $\text{KBF}_4\text{—KCl—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$.

складу четверної системи.

Використовуючи відому методику наближеного розрахунку евтектики у багатокомпонентних системах [8] за температурами плавлення і складом евтектичних точок підсистем, ми розраховували склад евтектики у четверній системі за рівняннями (1)–(5). Згідно із закономірністю зниження евтектичної температури при збільшенні числа компонентів за експоненціальною залежністю різниця температури плавлення між четверною евтектикою і найбільш низькоплавкою потрійною евтектикою у потрійних підсистемах системи $\text{KBF}_4\text{—KCl—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$ не може бути більшою ніж 5 °С. На цій підставі ми взяли для розрахунку складу температуру плавлення четверної евтектики (E_{1234}) рівною 703 К.

Для визначення концентрації компонентів у четверній евтектиці вводимо такі позначення:

Вихідні дані до розрахунку складу евтектики у четверній системі $\text{KBF}_4\text{—KCl—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$

Позначення точки на рис. 4	$T_{\text{пл}}, \text{K}$	Склад, % мол.				Література
		KBF_4	KCl	K_2ZrF_6	NaCl	
e_{123}	737	70.0	18.0	12.0	—	—
e_{124}	708	65.2	17.1	—	17.7	[6]
e_{134}	718	71.2	—	11.2	17.6	—
m_{234}	813	—	6.0	28.0	66.0	[5]
E_{1234}	703	x_1	x_2	x_3	x_4	

– KBF_4 — (1); KCl — (2); K_2ZrF_6 — (3); NaCl — (4);

– T_{123} — температура плавлення евтектики у системі KBF_4 (1)— KCl (2)— K_2ZrF_6 (3) і $(C_1' + C_2' + C_3')$ — склад (% мол.) потрійної евтектики e_{123} ;

– T_{124} і $(C_1''' + C_2''' + C_4''')$ — температура і склад потрійної евтектики e_{124} системи KBF_4 — KCl — NaCl ;

– T_{134} і $(C_1''' + C_3''' + C_4''')$ — температура і склад потрійної евтектики e_{134} системи KBF_4 — K_2ZrF_6 — NaCl ;

– T_{234} і $(C_2'' + C_3'' + C_4'')$ — температура і склад температурного мінімуму m_{234} у системі KCl — K_2ZrF_6 — NaCl .

Розрахунки вели за рівняннями:

$$x_1 = (K_{123}C_1' + K_{124}C_1''' + K_{134}C_1''') \cdot \frac{1}{\Sigma K}; \quad (1)$$

$$x_2 = (K_{123}C_2' + K_{124}C_2''' + K_{234}C_2''') \cdot \frac{1}{\Sigma K}; \quad (2)$$

$$x_3 = (K_{123}C_3' + K_{134}C_3''' + K_{234}C_3''') \cdot \frac{1}{\Sigma K}; \quad (3)$$

$$x_4 = (K_{124}C_4''' + K_{134}C_4''' + K_{234}C_4''') \cdot \frac{1}{\Sigma K}, \quad (4)$$

де x_1 — x_4 — концентрації солей у четверній евтектиці; K_{123} , K_{234} , K_{134} , K_{124} — температурні коефіцієнти (величини, зворотні відносним зниженням температури плавлення багатокомпонентної евтектики у порівнянні з нижчою), які дорівнюють:

$$\frac{1}{K_{123}} = \frac{T_{123} - T_E}{T_{123}}; \quad \frac{1}{K_{234}} = \frac{T_{234} - T_E}{T_{234}};$$

$$\frac{1}{K_{134}} = \frac{T_{134} - T_E}{T_{134}}; \quad \frac{1}{K_{124}} = \frac{T_{124} - T_E}{T_{124}}; \quad (5)$$

$$\Sigma K = K_{123} + K_{234} + K_{134} + K_{124}.$$

Значення величин наведені у таблиці.

Результати розрахунків складу четверної неваріантної точки у чотирьохкомпонентній системі KBF_4 — KCl — K_2ZrF_6 — NaCl (% мол.): x_1 (KBF_4) — 64.8; x_2 (KCl) — 13.1; x_3 (K_2ZrF_6) — 4.6; x_4 (NaCl) — 17.5.

Четверна евтектика утворюється при перетинанні чотирьох моноваріантних ліній $e_{124}E_{1234}$, $e_{134}E_{1234}$, $e_{123}E_{1234}$, $e_{234}E_{1234}$, вона зміщена в тетраедрі складу (рис. 4) до більш низькоплавкої солі (KBF_4) та розташовується поблизу найбільш низькоплавких потрійних евтектик.

Відносно фазового складу четверної евтекти-

ки слід відмітити, що враховуючи характер взаємодії солей у потрійних і подвійних підсистемах, а саме — утворення сполуки $\text{K}_3\text{ZrF}_6\text{Cl}$ та розпад твердих розчинів KCl — NaCl при зниженні температури, в рівновазі з розплавом у четверній неваріантній точці знаходяться такі чотири тверді фази: твердий розчин на основі KCl , KBF_4 , твердий розчин на основі NaCl , $\text{K}_3\text{ZrF}_6\text{Cl}$. Експериментальна перевірка температури плавлення розрахованого евтектичного складу показала незначну різницю між початком кристалізації та температурою евтектичної кристалізації, що свідчить про задовільний результат розрахунків.

Таким чином, за підсумками досліджень діаграм плавкості потрійних систем та аналізу плавкості четверної системи визначено склад низькоплавких сольових сумішей, що знайдуть практичне використання як йонні розчинники та флюси.

РЕЗЮМЕ. Исследовано взаимодействие солей в двух тройных системах с участием тетрафторборатов, гексафторцирконатов калия и хлоридов натрия и калия. Построены диаграммы плавкости, определены низкотемпературные составы, которые имеют практическое значение как ионные растворители. Рассчитан состав эвтектики в четырехкомпонентной системе KBF_4 — KCl — K_2ZrF_6 — NaCl .

SUMMARY. The interaction of salts in two ternary systems with participation of tetrafluoroborate and hexafluorozirconate of potassium and chlorides of sodium and potassium was investigated. The fusion diagrams are constructed. The composition of salt mixtures with low melting point, which have practical value as ion dissolvents is determined. The contents of the eutectic in fourcomponental system KBF_4 — KCl — K_2ZrF_6 — NaCl is calculated.

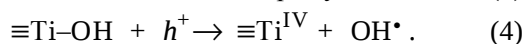
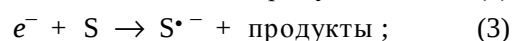
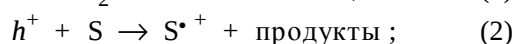
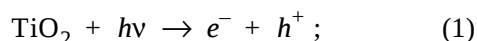
1. Полищук П.А. // Укр. хим. журн. -1964. -**30**, № 5. -С. 469—473.
2. Кузнецов С.А., Глаголевская А.Л., Белявский А.Т. // Журн. прикл. химии. -1977. -**70**, № 10. -С. 1646—1649.
3. Ускова Н.Н., Сарычев С.Ю., Мальшев В.В., Шаповал В.И. // Там же. -2000. -**73**, № 9. -С. 1456—1462.
4. Бугаенко В.В., Касьяненко Г.Я. // Расплавы. -1992. -№ 5. -С. 77, 78.
5. Шейко И.Н., Мельников В.И., Супрунчук В.И. // Укр. хим. журн. -1964. -**30**, № 7. -С. 688—692.
6. Бугаенко В.В., Касьяненко Г.Я., Чередник И.М. // Там же. -1998. -**64**, № 7. -С. 10—15.
7. Полищук П.А. // Там же. -1964. -**30**, № 5. -С. 553—557.
8. Бугаенко В.В., Чередник И.М. // Вісн. СумДУ. Сер. Фізика, математика, механіка. -2004. -**69**, № 10. -С. 205—211.

Е.И. Капинус, Т.А. Халявка, В.В. Шимановская, Т.И. Викторова

ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ И ДОБАВОК СПИРТА НА СОРБЦИЮ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ДИОКСИДЕ ТИТАНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Изучено влияние pH среды и добавок спирта на сорбцию и фотокаталитическую деструкцию красителей (метиленового голубого ($\text{МГ}^+\text{СГ}$), тетрахлорфлуоресцеина (ТХФ)) и поверхностно-активного вещества (тетрадецилпиридиний хлорида ($\text{ТДП}^+\text{СГ}$)) на TiO_2 в водных растворах. Установлено, что с ростом pH величина сорбции $\text{ТДП}^+\text{СГ}$ и $\text{МГ}^+\text{СГ}$ на TiO_2 увеличивается, а ТХФ — уменьшается. Наиболее высокие скорости фотокаталитических реакций деструкции $\text{ТДП}^+\text{СГ}$ и $\text{МГ}^+\text{СГ}$ наблюдаются при низких pH, а для ТХФ — при pH, близких к нейтральным. Найдено, что анатаз проявляет повышенную активность в водно-спиртовых растворах по сравнению с рутилом. Показано, что добавки этанола могут изменять скорость фотопроцесса ($\text{ТДП}^+\text{СГ}$, $\text{МГ}^+\text{СГ}$) и практически не влиять на него (ТХФ).

Фотокаталитические превращения органических соединений на диоксиде титана, как и на других широкозонных полупроводниках, зарождаются при взаимодействии субстратов с электронами (e^-), дырками (h^+) и гидроксильными радикалами, образовавшимися при действии УФ-излучения на катализатор [1–3]:



Считается, что введение таких доноров электрона, например спиртов, которые, взаимодействуя с h^+ , увеличивают выход e^- на поверхность частиц фотокатализатора, способствуя выходу первичных продуктов восстановления как субстрата, так и растворенного кислорода (см., например, [4]). Однако влияние добавок электронодонорных веществ на протекание фотокаталитических реакций может быть существенно сложнее. Можно предположить, что доноры электрона могут препятствовать сорбции субстрата на частицах диоксида титана, изменять окислительно-восстановительные потенциалы реагентов, модифицировать поверхность фотокатализатора и тем самым замедлять или ускорять фотокаталитические процессы.

Цель нашей работы — изучение влияния pH и добавок спирта на фотокаталитическую деструкцию тетрадецилпиридиний хлорида ($\text{ТДП}^+\text{СГ}$), метиленового голубого ($\text{МГ}^+\text{СГ}$) и тетрахлорфлуоресцеина (ТХФ).

В качестве фотокатализаторов мы использовали полидисперсные порошки диоксида титана, которые отличались высокой степенью химической чистоты (количество красящих примесей —

Fe, Co, Cr, Cu, Ni, Mn, V в них не превышало 10^{-5} % мас.). Образцы были получены термическим гидролизом солянокислых растворов тетрахлорида титана при температуре 100 ± 5 °C с использованием специально приготовленных зародышей анатаза и рутила [5]. Их структура была подтверждена данными по рентгенографическому (электронограф ЭМР-102) и рентгенофазовому анализу (DRON-2, CuK_α -излучение) [6]. После фильтрации образцы TiO_2 тщательно отмывали дистиллированной водой и прокаливали при 300 °C.

Гранулометрическое и микроскопическое исследование образцов показало, что большая их часть состоит из сферических частиц размером 10—20 мкм и представляет собой агрегаты нанокристаллитов размером 5—10 нм. Гранулометрический анализ TiO_2 проводили на микрофотометрической установке SKS-2000 и электронном сканирующем микроскопе (Joel JSM-35).

Удельную поверхность синтезированных образцов TiO_2 определяли методом тепловой десорбции аргона [7]. Адсорбцию субстратов из водных растворов на TiO_2 исследовали методом, описанным в [8], при различных pH. Величину адсорбции (A , мг/г) рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C_p)V}{m_c} \cdot 1000,$$

где C_0 и C_p — исходная и равновесная концентрации сорбатов, г/л; V — объем раствора, мл; m_c — масса сорбента, г.

Фотокаталитическую реакцию проводили при комнатной температуре в кварцевом реакторе (объем — 150 мл) с магнитной мешалкой. Приготовленные суспензии, содержащие субстрат и TiO_2 , облучали светом лампы БУВ-30 ($\alpha = 254$ нм, мощность 30 Вт). Пробы из реакционной смеси отби-

рали через равные интервалы времени. Диоксид титана отделяли с помощью центрифуги (8000 об/мин). Концентрацию субстратов определяли спектрофотометрическим методом на приборах СФ 46 (ЛОМО) и Specord UV VIS.

Сорбцию и фотокаталитические процессы субстратов изучали в водных и водно-спиртовых растворах при pH от 3 до 11. Порядок реакции определяли по кинетической кривой убыли концентрации исходного вещества [9].

Было установлено, что величина сорбции исследованных субстратов существенно зависит от кристаллической структуры образцов диоксида титана. Так, исследование проводили с использованием образцов анатаза и рутила с одинаковой удельной поверхностью (95 м²/г). Величина сорбции МГ⁺СГ, ТДП⁺СГ и ТХФ на рутиле не превышает 10 % от исходного количества красителей и ПАВ в растворе. Поэтому основные исследования выполняли с использованием анатаза, который характеризуется существенно большей сорбционной способностью, что связано с наличием большего количества гидроксильных групп на его поверхности по сравнению с рутилом [12].

В присутствии спирта сорбция указанных выше веществ на анатазе уменьшается до нулевого значения, что можно объяснить тем, что молекулы этанола конкурируют с молекулами сорбатов за активные центры поверхности TiO₂ [4].

Исследование адсорбции катионного ПАВ на анатазе показало, что с увеличением pH раствора от 3 до 11 величина сорбции линейно растет, более чем на порядок (коэффициент корреляции составляет 0.93) (рис. 1, кривая 1). Аналогичную

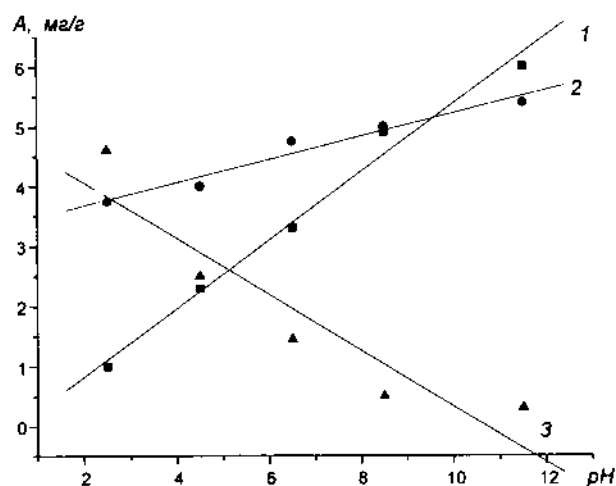


Рис. 1. Зависимость величины сорбции ТДП⁺СГ (1), МГ⁺СГ (2) и ТХФ (3) на анатазе от pH среды.

картину наблюдали для процесса сорбции МГ⁺СГ на анатазе (кривая 2). Повышение pH раствора от 3 до 11 приводило к увеличению адсорбции красителя в 1.5 раза (коэффициент корреляции — 0.92). Такой рост величины сорбции мы объясняем наличием отрицательно заряженных групп на поверхности TiO₂, которые в щелочной среде взаимодействуют с органическим катионом [11]. Как известно [11], поверхность TiO₂ содержит амфотерные гидроксильные группы:



Это подтверждается и тем, что величина сорбции анионного красителя ТХФ на анатазе возрастает с уменьшением pH (коэффициент корреляции — 0.97) (рис. 1, кривая 3).

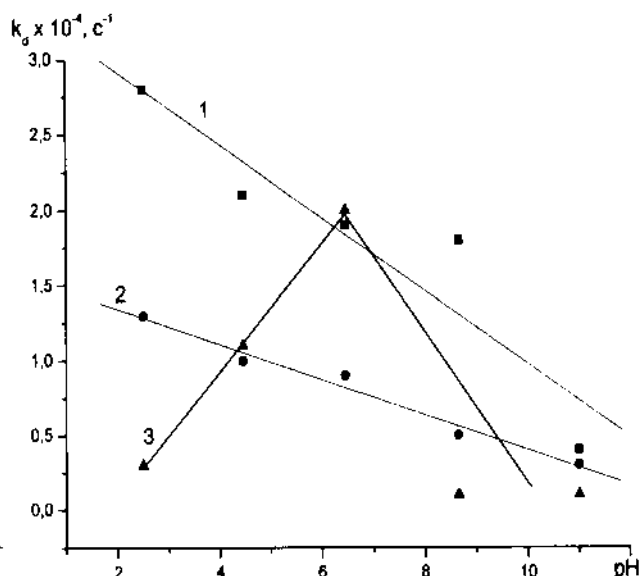


Рис. 2. Зависимость величины k_d деструкции ТДП⁺СГ (1), МГ⁺СГ (2) и ТХФ (3) на анатазе от pH среды.

Скорость фотокаталитических превращений ТДП⁺СГ, МГ⁺СГ и ТХФ существенно зависит от pH среды. Так, было установлено, что наиболее высокие скорости фотокаталитических реакций ТДП⁺СГ и МГ⁺СГ наблюдаются при низких pH (рис. 2, кривые 1,2), хотя при этом уменьшается сорбция этих веществ на TiO₂ (рис. 1, кривые 1,2). Наибольшая скорость деструкции ТХФ наблюдается при pH, близких к нейтральным (рис. 2, кривая 3).

Влияние pH на скорость фотокаталитических процессов в исследованных системах невозможно свести только к изменению заряда поверхности ди-

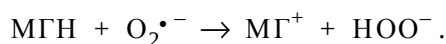
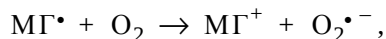
оксида титана или к кулоновскому притяжению (отталкиванию) молекул субстрата и частиц TiO_2 . Очевидно, описанное влияние pH на скорость фотокаталитических реакций на диоксиде титана обусловлено кислотно-основными свойствами как субстратов, так и гидроксильных групп на поверхности TiO_2 . Например, в кислотной среде облегчается образование лейкоформы MG^+Cl^- , которая в дальнейшем подвергается деструкции.

Таким образом, при выборе оптимальных условий проведения фотокаталитических реакций необходимо учитывать кислотно-основные свойства как фотокатализаторов, так и субстрата.

Как известно [4], добавки электронодонорных веществ в систему субстрат— TiO_2 , взаимодействуя с дырками (h^+) на поверхности частиц катализатора, могут блокировать рекомбинацию дырок и электронов (e^-), тем самым ускоряя или замедляя фотокаталитическое превращение субстратов. Для выяснения этого вопроса мы провели реакции фотодеструкции MG^+Cl^- , ТХФ и TDP^+Cl^- в водно-спиртовых растворах в присутствии диоксида титана. Облучение данных объектов в водно-спиртовых растворах в отсутствие TiO_2 показало, что они практически не восстанавливаются этанолом.

Установлено, что введение 1—5 % этанола в систему MG^+Cl^- —анатаз уменьшает скорость восстановления красителя (рис. 3, кривая 1). В присутствии 10 % этанола процесс носит отчетливо выраженный двухступенчатый характер (кривая 3). В начальный период, который продолжается приблизительно 1 ч, наблюдается окисление спирта с образованием ацетальдегида, который определяется по характерным качественным реакциям и даже органолептически, что сопровождается деоксигенацией растворов. Концентрация MG^+Cl^- при этом не изменяется.

Очевидно, этанол, сорбируясь на TiO_2 , препятствует доступу молекул красителя к поверхности катализатора. После окисления основного количества спирта начинается обесцвечивание красителя (рис. 3, кривая 3), скорость которого выше, чем в соответствующем растворе, не содержащем спирта (кривая 2). Это может быть связано с исчезновением конкуренции молекул кислорода и MG^+ за e^- и уменьшением вероятности прохождения реакций, которые ведут к регенерации красителя:



Подтверждается это тем, что скорость процесса деструкции MG^+Cl^- в деоксигенированном

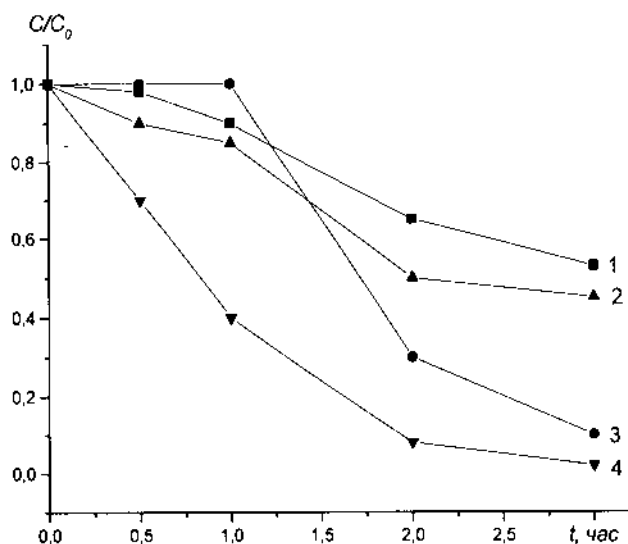


Рис. 3. Кинетика деструкции MG^+Cl^- в водно-спиртовом (1 — 1 %, 3 — 10 % этанола), водном (2) и водном деоксигенированном (4) растворах на анатазе.

ных с помощью аргона растворах увеличивается (рис. 3, кривая 4).

На рутиле индукционный период не наблюдается даже в присутствии высоких концентраций (больше 10 %) этанола. Мы связываем это с тем, что на рутиле спирт почти не сорбируется.

Процесс фотодеструкции TDP^+Cl^- в присутствии 10 %-го этилового спирта в системе ПАВ—анатаз описывается кинетическим уравнением второго порядка. В водно-спиртовых растворах анатаз (рис. 4, кривая 4) оказался более активным, чем рутил (кривая 3), хотя в отсутствие спирта обе кристаллические модификации TiO_2 проявили близкую фотокаталитическую активность в реакции деструкции TDP^+Cl^- (кривые 1,2).

Мы предполагаем, что этиловый спирт, который является донором электронов, сорбируясь на поверхности TiO_2 , может взаимодействовать с дырками и тем самым блокировать рекомбинацию e^- и h^+ . Кроме того, за счет деструкции самого спирта увеличивается количество радикалов. Поэтому введение в систему TDP^+Cl^- — TiO_2 этанола вызывает и увеличение количества радикалов $\text{TDP}^\bullet$, которые являются первичными продуктами деструкции TDP^+Cl^- . Вследствие этого существенную роль начинает играть рекомбинация радикалов. Этот процесс может быть стадией, которая определяет скорость реакции, и поэтому деструкция ПАВ в водно-спиртовых растворах описывается кинетическим уравнением второго порядка.

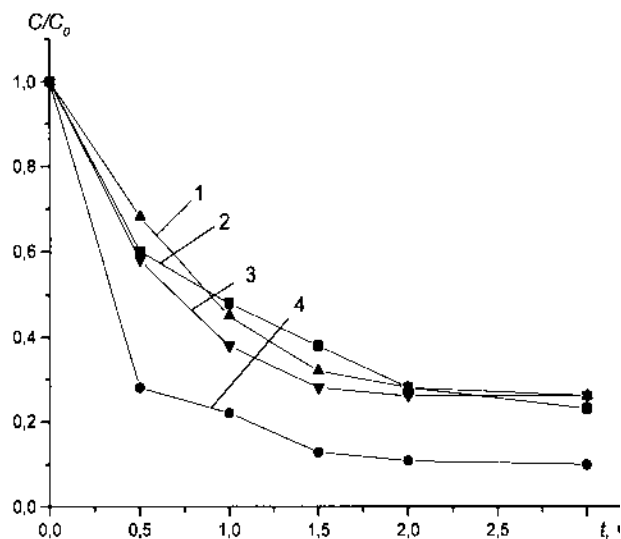


Рис. 4. Кинетика деструкции ТДП⁺СГ в присутствии диоксида титана в водных и водно-спиртовых (10 % этанола) растворах: 1, 3 — рутил, 2, 4 — анатаз.

Повышенная активность анатаза в водно-спиртовых растворах обусловлена тем, что его поверхность более гидроксильрована, то есть имеет большее число активных центров для сорбции и окисления спирта. Кроме того, протонодонорная способность ОН-групп анатаза выше, чем у рутила, о чем свидетельствуют данные по энергии связи этих групп с поверхностью TiO₂ [12]. Так, у рутила в 3 раза больше ОН-групп с меньшей энергией связи, а у анатаза почти в 10 раз больше ОН-групп с большей энергией связи.

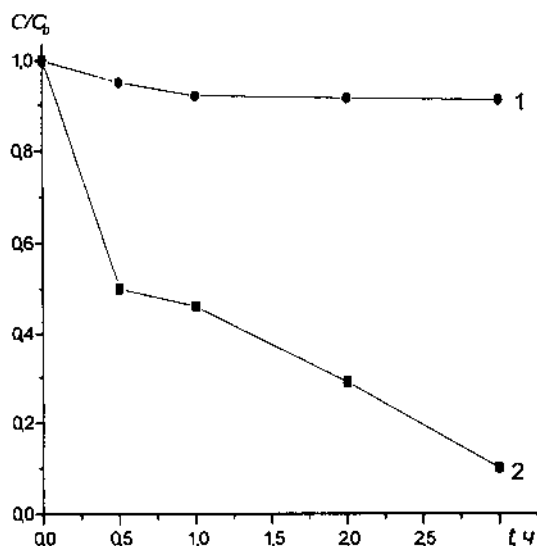


Рис. 5. Кинетика деструкции ТХФ в водно-спиртовом (1) и водном (2) растворах в отсутствие диоксида титана.

В случае с ТХФ наблюдается несколько иная картина. УФ-облучение водного раствора этого красителя на протяжении 3 ч приводит к полной его деструкции (рис. 5, кривая 2). В водно-этанольном растворе ТХФ устойчив к облучению (кривая 1), очевидно, спирт разрушает пероксидные продукты и ингибирует дальнейшее окисление красителя.

Добавка анатаза приводит к существенному ускорению фотовыцветания ТХФ. Фотокаталитическая деструкция красителя, очевидно, происходит при взаимодействии его молекул с h^+ и $OH^\bullet$. Количество этих активных частиц должно уменьшаться в присутствии доноров электронов, поэтому можно было ожидать, что скорость деструкции ТХФ должна снижаться в присутствии спирта. Экспериментально было установлено, что скорости фотокаталитического разрушения красителя в водном растворе и в растворе, содержащем 10 % этанола, практически совпадают. По-видимому, отсутствие влияния спирта для данной системы обусловлено его противоположным действием на процессы сорбции красителя и фотореакции (уравнения (1)–(3)).

Деструкция ТХФ на анатазе описывается кинетическим уравнением второго порядка, при этом добавки спирта не изменяют ни порядок реакции, ни величину константы скорости.

Таким образом, сопоставление данных по сорбции и фотокаталитической деструкции ТДП⁺СГ, МГ⁺СГ и ТХФ позволяет заключить, что ингибирующее действие спирта на фотопроект может быть обусловлено конкуренцией молекул спирта и указанных выше объектов за активные центры сорбции. По-видимому, сорбированные молекулы спирта создают стерические препятствия для протекания окислительно-восстановительных превращений субстрата в приповерхностном слое. С другой стороны, спирт может взаимодействовать с фотогенерированными дырками на поверхности диоксида титана, что вызывает увеличение первичных продуктов фотовосстановления субстратов. Таким образом, добавки этанола могут изменять скорость фотопроекта (например, ТДП⁺СГ, МГ⁺СГ) и практически не влиять на процесс (ТХФ).

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив рН середовища та добавок спирту на сорбцію і фотокаталітичну деструкцію барвників (метиленового блакитного МГ⁺СГ, тетрахлорфлуоресцеїна ТХФ) та поверхнево-активної речовини (тетрадецилпіридиній хлориду ТДП⁺СГ) на TiO₂ у водних розчинах. Встановлено, що з ростом рН величина сорбції ТДП⁺СГ та МГ⁺СГ на TiO₂ збільшується, а ТХФ — зменшується. Найбільш високі швидкості фотока-

талітичних реакцій деструкції TDP^+Cl^- та MB^+Cl^- спостерігаються при низьких pH, а для ТХФ — при pH, близьких до нейтральних. Знайдено, що анатаз виявляє підвищену активність у водно-спиртових розчинах у порівнянні з рутилом. Показано, що добавки етанолу можуть змінювати швидкість фотопроцесу (TDP^+Cl^- , MB^+Cl^-) або практично не впливати на нього (ТХФ).

SUMMARY. The influence of pH and ethanol on adsorption and photocatalytic destruction of dyes (methu-lene blue (MB^+Cl^-), tetrachlorofluoresceine (TCF)) and sur-face-active compound (tetradecylpyridinium chloride (TDP^+Cl^-)) on TiO_2 in aqueous solution was investigated. The TDP^+Cl^- and MB^+Cl^- sorption on TiO_2 increases, TCF — decreases with pH increasing. The high rates of TDP^+Cl^- and MB^+Cl^- photocatalytic destruction were observed at low pH and for TCF the highest rate is at neutral pH. Anatase showed higher activity in water-ethanol solutions in compare with rutile. The ethanol addition can accelerate photoprocess (TDP^+Cl^- , MB^+Cl^-) and does not influence on the rate of TCF destruction.

1. *Stylidi M., Kondarides D., Verykios X.* // Appl. Catal. B: Environmental. -2003. -**40**. -P. 271—286.

2. *Arabatzis I.M., Stergiopoulos T., Bernard M.C. et al.* // Ibid. -2003. -**42**. -P. 187—201.
3. *Watson S., Beydoun D., Scott J., Amal R.* // J. Nano-particle Research. -2004. -**6**. -P. 193—207.
4. *Semenikhin O.A., Kazarinov V.E., Jiang L. et al.* // Langmuir. -1999. -**11**, № 15. -P. 3731—3737.
5. *Шимановская В.В., Стрелко В.В., Торчун Н.М.* // Укр. хим. журн. -1990. -**56**, № 12. -С. 1255—1257.
6. *Липсон Г., Стилл Г.* Интерпретация порошковых рентгенограмм. -М.: Мир, 1972.
7. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. -М.: Химия, 1984.
8. *Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел* / Пер. с англ. под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. -М.: Мир, 1986.
9. *Денисов Е.Т.* Кинетика гомогенных химических реакций. -М.: Высш. шк., 1978.
10. *Bezrodna T., Puchkovska G., Shymanovska V. et al.* // J. Molec. Struc. -2004. -**700**. -P. 175—181.
11. *Макарова Е.Д., Белинская Ф.А.* // Ионный обмен и ионометрия. -Изд-во Ленинградского ун-та, 1976. -С. 3—43.
12. *Bezrodna T., Puchkovska G., Shymanovska V. et al.* // Appl. Surface Science. -2003. -**214**. -P. 222—231.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

Поступила 23.02.2006

УДК 539.192 + 546.172.6:665.642

И.И. Захаров, И.В. Кравченко, В.И. Дышловой, О.И. Захарова

О ВОЗМОЖНОСТИ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО СВЯЗЫВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА ЕГО ОКИСЛАМИ

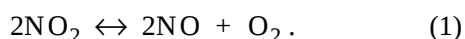
Неэмпирическим квантово-химическим методом функционала плотности DFT/B3LYP с использованием расширенного базиса 6-311++G(3df) показано, что термодинамически запрещенная реакция окисления молекулярного азота диоксидом азота в основном состоянии (2A_1) может проходить по бимолекулярному механизму взаимодействия через электронно-возбужденное состояние $\text{NO}_2({}^2A'')$. На основе сопоставления рассчитанных и экспериментальных данных предложен автокаталитический механизм участия окислов азота в связывании N_2 , в котором азотистая кислота HNO_2 является катализатором окислительного процесса. Продукты распада HNO_2 служат потенциальным источником электронно-возбужденного состояния диоксида азота $\bullet\text{O}-\text{N}=\text{O}({}^2A'')$, которое характеризуется наличием спин-активного атома кислорода, способного активировать тройную связь $\text{N}\equiv\text{N}$ и осуществить реакцию окисления молекулярного азота.

Газообразная молекула $\bullet\text{NO}_2$ в основном электронном состоянии характеризуется локализацией неспаренного электрона на атоме азота и точечной группой симметрии C_{2v} . Она является исходным реагентом в производстве азотной кислоты и представляет интерес как окислитель для трудноокисляемых веществ в газовой фазе. Молекула NO_2 имеет меньшее значение энергии диссоциа-

ции ($\text{NO}+\text{O}$), чем разлагающийся с трудом молекулярный кислород. Кроме того, для практического применения диоксид азота предпочтительнее озона или пероксида водорода, так как является стабильным соединением с более высоким температурным интервалом разложения. В процессе передачи атомарного кислорода NO_2 выполняет функцию, подобную гомогенному катализатору,

© И.И. Захаров, И.В. Кравченко, В.И. Дышловой, О.И. Захарова, 2007

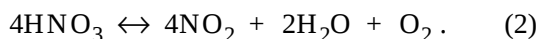
поскольку продукт его разложения NO даже при нормальных условиях быстро окисляется молекулярным кислородом до NO₂ и его можно снова вернуть в цикл окисления. Так, недавно установлено, что NO₂ является хорошим катализатором газофазного окисления метана [1]. Оксид азота •NO начинает заметно диссоциировать на атомы N и O только при температуре около 1700 K [2], поэтому использовать NO₂ как регенерируемый окислитель на практике возможно до этой температуры. Диоксид азота начинает разлагаться при 413 K и полностью заканчивает — при 893 K по суммарной реакции [3]:



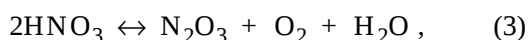
Там же указано, что выше этой температуры под атмосферным давлением NO₂ существовать уже не может.

На основании приведенных значений пределов термостойкости следовало бы сделать заключение о невозможности применения NO₂ в качестве окислителя при температурах от 893 до 1700 K. Однако известно изобретение [4], согласно которому успешно проведено каталитическое окисление молекулярного азота до оксидов азота в парах азотной кислоты при температурах 758—1173 K.

Концентрированная азотная кислота разлагается уже при комнатной температуре по суммарной реакции [5]:

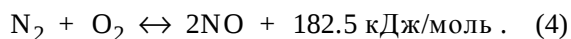


При интенсивном нагревании разложение HNO₃ проходит по суммарной реакции [5, 6]:



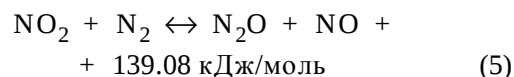
которая на 100 % завершается при 531—533 K. Экспериментальная энергия активации реакции (3) находится в пределах 134—155 кДж/моль [4]. Из реакций (2) и (3) видно, что NO₂ является продуктом разложения азотной кислоты при температурах значительно ниже температур синтеза, указанных в патенте [4].

Следовательно, NO₂ при температурах выше 893 K еще существует, но, по-видимому, с очень коротким временем жизни, которого, однако, вполне достаточно, чтобы взаимодействие в среде молекулярного азота при температурах 758—1173 K привело к 85 %-му приросту оксидов азота [4]. В этих условиях молекулярный кислород еще не диссоциирует на атомы. Лишь при $T \geq 1500$ K начинает (на ~0.1—0.2 %) протекать реакция [2]:



Таким образом, согласно работе [4], молеку-

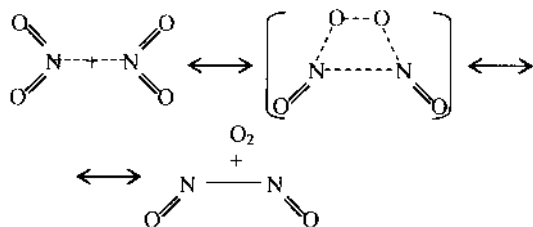
лярный азот окисляется азотной кислотой или продуктами ее распада, что позволило авторам сделать вывод о возможном отказе от использования аммиака в производстве азотной кислоты. Можно полагать, что такой метод фиксации азота, который осуществляется при температурах ниже, чем по реакции (4), предполагает участие в реакции окисления N₂ возбужденного состояния NO₂, так как эндотермическая реакция с участием основного состояния NO₂ (²A₁):



сопровождается уменьшением энтропии ($\Delta S_{298}^0 = -1.23$ Дж/(моль·K)) и является термодинамически запрещенной [7]. В качестве критерия возможности осуществления реакции обычно используют изменение энергии Гиббса $\Delta_r G_{298}^0$. Так, при значениях $\Delta_r G_{298}^0 < 0$ реакция возможна и протекает самопроизвольно, в интервале 0—40 кДж/моль осуществление реакции сомнительно, а при значениях $\Delta_r G_{298}^0 > 40$ кДж/моль реакция невозможна, однако могут помочь специальные условия ее проведения. Заметим, что участие катализатора в процессе не может сдвинуть химическое равновесие или снять термодинамический запрет.

В настоящее время, пользуясь разработанным более 50 лет назад методом связывания азота через аммиак, сотни заводов всех континентов вырабатывают из воздуха более 20 миллионов тонн связанного азота в год. Три четверти этого количества идет на производство азотных удобрений, но дефицит азота на посевных площадях земного шара составляет более 80 миллионов тонн в год. Азотная промышленность пока не в состоянии насытить почву данным элементом. Использование высоких температур и давлений, многостадийных процессов, сложного оборудования, дорогостоящих катализаторов и дефицитных материалов требует огромных капиталовложений. Поэтому во всем мире не прекращаются поиски новых, более эффективных и экономичных методов фиксации атмосферного азота, чему и посвящена настоящая работа.

Хорошо известно, что реакция (1) при $T \leq 413$ K характеризуется наличием димера (NO₂)₂ с одной стороны реакции [2] и наличием димера (NO)₂ — с другой стороны [8]. Она интересна тем, что при повышении температуры химический процесс не только не ускоряется, а даже несколько замедляется. При объяснении этой аномалии скорости можно исходить из того, что переходное состояние реакции включает в себя обе димерные структуры:

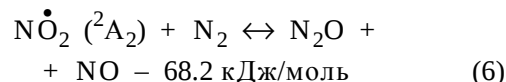


Упрощенно можно сказать, что движущей силой такого механизма реакции является наличие неспаренного электрона на атомах азота в молекулах $\bullet\text{NO}_2$ и $\bullet\text{NO}$, что содействует формированию связи N–N в ходе всего процесса.

В случае высоких температур, когда молекулы NO_2 находятся в преддиссоционном состоянии ($T \geq 893 \text{ K}$), можно предположить, что их электронное состояние будет соответствовать электронно-возбужденному состоянию. Ниже диссоционного предела, кроме основного (X^2A_1)-состояния, молекула NO_2 имеет три дублетных возбужденных состояния с различной симметрией электронных термов: 2B_2 , 2B_1 и 2A_2 [9]. Детальные квантово-химические расчеты электронной структуры и термодинамических параметров молекулы NO_2 с симметрией C_{2v} в различных электронных состояниях (2A_1 , 2B_2 , 2B_1 , 2A_2) и основного состояния молекул N_2 ($^1\Sigma_g$), O_2 ($^3\Sigma_g$) приведены в табл. 1. В квантово-химических расчетах использован неэмпирический метод молекулярных орбиталей (МО) в теории функционала плотности (DFT) с трехпараметрическим обменно-корреляционным функционалом B3LYP [10, 11]. Оптимизация геометрических параметров молекулярных структур проведена с использованием валентно-расщепленного базиса 6-311++G(3df), включающего две диффузные и четыре поляризационные орбитали для атомов кислорода и азота. Заряды атомов и атомные спиновые заселенности рассчитывались на основе анализа электронной плотности по Малликену. Все расчеты проводились с использованием квантово-химического программного комплекса GAUSSIAN-92 [12].

Результаты расчета молекулы диоксида азота показывают (табл. 1), что возбужденные состояния (термы 2B_2 и 2A_2) характеризуются локализацией неспаренного электрона на атомах кислорода NO_2 в отличие от основного состояния 2A_1 и возбужденного 2B_1 , в которых неспаренный электрон локализован преимущественно на атоме азота $\bullet\text{NO}_2$. Вследствие этого формирование активированного комплекса реакции бимолекулярного взаимодействия NO_2 с N_2 может происходить по механизму с участием кислорода как активного цен-

тра в NO_2 (термы 2B_2 и 2A_2). Именно при таком механизме реакции диоксид азота будет являться активным переносчиком кислорода на окисляемое вещество. Рассчитанные в данной работе термодинамические характеристики возбужденного состояния 2A_2 молекулы NO_2 с симметрией C_{2v} ($\Delta H_{298}^0 = 241.5 \text{ кДж/моль}$, $S_{298}^0 = 243.3 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$) приводят к выводу, что реакция



является термодинамически разрешенной и может протекать самопроизвольно ($\Delta_r G_{298}^0 = -66.9 \text{ кДж/моль}$). В термодинамическом расчете реакции для N_2 , N_2O и NO использованы экспериментальные значения ΔH_{298}^0 и S_{298}^0 [7].

До недавнего времени не было экспериментальной информации по NO_2 (2A_2). Лишь в 1989 году появилось сообщение [13] о первом наблюдении этого состояния, которое не может быть получено прямым фотовозбуждением NO_2 из основного состояния 2A_1 , поскольку переход $A_1 \rightarrow A_2$ является запрещенным по симметрии [14]. Состояние 2A_2 лежит выше основного 2A_1 на 2.028 эВ (16360 см^{-1}) с учетом энергии нулевых колебаний [13]. Геометрические параметры NO_2 (2A_2), полученные на основе спектроскопического анализа, составляют: $r(\text{N}-\text{O}) = 1.339 \text{ \AA}$, $\angle\text{ONO} = 108.4^\circ$ [14].

Наиболее раннее теоретическое исследование NO_2 (2A_2) было проведено методом многоконфигурационного самосогласованного поля (МК ССП), согласно которому равновесные геометрические параметры NO_2 (2A_2) составляют: $r(\text{N}-\text{O}) \approx 1.27 \text{ \AA}$, $\angle\text{ONO} \approx 110^\circ$ [15]. Современные квантово-химические расчеты с расширенным базисом и почти полным учетом электронной корреляции полностью подтвердили эти результаты равновесной геометрии [16]. На основе этих расчетов авторы [16] пришли к выводу, что рассчитанное равновесное расстояние $r(\text{N}-\text{O}) \approx 1.27 \text{ \AA}$ для C_{2v} -симметричной структуры NO_2 (2A_2) не может быть согласовано с экспериментальным значением $r(\text{N}-\text{O}) = 1.339 \text{ \AA}$ в ходе дальнейшего уточнения квантово-химической теории. В расчетах колебательного спектра NO_2 (2A_2) показано, что C_{2v} -симметричная структура характеризуется наличием одной мнимой частоты, то есть является переходным состоянием для конверсии в C_s -структуру с неэквивалентными длинами связей $\text{O}=\text{N}-\text{O}$: $r(\text{N}-\text{O}_A) = 1.183 \text{ \AA}$, $r(\text{N}-\text{O}_B) = 1.513 \text{ \AA}$, $\angle\text{ONO} = 109.5^\circ$. Отмечено, что среднее расстояние N–O составляет $1.348 \text{ \AA}$, что хорошо соответствует эксперимен-

Т а б л и ц а 1

Данные квантово-химического DFT-расчета электронной структуры и термодинамических параметров молекулы NO₂ в различных электронных состояниях (²A₁, ²B₂, ²B₁, ²A₂) и основного состояния молекул N₂ (¹Σ_g), O₂ (³Σ_g)

Молекулярная система (электронное состояние)	B3LYP/6-311++G(3df)-расчет						
	Геометрические характеристики (Å, град.)	Зарядовые заселенности атомов (q _e)	Спиновые заселенности атомов (q _s)	Энергетические и термодинамические характеристики			
				Полная энергия (E _{total} , ат.ед.) и энергия нулевых колебаний (E ₀ , кДж/моль)	ΔH ₂₉₈ ⁰ , кДж/моль	S ₂₉₈ ⁰	C _{p,298} ⁰
NO ₂ (² A ₁)	r(N–O) = 1.190 (1.193) ∠ONO = 134.5 (134.1)	q _e (N) = +0.63 q _e (O) = –0.315 μ = 0.346 Дб (0.316)	q _s (N) = 0.530 q _s (O) = 0.235	E _{total} = –205.155297 E ₀ = 23.1 (22.05)	26.6 ** (34.2)	239.7 (240.17)	36.8 (36.7)
NO ₂ (² B ₂)	r(N–O) = 1.254 ∠ONO = 101.85	q _e (N) = +0.37 q _e (O) = –0.185 μ = 0.439 Дб	q _s (N) = –0.05 q _s (O) = 0.525	E _{total} = –205.103336 E ₀ = 17.47	165.0 *** (130.7) *	244.0	40.16
NO ₂ (² B ₁)	r(N–O) = 1.195 ∠ONO = 179.90	q _e (N) = +0.730 q _e (O) = –0.365 μ = 0.001 Дб	q _s (N) = 0.60 q _s (O) = 0.20	E _{total} = –205.095764 E ₀ = 21.78	189.2 (188.6) *	192.12	39.4
NO ₂ (² A ₂)	r(N–O) = 1.2705 ∠ONO = 110.30	q _e (N) = +0.27 q _e (O) = –0.135 μ = 0.048 Дб	q _s (N) = –0.28 q _s (O) = 0.64	E _{total} = –205.072342 E ₀ = 12.6	241.5 (229.9) *	243.3	36.7
N ₂ (¹ Σ _g)	r(N–O) = 1.090 (1.097)	q _e (N) = +0.00	q _s (N) = 0.00	E _{total} = –109.567372 E ₀ = 14.63	0.0 (0.0)	191.35 (191.50)	29.10 (29.12)
O ₂ (³ Σ _g)	r(O–O) = 1.203 (1.207)	q _e (O) = +0.00	q _s (O) = 1.00	E _{total} = –150.379488 E ₀ = 9.84	0.0 (0.0)	204.90 (205.04)	29.28 (29.37)

* В скобках приведены значения из экспериментальных данных [7, 14, 16]; используя экспериментальные значения энергетического положения возбужденных состояний ²B₂ (1 эВ), ²B₁ (1.6 эВ), ²A₂ (2.03 эВ) относительно основного состояния NO₂ (²A₁) [14, 16], можно оценить их “экспериментальную” энтальпию образования ΔH₂₉₈⁰, например: ΔH₂₉₈⁰ (²B₂) = 34.2 + 96.5 = 130.7 кДж/моль; ** теплота образования основного состояния NO₂ (²A₁) рассчитана относительно уровня O₂(³Σ_g) + 1/2N₂(¹Σ_g); *** теплоты образования возбужденных состояний NO₂ рассчитаны относительно основного состояния NO₂ (²A₁) с учетом энергии нулевых колебаний E₀, например: ΔH(²A₁) – ΔH(²B₂) = E_{total} (²A₁) + E₀(²A₁) – E_{total} (²B₂) – E₀(²B₂) = ΔE_{total} – ΔE₀ = 136.43 – 5.63 = 130.8 кДж/моль, тогда ΔH₂₉₈⁰ для возбужденного состояния NO₂ (²B₂) будет равна: ΔH₂₉₈⁰ (²A₁) + 130.8 = 34.2 + 130.8 = 165.0 кДж/моль. Используемые соотношения энергетических единиц: 1 ат.ед. = 627.544 ккал; 1 ккал = 4.184 кДж; 1 эВ = 96.5 кДж/моль.

тально определенному значению в предположении о C_{2v}-симметрии NO₂ в возбужденном состоянии ²A₂ [14]. Было найдено, что C_s-структура лежит ниже по энергии на 8–16 кДж/моль, чем C_{2v}-симметричная структура. Все это привело авторов [16] к выводу, что реальная равновесная структура NO₂ в третьем возбужденном состоянии может действительно иметь C_s-симметрию и необходимо заново проанализировать результаты экспериментальных данных [14] с новой точки зрения.

Заметим, что все упомянутые выше исследования возбужденных состояний NO₂ (см. [16] и ссылки в ней) касались только геометрического

строения молекулы. Как указано выше и показано в табл. 1, возбужденные состояния для C_{2v}-симметричной структуры NO₂ характеризуются различной локализацией неспаренного электрона на атомах, что может являться индексом реакционной способности NO₂ в реакциях окисления. В связи с этим большой интерес представляет расчет электронной структуры NO₂ в третьем возбужденном состоянии с C_s-симметрией. Результаты такого расчета методом B3LYP/6-311++G(3df) в сравнении с C_{2v}-симметричной структурой NO₂ представлены в табл. 2.

Во-первых, следует отметить, что наши расчеты методом функционала плотности DFT/B3LYP

Т а б л и ц а 2

Расчет электронной структуры NO₂ методом V3LYP/6-311++G(3df)

Молекулярная система NO ₂	Симметрия C _{2v} , электронный терм ² A ₂	Симметрия C _s , электронный терм ² A''
E _{total}	-205.072342	-205.075049
r(N–O _A)	1.2705	1.1562 (1.339)*
r(N–O _B)	1.2705	1.5075 (1.339)
∠ONO	110.30	110.01 (108.4)
ω ₁	1331	1739
ω ₂	778	760
ω ₃	510i	379
q _e (N)	+0.27	+0.30
q _e (O _A)	-0.135	-0.10
q _e (O _B)	-0.135	-0.20
μ	0.048	0.828
q _s (N)	-0.28	-0.12
q _s (O _A)	+0.64	+0.14
q _s (O _B)	+0.64	+0.98
E ₀ , кДж/моль	12.6	17.2
S ⁰ ₂₉₈ , Дж/(моль·К)	242.9	254.1
C _p ⁰ ₂₉₈ , Дж/(моль·К)	36.7	42.7
T ₀ , эВ	2.50	2.12 (2.03)
ΔH ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль	241.5	239.0 (229.9)

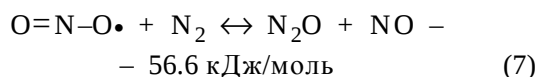
П р и м е ч а н и е. Полные энергии E_{total} (ат.ед.), геометрические параметры (Å, град.), гармонические колебательные частоты ω (см⁻¹), заряды атомов q_e, дипольные моменты μ (Дб), атомные спиновые заселенности q_s, энергии нулевых колебаний E₀, термодинамические характеристики ΔH⁰₂₉₈, S⁰₂₉₈, C_p⁰₂₉₈ для молекулы NO₂ в электронных возбужденных состояниях ²A₂ (симметрия C_{2v}) и ²A'' (симметрия C_s) приведены на основе расчета V3LYP/6-311++G(3df). Энергетическое положение T₀ (эВ) электронных термов ²A₂ и ²A'' рассчитано относительно основного состояния ²A₁ с учетом энергии нулевых колебаний. * В скобках приведены известные экспериментальные данные [13, 14]. Используя экспериментальные значения T₀ = 195.7 кДж/моль для NO₂ (²A'') и ΔH⁰₂₉₈ = 34.2 кДж/моль для основного состояния NO₂ (²A₁), можно оценить "экспериментальную" энтальпию образования возбужденного состояния NO₂ (²A''): ΔH⁰₂₉₈ = 34.2 + 195.7 = 229.9 кДж/моль.

в рамках расширенного базиса 6-311++G(3df) хорошо воспроизводят прецизионные расчеты возбужденных состояний NO₂, выполненные в работе [16]. Рассчитанные геометрические параметры практически совпадают. Так, рассчитанная нами равновесная структура C_s-симметрии: r(N–O_A) = 1.156 Å, r(N–O_B) = 1.508 Å, ∠ONO = 110.01° (табл. 2) хорошо согласуется с результатами [16]: r(N–O_A) = 1.183 Å, r(N–O_B) = 1.513 Å, ∠ONO =

109.5°. Расчет колебательных частот C_{2v}-симметричной структуры NO₂ в возбужденном состоянии ²A₂ действительно подтверждает результаты работы [16] о наличии одной мнимой частоты (ω₃ = 510i см⁻¹), тогда как структура C_s-симметрии не имеет мнимых частот, то есть характеризуется как устойчивое стационарное состояние. Рассчитанное методом V3LYP/6-311++G(3df) энергетическое положение электронного терма ²A'' составляет 2.12 эВ относительно основного состояния, что хорошо соответствует экспериментальному значению 2.03 эВ [13].

Особо следует обратить внимание на особенности электронной структуры NO₂ в возбужденном состоянии ²A'' (см. табл. 2). Неспаренный электрон целиком локализован (q_s = 0.98) на атоме кислорода, имеющего с азотом очень слабую связь: r(N–O_B) = 1.508 Å. С нашей точки зрения, все это должно способствовать высокой реакционной способности возбужденного состояния диоксида азота •O–N=O(²A'') как переносчика атома кислорода в реакциях окисления.

Для детального исследования механизма реакции окисления



нами проведены расчеты V3LYP/6-311++G(3df) по установлению структуры переходного состояния реакции. Результаты расчета геометрической и электронной структуры реагентов, активированного комплекса и продуктов реакции (7) представлены в табл. 4. Анализ колебательных частот рассчитанной структуры переходного состояния (рис. 1) действительно указывает на наличие од-

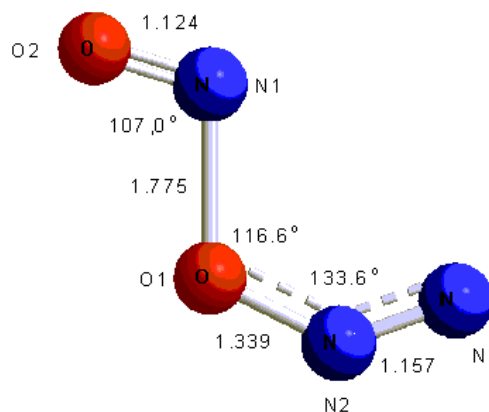


Рис. 1. Рассчитанная структура переходного состояния реакции NO₂ (²A'') + N₂ ↔ NO + N₂O (длины связей указаны в ангстремах, углы — в градусах).

Т а б л и ц а 3

Результаты B3LYP/6-311++G(3df) расчета основного синглетного $^1A'$ и триплетного $^3A''$ состояний азотистой кислоты H-ONO для полностью оптимизированной геометрии и для геометрии с длиной связи O-H, равной 10 Å (с оптимизацией геометрии фрагмента NO₂)

Молекулярная система (электронное состояние)	B3LYP/6-311++G(3df) расчет			
	Геометрические характеристики (Å, град.)	Зарядовые (q_e) характеристики и дипольный момент (μ)	Спиновые (q_s) заселенности атомов	E_{total} ат.ед.
HONO ($^1A'$)	$r(\text{H-O1}) = 0.968$ (0.959)* $r(\text{N-O1}) = 1.426$ (1.442) $r(\text{N-O2}) = 1.163$ (1.169)*	$q_e(\text{H}) = +0.45$ $q_e(\text{O1}) = -0.56$ $q_e(\text{N}) = +0.33$ $q_e(\text{O2}) = -0.22$ $\mu = 2.04$ Дб	—	-205.78277
H---ONO** ($^1A'$)	$r(\text{H-O1}) = 10.0$ $r(\text{N-O1}) = 1.250$ $r(\text{N-O2}) = 1.250$ $\angle \text{ONO} = 101.85$	$q_e(\text{H}) = 0.0$ $q_e(\text{O1}) = -0.185$ $q_e(\text{N}) = +0.37$ $q_e(\text{O2}) = -0.185$ $\mu = 0.439$ Дб	$q_s(\text{H}) = -1.0$ $q_s(\text{O1}) = 0.526$ $q_s(\text{N}) = -0.052$ $q_s(\text{O2}) = 0.526$	-205.605574
HONO ($^3A''$)	$r(\text{H-O1}) = 0.968$ $r(\text{N-O1}) = 1.419$ $r(\text{N-O2}) = 1.218$	$q_e(\text{H}) = +0.48$ $q_e(\text{O1}) = -0.60$ $q_e(\text{N}) = +0.34$ $q_e(\text{O2}) = -0.22$ $\mu = 2.46$ Дб	$q_s(\text{H}) = 0.0$ $q_s(\text{O1}) = 0.23$ $q_s(\text{N}) = 1.00$ $q_s(\text{O2}) = 0.77$	-205.701272
H--ONO ($^3A''$)	$r(\text{H-O1}) = 10.0$ $r(\text{N-O1}) = 1.508$ $r(\text{N-O2}) = 1.156$ $\angle \text{ONO} = 110.01$	$q_e(\text{H}) = 0.0$ $q_e(\text{O1}) = -0.20$ $q_e(\text{N}) = +0.30$ $q_e(\text{O2}) = -0.10$ $\mu = 0.83$ Дб	$q_s(\text{H}) = 1.0$ $q_s(\text{O1}) = 0.98$ $q_s(\text{N}) = -0.12$ $q_s(\text{O2}) = 0.14$	-205.577308

* В скобках приведены значения из экспериментальных данных [7]; ** квантово-химическое “breaks symmetry” — решение для синглетного состояния $^1A'$ с распаренными спинами (среднее значение $\langle S^2 \rangle = 1$) на связи H-O; рассчитанная методом B3LYP/6-311++G(3df) энергия атома водорода H(2S) составляет: $E_{total} = -0.502257$ ат.ед.

ной мнимой частоты $\omega_1 = 413i \text{ см}^{-1}$. В термодинамическом расчете теплоты реакции ($\Delta_r H_{298}^0 = -56.6$ кДж/моль) для NO₂ ($^2A''$), N₂, N₂O и NO нами были взяты экспериментальные значения [7, 13]. При использовании энергий, рассчитанных методом B3LYP/6-311++G(3df), тепловой эффект реакции (7) оценивается как $\Delta_r H_{298}^0 = -71.5$ кДж/моль.

Электронная структура переходного состояния в бимолекулярной реакции взаимодействия возбужденного состояния диоксида азота O=N-O• с N₂, прежде всего, характеризуется локализацией неспаренного электрона на образующемся фрагменте O-N-N ($q_s = 0.7e$). Это подтверждает наши

представления о возможности активации молекулярного азота через спин-активный атом кислорода в O=N-O• ($^2A''$). Рассчитанная энергия активации реакции составляет 95.2 кДж/моль. Тепловой эффект реакции — от -56.6 до -71.5 кДж/моль.

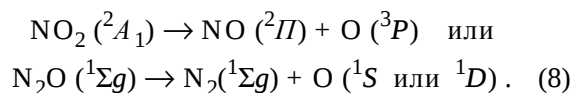
Таким образом, квантово-химическими методами исследования установлено, что термодинамически запрещенная реакция окисления молекулярного азота диоксидом азота в основном состоянии может проходить по бимолекулярному механизму взаимодействия с электронно-возбужденным состоянием NO₂ ($^2A''$). Такой механизм окисления характеризуется наличием в молекуле O=N-O• спин-активного атома кислорода, который способен активировать тройную связь N≡N.

Сопоставляя изложенные результаты расчетов с экспериментом [4], согласно которому успешно проведено окисление молекулярного азота до оксидов азота с помощью окислителя в виде кислородных соединений азота, можно заключить, что возможный механизм реакции окисления должен характеризоваться участием в нем электронно-возбужденных состояний продуктов распада азотной кислоты. Для выяснения возможных электронных состояний окислов азота в составе азотной и

азотистой кислот мы проведем детальное квантово-химическое исследование их электронной структуры методом B3LYP/6-311++G(3df).

При решении волнового уравнения Шредингера для электронов и ядер рассматриваемой молекулярной системы, как правило, ограничиваются адиабатическим приближением, когда электронные функции молекулярной системы параметрически зависят только от координат ядер. Это является обычным приближением для современных квантово-химических расчетов электронной структуры молекул, в которых не учитывается спин-орбитальное взаимодействие электронов, существенно

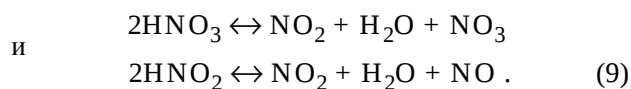
меньшее электростатического и обусловленное релятивистскими эффектами. Электронные функции молекулярной системы, параметрически зависящие только от координат ядер, называются адиабатическими электронными термами молекулярной системы. В системе координат ядер адиабатическая электронная энергия молекулярной системы может быть интерпретирована как потенциальная энергия ядер, которую обычно называют поверхностью потенциальной энергии. При движении ядер в адиабатическом приближении не индуцируются переходы между различными электронными состояниями в молекулярной системе. Поэтому в адиабатических реакциях поверхность потенциальной энергии соответствует одному и тому же электронному состоянию, которое соединяет электронные состояния (термы) исходных и конечных продуктов. Так, электронное состояние молекулы адиабатически коррелирует с электронными состояниями ее фрагментов при термической (спин-разрешенной) диссоциации, например:



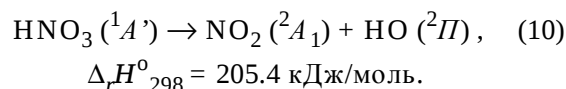
Отсюда следует, что кислород в молекуле диоксида азота NO_2 находится в основном (триплетном) состоянии, а в молекуле закиси азота N_2O — в возбужденном (синглетном) состоянии. Действительно, экспериментальная энергия активации процесса разложения N_2O ($E_a = 247$ кДж/моль [17]) существенно выше энергетического уровня для диссоциации на фрагменты $\text{N}_2 (^1\Sigma_g)$ и $\text{O} (^3P)$ в основных состояниях ($\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 (^1\Sigma_g) + \text{O} (^3P)$, $\Delta_r H^\circ_{298} = 167$ кДж/моль). Тогда как энергия отрыва первого атома кислорода от NO_2 составляет 296.2 кДж/моль и она лишь немного ниже теплового эффекта реакции ($\text{NO}_2 (^2A_1) \rightarrow \text{NO} (^2\Pi) + \text{O} (^3P)$, $\Delta_r H^\circ_{298} = 305.2$ кДж/моль). Такое понижение энергии диссоциации связывают с явлением “преддиссоциации” [18].

Таким образом, потенциально N_2O содержит синглетный кислород, который может являться мощным и разносторонним окислителем, что и подтверждается современными исследованиями его реакционной способности [17].

Рассмотрим с этих позиций возможные электронные состояния диоксида азота NO_2 в составе азотной ($\text{HO}-\text{NO}_2$) и азотистой ($\text{H}-\text{ONO}$) кислот. Процесс разложения этих кислот можно записать в виде:

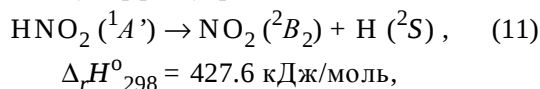


В составе азотной кислоты $\text{HO}-\text{NO}_2$ (симметрия C_s , основное состояние $^1A'$) формирование диоксида азота NO_2 происходит через отрыв гидроксильной группы от атома азота. При гомолитическом разрыве связи $\text{HO}-\text{NO}_2$ один неспаренный электрон будет локализован на атоме кислорода гидроксильной группы, а второй — на атоме азота NO_2 , что соответствует основным электронным состояниям фрагментов $\bullet\text{OH} (^2\Pi)$ и $\bullet\text{NO}_2 (^2A_1)$. При этом энергия разрываемой связи $\text{HO}-\text{NO}_2$ составляет ~ 230 кДж/моль, что соответствует тепловому эффекту реакции:

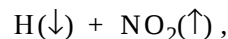


Другими словами, электронное состояние диоксида азота NO_2 при разложении азотной кислоты можно характеризовать как основное $\bullet\text{NO}_2 (^2A_1)$.

В составе азотистой кислоты $\text{H}-\text{ONO}$ (симметрия C_s , основное электронное состояние $^1A'$) формирование диоксида азота NO_2 происходит через разрыв связи $\text{H}-\text{O}$. При гомолитическом разрыве связи $\text{H}-\text{O}$ один неспаренный электрон будет локализован на атоме водорода, а второй — на атоме кислорода $\bullet\text{O}-\text{N}=\text{O}$, что должно соответствовать возбужденному состоянию диоксида азота. Энергия разрываемой связи $\text{O}-\text{H}$ составляет ~ 430 кДж/моль, что хорошо соответствует тепловому эффекту реакции:



при котором электронное состояние диоксида азота соответствует возбужденному состоянию $\text{NO}_2 (^2B_2)$ с экспериментальной теплотой образования $\Delta_r H^\circ_{298} (^2B_2) = 130.7$ кДж/моль (см. табл. 1). Чтобы проверить это соответствие, мы провели ВЗЛР/6-311++G(3df) расчеты основного состояния $^1A'$ азотистой кислоты $\text{H}-\text{ONO}$ для полностью оптимизированной геометрии и для геометрии с длиной связи $\text{H}-\text{O}$, равной 10 Å (с оптимизацией геометрии фрагмента NO_2). Как видно из табл. 3, квантово-химическое “breaks symmetry”-решение для синглетного состояния $^1A'$ азотистой кислоты с распаренными спинами (среднее значение $\langle S^2 \rangle = 1$) на связи $\text{H}-\text{O}$, равной 10 Å, полностью совпадает с состоянием молекулярной системы



в котором рассчитанное электронное ($q_s(\text{N}) = -0.050$, $q_s(\text{O}) = 0.525$) и геометрическое ($r(\text{N}-\text{O}) = 1.250$, $\angle \text{ONO} = 101.85^\circ$) состояние диоксида азота соответствует возбужденному состоянию $\text{NO}_2 (^2B_2)$.

Т а б л и ц а 4

Данные квантово-химического *DFT* расчета электронной структуры молекул NO_2 ($^2A''$), N_2 ($^1\Sigma_g$), NO ($^2\Pi$), N_2O ($^1\Sigma_g$) и переходного состояния (ПС) реакции NO_2 ($^2A''$) + $\text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}_2\text{O}$

Молекулярная система (электронное состояние)	B3LYP/6-311++G(3df) расчет			
	Геометрические характеристики * (Å, град.)	Зарядовые заселенности атомов (q_e)	Спиновые заселенности атомов (q_s)	Энергетические характеристики
NO_2 ($^2A''$)	$r(\text{N}-\text{O}1) = 1.5075$ $r(\text{N}-\text{O}2) = 1.1562$ $\angle \text{ONO} = 110.01$	$q_e(\text{N}) = +0.30$ $q_e(\text{O}1) = -0.20$ $q_e(\text{O}2) = -0.10$	$q_s(\text{N}) = -0.12$ $q_s(\text{O}1) = 0.98$ $q_s(\text{O}2) = 0.14$	$E_{\text{total}} = -205.075049$ ат.ед., $E_0 = 17.2$ кДж/моль
+ N_2 ($^1\Sigma_g$)	$r(\text{N}-\text{N}) = 1.090$ (1.097)	$q_e(\text{N}) = +0.00$	$q_s(\text{N}) = 0.00$	$E_{\text{total}} = -109.567372$ ат.ед., $E_0 = 14.63$ кДж/моль
↓ Переходный комплекс $\text{ON} \cdots \text{O} \cdots \text{NN}$ ($^2A'$) (рис. 1)	$r(\text{N}1-\text{O}1) = 1.776$ $r(\text{N}1-\text{O}1) = 1.124$ $r(\text{O}1-\text{N}2) = 1.339$ $r(\text{N}2-\text{N}3) = 1.157$	$q_e(\text{O}1) = -0.30$ $q_e(\text{N}1) = +0.31$ $q_e(\text{O}2) = -0.03$ $q_e(\text{N}2) = +0.27$ $q_e(\text{N}3) = -0.25$	$q_s(\text{O}1) = -0.06$ $q_s(\text{N}1) = 0.20$ $q_s(\text{O}2) = 0.10$ $q_s(\text{N}2) = 0.19$ $q_s(\text{N}3) = 0.57$	$E_{\text{total}} = -314.606180$ ат.ед., E_a реакции NO_2 ($^2A''$) + + $\text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}_2\text{O}$ составляет 95.2 кДж/моль
↓ NO ($^2\Pi$)	$r(\text{N}-\text{O}) = 1.145$ (1.151)	$q_e(\text{N}) = +0.09$ $q_e(\text{O}) = -0.09$	$q_s(\text{N}) = 0.72$ $q_s(\text{O}) = 0.28$	$E_{\text{total}} = -129.939903$ ат.ед., $E_0 = 11.8$ кДж/моль
+ N_2O ($^1\Sigma_g$)	$r(\text{N}1-\text{N}2) = 1.121$ (1.128) $r(\text{N}2-\text{O}) = 1.183$ (1.184)	$q_e(\text{N}1) = -0.25$ $q_e(\text{N}2) = +0.71$ $q_e(\text{O}) = -0.46$	$q_s(\text{N}1) = 0.0$ $q_s(\text{N}2) = 0.0$ $q_s(\text{O}) = 0.0$	$E_{\text{total}} = -184.733347$ ат.ед., $E_0 = 29.4$ кДж/моль, $\Delta_r H_{298}^0$ реакции NO_2 ($^2A''$) + + $\text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}_2\text{O}$ составляет -71.5 кДж/моль

* В скобках приведены экспериментальные значения равновесной геометрии.

Полная энергия (E_{total}) молекулярной системы $\text{H}(\downarrow) + \text{NO}_2(\uparrow)$ равна сумме энергий H (2S) + NO_2 (2B_2). Таким образом, полностью подтверждается вышеупомянутое предположение, что основное электронное состояние HNO_2 ($^1A'$) при гомолитическом разрыве связи $\text{H}-\text{O}$ адиабатически коррелирует с продуктами распада NO_2 (2B_2) + H (2S), в которых диоксид азота находится в возбужденном электронном состоянии NO_2 (2B_2) (рис. 2).

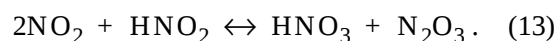
Аналогично, рассматривая формирование диоксида азота NO_2 при разрыве связи $\text{H}-\text{O}$ триплетного состояния азотистой кислоты $\text{H}-\text{ONO}$ ($^3A''$), мы приходим к выводу (табл. 3), что при гомолитическом разрыве связи $\text{H}-\text{O}$ электронное состояние HNO_2 ($^3A''$) адиабатически коррелирует с продуктами распада NO_2 ($^2A''$) + H (2S), в которых диоксид азота находится в возбужденном состоянии $\bullet\text{O}-\text{N}=\text{O}$. Неспаренный электрон в этом состоянии NO_2 ($^2A''$) целиком локализован

($q_s=0.98$) на атоме кислорода, имеющего с азотом очень слабую связь: $r(\text{N}-\text{O}1) = 1.508$ Å (табл. 2 и 4).

Иными словами, мы приходим к выводу, что при разложении азотистой кислоты HNO_2 возможно образование возбужденного состояния диоксида азота NO_2 ($^2A''$), которое способно активировать тройную связь $\text{N}\equiv\text{N}$ и осуществить реакцию окисления молекулярного азота. Однако в работе [4] в качестве кислородных соединений азота использовались пары азотной кислоты. Следует заметить, что растворение диоксида азота в воде всегда сопровождается образованием азотной и азотистой кислот [3]:



и реализуется реакция их взаимного превращения:



Следовательно, в работе [4] мы находим прак-

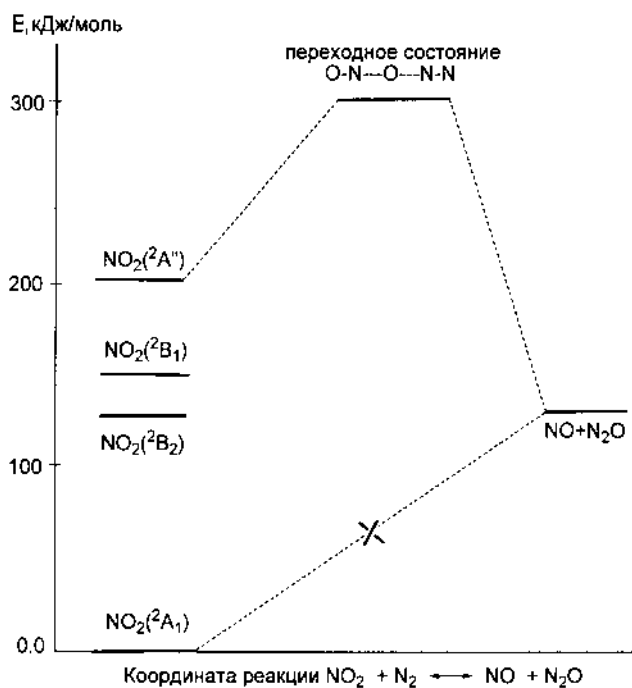
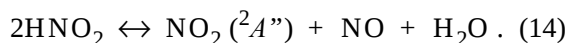


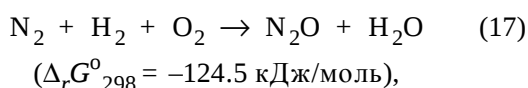
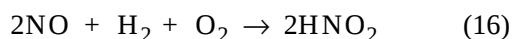
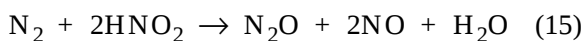
Рис. 2. Рассчитанная энергетическая диаграмма электронных состояний NO_2 относительно основного состояния 2A_1 и энергетический профиль реакции окисления N_2 с участием возбужденного состояния $\text{NO}_2({}^2A'')$.

тическое подтверждение наших представлений о термодинамической возможности окисления молекулярного азота его кислородными соединениями, полученными через разложение паров азотистой кислоты:



Рассчитанные термодинамические характеристики $\Delta_r H^\circ_{298} = +237.2$ кДж и $\Delta_r S^\circ_{298} = +155.2$ Дж/К этой реакции позволяют оценить температуру, которая соответствует химическому равновесию: $T_e = \Delta_r H^\circ / \Delta_r S^\circ = 1528$ К. Очевидно, что она близка к температуре 1173 К проведения эксперимента [4].

Заметим, что согласно [4] в процесс окисления молекулярного азота включался энергетический поток сжигания водорода в кислородной смеси ($\text{H}_2 + \text{O}_2$). Поэтому можно предположить автокаталитический механизм участия окислов азота в связывании N_2 :



в котором азотистая кислота HNO_2 является катализатором окислительного процесса и потенциальным носителем электронно-возбужденного состояния диоксида азота $\text{NO}_2({}^2A'')$ по реакции (14). Такое возбужденное состояние $\text{O}=\text{N}-\text{O}\cdot$ характеризуется наличием спин-активного атома кислорода, способного активировать тройную связь $\text{N}\equiv\text{N}$ и осуществить реакцию окисления молекулярного азота. Важно отметить, что термодинамические характеристики $\Delta_r H^\circ_{298} = -340.4$ кДж и $\Delta_r S^\circ_{298} = -258.5$ Дж/К для реакции синтеза азотистой кислоты (16) указывают, что $T_e = 1317$ К очень близка к $T_e = 1528$ К реакции разложения азотистой кислоты (14). Это позволяет прогнозировать реальную возможность протекания процесса (17) при каталитическом участии азотистой кислоты.

РЕЗЮМЕ. Неємпіричним квантово-хімічним методом функціонала щільності DFT/B3LYP з використанням розширеного базису 6-311++G(3df) показано, що реакція окиснення молекулярного азоту нітроген діоксидом, яка є термодинамічно забороненою в основному стані (2A_1), може проходити за бімолекулярним механізмом взаємодії через електронно-збуджений стан $\text{NO}_2({}^2A'')$. На основі порівняння розрахункових та експериментальних даних запропоновано автокаталітичний механізм участі окислів азоту у зв'язуванні N_2 , в якому азотиста кислота HNO_2 є катализатором окисного процесу. Продукти розпаду HNO_2 є потенційним джерелом електронно-збудженого стану нітроген діоксиду $\cdot\text{O}-\text{N}=\text{O}({}^2A'')$, який характеризується наявністю спин-активного атома оксигену, здатного активувати потрійний зв'язок $\text{N}\equiv\text{N}$ та здійснити реакцію окиснення молекулярного азоту.

SUMMARY. By nonempirical quantum-chemical method of density functional theory DFT/B3LYP with use of the expanded basis 6-311++G(3df) it is shown, that thermodynamic forbidden oxidation reaction of molecular nitrogen by nitrogen dioxide in the ground state (2A_1) can pass via bimolecular mechanism of interaction with the (${}^2A''$) excited state of NO_2 . Based on a comparison of the calculated and experimental data it is offered the autocatalytic mechanism of participation of nitrogen oxides in dinitrogen fixation reaction when nitrous acid HNO_2 is the catalyst of oxidizing process. Products of separation HNO_2 serve as the potential contributor of the excited state of nitrogen dioxide $\cdot\text{O}-\text{N}=\text{O}({}^2A'')$ which is characterized by presence of the spin-active oxygen atom, capable to activate triple $\text{N}\equiv\text{N}$ bond and to carry out the oxidation reaction of molecular nitrogen.

1. Zhen Yan, Chao-Xian Xiao, Yuan Kou // Catal. Lett. -2003. -85, № 3-4. -P. 135—138.
2. Атрощенко В.И., Алексеев А.М., Засорин А.П. и др. Технология связанного азота. -Киев: Виш. шк., 1985.
3. Некрасов Б.В. Основы общей химии. -М.: Химия, 1965.

4. Пат. РФ 2156730 C1 МПК C01 B21/30. -Заявл. 27.01.2000.
5. Справочник азотчика. -М.: Химия, 1987.
6. Атрощенко В.И., Каргин С.И. Производство азотной кислоты. -М.: ГОСНТИХИМЛИТ, 1962.
7. Jacox M.E. // J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 3. -1994 (updated data in NIST Chemistry Webbook - <http://webbook.nist.gov/chemistry/>).
8. Захаров И.И., Ануфриенко В.Ф., Захарова О.И. и др. // Журн. структур. химии. -2005. -**46**, № 2. -С. 221—227.
9. Ionov S.I., Davis H.F., Mikhaylichenko K. et al. // J. Chem. Phys. -1994. -**101**, № 6. -Р. 4809—4818.
10. Becke A.D. // Phys. Rev. -1988. -**A38**. -Р. 3098—3100.
11. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Ibid. -1988. -**B37**. -Р. 785—789.
12. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 92/DFT, Rev. G.2, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1993.
13. Weaver A., Metz B., Bradforth S.E., Neumark D.M. // J. Chem. Phys. -1989. -**90**. -Р. 2070.
14. Aoki K., Hoshina K., Shibuya K. // Ibid. -1996. -**105**. -Р. 2228—2235.
15. Gillispie G.D., Kahn A.U., Walh A.C. et al. // Ibid. -1975. -**63**. -Р. 3425.
16. Crawford T.D., Stanton J.F., Schafer III H.F. // Ibid. -1997. -**107**. -Р. 2525—2528.
17. Леонтьев А.В., Фомичева О.А., Проскурина М.В., Зефиров Н.С. // Успехи химии. -2001. -**70**, № 2. -С. 107—121.
18. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. -М.: Изд-во. Московского ун-та, 1961.

Северодонецкий технологический институт Восточноукраинского
национального университета им. В. Даля

Поступила 22.02.2006

УДК 541.183:543.42

В.В. Кутаров, В.П. Барышев, Б.М. Кац

НОВОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ИЗОТЕРМ ЛЕНГМЮРОВСКОЙ АДСОРБЦИИ С ПОМОЩЬЮ ФУНКЦИИ ГРЭХЕМА

Предложен новый аналитический метод описания изотерм ленгмюровской адсорбции на неоднородной поверхности при наличии или отсутствии взаимодействия адсорбированных молекул, а также в случае адсорбции на однородной поверхности при отсутствии взаимодействия адсорбированных молекул. Возможность применения предложенного метода проиллюстрирована на примерах описания экспериментальных изотерм адсорбции метана и пропана на активированном угле в широком интервале величин заполнения адсорбционной поверхности.

Несмотря на большие успехи в анализе экспериментальных данных по изотермам адсорбции на неоднородной поверхности, задача получения теоретически обоснованного и практически удобного уравнения изотермы в общем случае связана с большими трудностями [1, 2].

Получение уравнения изотермы адсорбции на энергетически неоднородной поверхности методами интегральных уравнений [3—5] в рамках как ленгмюровской, так и экспоненциальной модели приводит в общем случае к неаналитическому результату, практическое применение которого очень сложно. Хорошей альтернативой получения уравнения изотермы адсорбции на адсорбентах с неоднородной поверхностью является использование функций распределения [6], осмотической теории адсорбции [7] и теории случайных процессов [8]. Если при этом в качестве базовой используется модель Ленгмюра, то уравнение изотермы адсорбции на неоднородной поверхности

записывается в виде

$$a = a_m \frac{b(p)p}{1 + b(p)p}, \quad (1)$$

где a — величина адсорбции; a_m — емкость монослоя; $b(p)$ — локальная константа при равновесном давлении p .

Для практического применения уравнения (1) необходимо иметь концентрационную зависимость локальной константы равновесия $b(p)$, которую можно определить на основании функций распределения адсорбционной системы.

Попытки использования функций распределения для получения уравнений изотермы адсорбции первого типа по классификации IUPAC ранее уже предпринимались. Так, В.В. Серпинский [7] в предположении, что осмотический коэффициент адсорбционного раствора — величина постоянная, но не равная единице, получил следующее уравнение изотермы адсорбции:

$$a = a_m \frac{(bp)^\alpha}{1 + (bp)^\alpha}, \quad 0 < \alpha \leq 1, \quad (2)$$

где α — параметр, позволяющий учитывать изменение в процессе адсорбции.

Аналогичное уравнение было получено автором работы [8], который рассматривал процесс адсорбции как немарковский случайный процесс с корреляционной функцией, выраженной в виде дробной экспоненты. Однако в рассматриваемых работах было показано, что уравнение (1) не может быть справедливо во всем диапазоне изменения величины заполнения θ от 0 до 1 при одном и том же значении величины α .

Интересный подход использования корреляционных функций для описания изотермы адсорбции был предложен в работе [6], в которой дано следующее уравнение изотермы адсорбции:

$$a = a_m \frac{bp}{1 + bp(1 + \phi)}, \quad (3)$$

где ϕ — это функция, безразмерная величина которой зависит от распределения адсорбционных центров на поверхности и рассчитывается следующим образом:

$$\phi = -Z \frac{1 - \exp(J/RT)}{1 + bp \exp(J/RT)}, \quad (4)$$

Z — число адсорбционных центров на поверхности, ближайших к данному; J — интеграл перекрывания, Дж/моль, значение которого принимается постоянным; R — универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; T — температура, К.

В общем случае априори рассчитать интеграл перекрывания практически невозможно, поэтому его следует рассматривать как подгоночный параметр.

В настоящей работе в рамках ленгмюровской модели на основании метода функций распределения разработано новое приближение для описания изотерм адсорбции на неоднородной поверхности.

Уравнение (2) можно переписать следующим образом:

$$\left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right) \frac{1}{p} = p^{(\alpha-1)} b^\alpha, \quad (5)$$

а уравнение (3) представить в виде:

$$\left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right) \frac{1}{p} = \frac{b}{1 + bp(1 + \phi)}. \quad (6)$$

Совершенно очевидно, что левая часть как уравнения (5), так и уравнения (6) определяет, по су-

ти, локальную константу равновесия ленгмюровской адсорбции, введенную Грэхемом [9], который рассматривал четыре вида изменения величины локальной константы равновесия b с изменением величины заполнения:

1) $b = \text{const}$ — адсорбция на энергетически однородной поверхности без взаимодействия адсорбированных молекул;

2) b монотонно возрастает — адсорбция на энергетически однородной поверхности при взаимодействии адсорбированных молекул;

3) b монотонно убывает — адсорбция на энергетически неоднородной поверхности без взаимодействия адсорбированных молекул;

4) b монотонно убывает при малых заполнениях, проходит через минимум, а затем, в области больших заполнений, монотонно возрастает, что характерно для адсорбции на неоднородной поверхности при взаимодействии адсорбированных молекул.

Согласно Грэхему, локальная константа равновесия b определяется следующим образом:

$$b = \frac{1}{p} \frac{\theta}{1 - \theta}. \quad (7)$$

Легко видеть, что зависимость $b = f(\theta)$ представляет интегральную функцию распределения для константы равновесия адсорбционной системы. Поскольку локальная константа равновесия b однозначно определяется величиной потенциала Гиббса G , то, следовательно, на основании формулы (7) можно получить также интегральную функцию распределения потенциала Гиббса $\Delta G = f(\theta)$. Таким образом, по формуле (7) на основании экспериментальной изотермы адсорбции может быть установлен конкретный вид функциональной зависимости $b(\theta)$ и, следовательно, получено уравнение изотермы адсорбции (1).

Из анализа функциональной зависимости $b(p)$ (уравнения (1), (3), (4)) можно предположить, что, по крайней мере, в области монотонности величины b можно приблизить степенной функцией от величины давления адсорбата в объемной фазе p :

$$b(p) = b_0 p^{-\beta}, \quad (8)$$

где b_0 — значение локальной константы равновесия при $p \rightarrow 0$, а β — безразмерный экспериментальный параметр, величина которого изменяется в пределах от 0 до 1 и характеризует степень уменьшения величины b при возрастании величины давления p . Однако на основании формулы (8) нельзя анализировать процесс адсорбции в области Генри, что объясняется особенностью в

нуле степенной функции (8).

С другой стороны, так как функция $b(p)$ монотонно убывает практически во всем интервале значений p , то ее можно представить в виде ряда:

$$b(p_*) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n b_n p_*^n, \quad (9)$$

где $p_* = p/RT$. Тогда, подставив ряд (9) в формулу (7), получим следующее уравнение для описания изотерм Ленгмюровской адсорбции с помощью функции Грэхема:

$$a = a_m \frac{p_* \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n b_n p_*^n}{1 + p_* \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n b_n p_*^n}. \quad (10)$$

Это уравнение удовлетворяет крайним асимптотикам: при $p \rightarrow 0$ оно переходит в уравнение Генри, а при $p \rightarrow p_s$ интеграл Гиббса существует.

Интеграл Гиббса F определяется следующим образом [10]:

$$F = -RT \int \frac{a(p)}{p} dp. \quad (11)$$

Подставляя в формулу (11) уравнение (10) и проводя тривиальное интегрирование, получаем:

$$F = -RT a_m \ln \left[1 + p_* \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n b_n p_*^n \right]. \quad (12)$$

Легко видеть, что в области Генри, то есть при $p \rightarrow 0$, уравнение (12) переходит в уравнение состояния идеального газа:

$$F = -a_m b p_*. \quad (13)$$

Рассмотрим теперь процедуру описания изотермы адсорбции с помощью уравнения (10). Для примера используем экспериментальные данные по адсорбции метана на образцах активного угля с удельной поверхностью $S=988$ (образец 1) и $1157 \text{ м}^2/\text{г}$ (образец 2), измеренные при 212.7 и 303.2 К, и адсорбции пропана на образце активного угля с удельной поверхностью $S=1440 \text{ м}^2/\text{г}$ (образец 3) при температуре 298 К [11].

Для начала с помощью формулы (6) построим функцию $b(p)$, которую можно описать с помощью ряда (9). Используя стандартный пакет компьютерных программ MATLAB, получим параметры ряда (9), приведенные в таблице. Подставив приведенные в таблице величины b_n в уравнение (10), можно описать рассматриваемые

Величины параметров b_n ряда (10)

Образец	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5
1	$2.33 \cdot 10^{-2}$	$2.01 \cdot 10^{-4}$	$8.24 \cdot 10^{-7}$	$1.26 \cdot 10^{-9}$	$6.04 \cdot 10^{-13}$
2	$2.36 \cdot 10^{-2}$	$2.12 \cdot 10^{-4}$	$9.14 \cdot 10^{-7}$	$1.43 \cdot 10^{-9}$	$6.87 \cdot 10^{-13}$
3	$4.16 \cdot 10^{-3}$	$8.21 \cdot 10^{-8}$	$5.61 \cdot 10^{-10}$	0	0
3	$2.22 \cdot 10^{-2}$	$1.87 \cdot 10^{-4}$	$6.56 \cdot 10^{-7}$	$1.87 \cdot 10^{-9}$	$5.53 \cdot 10^{-13}$

изотермы с максимальным относительным отклонением 8.3 %.

Для анализа механизма процесса адсорбции на образцах 1, 2 и 3 рассмотрим зависимость функции Грэхема для равновесия от степени заполнения поверхности (рис. 1, 2). Из рис. 1, а видно, что в данном случае процесс адсорбции можно характеризовать как адсорбцию на энергетически неоднородной поверхности практически без взаимодействия адсорбированных молекул. Монотонный характер функции Грэхема сохраняется вплоть до величины заполнения $\theta \approx 0.9$ и лишь при $\theta > 0.9$ величина функции Грэхема незначительно увеличивается.

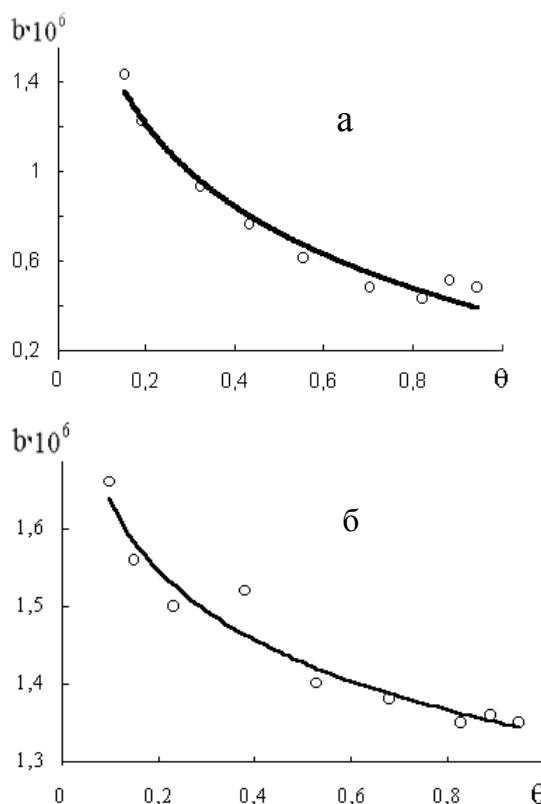


Рис. 1. Зависимость функции Грэхема от степени заполнения θ при адсорбции метана на образцах 1 (а) и 2 (б).

Зависимость функции Грэхема для равновесия от степени заполнения поверхности для образца 2 представлена на рис. 1, б. В этом случае четко видно, что функция Грэхема очень слабо уменьшается при увеличении заполнения.

На рис. 2 представлена зависимость функции Грэхема для равновесия от степени заполнения поверхности для образца 3. Из рисунка видно, что в этом случае характер изменения функции соответствует процессу адсорбции на энергетически неоднородной поверхности при взаимодействии адсорбированных молекул. На рисунке можно выделить характерный участок $0.4 \leq \theta \leq 0.8$, для которого $b \approx \text{const}$, и резкое возрастание величины b при $\theta > 0.8$.

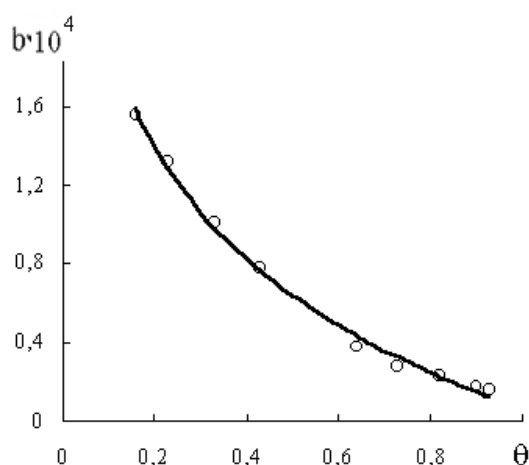


Рис. 2. Зависимость функции Грэхема от степени заполнения θ при адсорбции пропана на образце 3.

Как было принято выше, будем представлять функцию Грэхема в виде ряда (9). В таблице показаны коэффициенты ряда (9) для каждого из исследованных образцов. Для первого образца коэффициенты ряда рассчитаны для двух случаев — без учета и с учетом участка кривой $0.8 \leq \theta < 1$, на котором проявляется влияние взаимодействия адсорбированных молекул. Значения коэффициентов для каждого из случаев разнятся незначительно. Это показывает, что взаимодействие адсорбированных молекул практически не вносит вклад в величину локальной константы равновесия. В то же время для полного описания изменения локальной константы равновесия в виде ряда (9) потребовалось пять членов. Это свидетельствует о том, что процесс адсорбции протекает в сильно неупорядоченной среде.

Для описания зависимости функции Грэхема

для равновесия от активности сорбата в объемной фазе для образца 2 оказалось достаточным трех членов ряда (9). Это позволяет утверждать, что процесс адсорбции в данном случае происходит в квазиупорядоченной среде.

Для описания изотермы адсорбции на третьем образце количество членов ряда (9) равно пяти. В этом случае процесс адсорбции протекает на поверхности с большой степенью гетерогенности ($S = 1440 \text{ м}^2/\text{г}$) при относительно невысокой температуре $T = 298 \text{ К}$. При таких условиях наблюдается существенный вклад энергии взаимодействия молекул в локальную константу равновесия b при больших плотностях адсорбированной фазы. На рис. 2 это характеризуется резким подъемом кривой вверх при $\theta > 0.8$. По этой причине строгое описание рассматриваемого процесса в рамках полиномиальной модели возможно лишь в области $0 < \theta < 0.8$. Однако при описании самой изотермы при $\theta > 0.8$ уравнение (9) несильно зависит от значения коэффициентов полинома и по этой причине точность описания изотермы при $\theta > 0.8$ остается в пределах 10 %.

Таким образом, в работе предлагается новый теоретически обоснованный и практически удобный аналитический метод описания изотерм адсорбции I типа по классификации IUPAC в случае адсорбции на однородной и неоднородной поверхности без взаимодействия адсорбированных молекул, а также в случае адсорбции на неоднородной поверхности при взаимодействии адсорбированных молекул.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано новий аналітичний метод для опису ізотерм лангмюрівської адсорбції на неоднорідній поверхні при наявності або відсутності взаємодії адсорбованих молекул, а також при адсорбції на однорідній поверхні у випадку відсутності взаємодії адсорбованих молекул. Можливість застосування цього методу проілюстровано на прикладах опису експериментальних ізотерм адсорбції метану і пропану на активованому вугіллі в широкому інтервалі величин заповнення адсорбційної поверхні.

SUMMARY. The new analytical method is suggested for description of the Langmuir isotherms of adsorption on the heterogeneous surface in both presence and absence of the adsorbed molecules interaction as well as for the case of the homogeneous surface adsorption in the absence of the adsorbed molecules interaction. The suggested method application possibility is illustrated by the description of the experimental isotherms of the methane and propane adsorption on the activated carbon in the wide range of the adsorption surface filling values.

1. Rudzinski W., Everett D.H. Adsorption of Gases on Heterogeneous Surface. -London: Academ. Press, 1992.
2. Островский В.Е. // Успехи химии. -1976. -**45**, № 5. -С. 849—876.
3. Sirkar S. // J. Colloid and Interface Science. -1984. -**101**, № 2. -Р. 452—461.
4. Sirkar S. // Ibid. -1984. -**98**, № 2. -Р. 306—318.
5. Кутаров В.В. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 10. -С. 87—90.
6. Федянин В.К. // Журн. физ. химии. -1972. -**46**, № 1. -С. 89—91.
7. Серпинский В.В., Якубов Т.С. // Адсорбция в микропорах / Под ред. М.М. Дубинина и В.В. Серпинского. -М.: Наука, 1982. -С. 46—55.
8. Цицишвили Г.В. // Кинетика и катализ. -1987. -**28**, № 4. -С. 749—751.
9. Graham D. // J. Phys. Chem. -1953. -**57**, № 7. -Р. 665—669.
10. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. -М.: Изд-во иностр. лит., 1968.
11. Valenzuela D.P., Myers A.L. Adsorption Equilibrium Data Handbook. -Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hill, 1989.

Научно-исследовательский институт физики при Одесском национальном университете им. И.И. Мечникова
Одесский национальный политехнический университет

Поступила 06.02.2006

УДК 541.127:542.943

А.Г. Галстян, Г.О. Седих, Г.А. Галстян

КИНЕТИКА ОКИСНЕНИЯ *n*-КРЕЗОЛУ ОЗОНОПОВІТРЯНОЮ СУМІШШЮ У РІДИННІЙ ФАЗІ

Вивчено реакцію озону з *n*-крезолом в оцтовому ангідриді. Показано, що основними продуктами окиснення *n*-крезолу є пероксидні сполуки — продукти озонолітичної деструкції ароматичного кільця (72 %) і меншою мірою — продукти окиснення по метильній групі — *n*-ацетоксibenзилацетат і *n*-ацетоксibenзилідендіацетат, сумарний вихід яких не перевищує 20 %. Визначено константи швидкості реакції озону з *n*-крезолом і продуктами його перетворення. Запропоновано механізм реакції озону з *n*-крезилацетатом.

Відомо [1], що у середовищі тетрахлорметану озон у початковий період часу реагує з *n*-крезолом по Н-О-зв'язку гідроксильної групи з утворенням фенокисильного радикалу і подальшим приєднанням гідроксильного радикалу, розкриттям ароматичного кільця, утворенням ненасичених карбонільних сполук і далі — озонідів, продуктів приєднання молекули озону по подвійних зв'язках (схема 1).

Швидкість первинної атаки озonom по гідроксильній групі настільки велика, що реакціями

озону по подвійних зв'язках ароматичного кільця і метильній групі в цих умовах можна знехтувати (табл. 1).

У даній роботі вивчено особливості реакції озону з *n*-крезолом в оцтовому ангідриді, який в присутності мінеральних кислот є сильним ацилюючим агентом. В експериментах використовували оцтовий ангідрид кваліфікації ч.д.а. без попереднього очищення. Хроматографічно чистий *n*-крезол отримували після трьохкратної перекристалізації з води. Озон синтезували з повітря у

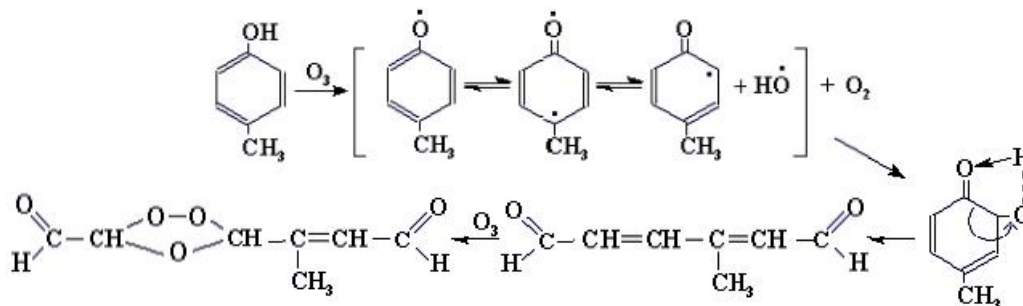


Схема 1.

Т а б л и ц я 1

Реакційна здатність *n*-крезолу і продуктів його подальшого перетворення у реакціях з озоном при 20 °С в оцтовому ангідриді

Органічна сполука	Концентрація, моль·л ⁻¹		$K_{\text{еф}}, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
	$[\text{O}_3]_0 \cdot 10^4$	$[\text{ArCH}_3]_0 \cdot 10^2$	
Толуол	0.16–1.60	1.3–4.6	0.82
<i>n</i> -Крезол *	0.24–0.51	0.2–0.6	$1.93 \cdot 10^3$
<i>n</i> -Крезилацетат	0.21–0.28	2.2–4.1	0.66
<i>n</i> -Ацетоксибензиловий спирт	0.24–0.41	1.1–1.5	27.80
<i>n</i> -Ацетоксибензальдегід	0.24–0.41	1.1–1.5	29.82
<i>n</i> -Ацетоксибензилацетат	0.14–0.21	0.8–0.9	0.27
<i>n</i> -Ацетоксибензилідендіацетат	0.14–0.21	0.5–0.8	0.31

* Реакційну здатність *n*-крезолу в реакції з озоном вивчали в тетра-хлорметані.

бар'єрному розряді [2].

Дослідження проводили у термостатованому реакторі типу „каталітична качка” об'ємом 0.1 л. Концентрацію *n*-крезолу і продуктів його подальшого перетворення у розчині визначали методом газорідинної хроматографії на хроматографі з полум'яно-йонізаційним детектором на колонці довжиною 3 м і діаметром 4 мм, носій інертон AW-DMCS, з нанесеною на нього нерухомою фазою SE-30 у кількості 5 % від ваги носія у наступних умовах: температура випаровувача 250 °С; температура термостату 190 °С; швидкість газу-носія (азот) — 1.8, водороду — 1.8 і повітря — 18 л·год⁻¹. Як внутрішній стандарт використовували *n*-нітрохлорбензол.

Для визначення концентрації озону у газовій фазі крізь проточну кювету спектрофотометра пропускали озоноповітряну суміш, на діаграмній стрічці прибору безперервно реєструвались показники оптичної густини, відповідні визначній концентрації озону. Концентрацію озону розраховували за допомогою калібровочного графіку, складеного відповідно до формули $[\text{O}_3] = D/\epsilon \cdot l$, де $[\text{O}_3]$ — концентрація озону, моль·л⁻¹; D — оптична густина озоноповітряної суміші; ϵ — коефіцієнт екстинкції, що дорівнює 3025 при $\lambda = 254 \text{ нм}$ [3]; l — довжина кювети, 1–7 см.

Методика визначення констант швидкості реакції озону з *n*-крезолом і його похідними пов'язана з безперервним пропусканням озоноповітряної суміші крізь термостатований реактор типу „каталітична качка”, що містив розчинник. Після насичення розчинника озоном вводився точно ви-

значений об'єм розчину субстрату. Змішування газової і рідинної фаз здійснювалось за рахунок коливань реактора зі швидкістю, яка дозволяла проводити експеримент у кінетичній області (≥ 8 коливань за секунду). Аналіз концентрації озону в газовій фазі до реактору і після нього проводили описаним вище методом.

На рис. 1 представлені озонограми окиснення *n*-крезилацетату, за допомогою яких розраховувались ефективні константи швидкості ($K_{\text{еф}}, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) відповідно до формули [3]:

$$K_{\text{еф}} = \frac{\omega([\text{O}_3]_0 - [\text{O}_3]_{\text{к}})}{\alpha[\text{O}_3]_{\text{к}}^n [\text{ArH}]_0^m}, \quad (1)$$

де ω — швидкість газового потоку, л·с⁻¹; α — коефіцієнт Генрі; $[\text{ArH}]_0$ — початкова концентрація субстрату, моль·л⁻¹; $[\text{O}_3]_0$ і $[\text{O}_3]_{\text{к}}$ — концентрація озону у газовій фазі до і після реактору, моль·л⁻¹; n і m — порядки реакції по компонентах.

Визначення $K_{\text{еф}}$ для реакції озону з *n*-крезолом та продуктами його перетворення проводили за методикою, згідно з якою реакцію ацилювання можливо було не враховувати. Для цього субстрат розчиняли не в оцтовому ангідриді, а в інертному по відношенню до *n*-крезолу тетрахлорметані. Точно визначений об'єм розчину *n*-крезолу у тетрахлорметані (10^{-5} л) вводили у реактор з 0.02 л оцтового ангідриду і впродовж 5 с визначали параметр $[\text{O}_3]_{\text{к}}$.

Кількість поглиненого озону визначали за до-

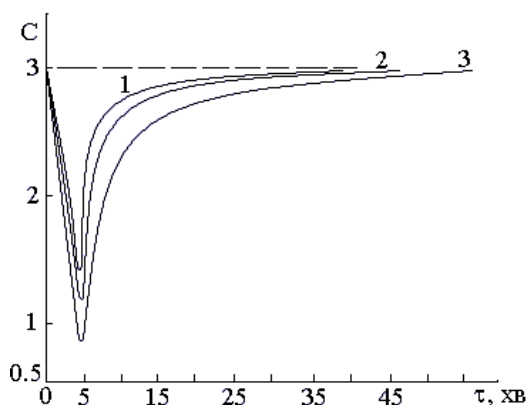


Рис. 1. Озонограми окиснення *n*-крезилацетату озоном в оцтовому ангідриді при температурі 15 (1), 20 (2), 40 °С (3). C — концентрація озону, моль·л⁻¹.

помогою озонограми (рис. 1) за формулою:

$$\Delta O_3 = \omega([O_3]_0\tau - \int_0^\tau [O_3]dt), \text{ моль.} \quad (2)$$

Інтеграл розраховували за озонограмами графічним методом з використанням параболічної формули Сімпсона для оцінки площини криволінійних фігур [4].

Стехіометричний коефіцієнт за озоном надали згідно з формулою:

$$n = \Delta O_3 / \Delta ArH, \quad (3)$$

де ΔArH — витрати реагенту, що відповідають кількості поглиненого озону (ΔO_3), моль.

Концентрацію пероксидних продуктів визначали методом йодометричного титрування.

Попередніми дослідженнями було встановлено, що у розчині оцтового ангідриду *n*-крезол реагує з озоном у вигляді *n*-крезилацетату. Цей факт пояснюється високою швидкістю ацилювання оцтовим ангідридом, яке в умовах дослідів завершується в процесі розчинення *n*-крезолу.

Оскільки при ацилюванні утворюється більш міцний, ніж $H-O$, зв'язок $-O-C$ [5], напрям реакції в умовах озонування *n*-крезилацетату, вочевидь, змінюється і стає типовим для реакції озону з алкілбензенами — за подвійними зв'язками ароматичного кільця і алкільною групою [6]. Визначена реакційна здатність *n*-крезолу і *n*-крезилацетату в реакції з озоном підтверджує цей висновок — після ацилювання *n*-крезолу вона знижується на три порядки (табл. 1) і наближається до значення k_{ef} для толуолу [6].

На рис. 2 приведені результати досліджень реакції озону з *n*-крезилацетатом в середовищі оцтового ангідриду при температурі 5 °С. Видно, що головними продуктами окиснення є пероксиди (81.5 %) — продукти озонолітичної деструкції ароматичного кільця, і меншою мірою — продукти окиснення за метильною групою — *n*-ацетоксибензилацетат (7.8 %) і *n*-ацетоксибензилідендіацетат (3.2 %). Знайдені також *n*-ацетоксибензиловий спирт і *n*-ацетоксибензальдегід, їх концентрація у розчині була у межах чутливості приладу (10^{-4} моль·л⁻¹). *n*-Ацетоксибензойна кислота в продуктах реакції не ідентифікована.

Селективність окиснення за метильною групою збільшується удвічі в присутності кислотних каталізаторів ацилювання, наприклад сульфатної кислоти (табл. 2).

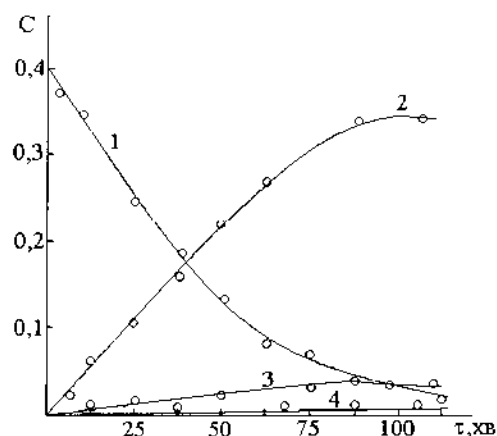


Рис. 2. Кінетика окиснення *n*-крезилацетату озоном в оцтовому ангідриді при температурі 5 °С: 1 — *n*-крезилацетат; 2 — пероксиди; 3 — *n*-ацетоксибензилацетат; 4 — *n*-ацетоксибензилідендіацетат. ($[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$, $[ArCH_3]_0 = 0.4$ моль·л⁻¹; C — концентрація *n*-крезилацетату і продуктів його перетворення, моль·л⁻¹).

Таким чином, при окисненні *n*-крезилацетату озонотвільною сумішшю в оцтовому ангідриді в присутності сульфатної кислоти процес розвивається за двома напрямками — за подвійними зв'язками ароматичного кільця з утворенням озонідів і далі пероксидів і за метильною групою з утворенням *n*-ацетоксибензилового спирту і *n*-ацетоксибензальдегіду, які в момент отримання перетворюються у більш стійкі до дії озону сполуки — *n*-ацетоксибензилацетат та *n*-ацетоксибензилідендіацетат (табл. 2). Перший напрям є переважним. Ацилювання перебігає за схемою, яка передбачає утворення ацилій-катиону ($CH_3-C=O$) [7].

Відповідно до літературних [1, 8] і отриманих нами даних окиснення *n*-крезилацетату озоном може перебігати за схемою 2.

Т а б л и ц я 2

Склад продуктів окиснення *n*-крезилацетату озонотвільною сумішшю в оцтовому ангідриді при 5 °С ($[ArCH_3]_0 = 0.4$, $[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; питома швидкість подачі озонотвільної суміші — 0.37 с⁻¹)

$[H_2SO_4]_0$, моль·л ⁻¹	Вихід продуктів окиснення, %			
	Пероксиди	<i>n</i> -Ацетокси- бензилацетат	<i>n</i> -Ацетокси- бензиліден- діацетат	Сумарний вихід, %
0.0	81.5	7.8	3.2	92.5
1.2	72.0	13.0	7.5	92.5

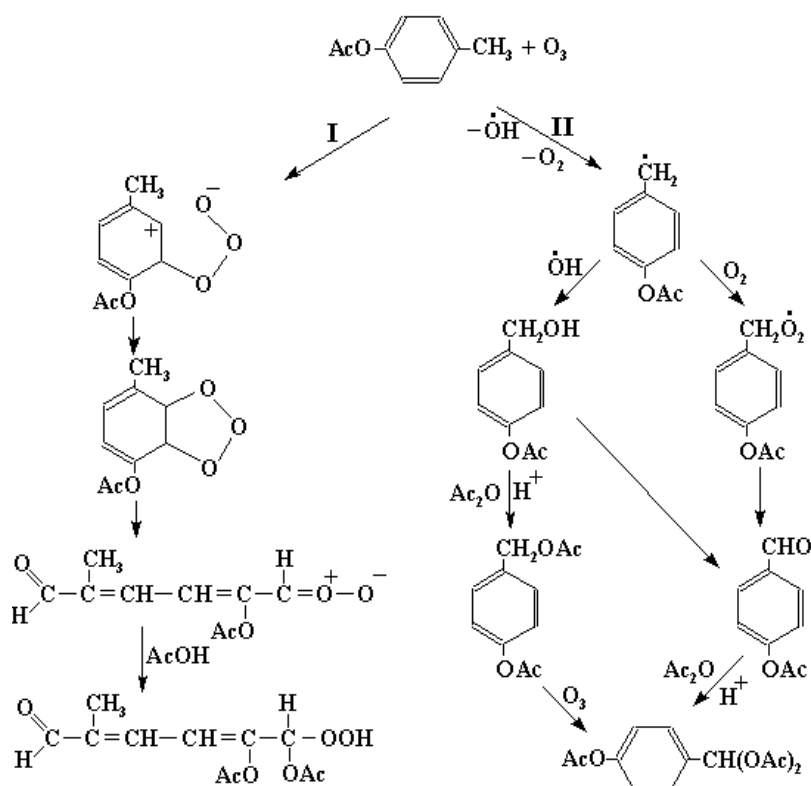


Схема 2.

Т а б л и ц я 3

Вплив тривалості витримки суміші розчину пероксидів *n*-крезилацетату з йодидом калію на результати аналізу при 15 °С ($[ArCH_3]_0 = 0.4$, $[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹)

Час окиснення, хв	Концентрація пероксидів, моль·л ⁻¹ ·10 ³ , після витримки	
	1 год	24 год
20	6.6	6.7
40	13.3	13.3
60	19.5	19.7
80	26.6	26.5
100	33.2	33.5
120	36.8	36.9

Виділена під вакуумом після відгонки розчинника в'язка світло-жовтого кольору рідина складається із пероксидів — продуктів руйнування ароматичного кільця (схема 2, напрям I). Вони добре розчиняються в оцтовій кислоті і оцтовому ангідриді, з високою швидкістю реагують з йодидом калію, при цьому на протязі 1 год і 24 год утворюється одна і та ж кількість молекулярного йо-

ду, що відповідає одній гідропероксидній групі (табл. 3). З урахуванням цього факту, а також стехіометричного коефіцієнту за озоном $n = \Delta O_3 / \Delta ArCH_3 = 1$ (табл. 4) можна припустити, що кінцевий продукт окиснення *n*-крезилацетату по ароматичному кільцю містить одну гідропероксидну групу.

Напрямок II (схема 2), що веде до утворення продуктів окиснення за метильною групою в умовах озонування, є другорядним процесом, оскільки селективність окиснення у цьому напрямку не перевищує 20.5 % (табл. 2).

При температурах до 15 °С реакція озону з *n*-крезилацетатом при коливанні „каталітичної качки” зі швидкістю 8 с⁻¹ перебігає у кінетичній області, а швидкість реакції має перший порядок за реагентами (рис. 3):

$$W_{O_3} = k_{\text{еф}} [O_3]_0 [ArCH_3]_0 \quad (4)$$

При більш високих температурах перший порядок за реагентами порушується і ефективна константа швидкості реакції $k_{\text{еф}} = W_{O_3} / [O_3]_0 [ArCH_3]_0$ проявляє залежність від початкових концентрацій озону і *n*-крезилацетату (табл. 5). Аналіз кінетичних результатів показав, що при постійній температурі $k_{\text{еф}}$ зростає з підвищенням співвідношення $\sqrt{[O_3]_0 / [ArCH_3]_0}$. Така залежність $k_{\text{еф}}$ від складу реакційної маси, а також зростання співвідношення $\Delta O_3 / \Delta ArCH_3$ з підви-

Т а б л и ц я 4

Залежність стехіометричного коефіцієнту за озоном від концентрацій реагуючих речовин

$T, ^\circ\text{C}$	$\sqrt{[O_3]_0 / [ArCH_3]_0} \cdot 10^2$	$n = \Delta O_3 / \Delta ArCH_3$
15	7.81	1.00
	12.33	0.98
	17.15	1.03
	19.72	1.01
	8.66	1.31
40	14.04	1.49
	18.65	1.61
	20.78	1.72

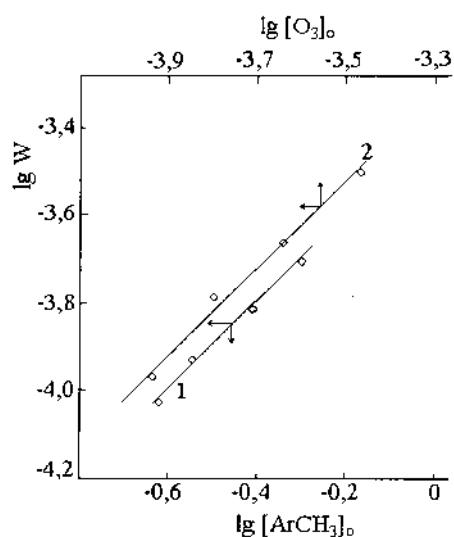


Рис. 3. Залежність швидкості окиснення *n*-крезилацетату озonom від концентрації *n*-крезилацетату (1) і озону (2) при 5 °C ($[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$; $[ArCH_3]_0 = 0.4$ моль·л $^{-1}$; W — швидкість реакції, моль·л $^{-1}$ ·с $^{-1}$).

Т а б л и ц я 5

Залежність константи швидкості реакції озону з *n*-крезилацетатом від концентрації вихідних реагентів і температури

$T, ^\circ C$	α	Початкова концентрація, моль·л $^{-1}$		$\sqrt{\frac{[O_3]_0}{[ArCH_3]_0}} \cdot 10^2$	$K_{\text{еф}}, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
		$[ArCH_3]_0$	$[O_3]_0 \cdot 10^5$		
15	2.26	0.4	1.45	0.60	0.54
		0.3	3.90	1.14	0.51
		0.2	4.40	1.48	0.52
		0.1	4.65	2.16	0.53
20	2.11	0.4	0.40	0.32	0.73
		0.3	4.10	1.17	0.76
		0.2	4.40	1.48	0.78
		0.1	4.35	2.09	0.81
30	1.94	0.4	1.65	0.64	0.88
		0.3	4.50	1.22	1.10
		0.2	4.38	1.48	1.18
		0.1	4.62	2.15	1.28
40	1.69	0.4	1.65	0.64	1.39
		0.3	2.95	0.99	1.49
		0.2	3.95	1.41	1.58
		0.1	4.50	2.12	1.76

щенням $\sqrt{[O_3]_0/[ArCH_3]_0}$ (табл. 4) свідчить про можливість існування поряд з неланцюговим (рівняння (4)) ланцюгового шляху витрачання озону. Якщо припустити, що швидкість ініціювання процесу $W_i \sim [O_3]_0[ArCH_3]_0$ і озон бере участь у лімітуючій стадії продовження ланцюгу, то, з урахуванням квадратичного обриву ланцюга, вираз для швидкості ланцюгового витрачання озону можна записати так: $W'' \sim [O_3]_0(W_i)^{1/2}$ [9]. У випадку неланцюгового шляху витрачання озону рівняння для швидкості процесу W_{O_3} можна записати у вигляді:

$$W_{O_3} = k'[O_3]_0[ArCH_3]_0 + k''[O_3]_0([O_3]_0[ArCH_3]_0)^{1/2}, \quad (5)$$

звідки

$$k_{\text{еф}} = k' + k''([O_3]_0/[ArCH_3]_0), \quad (6)$$

де k' і k'' — емпіричні параметри, що залежать від температури.

Рівняння (6) добре узгоджується з експериментальними даними (рис. 4).

Аналіз можливих шляхів ланцюгової витрати озону дозволяє припустити, що вона пов'язана з участю його у реакції з продуктами термічного руйнування пероксидів, наприклад, з ненасиченими альдегідами [10]:

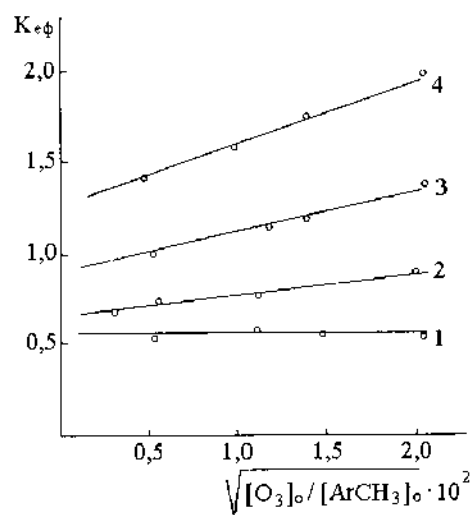
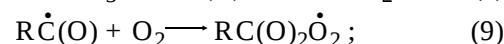
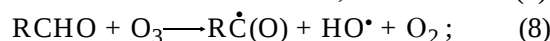
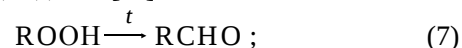
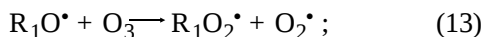
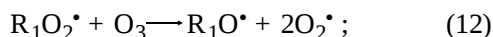
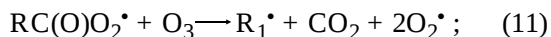
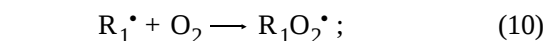


Рис. 4. Залежність ефективної константи швидкості ($K_{\text{еф}}, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) реакції озону з *n*-крезилацетатом від концентрації вихідних реагентів при температурі 15 (1), 20 (2), 30 (3), 40 °C (4).



Ініціювання відбувається за реакцією (7), а ланцюгове витрачання озону забезпечується чергуванням реакцій (12) і (13), які по суті є реакціями продовження ланцюгу.

На користь сказаного вище свідчить той факт, що температура, при якій стає помітним термічний розклад пероксидів, співпадає з температурою початку витрачання озону за ланцюговим механізмом (рис. 5).

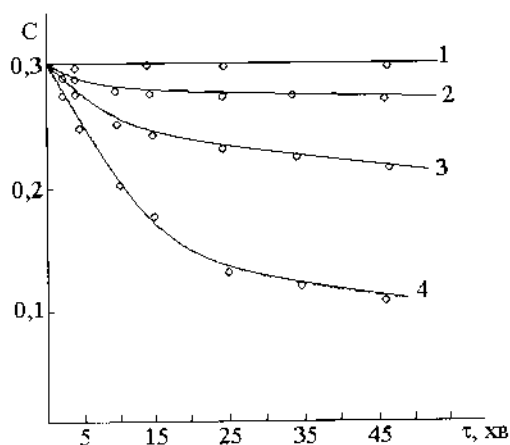


Рис. 5. Кінетичні криві термічного розкладу пероксидів *n*-крезилацетату при температурі 15 (1), 20 (2), 30 (3), 40 °C (4) (C — концентрація пероксидів, моль·л⁻¹).

Таким чином, показано, що у розчині оцтового ангідриду *n*-крезол реагує з озоном у вигляді *n*-крезилацетату. Цей факт пояснюється високою швидкістю ацилювання оцтовим ангідридом, яке в умовах досліду завершується в процесі розчинення *n*-крезолу. Рідиннофазне окиснення *n*-крезолу в оцтовому ангідриді — складний йон-радикальний ланцюговий процес, в якому субстрат окиснюється за неланцюговим механізмом переважно з утворенням продуктів озонолітичної деструкції ароматичного кільця і, меншою мірою, продуктів окиснення за метильною групою. Озон витрачається за двома напрямками — при температурах до 15 °C переважним є неланцюгове ви-

трачання, а при більш високих температурах поряд з неланцюговим стає помітним ланцюгове витрачання озону.

РЕЗЮМЕ. Изучена реакция озона с *n*-крезолом в уксусном ангидриде. Показано, что в растворе уксусного ангидрида *n*-крезол реагирует с озоном в виде *n*-крезилацетата. Основными продуктами окисления являются пероксидные соединения — продукты озонолитической деструкции ароматического кольца (72 %) и в меньшей мере — продукты окисления по метильной группе — *n*-ацетоксибензилацетат и *n*-ацетоксибензилдидацетат, суммарный выход которых не превышает 20 %. Определены константы скорости реакции озона с *n*-крезолом и продуктами его преобразования. Предложен механизм реакции озона с *n*-крезилацетатом.

SUMMARY. The reaction of ozone with *p*-cresol in acetic anhydride has been studied. It has been shown that in the solution of acetic anhydride *p*-cresol reacts with ozone in the form of *p*-cresyl acetate. The main oxidation products are transition compounds, these being products of ozonolytic destruction of aromatic ring (72 %) and, to the less extend, the oxidation products on the methyl group — *p*-acetoxybenzyl acetat and *p*-acetoxybenzyl idendiaceate, their total output not exceeding 20 %. The rate constants of ozone reaction with *p*-cresol and its change products have been determined. The mechanism of ozone — *p*-cresyl acetate reaction has been proposed.

1. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Разумовский С.Д. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе. -Луганск: ВУНУ, 2004.
2. Разумовський С.Д., Галстян Г.А., Тюпало М.Ф. Озон та його реакції з аліфатичними сполуками. -Луганск: СУДУ, 2000.
3. Калверт Дж., Питс Дж. Фотохимия. -М.: Мир, 1968.
4. Барышников С.В., Медведев Р.Б., Филков Ю.Я. Вычислительная математика в химии и химической технологии. -Киев.: Вищ. шк., 1986.
5. Гуревич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратов В.Н. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. -М.: Мир, 1974.
6. Галстян Г.А. // Журн. физ. химии. -1992. -**66**, № 4. -С. 775—778.
7. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. -М.: Мир, 1973.
8. Pryor W.A., Norio O., Church D.F. // J. Amer. Chem. Soc. -1982. -**104**, № 21. -Р. 5813, 5814.
9. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус Э.К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. -М.: Наука, 1965.
10. Комиссаров В.Д., Комиссарова И.Н., Фаррахова Г.К., Денисов Е.Т. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1979. -№ 6. -С. 1205—1212.

УДК 541.138

В.Ф. Варгалюк, Л.В. Борщевич, В.Ф. Могиленко

ЕЛЕКТРООКИСНЕННЯ КАТІОНІВ Cr^{3+} НА ПЛАТИНОВОМУ ЕЛЕКТРОДІ В РОЗЧИНАХ ХЛОРНОЇ КИСЛОТИ

Методами спектрофотометрії та хроновольт-амперометрії досліджено кінетику електроокиснення катіонів Cr^{3+} і електровідновлення продуктів, які при цьому утворюються. Визначено порядок реакції $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ по йонам Cr^{3+} , який дорівнює: 2 в розчинах 2 М HClO_4 з незначним вмістом Cr^{3+} (<0.05 М); 1 — при концентрації $\text{Cr}^{3+} > 0.05$ М. Запропоновано детальний механізм переходу $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Показано, що електроокиснення катіонів Cr^{3+} перебігає через стадію утворення біядерних оксокомплексів хрому, а одним із найбільш стабільних напівпродуктів є малорозчинна сполука $(\text{CrO}^{3+})(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})(\text{ClO}_4^-)$.

Механізм процесу електроокиснення катіонів хрому (III) розглядався в ряді робіт [1—4], однак, незважаючи на беззаперечність його загальної схеми, основою якої є хімічна взаємодія йонів Cr^{3+} з продуктами електроокиснення молекул води, цілий ряд деталей і експериментальних фактів до цього часу залишаються нез'ясованими.

Дослідження кінетики електроокиснення йонів Cr^{3+} ускладнено тим, що цей процес перебігає паралельно з процесом електроокиснення води, на динаміку якого суттєво впливають катіони [5, 6]. Тому визначити достовірно парціальний струм електроокиснення Cr^{3+} як різницю загального струму і струму реакції виділення кисню (РВК) неможливо навіть в умовах вимірювання “швидких” поляризаційних i , E -кривих. За цих обставин кінетику реакції $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ми вивчали в режимі стаціонарного електролізу, аналізуючи зміну вмісту йонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в електроліті.

Важливу інформацію відносно природи продуктів, які утворюються на поверхні аноду в процесі електроокиснення катіонів Cr^{3+} , ми отримали, використовуючи хроновольтамперометрію з попереднім накопиченням продукту.

Швидкість електроокиснення катіонів Cr^{3+} визначали, послідовно відбираючи проби робочого розчину, в якому проводився стаціонарний потенціостатичний електроліз з подальшим вимірюванням їх оптичної густини при λ 350 і 410 нм. Для підтримки на незмінному рівні об'ємної густини струму проби робочого розчину після кожного виміру повертались до електролізеру.

Використовуючи калібровочний графік залежностей $A=f([\text{Cr}^{3+}])$ і $A=f([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}])$ за мето-

дикою, описаною в роботі [7], знаходили концентрацію йонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в комірці на момент відбору проби. Поточні величини $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ дозволили розрахувати Q , що було витрачено на електроокиснення катіонів Cr^{3+} .

Розчин хром (III) перхлорату готували дією 60 %-го розчину гідроген пероксиду на хром (VI) оксид в присутності концентрованої хлоратної кислоти. Вміст хрому в розчині контролювали титриметричним методом [8]. Використовувались реактиви марки х.ч. та ч.д.а.

Електроокиснення катіонів Cr^{3+} здійснювали в скляній термостатованій комірці з розділеними катодним та анодним просторами. Робочим електродом була плоска ($s=1.0 \text{ см}^2$) платинова пластинка, а електродом порівняння — хлорсрібний елемент. Перед дослідом платиновий електрод обробляли за методикою, наведеною в [9]. Хроновольт-амперометричні виміри проводили з використанням імпульсного потенціостата ПІ-50-1 і програматора ПР-8. Залежності електричного струму від потенціалу реєструвалися на двокоординатному планшетному самописувачі Н-304.

На рис. 1 в тафелевських координатах представлені парціальні для реакції $\text{Cr}(\text{III}) \rightarrow \text{Cr}(\text{VI})$ поляризаційні криві. Як видно з цього рисунку, залежність $\lg i(\text{Cr}^{3+})-E$, виміряна в розчині хлоратної кислоти при вмісті в ньому 0.024 моль/л йонів Cr^{3+} , має чітко лінійний характер. Однак її кутовий коефіцієнт складає 0.240 В, що приблизно вдвічі перевищує теоретично можливе значення (0.118 В), вказуючи тим самим на складний багатостадійний характер процесу, в якому швидкість визначальними є хімічні взаємодії.

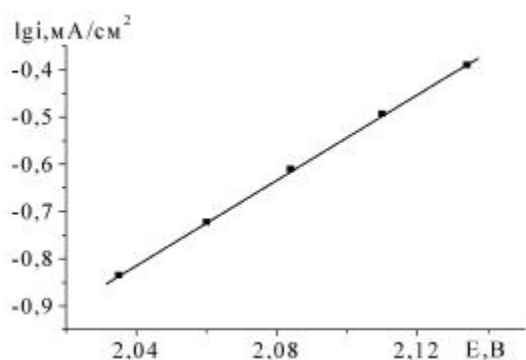


Рис. 1. Вплив потенціалу на швидкість окиснення йонів Cr^{3+} в 2 М HClO_4 при концентрації Cr^{3+} 0.024 М.

Особливої уваги заслуговують дані по впливу об'ємної концентрації катіонів Cr^{3+} на величину $i(\text{Cr}^{3+})$. Як видно з рис. 2, в розчині HClO_4 при малому вмісті в ньому катіонів Cr^{3+} спостерігається лінійна залежність між $\lg i(\text{Cr}^{3+})$ і $\lg[\text{Cr}^{3+}]$ з кутовим коефіцієнтом $p=1.78$, що є близьким до 2. При збільшенні в розчині кислоти вмісту часток Cr^{3+} кутовий коефіцієнт $\lg i(\text{Cr}^{3+})$, $\lg[\text{Cr}^{3+}]$ -залежностей зменшується до 0.94. Це свідчить про те, що процес $\text{Cr}(\text{III}) \rightarrow \text{Cr}(\text{VI})$ в розчинах, в яких об'ємний вміст катіонів Cr^{3+} не перевищує 0.05 моль/л, є реакцією другого порядку за вихідним реагентом, а в розчинах, де $[\text{Cr}^{3+}] > 0.05$ М, стає реакцією першого порядку.

Для отримання додаткової інформації відносно природи процесів, які перебігають при електроокисненні катіонів Cr^{3+} , нами була виміряна серія катодних i, E -кривих у спеціальному режимі. Спочатку після стандартної підготовки, наведеної в [9], платиновий електрод заданий відрізок часу поляризувався анодно для накопичення продуктів електроокиснення катіонів Cr^{3+} , оскільки

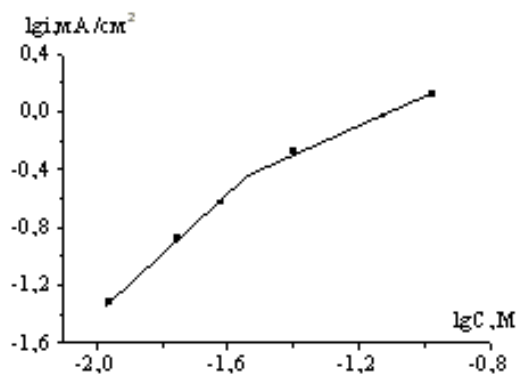


Рис. 2. Залежність струму окиснення йонів Cr^{3+} від їх концентрації в розчині 2 М HClO_4 при $E=2.085$ В.

вихід цієї реакції за струмом на платиновому електроді незначний ($\approx 1\%$) і на звичайній циклічній i, E -кривій процеси $\text{Cr}(\text{VI}) \rightarrow \text{Cr}(\text{III})$ не помітні. Потім потенціал розгортався в катодну сторону і реєструвались відповідні хроновольтамперограми.

Оскільки при катодній поляризації попередньо анодно поляризованого електрода відбувається відновлення поверхневих оксидів платини та інших продуктів електроокиснення води, нами були виміряні також циклічні потенціодинамічні i, E -залежності в розчині індивідуальної кислоти. Ці дані дозволили ідентифікувати струм, пов'язаний з відновленням продуктів реакції $\text{Cr}(\text{III}) \rightarrow \text{Cr}(\text{VI})$, шляхом співставлення відповідних i, E -кривих, виміряних в розчині кислоти без добавок солі хрому (III) і за їх присутності. На рис. 3, а представлені катодні потенціодинамічні криві, виміряні в розчині хлоратної кислоти на платиновому електроді, який попередньо поляризувався анодно при $E=1.7$ В. На цих i, E -залежностях в області $E=-0.2$ — -0.4 В реєструється пік відновлення “лабільного” кисню ($i_{\text{лк}}$). Його висота пропорційна часу витримки електрода при $E=1.7$ В. Динаміка росту $i_{\text{лк}}$ характеризується схильністю системи до насичення (рис. 4, крива 1).

Величина критерію Семерано, виміряного для цього піка, виявилась рівною 0.9, що вказує на його адсорбційну природу.

Загальний характер катодних i, E -кривих не змінювався при збільшенні потенціалу попередньої анодної поляризації платинового електрода з 1.7 до 2.0 В і 2.3 В. Слід відмітити лише те, що насичення електрода лабільним киснем при більших анодних потенціалах відбувається швидше.

Введення в розчин хлоратної кислоти катіонів Cr^{3+} приводить до появи нового катодного піку в області $E=-0.1$ — 0 В (рис. 3, б). Висота цього піку закономірно зростає зі збільшенням часу попередньої анодної поляризації електрода. Одночасно пік відновлення лабільного кисню, поступово зменшуючись, деформується і вироджується в невисоку хвилю, висота якої стає незалежною від часу попередньої анодної поляризації електрода (рис. 4, крива 2). Ці кінетичні залежності можна пояснити в припущенні, що продукти електроокиснення катіонів Cr^{3+} — аніони $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, маючи високу поверхневу активність, витісняють з поверхні платинового електрода “лабільний” кисень, залишаючи лише його інертні форми. Крім того, оскільки саме “лабільний” кисень здатен активно взаємодіяти з катіонами хрому, то введення в розчин кислоти солі тривалентного хрому теж по-

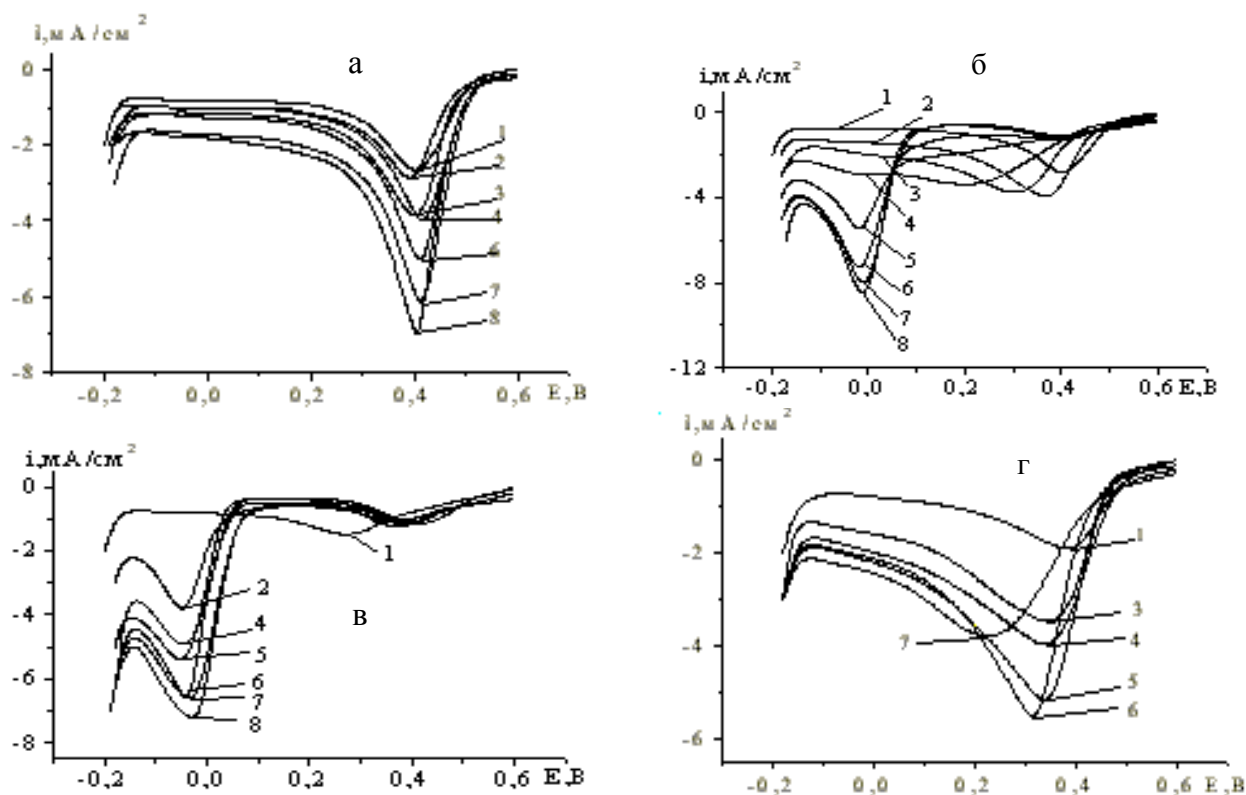


Рис. 3. Потенціодинамічні криві, виміряні на платиновому електроді при потенціалі 1.7 В і різному часі витримки електроду (с): 1 — 0.5; 2 — 2; 3 — 5; 4 — 10; 5 — 20; 6 — 50; 7 — 100; 8 — 200 в розчинах: а — 1 М HClO_4 ; б — 1 М HClO_4 , 0.05 М $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$; в — 1 М HClO_4 , 0.05 М $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$, 0.0005 М CrO_3 ; г — 1 М HClO_4 , 0.0005 М CrO_3 .

винно закономірно зменшувати кількість цього окисника. Для виявлення характеру впливу біхромат-йонів на закономірності відновлення продуктів електроокиснення катіонів Cr^{3+} нами були виміряні відповідні вольт-амперні криві в розчині 1 М HClO_4 , 0.05 М $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$, в який додатково препаративно ввели невелику кількість хром (VI) оксиду.

Із рис. 3, в (крива 1) видно, що в цьому випадку пік “лабільного” кисню ($E=0.2-0.4$ В) одразу набуває значення, яке практично співпадає з висотою хвилі, котра реєструється на насиченому продуктах електроокиснення катіонів Cr^{3+} електроді (рис. 3, б, криві 6–8). Однак на відміну від поляризаційних залежностей рис. 3, б, у вихідному розчині 1 М HClO_4 , 0.05 М $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$, 0.0005 М CrO_3 на електроді, який попередньо анодно не поляризувався тривалий час, пік відновлення при $E = -0.1-0$ В повністю відсутній (рис. 3, в). Як виявилось, обов’язковою умовою появи цього піку є власне попередній електроліз при потенціалах РВК. Причому час попереднього електролізу закономірно збільшує вказаний пік з тенденцією досягнення стану насичення.

Для виявлення природи продукту, який утворюється при електроокисненні катіонів Cr^{3+} , нами був проведений порівняльний аналіз поляризаційних кривих, виміряних у розчинах хлоратної кислоти, до складу яких входять різні сполуки

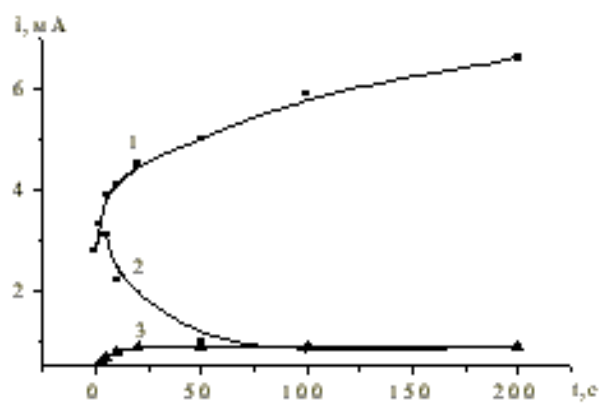
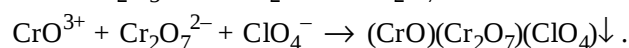
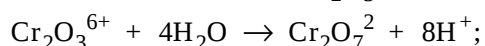
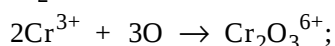
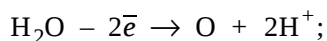


Рис. 4. Залежність висоти катодного піку ($E=0.4$ В) потенціодинамічних кривих від часу витримки електроду при потенціалі 1.7 В в розчинах: 1 — 1 М HClO_4 ; 2 — 1 М HClO_4 , 0.05 М $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$; 3 — 1 М HClO_4 , 0.05 М $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$, 0.0005 М CrO_3 .

хрому: лише аніони $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (рис. 3, з); лише катіони Cr^{3+} (рис. 3, б); і аніони $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, і катіони Cr^{3+} (рис. 3, в).

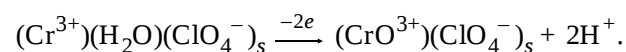
Із цих рисунків видно, що пік при катодному потенціалі ($E = -0.1—0$ В) повністю відсутній в розчині, який містить лише добавки аніонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (рис. 3, з). У розчині, що містить катіони Cr^{3+} , пік з'являється, але для цього потрібно певний час анодно поляризувати електрод ($t > 5$ с) (рис. 3, б). При сумісній присутності йонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ і Cr^{3+} пік з'являється практично одразу (рис. 3, в).

Звідси витікає, що продукт, який відновлюється при катодному потенціалі в області $E = -0.1—0$ В, включає до свого складу як аніони $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, так і первинний продукт окиснення Cr^{3+} , а саме — частки CrO^{3+} . Узагальнюючи отриманий матеріал, ми припустили, що анодне окиснення катіонів хрому (III) в розчині хлоратної кислоти перебігає за наступною схемою:

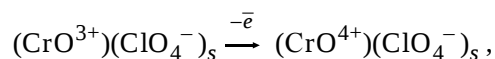


Первинним процесом в рамках наведеної схеми є генерація частинок окисника — продуктів електроокиснення молекул води. В області малих поляризацій це будуть ОН-радикали, а при досягненні значної швидкості електродної реакції — атомарний кисень.

Як було нами показано [10], електроокиснення води каталізується адсорбованими аніонами і тому атоми кисеню переважно утворюються в зоні дії цих аніонів. Враховуючи наявний експериментальний матеріал по впливу катіонів на РВК і його інтерпретацію [5, 6], згідно з якою катіони на аноді адсорбуються на аніонах, ми припустили, що прискорююча дія катіонів обумовлена їх позитивним впливом на розпад (H_2O^+) і (OH^+) фрагментів тих структур, які виникають на електроді в процесі йонізації молекул H_2O . Якщо ці уявлення перенести на досліджуваний розчин, то первинна стадія окиснення йонів Cr^{3+} буде мати вигляд:



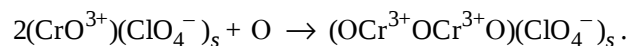
В подальшому здійснити перехід до шестивалентного стану атоми хрому, знаходячись в адсорбованих оксоаквакомплексах, в принципі можуть двома шляхами — або за рахунок електрохімічного одноелектронного доокиснення:



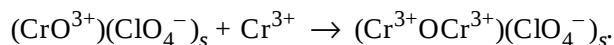
або хімічного. З нашої точки зору, перевагу має другий варіант. Зовнішньосферний перенос електрона з позитивно зарядженої частки (CrO^{3+}) на анод якщо і можливий, то буде перебігати з надзвичайно низькою швидкістю.

Крім того, хімічний механізм дозволяє пояснити другий порядок досліджуваної реакції $\text{Cr}(\text{III}) \rightarrow \text{Cr}(\text{VI})$ по катіонам Cr^{3+} .

Вочевидь, при $[\text{Cr}^{3+}] < 0.05$ М частки (CrO^{3+}) взаємодіють між собою і, доокиснюючись атомарним киснем, утворюють біядерний оксокомплекс:

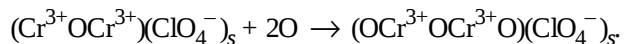


Збільшення концентрації йонів Cr^{3+} дозволяє системі перейти до іншої швидкістьвизначальної реакції формування біядерного комплексу, а саме — до взаємодії (CrO^{3+}) з Cr^{3+} :

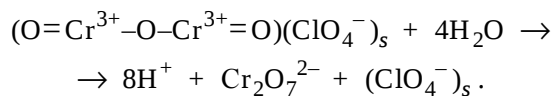


В умовах, коли ступінь заповнення електрода частками (CrO^{3+}) сягає одиниці, це надає досліджуваній реакції першого порядку по йонам Cr^{3+} .

Утворений біядерний оксокомплекс хрому доокиснюється атомарним киснем, що постійно генерується на електроді біля хемосорбованих аніонів:



В процесі окиснення йонів Cr^{3+} , який приводить до збільшення позитивного заряду атомів хрому, починається гідроліз молекул води, що входять до внутрішньої координаційної сфери біядерного комплексу. При досягненні нульового, а тим більше — негативного заряду, ця частка кластера може відштовхуватись від аніону $(\text{ClO}_4^-)_s$ і переміщуватись в глиб електроліту:



В той же час за достатньої кількості на електроді оксокатіонів (CrO^{3+}) реалізується здатність хрому до формування стійких полімерних оксоstruktur. Це проявляється в утворенні на поверхні аноду малорозчинної солі $(\text{CrO})(\text{Cr}_2\text{O}_7)(\text{ClO}_4)$.

Аналіз величин Q , необхідних для відновлення цього продукту, з урахуванням “адсорбційного” характеру критерію Семерано, вказує на фазовий стан плівки: отримані величини Γ тут знаходяться в інтервалі $(1.7—10) \cdot 10^{-8}$ моль/см².

Певне підтвердження наведеного механізму ми отримали, проводячи аналогічні досліді в розчи-

нах сульфатної кислоти. Виявилось, що всі ефекти, пов'язані з формуванням на електроді малорозчинного продукту, тут повністю відсутні, оскільки кисла сіль з аніоном HSO_4^- за визначенням є розчинною, а з аніоном SO_4^{2-} не може бути утворена молекулярна форма.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние различных факторов на кинетику процессов электроокисления катионов Cr^{3+} и восстановления образующихся при этом продуктов. Определен порядок реакции $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ по ионам Cr^{3+} : в растворах 2 М HClO_4 с небольшим содержанием Cr^{3+} (<0.05 М) $p=2$, а при $[\text{Cr}^{3+}] > 0.05$ М — $p=1$. Предложен детальный механизм перехода $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Показано, что процесс электроокисления катионов Cr^{3+} протекает через стадию образования биядерных оксокомплексов хрома, а одним из наиболее стабильных полупродуктов является малорастворимое соединение $(\text{CrO}^{3+})(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})(\text{ClO}_4^-)$.

SUMMARY. The influence of different factors on kinetics of electrooxidation processes of Cr^{3+} -cations and reduction of generated products has been investigated. The order of reaction $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ on Cr^{3+} -ions has been determined: for 2 M solution of HClO_4 with low content of Cr^{3+} -ions (<0.05 M) $p=2$, in the case of $[\text{Cr}^{3+}] > 0.05$ M $p=1$. The detailed mechanism of reaction $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ has been suggested. It has been shown

that the process of electrooxidation of Cr^{3+} -cations runs through the stage of formation of bidentate chromium oxocomplexes and one of the most stable intermediate is poorly soluble compound $(\text{CrO}^{3+})(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})(\text{ClO}_4^-)$.

1. Варгальок В.Ф., Лошкарєв Ю.М., Стец Н.В. // Электрохимия. -1989. -25, № 7. -С. 992—994.
2. Варгальок В.Ф., Стец Н.В., Лошкарєв Ю.М. // Укр. хим. журн. -1990. -56, № 2. -С. 146—150.
3. Ванилов Ф.И., Величенко А.Б., Лобода С.М. и др. // Электрохимия. -1988. -24, № 6. -С. 855—858.
4. Данилов Ф.И., Величенко А.Б., Лобода С.М. и др. // Там же. -1989. -25, № 2. -С. 257—259.
5. Эрдей-Груз Т., Шафарик И. // Тр. IV совещ. по электрохимии. -М.: Изд-во АН СССР. -1959. -С. 263—271.
6. Фрумкин А.Н., Каганович Р.М., Яковлева Е.В., Соболев В.В. // Докл. АН СССР. -1961. -141. -С. 1416—1419.
7. Варгальок В.Ф., Борщевич Л.В., Стец Н.В. // Вісн. Дніпропетров. ун-ту. Хімія. -1998. -Вип. 3. -С. 104—111.
8. Котик Ф.И. Ускоренный контроль электролитов, растворов и расплавов. -М.: Машиностроение, 1977.
9. Электрохимия: Прошедшие тридцать и будущие тридцать лет / Под ред. Г. Блума и Ф. Гутмана: Пер. с англ. -М.: Химия, 1982. -С. 57—85.
10. Варгальок В.Ф., Борщевич Л.В., Холод Я.А. // Вісн. Дніпропетров. ун-ту. Хімія. -2003. -Вип. 9. -С. 3—8.

Дніпропетровський національний університет

Надійшла 05.06.2006

УДК 544.6

В.В. Джелали, С.В. Нестеренко

МЕХАНИЗМ АНОМАЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ СТАЛЕЙ

Измерены вольт-амперные зависимости, частотные спектры импеданса, зависимости $\text{Re}Z=f(E)$ и $-\text{Im}Z=f(E)$ для межфазных границ стали 12Х18Н10Т в 4 М H_2SO_4 при температуре 298 К и стали 10Х20Н9Г6, легированной $x\%$ иттрия в 1 М H_2SO_4 при 298 и 333 К. Установлено, что в этих системах аномальное растворение стали при катодных потенциалах происходит по механизму, подобному механизму Кабанова–Бурштейн–Фрумкина. Представлено доказательство образования на его первой электрохимической стадии одновалентных ионов железа, соответствующих переходам $\text{Fe}_{\text{ads}} - e \leftrightarrow \text{Fe}_{\text{ads}}^+$. Показано, что активация этого механизма обусловлена восстановлением гидроксоний-ионов по параллельному маршруту на адатомах Fe_{ads} по механизму $\text{Fe}_{\text{ads}} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe}_{\text{ads}}^+ + \text{H} + \text{H}_2\text{O}$. Анализ зависимостей $\text{Re}Z=f(E)$ и $-\text{Im}Z=f(E)$ позволил рассчитать стандартные токи обмена j_0 на межфазных границах 12Х18Н10Т в 4 М H_2SO_4 при 298 К и 10Х20Н9Г6 + $x\%$ Y в 1 М H_2SO_4 при температурах 298 и 333 К.

Одной из основных задач изучения механизмов растворения металлов является создание сталей и сплавов с заданной высокой стойкостью к растворению в агрессивных средах [1]. ОЖЕ-спектроскопия [2], ядерная резонансная спектроскопия

[3], модуляционная микроскопия [4] и т.п. позволили расширить наши представления об этих процессах. Несмотря на это, получить общую картину растворения сталей и сплавов не удалось, имеются только разрозненные фрагменты ее. Такое по-

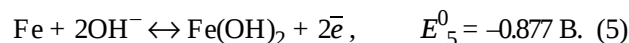
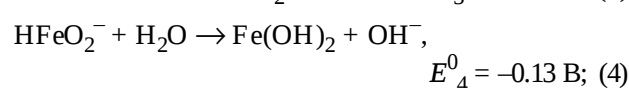
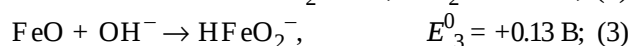
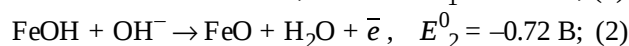
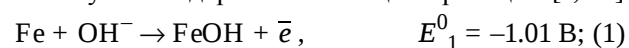
© В.В. Джелали, С.В. Нестеренко, 2007

ложение вещей объясняется как некорректностью подготовки чистоты электродов и растворов для проведения экспериментов, неадекватной постановкой экспериментов, так и различными не совсем удовлетворительными трактовками механизма растворения металлов и сплавов в агрессивных средах, частично подытоженными в монографии [5].

Цель настоящей работы — анализ электрохимических экспериментальных данных, полученных методом импедансной спектроскопии при анодных и катодных перенапряжениях в зоне “аномального” растворения.

На межфазных границах 12X18H10T в 4 М H_2SO_4 при 298 К и 10X20H9Г6, легированной x % иттрия (Y) в 1 М H_2SO_4 при 298 и 333 К, измеряли зависимости $C=f(E)$ и $R=f(E)$. Электроды поляризовали от потенциостата П 5827 М при определении импеданса мостом Р-5021. Емкость (C), сопротивление (R) и ток (j) регистрировали одновременно. Подготовку и электрополировку электродов проводили, как в работе [6].

Линейные участки на экспериментальных кривых между реактивной компонентой импеданса $-ImZ_\omega = 1/\omega C$ и потенциалом E для межфазной границы полупроводник—раствор электролита (рис. 1) экстраполируются независимо от частоты, на которой проведены измерения, в одну и ту же точку на оси потенциалов. Этой точке на оси E соответствует стандартный потенциал реакции [7, 13]:



Этот экспериментальный факт указывает на то, что для межфазной границы 12X18H10T в 4 М H_2SO_4 при температуре 298 К реализуется механизм растворения подобный, но не тождественный механизму Кабанова—Бурштейн—Фрумкина, предложенному ими для щелочных растворов [7].

В работах Колотыркина и Флорианович и других [8, 9] показано, что растворение Fe, Ni, Cr и Al и различных сталей в кислых средах в катодной области потенциалов происходит с постоянной скоростью. Авторы этих работ приходят к выводу, что механизм катодного аномального

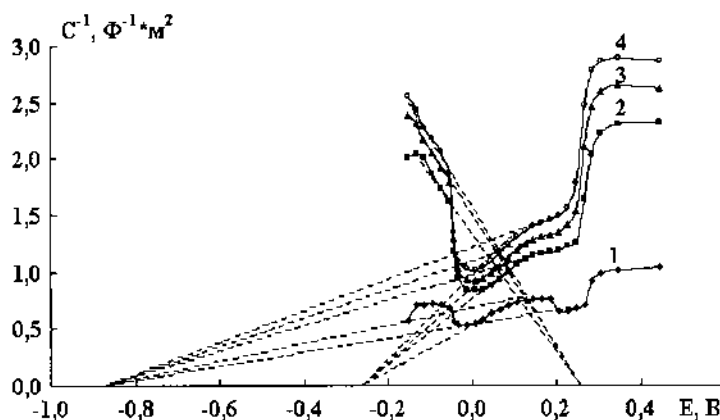


Рис. 1. Зависимости $C^{-1}=f(E)$ для межфазной границы 12X18H10T в 4 М H_2SO_4 при 298 К и различных частотах переменного тока: 1 — 22; 2 — 220; 3 — 820; 4 — 2200 Гц.

растворения является химическим, о чем свидетельствует постоянство скорости растворения этих металлов [8]. Это предположение не соответствует полученным нами данным.

Рассматриваемая зависимость $-ImZ_\omega=f(E)$ в некотором диапазоне E линейна. Поскольку при последовательном соединении активная составляющая импеданса ReZ_ω (сопротивление переноса заряда) растворения металла связана с его реактивной составляющей $-ImZ_\omega$ в точке максимума годографа импеданса соотношением (рис. 2)

$$ReZ_{\omega_{\max}} = -ImZ_{\omega_{\max}} = 1/\omega_{\max}C, \quad (6)$$

то в некотором диапазоне частот ω , несильно отличающихся от $\omega_{\max}$ между активной и реактивной составляющими импеданса существует связь $-ImZ_\omega = f(ReZ_\omega)$. Так как экспериментальные зависимости $-ImZ = f(E)$ в некотором диапазоне частот линейны:

$$-ImZ_a = f(\eta_a) = f(E - E^0), \quad (7)$$

то следует ожидать и для активных составляющих

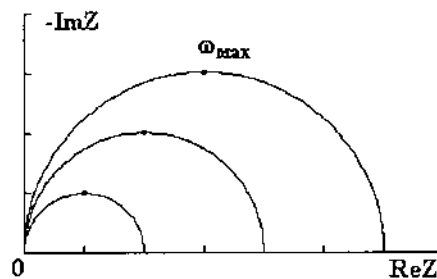


Рис. 2. Комплексная диаграмма Арганда $-ImZ = f(ReZ)$, демонстрирующая связь $\omega_{\max} = (C \cdot ReZ)^{-1}$ в точке максимума годографов импеданса.

импеданса зависимость:

$$ReZ_a = f'(\eta_a) = f''(E - E^0), \quad (8)$$

что и подтверждается дополнительно полученными экспериментальными данными для электрода из стали 10X20H9Г6, легированной $x\%$ Y в 1 М H_2SO_4 при 298 К (рис. 3, б). Эти прямые и реактивные компоненты импеданса $-ImZ$ (рис. 3, а) с достаточной степенью точности экстраполируются, как и для стали 12X18H10Т, в ту же точку на оси потенциалов, координата которой равна стандартному потенциалу для механизма (5) [7].

При повышении температуры до 333 К механизм растворения 10X20H9Г6 претерпевает изменения и, хотя линейная зависимость между $-ImZ = f(E - E^0)$ сохраняется, теперь при различном содержании иттрия в стали прямые экстраполируются в точку на оси E , равную -0.250 В.

Аналогичное поведение составляющих импеданса было обнаружено Овчаренко и Вьет-Ба [10] для анодноокисленных циркония, титана, ниобия и железа в 1 М H_2SO_4 при анодных потенциалах в области их пассивности. Это позволяет записать для парциальной плотности тока такой границы закон Ома в виде:

$$j_0 = \eta_a / ReZ_a = \Delta(E - E^0) / \Delta(ReZ - ReZ^0), \quad (9)$$

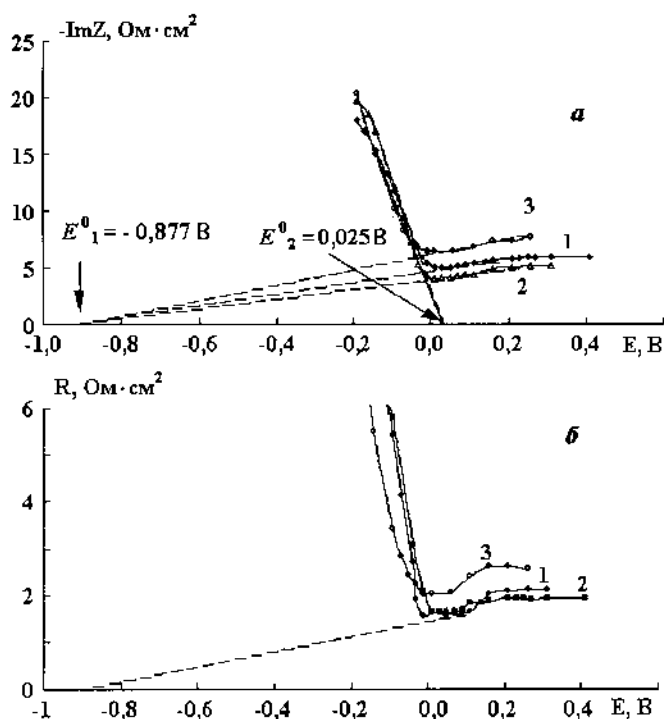
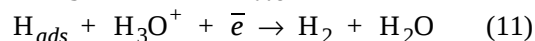
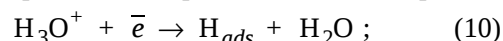


Рис. 3. Зависимости $-ImZ = f(E)$ (а) и $ReZ = f(E)$ (б) для межфазной границы 10X20H9Г в 1 М H_2SO_4 при 298 К при легировании иттрием: 1 — 0; 2 — 1; 3 — 2 % Y. $f = 820$ Гц.

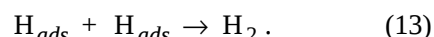
где перенапряжение η_a отсчитано от стандартного потенциала этой же электрохимической реакции.

При расчете парциальной плотности тока j_a механизма (5) оказывается, что эта величина не зависит от приложенного к межфазной границе анодного перенапряжения и является константой. Отсюда следует, что скорость растворения полупроводника при катодных потенциалах является постоянной. Так как суммарная реакция (5) является электрохимической, то она характеризуется при стандартном потенциале стандартным током обмена. В рассматриваемом нами случае оказывается, что ток обмена j_0 равен парциальной анодной плотности тока j_a при потенциалах положительней -0.8 В.

Как же происходит активация так называемого аномального растворения железа в сильно кислой среде на обычных и полупроводниковых электродах? Известно, что на катоде разряд ионов водорода протекает через последовательный механизм разряд — электрохимическая десорбция:



либо через последовательный механизм разряд — рекомбинация:



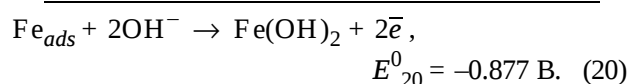
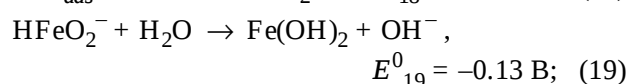
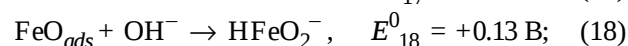
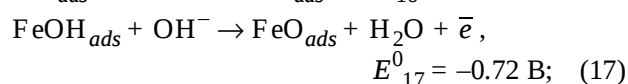
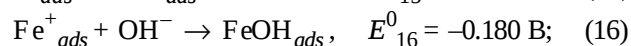
Если предположить, что протекание анодной электрохимической реакции растворения полупроводника вызвано разрядом окисленной формы, то получается следующая картина. На поверхности полупроводника при рассматриваемых потенциалах имеется достаточное количество адатомов Fe_{ads} . Гидроксоний-ионы, восстанавливаясь на отрицательно заряженной кристаллической поверхности полупроводникового электрода по стадиям (10), (11), дополнительно по параллельной стадии отбирают электроны у адатомов Fe_{ads} , вышедших из кристаллической решетки стали:



Этот маршрут катодного выделения водорода при определенных энергетических условиях на границе сталь—раствор может быть преобладающим.

Образовавшиеся ионы Fe_{ads}^+ не могут напрямую диффундировать в раствор электролита, так как силы кулоновского притяжения между ними и сильно отрицательно заряженной поверхностью электрода очень велики. Ионы Fe_{ads}^+

все время остаются в плотной Гельмгольцевской части ДЭС. Большая часть адионов Fe_{ads}^+ сразу же восстанавливается по механизму $\text{Fe}_{ads}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}_{ads}$ участвуя в электрокаталитическом круговом процессе, и выполняет функцию катализатора. Локальный микроскопический заряд Гельмгольцевской плотной части ДЭС для этого процесса осциллирует. С такой же высокой частотой осциллирует локальная микроскопическая электронная плотность плотной части ДЭС. В то же время макроскопическая электронная плотность ДЭС остается постоянной. Оставшаяся часть адионов Fe_{ads}^+ образует гидроокиси железа, которые в дальнейшем выводятся в раствор по побочным стадиям, тождественным последним 3 стадиям механизма [7]. Вследствие этого параллельный маршрут разряда ионов гидроксония протекает по мостиковому механизму, в качестве которого выступают адатомы Fe_{ads} . Адионы Fe_{ads}^+ никогда не покидают плотную часть ДЭС и вследствие этого не могут быть зафиксированными ни одним химическим методом анализа. Поэтому вместо реакционного механизма [7], указанного выше для щелочных сред при катодном выделении водорода, имеет место следующий механизм аномального растворения полупроводника в кислых средах:



Необходимо подчеркнуть, что существование одновалентных ионов Fe^+ до сих пор не было экспериментально доказано. Впервые гипотетическая частица Fe_{ads}^+ использовалась Марковичем при теоретических термодинамических расчетах стандартных потенциалов различных предположительных электродных процессов, протекающих на Fe-электроде в кислой среде [11]. В реакционных схемах электродных стадий ионизации железа Кеддам, Маркович, Лоренц использовали их как гипотетические частицы [11–13]. Механизм, установленный нами для растворения железа в кислых средах, отличается от механизма, полу-

ченного в работе [7], тем, что содержит вместо стадии (1) две стадии — электрохимическую стадию образования адиона Fe_{ads}^+ (15) и последующую стадию взаимодействия его с гидроксильным ионом (16). Стандартная ЭДС для него является суммой:

$$E_{20}^0 = 1/2E_{15}^0 + 1/2E_{16}^0 + 1/2E_{17}^0 + E_{18}^0 + E_{19}^0 = -0.877 \text{ В}. \quad (21)$$

Анализ зависимостей $\text{Re}Z=f(E)$ и $-\text{Im}Z=f(E)$ позволил рассчитать стандартные токи обмена j_0 , соответствующие переходу $\text{Fe}_{ads}/\text{Fe}_{ads}^+$. Для межфазной границы стали 12Х18Н10Т в 4 М H_2SO_4 при 298 К ток обмена стадии (14) равен $0.023 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$, а для межфазной границы стали 10Х20Н9Г6, легированной 2 % Y в 1 М H_2SO_4 при 298 К, он равен $0.0093 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$.

Большинство исследователей придерживаются мнения, что на поверхности железного или стального электродов образуются адсорбированные молекулы FeOH_{ads} . Эта идея, каталитический механизм и экспериментальное подтверждение его принадлежат Хойслеру [14]. Речь идет об образовании на первой стадии анодного процесса молекул FeOH_{ads} при электрохимическом взаимодействии атомарного железа кристаллической решетки с OH^- -ионами. Как показал Козин в работе [15], этот механизм вводится для того, чтобы согласовать экспериментальные данные с теорией замедленного разряда. Аналогичные представления характерны для работ Бокриса [16], Кабанова и Фрумкина [7].

Колотыркин и Лазаренко-Маневич, основываясь на данных по электроотражению света от железного электрода при катодных потенциалах, в отличие от Хойслера приходят к выводу, что в процессе образования FeOH_{ads} исключительную роль играет адсорбированная вода. Она образует поверхностный комплекс с переносом заряда (ПКПЗ)— $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{q+}^+(\text{PA})_m]$, где PA — акцептор протонов, q — зависящее от E значение частичного переноса заряда при адсорбции воды ($q < 0$) [17]. На самом деле конфигурация ПКПЗ + $q\bar{e}$ представляет собой не что иное, как промежуточный активированный комплекс, введенный в теории абсолютных скоростей реакций. Как можно видеть из этой работы, о наличии реальной частицы Fe_{ads}^+ и здесь речь не идет.

Экспериментальный факт протекания электродного процесса растворения сталей через стадию образования адатомов Fe_{ads} и одновалентных адионов Fe_{ads}^+ установленный нами и обоснован-

ный теоретически, нашел однозначное подтверждение в проведенных нами экспериментах. Полученная картина растворения высоколегированных сталей и сплавов ведет к пересмотру базовых представлений о механизмах таких процессов [7—9]. В отличие от работ [8, 9] аномальное изменение зависимостей $C^{-1} = f(E)$ и $-ReZ = f(E)$ в некотором диапазоне частот переменного тока, а следовательно, и зависимости $-ImZ = f(E)$ в водных растворах электролита с $pH < 7$ обусловлено реакционным механизмом (15)—(19), а не химическим растворением стали или электрохимическим механизмом образования ПКПЗ. Экспериментальное подтверждение этого механизма, представленное нами выше, в то же время является первым однозначным подтверждением существования одновалентных адионов железа.

РЕЗЮМЕ. Вимірено вольт-амперні залежності для міжфазної межі 12X18H10T—4 M H_2SO_4 при 298 K і 10X20H9Г6 + x% Y—1 M H_2SO_4 при 298 і 333 K при різному вмісті Y у поверхневому шарі електрода. У цих же системах визначено частотні спектри імпедансу та залежності $ReZ = f(E)$ і $-ImZ = f(E)$. Знайдено, що в цих системах аномальне розчинення сталі при катодних потенціалах відбувається за механізмом, подібним до механізму Кабанова—Бурштейн—Фрумкіна. Вперше експериментально встановлено присутність на його першій електрохімічній стадії одновалентних йонів заліза відповідно до переходу Fe_{ads}/Fe_{ads}^+ . Показано, що активація цього механізму обумовлена відновленням гідроксоній-йонів по паралельному маршруту на адатомах Fe_{ads} по механізму $Fe_{ads} + H_3O^+ \rightarrow Fe_{ads}^+ + H + H_2O$. Аналіз залежностей $ReZ = f(E)$ і $-ImZ = f(E)$ дає можливість розрахувати стандартні токи обміну j_0 міжфазних меж 12X18H10T—4 M H_2SO_4 при 298 K і 10X20H9Г6 + x% Y—1 M H_2SO_4 при 298 і 333 K.

SUMMARY. Voltage-current characteristics have been measured for interphase boundary 12X18H10T/ H_2SO_4 —4 M at 298 K and 10X20H9Г6 + x% Y/ H_2SO_4 —1 M at 298 and 333 K with different content of Y in the surface layer of electrode. For these systems, frequency spectra of impedance and dependences $ReZ = f(E)$ and $-ImZ = f(E)$ have been measured. It was ascertained that anomalous dissolution of steel in these systems at cathode potentials takes place by mechanism similar to one of Kabanov—

Burshtein—Frumkin. For the first time, formation of one-valent ions which correspond to transition Fe_{ads}/Fe_{ads}^+ was experimentally determined at its first electrochemical stage. It was ascertained that activation of this mechanism is governed by reconstruction of hydroxonium ions at adatoms Fe_{ads} in parallel path by mechanism $Fe_{ads} + H_3O^+ \rightarrow Fe_{ads}^+ + H + H_2O$. Analysis of dependences $ReZ = f(E)$ and $-ImZ = f(E)$ allowed to calculate standard exchange currents j_0 on interphase boundaries 12X18H10T/ H_2SO_4 —4 M at 298 K and 10X20H9Г6 + x% Y/ H_2SO_4 —1 M at 298 and 333 K.

1. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. - М.: Металлургия, 1986.
2. Олефьорд И., Эльфимир В. // Защита металлов. -1984. -20, № 4. -С. 515—520.
3. Рыльников Б.С., Любецкая Л.В., Ющук С.И., Юрьев С.А. // Там же. -1989. -25, № 2. -С. 250—256.
4. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А., Колотыркин Я.М. // Электрохимия. -1984. -20, № 10. -С. 1353—1356.
5. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. -Л.: Химия, 1986.
6. Джелали В.В. // Вестн. Львов. ун-та. Сер. Хим. -Львов. -2002. -Вып. 42. -Ч. 2. -С. 32—35.
7. Kabanov B., Burstein R., Frumkin A. // Disc. Faraday Soc. -1947. -1. -P. 259.
8. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. / Итоги науки и техники. Электрохимия. -1971. -7. -С. 5—35.
9. Флорианович Г.М. Сер. коррозия и защита от коррозии. -М.: ВИНТИ, 1978. -6. -С. 136—179.
10. Овчаренко В.И., Ле Вьет-Ба. // Электрохимия. -1973. -9, № 11. -С. 1618—1623.
11. Markovic T. // Electrochim. Acta. -1981. -26, № 6. -P. 735—745.
12. Keddam M, Mattos O., Takenouti H. // J. Electrochem. Soc. -1981. -128, № 2. -P. 257—274.
13. Schweickart H., Lorenz W., Friedburg H. // Ibid. -1980. -127. -P. 1693—1701.
14. Heusler K.E. // Z. Electrochem. -1958. -62, № 5. -P. 582—587.
15. Козин Л.Ф., Манилевич Ф.Д., Новикова Л.С. // Укр. хим. журн. -1986. -52, № 6. -С. 620—624.
16. Bockric J.O'M, Genshaw M.A., Brusic V., Wroblowa H. // Electrochim. Acta. -1971. -16. -P. 1859—1894.
17. Колотыркин Я.М., Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А. // Докл. АН СССР. -1987. -295, № 3. -С. 610—614.

Институт микробиологии и иммунологии
АМН Украины им. И.И. Мечникова, Харьков

Поступила 29.05.2006

УДК 547.821 + 547.831

В.М. Брицун, А.М. Борисевич, М.О. Лозинський

ВНУТРІШНЬМОЛЕКУЛЯРНА І МІЖМОЛЕКУЛЯРНА АВТОКОНДЕНСАЦІЇ
3-ОКСО-3- R^1 -N- R^2 -ПРОПАНТІОАМІДІВ

3-Оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоаміди, в залежності від їх структури і температурних умов, у кислому середовищі самоконденсуються з утворенням 4-метил-6(7)- R -1,2-дигідрохінолін-2-тіонів, ди(4-метил-7- R -2-хіноліл)дисульфідів і 1-алкіл-5-(N-алкіламінотіокарбоніл)-4,6-діарил-1,2-дигідропіридин-2-тіонів.

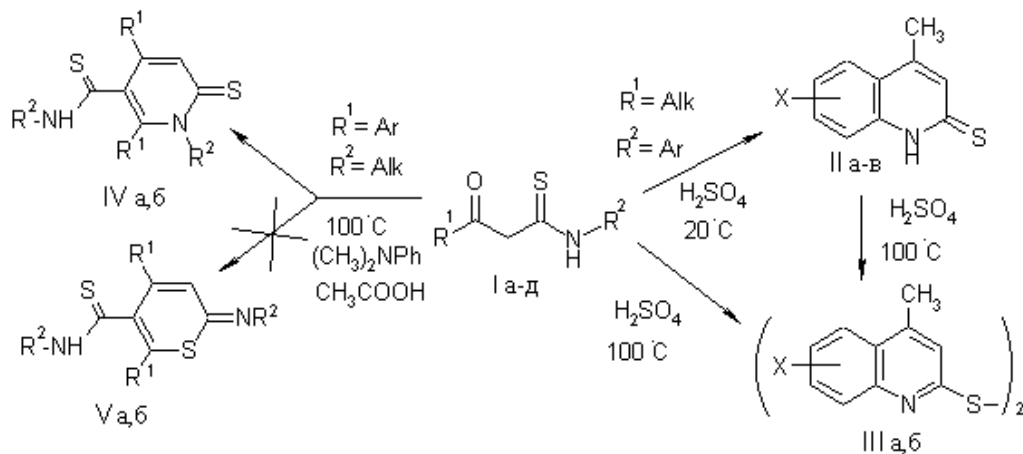
Як відомо [1, 2], тіоаміди є перспективними вихідними для синтезу різних класів органічних сполук. 3-Оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоаміди, на відміну від тіоамідів, мають більшу кількість реакційних центрів і є амбідентними субстратами, що дозволяє розширити коло реагентів і отримати значну кількість різноманітних гетероциклів [3—5]. Але самоконденсації 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоамідів, незважаючи на те, що вони повинні приводити до утворення гетероциклічних сполук, ніким не вивчалися.

Метою нашої роботи було дослідження автоконденсацій 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоамідів, а саме — знаходження умов для перебігу цих реакцій, встановлення структури продуктів і виявлення впливу будови вихідних на напрямок взаємодії. Було виявлено, що автоконденсація 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоамідів відбувається в кислому середовищі, а напрямок її залежить від

структури вихідних тіоамідів і температурних умов реакції.

При витримуванні розчину тіоамідів (I а–в) 24 год при 20 °С у сірчаній кислоті відбувається внутрішньомолекулярна самоконденсація, продуктами якої є 4-метил-6(7)- R -1,2-дигідрохінолін-2-тіони (II а–в). При нагріванні розчинів (II а,б) у сірчаній кислоті (1 год при 100 °С) утворюються ди(4-метил-2-хіноліл)дисульфідів (III а,б). Останні можуть бути синтезовані з N-арил-3-оксобутантіоамідів (I а,б) шляхом витримування їх розчину в сірчаній кислоті протягом 2 год при температурі 100 °С, але виходи в останньому випадку дещо нижчі (31—37 %), ніж у випадку двостадійного синтезу (41—52 %).

Нагрівання тіоамідів (I г,д) з N,N-диметиланіліном в оцтовій кислоті при 100 °С призводить до міжмолекулярної конденсації (I г,д), продуктами якої можуть бути як 1-алкіл-5-(N-алкіламіно-



I: R^1 = CH_3 (а–в), Ph (г,д); R^2 = Ph (а), 3- ClC_6H_4 (б), 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ (в), CH_3 (г), C_2H_5 (д); II, III: X = 6-H (а), 7-Cl (б), 6- CH_3O (в); IV: R^1 = Ph (а,б), R^2 = CH_3 (а), C_2H_5 (б).

© В.М. Брицун, А.М. Борисевич, М.О. Лозинський, 2007

тіокарбоніл)-4,6-діарил-1,2-дигідропіридин-2-тіони (IV а,б), так і 2-алкіліміно-5-(N-алкіламіно-тіокарбоніл)-4,6-діарил-2Н-тіопірани (V а,б). Додавання до реакційної суміші водовіднімаючого реагента — оцтового ангідриду — підвищує виходи цільових продуктів до 51—58 %. Потрібно відзначити, що дані спектрів ЯМР ^1H та ІЧ цих сполук не дозволяють встановити, чи є ці речовини 1-алкіл-5-(N-алкіламінотіокарбоніл)-4,6-діарил-1,2-дигідропіридин-2-тіонами (IV а,б) чи 2-алкіліміно-5-(N-алкіламінотіокарбоніл)-4,6-діарил-2Н-тіопіранами (V а,б).

Для встановлення структури цих сполук нами був зареєстрований спектр ЯМР ^{13}C продукту автоконденсації тіоаміду (I г). В цьому спектрі характеристичними є два сигнали, що проявляються в слабкому полі (181.6 і 187.5 м.ч.), та ідентифікуються як сигнали вуглеців двох тіокарбонільних груп. Ці дані однозначно свідчать, що ця сполука є 1-алкіл-5-(N-алкіламінотіокарбоніл)-4,6-діарил-1,2-дигідропіридин-2-тіоном (IV а).

В спектрах ЯМР ^1H 1,2-дигідрохінолін-2-тіонів (II а-в) і дисульфідів (III а,б) характеристичними є сигнали протонів метильних груп і хінолінового кільця (відповідно 2.46—2.64 і 7.16—8.05 м.ч.), а в спектрах сполук II а-в — також протонів тіоамідних груп (13.40—13.51 м.ч.). У спектрах ЯМР ^1H гетероциклів (IV а,б) спостерігаються сигнали N-алкільних, арильних і тіоамідних протонів (відповідно 0.66—3.35, 6.90—8.01 і 8.93—9.11 м.ч.).

В ІЧ-спектрах всіх синтезованих сполук проявляються смуги валентних коливань ароматичних зв'язків C—H і C=C (відповідно 3250—3000 і 1620—1580 cm^{-1}). ІЧ-спектри речовин IV а,б характеризуються також наявністю смуг поглинання N-алкілтіоамідних фрагментів (3400—3370 cm^{-1}).

Утворення продуктів II а-в, III а,б, IV а,б можна пояснити наступною схемою. У випадку, коли субстратами є тіоаміди I а-в, їх циклізація в хіноліни (II), ймовірно, відбувається через інтермедіат VI як електрофільна атака позитивованої карбонільної групи по фенільному кільцю. Відносно невеликі розміри ацетильної групи тіоамідів I а-в сприяють перебігу цієї реакції.

Особливістю будови тіоамідів I г,д є наяв-

ність біля метиленової групи бензоїльного фрагменту, який є сильним акцептором. Атака метиленової групи основою (диметиланіліном), можливо, генерує карбаніон, який нуклеофільно атакує карбонільну групу другої молекули (I г,д), перетворюючись при цьому в інтермедіат VII. Останній, імовірно, через внутрішньомолекулярну атаку NH-групи по карбонільному вуглецю зазнає циклізації в 1,2-дигідропіридин-2-тіони (IV а,б).

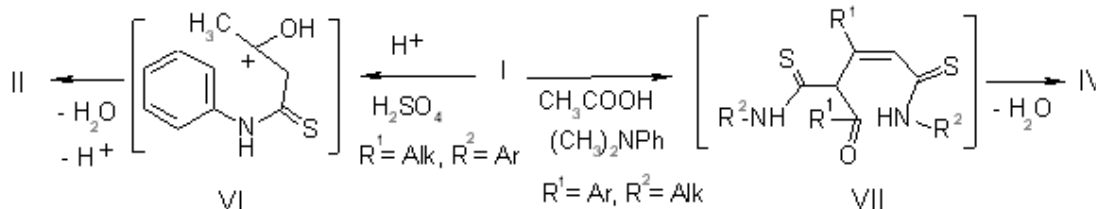
Таким чином, встановлено, що 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоаміди ($\text{R}^1 = \text{Alk}$, $\text{R}^2 = \text{Ar}$) в сірчанокислотному середовищі зазнають внутрішньомолекулярної циклізації, перетворюючись при цьому в 4-метил-6(7)-R-1,2-дигідрохінолін-2-тіони і ди(4-метил-2-хіноліл)дисульфід, тоді як 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоаміди ($\text{R}^1 = \text{Ar}$, $\text{R}^2 = \text{Alk}$) в оцтовокислому розчині конденсуються міжмолекулярно з утворенням 1-алкіл-5-(N-алкіламінотіокарбоніл)-4,6-діарил-1,2-дигідропіридин-2-тіонів.

Сpektри ЯМР ^1H записані на приладі Varian-300 (робоча частота 300 МГц) у ДМСО- d_6 , внутрішній стандарт ТМС. ІЧ-спектри зареєстровані на приладі UR-20 в таблетках KBr.

4-Метил-6(7)-R-1,2-дигідрохінолін-2-тіони (II а-в). Розчин 0.005 моль N-арил-3-оксобутантіоаміду (I а-в) у 6 мл концентрованої H_2SO_4 витримували 24 год при 20 $^\circ\text{C}$ і виливали на лід. Осад (II а-в) відфільтровували, промивали холодною водою (3×5 мл), сушили і перекристалізовували з оцтової кислоти. Виходи продуктів і їх спектральні характеристики наведено в табл. 1, 2.

Ди(4-метил-7-R-2-хіноліл)дисульфід (III а,б). Розчин 0.005 моль N-арил-3-оксобутантіоаміду (I а,б) в 6 мл концентрованої H_2SO_4 витримували 24 год при 20 $^\circ\text{C}$, 45 хв при 100 $^\circ\text{C}$, охолоджували і виливали на лід. Осад (III а,б) відфільтровували, промивали холодною водою (3×5 мл), сушили і перекристалізовували з оцтової кислоти.

1-Алкіл-5-(N-алкіламінотіокарбоніл)-4,6-діарил-1,2-дигідропіридин-2-тіонів (IV а,б). Розчин 0.01 моль 3-оксо-N-алкіл-3-арилпропантіоаміду (I г,д) і 0.012 моль N,N-диметиланіліну в 7 мл CH_3COOH витримували 9 год при 100 $^\circ\text{C}$, до нього додавали 0.005 моль оцтового ангідриду і витримували ще 9 год. Охолоджували і відфільтровували осад (IV а,б).



Т а б л и ц я 1

Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу синтезованих сполук

Сполука	Вихід, %	$T_{пл}$, °C	Знайдено, %			Бруто-формула	Обчислено, %		
			С	Н	N		С	Н	N
II а	57	260–262*	68.31	4.99	8.20	$C_{10}H_9NS$	68.54	5.18	7.99
б	50	277–279	57.09	4.03	6.49	$C_{10}H_8ClNS$	57.28	3.85	6.68
в	61	281–283	64.62	5.12	7.02	$C_{11}H_{11}NOS$	64.36	5.40	6.82
III а	41	158–160**	69.16	4.88	7.92	$C_{20}H_{16}N_2S_2$	68.93	4.63	8.04
б	52	195–197	57.71	3.11	6.57	$C_{20}H_{14}Cl_2N_2S_2$	57.56	3.38	6.71
IV а	51	324–326	68.30	5.31	8.07	$C_{20}H_{18}N_2S_2$	68.54	5.18	7.99
б	58	150–152	70.03	5.69	7.12	$C_{22}H_{22}N_2S_2$	69.80	5.86	7.40

* $T_{пл}$ дорівнює 253, ** 167 °C [6].

Т а б л и ц я 2

Спектральні характеристики синтезованих сполук

Сполука	Спектр ЯМР 1H (δ , м.ч., $DMCO-d_6$, TMC)	ІЧ-спектр
II а	2.46 с (3H, CH_3 -4), 7.22 с (1H, H-3), 7.38 м (1H, Ar), 7.63 м (2H, Ar), 7.82 м (1H, Ar), 13.51 с (1H, NH)	3100, 3000, 1615, 1590, 1430, 1400
б	2.43 с (3H, CH_3 -4), 7.17 с (1H, H-3), 7.32 д (1H, H-6, $J=8.0$ Гц), 7.62 с (1H, H-8), 7.82 д (1H, H-5, $J=8.0$ Гц), 13.49 с (1H, NH)	3100, 3000, 1620, 1600, 1500, 1430
в	2.45 с (3H, CH_3 -4), 3.85 с (3H, CH_3O), 7.16 с (2H, H-3, H-5), 7.23 д (1H, H-7, $J=8.6$ Гц), 7.58 д (1H, H-8, $J=8.6$ Гц), 13.40 с (1H, NH)	3200, 3000, 1600, 1510, 1470, 1450
III а	2.64 с (6H, CH_3 -4), 7.57 м (2H, Ar), 7.64 с (2H, H-3), 7.74 м (2H, Ar), 7.88 д (2H, Ar, $J=7.8$ Гц), 8.03 д (2H, Ar, $J=7.5$ Гц)	3100, 2950, 1585, 1560, 1510, 1450
б	2.64 с (6H, CH_3 -4), 7.56 д (2H, H-5, $J=8.9$ Гц), 7.65 с (2H, H-3), 7.88 с (2H, H-8), 8.05 д (2H, H-6, $J=8.9$ Гц)	3000, 1580, 1500, 1450, 1410, 1380
IV а*	2.83 д (3H, $NHCH_3$, $J=4.0$ Гц), 3.35 с (3H, CH_3 -1), 6.72 с (1H, H-3), 7.48–7.58 м (8H, Ar), 8.01 м (2H, Ar), 8.93 уш.с (1H, NH)	3400, 3050, 1580, 1490, 1430, 1360
б	0.66 т (3H, NCH_2CH_3 , $J=7.2$ Гц), 1.32 т (3H, NCH_2CH_3 , $J=7.2$ Гц), 3.39 м (2H, $NHCH_2CH_3$), 6.90–7.10 м (10H, Ar), 7.49 м (1H, Ar), 9.11 т (1H, NH, $J=5.1$ Гц)	3370, 3250, 3000, 1590, 1520, 1370

* Спектр ЯМР ^{13}C ($DMCO-d_6$, δ , м.д.): 32.6 ($NHCH_3$), 35.22 (CH_3 -1), 86.7 (C-3), 122.1 (Ar), 126.8 (Ar), 128.2 (Ar), 128.6 (Ar), 128.9 (Ar), 130.0 (Ar), 130.5 (Ar), 134.8 (Ar), 137.1 (Ar), 139.1 (Ar), 161.3 (C-6), 181.6 (C=S), 187.5 (C-2).

РЕЗЮМЕ. 3-Оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантиоамиди в залежності від їх структури і температурних умов в кислої середі самоконденсуються з утворенням 4-метил-6(7)-R-1,2-дигідрохинолін-2-тионов, ди(4-метил-7-R-2-хинолін)дисульфидов і 1-алкіл-5-(N-алкіламінотиокарбонил)-4,6-диарил-1,2-дигідропіридин-2-тионов.

SUMMARY. 3-Oxo-3- R^1 -N- R^2 -propanthioamides undergo autocondensation in acid medium with formation of 4-methyl-6(7)-R-1,2-dihydroquinolin-2-thiones, di(4-methyl-7-R-2-quinolin)disulfides and 1-alkyl-5-(N-alkylaminothiocarbonyl)-4,6-diaryl-1,2-dihydropyridin-2-thiones in dependence of their structure.

thyl-7-R-2-quinolinyl)disulfides and 1-alkyl-5-(N-alkylaminothiocarbonyl)-4,6-diaryl-1,2-dihydropyridin-2-thiones in dependence of their structure.

1. Jagodzinski T.S. // Chem. Rev. -2003. -1. -Р. 197—226.
2. Петров К.А., Андреев Л.Н. // Усп. химии. -1971. -40. -С. 1014—1035.
3. Брицун В.Н., Борисевич А.Н., Самойленко Л.С., Лозинский М.О. // Журн. орган химии. -2005. -41, № 2. -С. 292—296.

4. Брицун В.Н., Борисевич А.Н., Самойленко Л.С. и др. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. -2005. -№ 3. -С. 757—760.
5. Брицун В.Н., Базавова И.М., Боднар В.Н. и др. //

- Химия. гетероцикл. соединений. -2005. -№ 1. -С. 120—126.
6. Rosenbaner E., Hoffmann H., Hauser W. // Ber. -1929. -62. -S. 2730—2738.

Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 06.07.2006

УДК 547.466.7 – 327/.326

С.В. Чепышев, И.В. Черный, К.В. Янова, А.В. Просяник

СИНТЕЗ 1-АЛКИЛ-3-АЛКИЛАМИНО-1Н-ПИРРОЛ-2,5-ДИОНОВ

Установлено, что при взаимодействии диалкиловых эфиров аминифумаровой кислоты с первичными алифатическими аминами в водном метаноле преимущественно образуются 1-алкил-3-алкиламино-1Н-пиррол-2,5-дионы, выход которых уменьшается при переходе от первичного алкила к третичному. Проведение реакции в неполярных апротонных растворителях или абсолютном метаноле приводит исключительно к амидам Z-2-амино-3-алкоксикарбониллактимовой кислоты.

3-Аминопроизводные 1Н-пиррол-2,5-дионов обладают фунгистатической [1] и противоопухолевой активностью [2], используются для лечения диабета, болезни Альцгеймера и маниакальной депрессии [3, 4], являются регуляторами роста растений [5, 6], интермедиатами при синтезе агрохимикатов и фармпрепаратов [7—9].

1-Алкил-3-алкиламино-1Н-пиррол-2,5-дионы образуются в реакции алифатических аминов с метоксималеиновым ангидридом [10], бензодиоксолом [11] и диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты [12]. 1-Арил-3-ариламино-1Н-пиррол-2,5-дионы получены взаимодействием ариламинов с ариламинофумаратами в присутствии кислотного катализатора [13—16] и с диацильными производными ангидрида d-винной кислоты [17, 18], а также реакцией арилгидроксиламинов

с малеинимидами [19]. Некоторые производные 3-амино-1Н-пиррол-2,5-дионов получены реакцией цианомуравьиного эфира с малонамидом [20—22], аммонолизом метиловых эфиров метоксималеиновой и метоксифумаровой кислот [23, 24], термоллизом триазилинов — продуктов взаимодействия N-замещенных малеинимидов с триметилсилилазидом [25], нуклеофильным замещением галогена в 2-галоген- и 2,3-дигалогенпроизводных малеинимидов [26—31].

Нами установлено, что взаимодействие диметилового эфира аминифумаровой кислоты I а с первичными алифатическими аминами в техническом или 80—90 %-м водном метаноле при 20 °С приводит к преимущественному образованию 1-алкил-3-алкиламино-1Н-пиррол-2,5-дионов II а-і и минорному — амидов Z-2-амино-3-метоксикарбо-

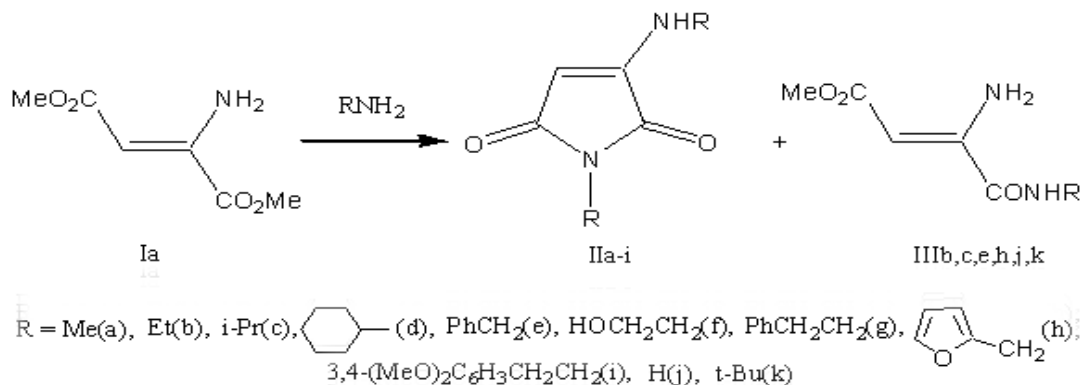
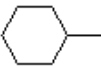
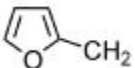


Схема 1.

© С.В. Чепышев, И.В. Черный, К.В. Янова, А.В. Просяник, 2007

Т а б л и ц а 1

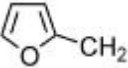
Характеристики соединений II а–i

Соединение	R	Найдено N, %	Брутто-формула	Вычислено N, %	ЯМР ^1H спектр: рабочая частота прибора, МГц, растворитель, δ , м.д., 3J , Гц	$T_{\text{пл}}$, $^{\circ}\text{C}$	Выход, %
II а	Me	19.95	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$	19.99	400, CDCl_3 (ГМДС), 2.91 (3H, д, $J=5.1$, NHCH_3), 2.95 (3H, с, NCH_3), 4.80 (1H, с, CH), 5.43 (1H, к, $J=5.1$, NH)	146–147 147 [10]	62
b	Et	16.52	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	16.66	400, CDCl_3 (ГМДС), 1.15 (3H, т, $J=7.3$, CH_3), 1.26 (3H, т, $J=7.3$, CH_3), 3.20 (2H, д.к., $J=7.3$ и 7.5 , NHCH_2), 3.49 (2H, к, $J=7.3$, NCH_2), 4.76 (1H, с, CH), 5.45 (1H, т, $J=7.5$, NH)	86–87 83.5 [10]	57 ^a
c	<i>i</i> -Pr	14.18	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$	14.27	300, $\text{DMSO}-d_6$, 1.15 (6H, д, $J=6.3$, 2CH_3), 1.27 (6H, д, $J=6.6$, 2CH_3), 3.44 (1H, д.септ., $J=6.3$ и 7.8 , CH), 4.14 (1H, септ., $J=6.6$, NCH), 4.80 (1H, с, CH), 7.53 (1H, д, $J=7.8$, NH)	107–109 110–112 [11]	32 ^b
d		10.07	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$	10.14	360, CDCl_3 , 1.10–1.43 (8H, м, 4CH_2), 1.55–1.87 (8H, м, 4CH_2), 1.89–2.10 (4H, м, 2CH_2), 3.13 (1H, м, NHCH), 3.83 (1H, м, NCH), 4.71 (1H, с, CH), 5.34 (1H, д, $J=7.5$, NH)	218–221 216 [12]	28
e	PhCH_2	9.53	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$	9.58	400, CDCl_3 , 4.33 (2H, д, $J=6.0$, NHCH_2), 4.62 (2H, с, NCH_2), 4.87 (1H, с, CH), 5.85 (1H, т, $J=6.0$, NH), 7.24–7.39 (10H, м, 2Ph)	161–163	70 ^c
f	HOCH_2CH_2	13.87	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$	13.99	400, CDCl_3 , 3.29 (2H, д.т., $J=5.0$ и 5.5 , NHCH_2), 3.55 (2H, т, $J=5.0$, NCH_2), 3.62 (2H, т, $J=5.0$, NCH_2CH_2), 3.69 (2H, т, $J=5.0$, NHCH_2CH_2), 4.70–4.81 (2H, м, 2OH), 4.91 (1H, с, CH), 5.40 (1H, т, $J=5.5$, NH)	114–115	58
g	PhCH_2CH_2	8.70	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$	8.74	360, CDCl_3 , 2.89 (2H, т, $J=7.9$, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$), 2.90 (2H, т, $J=7.9$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$), 3.41 (2H, д.т., $J=7.9$, $J=6.1$, NHCH_2), 3.70 (2H, т, $J=7.9$, NCH_2), 4.82 (1H, с, CH), 5.38 (1H, т _{уш} , $J=6.1$, NH), 7.14–7.37 (10H, м, 2Ph)	130–132 128–129 [11]	46
h		10.20	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$	10.29	300, $\text{DMSO}-d_6$, 4.31 (2H, д, $J=5.7$, NHCH_2), 4.52 (2H, с, NCH_2), 5.04 (1H, с, CH), 6.25 (1H, д.д., $J=3.4$ и 0.7 , $\text{H}_{\text{C}2}$), 6.37 (1H, д.д., $J=3.4$ и 1.8 , $\text{H}_{\text{C}3}$), 6.39–6.42 (2H, м, $2\text{H}_{\text{C}2,\text{C}3}$), 7.54 (1H, д.д., $J=1.8$, $J=0.7$, $\text{H}_{\text{C}4}$), 7.60 (1H, д.д., $J=1.5$, $J=0.6$, $\text{H}_{\text{C}4}$), 8.30 (1H, т, $J=5.7$, NH)	137	58.5 ^d
i	R^e	6.30	$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6$	6.36	300, $\text{DMSO}-d_6$, 2.72 (2H, т, $J=7.9$, NHCH_2CH_2), 2.76 (2H, т, $J=7.9$, NCH_2CH_2), 3.29 (2H, д.т., $J=7.9$, $J=6.1$, NHCH_2), 3.55 (2H, т, $J=7.9$, NCH_2), 3.70 (3H, с, OCH_3), 3.71 (6H, с, 2OCH_3), 3.73 (3H, с, OCH_3), 4.90 (1H, с, CH), 6.62–6.76 (3H, м, Ph), 6.79–6.88 (3H, м, Ph), 7.76 (1H, т _{уш} , $J=6.1$, NH)	140–141	70.5

^a Выход III b 15 %; ^b выход III c 17 %; ^c выход III e 11.5 %; ^d выход III h 14 %; ^e R = 3,4-(MeO) $_2$ C $_6$ H $_3$ CH $_2$ CH $_2$.

Т а б л и ц а 2

Характеристики соединений III b,c,e,h,j,k

Соединение	R	Найдено N, %	Брутто-формула	Вычислено N, %	ЯМР ^1H спектр: рабочая частота прибора, МГц, растворитель, δ , м.д., 3J , Гц	$T_{\text{пл}}$, $^{\circ}\text{C}$	Выход, %
III b	Et	16.42	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$	16.27	300, DMSO- d_6 , 1.06 (3H, т, $J=7.3$, CH_3), 3.18 (2H, д.к., $J=7.3$ и 7.6 , CH_2), 3.59 (3H, с, OCH_3), 5.06 (1H, с, CH), 7.22 (2H, $\text{c}_{\text{yш}}$, NH_2), 8.52 (1H, $\tau_{\text{yш}}$, $J=7.6$, NH)	101–103	64
c	<i>i</i> -Pr	14.95	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$	15.04	300, DMSO- d_6 , 1.10 (6H, д, $J=6.6$, 2CH_3), 3.59 (3H, с, OCH_3), 3.95 (1H, д.с., $J=6.6$ и 7.5 , CH), 5.08 (1H, с, CH), 7.21 (2H, $\text{c}_{\text{yш}}$, NH_2), 8.29 (1H, д, $J=7.5$, NH)	138–139	77.5
e	PhCH_2	12.11	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$	11.96	400, CDCl_3 , 3.67 (3H, с, OCH_3), 4.53 (2H, д, $J=6.0$, CH_2), 4.92 (1H, с, CH), 6.43 (1H, $\tau_{\text{yш}}$, $J=6.0$, NH), 6.77 (2H, $\text{c}_{\text{yш}}$, NH_2), 7.21–7.38 (5H, м, Ph)	85–86	68
h		12.60	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$	12.49	200, DMSO- d_6 , 3.56 (3H, с, OCH_3), 4.33 (2H, д, $J=6.1$, CH_2), 5.08 (1H, с, CH), 6.23 (1H, д.д., $J=3.4$ и 0.7 , $\text{H}_{\text{C}2}$), 6.37 (1H, д.д., $J=3.4$ и 1.8 , $\text{H}_{\text{C}3}$), 7.23 (2H, $\text{c}_{\text{yш}}$, NH_2), 7.54 (1H, д.д., $J=1.8$, $J=0.7$, $\text{H}_{\text{C}4}$), 9.02 (1H, $\tau_{\text{yш}}$, $J=6.1$, NH)	98–99.5	70
j	H	19.27	$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$	19.44	400, CDCl_3 (ГМДС), 3.72 (3H, с, OCH_3), 4.99 (1H, с, CH), 6.47 (2H, $\text{c}_{\text{yш}}$, CONH_2), 6.81 (2H, $\text{c}_{\text{yш}}$, NH_2)	161–162 163 [23]	97
k	<i>t</i> -Bu	14.12	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$	13.99	300, CDCl_3 , 1.33 (9H, с, <i>t</i> -Bu), 3.65 (3H, с, OCH_3), 4.95 (1H, с, CH), 6.39 (1H, $\text{c}_{\text{yш}}$, NH), 6.74 (2H, $\text{c}_{\text{yш}}$, NH_2)	182–184	80

нилакриловой кислоты III b,c,e,h (табл. 1, схема 1).

При этом выход соединений II а–i снижается с увеличением объема алкильного заместителя в аминах. Использование диэтилового эфира аминифумаровой кислоты I b практически не влияет на выход 1-алкил-3-алкиламино-1Н-пиррол-2,5-дионов II а, е. В то же время в аналогичной реакции аминифумарата I а с аммиаком или *трет*-бутиламином образуются исключительно моноамиды III j,k (табл. 2).

В реакции аминифумарата I а с бензиламином в абсолютных растворителях (метанол, эфир, бензол), независимо от мольного соотношения аминифумарат:амин (1:1–2.5) и температуры реакции (5–20 $^{\circ}\text{C}$ или кипячение), образуется исключительно бензиламид Z-2-амино-3-метоксикарбонилакриловой кислоты III е. Взаимодействие других первичных аминов или аммиака с аминифумаратом I а в абсолютном метаноле также приводит лишь к моноамидам III

b,c,e,h,j,k (табл. 2). Z-Конфигурация моноамидов III установлена на основании химических сдвигов олефиновых протонов в спектрах ПМР, так как известно, что последние для аминифумаратов составляют 5.0–5.33 м.д., тогда как для аминомалеата — ~5.50 м.д. [32]. Региоспецифичность моноамидирования аминифумаратов обусловлена дезактивацией β -сложноэфирной группы за счет сопряжения с аминогруппой (схема 2).

Ход реакции и однородность синтезированных соединений контролировали хроматографически на пластинках Silufol UV-254, элюент — хлороформ:метанол (10:1). Спектры ЯМР ^1H записаны на приборах Varian с рабочей частотой 200 и 300 МГц и Bruker WP 400 с рабочей частотой 400 и 100.6 МГц для ЯМР ^{13}C и внутренним стандартом ТМС. Значения химических сдвигов измерены с точностью до 0.01 м.д.

Диалкиловые эфиры аминифумаровой кислоты I а,b получены по методике [33].

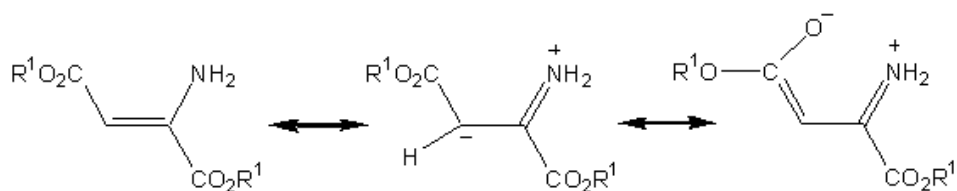
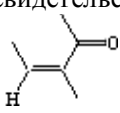


Схема 2.

1-Метил-3-метиламино-1H-пиррол-2,5-дион II а. К раствору 3.98 г (25 ммоль) аминифумарата I а в 4 мл 80 %-го водного метанола добавляли раствор 1.65 г (53 ммоль) метиламина в 5 мл 80 %-го водного метанола, выдерживали 3 недели при 20 °С, выпавший осадок фильтровали, промывали метанолом, кристаллизовали из метанола. Получали 2.17 г соединения II а (табл. 1). ЯМР ^{13}C : CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц: 23.17 (к, $^1J=140.5$, NCH_3), 30.39 (д.к., $^2J=2.8$, $^1J=138.0$, NHCH_3), 83.52 (д.д., $^3J=5.0$, $^1J=179.6$, $=\text{CH}$), 150.57 (д.к., $^2J=2.1$, $^3J=3.5$, $=\text{C}-\text{NH}$), 167.3 (д.к., $^3J=9.8$, $^3J=2.8$, HNCCO), 172.39 (д.к., $^2J=1.6$, $^3J=2.8$, $\text{HCC}(=\text{O})$). Значение $^3J=9.8$ Гц свидетельствует о наличии в молекуле фрагмента  [34].

Аналогично получены соединения II d,f,g,i (табл. 1), а из соединения I b — 1-метил-3-метиламино-1H-пиррол-2,5-дион II а и метиламид Z-2-амино-3-этоксикарбониллакриловой кислоты с выходами 63 и 13.4 % соответственно.

1-Этил-3-этиламино-1H-пиррол-2,5-дион II в. Аналогично синтезу соединения II а из 2.39 г (15 ммоль) аминифумарата I а и 1.49 г (33 ммоль) этиламина в 5 мл 80 %-го водного метанола получали 0.92 г II в (табл. 1). Фильтрат, полученный после фильтрования осадка, упаривали в вакууме, остаток растворяли в бензоле, упаривали, растворяли в минимальном количестве хлороформа и хроматографировали на колонке с Al_2O_3 (зернение 40—250 мкм, нейтральная; элюент — хлороформ). Получали 0.52 г соединения II в и 0.39 г этиламида III в (табл. 2).

1-Изопропил-3-изопропиламино-1H-пиррол-2,5-дион II с. К раствору 2.39 г (15 ммоль) аминифумарата I а в 10 мл 80 %-го водного метанола добавляли раствор 1.95 г (33 ммоль) изопропиламина в 10 мл 80 %-го водного метанола, нагревали в течение 72 ч при 50 °С в запаянной ампуле, охлаждали, упаривали наполовину, охлаждали в бане со льдом. Осадок фильтровали, промывали метанолом, кристаллизовали из изопропанола. Получали 0.94 г соединения II с (табл. 1). Филь-

трат упаривали досуха, остаток кристаллизовали из смеси эфир—петролейный эфир, получали 0.46 г амида III с (табл. 2).

1-Бензил-3-бензиламино-1H-пиррол-2,5-дион II е. Аналогично синтезу соединения II а из 2.39 г (15 ммоль) аминифумарата I а и 3.54 г (33 ммоль) бензиламина в 5 мл 80 %-го водного метанола получали 3.05 г соединения II е (табл. 1). Фильтрат, полученный после фильтрования осадка, упаривали в вакууме, остаток растворяли в бензоле, упаривали, остаток кристаллизовали из смеси эфир—петролейный эфир, получали 0.40 г амида III е (табл. 2).

Аналогично получены соединения II h (табл. 1) и III h (табл. 2), а из соединения I b и бензиламина — 1-бензил-3-бензиламино-1H-пиррол-2,5-дион II е и бензиламид Z-2-амино-3-этоксикарбониллакриловой кислоты с выходами 65 и 17 % соответственно.

1-Бензил-3-бензиламино-1H-пиррол-2,5-дион II е. К раствору 2.34 г (125 ммоль) аминифумарата I б в 2.5 мл 80 %-го водного метанола добавляли раствор 2.95 г (275 ммоль) бензиламина в 2.5 мл 80 %-го водного метанола, выдерживали на водяной бане при температуре 80 °С 9 ч, оставляли на ночь, осадок фильтровали, промывали метанолом. Получали 1.16 г (32 %) соединения II е.

Этиламид Z-2-амино-3-метоксикарбониллакриловой кислоты III в. К раствору 4.77 г (30 ммоль) аминифумарата I а в 10 мл абсолютного метанола добавляли 1.50 г (33 ммоль) этиламина, выдерживали при 5 °С в течение 3 сут, метанол удаляли в вакууме, остаток кристаллизовали из смеси эфир—петролейный эфир. Получали 3.29 г амида III в (табл. 2).

Так же получали соединения III e,h (табл. 2).

Аналогично из аминифумарата I б и соответствующих аминов были получены:

бензиламид Z-2-амино-3-этоксикарбониллакриловой кислоты: выход 70 %, т.пл. 93—94 °С, ЯМР ^1H (200 МГц, $\text{DMSO}-d_6$): 1.18 (3H, т, $^3J=7.1$, CH_3), 4.04 (2H, к, $^3J=7.1$, OCH_2), 4.35 (2H, д, $^3J=5.7$, NHCH_2), 5.10 (1H, с, CH) 7.10—7.38 (7H, с_{уш}+м, NH_2+Ph), 9.08 (1H, т_{уш}, $^3J=5.7$, NH).

Найдено, %: N 11.02. $C_{13}H_{16}N_2O_3$. Вычислено, %: N 11.28;

метиламид Z-2-амино-3-этоксикарбонилакриловой кислоты: выход 65 %, т.пл. 67—69 °C, ЯМР 1H (300 МГц, $DMSO-d_6$): 1.19 (3H, т, $^3J=7.1$, CH_3), 2.68 (3H, д, $^3J=4.5$, $HNC\overline{H}_3$), 4.06 (2H, к, $^3J=7.1$, OCH_2), 5.03 (1H, с, CH), 7.22 (2H, $c_{уш}$, NH_2), 8.47 (1H, $c_{уш}$, NH).

Найдено, %: N 16.05. $C_7H_{12}N_2O_3$. Вычислено, %: N 16.27.

Бензиламид Z-2-амино-3-этоксикарбонилакриловой кислоты. К раствору 2.81 г (15 ммоль) аминифумарата I b в 5 мл абсолютного метанола добавляли 4.02 г (375 ммоль) бензиламина, выдерживали 3 сут при 10 °C, метанол удаляли в вакууме, остаток растворяли в 60 мл бензола, через полученный раствор пропускали ток CO_2 , выпавший осадок карбоната бензиламина фильтровали, через фильтрат пропускали ток CO_2 до прекращения образования осадка, фильтровали. Полученный фильтрат упаривали в вакууме, осадок кристаллизовали из смеси эфир—петролейный эфир (60—80 °C). Получали 2.72 г (73 %) продукта, т.пл. 93—94.5 °C. При проведении реакции в абсолютном бензоле или эфире при 5—20 °C в течение 3—4 дней и соотношении аминифумарат I b : бензиламин 1:1—2.5 выход бензиламида составил 60—73 %.

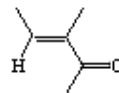
Изопропиламид Z-2-амино-3-метоксикарбонилакриловой кислоты III с. К раствору 4.77 г (30 ммоль) аминифумарата I a в 10 мл абсолютного метанола добавляли 1.95 г (33 ммоль) изопропиламина, выдерживали 3 сут при 10 °C, осадок фильтровали, промывали метанолом и кристаллизовали из изопропанола. Получали 4.30 г соединения III с (табл. 2).

Аналогично получали соединения III j,k (табл. 2), а из аминифумарата I b и аммиака — *амид Z-2-амино-3-этоксикарбонилакриловой кислоты*, выход 90 %, т.пл. 120—121 °C, ЯМР 1H (400; $CDCl_3$, ГМДС): 1.28 (3H, т, $^3J=7.1$, CH_3), 4.17 (2H, к, $^3J=7.1$, OCH_2), 4.99 (1H, с, CH), 6.45 (2H, $c_{уш}$, $CONH_2$), 6.82 (2H, $c_{уш}$, NH_2); ЯМР ^{13}C : CD_3OD , δ , м.д., J, Гц: 14.98 (т.к., $^1J=126.9$, $^2J=2.8$, CH_3CH_2), 60.25 (к.т., $^1J=147.0$, $^2J=4.2$, CH_3CH_2), 84.58 (д, $^1J=166.5$, $=CH$), 152.50 (д, $^2J=1.3$, $=C-NH_2$), 167.98 (д, $^3J=4.9$, $CONH_2$), 171.58 (т.д., $^3J=3.5$, $^2J=1.4$, CO_2CH_2).

Найдено, %: C 45.82; H 6.09; N 17.69. $C_6H_{10}N_2O_3$. Вычислено, %: C 45.57; H 6.37; N 17.71.

Z-конфигурация соединения принята на основании значения константы спин-спиновой вза-

имодействия $^3J = 4.9$ Гц, что соответствует фрагменту [34].



РЕЗЮМЕ. Встановлено, що при взаємодії діалкілових естерів амінофумарової кислоти з первинними аліфатичними амінами у водному метанолі переважно утворюються 1-алкіл-3-алкіламіно-1Н-піррол-2,5-діони, вихід яких зменшується при переході від первинного алкілу до третинного. Проведення реакції в неполярних апротонних розчинниках або абсолютному метанолі приводить виключно до амідів Z-2-аміно-3-алкоксикарбонілакрилової кислоти.

SUMMARY. It has been found that interaction between aminofumaric acid dialkyl esters and primary aliphatic amines in aqueous methanol medium results in preferred formation of 1-alkyl-3-alkylamino-1H-pyrrole-2,5-diones which yield decreases when transfer from the primary alkyl to the tertiary one. Carrying out of the reaction in the non-polar aprotic solvents or absolute methanol medium affords exclusively Z-2-amino-3-alkoxycarbonylacrylic acid amides.

1. Grove J.F. // Ann. Appl. Biol. -1948. -35. -P. 37—44; Chem. Abstr. -1949(43), 9334h.
2. Пат. 616264, Україна, МПК⁷ C07D207/444; A61K31/40.-Надрук. 17.11.2003; Бюл. № 11. -С. 4.95.
3. Pat. 00/21927, WO, Cl. C07D207/00. -Publ. 20.04.2000.
4. Pat. 284387T, AT, Cl. C07D207/44; C07D403/04. -Publ. 15.12.2004.
5. Пат. 11666, Україна, МПК⁵ C07D207/448; A01N37/32. -Надрук. 25.12.96; Бюл. № 4(I). -С. 3.1.280.
6. Пат. 19811, Україна, МПК⁵ C07D207/448; A01N37/32. -Надрук. 25.12.97; Бюл. № 6(I). -С. 3.1.274.
7. Pat. 58055455, Japan, Cl. C07D207/456. -Publ. 01.04.1983.
8. Pat. 58059967, Japan, Cl. C07D207/456. -Publ. 09.04.1983.
9. Pat. 57064668, Japan, Cl. C07D207/456. -Publ. 19.04.1982; www.scirus.com.
10. Rothhaas A. // Ann. -1933. -501. -S. 295—304.
11. Berthold R., Gmunder J., Troxler F. // Helv. chim. Acta. -1972. -55, № 7. -S. 2461—2467.
12. Winterfeldt E., Nelke J.M. // Chem. Ber. -1968. -101. -S. 3163—3171.
13. Malachowski R., Sienkiewiczowa Z.J. // Ber. -1935. -68B. -S. 29—37.
14. Surrey A.R., Cutler R.A. // J. Amer. Chem. Soc. -1946. -68. -P. 514—517.
15. Hauser C.R., Weiss M.J. // J. Org. Chem. -1949. -14. -P. 453—459.
16. Landquist J.K. // J. Chem. Soc. -1951. -P. 1038—1048.
17. Zetzsche F., Hubacher M. // Helv. chim. Acta. -1926. -9. -S. 291—297.

18. Wrobel A. // Roczniki chemii. -1946. -**20**. -P. 58—63.
19. Jolles E. // Gazz. chim. ital. -1935. -**65**. -P. 1221—1225.
20. Pat. 58055457, Japan, Cl. C07D207/456. -Publ. 01.04.1983.
21. Pat. 58088359, Japan, Cl. C07D207/456. -Publ. 26.05.1983.
22. Pat. 58088360, Japan, Cl. C07D207/456. -Publ. 26.05.1983.
23. Arai A., Kado M., Chiyomaru I. // J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan. -1965. -**23**, № 5. -P. 435—442; Chem. Abstr. -1965(63), 6855c.
24. Arai A., Ichikizaki I. // Kobayashi Rigaku Kenkyushu Hokoku. -1963. -**13**, № 1—2. -P. 52—67; Chem Abstr. -1964(60), 14382c.
25. Washburne S.S., Peterson W.R., Berman D.A. // J. Org. Chem. -1972. -**37**, № 11. -P. 1738—1742.
26. Jerzmanowska Z., Jaworska-Krolikowska M. // Roczniki chemii. -1954. -**28**. -P. 397—415.
27. Heindel N.D., Fish V.B., Lemke T.F. // J. Org. Chem. -1968. -**33**, № 11. -P. 3997—4004.
28. Chem. Abstr. 1966(64), 5047f // CIBA, Ltd. Belg. 659,639, Aug. 12, 1965; Swiss Appl. Feb. 14 and Dec. 14, 1964, 35 pp.
29. Wiley R.H., Slaymaker S.C. // J. Amer. Chem. Soc. -1958. -**80**. -P. 1385—1388.
30. Дубініна Г.Г., Тарнавський С.С., Головач С.М., Ярмолюк С.М. // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 9. -С. 47—51.
31. Davis S.J., Rondestvedt C.S. // Chemistry and Industry. -1956. -P. 845—846.
32. Huisgen R., Herbig K., Siegl A., Huber H. // Chem. Ber. -1966. -**99**. -S. 2526—2545.
33. Москаленко А.С. Дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.2003. -Днепропетровск, 1988.
34. Kozerski L., Dabrowski J. // Org. Magn. Resonance. -1973. -**5**. -P. 459—467.

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск

Поступила 11.05.2006

70-РІЧЧЯ АКАДЕМІКА НАН УКРАЇНИ А.Ф. ПОПОВА



14 березня виповнилося 70 років відомому вченому в галузі фізико-органічної хімії і вуглехімії, доктору хімічних наук, професору, академіку Національної академії наук України Анатолію Федоровичу Попову.

Після закінчення в 1961р. хімічного факультету і аспірантури Харківського державного університету А.Ф. Попов працював на кафедрі органічного каталізу і кінетики. З 1965 ро-

ку його діяльність нерозривно пов'язана з Інститутом фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України (в 1965–1976 рр. — відділення Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського АН України), де він був керівником сектору, старшим науковим співробітником, заступником директора. З 1983 року він — директор цього інституту і завідувач відділу хімії молекулярних комплексів.

Роботи А.Ф. Попова пов'язані з вивченням реактивності органічних сполук, кінетики, каталізу і механізмів органічних реакцій. Вони є основоположним внеском у розв'язання таких проблем фізико-органічної хімії, як механізм передачі електронних ефектів замісників у молекулярних системах (позитивний містковий ефект); природа стеричних взаємодій замісників та вплив цих взаємодій на реактивність органічних сполук; кількісне врахування електронних і стеричних ефектів замісників; нуклеофільна реактивність і основність органічних сполук; механізми реакцій нуклеофільного заміщення і гомогенного органічного каталізу.

В останні роки під керівництвом А.Ф. Попова активно розробляється проблема нуклеофільної реактивності, зокрема, супернуклеофільності органічних і неорганічних аніонів із застосуванням нетрадиційних підходів до створення високореактивних та високоселективних систем. Показано, що регулюванням природи поверхні поділу фаз можна керувати швидкістю і селективністю органічних реакцій (міцелярний та трансфазний каталіз, реакції у мікроемульсіях, “розплавах” солей та ін.). Цими дослідженнями започаткована наукова база для рішення важливої практичної задачі — розробки засобів і технологій знищення екотоксикантів, отруйних речовин, у тому числі компонентів хімічної зброї, що є актуальним в умовах зростаючої екологічної небезпеки на планеті. Здобуті наукові результати широко відображені в монографіях і довідкових виданнях.

Разом з учнями А.Ф. Поповим були розроблені технології одержання мономерів і полімерів, які використовуються для створення унікальних матеріалів з комплексом заданих властивостей. Чимало із запропонованих технологій освоєно в промисловості для вироблення продукції, яка широко використовується в різних галузях народного господарства України. Винайдено способи використання сполук інтеркалювання графіту в електроплавильних виробництвах титану, високолегованої сталі та інших сплавів і організації виробництв термічно спучуваного графіту і протипожежних засобів на його основі. Ці розробки є вагомим внеском у розвиток енергозбереження.

Успіхи очолюваного А.Ф. Поповим інституту у розвитку вуглехімічного напрямку значною мірою пов'язані як із реалізацією його наукових ідей, так і з організаторськими здібностями. Він очолював пріоритетний напрямок хімічної науки і технології при ДКНТ “Створення високоефективних процесів переробки і використання викопних твердих палив, одержання альтернативних моторних палив і нафтохімічних продуктів із вугілля”, брав участь у розробці програми фундаментальних досліджень НАН України по проблемі “Вивчення будови, структури і реакційної здатності твердого палива”. Завдяки роботам у галузі вуглехімії інститут одержав широке міжнародне визнання. Ведуться спільні розробки з науковими центрами Росії, Франції, Польщі, Болгарії та інших країн.

Праці вченого з кінетики, каталізу і механізмів органічних реакцій одержали світове визнання, широко цитуються у науковій літературі. Він має понад 580 наукових публікацій, у тому числі 75 винаходів.

А.Ф. Попов активно займається підготовкою наукових кадрів. Біля десяти років він завідував кафедрою біохімії Донецького державного університету, нині — професор цієї кафедри. Під його керівництвом захищені більш ніж 25 дисертацій.

Багато часу і сил віддає А.Ф. Попов науково-організаційній роботі. Він є головою вченої і спеціалізованої рад інституту, членом редколегій кількох наукових журналів, протягом тривалого часу очолював секцію реакційної здатності і механізмів реакцій наукової ради АН України з хімічної кінетики і будови, неодноразово входив до складу і очолював оргкомітети наукових конференцій та симпозіумів.

А.Ф. Попов — заслужений діяч науки і техніки України, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, премії імені О.І. Бродського, нагороджений орденом “Знак пошани”.

Наукова громадськість широко вітає Анатолія Федоровича з ювілеєм, зичить йому міцного здоров'я, довгих щасливих років життя, творчої наснаги і нових успіхів в улюбленій праці.