

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 2

Том 72
февраль
2006

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ГЕРАСИМЧУК А.І., МАЗУРЕНКО Є.А., ПАНАШЕНКО В.М., ЖЕЛІЗНОВА Л.І. Розкриття хелатного циклу в β -дикетонатних лігандах при утворенні поліядерних комплексів металів і олігомерів
ТИТОВ Ю.О., БЕЛЯВІНА Н.М., СЛОБОДЯНИК М.С., ТИМОШЕНКО М.В. Особливості механізму утворення та кристалічна структура M^I -модифікацій $LnTaO_4$ 77
- ТАРАСЕНКО Ю.О., ГЕРАСИМЮК І.П., ЛАПКО В.Ф., ХАВРЮЧЕНКО В.Д. Активність Pd/C -катализаторів у реакції розкладу пероксиду водню 84
- ТАРАСЕНКО Ю.О., ГЕРАСИМЮК І.П., ЛАПКО В.Ф., ХАВРЮЧЕНКО В.Д. Активність Pd/C -катализаторів у реакції розкладу пероксиду водню 89

Електрохімія

- МАНІЛЕВИЧ Ф.Д., КОЗІН Л.Х. Кінетика та механізм анодної йонізації нікелю у висококонцентрованому хлоридному розчині 95
- ДЖАМБЕК О.А., ДЖАМБЕК О.І., МАКОРДЕЙ Ф.В., ЖИЛІНА З.І., ШКОВ Ю.В. Електрохімічне дослідження комплексу $Mn(III)$ з 5,10,15,20-тетрафенілпорфірином у складі кисневого газодифузійного електроду 101

Аналітична хімія

- ЗАЙЦЕВ В.М., ХАЛАФ В.А., ЗАЙЦЕВА Г.М. Твердофазний екстрагент на основі кремнезему, модифікованого сіллю арилдіазонію, для вилучення фенолу 105
- СУХАРЕВА О.Ю., СУХАРЕВ С.М., СЛИВКА М.В., ЧУНДАК С.Ю. Розробка методик визначення вмісту важких металів (Hg, Cd, Pb) в об'єктах довкілля 109

Органічна хімія

- ІЛЬЧЕНКО А.Я., ЯГУПОЛЬСЬКИЙ Л.М. Вплив атомів фтору в поліметиновому ланцюгу на спектри поглинання ціанінових барвників 114
- ДЯЧЕНКО В.Д. Синтез та алкілювання 4-[4-гідрокси(метокси)феніл]-3-ціано-6,7-дигідро-5Н-піридин-2(1Н)-тіонів 116
- САВЬОЛОВА В.А., БЕЛЮСОВА І.О., СИМАНЕНКО Ю.С., ПОПОВ А.Ф., МАТВЄЄВ О.А., МАТВІЄНКО В.М. Вплив катіону R_4N^+ в концентрованих розчинах Et_4NOH та Bu_4NOH на швидкість розщеплення ефірів органічних кислот 120

Інформація. Хроніка

- Нові досягнення з фізико-неорганічної хімії в Україні 124
- До 70-річчя академіка НАН і АПН України В.В. Скопенка 126

Содержание № 2

Неорганическая и физическая химия

ГЕРАСИМЧУК А.И., МАЗУРЕНКО Е.А., ПАНАШЕНКО В.М., ЖЕЛЕЗНОВА Л.И. Раскрытие хелатного цикла в β -дикетонатных лигандах при образовании полиядерных комплексов металлов и олигомеров	77
ТИТОВ Ю.А., БЕЛЯВИНА Н.Н., СЛОБОДЯНИК Н.С., ТИМОШЕНКО М.В. Особенности механизма образования и кристаллическая структура M^I -модификаций $LnTaO_4$	84
ТАРАСЕНКО Ю.А., ГЕРАСИМЮК И.П., ЛАПКО В.Ф., ХАВРЮЧЕНКО В.Д. Активность Pd/C-катализаторов в реакции разложения пероксида водорода	89

Электрохимия

МАНИЛЕВИЧ Ф.Д., КОЗИН Л.Ф. Кинетика и механизм анодной ионизации никеля в высококонцентрированном хлоридном растворе	95
ДЖАМБЕК А.А., ДЖАМБЕК О.И., МАКОРДЕЙ Ф.В., ЖИЛИНА З.И., ИШКОВ Ю.В. Электрохимическое исследование комплекса Mn (III) с 5,10,15,20-тетрафенилпорфирином в составе кислородного газодиффузионного электрода	101

Аналитическая химия

ЗАЙЦЕВ В.Н., ХАЛАФ В.А., ЗАЙЦЕВА Г.Н. Твердофазный экстрагент на основе кремнезема, модифицированного солью арилдиазония, для извлечения фенола	105
СУХАРЕВА О.Ю., СУХАРЕВ С.Н., СЛИВКА М.В., ЧУНДАК С.Ю. Разработка методик определения содержания тяжелых металлов (Hg, Cd, Pb) в объектах окружающей среды	109

Органическая химия

ИЛЬЧЕНКО А.Я., ЯГУПОЛЬСКИЙ Л.М. Влияние атомов фтора в полиметиновой цепи на спектры поглощения цианиновых красителей	114
ДЯЧЕНКО В.Д. Синтез и алкилирование 4-[4-гидрокси(метокси)фенил]-3-циано-6,7-дигидро-5Н-пиридин-2(1Н)-тионов	116
САВЕЛОВА В.А., БЕЛОУСОВА И.А., СИМАНЕНКО Ю.С., ПОПОВ А.Ф., МАТВЕЕВ А.А., МАТВИЕНКО В.Н. Влияние катиона R_4N^+ в концентрированных растворах Et_4NOH и Bu_4NOH на скорость расщепления эфиров органических кислот	120

Информация. Хроника

Новые достижения в физико-неорганической химии в Украине	124
К 70-летию академика НАН и АПН Украины В.В. Скопенко	126

Contents № 2

Inorganic and Physical Chemistry

GERASIMCHUK A.I., MAZURENKO Y.A., PANASHENKO V.M., ZHELEZNOVA L.I. Chelate cycle opening of β -diketonate ligands in the polynuclear metal complexes and oligomers formation	77
TITOV Y.A., BELYAVINA N.M., SLOBODYANIK M.S., TYMOSHENKO M.V. Peculiarities of formation mechanism and crystal structure of the M^I -modification of $LnTaO_4$	84
TARASENKO Yu.A., GERASIMYUK I.P., LAPKO V.F., HAVRYUCHENKO V.D. Activity of Pd/C-catalysts in reaction of hydrogen peroxide decomposition	89

Electrochemistry

MANILEVICH F.D., KOZIN L.F. Kinetics and mechanism of nickel anodic ionization in high-concentration chloride solution	95
DZHAMBEEK A.A., DZHAMBEEK O.I., MAKORDEY F.V., ZHILINA Z.I., ISHKOV Yu.V. Electrochemical research of Mn(III) complex with 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin forming part of oxygen gas-diffusion electrode	101

Analytical Chemistry

ZAITSSEV V.N., KHALAF V.A., ZAITSSEVA G.N. Solid phase extractant on the silica bases modified aryldiazonium salt for extraction of phenol	105
SUKHAREVA O.Yu., SUKHAREV S.N., SLIVKA M.V., CHUNDAK S.Yu. Elaborate of methodic determination of heavy metals (Hg, Cd, Pb) in objects of environments	109

Organic Chemistry

ILCHENKO A.Ya., YAGUPOLSKII L.M. Effect of fluorine atoms in polymethine chain on absorption spectra of cyanine dyes	114
DYACHENKO V.D. Synthesis and alkylations of 3-cyano-4-[4-hydroxy(methoxy)-phenyl]-6,7-dihydro-5H-pyridine-2(1H)-thiones	116
SAVYOLOVA V.A., BELOUSOVA I.A., SIMANENKO Yu.S., POPOV A.F., MATVEEV A.A., MATVIENKO V.N. Effect of the RuN^+ cation in concentrated Et_4NOH and Bu_4NOH solutions on the decomposition rate of organic acid esters	120

Information. News Items

New achievements in physico-inorganic chemistry in Ukraine	124
In commemoration of the 70th birthday of V.V. Skopenko, Member of the Ukrainian National Academy of Sciences and the Ukrainian Academy of Pedagogical Sciences	126

УДК 541.49 + 547.1 + 546.07

А.И. Герасимчук, Е.А. Мазуренко, В.М. Панашенко, Л.И. Железнова

**РАСКРЫТИЕ ХЕЛАТНОГО ЦИКЛА В β -ДИКЕТОНАТНЫХ ЛИГАНДАХ
ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ И ОЛИГОМЕРОВ**

Рассмотрено раскрытие хелатного цикла в β -дикетонатах металлов. Методом ММ+ и ZINDO/1 проведены систематические расчеты оптимальной структуры и особенностей электронного строения олигомеров различных металлов. Раскрытие лиганда является предпосылкой для мостикового координирования и получения одно- и разнометалльных полиядерных комплексов, способных образовывать полиядерные цепочки различной длины, замкнутые и пространственные конструкции. Показана термодинамическая допустимость образования таких комплексов. Синтезированы и исследованы биядерные анионные комплексы типа NaLnL_4 , $\text{TiLa}(\text{AA})_6\text{Cl}$ и $\text{TiLa}_2(\text{AA})_{10}$ (где $\text{Ln} = \text{Ce, Nd, Eu, Er}$; $\text{L} = \text{AA, TFA, GFA}$).

Рентгеноструктурные исследования β -дикетонатов металлов показали, что амбидентность β -дикетонов как лигандов весьма характерна [1], она проявляется и в немостиковой, и в мостиковой функции. Мостиковая функция β -дикетонатного лиганда поливариантна и может осуществляться восемью способами. Принципиально разные способы образования лигандом связей с двумя атомами металла одновременно могут реализовываться как с сохранением структурной функции лиганда по отношению к обоим атомам металла, так и с различной функцией по отношению к ним. В первом случае лиганд считается монофункциональным, во втором — бифункциональным. Возможны три варианта монофункционального мостикового координирования с двумя атомами металла: через γ -углерод; через α -углерод; координированными одним атомом кислорода к одному атому металла, а другим — к другому. Лишь в третьем случае монофункционального мостикового координирования связь металл—лиганд может считаться донорно-акцепторной, то есть координационной.

Бифункциональность при мостиковом координировании β -дикетонов к двум атомам металлов проявляется в донорно-акцепторном связывании одного атома металла с атомами кислорода кетогрупп и валентном связывании второго атома с углеродом в γ -положении (для кетонной формы β -дикетона). Для енольной формы мостиковая функция может также реализовываться при смешанном валентно-координационном связывании одного металла и координировании

(при помощи второй неподеленной пары) со вторым атомом металла.

Случаи связывания β -дикетонов с тремя атомами металлов, рассмотренные в работе [2], представляют дополнительные возможности координирования с атомами металлов, которые могут проявляться моно- и бифункциональными мостиковыми комплексами. Множество случаев такого мостикового координирования экспериментально выявлено, однако с точки зрения электронного строения и квантовой химии они практически не исследованы. Между тем биметалльные биядерные комплексы представляют значительный теоретический и практический интерес. В настоящей работе исследуется квантово-химический аспект мостиковой функции β -дикетонатного лиганда.

Квантово-химический расчет проводился для димеров меди, марганца, тетрамеров меди, гексамера железа. Устойчивость таких олигомеров с квантово-химической точки зрения зависит от строения валентной оболочки центрального атома металла. Распределение электронной плотности концевых и мостиковых лигандов различно. Степень олигомеризации, то есть энергетическая выгодность той или иной длины цепочки олигомера, зависит от природы центрального атома.

Раскрытие хелатного цикла β -дикетонатов металлов и их аналогов. Монодентатное координирование лигандов, имеющих две или более донорно-активные группы, было известно ранее [2, 3] и рассматривалось как альтернативный способ координирования при комплексообразовании. Нами впервые [4] поставлен вопрос о пере-

ходе от бидентатно-координированного лиганда к монодентатному в результате внутримолекулярных превращений.

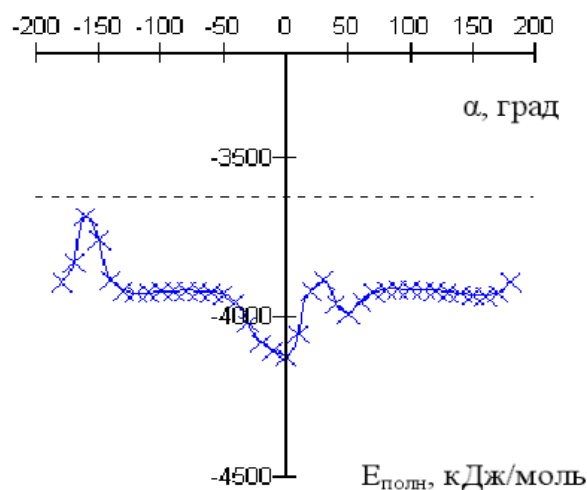


Рис. 1. Зависимость полной энергии молекулы $Ti(AA)_3$ от угла α — торсионного вращения группы атомов вокруг углерод-углеродной связи лигандного скелета.

Для оценки возможности раскрытия хелатного цикла β -дикетонатных комплексов металлов было рассчитано изменение полной энергии молекулы комплекса трис-2,4-пентандионата титана $Ti(AA)_3$ при торсионном раскрытии цикла посредством вращения вокруг оси, проходящей через атомы углерода лигандного скелета в α и β положениях (рис. 1). Как видно из расчета, при небольших углах кручения потенциальная кривая вдоль координаты торсионного угла имеет глубокий минимум и энергетически более выгодным является симметричное расположение атомов кислорода относительно хелатируемого металла с образованием плоского хелатного кольца. Форма кривой указывает на то, что наряду с глобальным существует локальный минимум, который соответствует удаленному положению донорно-активной одной кетогруппы и координированному положению — второй. Способность свободной кетогруппы к координационным связям с атомом металла соседнего комплекса является предпосылкой образования мостиковых биядерных комплексов.

Квантово-химическим методом ZINDO/1 рассчитаны свободные радикал-лиганды ацетилацетона в цис- и транс-конфигурациях. Выбор радикал-лигандов, а не ацетилацетонат-иона обусловлен тем, что рассмотрение последнего уместно для первичного комплексобразования.

Различия в электронном строении, валентной и донорно-акцепторной активностях данных изомерных форм видны из сравнения их расчетных энергетических характеристик и зарядов на скелетных атомах. В табл. 1 приведены значения величин полной энергии, энергии связи, теплоты образования, величины зарядов на скелетных атомах O, C β , C α , C γ (левой и правой частей относительно γ -углерода).

Энергетически состояние *a* (рис. 2, *a*) является

Т а б л и ц а 1

Расчетные характеристики электронного строения радикал-лигандов

Параметры	Закрытое положение <i>a</i> (рис. 2, <i>a</i>)	Открытое положение <i>b</i> (рис. 2, <i>b</i>)
Полная энергия, кДж/моль	-187351.14	-187164.37
Энергия связи	-16760.63	-16576.31
Теплота образования, ккал/моль:		
$q(O)$	-0.133	-0.307
$q(C\beta)$	0.133	0.083
$q(C\alpha)$	-0.162	-0.158
$q(C\gamma)$	-0.136	-0.075
$q(C\beta)$	0.133	0.497
$q(C\alpha)$	-0.162	-0.233

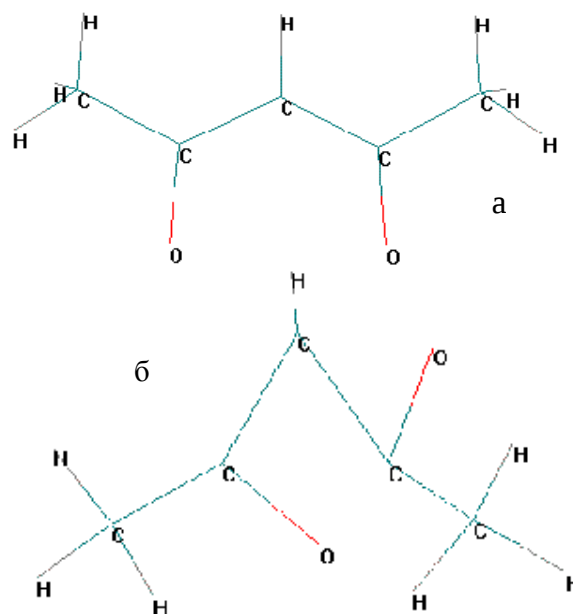


Рис. 2. Изомерные формы радикал-лиганда ацетилацетона.

ся более выгодным и расположено ниже на 184 кДж/моль, чем "открытое" транс-изомерное состояние. Распределение электронной плотности, которое иллюстрируется расчетными величинами зарядов на атомах, показывает, что переход к изомерному транс-состоянию сопровождается значительным увеличением заселенности донорных групп (атомов кислорода), а следовательно, активизацией их донорно-акцепторной активности. В комплексных соединениях такая внутримолекулярная изомеризация лиганда отвечает раскрытию хелатного цикла.

Раскрытие хелатного кольца в комплексе металла как стадия образования биядерного комплекса эквивалентно комплексообразованию соседнего атома металла с транс-радикал-лигандом, поэтому представляет интерес изучение трансформации валентно-активных орбиталей в комплексе при таком внутримолекулярном превращении, изменений его полной энергии и величин заселенности (зарядов) основных атомов. Проведены многочисленные расчеты координационных соединений различных металлов, наиболее иллюстративные — для комплексов меди и марганца.

На рис. 3 представлено распределение электронной плотности на валентно активной молекулярной орбитали основного и "раскрытого" состояния ацетилацетоната меди. Из рисунка видно, что раскрытие хелатного цикла сопровождается трансформацией ВЗМО комплекса так, что не только делает доступной донорно-активные неподеленные пары открытой кетогруппы, но и выпускает (делает более пространственно ориенти-

Т а б л и ц а 2

Расчетные характеристики электронного строения ацетилацетоната меди

Параметры	Основное состояние – <i>a</i> (рис. 3, <i>a</i>)	Состояние с раскрытым хелатным циклом – <i>б</i> (рис. 3, <i>б</i>)	
Полная энергия, кДж/моль	–513404.03	–513742.51	
Энергия связи	–33781.69	–34120.13	
Теплота образования, ккал/моль:	–22228.75	–22567.21	
q (Cu)	–0.068	–0.242	
q (O)	–0.321	–0.373	–0.228*
q (C _{β})	0.370	0.388	0.302**
q (C _{α})	–0.213	–0.223	–0.188
q (C _{γ})	–0.187	–0.236	–0.010
q (C _{β'})	0.386	0.401	0.254
q (C _{α'})	–0.213	–0.222	–0.155
q (O')	–0.355	–0.380	–0.245

* Значение для раскрытого цикла; ** величина относится к координированной к атому меди кетогруппе.

рованный в стерически неэкранированную область) лепесток орбитали, локализованной на атоме металла, повышая валентную активность атома металла в комплексе. Различия в электронном строении и энергии этих изомеров видны по данным, приведенным в табл. 2.

Энергетически более предпочтительное состояние комплекса с раскрытым циклом, которое следует также и из расчетов для комплексов других металлов, по-видимому, отражает состоя-

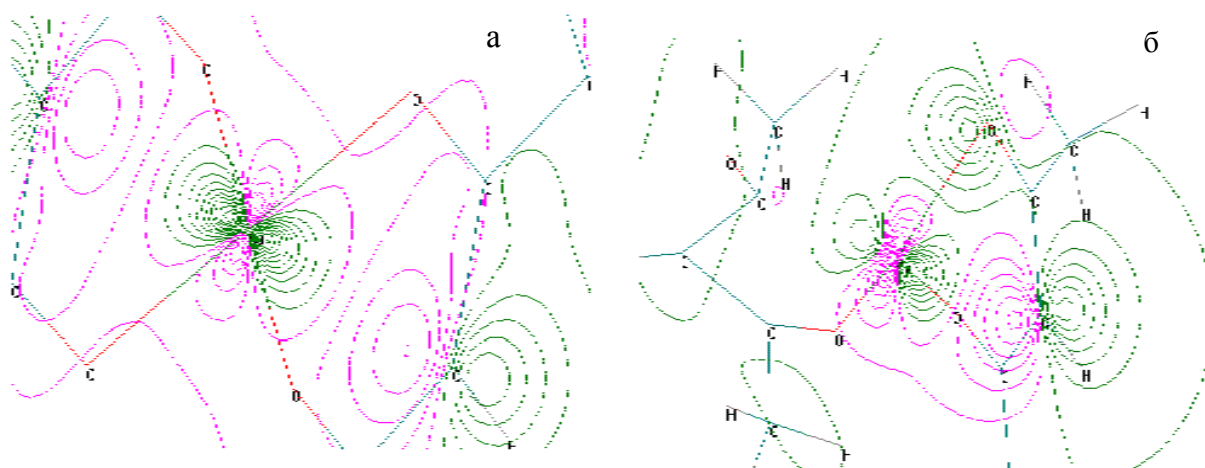


Рис. 3. Изменение ВЗМО при переходе из основного состояния (*a*) к состоянию с раскрытым хелатным циклом (*б*).

ние лиганда в комплексе в газовой фазе. Разница в величинах энтальпии образования этих форм сравнима с тепловым эффектом перехода комплексов в газовую фазу. Распределение зарядов в лигандах комплекса соответствует распределению зарядов в свободных радикал-лигандах.

Стерический (увеличение телесного угла открытой, незкранированной области координационного узла) и орбитальный (свободные, не участвующие в координационной связи орбитали "открытой" кетогруппы) факторы определяют метастабильное состояние такой формы координационного соединения. Оно проявляется в том, что молекула комплекса стремится прореагировать с такой же молекулой в гомогенной системе либо с активным центром в гетерогенной системе. Координирование с соседним центром приводит к образованию биядерного комплекса с ацетилацетонатными лигандами мостиковой ко-

ординации. В качестве примера рассмотрим образование биядерных комплексов (мостиковых олигомеров) меди и марганца и биядерных разнометальных комплексов $MnCu(AA)_4$.

Так же, как и для меди, были рассчитаны энергетические характеристики и распределение электронной плотности мономеров (закрытой и открытой форм) и биядерных мостиковых комплексов.

На рис. 4 показано распределение электронной плотности ВЗМО мономера и мостикового димера марганца. Расчет показывает, что граничная орбиталь димера образуется путем комбинирования ВЗМО ацетилацетонатов марганца, активированных раскрытием хелатного цикла (см. рис. 3, б и 4, б). В табл. 3 приведены расчетные характеристики замкнутой и открытой форм ацетилацетоната марганца, мостиковых димеров меди и марганца, а также биядерного мостикового комплекса меди и марганца.

Из результатов расчетов нетрудно оценить ΔH_b — теплоту образования биядерного комплекса. Для комплексов марганца эта величина составляет 377.26, меди — -1185.5, биметалльного комплекса меди и марганца — -502.8 кДж/моль. Это свидетельствует о том, что термодинамически образование мостиковых структур выгодно, однако для осуществления этого процесса от стадии раскрытия цикла до полимеризации необходимо преодолеть энергетический барьер, высота которого определяется путем прохождения этой реакции. Зарядовое распределение в биядерном комплексе соизмеримо с перераспределением зарядов на атоме вдоль координаты раскрытия хелатного цикла. Поэтому даже в мостиковых олигомерах два атома кислорода мостикового β -дикетона неравноценны. И явно можно в каждом из них отличить "свой" кислород кетогруппы от "соседнего" по величине заряда на атоме.

Подобные тенденции наблюдаются для всех рассчитанных β -дикетонатных комплексов металлов. В олигомере состояние лигандов однородных β -дикетонатных металлов не одинаково и зависит от их положения в олигомерной цепочке. Различают концевые лиганды, не выполняющие мостиковую функцию, и внутренние, мостиковые, лиганды. Отличается также и характер связей в координационных центрах в зависимости от того, где находится атом металла — ближе к концевому лиганду или координационный центр образован исключительно мостиковыми лиган-

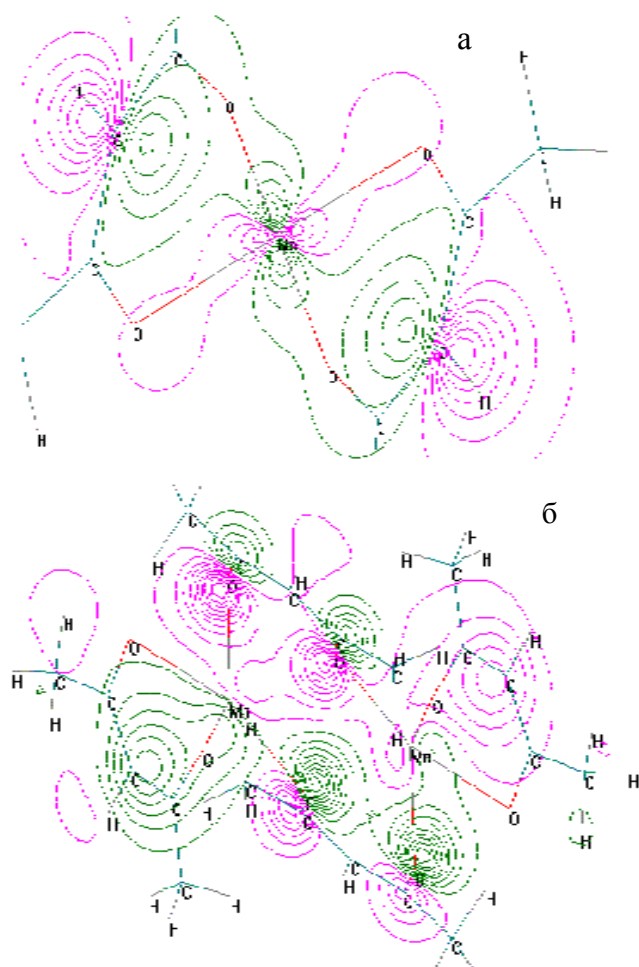


Рис. 4. Сравнение орбитальной плотности ВЗМО мономера (а) и мостикового димера (б).

Т а б л и ц а 3

Расчетные характеристики ацетилацетонатов марганца и биядерных комплексов марганца и меди

Параметры	Mn AA ₂	Mn AA ₂ -раскрытый	Mn ₂ AA ₄
E_F , кДж/моль	-98719.21	-98797.11	-197528.47
E_b	-7913.79	-7991.69	-15917.623
H_f	-5169.53	-5247.43	-10429.095
q (M)	0.443	-0.094	0.480
q (O)	-0.405	-0.405	-0.231
q (C _β)	0.374	0.386	0.275
q (C _α)	-0.218	-0.221	-0.178
q (C _γ)	-0.293	-0.225	0.005
q (C _β)	0.374	0.383	0.211
q (C _α)	-0.220	-0.221	-0.204
q (O)	-0.404	-0.396	-0.245

Параметры	Cu ₂ AA ₄	Cu Mn AA ₄
E_F , кДж/моль	-245642.53	-221370.25
E_b	-16705.85	-16096.48
H_f	-11191.32	-10594.95
q (M)	-0.212	Mn -0.076 Cu -0.125
q (O)	-0.426	-0.449 -0.405 -0.359 -0.369 -0.035
q (C _β)	0.406	0.385 0.388 0.380 0.380 0.376
q (C _α)	-0.220	-0.284 -0.222 -0.211 -0.223 -0.212
q (C _γ)	-0.320	-0.225 -0.339 -0.199 -0.222 -0.106
q (C _β)	0.494	0.528 0.388 0.378 0.335 0.410
q (C _α)	-0.193	-0.281 -0.223 -0.214 -0.301 -0.222
q (O)	-0.351	-0.281 -0.401 -0.067 -0.329 -0.318

дами. Предварительная оценка таких различий проводилась методом молекулярной механики.

Методом молекулярной механики ММ+ проведены расчеты 23 различных олигомеров, отличающихся атомами металла и способом их координирования. В частности, рассчитана оптимальная геометрическая структура тетрамеров Co, димеров Cr, Cu и Fe, тримеров Mn, Ni и Zn и гексамеров Fe. В качестве лиганда во всех случаях использовали 2,4-пентандион.

Показано, что образование олигомеров при мостиковой координации с помощью раскрытого хелатного цикла не имеет пространственных затруднений и напряжений. Установлены устойчивые различия в длинах связей мостиковых и концевых лигандов. Анализ оптимизированных

величин длин связей в олигомерных формах различных металлов, полученных мостиковым координированием исходных мономерных форм, тип координации которых определяют координационное число и число лигандов, показал, что для мостиковых лигандов длины связей C–C лигандного скелета выше, чем для концевых. Порядок величин этого различия составляет 0.01 Å.

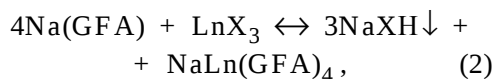
Квантово-химическое исследование и расчеты методом молекулярной механики β-дикетонатных комплексов различных металлов и кобальта показали, во-первых, возможность внутримолекулярного превращения, при котором лиганд переходит к монодентатному координированию, координационный узел открывается стерически и лепесток, деформированной в результате такого превращения орбитали, расширяется в область телесного угла раскрытия. Это является предпосылкой для образования мостиковой связи посредством "раскрытого" лиганда и образования одно- и разнометалльных полиядерных комплексов, способных образовывать цепочки различной длины (в зависимости от количества атомов металла), замкнутые (без терминальных, немостиковых лигандов) и пространственные конструкции. Расчет показывает термодинамическую допустимость образования таких комплексов.

Синтез биядерных анионных комплексов типа NaLnL₄, где Ln = Ce, Nd, Eu, Er; L = AA, TFA, GFA. Для синтеза NaLn(AA)₄ брали 2.5 ммоль ацетилацетоната редкоземельного элемента, растворяли в кипящей смеси 50 мл 99 %-го этанола и 10 мл бензола (х.ч.). К этому раствору при постоянном помешивании приливали свежеприготовленный раствор Na(AA) (2.5 ммоль в 10 мл 99 %-го этанола). Образующийся осадок комплекса отфильтровывали, промывали абсолютным этанолом и сушили на воздухе.

NaLn(TFA)₄ и NaLn(GFA)₄ синтезировали в среде малополярных растворителей в отсутствие воды, что позволяет сдвинуть равновесие (1) влево и получить индивидуальные тетра-кис-хелаты с достаточным выходом:



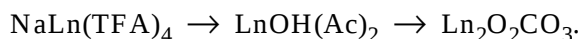
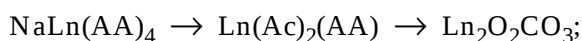
Реакция представляет собой гетерогенный процесс и осуществляется по схеме:



где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$.

При этом NaGFA получали кипячением раствора HGFA в среде малополярных растворителей с NaOH . В качестве растворителя использовали гексан, бензол, хлороформ. После полного растворения NaOH в полученную смесь вводили соль РЗЭ и продолжали кипятить до полного ее растворения. Через 1—2 ч после растворения соли лантаноида наблюдалось выпадение NaX в осадок. После отделения осадка NaX фильтрат упаривали до начала появления кристаллического осадка и оставляли на двое суток для окончательного его созревания. Полученное соединение очищали вакуумной сублимацией. Выход продукта составлял 60—75 %, в зависимости от характера соли РЗЭ. Полученные комплексные соединения были исследованы методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии. Данные приведены в табл. 4 и 5.

Исследование термических свойств тетрааксхелатов NaLnL_4 показало, что характер их термической диссоциации аналогичен характеру разложения соответствующих трисхелатов. Механизм разложения тетрааксхелатов можно представить следующим образом:



Тетрааксфторацетилацетонаты хорошо сублимируются на воздухе без разложения при 180—220 °С и разлагаются при температуре выше 250 °С. Синтезированные биядерные анионные комплексы сублимируются без разложения при температурах 150—250 °С и могут быть использованы в качестве летучих прекурсоров.

Синтез биядерных комплексов, основанный на ионном обмене в неполярных апротонных растворителях. Все синтезы на основе ионного обмена имеют общую черту — равновесие реакции смещается вправо, вследствие образования соединения с низкой растворимостью или большой устойчивостью в растворе. Молекулы растворителя являются слабыми донорами электронной пары. Для синтеза соединений со связью металл–металл можно использовать галогенсодержащие комплексы, которые вступают в реак-

Т а б л и ц а 4

Отнесение полос в ИК-спектрах комплексов $\text{NaNd}(\text{AA})_4$, $\text{NaNd}(\text{TFA})_4$, $\text{NaNd}(\text{GFA})_4$

Частота, cm^{-1}			Отнесение
$\text{NaNd}(\text{AA})_4$	$\text{NaNd}(\text{TFA})_4$	$\text{NaNd}(\text{GFA})_4$	
455	475	470	$\Sigma \nu \text{ M-O}$, скелетные колебания хелатного кольца
520	490	535	
665	730	670	$\Sigma \nu \text{ C-CH}_3$, $\nu \text{ M-O}$
1380	1250	1250	$\nu_s \text{ C-C}$
	1370		$\delta_s \text{ CH}_3$, $\delta \text{ CF}_3$
1520	1510	1500	$\nu_{as} \text{ C-O}$
1550	1560	1565	$\nu_{as} \text{ C-C}$
1570	1575	1610	$\nu_s \text{ C-O}$

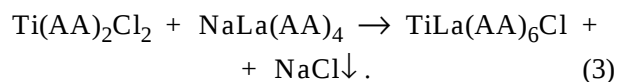
Т а б л и ц а 5

Термическая устойчивость координационных соединений $\text{NaLn}(\text{GFA})_4$

Комплекс	Сублимация	Полиморфные превращения	Разложение
	°C		
NaCe(GFA) ₄	180	225	Выше 250
NaNd(GFA) ₄	190	250	~ 300
NaEu(GFA) ₄	210	250	~ 300
NaEr(GFA) ₄	190	240	~ 300

цию обмена с анионным комплексом.

Для синтеза $\text{TiLa}(\text{AA})_6\text{Cl}$ и $\text{TiLa}_2(\text{AA})_{10}$ в качестве исходных соединений нами были взяты анионный комплекс натрия с тетрааксхелатом лантана и дихлорбисацетилацетонат титана. Реакцию проводили в среде тетрагидрофурана (соотношение исходных реагентов 1:1).



При избытке $\text{NaLa}(\text{AA})_4$ получали $\text{TiLa}_2(\text{AA})_{10}$. Выпавший осадок NaCl отфильтровывали, фильтрат упаривали до появления осадка и оставляли на двое суток. Осадок сушили в вакуумном сушильном шкафу.

Полученные соединения исследованы ИК-спектроскопически и термогравиметрически; проведен их элементный анализ. На рис. 5 показана дериватограмма комплекса $\text{TiLa}_2(\text{AA})_{10}$.

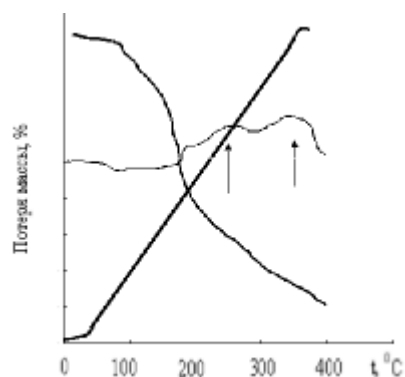


Рис. 5. Дериватограмма комплекса $\text{TiLa}_2(\text{AA})_{10}$.

Кривую потери массы можно условно разделить на три области. В первой области при 60—220 °C проходит, по-видимому, сублимация комплекса, сопровождающаяся небольшим эндоэффектом и потерей массы до 45 %. В области температур 240—250 °C практически не наблюдается потери массы, однако фиксируется значительный экзоэффект. Можно предположить, что при этих температурах комплекс перестраивается с образованием трисацетилацетоната лантана и хлорида трисацетилацетоната титана. При дальнейшем повышении температуры вначале происходит разложение дикетонатного комплекса РЗЭ при 340 °C, сопровождающееся экзоэффектом, а при 450 °C разлагается дикетонатный комплекс титана. Эти процессы протекают с потерей массы, соответственно 19 и 11 %. Из анализа данной дериватограммы можно заключить, что синтезированный комплекс может быть использован в качестве сублимирующего прекурсора до температур порядка 200 °C.

Нами были сняты ИК-спектры β -дикетонатных комплексов лантана (III) и титана (IV), затем биметаллических комплексов этих металлов (табл. 6). ИК-спектроскопическое исследование подтверждает образование новых биметаллических комплексов. Кроме того, на основании анализа спектров можно сделать некоторые предположения о строении комплексов, о способе координации ацетилацетона к центральным ионам металлов. Положение, интенсивность и форма полос в ИК-спектрах изучаемых комплексов имеют схожий характер. Однако наблюдаются новые полосы, а также изменения положений отдельных полос, обусловленные изменениями в строении координационного узла комплексов. В ИК-спектре $\text{TiLa}_2(\text{AA})_{10}$ такие изменения присутствуют. Полосы валентного колебания связи М—О смещаются в коротковолновую область на 5—15 см^{-1} и их интенсивность

возрастает. Смещение претерпевают также полосы, отнесенные к колебаниям связи С—С и С—О. В области 1600—1700 см^{-1} ИК-спектра биметаллического комплекса появляются интенсивные полосы, отнесенные нами к валентным колебаниям двойной связи С=О. Можно предположить, что в данном комплексе β -дикетонатный лиганд координируется к металлу различными способами — он выступает как мостиковый, бидентатно и монодентатно координируемый. Поэтому в ИК-спектре $\text{TiLa}_2(\text{AA})_{10}$ (область 1250—1700 см^{-1}) наблюдается большее количество полос, отнесенных к колебанию связей С—С и С—О. Вопрос о наличии связи М—М довольно сложный и требует дальнейших исследований.

Раскрытие хелатного цикла в β -дикетонатных комплексах приводит к образованию промежуточного комплекса, в котором один из лигандов переходит к монодентатному координированию. Такое состояние обладает большой активностью за счет увеличения телесного угла неэкранированной области координационного узла и увеличения лепестка валентно-активной орбитали в этой области. Это состояние является метастабильным и активированный таким образом комплекс взаимодействует с таким же активиро-

Т а б л и ц а 6

Отнесение полос в ИК-спектрах $\text{NaLa}(\text{AA})_4$, $\text{Ti}(\text{AA})_2\text{Cl}_2$, $\text{TiLa}_2(\text{AA})_{10}$

Частота, см^{-1}			Отнесение
$\text{NaLa}(\text{AA})_4$	$\text{Ti}(\text{AA})_2\text{Cl}_2$	$\text{TiLa}_2(\text{AA})_{10}$	
415	430	445	$\Sigma \nu$ М—О, скелетные колебания хелатного кольца
442	540	450	
545		550	
		560	$\Sigma \nu$ С—CH ₃ , ν М—О
665	660	668	
729		735	ρ CH ₃ ν_s С—С + δ_s CH ₃
931	935	1025	
1022	1034	1070	
1185	1192	1098	
1280	1280	1250	
1410	1380	1315	ν_{as} С—О
		1400	
1455	1470	1465	
		1480	ν_{as} С—С
1530	1540	1535	
1585	1580	1580	ν_s С—О
		1660	ν С=О
		1710	

ванным комплексом, комплексом другого металла или активным центром другой природы. В результате образуются полиядерные комплексы с мостиковой функцией β -дикетонатного лиганда. Расчет показывает, что цепочки полиядерных комплексов могут иметь произвольную длину, замыкаться, содержать атомы металлов разных групп.

Это является основой проектирования конструктивных элементов в современных молекулярных технологиях получения новых материалов. Полиядерные комплексы с различными атомами металлов могут быть конструктивными элементами для наномасштабного осаждения или имплантации при построении объектов молекулярной электроники и т.д.

Полиядерные кольца из однометалльных олигомеров, в которых магнитные моменты ядер металлов ориентированы определенным образом (при синтезе в электрическом или магнитном полях) сами могут быть конструктивными блоками в нанотехнологиях. Так, кольцевой олигомер, в котором магнитный момент металлов ориентирован по кольцу, может при достаточных размерах выполнять функции ионного затвора, разделяющего положительно и отрицательно заряженные ионы. Это может помочь в создании новых эффективных химических источников тока.

Линейные и пространственные конструкции, полученные в результате использования мостиковой функции раскрытых хелатных циклов, могут быть рассчитаны, спроектированы и реализованы для будущих нано-технологических нужд.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто розкриття хелатного циклу в β -дикетонатах металів. Методом MM+ і ZINDO/1

проведені систематичні розрахунки оптимальної структури й особливостей електронної будови олігомерів різних металів. Розкриття ліганду є передумовою для мостикового координування й одержання одно- і різнометалльних поліядерних комплексів, здатних утворювати поліядерні ланцюжки різної довжини, замкнуті та просторові конструкції. Показано термодинамічну допустимість утворення таких комплексів. Синтезовано і досліджено біядерні аніонні комплекси типу NaLnL_4 , $\text{TiLa}(\text{AA})_6\text{Cl}$ і $\text{TiLa}_2(\text{AA})_{10}$ (де $\text{Ln} = \text{Ce, Nd, Eu, Er}$; $\text{L} = \text{AA, TFA, GFA}$).

SUMMARY. A chelate cycle opening in β -diketonates of metals were studied. The systematic calculation of optimum frame and features of an electronic structures of different metal oligomers by the molecular mechanics MM+ and quantum-chemical method ZINDO/1 carried out. Ligand cycle opening is the reason for bridge coordination and formation single and different-metal of polynuclear complexes which are capable to derivate of a chain of different length, self contained and space frames. The thermodynamic admissibility of formation of such complexes is demonstrated. The anionic binuclear complexes such as NaLnL_4 , $\text{TiLa}(\text{AA})_6\text{Cl}$ and $\text{TiLa}_2(\text{AA})_{10}$ (where $\text{Ln} = \text{Ce, Nd, Eu, Er}$; $\text{L} = \text{AA, TFA, GFA}$), are synthesized and studied.

1. Школьнікова Л.М., Порай-Кошиц М.А. // Итоги науки и техники. Кристаллохимия. -1982. -**16**. -С. 117—225.
2. Nonhebel D.C. // J. Chem. Soc. -1963. -№ 1. -P. 738—742.
3. West R. // J. Amer. Chem. Soc. -1958. -**80**, № 13. -P. 3246—3249.
4. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В., Железнова Л.И. // Координац. химия. -1987. -**13**, № 10. -С. 1313—1317.
5. Сиренко Н.С., Львов И.Б., Вовна В.И. // Там же. -2000. -**26**, № 10. -С. 773—778.
6. Сиренко Н.С., Львов И.Б., Вовна В.И. // Журн. структурн. химии. -2002. -**43**, № 5. -С. 786—793.

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

Поступила 31.03.2004

УДК 546.66'883

Ю.О. Тітов, Н.М. Белявіна, М.С. Слободяник, М.В. Тимошенко

ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМУ УТВОРЕННЯ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА M^{I} -МОДИФІКАЦІЙ LnTaO_4

Встановлені основні риси механізму синтезу ортотанталатів LnTaO_4 ($\text{Ln} = \text{Eu—Lu}$) із структурою типу M^{I} -фергюсоніту з аморфних систем сумісно осаджених гідроксидів. Показано, що їх утворення відбувається шляхом незворотної трансформації первинної кристалічної фази $\text{Ln}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_2$ зі структурою типу

© Ю.О. Тітов, Н.М. Белявіна, М.С. Слободяник, М.В. Тимошенко, 2006

тетрагонального ZrO_2 . Методами рентгенівського фазового та рентгеноструктурного аналізів визначено кристалічну структуру M^I -модифікацій $EuTaO_4$ та $HoTaO_4$.

Ортотанталати РЗЕ $LnTaO_4$ характеризуються наявністю ряду цінних електрофізичних, магнітних і оптичних властивостей [1—3], що дає підставу вважати їх перспективними оксидними матеріалами.

Найбільш поширеними способами одержання сполук $LnTaO_4$ ($Ln = Nd—Lu$) із структурами типу М-фергюсоніту ($M — LnTaO_4$) та M^I -фергюсоніту ($M^I — LnTaO_4$) є твердофазна керамічна технологія та розчин-розплавний метод [1, 3—5]. Однак при їх застосуванні синтез $LnTaO_4$ відбувається в інтервалі температур, який співпадає з температурним інтервалом поліморфних перетворень М- і M^I -модифікацій $LnTaO_4$, що спричинило численні розходження даних різних авторів щодо областей температурної стабільності модифікацій $LnTaO_4$ та властивостей одержаних ними зразків.

Суттєве зниження температури синтезу оксидних сполук може бути досягнуто при застосуванні інших методик синтезу, зокрема, при термообробці сумісноосаджених гідроксидів (СОГ). Однак, на відміну від $LnNbO_4$ [1, 3, 6, 7], дані про механізм утворення фергюсонітних модифікацій $LnTaO_4$ ($Ln = Nd—Lu$) із СОГ уривчасті та носять епізодичний характер [2, 8].

Враховуючи зазначене вище, безумовний інтерес представляють дослідження, які спрямовані на встановлення послідовності фазових перетворень при синтезі фергюсонітних модифікацій $LnTaO_4$ з аморфних систем СОГ, а також на визначення кристалічної структури фаз і сполук, що при цьому утворюються. Об'єктами такого дослідження в даній роботі було вибрано ортотанталати $LnTaO_4$ зі структурою типу M^I -фергюсоніту ($Ln = Eu, Gd, Ho, Er, Lu$).

При одержанні полікристалічних зразків $LnTaO_4$ використані водні розчини $Ln(NO_3)_3$ марок х.ч. і метанольний розчин $TaCl_5$ кваліфікації ос.ч., а сумісне осадження гідроксидів цих металів проводили у водному розчині аміаку при $pH \approx 9$. Селективне вилучення незв'язаного РЗЕ із продуктів термообробки СОГ проводили шляхом їх кип'ятіння з розведеною (1:3) оцтовою кислотою протягом 10—15 хв. Термогравіметричні дослідження виконано на дериватографі Q-1500 (швидкість нагрівання 10 град/хв), рентгенівські — на дифрактометрі ДРОН-3 (CuK_α -випромінювання). Визначення кристалічної структури синтезованих об'єктів

проведено методом порошку за рентгенограмами, які записували в дискретному режимі (крок сканування 0.03° , експозиція в точці 8 с) з використанням апаратно-програмного комплексу [9].

Термогравіметричне дослідження повітряносухої шихти СОГ Ln ($Ln = Eu, Gd, Ho, Er, Lu$) і Ta із співвідношенням $Ln : Ta = 1:1$ показало наявність на дериватограмах двох чітких ефектів, максимуми яких знаходяться при 398—423 та 1123—1143 К відповідно. Низькотемпературний ендотермічний ефект супроводжується втратою маси зразку і відповідає дегідратації шихти СОГ. Високотемпературний екзотермічний ефект обумовлений "вибуховою" кристалізацією продуктів термообробки шихти СОГ, оскільки термооброблені нижче температури цього ефекту зразки шихти СОГ рентгеноаморфні, а прожарені вище неї — кристалічні. Відсутність на дериватограмах шихти СОГ РЗЕ і танталу із співвідношенням $Ln : Ta = 1:1$ ефектів, які властиві індивідуальним гідроксидам цих металів (зокрема, характерних для $Ln(OH)_3$ ефектів ступінчатого відщеплення води в інтервалі температур 410—970 К, а також ефектів кристалізації оксидів Ln_2O_3 і Ta_2O_5) свідчить, що утворення первинної кристалічної фази із цієї системи СОГ відбувається за бездифузійним механізмом, без виділення індивідуальних оксидів РЗЕ і танталу.

Результати дослідження процесів хімічних перетворень при нагріванні СОГ РЗЕ і танталу показали, що вони мають близький характер (рис. 1). Хімічна взаємодія між компонентами, як видно з ходу кривої залежності ступеня зв'язування гольмію від температури, відбувається в усьому інтервалі температур, починаючи з кімнатної, і повністю закінчується при 1070—1170 К, тобто в інтервалі, в якому знаходиться температура кристалізації СОГ гольмію і танталу (1138 К). Це значно (на 500—600 К) нижче температур завершення синтезу ортотанталатів $LnTaO_4$ за керамічною технологією. За даними вагового аналізу (термообробка СОГ на протязі 1 год при фіксованій температурі) основна маса води при нагріванні СОГ гольмію і танталу вилучається до 470 К, а її повне видалення відбувається при $T \geq 870$ К, що підтверджується також і спектроскопічними даними, зокрема, відсутністю в ІЧ-спектрах прожарених вище цієї температури зразків смуг поглинання, ха-

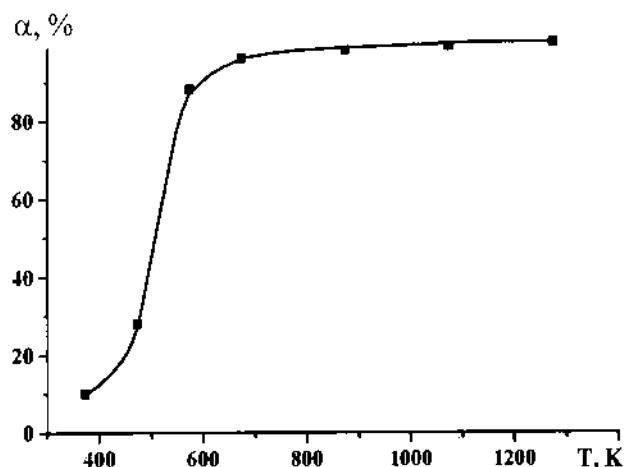


Рис. 1. Залежність ступеня зв'язування гольмію (α , %) від температури термообробки повітряносухих зразків СОГ із співвідношенням Ho : Ta=1:1 (час обробки при кожній температурі 1 год).

рактерних для валентних v (H_2O) і деформаційних δ (H_2O) коливань координованої води.

Одержані експериментальні дані вказують на те, що незв'язана частина гідроксидів в СОГ Ln і Ta не є механічною сумішшю індивідуальних гідроксидів, а, очевидно, продуктом конденсації гетерополямерних гідросокомплексів з особливими хімічними властивостями, аналогічний описаному в роботах [7, 10], і свідчать також про збереження хімічно зв'язаного стану компонентів в СОГ РЗЕ і танталу в процесі їх дегідратації при нагріванні.

Рентгенографічне дослідження термооброблених при 1140—1150 К зразків шихти СОГ РЗЕ і танталу (Ln = Eu, Gd, Ho, Er, Lu; Ln : Ta=1:1) показало, що первинний кристалічний продукт являє собою фазу, дифрактограма якої відмінна від дифрактограм відомих сполук систем Ln_2O_3 — Ta_2O_5 , а також від дифрактограм відомих модифікацій Ln_2O_3 та Ta_2O_5 . Значне уширення дифракційних піків первинної кристалічної фази вказує на її високу дисперсність, а також не виключає наявності в ній суттєвих мікронапруг.

Аналіз дифрактограм первинної кристалічної фази вказав на можливу належність її структури до типу тетрагонального ZrO_2 . Результати уточнення кристалічної структури первинної кристалічної фази на прикладі Ln = Ho наведені в табл. 1, 2. Уточнений при розрахунку структури склад цієї фази (16.7 % ат. Ho, 16.7 % Ta і 66.6 % O) відповідає вихідному співвідношенню Ho і Ta в СОГ і може бути виражений формулою $(Ho_{0.5}Ta_{0.5})O_2$. Величини відстаней (Ho, Ta)—O

Т а б л и ц я 1

Кристаліграфічні дані для одержаної термообробкою СОГ (1150 К, 3 год) первинної кристалічної фази $Ho_{0.5}Ta_{0.5}O_2$ (структура типу тетрагонального ZrO_2)*

Атом	Позиція	X	Y	Z
Ho	2a	0.75	0.25	0.75
Ta	2a	0.75	0.25	0.75
O	4d	0.25	0.25	-0.01(4)

* Пр. гр. $P4_2nmc$ (по 137); $a=0.3646(9)$, $b=0.3646(9)$, $c=0.546(1)$ нм; густина ($Z=2$) $d_{розн}=9.37$ г/см³; незалежні відбиття 17; загальний ізотропний B фактор дорівнює $1.3(2) \cdot 10^{-2}$ нм²; фактор недостовірності $R_w=0.085$.

Т а б л и ц я 2

Дані розрахунку дифрактограми первинної кристалічної фази $Ho_{0.5}Ta_{0.5}O_2$ (структура типу тетрагонального ZrO_2 , випромінювання $CuK\alpha$)

$d_{розн}$, нм	$d_{експ}$, нм	$I_{розн}$	$I_{експ}$	hkl
0.303	0.303	1000	991	011
0.273	0.273	109	77	002
0.2578	0.2581	186	217	110
0.2186	0.2187	0	13	012
0.18745	0.18762	321	328	112
0.18232	0.18247	145	108	020
0.17293	0.17307	0	0	021
0.16285	0.16297	131	168	013
0.15625	0.15638	222	222	121
0.15162	0.15175	66	74	022
0.14000	0.14011	0	0	122
0.13651	0.13662	22	14	004
0.12892	0.12902	34	22	220
0.12881	0.12892	0	0	023
0.12784	0.12795	0	0	014
0.12145	0.12155	78	103	123
0.12064	0.12074	27	0	114

в деформованому восьмивершиннику $(Ho,Ta)O_8$ складають 0.225 і 0.231 нм і близькі до значень величин відстаней Zr—O в тетрагональній модифікації ZrO_2 (0.208 та 0.236 нм [11]).

При подальшому підвищенні температури термообробки первинної кристалічної фази $(Ln_{0.5}Ta_{0.5})O_2$ (Ln = Eu, Gd, Ho, Er, Lu) її тетрагональна структура поступово (в інтервалі температур 1150 К < $T \approx 1270$ К) перебудовується у генетично зв'язану з нею структуру типу фергюсоніту з утворенням M^I -модифікації $LnTaO_4$.

Т а б л и ц я 3

Кристалографічні дані для $M^I\text{-LnTaO}_4$ (пр. гр. $P2/b$)

Ln	Періоди елементарної комірки, нм	Неза- лежні відбиття	Загальний ізотропний В фактор $\cdot 10^{-2}$, нм ²	Фактор недостовірності R_w
Eu	$a=0.5169(1)$, $b=0.5368(2)$, $c=0.5544(1)$, $\gamma=96.36(4)^\circ$	78	2.08(2)	0.078
Gd	$a=0.5163(3)$, $b=0.5368(3)$, $c=0.5522(2)$, $\gamma=96.19(9)^\circ$	120	0.91(1)	0.059
Ho	$a=0.5104(1)$, $b=0.5293(1)$, $c=0.5464(1)$, $\gamma=96.27(1)^\circ$	162	0.87(6)	0.059
Er	$a=0.5098(2)$, $b=0.5277(1)$, $c=0.5444(1)$, $\gamma=96.28(1)^\circ$	96	0.59(6)	0.062
Lu	$a=0.5057(2)$, $b=0.5238(3)$, $c=0.5425(3)$, $\gamma=96.04(3)^\circ$	111	0.77(8)	0.060

Співіснування фази $(\text{Ln}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_2$ і $M^I\text{-LnTaO}_4$ в зазначеному вище досить широкому інтервалі температур і в часі обумовлено, ймовірно, невеликою швидкістю процесу упорядкування атомів Ln, Ta і O при такому типі трансформації структури типу тетрагонального ZrO_2 і свідчить про близькість природи цього переходу до переходів другого роду. Слід зазначити також, що перетворення структури типу тетрагонального ZrO_2 в структуру типу M^I -фергюсоніту є незворотним.

Оскільки в літературі відсутні дані про структурні особливості M^I -модифікацій EuTaO_4 і HoTaO_4 , безперечний інтерес становить визначення деталей будови їх кристалічної структури.

Індексування дифрактограм одержаних термообробкою СОГ полікристалічних зразків $M^I\text{-LnTaO}_4$ (Ln = Eu, Ho) підтвердило належність їх кристалічних структур до моноклінної сингонії (табл. 3). За початкову модель структур M^I -модифікацій EuTaO_4 та HoTaO_4 було взято

Т а б л и ц я 5

Основні міжатомні відстані (нм) в кристалічних структурах $M^I\text{-LnTaO}_4$

Ln	Ta–O1	Ta–O1	Ta–O2	Ln–O1	Ln–O1	Ln–O2	Ln–O2
Eu	0.2002(9)	0.2383(8)	0.1967(9)	0.247(1)	0.239(1)	0.2357(9)	0.2268(8)
Gd	0.1997(4)	0.2381(4)	0.1965(3)	0.2458(3)	0.2383(4)	0.2357(3)	0.2273(3)
Ho	0.1995(2)	0.2300(3)	0.1940(4)	0.2428(3)	0.2355(4)	0.2332(2)	0.2243(2)
Er	0.1992(4)	0.2290(7)	0.1933(5)	0.2422(6)	0.2351(8)	0.2325(4)	0.2236(5)
Lu	0.1992(3)	0.2272(5)	0.1912(6)	0.2431(5)	0.2343(6)	0.2290(4)	0.2213(3)

Т а б л и ц я 4

Координати атомів у досліджених структурах $M^I\text{-LnTaO}_4$

Атом	Позиція	X	Y	Z
Ln	2f	0.5	0.25	Z_{Ln}
Ta	2e	0	0.25	Z_{Ta}
O(1)*	4g	0.240	0.028	0.061
O(2)*	4g	0.250	0.427	0.440
Ln	Координатні параметри			
	Z_{Ln}		Z_{Ta}	
Eu	0.737(4)		0.2140(7)	
Gd	0.739(3)		0.2140(8)	
Ho	0.739(1)		0.1990(6)	
Er	0.739(1)		0.1980(5)	
Lu	0.734(2)		0.1958(9)	

* Координатні параметри атомів O(1) та O(2) не уточнювали.

структуру сполуки $M^I\text{-LuTaO}_4$ [12]. Розраховані за цією моделлю значення інтенсивностей відбиттів добре узгоджуються з експериментальними. Результати уточнення координатних та теплових параметрів структур $M^I\text{-EuTaO}_4$ і $M^I\text{-HoTaO}_4$ (просторова група $P2/b$), а також значення в них міжатомних відстаней наведені у табл. 3—5. Рис. 2 ілюструє коректність проведених розрахунків. Проекцію структури $M^I\text{-HoTaO}_4$ на площину YZ зображено на рис. 3. В табл. 3—5 наведено також кристалографічні дані для M^I -модифікацій інших LnTaO_4 (Ln = Gd, Er, Lu), що були синтезовані нами шляхом термообробки СОГ.

Кристалічна структура $M^I\text{-LnTaO}_4$ (Ln = Eu, Ho) складається із зв'язаних ребрами майже не деформованих восьмивершинників LnO_8 і

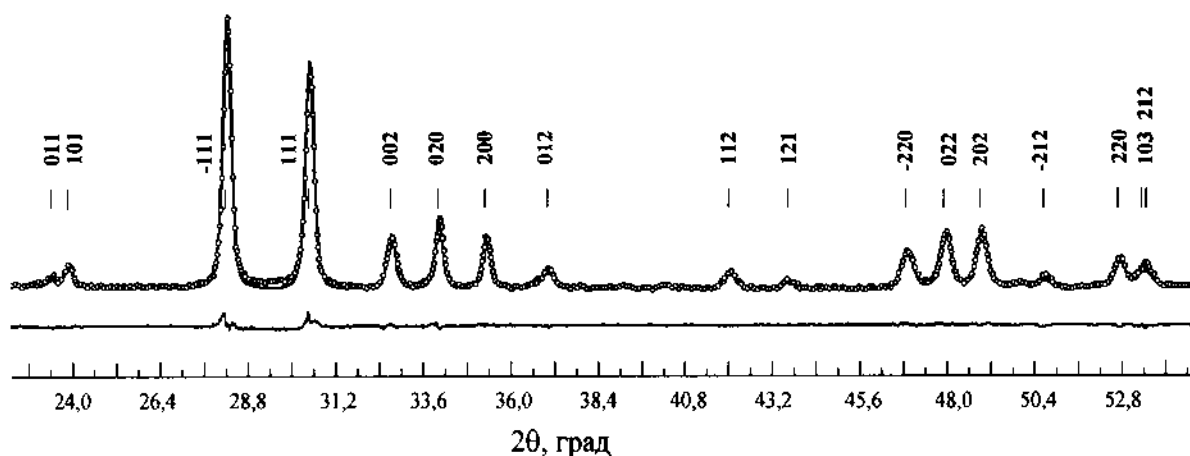


Рис. 2. Фрагмент дифрактограми (експеримент — кружечки, розрахунок — суцільна лінія) M^I -модифікації HoTaO_4 (CuK_α -випромінювання).

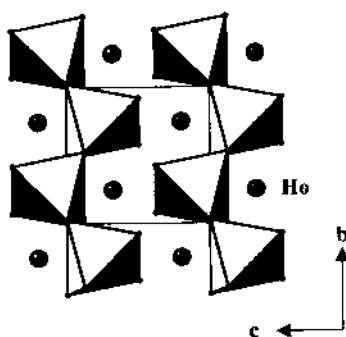


Рис. 3. Кристалічна структура M^I - HoTaO_4 в координатних поліедрах TaO_{4+2} .

напівдодекаedrів TaO_{4+2} в яких чотири атоми кисню (2O1 і 2O2) віддалені від атома танталу на відстані ≤ 0.2 нм, а інші два атоми O1 розміщені від центрального атома на значно більших (0.23—0.238 нм) відстанях (рис. 3, табл. 5). Найбільш суттєва структурна відмінність між M^I -і M -модифікаціями LnTaO_4 ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Ho}$) полягає в різній послідовності чергування близьких за будовою блоків поліедрів TaO_{4+2} і LnO_8 . Саме труднощі зсуву цих макрофрагментів структури один відносно другого і обумовлюють, очевидно, як розтягнутість, так і досить високі (>1270 К) температури поліморфних переходів між цими модифікаціями EuTaO_4 і HoTaO_4 .

Таким чином, одержані в даній роботі результати дозволили встановити основні риси механізму формування кристалічної структури M^I -модифікацій ортотанталатів РЗЕ з аморфних систем СОГ та визначити кристалічну структуру M^I -модифікацій EuTaO_4 та HoTaO_4 .

РЕЗЮМЕ. Установлены основные черты механизма синтеза ортотанталатов LnTaO_4 ($\text{Ln} = \text{Eu—Lu}$) со структурой типа M^I -фергусонита из аморфных систем совместно осажденных гидроксидов. Показано, что их образование происходит путем необратимой трансформации первичной кристаллической фазы $\text{Ln}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_2$ со структурой типа тетрагонального ZrO_2 . Методами рентгеновского фазового и рентгеноструктурного анализов определена кристаллическая структура M^I -модификаций EuTaO_4 и HoTaO_4 .

SUMMARY. The basic features of formation mechanism of orthotantalates LnTaO_4 ($\text{Ln} = \text{Eu—Lu}$) with M^I -fergusonite type structure from amorphous systems of co-precipitated hydroxides are established. It is shown, that their formation happens by irreversible transformation of a primary crystalline phase $\text{Ln}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_2$ with tetragonal ZrO_2 type structure. The crystal structures of M^I -modifications of LnTaO_4 ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Ho}$) have been determined by X-ray powder diffraction.

1. Рождественский Ф.А., Зуев М.Г., Фотиев А.А. Танталаты трехвалентных металлов. -М.: Наука, 1986.
2. Ефрюшина Н.П., Зинченко В.Ф., Садковская Л.В. и др. // Укр. хим. журн. -2001. -**67**, № 1. -С. 27—30.
3. Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. -М.: Наука, 1985.
4. Tsunekawa S., Kamiyama T., Asano H., Fukuda T. // J. Solid State Chem. -1995. -**116**. -P. 28—32.
5. Hedden D.B., Torardi C.C., Zegarski W. // J. Solid State Chem. -1995. -**118**, № 2. -P. 419—421.
6. Сыч А.М., Новик Т.А., Еременко Л.А. // Неорган. материалы. -1977. -**13**, № 11. -С. 2046—2051.
7. Сыч А.М., Новик Т.А., Еременко Л.А., Кушков В.Д. // Укр. хим. журн. -1978. -**44**, № 8. -С. 794—798.
8. Markiv V.Ya., Belyavina N.M., Markiv M.V. et al.

- // J. of Alloys and Compounds. -2002. -**346**, № 1–2. -Р. 263—268.
9. Марків В.Я., Белявіна Н.М. // Тез. доп. II міжнарод. конф. "Конструкційні та функціональні матеріали". -Львів, 1997. -С. 260, 261.
10. Криворученко О.П., Буянов Р.А., Золотовский Б.П. // Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук. -1980. -**4**, № 2. -С. 26—28.
11. Howard C. J., Kisi E.H., Roberts R.B., Hill R.J. // J. Amer. Ceramic Soc. -1990. -**73**, № 10. -Р. 2828—2833.
12. Трунов В.К., Кинжибало Л.Н., Ефремов В.А., Кронгауз В.Г. // Докл. АН СССР. -1981. -**260**, № 1. -С. 103—106.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 06.07.2004

УДК 544.47 + 544.478

Ю.А. Тарасенко, И.П. Герасимюк, В.Ф. Лапко, В.Д. Хаврюченко

АКТИВНОСТЬ Pd/C-КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Изучена активность нанесенных методом восстановительной сорбции на активный уголь катализаторов типа Pd/CН с различным распределением восстановленного палладия по глубине пористых гранул носителей в модельной реакции разложения пероксида водорода. Установлено, что активность углей СКН с нанесенным на их внешней поверхности Pd определяется наличием фазы металла, активность образцов с Pd внутри пор углей зависит от степени окисленности их поверхности. Сорбция и восстановление ионов $[PdCl_4]^{2-}$ на активных углях в процессе получения катализаторов сопровождаются дополнительным окислением поверхности углей, что подтверждается данными титрования по Бему и ИК-спектроскопии.

Одним из перспективных методов приготовления нанесенных на активные угли (АУ) катализаторов является метод восстановительной сорбции (ВС) [1—3]. Преимуществами метода являются возможность формирования металлической или металлокомплексной формы катализаторов на развитой поверхности углеродных носителей, получения частиц металла заданной дисперсности и, что особенно важно, управления распределением восстановленного металла по глубине пористых гранул АУ. Последний из указанных факторов имеет большое значение для осуществления быстрых процессов, когда необходимо создать диффузионные ограничения их скорости, для реализации медленных процессов, протекающих в кинетической области, защиты активной фазы от отравления каталитическими ядами и интенсивного абразивного износа.

В работе [4] установлен факт перехода восстановленного до металла Pd в ходе сорбции с внешней поверхности внутрь пористых гранул АУ с образованием различных структур — от "корочковых" до "желткового" типов. Это происходит вследствие окисления осажденного на внешней поверхности гранул АУ палладия кислородом воздуха в солянокислом растворе, диффузии образующихся ионов $[PdCl_4]^{2-}$ внутрь пор угля и

восстановления их там вновь до металла. Процесс имеет электрохимическую природу, он обусловлен разностью электродных потенциалов наружной поверхности АУ и внутренней поверхности его пор, которая возникает в процессе адсорбции и восстановления на угле молекулярного кислорода и протекает в сравнительно небольшом временном интервале (в течение 36 ч).

Цель работы — исследование каталитической активности образцов АУ с различным распределением металлического Pd по глубине пористых гранул носителя. Для оценки активности нанесенных катализаторов использовали модельную реакцию разложения пероксида водорода. Такой выбор обусловлен тем, что этот процесс относится к числу хорошо изученных на различных типах углей, как активированных, так и окисленных [5—7]. В литературе также известны данные по исследованию кинетики и механизма каталитической реакции разложения пероксида водорода на азотсодержащих АУ типа СКН в зависимости от содержания в них азота без металлической фазы [8, 9].

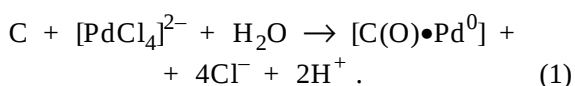
В качестве носителя катализаторов на основе Pd в работе использовали синтетический АУ сферической грануляции типа СКН, получаемый карбонизацией винилпиридиновой смолы с по-

© Ю.А. Тарасенко, И.П. Герасимюк, В.Ф. Лапко, В.Д. Хаврюченко, 2006

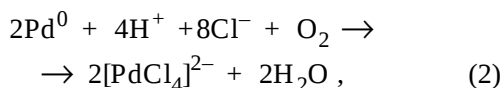
следующим активированием водяным паром. Носитель имеет следующие характеристики пористой структуры: суммарный объем пор — 1.17 см³/г (из них объем микропор и мезопор — 0.46 и 0.58 см³/г соответственно); удельная поверхность, определенная хроматографическим методом по тепловой десорбции аргона, составляет 980 м²/г.

Для экспериментов были выбраны гранулы угля диаметром 0.4–0.6 мм, АУ дополнительно активировали и обескислороживали в токе аргона при 850 °С. Палладий наносили методом ВС по следующей методике. Навески углей (0.5 г) заливали 0.01 н. раствором H₂PdCl₄ в 0.1 н. HCl и выдерживали в растворе при контакте с воздухом в течение 0.5, 3, 12, 24, 36 ч. Количество поглощенного углем палладия рассчитывали по разности его концентраций в растворе до и после адсорбции. Концентрации определяли атомно-абсорбционным методом с точностью ± 0.5 %. Предварительное активирование АУ в токе аргона обеспечивает практически полное восстановление адсорбированных ионов палладия до металла. Количество восстановленного на всех образцах углей Pd составляет 2 % от массы АУ. Наличие металлической фазы палладия контролировали методом рентгенофазового анализа. После адсорбции образцы углей промывали дистиллированной водой и сушили при 120 °С.

При выдержке угля в растворе в течение 0.5 ч происходит восстановление ионов [PdCl₄]²⁻ на внешней поверхности угля с образованием пористой пленки металла по схеме:



При дальнейшей выдержке образцов углей в растворе в течение 3, 12, 24 и 36 ч, когда электродный потенциал внешней поверхности АУ становится более положительным относительно равновесного потенциала восстановления ионов [PdCl₄]²⁻, происходит растворение восстановленного металла по реакции:



диффузия ионов [PdCl₄]²⁻ в поры носителя, а затем их восстановление на стенках внутренних пор АУ по схеме (1). Как показано в работе [4], электродный потенциал внутренней поверхности пор АУ сохраняет значения более отрицательные по сравнению с равновесным потенциалом ионов [PdCl₄]²⁻.

Для исследования активности катализаторов применяли 2 %-й водный раствор пероксида водорода квалификации х.ч. Навески катализаторов в каждом опыте составляли 0.1 г, а объемы растворов 10 см³. Как известно, водный раствор H₂O₂ имеет слабокислую реакцию (рН 4.1–4.3), однако после контакта с АУ, как ионообменником, рН раствора H₂O₂ в условиях наших экспериментов становился близким к нейтральному (рН 7.5–7.7). Каталитическую активность образцов исследовали газометрическим методом в термостатируемой ячейке, что позволяет, измеряя объем выделяющегося кислорода во времени, определять скорость процесса. Разложение H₂O₂ исследовали в диапазоне температур 20–60 °С. Объем выделившегося газа измеряли каждые 3 мин, процесс вели при непрерывном перемешивании раствора магнитной мешалкой. Эксперимент считали законченным, когда объем выделившегося кислорода составлял намного больше половины объема, соответствующего полному разложению H₂O₂. Объемы газа приводили к нормальным условиям. Из соотношения объемов кислорода, выделившегося за время τ, и кислорода, соответствующего полному разложению H₂O₂, определены степени разложения пероксида водорода (в %) и построены их зависимости от времени (рис. 1).

Поскольку сам уголь СКН является также катализатором разложения H₂O₂, было проведено сравнительное исследование (холостые опыты) каталитической активности образцов угля без Pd, выдержанных в фоновом растворе (0.1 н. HCl) в течение тех же интервалов времени. Так как восстановление ионов [PdCl₄]²⁻ на угле сопровождается некоторым окислением его поверхности (схема 1), было предпринято исследование особенностей химии поверхности АУ методами титрования по Бему [10] и ИК-спектроскопии. При этом использовали методику обратного титрования 0.1 н. раствором HCl раствора щелочи после обработки образцов углей. ИК-спектры с Фурье-преобразованием были записаны на спектрометре Nexus-470 фирмы Nicolet в области 400–4000 см⁻¹ в режиме пропускания. С помощью компьютерной программы Omnic спектры пропускания были затем преобразованы в спектры поглощения. Образцы для съемки спектров готовили в виде тонко измельченных порошков АУ и помещали их между стеклами из КВг (количество сканов — 32, разрешающая способность — 4 см⁻¹).

На рис. 1, а представлены кривые разложения H₂O₂ на образцах, содержащих нанесенный

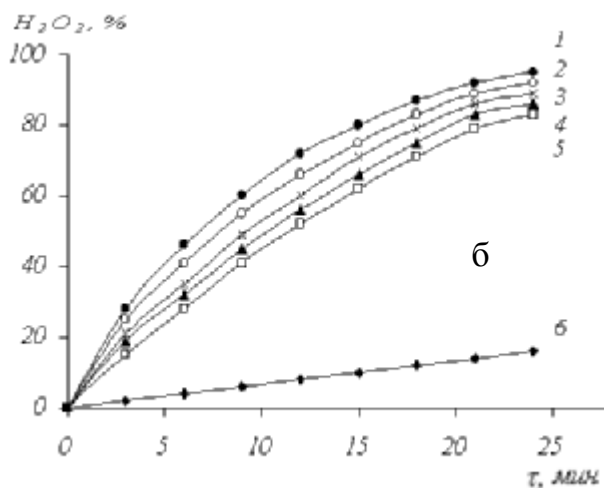
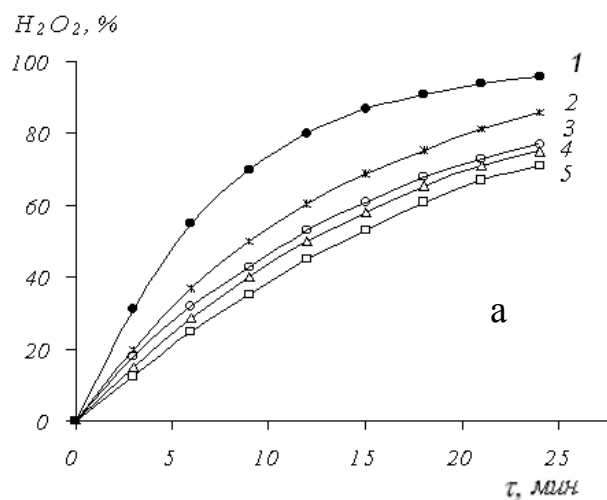


Рис. 1. Зависимость степени разложения пероксида водорода от времени на образцах катализаторов СКН, содержащих Pd (а) и без него (б), выдержанных в 0.1 н. HCl: 1 — 30 мин; 2 — 3 ; 3 — 12; 4 — 24; 5 — 36 ч; 6 — СКН, окисленного HNO₃ в течение 6 ч.

Pd на внешней поверхности АУ (кривая 1) и с распределением металла по глубине угольных гранул (кривые 2–5). Видно, что наибольшей Кт-активностью обладает образец с Pd, находящимся на внешней поверхности АУ; при увеличении времени выдержки в растворе HCl и миграции металла внутрь гранул АУ активность образцов последовательно уменьшается.

На рис. 1, б для сравнения приведены кинетические кривые разложения H₂O₂ на образцах СКН без Pd, выдержанных в растворе HCl в течение таких же интервалов времени (кривые 1–5). На этом же рисунке дана кинетическая кривая для сильноокисленного, полученного кипячением в HNO₃, угля СКН (кривая 6). Приведенные данные показывают, что СКН, выдержанный в фоновом растворе 30 мин, имеет активность значительно меньшую, чем образец с нанесенным на внешней поверхности Pd. В то же время образцы, выдержанные в HCl в течение 3, 12, 24 и 36 ч, проявляют несколько большую активность, чем образцы с палладием. Таким образом, Pd внутри пор АУ "спрятан" от контакта с катализируемым веществом, а Кт-активность образцов определяется особенностями химии их поверхности, в частности, степенью окисленности угля.

Для двух наиболее характерных образцов (с Pd и без него, выдержанных в растворах HCl 30 мин) рассчитаны константы скоростей (при температурах 20–60 °С) и энергии активации процесса разложения H₂O₂.

Как показано ранее [8, 9], реакция разложения пероксида водорода при низкой концентрации в

растворе протекает по первому порядку, а кинетическое уравнение процесса записывается как:

$$v = k_c \cdot K_A \cdot C_n, \quad (3)$$

где k_c — константа скорости реакции; K_A — константа адсорбции; C_n — концентрация H₂O₂ (моль/см³).

Поскольку из уравнения (3) может быть вычислена наблюдаемая константа скорости $k_{\text{набл}} = k_c \cdot K_A$:

$$k_{\text{набл}} = \frac{2.3}{m / W \cdot \tau} \cdot \lg \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_{\tau}}, \quad (4)$$

где m — масса катализатора, г; W — общий объем раствора, см³; V_{τ} — объем кислорода, выделившегося за время τ , см³; V_{∞} — объем кислорода, соответствующий полному разложению H₂O₂, см³, то средние значения констант скоростей реакции определяются, как и в работе [9], из наклонов прямолинейных участков зависимостей $\lg(V_{\infty} - V_{\tau}) - \tau$.

Результаты измерений приведены в табл. 1. Значения констант скоростей процесса разложе-

Т а б л и ц а 1

Константы скорости разложения H₂O₂ ($k_c \cdot 10^3$) на Pd/C-катализаторах при разных температурах

Катализатор	Температура, °С				
	20	30	40	50	60
СКН (Pd — 2 % мас.)	1.78	2.03	2.39	3.76	4.03
СКН (без Pd)	1.56	1.75	2.05	3.21	3.85

ния H_2O_2 при различных температурах были использованы для расчета энергий активации процесса по уравнению Аррениуса. Расчетная величина энергии активации для образца СКН с нанесенным на внешней поверхности Pd составляет 22.2 кДж/моль, а для образца без палладия — 27.0 кДж/моль.

В работе [6] отмечено, что каталитическая активность АУ в исследуемой реакции без нанесенных металлов определяется степенью окисленности поверхности, причем с увеличением окисленности АУ активность катализаторов закономерно уменьшается. Методом титрования по Бему определено количество протоногенных кислородсодержащих (фенольных и карбоксильных) групп (мг-экв/г) на образцах углей, которое пропорционально степени окисленности их поверхности [10]. Оказалось, что для всех образцов с Pd^0 , особенно тех, где металл находится внутри гранул носителя, этот параметр больше, чем у образцов, не содержащих палладий. Вероятный механизм дополнительного окисления поверхности АУ при восстановлении на них ионов $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ предложен в работе [11] при рассмотрении теоретической модели восстановительной сорбции благородных металлов на углях. Данные титрования по Бему приведены в табл. 2. Сопоставление данных табл. 2 и кинетических кривых (рис. 1) подтверждает факт уменьшения каталитической активности образцов АУ при увеличении степени окисленности их поверхности. Наименьшей активностью обладает образец, окисленный кипячением в HNO_3 (рис. 1, б, кривая б). Наибольшую активность имеет образец с нанесенным на внешней поверхности Pd^0 , где роль каталитически активной фазы играет восстановленный металл.

Рост количества кислородсодержащих групп на поверхности углеродных носителей, содержа-

щих сорбированный и восстановленный до металла Pd, демонстрируют также и ИК-спектры поглощения (рис. 2). Чисто углеродная матрица не дает полос поглощения в ИК-спектре, поскольку дипольный момент неполярной связи C–C и его производная по изменению длины, которая определяет интенсивность нормальных колебаний, весьма малы [12]. В связи с этим, чистый графит, как и прокаленные активные угли, не имеет характерных полос в ИК-спектрах, кроме связанных с продуктами окисления.

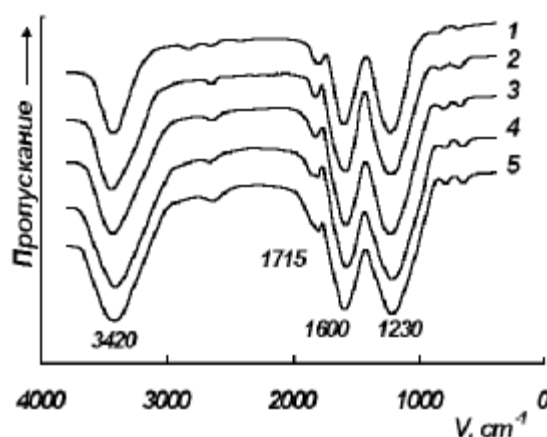


Рис. 2. ИК-спектры поглощения образцов активных углей СКН, выдержанных в 0.1 н. HCl : 1 — 36 ч (без Pd); 2 — 30 мин; 3 — 12; 4 — 24; 5 — 36 ч (с Pd).

Появление характеристических полос в ИК-спектрах АУ после проведения химической модификации свидетельствует о формировании полярных функциональных групп, которые могут поляризовать соседние связи C–C и придавать им активность в ИК-спектре. Поэтому в ИК-спектрах графитизированных образцов практически не наблюдаются явно выраженные полосы поглощения, которые проявляются лишь при окислении углеродного материала [12]. В ИК-спектрах АУ появляется слабая полоса 1715 см^{-1} , интенсивность которой последовательно возрастает с увеличением степени окисленности углей и достигает максимума для образца с Pd, выдержанного в растворе HCl в течение 36 ч (рис. 2, кривая 5). Эту полосу, согласно [12–14], можно отнести к $\nu_{\text{C=O}}$ карбоксильных и лактонных групп, связанных с углеродной матрицей. Интенсивность этой полосы для указанного образца выше, чем для образца без Pd, выдержанного в 0.1 н. растворе HCl в течение 36 ч и окисленного только кислородом воздуха (кривая 1).

Колебания ионизированной карбоксильной

Т а б л и ц а 2

Зависимость количества протоногенных (фенольных и карбоксильных) кислородсодержащих групп (мг-экв/г) на образцах АУ от времени выдержки в 0.1 н. растворе HCl

Катализатор	Время выдержки, ч				
	0.5	3	12	24	36
СКН (Pd, 2 % мас.)	0.69	1.03	1.15	1.21	1.31
СКН (без Pd)	0.42	0.51	0.64	0.75	0.83
СКН (окисленный HNO_3 в течение 6 ч)	—	2.60	—	—	—

группы ν_{COO^-} при этих частотах не наблюдаются, что видно из сравнения ИК-спектров бензойной кислоты и бензоата натрия (из библиотеки ИК-спектров программы Omnic прибора Nexus-470 фирмы Nicolet). Для чистой бензойной кислоты частоты $\nu_{\text{C=O}}$ и $\nu_{\text{C-O}}$ лежат при 1688 и 1293 cm^{-1} , а для бензоата натрия частоты $\nu_{\text{C=O}}^{\text{ac}}$ и $\nu_{\text{C=O}}^{\text{сим}}$ — при 1552 и 1416 cm^{-1} соответственно. Аналогичное соотношение частот наблюдается для ацетата натрия, уксусной кислоты и других соединений.

Очень интенсивную и широкую полосу при 1600 cm^{-1} можно отнести к колебаниям хиноидных группировок различной природы совместно с колебаниями близлежащих связей C=C [12—14], а полосу при 1230 cm^{-1} (рис. 2) — к уширенным и перекрывающимся полосам асимметричных и симметричных колебаний групп C-O-C в соответствии с отнесениями полос, предложенными в литературе [12—15]. Уширение полосы связано с неупорядоченностью угольной матрицы, поскольку для углеродных материалов с более регулярной структурой [14] эти полосы наблюдаются раздельно. Следовательно, структуру АУ нельзя представлять только как совокупность графитоподобных кластеров.

Существенное повышение интенсивности спектральных полос 1230 и 1600 cm^{-1} с увеличением степени окисленности угля (рис. 2, кривые 1—5) связано с формированием и накоплением на его поверхности других кислородсодержащих групп: фенольных и хинонных, характеристические полосы валентных колебаний C-O и C=O которых (1080—1300, 1590—1640 cm^{-1}) [12—14] перекрываются с полосами колебаний угольной матрицы, интенсивность последних заметно увеличивается из-за индукционного эффекта близлежащих атомов кислорода. То же можно сказать и о полосе 3420 cm^{-1} , где в области 3400—3470 cm^{-1} проявляются полосы валентных колебаний O-H фенольных и карбоксильных групп. То, что полоса 3420 cm^{-1} проявляется и в спектрах слабоокисленных образцов углей [16], связано, очевидно, с наличием на поверхности АУ хемосорбированной воды.

Таким образом, методом ВС получены нанесенные на активный уголь СКН катализаторы с различным распределением металла по глубине гранул носителя. Исследование каталитических свойств полученных образцов в реакции разложения H_2O_2 показало, что активность катализаторов с Pd внутри пор углей определяется приро-

дой самих носителей, поскольку разложение пероксида водорода происходит преимущественно на внешней поверхности гранул угля. Следовательно, каталитическая активность получаемых методом восстановительной сорбции образцов зависит не только от наличия фазы металла, но и от изменения химии поверхности углеродных носителей (формирования поверхностных кислородсодержащих групп) в процессе приготовления катализаторов. В заключение следует отметить:

- процесс ВС является эффективным методом приготовления катализаторов с различным распределением каталитически активной фазы (например, Pd) по глубине пористых гранул носителей — активных углей;

- восстановительная сорбция ионов $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ на активных углях в аэрированных растворах сопровождается дополнительным окислением поверхности АУ, которое выражается в увеличении количества поверхностных кислородсодержащих групп на них;

- каталитическая активность образцов активных углей с нанесенным на их внешней поверхности Pd в реакции разложения H_2O_2 определяется наличием активной фазы металла. Активность образцов с Pd внутри пор углей зависит от химии их поверхности, в частности, степени окисленности, а металл при этом изолирован от катализируемого вещества вследствие разложения H_2O_2 на внешней поверхности гранул углей.

РЕЗЮМЕ. Досліджено каталітичну активність в реакції розкладу пероксиду водню нанесених на активне вугілля каталізаторів типу Pd/СКН з різним розподілом відновленого паладію по глибині поруватих гранул носіїв. Встановлено, що каталітична активність зразків активного вугілля з нанесенням на його зовнішній поверхні Pd визначається наявністю активної фази металу, а активність зразків з Pd на внутрішній поверхні пор вугілля залежить від ступеня окисненості його поверхні. Сорбція та відновлення йонів $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ на активному вугіллі в процесі одержання каталізаторів супроводжується додатковим окисненням поверхні вугілля, що підтверджується даними титрування по Бьому та ІЧ-спектроскопії.

SUMMARY. The catalytic activity of supported catalysts on active carbon type Pd/C with different distribution of Pd on depth of porous granules of carrier SCN has been studied in reaction of hydrogen peroxide decomposition. It was established that catalytic activity of samples of active carbons with supported on their external surface Pd is determined by presence the active phase of metal. The activity of samples with Pd inside pores of carbons

is depended of degree oxidation of their surface. Sorption and reduction of ions $[PdCl_4]^{2-}$ on active carbons in process of obtaining catalysts accompanied by additional oxidation the carbon surface, that confirm data of titration on Boehm and IR-spectroscopy.

1. Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Стрелко В.В. и др. // Укр. хим. журн. -1994. -**60**, № 8. -С. 559—564.
2. Тарасенко Ю.А., Герасимюк И.П., Лапко В.Ф., Лысенко А.А. // Катализ и нефтехимия. -2001. -№ 9—10. -С. 72—76.
3. Тарасенко Ю.А., Болдырева Н.А., Герасимюк И.П. и др. // Там же. -2003. -№ 11. -С. 51—56.
4. Tarasenko Yu.A., Kopyl S.A., Lapko V.F. et al. // Electrochemistry (Japan). -2002. -**70**, № 5. -Р. 316—321.
5. Шпота Г.П., Тарковская И.А., Стражеско Д.Н. // Укр. хим. журн. -1974. -**40**, № 5. -С. 698—702.
6. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Петренко Т.П. // Адсорбция и адсорбенты. -1979. -Вып. 7. -С. 3—7.
7. Шпота Г.П., Тарковская И.А. // Катализ и катализаторы. -1982. -Вып. 20. -С. 69—72.

8. Глуцзяк Т.С., Белинский В.Н., Картель Н.Т. и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1988. -№ 5. -С. 35—38.
9. Кублановский В.С., Обловатная С.Я. // Укр. хим. журн. -2000. -**66**, № 1—2. -С. 18—20.
10. Тарковская И.А. Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
11. Tarasenko Yu.A., Bagreev A.A., Reznik G.V., Strelko V.V. // Hydrometallurgy - 94 (Papers Int. Conf.), Cambridge, England, Chapman and Hall, 1994. -Р. 517—527.
12. Sellitti C., Koenig J.L., Ishida H. // Carbon. -1990. -**28**, № 1. -Р. 221—228.
13. Аношин А.Н., Гаспилович Е.А., Клименко В.Г. и др. Колебательные спектры многоатомных молекул. -М.: Наука, 1986.
14. Mawhinney D. B., Naumenko V., Kuznetsova A. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2000. -**122**, № 10. -Р. 2383—2384.
15. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. -М.: Наука, 1970.
16. Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli F. Active Carbon. -New York: M. Dekker Inc., 1988.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

Поступила 17.12.2004

УДК 546.74:544.653.2:544.651.1

Ф.Д. Манилевич, Л.Ф. Козин

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ АНОДНОЙ ИОНИЗАЦИИ НИКЕЛЯ
В ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОМ ХЛОРИДНОМ РАСТВОРЕ**

Приведены результаты исследования кинетики и механизма анодной ионизации никеля в насыщенном растворе хлорида лития с помощью методов ВДЭ и ВДЭК. Показано, что ионизация никеля происходит по многостадийному и разветвленному механизму, включающему адсорбцию анионов раствора на поверхности электрода, последовательный перенос электронов через границу раздела электрод/электролит с образованием промежуточного продукта $NiA_{адс}$, а также диспропорционирование ионов Ni^{2+} входящих в состав промежуточного продукта. Конечными продуктами ионизации никеля являются ионы Ni^{2+} и мелкодисперсный никель, ток окисления которого зарегистрирован на кольцевом электроде ВДЭК.

Анализ публикаций, посвященных исследованию кинетики и механизма анодной ионизации никеля, свидетельствует о том, что в настоящее время общепризнанным является представление об анодной ионизации никеля как о многостадийном процессе [1—8]. Считается, что электродный процесс на никелевом аноде наряду со стадиями последовательного переноса двух электронов через границу раздела электрод/электролит включает стадии адсорбции–десорбции на поверхности электрода анионов раствора [1—3] и промежуточных продуктов электродного процесса [1—6], а также стадию диспропорционирования неустойчивых ионов никеля с промежуточной степенью окисления $1+$ [7, 8]. Сложность процесса, протекающего на никелевом аноде, обуславливает большое разнообразие как экспериментальных данных о кинетике этого процесса, так и объяснений этих данных и предложенных механизмов анодной ионизации никеля.

Теоретический анализ, выполненный в работах [3, 9], показал, что кинетические параметры электродного процесса на никелевом аноде определяются соотношением скоростей его отдельных стадий, которые, в свою очередь, зависят от условий протекания процесса (потенциал электрода, температура, pH и состав раствора, способ подготовки поверхности электрода и др.). В связи с этим, при изменении условий электродного процесса измеряемые значения тафелевых наклонов стационарных анодных поляризационных кривых никеля изменяются от 30 до 120 мВ/дек [3]. При этом скорость анодной ионизации никеля может определяться скоростью стадии переноса че-

рез границу раздела электрод/электролит как первого [3, 5], так и второго [2—4] электрона, а также скоростью других стадий [2, 7]. Порядки электродной реакции по отдельным участникам электродного процесса также могут существенно изменяться вплоть до изменения знака порядка на противоположный [2, 5, 6]. Поэтому для изучения кинетики и механизма анодной ионизации никеля в каждом конкретном случае этого процесса необходимы отдельные исследования.

Для электрохимического рафинирования никеля до высокой чистоты нами разработан галогенидный электролит, основным компонентом которого является хлорид никеля. Поэтому цель настоящей работы — изучение кинетики и механизма анодной ионизации электролитического никеля, используемого при рафинировании в качестве чернового металла, в хлоридном растворе. При выполнении исследования применяли методы вращающегося дискового электрода (ВДЭ) [10] и вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК) [11]. В частности, с помощью метода ВДЭК предполагалось зарегистрировать неустойчивые ионы Ni^{+} , которые, как отмечено выше, могут образовываться при анодной ионизации никеля.

Известно [12], что время существования неустойчивых ионов металлов возрастает при уменьшении активности воды, поскольку такие ионы окисляются водой до более устойчивых степеней окисления. Снизить активность воды можно, увеличив концентрацию электролита. Согласно работе [13], растворимость безводного хлорида лития в 1 л воды при 20 °С составляет 785 г, что со-

ответствует 18.5 моль LiCl, в то время как растворимость безводного хлорида никеля при той же температуре составляет 610 г, что соответствует только 4.7 моль. Поэтому настоящее исследование выполнили в насыщенном растворе хлорида лития. Как следует из литературных данных [1—6], порядок реакции анодной ионизации никеля по ионам Ni^{2+} равен нулю, поэтому замена в рабочем растворе ионов никеля на ионы лития не должна приводить к изменению механизма анодной ионизации никеля.

Для определения кинетических характеристик анодной ионизации никеля в насыщенном растворе LiCl были сняты анодные поляризационные кривые на никелевом ВДЭ. Для обнаружения промежуточных ионов Ni^+ , образующихся при анодной ионизации никеля, снимали анодные поляризационные кривые на платиновом кольцевом электроде ВДЭК в ходе гальваностатического растворения никеля на дисковом электроде ВДЭК. Использовали установку ВДЭК системы ИЭЛАН [10]. Поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата ПИ-50-1.1, программатора ПР-8 и двухкоординатного компенсационного прибора ЛКД4-003. Для определения омической составляющей измеренных потенциалов поляризованного рабочего электрода использовали коммутаторный метод с периодическим прерыванием тока. При этом хронопотенциограммы регистрировали на экране осциллографа С1-83. В цепь никелевого дискового электрода ВДЭК были включены также батарея щелочных кадмий-никелевых аккумуляторов КН-45, магазин сопротивлений Р33 и миллиамперметр М253. Потенциалы электродов измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения. Использовали термостатируемую электрохимическую ячейку с гидрозатвором. Дисковые электроды ВДЭ и ВДЭК были изготовлены из электролитического никеля Н-1у (ГОСТ 849-79), площадь рабочей поверхности обоих дисковых электродов составляла 0.2 см². Ширина платинового кольца ВДЭК равнялась 1 мм, а заполненный фторопластом зазор между дисковым и кольцевым электродом составлял 0.25 мм. Коэффициент эффективности такого ВДЭК, определенный по его геометрическим параметрам, равнялся 0.43 [17]. Корпуса ВДЭ и ВДЭК были изготовлены из фторопласта. Электроды были впрессованы в корпус. Перед измерениями рабочие поверхности электродов механически полировали до зеркального блеска и обезжиривали в этиловом спирте. Вспомогательными электродами являлись плати-

новые пластины. Для приготовления рабочего раствора использовали LiCl квалификации х.ч. и дважды перегнанную в кварцевом аппарате воду. Деаэрацию рабочего раствора проводили очищенным азотом, температуру раствора поддерживали с помощью термостата У-4, значение его pH измеряли с помощью иономеров ЭВ-74.

На рис. 1 приведены потенциодинамические (2 мВ/с) анодные поляризационные кривые, полученные на никелевом ВДЭ в насыщенном растворе хлорида лития (pH 4.00 ± 0.05) при темпе-

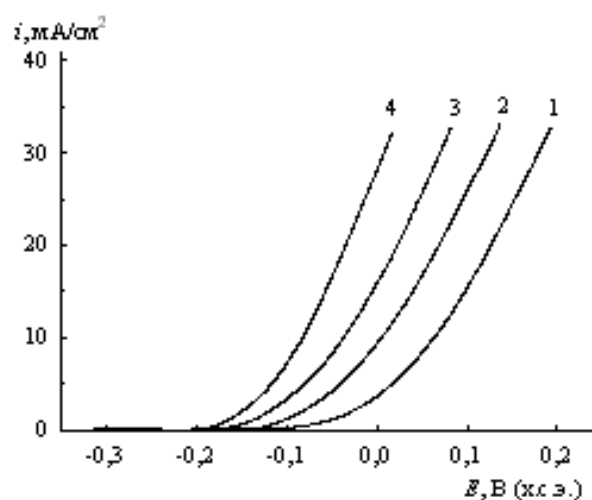


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые никелевого ВДЭ ($\omega = 100.5 \text{ с}^{-1}$), снятые в насыщенном растворе LiCl при температурах, °C: 1 — 20; 2 — 40; 3 — 60; 4 — 80.

ратурах 20, 40, 60 и 80 °C и скорости вращения электрода 100.5 с^{-1} . Видно, что в рассмотренной области плотностей тока происходит активное растворение никеля, хотя, как показали эксперименты, при дальнейшей поляризации никелевого ВДЭ ($> 75 \text{ мА/см}^2$) наступает его анодная пассивация. Видно также, что анодная поляризация на никеле уменьшается при увеличении температуры. Увеличение скорости вращения электрода от 100.5 до 235.5 с^{-1} при температуре 20 °C не привело к увеличению скорости ионизации, что свидетельствует об отсутствии диффузионных ограничений в рассмотренной области плотностей тока.

На рис. 2 полученные поляризационные кривые никелевого ВДЭ представлены в полулогарифмических (тафелевых) координатах. Наклоны тафелевых участков поляризационных кривых при использованных температурах составляют 90—102 мВ, что можно объяснить, предположив следующий многостадийный механизм анодной ионизации никеля:

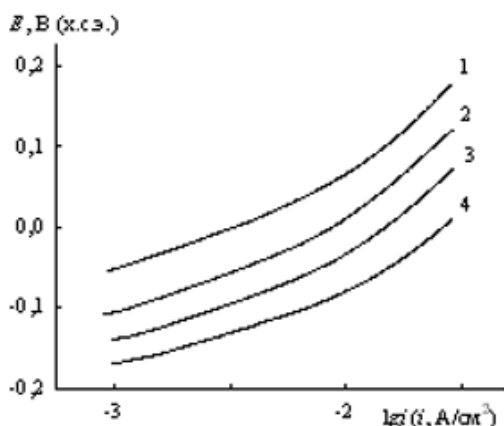
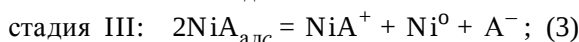
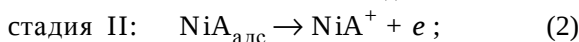
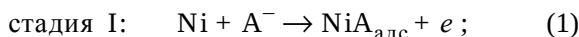


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые, снятые на никелевом ВДЭ ($\omega = 100.5 \text{ с}^{-1}$) в насыщенном растворе LiCl при температурах, °C: 1 — 20; 2 — 40; 3 — 60; 4 — 80, в полулогарифмических координатах.



где A^- — анионы электролита (OH^- или Cl^-). В соответствии с общепринятыми представлениями [3, 6] о механизме анодной ионизации металлов подгруппы железа, OH^- -ионы образуются на поверхности анода в результате диссоциации адсорбированных молекул воды и участвуют в конкурентной адсорбции наряду с Cl^- -ионами. Поскольку оба аниона способны специфически адсорбироваться на поверхности никеля, то имеет место их хемосорбция, которой способствует положительный заряд поверхности никелевого анода. Потенциал нулевого заряда никеля при pH 4.00 ± 0.05 и температуре 20 °C составляет около -0.30 В (отн. н.в.э.) [14], а стационарный потенциал неполяризованного никелевого электрода в использованном растворе при температуре 20 °C равен -0.019 В (отн. н.в.э.). Порядки электродной реакции по обоим анионам в аналогичных растворах положительные [1, 2, 4].

Согласно уравнению (1), отщепление первого электрона от поверхностных атомов никеля облегчается в результате адсорбции на поверхности анода анионов электролита и приводит к образованию адсорбированного промежуточного продукта $\text{NiA}_{\text{адс}}$. Дальнейшее превращение частиц $\text{NiA}_{\text{адс}}$ может происходить как по реакции электрохимического окисления (2), так и по реакции диспропорционирования (3). В результате от-

щепления второго электрона от частиц $\text{NiA}_{\text{адс}}$ по реакции (2) образуются частицы NiA^+ , которые испытывают сильное отталкивание от положительно заряженной поверхности никелевого анода и быстро десорбируются. В результате диспропорционирования ионов Ni^+ , входящих в состав промежуточного продукта $\text{NiA}_{\text{адс}}$ по реакции (3) образуются частицы NiA^+ и элементный никель. Уравнение (4) отражает быструю диссоциацию частиц NiA^+ в растворе. Наиболее медленной (скоростьюопределяющей) стадией электродного процесса может быть как стадия отщепления первого электрона от поверхностных атомов никеля (уравнение (1)), так и стадия отщепления второго электрона от ионов Ni^+ , входящих в состав промежуточного продукта $\text{NiA}_{\text{адс}}$ (уравнение (2)). При замедленности стадии I и использовании изотермы Ленгмюра для описания адсорбции частиц $\text{NiA}_{\text{адс}}$ скорость электродного процесса описывается кинетическим уравнением прямой реакции этой стадии, имеющим следующий вид:

$$i_a = i_I = k_I(1-\theta)a_{\text{A}^-}\exp\left(\frac{\beta_1 FE}{RT}\right), \quad (5)$$

где k — константа скорости; θ — степень заполнения поверхности электрода частицами $\text{NiA}_{\text{адс}}$; a_{A^-} — активность анионов; β — коэффициент переноса элементарного акта отщепления электрона; E — потенциал электрода. Другие символы имеют общепринятые значения, нижний индекс возле символов указывает номер стадии.

Согласно уравнению (5), наклон тафелевых участков поляризационных кривых ионизации никеля составляет $\frac{2.303RT}{\beta_1 F}$, что в исследованном температурном диапазоне равно экспериментальным значениям при $\beta_1 = 0.65\text{—}0.69$.

Если же предположить, что скорость анодной ионизации никеля определяется скоростью стадии II, а стадию I рассматривать как равновесную, то скорость электродного процесса будет описываться кинетическим уравнением прямой реакции стадии II, которое при использовании для описания адсорбции частиц $\text{NiA}_{\text{адс}}$ изотермы Темкина имеет следующий вид:

$$i_a = i_{II} = k_{II}\theta\exp\left(\frac{\beta_{II} FE}{RT}\right)\exp[\delta_{II}f(\theta)], \quad (6)$$

где δ — коэффициент, имеющий значение фактора симметрии в адсорбционном процессе ($0 < \delta < 1$); $f(\theta)$ — некоторая функция, характеризующая изменение свободной энергии адсорбции при изменении θ . При этом скорости прямой

и обратной реакций стадии I выражаются следующими кинетическими уравнениями:

$$i_I = k_I(1-\theta)a_{A^-} \exp\left(\frac{\beta_I FE}{RT}\right) \exp[-\delta_I f(\theta)]; \quad (7)$$

$$i_{-I} = k_{-I} \theta \exp\left[-\frac{(1-\beta_I)FE}{RT}\right] \exp[(1-\delta_I)f(\theta)]. \quad (8)$$

Хемосорбция рассматривается как активированный процесс ($\delta \neq 1$), поскольку ее энергия активации значительна. Изотерма Ленгмюра применима для описания адсорбции промежуточных частиц электродного процесса при $\theta < 0.2$ и $\theta > 0.8$, а изотерма Темкина — при $0.2 \leq \theta \leq 0.8$ [15]. При величинах θ , близких к 0.2 или 0.8, для описания адсорбции могут применяться обе изотермы.

Как показано нами в работе [16], используя условие равновесия первой стадии ($i_I = i_{-I}$), и выполнив ряд несложных преобразований, можно получить следующее выражение для $\exp[f(\theta)]$:

$$\exp[f(\theta)] = K_I a_{A^-} \exp\left(\frac{FE}{RT}\right), \quad (9)$$

из которого следует, что при постоянном значении a_{A^-}

$$f(\theta) = \left(\frac{FE}{RT}\right) + C, \quad (10)$$

где C — константа.

Из последнего уравнения видно, что свободная энергия адсорбции, а следовательно, и величина адсорбции (значение θ) зависят от потенциала электрода.

Используя выражение для $\exp[f(\theta)]$, уравнение (6) можно привести к следующему виду:

$$i_a = K \theta a_{A^-}^{\delta_{II}} \exp\left[\frac{(\beta_{II} + \delta_{II})FE}{RT}\right], \quad (11)$$

где $K = k_{II} K_I^{\delta_{II}}$ (K_I — константа равновесия стадии I).

Наклон тафелевых участков поляризационных кривых, согласно полученному кинетическому уравнению, равен:

$$b_a = \frac{2.303RT}{(\beta_{II} + \delta_{II})F}, \quad (12)$$

что согласуется с экспериментальными результатами при условии, что сумма $\beta_{II} + \delta_{II}$ при указанных выше температурах раствора составляет 0.65—0.69.

Таким образом, экспериментальные данные о кинетике анодной ионизации никеля в указанном выше хлоридном растворе согласуются со стадийным механизмом этого процесса. Скорость ионизации может определяться как скоростью от-

рыва первого электрона от поверхностных атомов никеля, так и скоростью отрыва электрона от ионов Ni^+ , входящих в состав промежуточного продукта $NiA_{адс}$. В обоих случаях анодная ионизация никеля происходит с образованием адсорбированных промежуточных частиц $NiA_{адс}$, в которых ионы никеля имеют степень окисления 1+.

Такая степень окисления не характерна для ионов никеля, однако неустойчивые ионы Ni^+ обнаружены, например, при радиолизе водных растворов солей никеля путем регистрации спектра оптического поглощения в ультрафиолетовой области [17—20]. Гидратированные электроны, образующиеся при радиолизе водных растворов, восстанавливают Ni^{2+} -ионы до ионов Ni^+ . Максимум поглощения, отвечающий ионам Ni^+ , находится при длине волны 300 ± 5 нм [17, 20].

Экспериментальное определение значения стандартного электродного потенциала реакции окисления ионов Ni^+ до Ni^{2+} невозможно из-за очень незначительного времени существования ионов Ni^+ в растворе. Нельзя также рассчитать $E^0(Ni^{2+}/Ni^+)$ на основании константы равновесия реакции окисления Ni^+ , равной отношению констант скоростей, соответствующих прямой и обратной реакции. Окисление Ni^+ протекает необратимо, поэтому невозможно определить константу скорости обратной реакции. Можно, однако, констатировать, что поскольку гидратированные электроны восстанавливают Ni^{2+} -ионы до ионов Ni^+ , то значение $E^0(Ni^{2+}/Ni^+)$ положительнее значения $E^0(H_2O/e_{aq}^-)$, составляющего -2.87 В [20]. Приведенное в работе [20] ориентировочное значение стандартного потенциала реакции восстановления ионов Ni^{2+} с образованием аквакомплексов Ni^+ -ионов, рассчитано с помощью приближенного метода и составляет ~ -2.7 В. Сложно, однако, оценить достоверность этого значения $E^0(Ni^{2+}/Ni^+)$ при переходе от аквакомплексов к хлоридным комплексам ионов Ni^+ , которые образуются в использованном нами растворе.

В монографии [12] обобщены имеющиеся данные о стандартных электродных потенциалах реакций окисления многовалентных металлов побочных подгрупп I—V групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева до ионов промежуточной низшей (Me^+) и высшей (Me^{z+}) степеней окисления, а также реакций окисления Me^+ до Me^{z+} . Показано, что потенциалы $E^0(Me^{z+}/Me^+)$ отрицательнее, а потенциалы $E^0(Me^+/Me^0)$ положительнее соответствующих потенциалов $E^0(Me^{z+}/Me^0)$, причем разница между $E^0(Me^{z+}/Me^0)$ и $E^0(Me^+/Me^0)$, как и разница между $E^0(Me^+/Me^0)$

и $E^0(\text{Me}^{z+}/\text{Me}^0)$, не превышает 0,25 В, а разница между $E(\text{Me}^+/\text{Me}^0)$ и $E(\text{Me}^{z+}/\text{Me}^+)$ не превышает 0,5 В. Никель относится к VIII b подгруппе Периодической системы элементов Д.И. Менделеева и, в отличие от указанных выше металлов, является *d*-металлом, поэтому возможно, что величины соотношений между $E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^+)$, $E^0(\text{Ni}^+/\text{Ni}^0)$ и $E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0)$ выходят за пределы соответствующих диапазонов, установленных в работе [12]. Таким образом, в научной литературе пока отсутствует достоверное значение $E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^+)$.

В настоящей работе предпринята попытка экспериментального обнаружения Ni^+ -ионов, образующихся при анодной ионизации никеля, с помощью метода ВДЭК. Энергия отрыва первого электрона от атома никеля (потенциал ионизации) составляет менее половины энергии отрыва второго электрона ($I_1=7.63$ В, $I_2=18.15$ В [21]), поэтому предполагалось зарегистрировать волну окисления Ni^+ -ионов до Ni^{2+} на анодных поляризационных кривых, снятых на платиновом кольцевом электроде ВДЭК в ходе анодной ионизации никеля на дисковом электроде.

На рис. 3 приведены анодная поляризационная кривая никелевого дискового электрода ВДЭК и анодные поляризационные кривые платинового кольцевого электрода при отсутствии тока на диске (кривая фона) и при токах на диске 10 и 25 mA/cm^2 . Все кривые получены в насыщенном растворе LiCl при температуре 20 °С, скорости

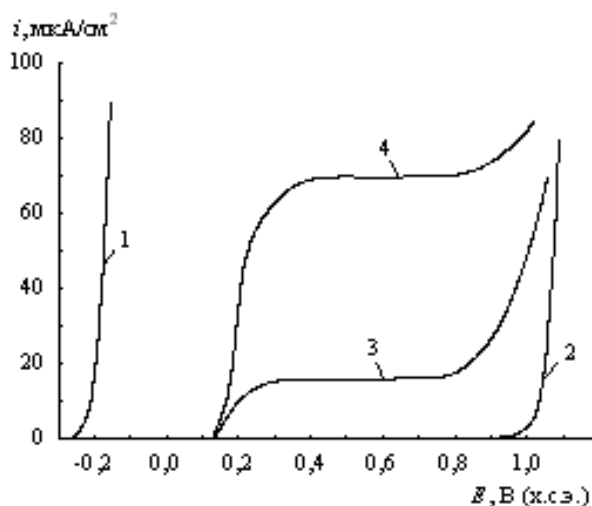


Рис. 3. Анодная поляризационная кривая никелевого дискового электрода (1) и анодные поляризационные кривые платинового кольцевого электрода ВДЭК в насыщенном растворе LiCl при токе на диске, mA/cm^2 : 2 — 0 (кривая фона); 3 — 10; 4 — 25.

поляризации 2 мВ/с и скорости вращения электрода 100.5 c^{-1} . Стационарный потенциал неполяризованного платинового кольцевого электрода при отсутствии тока на никелевом дисковом электроде составил +0.129 В (отн. х.с.э.), а стационарный потенциал неполяризованного никелевого дискового электрода равнялся –0.245 В (отн. х.с.э.). При снятии кривой фона зарегистрирован только ток разложения раствора. На анодных поляризационных кривых кольцевого электрода, снятых при гальваностатическом растворении никеля на дисковом электроде, появляется волна тока, причем предельный ток этой волны возрастает при увеличении тока на диске.

Анодное растворение никеля на дисковом электроде и снятие кривых на кольцевом электроде начинали одновременно. Однако оказалось, что потенциал неполяризованного кольцевого электрода ВДЭК не остается неизменным после подачи анодного тока на никелевый дисковый электрод. Он смещается в отрицательную сторону и через определенное время достигает постоянного значения, практически равного потенциалу неполяризованного никелевого электрода. При разных токах растворения никеля на диске достижение постоянного значения потенциала на кольце происходит тем быстрее, чем больше ток на диске. Такое смещение потенциала неполяризованного кольцевого электрода при растворении никеля на диске свидетельствует о навязывании кольцевому электроду потенциала никеля. По мнению авторов, вызвано это диспропорционированием ионов Ni^+ , образующихся при анодном растворении никеля и входящих в состав промежуточного продукта $\text{NiA}_{\text{адс}}$ (см. реакцию (3)). Одним из продуктов реакции диспропорционирования является элементный никель, который конвективно переносится на поверхность кольцевого электрода и навязывает ему свой потенциал.

В работе [8] на поверхности никеля, анодно растворяемого в серной кислоте при небольших плотностях тока, рентгено- и электронографически обнаружен мелкодисперсный никель с размером частиц менее 10^{-6} см. Авторы этой работы также считают, что такой никель является продуктом реакции диспропорционирования неустойчивых ионов Ni^+ , образующихся при стадийной ионизации никеля. Диспропорционирование Ni^+ -ионов обнаружено также в работах по импульсному радиолизу растворов солей никеля [18]. В работах [22, 23] отмечается, что неустойчивые катионы металлов в промежуточных состояниях окисления диспропорционируют с образова-

нием нейтральных атомов металлов, которые могут образовывать малые гомометаллические кластеры. Последовательное укрупнение последних приводит к образованию субколлоидных и коллоидных частиц металла. Таким образом, можно утверждать, что ионы Ni^{+} , входящие в состав промежуточных частиц $NiA_{адс}$, далее окисляются как по электрохимической реакции (2), так и по реакции диспропорционирования (3).

Ионы Ni^{+} весьма неустойчивы, что свидетельствует об их высокой реакционной способности и большой энергоемкости. Согласно [24], образование таких неустойчивых промежуточных ионов при ионизации металлов может быть причиной электродного перенапряжения и скорость их образования может определять скорость электродного процесса в целом. Если учесть также, что образующиеся по реакции (1) промежуточные частицы $NiA_{адс}$ расходятся быстро в результате параллельного протекания реакций (2) и (3), то можно сделать вывод, что наиболее вероятной скоростьюопределяющей стадией анодной ионизации никеля является стадия отщепления первого электрона от поверхностных атомов никеля и образования частиц $NiA_{адс}$.

Появление волны анодного тока на поляризационных кривых кольцевого электрода ВДЭК, полученных при гальваностатическом растворении никеля на дисковом электроде, вызвано окислением мелкодисперсного никеля, образующегося на диске и попадающего на поверхность кольца. Нельзя, однако, исключить, что некоторое количество промежуточных частиц $NiA_{адс}$ в соответствии с адсорбционным равновесием переходит в раствор. Возможно также, что часть Ni^{+} -ионов успевает достичь поверхности анодно поляризованного кольцевого электрода ВДЭК и окисляется на ней. В этом случае ток, отвечающий волне на поляризационных кривых кольцевого электрода, следует рассматривать как суммарный ток окисления мелкодисперсного никеля и ионов Ni^{+} . Разделить эти токи не представляется возможным. Авторы, однако, считают, что основным процессом, протекающим на кольцевом электроде при потенциалах, отвечающих волне анодного тока, является окисление частиц мелкодисперсного никеля, поскольку они во много раз устойчивее в растворе, чем Ni^{+} -ионы.

Анодные поляризационные кривые платинового кольцевого электрода ВДЭК повторно снимали при токах на диске 10 и 25 mA/cm^2 , однако перед этим гальваностатически растворяли никель на диске в течение времени, необходимого

для установления стационарного потенциала неполяризованного кольца. Установившиеся значения потенциала неполяризованного кольцевого электрода оказались практически равными потенциалу неполяризованного никелевого электрода. Полученные поляризационные кривые приведены на рис. 4. Максимум, возникающий в начале поляризационных кривых, является результатом растворения мелкодисперсного никеля, образовавшегося при анодном растворении никеля на диске и накопившегося на поверхности кольцевого электрода до начала его поляризации. Характерно, что величина пика на поляризационных кривых не зависит от величины тока на диске. После растворения никеля, накопившегося на поверхности кольцевого электрода, анодный ток на последнем снижается до значения, определяемого скоростью доставки частиц никеля с диска. Поэтому величины предельных токов на соответствующих кривых рис. 3 и 4 практически одинаковы.

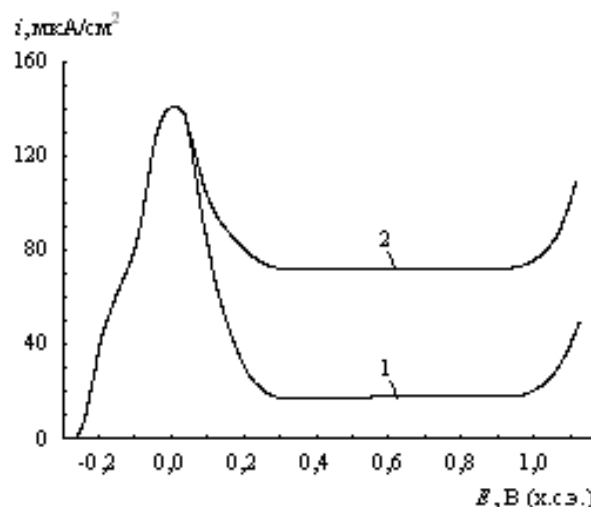


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые, снятые на платиновом кольцевом электроде ВДЭК при токе на никелевом дисковом электроде 10 (1) и 25 mA/cm^2 (2) после предварительного растворения никеля на диске.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что механизм анодной ионизации никеля в высококонцентрированном хлоридном растворе является многостадийным и разветвленным. Он включает адсорбцию анионов раствора на поверхности электрода, в результате которой облегчается отщепление первого электрона от поверхностных атомов никеля и образование промежуточного продукта $NiA_{адс}$, содержащего ион никеля со степенью окисления 1+. Дальнейшее

превращение частиц $\text{NiA}_{\text{адс}}$ происходит как по реакции электрохимического отщепления электрона от ионов Ni^+ , так и по реакции диспропорционирования этих ионов. Конечными продуктами анодной ионизации никеля являются ионы Ni^{2+} и мелкодисперсный никель.

РЕЗЮМЕ. Приведено результати дослідження кінетики та механізму анодної йонізації нікелю в насиченому розчині хлориду літію за допомогою методів ДЕО та ДЕОК. Показано, що йонізація нікелю відбувається за багатостадійним та розгалуженим механізмом, що включає адсорбцію аніонів розчину на поверхні електрода, послідовний перенос електронів через межу поділу електрод / електроліт з утворення проміжного продукту $\text{NiA}_{\text{адс}}$, а також диспропорціонування йонів Ni^+ , що входять до складу проміжного продукту. Кінцевими продуктами йонізації нікелю є йони Ni^{2+} та дрібнодисперсний нікель, струм окиснення якого зареєстрований на кільцевому електроді ДЕОК.

SUMMARY. The results of the examination of kinetics and mechanism of nickel anodic ionization in saturated lithium chloride solution by means of RDE and RRDE methods are given. It is shown that nickel ionization occurs by multistage and bifurcated mechanism including adsorption of solution anions on electrode surface, consecutive electron transfer through the electrode/electrolyte interface with formation of an intermediate $\text{NiA}_{\text{адс}}$ and disproportionation of Ni^+ ions, being part of the intermediate. The final products of nickel ionization are Ni^{2+} ions and fine nickel, the oxidation current of which has been revealed on a RRDE ring electrode.

1. Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В. // Электрохимия. -1973. -9, № 5. -С. 629—634.
2. Bengali A., Nobe Ken // J. Electrochem. Soc. -1979. -126, № 7. -Р. 1118—1123.
3. Sabary-Reintjes A. // Electrochim. Acta. -1985. -30, № 3. -Р. 387—417.

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

4. Piatti R.C.V., Arvia A.J., Podesta J.J. // Ibid. -1969. -14, № 7. -Р. 541—560.
5. Burstein G.T., Wright G.A. // Ibid. -1975. -20, № 1. -Р. 95—99.
6. Флорианович Г.М. // Коррозия и защита от коррозии. Итоги науки и техники. -1978. -№ 6. -С. 136—179.
7. Агладзе Т.Р., Джанибахчиева Л.Э. // Защита металлов. -1991. -27, № 4. -С. 561—574.
8. Палатник Л.С., Рязанцева А.П. // Журн. физ. химии. -1963. -37, № 10. -С. 2281, 2282.
9. Rouquette-Sanchez S., Picard G. // Electrochim. Acta. -1993. -38, № 4. -Р. 487—493.
10. Плесков Ю.А., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.
11. Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. -М.: Наука, 1987.
12. Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. -Киев: Наук. думка, 1989.
13. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1979.
14. Лазарова Е.М. // Электрохимия. -1978. -14, № 8. -С. 1300—1302.
15. Гилеади Е., Конузэ Б.Е. // Современные аспекты электрохимии / Под ред. Дж. Бокриса и Б. Конузэ. -М.: Мир, 1967. -С. 392—405.
16. Козин Л.Ф., Манилевич Ф.Д., Машкова Н.В. // Защита металлов. -2001. -37, № 2. -С. 178—181.
17. Buxton G.V., Sellers R.M. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. -1975. -Р. 558—567.
18. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. -М.: Наука, 1986.
19. Ершов Б.Г. // Успехи химии. -1997. -66, № 2. -С. 103—116.
20. Ершов Б.Г. // Там же. -2004. -73, № 1. -С. 107—120.
21. Куликов И.С. Изотопы и свойства элементов. Справочник. -М.: Металлургия, 1990.
22. Ершов Б.Г. // Изв. АН. Сер. хим. -1999. -№ 1. -С. 1—14.
23. Ершов Б.Г. // Журн. неорганич. химии. -2002. -47, № 4. -С. 644—653.
24. Бендерский В.А., Коткин А.С., Кривенко А.Г. // Электрохимия. -1993. -29, № 3. -С. 348—356.

Поступила 09.07.2004,

УДК 541.138

А.А. Джембек, О.И. Джембек, Ф.В. Макордей, З.И. Жилина, Ю.В. Ишков

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА Mn(III) С 5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОМ В СОСТАВЕ КИСЛОРОДНОГО ГАЗОДИФФУЗИОННОГО ЭЛЕКТРОДА

Методом циклической вольтамперометрии изучено окислительно-восстановительное поведение комплекса Mn(III) с тетрафенилпорфирином в составе кислородного газодиффузионного электрода в щелочном растворе. Различные режимы электрохимических исследований позволили идентифицировать процессы, наблюдаемые на $I-E$ -кривых.

© А.А. Джембек, О.И. Джембек, Ф.В. Макордей, З.И. Жилина, Ю.В. Ишков, 2006

Электрохимическому исследованию органических комплексов с *d*-металлами посвящено большое число работ [1—3]. Для анализа практического использования органических соединений и их комплексов с металлами в качестве катализаторов и электрокатализаторов ряда окислительно-восстановительных процессов необходимо исследование их поведения в водных средах. Так, в одной из работ [4] было показано, что комплексные соединения Co (II), Ni (II), Cu (II) с тетрафенилпорфирином обладают каталитической активностью в реакции электровосстановления кислорода.

Цель данной работы — изучение окислительно-восстановительного поведения Mn (III) комплекса с 5,10,15,20-тетрафенилпорфирином (далее МнТФП) в щелочном растворе в составе кислородного (воздушного) газодиффузионного электрода.

Электрохимическое исследование воздушных электродов с активным слоем, содержащим до 1 мг/см² МнТФП, проводили в 7 н. растворе гидроксида калия. Катализатор получали методом нанесения органического комплекса из неводного раствора (бензол) на высокодисперсный носитель, гидрофильную ацетиленовую сажу. Воздушные электроды были изготовлены прессованием гидрофобизированных (15 % мас. фторопласта) активного и гидрозапорного слоев с токовым коллектором.

Для определения условий термообработки электродов предварительно проводили дифференциальный термический анализ (ДТА) образцов катализатора и активных масс на их основе. ДТА осуществляли на лабораторной установке собственного изготовления. В качестве датчика использовали Pt-Pt/Rh термопары. Скорость нагрева печи близка к линейной и составила ~ 6 °/мин. Эталонном служил оксид алюминия. По результатам термического анализа установлено, что на воздухе при 368 (для МнТФП) и 335 °С (для активного слоя с МнТФП) начинаются процессы окисления и деструкции органической составляющей, которые не наблюдаются в указанном интервале температур в инертной атмосфере. Поэтому последующую термическую обработку электродов проводили при 350 °С в течение 50 мин в токе инертного газа (азот).

Циклические *I*—*E*-кривые снимали с помощью потенциостата ПИ-50-1,1 и программатора ПР-8. В качестве электрода сравнения использовали окисно-ртутный электрод. В тексте и на рисунках потенциалы приведены относительно этого электрода. Циклические вольтамперограммы снимали в интервале –0.4 ÷ +0.7 В в следую-

щей последовательности:

- на воздухе при 30 °С до установления постоянного хода потенциодинамической кривой (исходная);
- изменяя скорость сканирования (*v*) от 10 до 100 мВ/с;
- проводя предокисление и предвосстановление электрода при 0.7 и –0.2 В в процессе циклирования;
- изменяя крайнее катодное значение потенциала (*E*) от –0.1 до –0.4 В;
- изменяя крайнее анодное значение потенциала от 0.1 до 0.7 В;
- изменяя температуру эксперимента (*t*) от 20 до 70 °С;
- снятие *I*—*E*-кривых в токе кислорода.

Ресурсные возможности воздушных электродов изучали на протяжении 100 заряд-разрядных циклов при следующих параметрах циклической нагрузки: разрядный ток — 100 мА/см²; зарядный — асимметричный ток плотностью 40 мА/см².

На вольт-амперных кривых (рис. 1), полученных для электрода с МнТФП, в исследуемом интервале потенциалов наблюдаются максимумы, отвечающие четырем различным электрохимическим процессам. Так, на катодной кривой в области потенциалов –0.4 ÷ –0.15 В протекает электрохимическое восстановление кислорода с образованием пероксид-иона: $O_2 + H_2O + 2e \rightarrow HO_2^- + OH^-$. В интервале потенциалов –0.15 ÷ 0.2 В в анодной области наблюдается интенсивный максимум, который отвечает электрохимическому окислению образовавшегося HO_2^- до кислорода: $HO_2^- + OH^- - 2e \rightarrow O_2 + H_2O$ [1]. Третий электрохимический процесс в области потенциалов 0.25—0.51 В отвечает обратимому переходу центрального атома $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$ [3]. При значениях потенциала

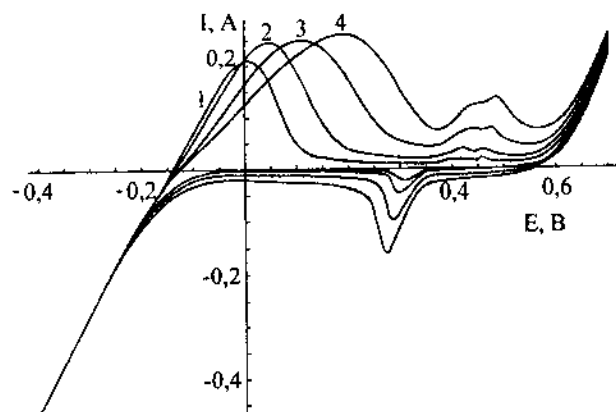


Рис. 1. Циклические *I*—*E*-кривые для электрода с МнТФП при *v*, мВ/с: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 50; 4 — 100.

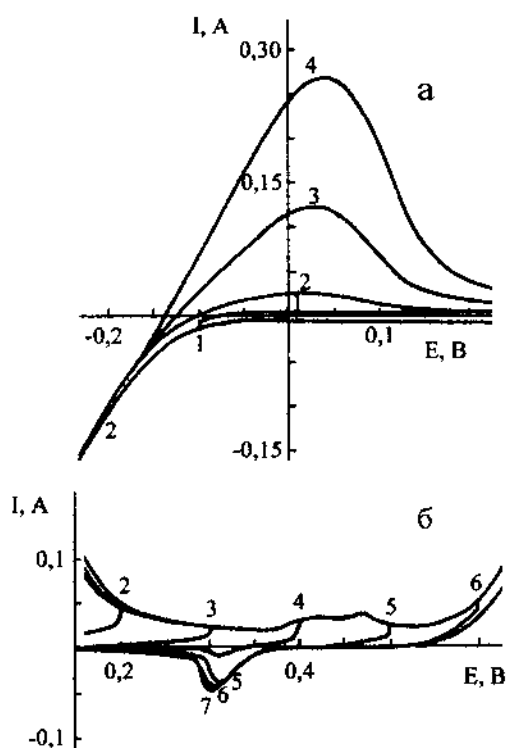


Рис. 2. I — E -кривые для электрода на основе МпТФП: крайнее катодное значение потенциала, В: 1 — -0.1 ; 2 — -0.2 ; 3 — -0.3 ; 4 — -0.4 (а); крайнее анодное значение потенциала, В: 1 — 0.1 ; 2 — 0.2 ; 3 — 0.3 ; 4 — 0.4 ; 5 — 0.5 ; 6 — 0.6 ; 7 — 0.7 (б).

выше 0.5 В происходит разряд ионов гидроксила с образованием молекулярного кислорода: $4\text{OH}^- \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4e$. Изменение скорости сканирования приводит к относительному смещению катодных и анодных максимумов, однако значение $E_{\text{red/ox}}$ (0.35 В) остается величиной постоянной, не зависящей от скорости сканирования. Емкости сдвоенного анодного и соответствующего ему катодного максимума равны по величине и определяются количеством марганца в составе электрода. Разный вид анодного и катодного максимума объясняется, очевидно, ступенчатым протеканием процесса окисления металла. Отношение количества электричества, отвечающего первому анодному и катодному максимуму при потенциале -0.4 В, возрастает с 0.28 до 0.69 при увеличении скорости сканирования от 10 до 100 мВ/с. Это вызвано, очевидно, тем, что наряду с электрохимическим образованием HO_2^- в области катодной поляризации протекает его каталитическое разложение. При этом скорость второго процесса меньше скорости первого. В результате чего происходит накопление пероксид-

иона в порах электрода, причем тем большее, чем выше скорость сканирования.

В случае предварительного электрохимического восстановления электрода интенсивность первого анодного максимума возрастает, а фоновый ток при потенциалах выше 0.3 В увеличивается незначительно. Отношение количества электричества, отвечающего первому анодному максимуму и прошедшего за время экспонирования при потенциале -0.2 В, уменьшается от 0.5 до 0.06 с ростом времени предвосстановления от 0 до 500 с. Электрохимическое предокисление электрода существенно не изменяет характера I — E -кривой. Кривые в катодной области для разного времени предокисления практически сливаются в одну.

Изменение крайнего катодного значения потенциала (рис. 2, а) также влияет на интенсивность анодного максимума, отвечающего окислению HO_2^- . Сопоставление количества электричества, отвечающего восстановлению O_2 (Q_1) и окислению пероксид-иона (Q_2), показало, что при очевидном росте последнего отношение Q_2/Q_1 снижается с 0.52 до 0.44 при увеличении уровня катодной поляризации. Увеличение крайнего анодного значения потенциала (рис. 2, б) приводит вначале к незначительному уменьшению количества электричества, отвечающего первому анодному максимуму, а затем к его стабилизации при достижении потенциала перехода $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$. Очевидно, Mn^{4+} катализирует процесс окисления пероксид-иона.

Повышение температуры с 20 до 70 °С (рис. 3)

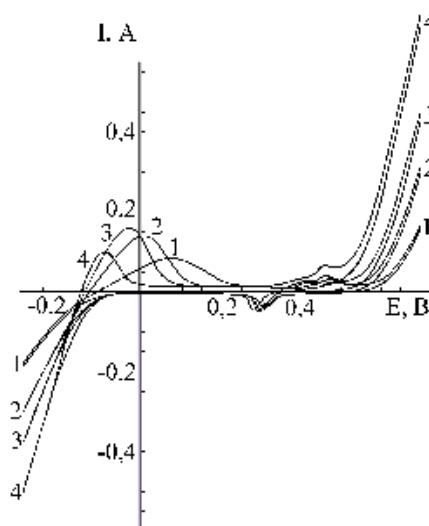


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы для электрода с МпТФП при температуре эксперимента, °С: 1 — 20 ; 2 — 40 ; 3 — 50 ; 4 — 70 .

по-разному влияет на тот или иной процесс. Изменение температуры оказывает более значительное влияние на скорость каталитического разложения пероксид-иона, чем на электровосстановление кислорода. Вследствие этого емкость электроокисления HO_2^- проходит через максимум при 40—45 °С. Влияние температуры на обратимый переход центрального иона металла-комплексобразователя незначительно. При смещении начального потенциала сдвоенного анодного и соответствующего ему катодного максимума в отрицательную область наблюдается некоторое увеличение емкости данных максимумов, что вызвано, очевидно, увеличением трехфазной границы вследствие снижения вязкости электролита. Влияние температуры на тангенс угла наклона линейного участка кривых для трех указанных выше процессов описывается следующими уравнениями:

$$\Delta I/\Delta E = 0.3 + 0.0434t \quad (\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^-),$$

$$\Delta I/\Delta E = -0.37 + 0.0459t \quad (\text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_2),$$

$$\Delta I/\Delta E = 0.57 + 0.0608t \quad (\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2).$$

Использование кислорода в качестве газа-окислителя приводит к увеличению электрохимической активности в ~1.7 раза, при этом соотношение емкости анодного и катодного максимумов для воздуха и кислорода одинаковое, ~0.34. На протекание остальных процессов концентрация кислорода не оказывает существенного влияния.

Поведение электродов в условиях воздействия циклической нагрузки обусловлено устойчивостью комплекса $\text{Mn}(\text{III})$ к действию иона-окислителя HO_2^- , образующегося в результате электровосстановления кислорода. Весь цикл ресурсных испытаний можно разбить на 3 стадии. На первой, приблизительно 20 заряд-разрядных циклов, происходит пропитка активного слоя, в результате чего улучшаются электрохимические характеристики в катодной области. Емкость переходного процесса $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ достигает максимального значения. При этом отношение количества электричества, пошедшего на восстановление O_2 и окисление HO_2^- , составило ~0.53. На второй стадии (20—70 циклов) происходит медленное ухудшение характеристик как в катодной, так и в анодной области. Основной причиной, вероятно, является разрушение лиганда пероксид-

ионом и переход Mn^{3+} в объем электролита, о чем свидетельствует уменьшение площади максимума обратимого перехода на ~80—90 %. К 80-му циклу соотношение емкости анодного и катодного максимумов становится близким к 1. Очевидно, из-за отсутствия в порах Mn^{n+} не происходит химическое разложение пероксид-иона, а электрохимическая реакция протекает на границе раздела каталитически активного и гидрозатворного слоев. На зарядной кривой достигается максимальная величина площади, отвечающая электроокислению HO_2^- . На третьей стадии (70—100 циклов) все характеристики электрода резко ухудшаются, а максимум, связанный с обратимым переходом центрального атома металла, практически отсутствует. Происходит, очевидно, механическое разрушение каталитически активного слоя под действием пероксид-иона.

Результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что используя комплекс марганца с тетрафенилпорфирином, можно получить эффективный катализатор восстановления кислорода для воздушного (кислородного) газодиффузионного электрода.

РЕЗЮМЕ. Методом циклічної вольтамперометрії вивчено окиснювально-відновну поведінку комплексу $\text{Mn}(\text{III})$ з тетрафенілпорфірином у складі кисневого газодифузійного електроду в лужному розчині. Різні режими електрохімічних досліджень дозволили ідентифікувати процеси, які спостерігаються на $I-E$ -кривих.

SUMMARY. Oxidation-reduction behavior of $\text{Mn}(\text{III})$ complex with tetraphenylporphyrin forming part of oxygen gas-diffusion electrode in alkaline solution has been studied with cyclic voltammometry. The various conditions of electrochemical researches have allowed to identify the processes observing on the $I-E$ -curves.

1. Яцимирский К.Б. // Успехи химии. -1990. -59, № 12. -С. 1960—1971.
2. Кублановский В.С., Пирский Ю.К., Степаненко О.Н., Рейтер Л.Г. // Вопросы химии и хим. технологии. Спец. вып. -1999. -№ 1. -С. 206—208.
3. Петров А.В., Базанов М.И., Силинг С.А. и др. // Тез. докл. V Междунар. конф. "Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики". -Саратов, 2002. -С. 132—134.
4. Базанов М.И. // Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. -Иваново, 1991.

УДК 543.541.5:547.562.1:542.958.6

В.Н. Зайцев, В.А. Халаф, Г.Н. Зайцева

ТВЕРДОФАЗНЫЙ ЭКСТРАГЕНТ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННОГО СОЛЮ АРИЛДИАЗОНИЯ, ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФЕНОЛА

Разработана схема получения нового твердофазного экстрагента (ТЭ) на основе кремнезема для селективного извлечения фенола из воды. Селективность действия ТЭ основана на образовании азосоединения между фенолом и ковалентно-закрепленной на поверхности SiO_2 солью диазония. Определены оптимальные условия извлечения фенола в варианте динамического сорбционного концентрирования. Полное извлечение фенола из воды достигается в интервале pH 7—10 и скорости пропускания $0.5 \text{ см}^3/\text{мин}$. При этом коэффициенты распределения фенола достигают $1 \cdot 10^4$ мл/г, а емкость до проскока фенола — 0.376 мг/г .

Высокая токсичность фенолов и их производных [1—2], способность к окислению [3—5] обуславливают потребность одновременного консервирования и концентрирования пробы на месте пробоотбора [6]. Наиболее перспективными для этих целей являются твердофазные экстрагенты (ТЭ) [7]. Для концентрирования фенолов применяют, например, пенополиуретан [8], карбонизованную древесную кору [9], модифицированные угли [10], волокна, покрытые полиакрилатом [11]. Извлечение фенола указанными сорбентами осуществляется или за счет образования межмолекулярных водородных связей или путем специфической сорбции матрицей. Поскольку оба взаимодействия относятся к слабым, то сродство твердофазного экстрагента к фенолам незначительно и, соответственно, степень их концентрирования невысокая. Кроме того, известные ТЭ — неселективные. Более перспективными, по нашему мнению, являются ТЭ, способные образовывать с фенолами прочные ковалентные связи, обеспечивающие высокие степени извлечения. Известно, что активированные (содержащие метильные, гидроксильные, амино- или другие донорные группы) фенолы легко образуют азосоединения с солями арилдиазония. Эта особенность используется для селективного фотометрического определения фенолов [12, 13]. Нами предпринята попытка создать твердофазный экстрагент на основе кремнезема, способный вступать в реакцию азосочетания с активированными фенолами в растворе. Высокая стабильность азосоединений фенола, селективность их образования могут обеспечить значительные преимущества ТЭ с иммобилизованными солями арилдиазо-

ния при селективном концентрировании активированных фенолов по сравнению с известными ТЭ.

Цель данной работы — изучить возможность применения твердофазного экстрагента на основе кремнезема, модифицированного солью арилдиазония, для селективного концентрирования и консервирования микроколичеств фенола из воды.

В качестве носителя использовали макропористый кремнезем — силохром (С-120) с ковалентно закрепленными аминопропильными группами, синтезированный по методике [14]. Концентрация аминопропильных групп на его поверхности составляла $1.8 \cdot 10^{-4}$ моль/г. Раствор модификатора — *n*-аминоацетофенона, перекристаллизованного из этилового спирта, готовили раствором навески реагента в толуоле (ч.д.а), диазотирующий раствор — смешиванием водных растворов 2 М HCl и 0.25 М NaNO_2 в соотношении 1:1. Для приготовления 0.01 М раствора KBf_4 в воде использовали препарат ч.д.а., без дополнительной очистки.

Исходный водный раствор (1 мг/мл) фенола, предварительно очищенного возгонкой, готовили согласно [15]. Растворы с меньшими концентрациями получали разбавлением исходного непосредственно перед использованием. Растворы 2% 4-аминоантипирина, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $2 \text{ М NH}_4\text{OH}$ и $0.01 \text{ М CH}_3\text{COOH}$, боратные и ацетатные буферные растворы с pH 4—10 готовили, как описано в работах [16]. pH растворов контролировали на иономере лабораторном И-160М. Оптическую плотность растворов измеряли на КФК-2. Спектры диффузного отражения полученных сорбентов регистрировали на спектрофотометре

© В.Н. Зайцев, В.А. Халаф, Г.Н. Зайцева, 2006

Specord M-40 относительно MgO, ИК-спектры с Фурье-преобразованием записывали в таблетках без наполнителя на спектрометре Nexus-470 фирмы Nicolet.

Диазонийарилкремнезем (ДА-SiO₂) синтезировали следующим образом: 10 г аминопропилсилохрома кипятили в 10 %-м растворе *n*-аминоацетофенона в толуоле в течение 1—3 ч, затем твердую фазу отфильтровывали и промывали в экстракторе Сокслета. Кремнезем массой (*m*) 0.1 г, содержащий на поверхности основание Шиффа (ШО-SiO₂), помещали в колонку диаметром 2.5 мм, и через нее пропускали 20 см³ раствора, содержащего 0.25 М NaNO₂ в 2 М HCl. Колонку промывали 5 см³ 0.01 М раствора KBF₄ и водой. Синтезированный диазонийарилкремнезем использовали сразу после получения.

Сорбционные характеристики ДА-SiO₂ исследовали в динамическом режиме. Для этого через колонку диаметром (*d*) 2.5 мм и высотой (*h*) 40 мм, наполненную ДА-SiO₂ (*m*=0.1 г) с помощью перистальтического насоса 2132 LKB Бромта пропускали 10 мл 10⁻⁴ М водного раствора фенола, варьируя его кислотность и скорость (*v*) пропускания. Для изучения оптимального времени диазотирования использовали 3.75·10⁻⁵ М раствор фенола с pH 8 и *v*=2 см³/мин. Степень извлечения фенола на ДА-Si изучали в зависимости от кислотности раствора (в интервале pH 4—10, *v*=2 см³/мин; скорости пропускания раствора фенола (при *v*=0.3—7 см³/мин и pH 9); количества пропущенного фенола (при pH 9 и *v*=0.5 см³/мин); степени разбавления раствора фенола (*V*=0.01—0.2 м³, pH 9, *v*=0.5 см³/мин, *n*_{фенола}=4 мкмоль). Равновесную концентрацию фенола в водной фазе определяли фотометрически по реакции с 4-аминоантипирином [12].

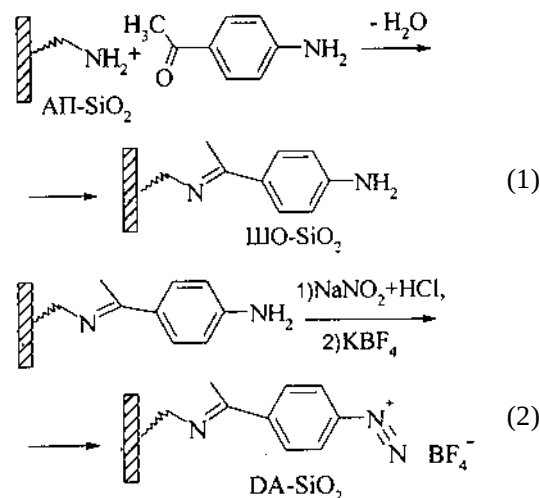
Границы стабильности во времени соли арилдиазония, ковалентно закрепленной на поверхности силохрома, изучали путем выдерживания ДА-SiO₂ в колонке в течение разных временных интервалов. После этого раствор фенола пропускали через колонку с кремнеземом в условиях, оптимальных для прохождения реакции азосочетания. Концентрацию неразложившихся диазогрупп устанавливали по уменьшению содержания фенола в растворе.

Количественные характеристики процесса сорбции рассчитывали, как описано в работе [17]. Количественную сорбцию (*A*) фенола твердофазными экстрагентами в динамическом режиме рассчитывали по формуле:

$$A = \sum_{i=1}^z (n_0 - n_k) / m,$$

где *n*₀ — количество молей вещества в объеме пробы до контакта с ДА-SiO₂; *n*_к — количество молей вещества в отобранной фракции (как правило 2 мл); *z* — число фракций; *m* — навеска сорбента, г.

Селективность адсорбции фенола на ДА-SiO₂ обеспечивается специфичностью реакции азосочетания активированных фенолов с иммобилизованными группами арилдиазония. Уменьшение вклада неспецифической сорбции на ТЭ достигается путем использования макропористой модификации кремнезема в качестве матрицы для иммобилизации. Ковалентное закрепление соли арилдиазония на кремнеземе осуществляли методом поверхностной сборки (схема 1 и 2):



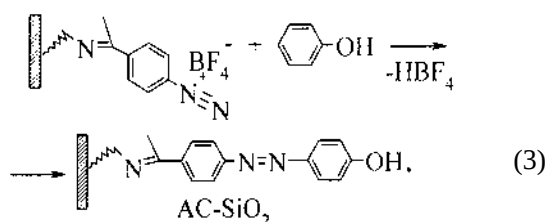
Для этого аминопропилкремнезем (АП-SiO₂) обрабатывали *n*-аминоацетофеноном, который образует с закрепленными группами основание Шиффа (схема (1)). Затем закрепленный ароматический амин диазотировали (схема (2)). Известно, что реакции на поверхности не происходят количественно. Поэтому необходимо учитывать возможность влияния непрореагировавших групп ТЭ. Особенностью предложенного метода синтеза ДА-SiO₂ является то, что аминопропильные группы, которые не вступили в реакцию образования основания Шиффа, при диазотировании количественно превращаются в адсорбционно неактивные спиртовые [18, 19].

Прохождение реакции по схеме (1) контролировали ИК-спектроскопически и по электронным спектрам диффузного отражения. В ИК-спектре ШО-SiO₂ возникают полосы, характерные

для валентных колебаний ароматического кольца при 1597 см^{-1} , $\nu(\text{C}(\text{ар})-\text{NH}_2)$ 1364 см^{-1} и $\nu(-\text{N}=\text{CH}-)$ 1629 см^{-1} . Первые две указывают на наличие ароматического амина в фазе кремнезема, последняя — на иммобилизацию амина за счет образования азометинового соединения по схеме (1). В электронных спектрах ШО-SiO₂ наблюдается полоса при $400\text{--}460\text{ см}^{-1}$, интенсивность и положение которой не изменяются после промывания химически модифицированного кремнезема толуолом, рабавленными растворами HCl и NaOH (pH 3—8). Учитывая отсутствие окраски у раствора модификатора и АП-SiO₂, можно сделать вывод, что возникновение желтой окраски ШО-SiO₂ обусловлено образованием иммобилизованного азометина по схеме (1).

Прохождение реакции диазотирования (схема (2)) контролировали по изменению окраски ШО-SiO₂ при обработке его раствором HNO₂. Установлено, что снижение интенсивности окраски ШО-SiO₂ происходит за 1—2 мин, после чего цвет ДА-SiO₂ существенно не изменяется. В спектрах диффузного отражения продукта обработки ШО-SiO₂ раствором HNO₂ наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения с максимумом при 450 нм. В ИК-спектрах ДА-SiO₂ наблюдается полоса поглощения при 2200 см^{-1} , характерная для колебаний $-\text{N}\equiv\text{N}^+$, которая свидетельствует об образовании соли арилдиазония по схеме (2).

Взаимодействие фенола с ДА-SiO₂ приводит к увеличению интенсивности окраски адсорбента, что свидетельствует о химическом взаимодействии адсорбата с функциональными группами ДА-SiO₂. В ИК-спектрах этих образцов полоса поглощения соли арилдиазония исчезает. Следовательно, фенол поглощается ДА-SiO₂ за счет образования азосоединения (АС-SiO₂) по схеме:



Изучение влияния времени пропускания диазотирующего реагента на емкость ДА-SiO₂ по фенолу показало, что с увеличением времени обработки ШО-SiO₂ азотистой кислотой сорбционная емкость ДА-SiO₂ уменьшается незначительно (рис. 1). Эффективность адсорбента уменьшается лишь на 17 % даже после 50 мин контакта реа-

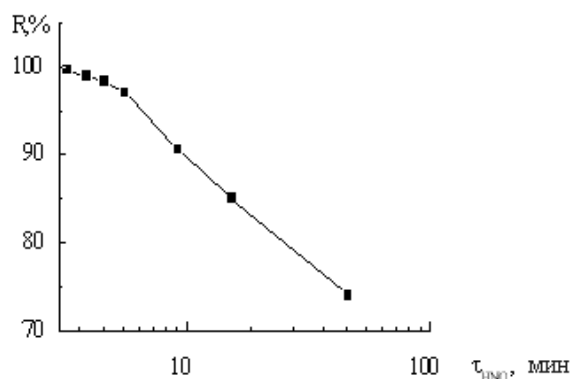


Рис. 1. Зависимость степени извлечения фенола на ДА-SiO₂ от времени пропускания HNO₂. $C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 3.75 \cdot 10^{-5}\text{ М}$; $C_{\text{HNO}_2} = 0.125\text{ М}$; $\nu_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 2\text{ см}^3/\text{мин}$; pH 8; $V_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 10\text{ см}^3$.

гентов. Как видно из рис. 1, максимальное извлечение фенола, а значит, и превращение групп ароматического амина в соль арилдиазония, происходит в течение 3—5 мин.

При изучении временной стабильности ДА-SiO₂ установлено, что емкость сорбента по фенолу в течение 3 ч не уменьшается. Значительное ослабление аффинности к фенолу наблюдается только после 24 ч его выдерживания в колонке.

Зависимость степени извлечения фенола из водных растворов при помощи ДА-SiO₂ от pH представлена на рис. 2. Как видно из рисунка, ДА-SiO₂ начинает извлекать фенол из водного раствора при pH > 7, достигая максимума при pH 10. АП-SiO₂ практически не извлекает фенол во всем изученном интервале pH (кривая 1).

Поскольку адсорбция фенола на ДА-SiO₂ происходит за счет химического взаимодействия с

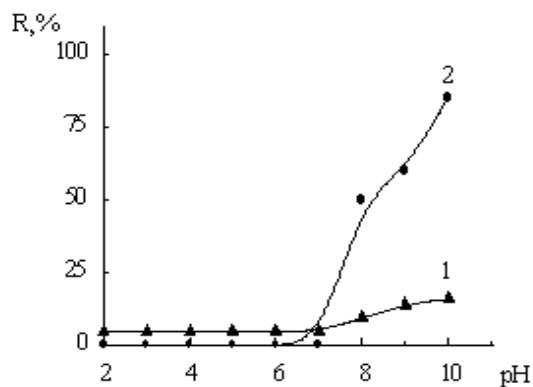


Рис. 2. Зависимость степени извлечения фенола на ДА-SiO₂ от pH раствора: 1 — АП-SiO₂, 2 — ДА-SiO₂. $C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 1 \cdot 10^{-4}\text{ М}$; $V_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 10\text{ см}^3$; $\nu_{\text{HNO}_2} = 7\text{ см}^3/\text{мин}$, $\nu_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 2\text{ см}^3/\text{мин}$.

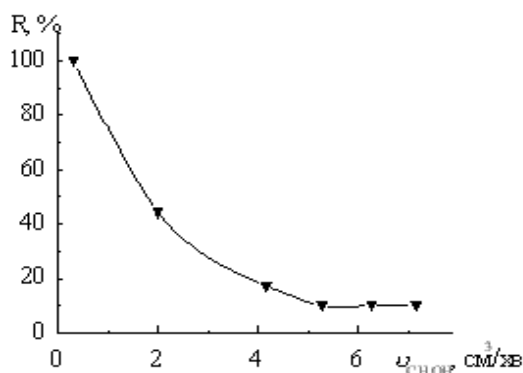


Рис. 3. Зависимость степени извлечения фенола на ДА-SiO₂ от скорости пропуска раствора. $C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $V_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 10 \text{ cm}^3$; $v_{\text{HNO}_2} = 7 \text{ cm}^3/\text{мин}$; pH 9.

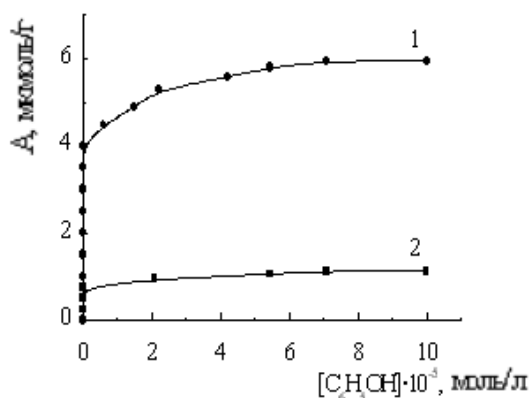


Рис. 4. Изотермы сорбции: 1 — ДА-SiO₂; 2 — АП-SiO₂. $C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $v_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 0.5$; $v_{\text{HNO}_2} = 7 \text{ cm}^3/\text{мин}$; pH 9.

функциональными группами адсорбента, необходимо учитывать возможные кинетические ограничения, характерные для реакции азосочетания. Как видно на рис. 3, увеличение скорости пропуска раствора фенола через колонку уменьшает эффективность его извлечения ДА-SiO₂. Количественное извлечение фенола из раствора достигается при $v=0.5 \text{ cm}^3/\text{мин}$ практически во всем интервале его концентраций, вплоть до достижения насыщения сорбента (рис. 4). Изотерма сорбции фенола имеет Н-тип, что свидетельствует о химической природе взаимодействия фенола с привитыми арилдiazониевыми группами и подтверждает вывод об адсорбции фенола по схеме (3). Это указывает на высокое сродство ДА-SiO₂ к фенолу, что позволяет достигать значительных степеней концентрирования. Интервалы концентраций фенола для его количественного извлечения на изотерме сорбции определяет область Генри. В этой области ДА-SiO₂ извлекает до 0.376 мг фенола на грамм ТЭ.

Путем пропуска водных растворов фенола с различной концентрацией через колонку ДА-SiO₂ были рассчитаны коэффициенты его распределения. Установлено, что в диапазоне концентраций фенола 10^{-4} — 10^{-7} M они достигают значений $12 \cdot 10^3 \text{ мл/г}$. Высокие значения коэффициентов распределения и сродство ДА-SiO₂ к фенолам делает предлагаемый адсорбент перспективным для твердофазной экстракции и консервирования микроколичеств фенола из природных и техногенных объектов.

РЕЗЮМЕ. Розроблено схему одержання нового твердофазного екстрагенту (ТЕ) на основі кремнезему для селективного вилучення фенолу з води. Селективність дії ТЕ базується на утворенні азосполуки між фенолом і ковалентно-закріпленої на поверхні SiO₂ солі арилдiazонію. Встановлено оптимальні умови вилучення фенолу в варіанті динамічного сорбційного концентрування. Повне вилучення фенолу з води досягається в інтервалі pH 7—10 і швидкості пропускання $0.5 \text{ cm}^3/\text{хв}$. При цьому коефіцієнти розподілу досягають $1 \cdot 10^4 \text{ мл/г}$, а ємність до проскоку фенолу — 0.376 мг/г .

SUMMARY. The scheme of a new solid phase extractant (SPhE) preparation scheme on the silica bases was developed for selective extraction of phenol from water. The selectivity of SPhE action is based on the formation of azocompound between phenol and covalently bonded groups of arylidiazonium salt on the silica surface. The optimum conditions of phenol extraction in the mode of dynamic sorption concentration were determined. It's shown that the complete extraction of phenol from water reaches in the range of pH 7—10 and the flow rate $0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Thus the distribution coefficients of phenol become $1 \cdot 10^4 \text{ ml/g}$, and capacity till phenol breakthrough — 0.376 mg/g .

1. Грушко Я. М. Вредные органические соединения в промышленных выбросах в атмосферу. -Л.: Химия, 1986.
2. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе / Пер. с англ. -М.: Химия, 1983.
3. Sjoblad R.D., Minard R.D., Bollag J.-M. // Pestic. Biochem. Physiol. -1976. -№ 6. -P. 457—463.
4. Yasuhara A., Okatami T., Shibamoto T. // Environ. Sci. Technol. -2003. -№ 37. -P. 1563—1567.
5. Evans C.S., Dellinger B. // Ibid. -2003. -№ 37. -P. 1325—1330.
6. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. -М.: Химия, 1984.
7. Кагановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. -Л.: Химии. 1990.
8. Мьшиак Е.Н., Дмитриенко С.Г., Шаповалова Е.Н. и др. // Журн. аналит. химии. -1997. -52, № 10. -С. 1036—1041.
9. Edgehill R.U., Lu G.Q. // J. Chem. Technol. and Bio-technol. -1988. -71, № 1. -P. 27—34.
10. Haghsersht F., Lu G.Q. // Energy & Fuels. -1998.

- № 12. -Р. 1100—1107.
11. Moeder M., Schrader S., Franck U., Popp P. // Fresenius' J. Anal. Chem. -1997. -357, № 3. -Р. 326—332.
 12. Коренман И М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. -М.: Химия, 1975.
 13. Khelaf K.D., Hasan B.A., Morales-Rubio A. et al. // Analyst. -1994. -41, № 4. -Р. 547—548.
 14. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. -Харьков: Фолио, 1997.
 15. ГОСТ 4212-76. Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического, нефелометрического и других видов анализа. -Введ. 01.01.1977.
 16. Коростылев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -М.: Наука, 1974.
 17. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. -М.: Наука, 1988.
 18. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. -М.: Химия, 1974. -Т. I.
 19. Faltynki K.H., Jezorek J.R. // Chromatographia. -1986. -22. -Р. 5—11.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Поступила 04.06.2004

УДК 543.422:(546.49+546.48+546.81)

О.Ю. Сухарева, С.М. Сухарев, М.В. Сливка, С.Ю. Чундак

РОЗРОБКА МЕТОДИК ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ (Hg, Cd, Pb) В ОБ'ЄКТАХ ДОВКІЛЛЯ

Показана можливість екстракційно-фотометричного визначення сумарного і роздільного вмісту важких металів (Hg, Cd, Pb) в об'єктах довкілля з використанням 4-феніл-3-(4-піридил)-5-тіооксо-4,5-дигідро-1Н-1,2,4-триазол-1-карбодитіонової кислоти та основного барвника астрафлосину FF. На основі проведених досліджень утворення та екстракції йонних асоціатів металів із досліджуваними реагентами розроблені методи визначення вмісту важких металів у природних водах та ґрунтах.

Серед різноманітних проявів сучасної екологічної кризи найбільш загрозливого характеру набуває забруднення об'єктів навколишнього середовища. Це приводить до деградації природного середовища, погіршення умов життя людей тощо. Сполуки важких металів посідають особливе місце серед антропогенних забруднювачів довкілля. Йони важких металів і їх сполуки характеризуються не тільки високою токсичністю [1], але і здатністю до біоаккумуляції. Тому моніторинг вмісту сполук важких металів в об'єктах довкілля є актуальним. Крім того, часто виникає потреба оцінки сумарного забруднення об'єктів природного середовища сполуками важких металів, причому дослідження необхідно проводити безпосередньо на місці пробовідбору.

Для визначення вмісту важких металів у різноманітних об'єктах використовують ряд методів аналізу, які мають різні можливості і застосовуються у відповідності із поставленою метою. Для оперативного контролю об'єктів природного середовища кількість надійних і недорогих методів є обмеженою, що спонукає до пошуку нових аналітичних форм для визначення цих сполук. Зручними, простими і недорогими в апаратурному

оформленні залишаються фотометричні та екстракційно-фотометричні методи аналізу, які є достатньо чутливими і точними. Для фотометричного або екстракційно-фотометричного визначення йонів металів використовуються різні реагенти [2—6], проте пошук нових аналітичних форм для визначення йонів важких металів триває.

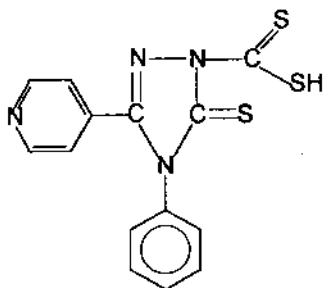
В ряді робіт [7—12] нами показано, що ефективними реагентами для визначення йонів важких металів, зокрема Hg (II), Cd (II) та Pb (II), є тіопохідні 1,2,4-триазолу, які в присутності основних барвників утворюють з йонами металів йонні асоціати (ЙА), що вилучаються органічними розчинниками. Такі аналітичні форми придатні для ефективного визначення йонів важких металів у різноманітних об'єктах, причому ряд таких екстракційних систем характеризуються високою селективністю, особливо що стосується визначення ртуті (II). В той же час, пошук нових більш ефективних реагентів для екстракційно-фотометричного визначення важких металів є актуальним, особливо що стосується сумарного визначення цих сполук в об'єктах довкілля.

Метою даної роботи є вивчення процесів утворення та екстракції йонних асоціатів Hg (II),

© О.Ю. Сухарева, С.М. Сухарев, М.В. Сливка, С.Ю. Чундак, 2006

Cd (II) та Pb (II) з 4-феніл-3-(4-піридил)-5-тіооксо-4,5-дигідро-1Н-1,2,4-триазол-1-карбодитіоною (ФПТТК) та основним барвником астрафлосином FF (АФ) і, на основі цих досліджень, розробка методик визначення сумарного і роздільного вмісту сполук важких металів в об'єктах природного середовища.

Реагент ФПТТК являє собою слабку одноосновну кислоту ($pK_a=6.0$). Він синтезований, очищений та ідентифікований на кафедрі органічної хімії Ужгородського національного університету. Структура реагенту наведена нижче:



Стандартний розчин реагенту ФПТТК (0.01 М) готували розчиненням його точної наважки в диметилформаміді (ДМФА), а розчини меншої концентрації — відповідним розведенням вихідного ДМФА.

У роботі використано комерційний препарат основного барвника астрафлосину FF (хлоридна сіль). Стандартний водний розчин барвника (0.001 М) готували розчиненням точної його наважки у бідистильованій воді.

Вихідні стандартні водні розчини йонів металів (0.1 М) готували із наважки відповідних нітратів металів (х.ч.). Вихідні розчини йонів металів підкислювали нітратною кислотою до $pH \approx 1$, а точну концентрацію йонів металів у розчинах встановлювали титриметрично [13]. Розчини менших концентрацій (0.001—0.0001 М) готували відповідним розведенням вихідних безпосередньо перед дослідженням. Вплив нітрат-йонів на величину оптичної густини екстрактів ЙА металів враховували шляхом додавання в контрольні досліді відповідних кількостей нітрат-йонів.

У процесі дослідження використовували спектрофотометри СФ-46 та СФ-10, фотоелектроколориметри КФК-3 та КФК-2МП, контроль pH розчинів, створюваного ацетатним буферним розчином, проводили pH -метром ОР-211/1. ІЧ-спектри поглинання реєстрували на Specord IR-75.

Для знаходження оптимальних умов утворення та екстракції ЙА важких металів з досліджуваними реагентами вивчено вплив різних факторів на ефективність вилучення ЙА металів.

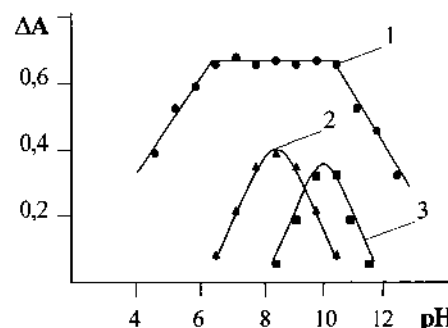


Рис. 1. Вплив кислотності середовища на оптичну густину толуєних екстрактів ЙА металів з ФПТТК та АФ: 1 — ЙА Hg (II); 2 — ЙА Cd (II); 3 — ЙА Pb (II). $C_{Me(II)} = 2 \cdot 10^{-5}$, $C_{ФПТТК} = 4 \cdot 10^{-4}$, $C_{АФ} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{ДМФА} = 4\%$ об.; $\lambda = 540 \pm 10$ нм; $l = 0.5$ см; $\tau_{екстр} = 1$ хв.

На рис. 1 показано вплив кислотності водного середовища на оптичну густину толуєних екстрактів ЙА металів з ФПТТК та АФ. З наведеного рисунку видно, що в межах pH 6.3—10.5 ефективно вилучається толуеном ЙА Hg (II) з ФПТТК та АФ. Для ефективного вилучення ЙА Cd (II) оптимальним є pH 8.0—9.0, а для ЙА Pb (II) — pH 10.0—10.5. Сумарний вміст важких металів можна визначити при $pH \approx 9.0$. Регулюванням pH водного розчину можна досягти селективності визначення йонів меркурію (II) з використанням досліджуваних реагентів. При pH 6.0 визначенню Hg (II) не заважають Cd (II) та Pb (II).

Вивчення впливу реагентів на повноту зв'язування йонів металів у комплекс та ефективність вилучення толуеном ЙА металів з ФПТТК та АФ показали, що комплексоутворення йонів металів з ФПТТК проходить ступінчасто. Як приклад на рис. 2 показано вплив концентрації реагентів на ефективність вилучення толуеном ЙА меркурію

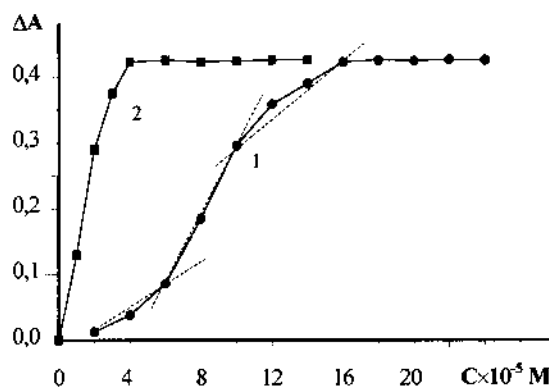


Рис. 2. Вплив концентрації реагентів (ФПТТК (1) та АФ (2)) на повноту вилучення толуеном ЙА меркурію (II): 1 — $C_{АФ} = 2 \cdot 10^{-4}$; 2 — $C_{ФПТТК} = 4 \cdot 10^{-4}$ М. $C_{Hg(II)} = 2 \cdot 10^{-5}$ М; $l = 0.3$ см; $C_{ДМФА} = 10\%$ об.; pH 9.0; $\tau_{екстр} = 1$ хв.

(II). Видно кілька перегинів на кривій "насичення" по ліганду, що свідчить про складний характер комплексоутворення.

У попередніх роботах [7—12] нами було показано, що введення в екстракційну систему водорозчинних донорно-активних органічних розчинників дозволяє покращувати хіміко-аналітичні та метрологічні характеристики методів визначення металів. Найбільш ефективним виявлявся ДМФА, тому в даній роботі також вивчено вплив цього фактору на ефективність вилучення ЙА металів. Із даних рис. 3 видно, що оптимальною концентрацією ДМФА у водній фазі є 8—12 % об., причому спостерігається значне пригнічення екстракції контрольного дослід, що покращує метрологічні характеристики методу аналізу.

Для знаходження оптимальних умов утворення та екстракції ЙА металів з ФПТТК та АФ вивчено вплив тривалості екстракції на повноту

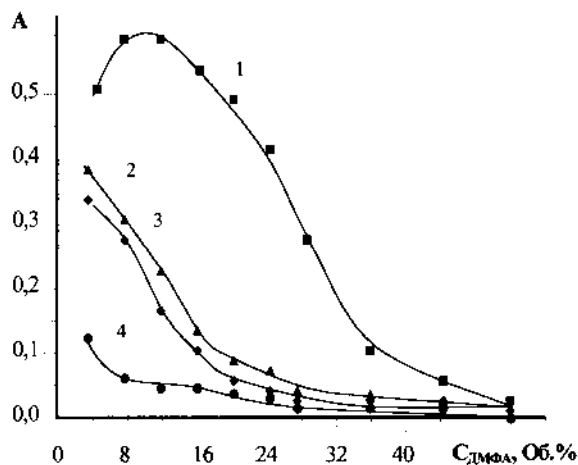


Рис. 3. Вплив концентрації ДМФА на ефективність вилучення толуеном ЙА металів з ФПТТК та АФ: 1 — ЙА Нг (II); 2 — ЙА Cd (II); 3 — ЙА Pb (II); 4 — контрольний дослід. $C_{Me(II)} = 2 \cdot 10^{-5}$, $C_{ФПТТК} = 4 \cdot 10^{-4}$, $C_{АФ} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $\lambda = 540 \pm 10$ нм; $l = 0.5$ см; $\tau_{екстр} = 1$ хв.

вилучення ЙА металів, можливість проведення концентрування йонів металів з використанням досліджуваних екстракційних систем, визначено ступінь вилучення толуеном ЙА металів тощо. Як екстрагенти випробовували ароматичні вуглеводні (бензен та його гомологи), естери ацетатної кислоти тощо. Найбільш ефективними виявились гомологи бензену, а найбільш зручним екстрагентом є толуен. При його використанні досягається необхідна повнота вилучення ЙА металів і він менш токсичний, ніж бензен.

Побудовані відповідні градувальні графіки для екстракційно-фотометричного визначення металів у вигляді їх ЙА з ФПТТК та АФ, записані спектри світлопоглинання толуенних екстрактів ЙА металів і визначені основні хіміко-аналітичні характеристики ЙА металів. Результати дослідження представлені в табл. 1.

Вивчення впливу сторонніх йонів на екстракційно-фотометричне визначення йонів важких металів з ФПТТК та АФ показало, що аналогічну реакцію утворення ЙА з досліджуваними реагентами дають рівні кількості Au (III), а ступінь утворення та вилучення ЙА Ag (I) та Pt (II) є незначним (<20 %). За оптимальних умов інші катіони практично не заважають визначенню важких металів, хоча ряд катіонів, зокрема Cu (II), Ni (II), Co (II), Fe (II), утворюють комплекси з ФПТТК типу $[MeL_2]^0$. Для усунення їх впливу слід додавати надлишок реагентів. При додаванні до системи (перед ФПТТК) комплексону III йони Cd (II) та Pb (II) маскуються, що дозволяє ефективно визначати вміст Hg (II). Його визначенню заважають лише рівні кількості Au (III) і 10-кратні кількості Ag (I) та Pt (II). При додаванні до системи аскорбінової кислоти (перед ФПТТК) йони Hg (II) та Au (III) відновлюються до металів і не заважають визначенню Cd (II) та Pb (II). На жаль, взаємний вплив цих йонів усунути практично неможливо.

Т а б л и ц я 1

Хіміко-аналітичні характеристики йонних асоціатів важких металів з ФПТТК та АФ ($n=6$, $P=0.95$)

Йонний асоціат	$pH_{опт}$	Толуен		$R, \%$		Межі Г.Г., мг/дм ³
		$\epsilon \cdot 10^4$	$\lambda_{max}, \text{нм}$			
$[Hg(ФПТТК)_2]^- \cdot АФ^+$	6.3—10.5	8.75 ± 0.24	560	$R_1=85.8$, $R_2=14.1$		до 8.0
$[Cd(ФПТТК)_2]^- \cdot АФ^+$	8.0—9.0	7.16 ± 0.18	560	$R_1=73.4$, $R_2=26.3$		до 3.36
$[Pb(ФПТТК)_2]^- \cdot АФ^+$	10.0—10.5	6.43 ± 0.27	560	$R_1=69.5$, $R_2=28.9$		до 6.12

П р и м і т к а. Межі Г.Г. — межі концентрацій лінійності градувального графіку, R — ступінь вилучення толуеном ЙА металу.

Дослідження даних екстракційних систем показало, що з їх використанням можливе проведення концентрування йонів металів. Так, можливе 10-кратне концентрування йонів ртуті (II), 3-кратне — йонів кадмію (II) та 2-кратне — йонів плюмбуму (II) з реагентами ФПТТК та АФ (як екстрагент використовувався толуен).

На основі проведених досліджень нами розроблені та апробовані методики екстракційно-фотометричного визначення вмісту важких металів у природних водах та ґрунтах. Правильність методик перевірена методом добавок, а результати визначення представлені в табл. 2, 3.

Пропоновані методики характеризуються простотою виконання та мають задовільні метрологічні характеристики, вони є експресними, що дозволяє їх рекомендувати для оперативного моніторингу об'єктів довкілля. Слід зазначити, що в жодному із представлених зразків не спостерігалось перевищення гранично допустимої концентрації важких металів.

Сумарне визначення металів.

А. Аналіз природних вод. 10.0 см³ досліджуваної води переносили у ділильну лійку, додавали 1.0 см³ 0.01 М розчину ФПТТК (у ДМФА), 0.5 см³ ДМФА, 0.5 см³ 0.001 М водного розчину АФ і доводили до об'єму 15.0 см³ 1 М буферним розчином (рН 9.0). До розчину додавали 5.0 см³ толуену, екстрагували протягом 1 хв і після роз-

шарування фаз вимірювали оптичну густину екстракту при 560 ± 20 нм у кюветах з l=0.5 см відносно екстракту контрольного дослід.

Сумарний вміст важких металів у водах (в ммоль/дм³ або мг/дм³) знаходили за градувальним графіком або методом добавок. Можна проводити візуальне порівняння інтенсивності забарвлення екстрактів із побудованою наперед стандартною шкалою.

Б. Аналіз ґрунтів. 20.0 г повітряно-сухого ґрунту обробляли 50.0 см³ 0.01 М розчину сульфатної кислоти і, після настоювання протягом 5 хв при перемішуванні, шляхом фільтрування через паперовий фільтр (синя смужка) одержували фільтрат. 5.0 см³ фільтрату переносили в ділильну лійку і далі робили так, як при аналізі природних вод, доводячи об'єм водної фази до 10.0 см³ (без додавання ДМФА).

Результати сумарного визначення вмісту важких металів у природних водах і ґрунтах представлені в табл. 2, 3.

Визначення ртуті (II).

А. Аналіз природних вод. 40.0 см³ досліджуваної води переносили в ділильну лійку, додавали 2.0 см³ 0.05 М розчину трилону Б, 1.0 см³ 0.01 М розчину ФПТТК (в ДМФА), 4.0 см³ ДМФА, 0.5 см³ 0.001 М водного розчину АФ і до об'єму 50.0 см³ доводили 1 М буферним розчином (рН

8.0). До розчину додавали 5.0 см³ толуену, екстрагували протягом 1 хв і після розшарування фаз вимірювали оптичну густину екстракту при 560 ± 20 нм у кюветах з l=0.5 см відносно екстракту контрольного дослід.

Вміст ртуті у водах знаходили за градувальним графіком, який був побудований з використанням стандартного розчину ртуті (II) в аналогічних умовах. Результати визначення ртуті у водах представлені в табл. 2.

Б. Аналіз ґрунтів. 20.0 г повітряно-сухого ґрунту обробляли 50.0 см³ 0.01 М розчину сульфатної кислоти і, після настоювання протягом 5 хв при перемішуванні, шляхом фільтрування через паперовий фільтр (синя смужка) одержували фільтрат. 5.0 см³ фільтрату переносили в ділильну лійку, додавали 1.0 см³

Т а б л и ц я 2

Результати сумарного визначення важких металів та визначення ртуті в природних водах (n=6, P=0.95)

Проба	Σ металів		Hg	
	Введено металів, ммоль/дм ³	Знайдено металів, ммоль/дм ³ / S _r	Введено Hg, мкг/дм ³	Знайдено Hg, мкг/дм ³ / S _r
№ 1 (р. Жденієвка, смт. Жденієво)	— 0.001	0.0002 / 0.067 0.0012 / 0.053	— 1.0	0.08 / 0.084 1.10 / 0.056
№ 2 (р. Тиса, м. Чоп)	— 0.001	0.0003 / 0.063 0.0013 / 0.051	— 1.0	0.11 / 0.074 1.10 / 0.053
№ 3 (р. Латориця, м. Мукачево)	— 0.001	0.0001 / 0.069 0.0011 / 0.054	— 1.0	Не знайдено 1.04 / 0.064
№ 4 (р. Уж, м. Ужгород)	— 0.001	Не знайдено 0.001 / 0.057	— 1.0	Не знайдено 1.03 / 0.061
№ 5 (р. Уж, смт. Перечин)	— 0.001	Не знайдено 0.001 / 0.059	— 1.0	Не знайдено 1.01 / 0.065

П р и м і т к а. Всі водойми в межах Закарпаття, з яких відібрано проби, відносяться до водоймів I категорії за призначенням. Орієнтовна допустима концентрація ΣMe = 0.001 ммоль/дм³, ГДКв для ртуті — 0.0005 мг/дм³ (сан.-токс.).

Т а б л и ц я 3

Результати сумарного визначення важких металів та визначення ртуті в ґрунтах ($n=6$, $P=0.95$)

Проба	Σ металів		Hg	
	Введено металів, ммоль/кг	Знайдено металів, ммоль/кг / S_r	Введено Hg, мг/кг	Знайдено Hg, мг/кг / S_r
№ 1 (в районі с. Вишково)	— 0.005	0.0011 / 0.054 0.0062 / 0.043	— 2.0	0.24 / 0.064 2.21 / 0.048
№ 2 (в районі смт. Жденієво)	— 0.005	0.0006 / 0.058 0.0055 / 0.047	— 2.0	0.13 / 0.069 2.17 / 0.051
№ 3 (в районі смт. Великий Березний)	— 0.005	0.0008 / 0.054 0.0057 / 0.042	— 2.0	0.09 / 0.071 2.12 / 0.055

П р и м і т к а. Всі ґрунти відібрані в межах Закарпаття на орних площах. ГДК_г для ртуті — 2.1 мг/кг.

0.05 М розчину трилону Б, 1.0 см³ 0.01 М розчину ФПТТК (в ДМФА), 0.5 см³ 0.001 М водного розчину АФ і до об'єму 10.0 см³, доводили 1 М буферним розчином (рН 8.0). Далі робили так, як при аналізі природних вод.

Результати визначення ртуті у ґрунтах представлені в табл. 3, з даних якої випливає, що методики є достатньо правильними і відтворюваними. Зразки води і ґрунтів для дослідження представлені Закарпатським обласним управлінням екології та природних ресурсів. Одержані нами результати аналізу зразків узгоджуються з даними відповідної лабораторії.

Крім цього, методами ізомольярних серій і зсуву рівноваг нами встановлено склад утворюваних ЙА металів і показано, що мольне відношення компонентів ЙА складає Me(II) : ФПТТК : АФ = 1:3:1. Були виділені ЙА металів у твердому стані (з екстрактів шляхом упарювання екстрагенту) і записані їх ІЧ-спектри поглинання. На основі порівняння ІЧ-спектрів ЙА металів та ФПТТК зроблено висновок про спосіб координації ФПТТК з йонами металів. Так, інтенсивна смуга поглинання при 2564 см⁻¹, яка проявляється в ІЧ-спектрі ФПТТК, віднесена нами до симетричних коливань групи S—H ліганду. В ІЧ-спектрі ЙА металів ця смуга поглинання відсутня. Це свідчить про те, що в процесі комплексоутворення проходить відщеплення йону гідрогену від кожної координованої молекули ліганду.

Крім того, за даними ІЧ-спектрів, ЙА металів з ФПТТК та АФ не містять молекул води і гідроксил-йонів.

РЕЗЮМЕ. Показана можливість екстракційно-фотометричного визначення суммарного і окремого вмісту важких металів (Hg, Cd, Pb) в об'єктах навколишнього середовища з використанням 4-феніл-3-(4-піридил)-5-тиооксо-4,5-дигідро-1Н-триазол-1-карбодитіонової кислоти і основного красителя астрафлосина FF. На основі проведених досліджень утворення і екстракції іонних асоціатів металів з досліджуваними реагентами розроблені методики визначення вмісту металів в природних водах і ґрунтах.

SUMMARY. A possibility of extractive-photometric determination of the total and separate contents of heavy metals in objects of environment with new reagents 4-phenyl-3-(4-pyridyl)-5-thiooxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-thiazol-1-carbodithionic acid and basic dye of astrafloksinum FF has showed.

1. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I–IV групп / А.Л. Бандман и др. -Л.: Химия, 1988.
2. Роева Н.Н., Саввин С.Б. // Журн. аналит. химии. -1992. -**47**, № 10–11. -С. 1750–1764.
3. Гладышев В.П., Левицкая С.А., Филиппова Л.М. Аналитическая химия ртути. -М.: Наука, 1974.
4. Щербов Д.П., Матвеев М.А. Аналитическая химия кадмия. -М.: Наука, 1972.
5. Роева Н.Н., Сапарова Л.В., Саввин С.Б. // Журн. аналит. химии. -1995. -**50**, № 9. -С. 931–935.
6. Juskowiak B., Szczepaniak W., Ciszewska W. // Euroanalyses 5. Book. Abstr. -Krakow, 1984. -Р. 411.
7. Чундак С.Ю., Сухарева О.Ю., Сухарев С.М. та ін. // Укр. хім. журн. -1997. -**63**, № 3. -С. 37–41.
8. Сухарев С.Н., Чундак С.Ю., Сухарева О.Ю., Сливка М.В. // Химия и технол. воды. -1997. -**19**, № 5. -С. 474–480.
9. Пат. 22944 А України, МКИ G01N 31/22. -Опубл. 05.05.98.
10. Сухарева О.Ю., Чундак С.Ю., Сухарев С.М. // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. хім., 1998. -Вип. 3. -С. 147–149.
11. Сухарева О.Ю., Сухарев С.М. // Там же. -2002. -Вип. 8. -С. 17–19.
12. Чундак С.Ю., Сухарева О.Ю., Сухарев С.М. // Тез. доп. XV Укр. конф. з неорган. хімії. -Київ, 2001. -С. 186.
13. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -М.: Изд-во АН СССР, 1962.

УДК 541.651+547.321+547.539

А.Я. Ильченко, Л.М. Ягупольский

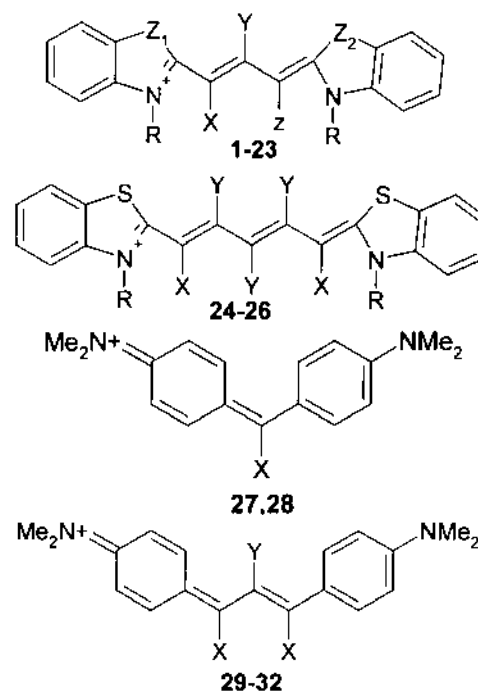
ВЛИЯНИЕ АТОМОВ ФТОРА В ПОЛИМЕТИНОВОЙ ЦЕПИ
НА СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Методом молекулярных орбиталей Паризера–Парра–Попла (ППП) с новыми параметрами рассчитаны молекулы симметричных и несимметричных полиметиновых красителей, содержащих атомы фтора в полиметиновой цепи. Получены максимумы поглощения, близкие к экспериментальным. Показано электронодонорное влияние атома фтора в цепи на спектры поглощения. Подтверждено предсказание о возможности существования полиметиновых красителей с полностью фторированной цепью.

Исследование влияния атомов фтора в полиметиновой цепи на спектры поглощения цианиновых красителей проведено пока на небольшом числе типов красителей — на производных бензотиазола, бензоксазола и частично хинолина [2]. Однако уже на примере этих красителей обнаружены некоторые принципиальные закономерности. Найдено, например, что атом фтора в цепи влияет на спектры поглощения как электронодонорный заместитель, несмотря на его высокую электроотрицательность. Сравнение спектральных эффектов большого ряда заместителей в цепи, например, в β - и α,γ -замещенных тиакарбоцианинах, показало, что на спектры поглощения красителей преимущественно влияют эффекты сопряжения заместителей [3–5], в том числе атома фтора, проявляющего, как известно [6], электронодонорный эффект сопряжения. На примере полностью фторированного в цепи тиакарбоцианина [7–9] показана возможность существования красителей с полностью фторированной полиметиновой цепью. Однако проблема влияния атомов фтора в цепи полиметиновых красителей на спектры поглощения требует теоретического обоснования найденных эмпирических закономерностей.

В настоящей работе предпринята попытка исследования влияния атомов фтора в цепи на спектры поглощения полиметиновых цианиновых красителей методом ППП с набором параметров, описанных в работах [1, 10]. Проведены расчеты молекул красителей с атомами фтора в различных положениях полиметиновой цепи. Для всех типов красителей использовались параметры, приведенные в работах [1, 10]. Для атомов фтора применялись следующие параметры: по-

тенциалы ионизации в валентном состоянии $I_F = 34.46$ эВ, двухцентровые интегралы $\beta_{CF} = -2.67$ эВ, одноцентровые интегралы электронного отталкивания $\gamma_{FF} = 9.00$ эВ. Длина связи CF принята 0.13 нм. Расчеты проводились с конфигурационным взаимодействием, учитывающим четыре одновозбужденные конфигурации (CI 2×2). Выполнены расчеты для катионов симметричных и несимметричных красителей 1–32. В таблице приведены рассчитанные максимумы поглощения и силы осцилляторов электронных переходов для красителей 1–32 и экспериментально найденные максимумы поглощения известных красителей [2].



Рассчитанные и экспериментальные максимумы поглощения красителей 1–32

Краситель	Z ₁	Z ₂	X	Y	Z	$\lambda_{\text{расч}}, \text{ нм}$	f	$\lambda_{\text{эксп}}, \text{ нм}$ [2]
1	S	S	H	H	H	558.2	0.813	558
2	S	S	H	F	H	542.7	0.795	522
3	S	S	F	H	H	576.0	0.818	567
4	S	S	F	H	F	593.8	0.825	592
5	S	S	F	F	H	560.4	0.800	545
6	S	S	F	F	F	577.9	0.807	578
7	S	CH=CH	H	H	H	578.1	0.787	578
8	S	CH=CH	F	H	H	597.8	0.797	598
9	S	CMe ₂	H	H	H	542.1	0.778	542
10	S	CMe ₂	F	H	H	558.4	0.780	560
11	O	O	H	H	H	484.3	0.692	485
12	O	O	F	H	H	499.5	0.704	500
13	O	O	F	H	F	514.4	0.715	517
14	CH=CH	CH=CH	H	H	H	604.1	0.816	605
15	CH=CH	CH=CH	F	H	H	629.5	0.825	635
16	CH=CH	CH=CH	F	H	F	653.9	0.838	—
17	CH=CH	CH=CH	F	F	F	636.2	0.817	—
18	NMe	NMe	H	H	H	498.3	0.795	498
19	NMe	NMe	F	H	F	537.7	0.804	—
20	NMe	NMe	F	F	F	523.6	0.793	—
21	CMe ₂	CMe ₂	H	H	H	549.9	0.783	550
22	CMe ₂	CMe ₂	F	H	F	580.5	0.805	—
23	CMe ₂	CMe ₂	F	F	F	561.9	0.784	—
24			H	H		646.1	0.953	650
25			F	H		686.2	0.971	703
26			F	F		664.8	0.941	—
27			H			609.6	0.774	610
28			F			585.9	0.736	588
29			H	H	H	697.8	0.859	700
30			F	H	H	671.1	0.829	693
31			H	F	H	716.0	0.868	—
32			F	F	F	661.9	0.814	—

Из таблицы видно, что рассчитанные методом PPP с новыми параметрами максимумы поглощения известных красителей очень близки к экспериментально наблюдаемым и соответствуют представлению об атоме фтора как электронодонорном заместителе. Аналогично другим электронодонорным заместителям атомы фтора в α - и α,γ -положениях полиметиновой цепи симметричных красителей существенно смещают максимумы поглощения в длинноволновую сторону, а в β -положении — в сторону коротких волн в соответствии с правилом Ферстера–Дьюара–Нотта [11–13].

Тиакарбоцианин 6 с полностью фторирован-

ной трехметиновой цепью поглощает свет в значительно более длинноволновой области, чем не замещенный в цепи краситель 1, и имеет высокую интенсивность поглощения, что подтверждается как экспериментальными данными [7–9], так и расчетом (большим значением силы осциллятора $f=0.807$). Таким образом, расчет методом PPP подтверждает ранее высказанное предположение [7–8] о возможности существования нового типа полиметиновых красителей с полностью фторированной цепью.

Удовлетворительные результаты расчетов молекул известных красителей позволило нам предсказать максимумы поглощения неизвестных красителей, например, производных хинолина (красители 16, 17), бензимидазола (красители 19, 20), индоленина (красители 22, 23). На основании расчетов методом PPP нами предсказаны также максимумы поглощения красителей 26 и 32 с полностью фторированными более длинными полиметиновыми цепями (см. таблицу).

Квантово-химический метод PPP с предложенными в данной серии работ параметрами и с учетом конфигурационного взаимодействия небольшого числа одновозбужденных состояний (CI 2x2) позволяет находить максимумы поглощения симметричных, несимметричных и замещенных в цепи полиметиновых красителей с довольно высокой точностью и дает возможность интерпретировать, обсуждать, а также предсказывать спектры поглощения различных полиметиновых красителей. Атомы фтора в полиметиновой цепи влияют на цвет красителей как электронодонорные заместители в соответствии с правилом Ферстера–Дьюара–Нотта. Метод PPP показывает возможность существования стабильных и интенсивно окрашенных полиметиновых красителей с полностью фторированной цепью.

РЕЗЮМЕ. Методом молекулярних орбіталей Парізера–Парра–Попла з новими параметрами розраховані молекули симетричних та несиметричних поліметинових барвників, які мають атоми фтору в поліметиновому ланцюзі. Одержані максимуми поглинання, близькі до експериментальних. Показаний електронодонорний вплив атомів фтору в ланцюзі на спектри поглинання. Підтверджене передбачення про можливість існування поліметинових барвників.

SUMMARY. The Pariser–Parr–Pople (PPP) molecular orbital method with new parameters was applied to calculation of molecules of symmetrical and unsymmet-

rical polymethine dyes containing the fluorine atoms in polymethine chain. The calculated absorption maxima were close to observed ones. The electron donating effect of fluorine atoms in chain on the absorption spectra was found. The opportunity of existence of the various polymethine dyes containing the completely fluorinated chain was shown.

1. Ильченко А. Я. // Укр. хим. журн. -2005. -71. № 8. -С. 103—107.
2. Ягупольский Л.М., Ильченко А.Я., Гандельсман Л.З. // Успехи химии. -1973. -52. -С. 1732—1759.
3. Ильченко А.Я., Лифшиц Э.Б., Ягупольский Л.М. // Там же. -1978. -44, № 9. -С. 942—947.
4. Ильченко А.Я. // Укр. хим. журн. -1978. -44. -С. 1187—1191.

5. Ильченко А.Я., Ковальчук Р.Е., Ягупольский Л.М. // Журн. орган. химии. -1973. -9, № 8. -С. 1744—1748.
6. Ягупольский Л.М., Ильченко А.Я., Кондратенко Н.В. // Успехи химии. -1974. -43, № 1. -С. 64—94.
7. Ягупольский Л.М., Кульчицкий М.М., Ильченко А.Я. // Журн. орган. химии. -1972. -8, № 11. -С. 2447.
8. Кульчицкий М.М., Ильченко А.Я., Ягупольский Л.М. // Там же. -1973. -9, № 4. -С. 827—832.
9. Ягупольский Л.М., Ильченко А.Я., Кульчицкий М.М. // Докл. АН СССР. -1973. -209, № 1. -С. 138.
10. Ильченко А.Я. Журн. орган. фарм. химии. -2004. -2, № 1. -С. 45.
11. Forster T. // Z. Phys. Chem. -1940. -48. -S. 12—31.
12. Dewar M.J.S. // J. Chem. Soc. -1950. -P. 2329—2334.
13. Knott E.B. // Ibid. -1951. -P. 1024—1028.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 02.08.2004

УДК 547.825

В.Д. Дяченко

СИНТЕЗ И АЛКИЛИРОВАНИЕ 4-[4-ГИДРОКСИ(МЕТОКСИ)ФЕНИЛ]-3-ЦИАНО-6,7-ДИГИДРО-5Н-[1]ПИРИНДИН-2(1Н)-ТИОНОВ

Трехкомпонентной конденсацией 4-гидрокси(метокси)бензальдегидов, цианотиоацетамида и N-(1-циклопентенил)морфолина получены 4-[4-гидрокси(метокси)фенил]-3-циано-6,7-дигидро-5Н-[1]пириндин-2(1Н)-тионы, при алкилировании которых синтезированы соответствующие замещенные 2-алкилтио[1]пириндины и тиено[2,3-*b*]пириндины.

Среди производных пириндина найдены вещества с противовоспалительной [1—3], противосудорожной [4], антидепрессантной [5] и антибактериальной [6] активностью. Физиологические свойства фенольных соединений, широко представленных в растительном мире [7], общеизвестны [8—10]. Логично предположить перспективность создания биологически активных веществ путем объединения в одну молекулу пиридиновых и фенольных фрагментов. С целью поиска подходов к соединениям такого класса нами исследована трехкомпонентная конденсация 4-гидрокси(метокси)-бензальдегидов I, цианотиоацетамида II и N-(1-циклопентенил)морфолина III в этаноле при 20 °С. Показано, что данное взаимодействие, в ходе которого, по-видимому, возникают интермедиаты (IV—VII), приводит к образованию 4-[4-гидрокси(метокси)фенил]-3-циано-6,7-дигидро-5Н-[1]пириндин-2(1Н)-тионов VIII.

4-Арилзамещенные пириндин-2(1Н)-тионы были получены ранее при рециклизации енамино-

нитрилов ряда 1,3-дитиа-4-циклогексена [11], 4-алкилзамещенные — при трехкомпонентной конденсации алифатических альдегидов, цианотиоацетамида и N-(1-циклопентенил)морфолина [12], а 4-спироциклогексанзамещенные — путем взаимодействия циклогексилиденцианотиоацетамида с N-(1-циклопентенил)морфолином [13].

Схема разработанного нами синтеза соединений VIII включает образование 4-гидрокси(метокси)бензилиденцианотиоацетамидов IV как результат реакции Кневенегеля. Далее происходит алкилирование их енамином III по Сторку [14], что приводит к соответствующему аддукту V. Последний претерпевает внутримолекулярное переаминирование, заканчивающееся образованием гетероциклической системы VI. В дальнейшем происходит отщепление морфолина и образование соединения VII. Последующее окисление его в условиях реакции, по-видимому, кислородом воздуха, приводит к 4-[4-гидрокси(метокси)фенил]-3-циано-2,6-дигидро-5Н-[1]пи-

риндин-2-(1H)-тионам VIII.

Замена в данной конденсации енамина III циклопентаном не приводит к получению соединений VIII, так как при этом происходит димеризация замещенных тиаминов коричной кислоты IV в замещенные 3,4-дигидро-2H-тиопираны, образование которых замечено ранее [15]. Этот факт можно объяснить пониженной нуклеофильностью циклопентанона по сравнению с его енамином III [16, 17].

Строение замещенных [1]пириндин-2(1H)-тионов подтверждено данными физико-химических (табл. 1) и спектральных (табл. 2) исследований, а также химическими превращениями. Так, при алкилировании их алкилгалогенидами IX в растворе ДМФА в присутствии КОН получены соответствующие органические сульфиды X. В то же время применение в этой реакции в качестве основания EtONa приводит к образованию замещенных тиено[2,3-*b*]пириндинов XI, что соответствует общим закономерностям химии замещенных 3-цианопириндин-2(1H)-тионов и их конденсированных аналогов [18—20]. Таким образом, повышение основности среды способствует более быстрой циклизации соединений X в производные тиено[2,3-*b*]пириндинов XI.

ИК-спектры соединений X содержат полосы поглощения, характерные для валентных колебаний сопряженной цианогруппы в области 2218—2225 см⁻¹. В то же время при переходе к трициклическим системам XI таковые отсутствуют. Вместо них появляются характеристические полосы поглощения валентных и деформационных колебаний аминогруппы в области 3174—3416 и 1640—1648 см⁻¹ соответственно. В спектрах ПМР соединений X, помимо характерных сигналов протонов ароматических заместителей, Z и триметиленового фрагмента, присутствуют сигналы группы SCH₂ в области 4.04—4.73 м.д. При переходе к тиенопириндинам XI вместо них видно уширенный синглет протонов аминогруппы при δ 5.61—6.85 м.д.

ИК-спектры сняты на спектро-

фотометре ИКС-40 в вазелиновом масле. Спектры ПМР записывали на приборах Gemini-200 (199.975 МГц) — для соединений VIII а,б, X а-д, XI а-г и Varian Mercury-400 (400.397 МГц) — для соединений X е-з. Масс-спектр соединения VIII б регистрировали на спектрометре Kratos MS-890 (70 эВ) с применением прямого ввода вещества в ионный источник. Температуры плавления определяли на блоке Кофлера. Чистоту синтезированных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент — смесь ацетон : гептан (3:5), проявитель — пары иода.

4-[4-Гидроксифенил]-3-циано-6,7-дигидро-5H-[1]пириндин-2(1H)-тионы (VIII а,б). К рас-

Т а б л и ц а 1

Температуры плавления, выходы и данные элементного анализа соединений VIII а,б, X а-з, XI а-г

Соединение	T _{пл} , °C (растворитель для кристаллизации)	Выход, %	Найдено Вычислено, %			Брутто-формула
			C	H	N	
VIII а	318—320* (EtOH)	75	<u>67.02</u> 67.14	<u>4.36</u> 4.51	<u>10.27</u> 10.44	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ OS
VIII б	263—265 (EtOH)	81	<u>67.95</u> 68.05	<u>4.81</u> 5.00	<u>10.04</u> 9.92	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ OS
X а	174—175 (BuOH)	79	<u>73.61</u> 73.72	<u>4.87</u> 5.06	<u>7.76</u> 7.82	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ OS
X б	202—204 (PrOH)	86	<u>65.58</u> <u>65.63</u>	3.92 4.07	<u>6.50</u> 6.66	C ₂₃ H ₁₇ ClN ₂ O ₂ S
X в	186—188 (AcOH)	73	<u>71.86</u> 71.98	<u>4.86</u> 5.03	<u>7.12</u> 6.99	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₂ S
X г	251—253 (BuOH)	70	<u>68.87</u> 69.01	<u>4.30</u> 4.46	<u>12.26</u> 12.38	C ₂₆ H ₂₀ N ₄ O ₂ S
X д	228—230 (i-PrOH)	76	<u>67.95</u> 68.06	<u>4.87</u> 5.00	<u>10.03</u> 9.92	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ OS
X е	249—251 (BuOH)	84	<u>68.55</u> 68.71	<u>4.07</u> 3.99	<u>5.92</u> 6.16	C ₂₆ H ₁₈ N ₂ O ₄ S
X ж	254—256 (BuOH)	69	<u>59.64</u> 59.70	<u>4.11</u> 4.29	<u>13.15</u> 13.26	C ₂₁ H ₁₈ N ₄ O ₂ S ₂
X з	101—109 (AcOH)	72	<u>65.81</u> 65.95	<u>5.72</u> 5.80	<u>7.26</u> 7.32	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₃ S
XI а	282—284** (BuOH)	68	<u>62.60</u> 62.75	<u>4.57</u> 4.65	<u>13.02</u> 12.91	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ O ₂ S
XI б	184—186 (AcOH)	79	<u>71.85</u> 71.98	<u>4.87</u> 5.03	<u>7.92</u> 6.99	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₂ S
XI в	143—144 (AcOH)	64	<u>69.65</u> 69.75	<u>4.98</u> 5.15	<u>6.42</u> 6.51	C ₂₅ H ₂₂ N ₂ O ₃ S
XI г	138—140 (AcOH)	70	<u>65.11</u> 65.20	<u>5.32</u> 5.47	<u>7.58</u> 7.60	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₃ S

* При 200 °C; ** при 230 °C происходит сублимация.

Т а б л и ц а 2

Данные ИК- и ПМР-спектров соединений VIII а,б, X а–з, XI а–г (* — сигналы накладываются)

Соединение	ИК-спектр, ν , см^{-1}	Спектр ПМР, δ , м.д., J, Гц						
		ОН, ш.с или ОМе, с	$\text{C}_{(5)}\text{H}_2$, т	$\text{C}_{(6)}\text{H}_2$, т	$\text{C}_{(7)}\text{H}_2$, т	Ar, 2 д	SCH_2 , с или NH_2 , ш.с	$\text{N}_{(1)}\text{H}$, ш.с или Z
VIII а	2218 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 3615 (ОН)	9.74	2.68, $J=7.62$	2.07	2.96, $J=7.68$	6.86 и 7.27, $J=8.58$	—	14.10
VIII б	2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$)	3.87	2.67, $J=7.26$	2.09	3.00, $J=7.50$	7.04 и 7.42, $J=8.78$	—	14.23
X а	2225 (CN), 3604 (ОН)	9.64	2.85, $J=7.46$	2.09	3.07, $J=7.50$	6.85 и 7.22, $J=8.66$	4.48	7.21 м (3H, Ph), 7.40 м (2H, Ph)
X б	1714 ($\text{C}=\text{O}$), 2223 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 3610 (ОН)	9.70	2.76* м	2.01	*	6.85 и 7.25, $J=8.58$	4.72	7.52 д и 8.05 д (по 2H, C_6H_4 , $J=8.46$)
X в	1715 ($\text{C}=\text{O}$), 2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 3586 (ОН)	9.79	2.48, $J=7.55$	2.03	2.83, $J=7.14$	6.88 и 7.29, $J=8.58$	4.73	2.46 с (3H, Me), 7.95 д и 7.32 д (по 2H, C_6H_4 , $J=7.84$)
X г	1760 (CONH), 2222 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 3608 (ОН)	9.67	2.87, $J=7.64$	2.13	3.18, $J=6.76$	6.84 и 7.24, $J=8.36$	4.22	7.52 м (3H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 8.22 д (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.68$), 8.69 м (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 10.62 ш.с (1H, NH)
X д	2219 (CN), 3614 (ОН)	9.62	2.83, $J=7.16$	2.06	3.02, $J=7.14$	6.84 и 7.22, $J=7.50$	2.58*	*
X е	1715, 1684 ($\text{C}=\text{O}$), 2225 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 3600 (ОН)	9.76	2.79* м	2.02	*	6.89 и 7.28, $J=8.08$	4.73	7.43 т (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.24$), 7.50 д (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.24$), 7.79 т (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.95 д (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.04$), 8.71 с (1H, $\text{C}_{(4)}\text{H}$ кумарина)
X ж	1674 (CONH), 2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$)	3.81	2.82, $J=7.24$	2.05	2.95, $J=7.62$	7.04 и 7.37, $J=6.74$	3.81	7.02 д и 7.40 д (по 1H, $\text{C}_{(3)}\text{H}$ и $\text{C}_{(4)}\text{H}$ тиазола соответственно, $J=3.44$), 12.26 ш.с (1H, NH)
X з	1698 ($\text{C}=\text{O}$), 2218 ($\text{C}\equiv\text{N}$)	3.85	2.87, $J=7.24$	2.08	2.99, $J=7.74$	7.04 и 7.39, $J=8.78$	4.04*	0.93 т (3H, Me, $J=7.50$), 1.65 м (2H, CH_2), 4.04* м (2H, OCH_2)
XI а	1644 δ (NH_2), 1672 (CONH), 3190, 3287, 3406 (NH_2), 3611 (ОН)	7.95	2.70, $J=7.25$	2.05	3.03, $J=7.62$	6.85 и 7.12, $J=8.69$	5.89	7.01 ш.с (2H, CONH ₂)
XI б	1648 δ (NH_2), 1719 ($\text{C}=\text{O}$), 3205, 3314, 3396 (NH_2)	3.90	2.74, $J=7.52$	2.12	3.10, $J=7.72$	7.16 и 7.38, $J=8.58$	6.85	7.55 м (3H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.74 д.д (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=5.98$)
XI в	1647 δ (NH_2), 1715 ($\text{C}=\text{O}$), 3185, 3216, 3391 (NH_2)	3.88	2.73, $J=7.26$	2.13	3.08, $J=7.62$	7.04 и 7.26, $J=8.62$	5.61	5.26 с (2H, OCH_2), 7.34 м (5H, Ph)
XI г	1640 δ (NH_2), 1722 ($\text{C}=\text{O}$), 3174, 3225, 3416 (NH_2)	3.86	2.70, $J=7.52$	2.09	3.06, $J=7.74$	7.09 и 7.30, $J=8.56$	5.62	1.31 т (3H, Me, $J=7.02$), 4.23 к (2H, OCH_2)

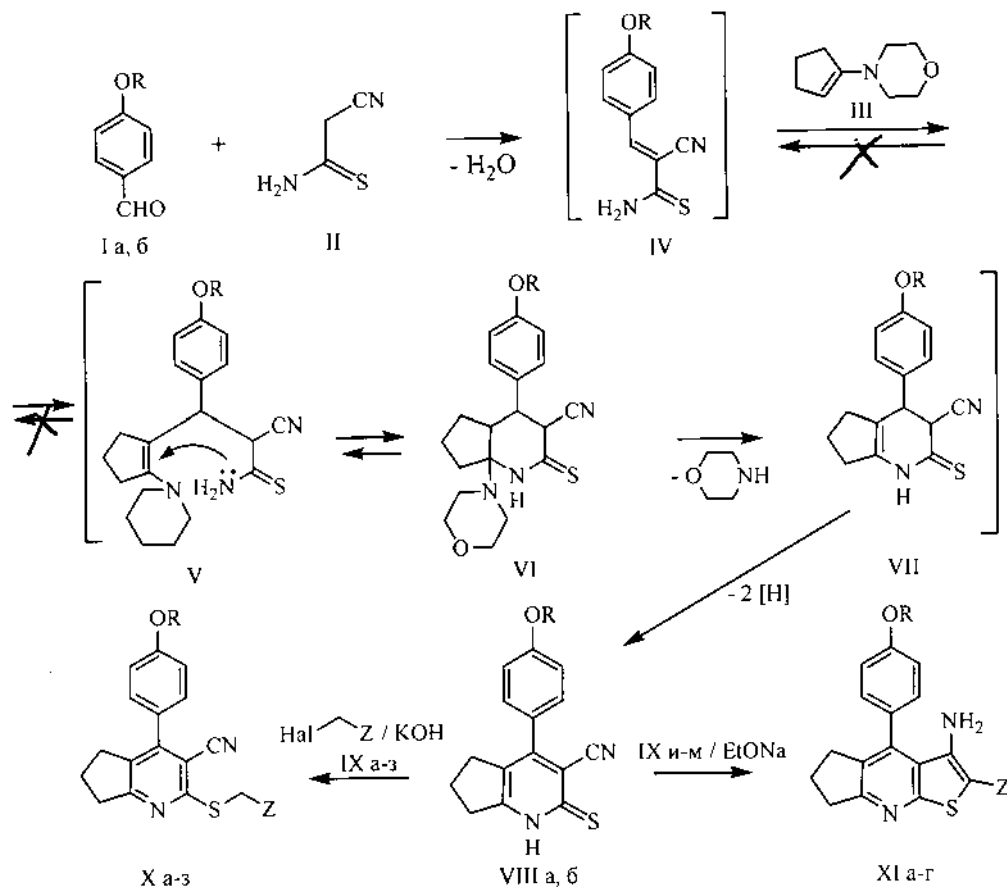
твору 10 ммоль ароматического альдегида I в 15 мл абсолютного этанола при 20 °С прибавляли 1.0 г (10 ммоль) цианотиоацетамида II и 1 каплю морфолина, после чего перемешивали 15 мин. К образовавшейся суспензии прибавляли 1.5 г (10 ммоль) енамина III и перемешивали 1 ч, после чего оставляли на сутки при комнатной температуре. Затем реакционную смесь разбавляли 10 %-й соляной кислотой до pH 5. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали последовательно водой, этанолом, гексаном (табл. 1, 2).

Масс-спектр соединения (VIII б) (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 284 $[M+2]^+$ (7), 283 $[M+1]^+$ (14), 282 $[M]^+$ (100), 281 $[M-1]^+$ (96), 267 (12), 251 (21), 238 (9), 223 (5), 205 (7), 190 (6), 178 (8), 165 (4), 152 (8), 141 (9), 127 (6), 115 (6), 77 (4), 65 (5), 51 (4), 39 (8).

4-[4-Гидрокси(метокси)фенил]-3-циано-6,7-ди-

гидро-2-Z-метилтио-5H-[1]тириндины (X а-з). К перемешиваемому раствору 10 ммоль пириндинтиона VIII в 10 мл ДМФА прибавляли 5.6 мл (10 ммоль) 10 %-го водного раствора KOH, а затем 10 ммоль алкилгалогенида IX. Реакционную смесь перемешивали 2 ч и оставляли на сутки, после чего разбавляли равным объемом воды. Образовавшийся осадок отделяли, промывали водой, этанолом и гексаном (табл. 1, 2).

3-Амино-4-[4-гидрокси(метокси)фенил]-6,7-дигидро-2-Z-5H-[1]тиено[2,3-b]пириндины (XI а-г). К перемешиваемому раствору 10 ммоль пириндинтиона VIII в 10 мл ДМФА прибавляли 10 мл раствора, приготовленного из этанола и 0.23 г (10 ммоль) Na, и 10 ммоль соответствующего алкилгалогенида IX и-м, после чего перемешивали 30 мин. Затем реакционную смесь разбавляли равным объемом воды, отфильтровывали образовав-



I, VIII а: R=H; б: R=Me; IX а: Hal=Cl, Z=Ph; б: Hal=Br, Z=4-ClC₆H₄CO; в: Hal=Br, Z=4-MeC₆H₄CO; г: Hal=Cl, Z=хинолинил-8-карбамоил; д: Hal=I, Z=H; е: Hal=Br, Z=кумаринил-3-карбонил; ж: Hal=Cl, Z=тиазолил-2-карбамоил; з: Hal=Cl, Z=CO₂Pr; и: Hal=Cl, Z=CONH₂; к: Hal=Br, Z=PhCO; л: Hal=Cl, Z=CO₂CH₂Ph; м: Hal=Cl, Z=CO₂Et; X а-е: R=H; а: Z=Ph; б: Z=4-ClC₆H₄CO; в: Z=4-MeC₆H₄CO; г: Z=хинолинил-8-карбамоил; д: Z=H; е: Z=кумаринил-3-карбонил; X ж: R=Me, Z=тиазолил-2-карбамоил; з: R=Me, Z=CO₂Pr; XI а: R=H, Z=CONH₂; б: R=Me, Z=PhCO; в: R=Me, Z=CO₂CH₂Ph; г: R=Me, Z=CO₂Et.

шийся осадок и промывали водой, этанолом и гексаном (табл. 1, 2).

РЕЗЮМЕ. Трьохкомпонентною конденсацією 4-гідрокси(метокси)бензальдегідів, ціанотіоацетаміду та N-(1-циклопентенил)морфоліну одержані 4-[4-гідрокси(метокси)феніл]-3-ціано-6,7-дигідро-5H-[1]піриндин-2-(1H)-тіони, при алкілюванні яких синтезовано відповідні заміщені 2-алкілтіопіриндини та тієно[2,3-*b*]піриндини.

SUMMARY. Three-component condensation of 4-hydroxy(methoxy)benzaldehydes, cyanothioacet-amide and N-(1-cyclopentenyl)morpholine gives 3-cyano-4-[4-hydroxy(methoxy)phenyl]-6,7-dihydro-5H-[1]pyrindine-2(1H)-thiones, were used in the synthesis of corresponding substituted 2-alkylthio[1]pyrindines and [1]thieno[2,3-*b*]pyrindines.

1. Галеева Р.Н., Рудометова Е.В., Гаврилов М.Ю. и др. // Хим.-фарм. журн. -1997. -№ 2. -С. 37, 38.
2. Пат. 2128651, Россия, МПК⁶ С 07 Д 221/04/. -Опубл. 10.04.99.
3. Заявка 97110472/04, Россия, МПК⁶ С 07 Д 221/04/. -Опубл. 10.05.99.
4. Галеева Р.Н., Холдеева В.А., Гаврилов М.Ю. и др. // Хим.-фарм. журн. -1996. -№ 6. -С. 18, 19.
5. Галеева Р.Н., Атмани Р., Гаврилов М.Ю. и др. // Там же. -1998. -№ 11. -С. 15, 16.
6. Смирнова Т.А., Гаврилов М.Ю., Воронина Э.В. и др. // Там же. -1998. -№ 2. -С. 13, 14.

7. Блажей А. Фенольные соединения растительного происхождения. -М.: Мир, 1977.
8. Швайка Ол. Основы синтезу лікарських речовин. -Донецьк: Східний видавничий дім, 2002.
9. Тринус Ф.П., Мохорт Н.А., Клебанов Б.М. Нестероидные противовоспалительные средства. -Киев: Здоров'я, 1975.
10. Фенольные соединения и их физиологические свойства // Материалы 2-го Всесоюз. симп. по фенольным соединениям, 17-21 мая 1971 г. в Алма-Ате. -Алма-Ата: Наука, 1973.
11. Шаранин Ю.А., Шестопалов А.М., Промоненков В.К. и др. // Журн. орган. химии. -1984. -Вып. 7. -С. 1539-1553.
12. Дяченко В.Д., Кривоколыско С.Г., Литвинов В.П. // Химия гетероцикл. соединений. -1998. -№ 1. -С. 81-85.
13. Дяченко А.Д., Десенко С.М., Дяченко В.Д. // Там же. -2002. -№ 6. -С. 845, 846.
14. Вацуро К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии. -М.: Химия, 1976. -С. 384.
15. Brunskill J.S.A., Asish De // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. -1978. -№ 6. -Р. 629-633.
16. Фрейманис Я.Ф. Химия енаминокетонів, енаминоиминів, енаминотионов. -Рига: Зинатне, 1974.
17. Успехи органической химии. / Под ред. И.Л. Кнунянца. -М.: Мир, 1966. -Т. 4. -С. 142.
18. Внутримолекулярное взаимодействие нитрильной и С-Н, О-Н и S-Н-групп / Под ред. Ф.С. Бабичева. -Киев: Наук. думка, 1985.
19. Дяченко В.Д. Дисс. ... докт. хим. наук. -М., 1998.
20. Кайгородова Е.А., Василен В.К., Крапивин Г.Д. // Деп. в ВИНТИ 24.08.01, № 1901. -В 2001.

Луганский национальный педагогический университет им. Т. Шевченко

Поступила 01.03.2004

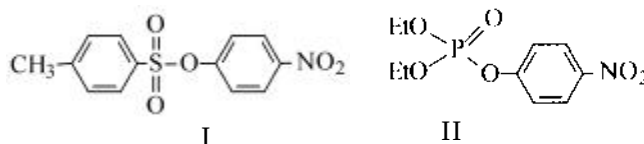
547.541.127/8

В.А. Савелова, И.А. Белоусова, **Ю.С. Симаненко**, А.Ф. Попов, А.А. Матвеев, В.Н. Матвиенко

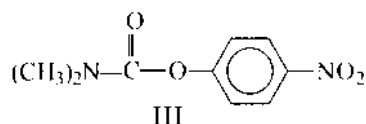
ВЛИЯНИЕ КАТИОНА R_4N^+ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ Et_4NOH И Bu_4NOH НА СКОРОСТЬ РАСЩЕПЛЕНИЯ ЭФИРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Показано, что зависимость скорости реакции OH^- -иона с 4-нитрофениловыми эфирами 4-толуолсульфоновой, диэтилфосфорной и N,N-диметилкарбаминовой кислот от концентрации (c , моль/л) электролита R_4NOH ($R = Et, n-Bu$) в воде в координатах уравнения $\ln k = \ln k_0 + \nu c$ имеет вид ломаной линии с величинами $\nu_0 \approx 0$ ($c = 0 \div 1$ моль/л) и $\nu_1 \gg 0$ ($c = 1 \div 1.9$ моль/л). Значения ν_1 не зависят от температуры и для $n-Bu_4NOH$ больше, чем для Et_4NOH . Эти факты интерпретированы с позиций структурирующего влияния катиона R_4N^+ на воду как растворитель.

Ранее [1] нами был установлен необычный характер влияния концентрации тетраалкиламмоний галогенидов $R_4N^+ \cdot X^-$ (c , моль/л) на скорость щелочного гидролиза следующих электрофильных субстратов в воде:



© В.А. Савелова, И.А. Белоусова, **Ю.С. Симаненко**, А.Ф. Попов, А.А. Матвеев, В.Н. Матвиенко, 2006



Зависимость скорости реакции (k , л/(моль·с) — константа скорости второго порядка) в координатах $\ln k$ — c в области концентраций Et_4NOH от 0 до 5 моль/л имеет вид ломаной линии, состоящей из трех участков. Каждый из них описывается уравнением прямой со своим значением параметра ϵ :

$$\ln k = \ln k_0 + \epsilon(c - c_0). \quad (1)$$

На первом участке ($c=0\div 1.5$ моль/л) скорость реакции практически не зависит от концентрации соли ($\epsilon_0 \sim 0$, $c_0=0$). На втором ($c=1.5\div 3.5$ моль/л; $\epsilon_1 > 0$, $c_0=1.5$ моль/л) и на третьем ($c=3.5\div 4.5$ моль/л; $\epsilon_2 > \epsilon_1$, $c_0=3.5$ моль/л) участках наблюдается довольно высокая чувствительность скорости реакции к концентрации электролита. Величины ϵ_1 и ϵ_2 заметно различаются, но практически не зависят от температуры в интервале 15—60 °С и слабо зависят от природы субстрата. Наблюдаемые закономерности объяснены [1] с привлечением идеи о структурирующем влиянии катиона R_4N^+ на воду как растворитель, вследствие чего изменяется энергия сольватации участвующих в реакции частиц и, как следствие, скорость реакции.

Предполагается [2, 3], что структурирующий (деструктурирующий) эффект ионов зависит от их размера. В этой связи представляется интересным выяснить влияние на скорость реакций тетраалкиламмониевых электролитов, различающихся размером катиона. С этой целью в настоящей работе изучена кинетика реакции OH^- -иона с 4-нитрофениловыми эфирами 4-толуолсульфоновой (I), диэтилфосфорной (II) и N,N-диметилкарбаминовой (III) кислот в водных растворах тетраалкиламмоний гидроксидов R_4NOH ($\text{R} = \text{Et}$, $n\text{-Bu}$), начиная с разбавленных растворов и вплоть до их концентраций в торговых препаратах при температурах 15—60 °С.

В более ограниченном объеме получены также данные по кинетике реакции Bu_4NOH с эфирами I и II в метаноле (25 °С), в котором по результатам работы [4] прогнозируется тот же механизм влияния концентрированных растворов электролитов R_4NX на скорость, что и в воде.

Как и в предыдущих работах [1, 4, 5], ско-

рость реакции изучали при соотношении концентраций субстрата (S) и OH^- -иона $[\text{S}] < [\text{OH}^-]$. Константу скорости второго порядка (k , л/моль·с) рассчитывали путем деления константы скорости псевдопервого порядка (с^{-1}) на концентрацию R_4NOH (ср. [1, 4]). Результаты кинетических исследований для реакции в водных растворах представлены на рис. 1 в виде зависимости $\lg k$ от концентрации R_4NOH . Как и в случае, когда в качестве электролита выступает Et_4NCl [1, 4], зависимость в указанных координатах при различных температурах имеет вид ломаной линии. Третий участок (по аналогии с Et_4NCl [1]) здесь не достигается из-за огра-

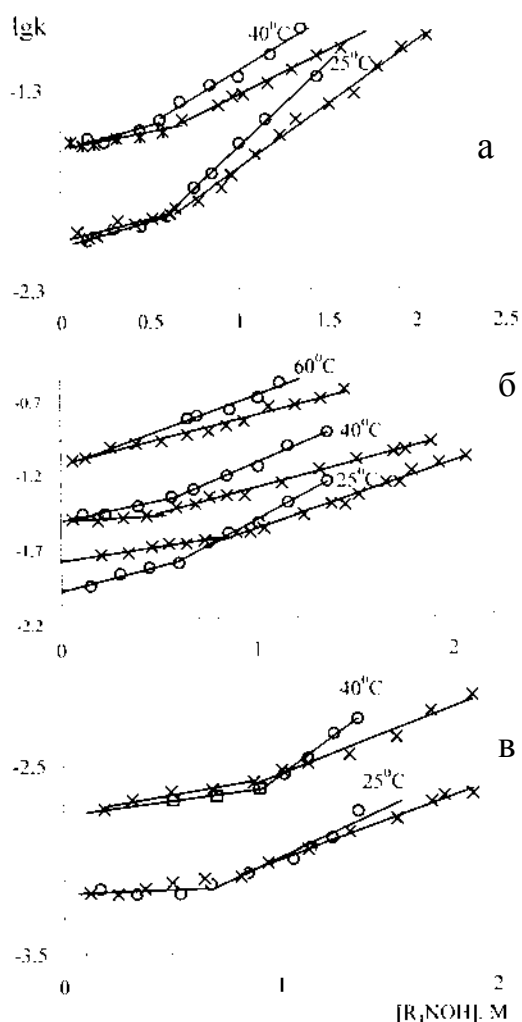


Рис. 1. Зависимость величин $\lg k$ от концентрации R_4NOH для реакции гидроксид-иона с 4-нитрофенилтолуолсульфонатом (а), 4-нитрофенилдиэтилфосфатом (б) и 4-нитрофенил-N,N-диметилкарбаматом (в) в концентрированных водных растворах Et_4NOH (x) и Bu_4NOH (o) при различных температурах.

Т а б л и ц а 1

Значения параметров ϵ_1 для реакции гидроксид-иона с 4-нитрофениловыми эфирами 4-толуолсульфоновой (I), диэтилфосфорной (II) и N,N-диметилкарбаминной (III) кислот в концентрированных водных растворах Et_4NOH и Bu_4NOH при различных температурах

t, °C	R в R_4NOH	I			II			III		
		ϵ_1	N	R	ϵ_1	N	R	ϵ_1	N	R
15	Et	1.19 ± 0.11	10	0.967	1.03 ± 0.04	7	0.967	0.944 ± 0.039	7	0.996
25	Et	1.41 ± 0.03	17	0.983	1.01 ± 0.05	13	0.996	0.933 ± 0.060	7	0.980
	Bu	2.08 ± 0.05	6	0.990	1.59 ± 0.07	6	0.996	2.17 ± 0.13	5	0.996
40	Et	1.07 ± 0.06	6	0.994	0.850 ± 0.032	7	0.996	1.23 ± 0.06	8	0.996
	Bu	1.20 ± 0.09	6	0.990	1.28 ± 0.07	6	0.993	2.02 ± 0.12	5	0.991
60	Et	1.24 ± 0.05	4	0.998	0.912 ± 0.074	5	0.984	1.14 ± 0.09	6	0.998
	Bu	—	—	—	1.07 ± 0.15	5	0.971	—	—	—

ниченного интервала изменения концентраций R_4NOH . На первом участке ($c=0\div 1.0$ моль/л) скорость реакции практически не зависит от концентрации R_4NOH как электролита. На втором — описывается уравнением (1), в котором $c_0=1$ моль/л. Значения коэффициентов (ϵ_1) данного уравнения приведены в табл. 1. Вместе с результатами на рис. 1 они свидетельствуют о более высокой чувствительности скорости реакции к концентрации электролита в случае более объемистого катиона Bu_4N^+ .

Этот факт, в принципе, согласуется с физическим смыслом коэффициента ϵ , являющегося характеристикой для данной реакции и данного электролита: $\epsilon = \epsilon_{\text{OH}^-} + \epsilon_{\text{S}} - \epsilon_{\#}$ (индексы OH^- , S, # относятся к исходным реагентам и переходному состоянию) [2]. В соответствии со структурной теорией электролитов [2, 6], величина ϵ пропорциональна так называемому молярному объему переструктурирования растворителя (V_S) под действием электролита. Количественно V_S выражается как удельный объем, который численно равен тому объему вокруг 1 моля растворенного вещества, в котором растворитель полностью структурирован (или деструктурирован) по сравнению с состоянием индивидуального растворителя. Очевидно, что в случае более объемистого катиона величина V_S должна быть большей.

На основании сравнения коэффициентов ϵ_1 для Et_4NOH (табл. 1) можно, как и в случае Et_4NCl [1], констатировать их независимость от температуры. Поскольку структура воды сама по себе зависит от температуры [3], то такой результат представляется менее ожидаемым, чем противоположный. С другой стороны, величины ϵ_1 для

реакции с Bu_4NOH проявляют тенденцию к сближению с соответствующими параметрами ϵ_1 для Et_4NOH по мере повышения температуры. Последнее фактически может быть либо следствием зависимости величин ϵ_1 от температуры для электролита Bu_4NOH в отличие от Et_4NOH , либо следствием независимости величин ϵ_1 от объема катиона в определенной области температур. Эта неопределенность причинно-следственных связей возникает из-за невозможности выделить в "чистом виде" структурирующий (деструктурирующий) эффект отдельного иона [3]. В самом простейшем варианте имеет место суперпозиция эффектов воздействия катиона и аниона электролита на структуру воды. При изменении температуры каждый из них может изменяться по индивидуальному закону на фоне изменения собственной структуры воды. Поэтому результирующий эффект, скорее всего, трудно предсказуем.

Ранее [4] было установлено, что влияние Et_4NX ($\text{X} = \text{OCH}_3, \text{Cl}$) на скорость алкоголиза эфиров (I) и (II) в метаноле также описывается уравнением (1). На этом основании было высказано предположение, что природа ускорения реакции под действием электролитов Et_4NX в метаноле такая же, как и в воде — структурирующий эффект катиона R_4N^+ [1, 5]. Однако имеются и особенности проявления данного эффекта в метаноле по сравнению с водой: для Et_4NOCH_3 на зависимости в координатах $\ln k$ — с излом отсутствует вообще, а для Et_4NCl излом наступает при более низкой концентрации электролита (при $c \sim 0.5$ моль/л, в воде $c \sim 1.5$ моль/л [1]).

Результаты кинетики Bu_4NOH с эфирами

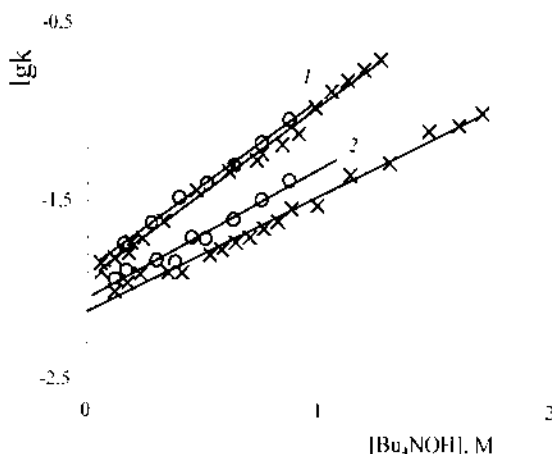


Рис. 2. Зависимость $\lg k$ от концентрации Bu_4NOH (1, 2) с 4-нитрофенилтолуолсульфонатом (1), 4-нитрофенилдиэтилфосфатом (2) в воде (x) и метаноле (o) при 25 °C.

(I—III) в метаноле представлены на рис. 2, из которого видно, что в том случае, когда Bu_4NOH выступает и как реагент, и как электролит (кривые 1, 2), излом на зависимости $\ln k$ —с практически не наблюдается. Величины ϵ_1 для реакции Bu_4NOH с эфирами (I) и (II) в метаноле, рассчитанные по уравнению (1), совпадают с соответствующими параметрами для реакций в воде (табл. 2). Этот результат отличается от наб-

Т а б л и ц а 2

Значения параметров ϵ_1 в уравнении (1) для реакции тетрабутиламмоний гидроксида с 4-нитрофениловыми эфирами 4-толуолсульфоновой (I) и диэтилфосфорной (II) кислот в воде и в метаноле при 25 °C

Субстрат	Растворитель	ϵ_1	N	R
I	Метанол	2.21 ± 0.07	7	0.998
	Вода	2.28 ± 0.05	6	0.990
II	Метанол	1.68 ± 0.09	10	0.985
	Вода	1.59 ± 0.07	6	0.996

людаемого ранее [4] для реакции OH^- -иона с теми же эфирами в присутствии электролита Et_4NCl : величина ϵ_1 в метаноле выше, чем в воде. Это еще раз подтверждает, что на структурирующий эффект катионов R_4N^+ заметно влияет не только размер катиона, но и природа аниона [4, 5].

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

Контроль за ходом реакции и расчет констант скорости осуществляли, как описано в работе [5]. Эфиры I, II, III синтезировали реакцией хлорангидридов соответствующих кислот с 4-нитрофенолом в присутствии триэтиламина в сухом диэтиловом эфире; I и II очищали согласно рекомендациям [7, 8]; эфир III перекристаллизовывали из смеси гексан—бензол [1]. Очистка Et_4NCl и приготовление растворов Et_4NOH для кинетических измерений описаны в работе [5]. Растворы $n\text{-Bu}_4\text{NOH}$ (40%-й водный и 1.0 M в метаноле фирмы Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

РЕЗЮМЕ. Залежність швидкості реакції OH^- -йону з 4-нітрофеніловими ефірами 4-толуолсульфонової, діетилфосфорної та N,N-диметилкарбамінової кислот від концентрації (с, моль/л) електроліту R_4NOH (R = Et, *n*-Bu) у воді в координатах рівняння $\ln k = \ln k_0 + \epsilon c$ має вигляд ламаної лінії з величинами $\epsilon_0 \approx 0$ ($c = 0 \div 1$ моль/л) і $\epsilon_1 \gg 0$ ($c = 1 \div 1.9$ моль/л). Значення ϵ_1 не залежать від температури та для $n\text{-Bu}_4\text{NOH}$ більші, ніж для Et_4NOH . Ці факти інтерпретовані з позицій структурованого впливу катіону R_4N^+ на воду як розчинник.

SUMMARY. Plot of the reaction rate of OH^- -ion with 4-nitrophenyl esters of 4-toluenesulphonic, diethylphosphoric and N,N-dimethyl carbamic acids versus electrolyte R_4NOH (R = Et, *n*-Bu) concentration (c, mol/l) in water has the form of broken line, $\ln k = \ln k_0 + \epsilon c$, with $\epsilon_0 \approx 0$ ($c = 0 \div 1$ mol/l) and $\epsilon_1 \gg 0$ ($c = 1 \div 1.9$ mol/l). The value of ϵ_1 are temperature independent and higher in their values for $n\text{-Bu}_4\text{NOH}$ than those for Et_4NOH . The results were explained in terms of structure-forming effects of R_4N^+ cation on water as a solvent.

- Симаненко Ю.С., Белоусова И.А., Савелова В.А. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2004. -40, № 1. -С. 16—22.
- Карельсон М.М. // Реакц. способн. орган. соедин. -1986. -22, № 2. -С. 230—244.
- Дженкс В. Катализ в химии и энзимологии. -М.: Мир, 1972. -С. 318—329.
- Савелова В.А., Белоусова И.А., Симаненко Ю.С., Попов А.Ф. // Журн. орган. химии. -1999. -35, вып. 12. -С. 1827—1833.
- Савелова В.А., Симаненко Ю.С., Белоусова И.А. и др. // Хим. физика. -1996. -15, № 11. -С. 74—82.
- Карельсон М.М. // Реакц. способн. орган. соединений. 1985. -22, № 4. -С. 469—493.
- Suttle N.A., Williams A. // J. Chem. Soc., Perkin Trans., Hart II. -1983. -P. 1563—1571.
- Бельский В.Е., Кудрявцева Л.А., Ильина Д.М., Иванов Б.Е. // Журн. общ. химии. -1979. -49, вып. 12. -С. 2470—2475.

Поступила 09.06.2004

НОВІ ДОСЯГНЕННЯ З ФІЗИКО-НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ В УКРАЇНІ

(Сесія наукової ради з проблеми "Неорганічна хімія" НАН України)

16 листопада 2005 року на базі Інституту загальної та неорганічної хімії (ІЗНХ) ім. В.І. Вернадського НАН України відбулася сесія наукової ради з проблеми "Неорганічна хімія" НАН України. Проведення сесії було приурочено до 70-річчя академіка С.В. Волкова, голови наукової ради і директора ІЗНХ.

У роботі сесії взяли участь більше ста науковців з багатьох міст України, а також Москви, Єкатеринбурга та Зейберсдорфу (Австрія). Серед учасників сесії було багато учнів та представників наукової школи С.В. Волкова.

У вступному слові С.В. Волков відзначив, що сучасні дослідження в галузі неорганічної і, зокрема, фізико-неорганічної хімії займають значне місце в тематиці досліджень науковців України і розвиваються в декількох напрямках, серед яких основними є:

- хімія координаційних сполук (у всіх її проявах), яка, по можливості, демонструє концептуальну послідовність свого функціонального розвитку: синтез—склад—будова—властивості—функція;
- хімія твердого тіла, що традиційно розвивається від синтезу нових неорганічних сполук до одержання матеріалів із заданими властивостями;
- розробка прогресивних технологій переробки мінеральної або вторинної сировини з метою вилучення цінних компонентів;
- вирішення інших актуальних задач, пов'язаних з екологією нашого оточення, які мають відповідати концепції "green" хімії.

Більшість представлених наукових доповідей охоплювала саме ці основні напрями фізико-неорганічної хімії.

Про нові результати у синтезі і перспективи застосування нових комплексів платинових металів з гідразонами саліцилового ряду йшлося у змістовній доповіді чл.-кор. НАН України В.І. Пехньо, к.х.н. С.І. Орисик, Л.М. Рибачук. Ними синтезовано численні нові координаційні сполуки Ru (III), Rh (III) і Pd (II) з похідними гідразонів саліцилового альдегіду і охарактеризовано їх методами хімічного аналізу, коливальної, електронної, ЯМР-спектроскопії і термогравіметрії. Встановлено, що тип координаційних сполук та їх будова залежать від металу-комплексотворювача та форми ліганду, яка, в свою чергу, визначається умовами проведення синтезу. Продемонстрована можливість застосування комплексів при спектрофотометричному аналізі визначення Ru, Rh і Pd, а також при розробці нових препаратів медичного призначення.

Доповідь академіка В.В. Скопенка та проф. І.О. Фрицького "Ієрархічна самоорганізація нанорозмірних обмінних кластерів" (Київський національний університет ім. Тараса Шевченка) була присвячена огляду методів синтезу, які застосовуються для одержання нових високоядерних нанорозмірних обмінних кластерів. Одним з найбільш перспективних методів одержання таких систем є використання процесів ієрархічної самоорганізації у розчині. При цьому підході як реагенти викори-

стовуються заздалегідь синтезовані "конструкційні блоки", що при агрегації можуть утворювати високоядерні дискретні молекули. Ієрархічна самоорганізація у розчині може перебігати за двома напрямками: нарощування за принципом "шар за шаром" та агрегація відносно великих блоків у мультиядерну структуру. У доповіді представлено оригінальні результати синтезу, структурних та магнетохімічних досліджень нових високоядерних молекулярних систем, узагальнено основні принципи дизайну молекулярних магнітних матеріалів.

"Рідкокристалічні розплави і стекла в йоннопобудованих органічних системах" — тема доповіді д.х.н. Т.А. Мирної (ІЗНХ). Йонні рідкокристалічні розплави алкалоїдів металів — це новий клас упорядкованих йонних рідин, які поєднують в собі властивості звичайних йонних рідин і рідких кристалів. У доповіді проаналізовано результати наукових досліджень з фізичної хімії сольових систем з органічними йонами, в яких можливе утворення рідкокристалічних розплавів і стекел. Показано можливості використання йонних рідких кристалів і стекел як матриць для стабілізації та орієнтації наночастинок у нанотехнології, а також як середовища для голографічного запису інформації.

У доповіді проф. В.В. Павліщука і К.С. Гавриленко "Новий шлях одержання поліядерних комплексів з магнітним обміном: редокс-генерування карбоксилатних лігандів *"in situ"* (Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України) значна увага була приділена принципам фізико-неорганічної хімії, закладеним у 1981 році С.В. Волковим, а саме розглядові фізико-хімічних факторів, які впливають на число йонів металів і на топологію утворюваного ними в процесі зборки поліядерного каркасу. Зокрема, показано, що використання реакцій з переносом електрона приводить до утворення інших поліядерних комплексів, ніж у випадку реакцій нуклеофільного заміщення. Виявлено, що в малополярних розчинниках самозборка поліядерного кістяка йде з виділенням комплексів з високим числом атомів у каркасі, а підвищення полярності розчинника дозволяє одержувати поліядерні комплекси з меншою "ядерністю". Дослідження магнетохімічного поведіння отриманих сполук показали, що для одержання "молекул-магнітів" необхідно одночасне виконання трьох умов: молекула повинна володіти високим спіновим моментом в основному стані; у молекулі повинен здійснюватися значний феромагнітний обмін та існувати значна магнітна анізотропія.

Серед розмаїття перспективних матеріалів для напівпровідникового матеріалознавства важливе місце посідають складні сполуки та тверді розчини на їх основі, що утворюються у халькогенідних та галогенідних системах. Систематичні дослідження у цьому напрямі проводяться науковцями Ужгородського національного та Волинського державного університетів України. Ними були представлені дві доповіді. Про особливості синтезу

і одержання монокристалів складних халькогенідів лужних металів розповів проф. Є.Ю. Переш. Про складні купрумвмісні халькогеніди як перспективні матеріали для сонячних елементів йшлося у доповіді проф. І.Д. Олексюка та доц. О.В. Парасюка.

Результати розробки нових матеріалів для інтерференційних оптичних покриттів і люмінофорів для реєстрації нейтронного випромінювання на основі складних сполук (оксидів, галогенідів, сульфідів) лантанідів та *s*-, *p*-, *d*-металів були представлені в доповіді професорів Н.П. Єфрюшиної та В.Ф. Зінченка (Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України). В основу створення матеріалів покладено уявлення про стабілізацію валентного стану Ln (III) і Ln (II) в залежності від типу координації. Розроблені матеріали по оптичним і експлуатаційним властивостям покриттів, які одержують з цих матеріалів, набагато (на порядок і більше) перевищують стандартні взірці.

У виступі проф. В.М. Плахотника та доц. Л.А. Яришкіної (Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту ім. академіка В.А. Лазаряна) йшлося про використання хімічних та фізико-хімічних процесів для вирішення актуальних задач сучасності — забезпечення екологічної безпеки, зокрема, на транспорті. Розглянуто масштаби впливу екологічних наслідків на навколишнє середовище під час транспортних аварій з небезпечними вантажами і намічено шляхи їх ліквідації.

Доповідь проф. Ю.В. Холіна (Харківський національний університет ім. В.М. Каразіна) стосувалась органіко-кремнеземних гібридних матеріалів. Проведено порівняння властивостей гібридних матеріалів з іммобілізованими органічними лігандами, одержаними золь-гель методом та за допомогою хімічної модифікації поверхні кремнезему і нековалентного закріплення реагентів. Використання нового, більш точного методу оцінки енергетичної неоднорідності поверхні дозволило встановити, що ефекти енергетичної неоднорідності менш значущі для золь-гель матеріалів, ніж для інших типів гібридних матеріалів. На прикладі матеріалу із закріпленням барвником ксиленоловим оранжевим продемонстровано ефективність використання гібридних матеріалів для тестового відкриття та визначення іонів важких металів.

Професор Р.Є. Гладішевський (Львівський національний університет ім. І. Франка) у своїй доповіді представив результати досліджень науковців кафедри неорганічної хімії по вивченню умов утворення кристалічної структури, фізичних властивостей сполук і пошуку областей можливого їх застосування. Зокрема, визначено модульовані неспіввимірні структури високотискової модифікації простої речовини Sb і тетравної сполуки в системі Pr—Ni—Al—Ge , композитні структури надпровідників у системі Bi—Sr—Ca—Cu—O , а також серію нових структурних типів інтерметалідів рідкісноземельних металів; вивчено реакції, які відбуваються в надпровідних стрічках MgB_2/Fe при їхній термічній обробці; розроблено метод підвищення ефективності скінтілятора PbWO_4 ; встановлено перехід від напівпровідникового до металічного характеру електропровідності в межах непе-

рервного твердого розчину TiCoSb—TiNiSb , запропоновано нові анодні матеріали для літєвих та металгідридних хімічних джерел струму.

У доповіді проф. В.В. Приседського (Донецький національний технічний університет) були наведені приклади незвичайного розвитку дифузійної зони у твердофазних реакціях синтезу простих та складних оксидів: фрагментація — розбивка зони на хаотично розподілені блоки зерен Cu_2O , оточені щільними шарами Cu (високотемпературне окиснювання міді), і розшарування за рахунок мимовільного поширення компонента, що дифундує за межі реакційної зони (взаємодія в небінарному розрізі системи $\text{BaO—Y}_2\text{O}_3\text{—CuO}$). Використання прекурсорів, обраних так, щоб усунути негативний вплив зазначених ефектів на протікання реакції, дозволяє значно прискорити твердофазний синтез купратів.

Доповідь професорів В.Ф. Шульгіна та Г.М. Ларіна (Таврійський національний університет ім. В.І. Вернадського, Сімферополь; ІЗНХ РАН, Москва) була присвячена аналізу особливостей будови та дослідженню методом ЕПР властивостей спейсеризованих димерів міді (II) — сполук, що містять два катіони металу, координаційні поліедри яких зв'язані аліфатичним містком (спейсером). Отримані результати можна використати при цілеспрямованому синтезі нових координаційних сполук із передбаченими магнітними, каталітичними властивостями, при розробці механізмів високотемпературної надпровідності мідьвмісних керамік та ін.

Учениця академіка С.В. Волкова доктор О.Б. Бабушкіна (Австрійський науковий центр, Зейберсдорф) у своїй доповіді "FTIC, FTIC-емісійна спектроскопія та електрохімія танталу (V) в йонних рідинах" розповіла про синтез йонної рідини 1-бутил-1-метил-1-піролідиній хлорид, яка разом із TaCl_5 була використана для електрохімічного осадження танталових покриттів при температурі оточуючого середовища. Методом ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворюванням досліджено механізм осадження. Встановлено утворення комплексів TaCl_6^- та деяких оксохлоридних комплексів Ta (V) з містковими кисневими зв'язками Ta—O—Ta.

У дискусії та заключному слові голова наукової ради академік С.В. Волков дав високу оцінку представленим доповідям та побажав усім науковим колективам і окремим науковцям гостріше відчувати тенденції розвитку хімічної науки та виділяти нові перспективні напрями. Для цього було запропоновано провести анкетування пріоритетних напрямів розвитку фізико-неорганічної хімії, при можливості кооперуватися в користуванні наявним сучасним устаткуванням, сприяти координації наукових досліджень. Наукова рада, в свою чергу, буде продовжувати координацію робіт, сприяти співробітництву між науковцями та підвищенню рівня наукових робіт, проводити аналіз стану сучасних напрямів і методологічно та консультативно впливати на розвиток пріоритетних фундаментальних та прикладних досліджень у галузі фізико-неорганічної хімії.

Наступну виїзну сесію ради з неорганічної хімії заплановано провести у другій половині 2006 року.

Л. Коваль, канд. хім. наук

До 70-річчя академіка НАН та АПН України В.В. Скопенка



18 грудня виповнилося 70 років видатному вченому в галузі координаційної хімії, хімії високотемпературних оксидних матеріалів доктору хімічних наук, професору, академіку НАН та АПН України Віктору Васильовичу Скопенку.

У 1953 році Віктор Скопенко вступив на перший курс хімічного факультету Київського державного університету ім. Т.Г. Шевченка. З цього часу вся його подальша учбова, наукова і громадська діяльність пов'язана з університетом. З перших днів навчання він обрав девізом слова тодішнього ректора професора О.З. Голика: "Ви будете не лише нашими учнями, але й помічниками в науково-дослідній роботі. В чисельних студентських гуртках ви будете займатися вирішенням складних наукових проблем з питань фізики, хімії, біології, геології та інших наук."

Академік В.В.Скопенко створив всесвітньо відому наукову школу дослідників у галузі координаційної хімії. Під його керівництвом підготовлено і захищено 11 докторських і 38 кандидатських дисертацій.

У 1972 році В.В. Скопенку присвоєно вчене звання професора за спеціальністю "неорганічна хімія". На той час під керівництвом молодого доктора вже було захищено чотири кандидатські дисертації, почала формуватися наукова школа Віктора Скопенка.

У 1974 році на кафедрі неорганічної хімії В.В. Скопенком із співробітниками започаткова-

но новий науковий напрям — координаційна хімія поверхні. Цей напрям став піонерським в питанні одержання нових каталізаторів та пояснення механізмів їх дії, концентрування та розділення катіонів металів, аналітичного визначення мікрокількостей хімічних елементів та сполук. Спочатку було отримано низку нових цікавих адсорбентів для вилучення металів з розчинів, одержано металокомплекси на їх основі, а згодом розроблено нові методи синтезу іммобілізованих координаційних сполук на поверхні високодисперсних форм силіцій діоксиду. Для синтезу нових металовмісних силікоксидів науковою групою В.В. Скопенка було запропоновано використовувати реакції йонного обміну як у водних, так і у неводних розчинах, а також здійснено реакції молекулярного нашарування з органічних розчинників. Вивчено вплив розчинників на перебіг реакцій та будову комплексів на поверхні. Розроблені методи йонного обміну та молекулярного нашарування виявилися перспективними для одержання нових специфічних каталізаторів.

З 1975 року В.В. Скопенко обіймає посаду проректора Київського державного університету, а через два роки його обирають завідувачем кафедри неорганічної хімії. Під його керівництвом на кафедрі проводяться фундаментальні дослідження в галузі твердофазного синтезу і синтезу з розплавлених солей різноманітних функціональних матеріалів на основі фосфатів, оксидів і сульфідів одно- та полівалентних металів. Сполуки вказаного класу у вигляді монокристалів, а також спеціального скла та кераміки інтенсивно використовуються у світовій практиці як лазерні, сегнетоелектричні, а також матеріали з суперйонною провідністю.

Систематична і плідна дослідницька робота професора В.В. Скопенка приносить йому чергове визнання: у 1978 році його обрано членом-кореспондентом АН УРСР.

Майже десятилітній досвід роботи на посаді першого проректора, обізнаність з усіма університетськими проблемами, бездоганна репутація та авторитет серед співробітників, визнання в академічних колах країни та далеко за її межами сприяли обранню В.В. Скопенка у січні 1985 року ректором Київського державного університету, на

цій посаді він і нині плідно працює.

Повсякденна наполеглива робота на посаді ректора не завадила науково-педагогічній праці В.В. Скопенка. Він продовжує читати спеціальні й нормативні курси, керувати науковою роботою студентів, аспірантів, наукових співробітників та докторантів кафедри неорганічної хімії. Нові досягнення у галузі хімії координаційних сполук, подальші поглиблені дослідження реакцій комплексоутворення у водному, неводному середовищах і на поверхні твердого тіла, які носять не лише фундаментальний характер, але й мають велике практичне значення для розвитку провідних галузей хімічної промисловості та виробництва медичних протиракових препаратів, були гідно оцінені науковою громадськістю. У 1988 році В.В. Скопенко обраний дійсним членом АН УРСР.

В.В.Скопенко — автор понад 400 друкованих праць, 60 авторських свідоцтв, в тому числі 15 монографій та підручників. Серед них широко відомі монографії: "Основи координаційної хімії" (1977), "Chemie der Pseudohalogenide" (1979), "Chemistry of Pseudohalides" (1986), "Светочувствительные диазонафтолы" (1988), "Прямой синтез координационных соединений" (1997), "Координаційна хімія" (2004) та інші.

Інтенсивну та плідну наукову роботу В.В. Скопенко успішно поєднує з величезною науково-організаційною, педагогічною, адміністративною та громадською діяльністю завдяки виключно чіткій організованості, високій вимогливості до себе й інших, відповідальності за розвиток науки і освіти в Україні, глибоким і різноманітним знанням. Він продемонстрував найкращі якості і в адміністративно-господарській діяльності. Величезний прогрес в області наукової роботи, учбово-виховного процесу та розбудови університету здійснено під його керівництвом та за безпосередньою активною участю.

Самодисципліна та вимогливість до себе і своїх підлеглих дозволяють В.В. Скопенку на всіх адміністративних посадах швидко впорядковувати всі справи та налагоджувати чітку роботу підрозділів. Показовою в цьому плані є його робота на посаді Голови Вищої атестаційної комісії України з 1998 до 2003 року, результатом якої стало створення чіткої системи атестації наукових кадрів в Україні.

Наукову та громадську діяльність академіка В.В. Скопенка відзначено високими державними нагородами — йому було присвоєно звання Героя України (1999), він — кавалер ордена "За заслуги" 3-х ступенів, Ордена Князя Ярослава Мудрого (2004), лауреат премії ім. Л.В. Писаржевського (1989), Державних премій України в галузі науки і техніки (1990, 1995), премії ім. В.І. Вернадського (2000). З 1991 року він — заслужений діяч науки і техніки, а з 1992 — академік Академії педагогічних наук України. В.В. Скопенко є почесним доктором Братиславського, Ягеллонського університетів, Московського державного університету ім. М.В. Ломоносова, Національного університету Узбекистану ім. Мірзо Улугбека, Цзілінського університету (Китай), Ростовського державного університету, Південно-західного університету ім. Неофіта Рильського (Болгарія) та інших. В.В. Скопенко — почесний громадянин міста Києва та міста Сандомир (Польща).

Для багатьох поколінь хіміків В.В. Скопенко є взірцем вимогливого вчителя, наукового керівника, досвідченого адміністратора.

Студенти, аспіранти, викладачі, наукові співробітники та наукова громадськість щиро вітають Віктора Васильовича зі славним ювілеєм, бажають йому міцного здоров'я, творчого довголіття, щастя, нових успіхів і звершень, здійснення всіх його задумів та бажань.