

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 5

Том 80
май
2014

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ТАРАСЕВИЧ Ю.І., АКСЕНЕНКО С.В., ТРИФОНОВА М.Ю. Квантово-хімічне дослідження структурних і енергетичних характеристик комплексів, що утворюються при модифікуванні шаруватих силікатів органічними катіонами 3
- ПІМАТКОВА Н.В., СЕЙФУЛЛІНА І.Й., МАЗЕПА О.В., ОГНИЧЕНКО Л.М., КУЗЬМІН В.Є. Синтез, будова, термічна стійкість комплексів тетрахлориду стануму з гідрازیдами ароматичних кислот 8
- РОМАН Л.Ю., ЧУНДАК С.Ю. Синтез, структура та властивості координаційних сполук Zn(II) і Cd(II) з гідразидом 4-нітробензової кислоти 16
- ВОЛКОВ С.В., БАРАНЕЦЬ С.О., ДЕМЧЕНКО П.Ю., ЯНКО О.Г., ФОКІНА З.А., ХАРЬКОВА Л.Б., ГЛАДИШЕВСЬКИЙ Р.С., НІКОЛЕНКО А.С. Синтез і будова першого тіоселеноброміду осмію Os₂Se₅S₇Br₈ 24
- КОРБУТ І.О., ЗЕЛЕНЬКО М.А., НЕДІЛЬКО С.А. Вивчення заміщень у Ti-вмісній ВТНП-кераміці 29

Аналітична хімія

- ТРОХИМЕНКО О.М., ТРОХИМЕНКО Г.Ю., ЗАПОРОЖЕЦЬ О.А. Стан йоду в кислих і нейтральних водних розчинах та його вплив на сорбцію йоду пінополіуретаном 33
- ЧЕБОТАРЬОВ О.М., РАБОШВІЛЬ К.В., ЄФІМОВА І.С., ЗАХАРІЯ А.М. Спектрофотометричне визначення ванадію (V) з використанням 4-сульфо-2-(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтолу-1 40

Органічна хімія

- ЧЕРНОБАСВ І.І., СЕРГУЧОВ Ю.О., ФОКІН А.А. Механізм та селективність хлорування толуолу в присутності каталітичної системи пентахлорид стибію—бензодитіокраун-етер 45
- ПИСАНЕНКО Д.А., МАХІБОРОДА І.В., ПОТІЙ Д.С. Каталітичне деамінування поліетиленполіамінів 50

Хімія високомолекулярних сполук

- МАПОШОВ В.Ф., ТОЛСТОВ О.І., ЛІБЕДЕВ С.В. Синтез та дослідження фотокаталітично активних титанокремнеземів, одержаних гідролізом тетрахлориду титану та поліалкоксисилоксану 53
- ОПАНАСЕНКО О.А., РЯБОВ С.В., СІНІЛЬНИКОВ С.І. Синтез і властивості зшитих β-циклодекстринвмісних кополімерів та їхня роль у фотокаталітичних процесах 58
- ГОРДІСЕНКО В.П., МУСТЯЦА О.П., КОВАЛЬОВА Г.М. Вплив УФ-опромінення на структуру і властивості систем лінійний поліетилен—діоксид титану різної природи 64

Бібліотека Інституту
загальної та неорганічної
хімії Академії наук України
Ім. № _____

Содержание

Неорганическая и физическая химия

ТАРАСЕВИЧ Ю.И., АКСЕНЕНКО Е.В., ТРИФОНОВА М.Ю. Квантово-химическое исследование структурных и энергетических характеристик комплексов, образующихся при модифицировании слоистых силикатов органическими катионами	3
ШМАТКОВА Н.В., СЕЙФУЛЛИНА И.И., МАЗЕПА А.В., ОГНИЧЕНКО Л.Н., КУЗЬМИН В.Е. Синтез, строение, термическая устойчивость комплексов тетрахлорида олова с гидразидами ароматических кислот	8
РОМАН Л.Ю., ЧУНДАК С.Ю. Синтез, структура и свойства координационных соединений $Zn(II)$ и $Cd(II)$ с гидразидом 4-нитробензойной кислоты	16
ВОЛКОВ С.В., БАРАНЕЦ С.А., ДЕМЧЕНКО П.Ю., ЯНКО О.Г., ФОКИНА З.А., ХАРЬКОВА Л.Б., ГЛАДЫШЕВСКИЙ Р.Е., НИКОЛЕНКО А.С. Синтез и строение первого тиоселенобромида осмия $Os_2Se_5S_7Br_8$	24
КОРБУТ И.О., ЗЕЛЕНЬКО М.А., НЕДИЛЬКО С.А. Определение замещений в TI-замещенной ВТНП-керамике	29

Аналитическая химия

ТРОХИМЕНКО О.М., ТРОХИМЕНКО А.Ю., ЗАПОРОЖЕЦ О.А. Состояние иода в кислых и нейтральных водных растворах и его влияние на сорбцию иода пенополиуретаном	33
ЧЕБОТАРЕВ А.Н., РАБОШВИЛЬ Е.В., ЕФИМОВА И.С., ЗАХАРИЯ А.Н. Спектрофотометрическое определение ванадия (V) с использованием 4-сульфо-2-(4'-сульфонафталин-1'-азо) нафтола-1	40

Органическая химия

ЧЕРНОБАЕВ И.И., СЕРГУЧЕВ Ю.А., ФОКИН А.А. Механизм и селективность хлорирования толуола в присутствии каталитической композиции пентахлорид сурьмы—бензодитиокраун-эфир	45
ПИСАНЕНКО Д.А., МАХИБОРОДА И.В., ПОТИЙ Д.Е. Каталитическое деаминирование полиэтиленполиаминов	50

Химия высокомолекулярных соединений

МАТЮШОВ В.Ф., ТОЛСТОВ А.Л., ЛЕБЕДЕВ Е.В. Синтез и исследование фотокаталитически активных титанокремнеземов, полученных гидролизом тетрахлорида титана и полиалкоксисилоксана	53
ОПАНАСЕНКО Е.А., РЯБОВ С.В., СИНЕЛЬНИКОВ С.И. Синтез и свойства сшитых β -циклодекстриносодержащих сополимеров и их роль в фотокаталитических процессах	58
ГОРДИЕНКО В.П., МУСТЯЦА О.Н., КОВАЛЕВА Г.Н. Действие УФ-облучения на структуру и свойства кристаллизующихся систем линейный полиэтилен—диоксид титана различной природы	64

УДК 541.183

Ю.И.Тарасевич, Е.В.Аксененко, М.Ю.Трифопова

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПЛЕКСОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ ОРГАНИЧЕСКИМИ КАТИОНАМИ *

Выполнены квантово-химические расчеты структуры и гидратации катионов-модификаторов (алкилпиридиния и гексаметиленгуанидиния) в водном растворе и на модельном активном центре слоистого силиката. Установлены гидратационные числа и энтальпии гидратации катионов и их комплексов со слоистыми силикатами, определено участие молекул воды и водородных связей в образовании таких комплексов. Показано, что реакция обмена катиона натрия, адсорбированного на активном центре решетки силиката, на органический катион в водном растворе является экзотермической, с энергетическим выходом ~ 100 кДж/моль для алкилпиридиния и ~ 70 кДж/моль для гексаметиленгуанидиния.

ВВЕДЕНИЕ. Известно, что замещение неорганических катионов в обменном комплексе слоистых силикатов органическими катионами позволяет целенаправленно изменять свойства этих материалов, в частности, регулировать их гидрофильно-гидрофобные, адсорбционные и хроматографические свойства, заряд поверхности и пр. [1—4]. В качестве модификаторов чаще всего используют катионные поверхностно-активные вещества (алкиламмониевые или алкилпиридиниевые соли) и катионные полиэлектролиты (например, полиакриламид или полигексаметиленгуанидин). Вследствие такого модифицирования резко повышается адсорбционная способность слоистых силикатов по отношению к растворенным в воде органическим веществам анионной и неионогенной природы [5–12]. Важное практическое значение этого подтверждается данными, приведенными в работах [5–8, 12, 13].

Однако собственно механизм адсорбции органических катионов на слоистых силикатах и гидратации формирующихся при этом поверхностных активных центров требует более детального изучения. Для всестороннего понимания адсорбционных процессов, происходящих в таких системах, необходимы теоретические исследова-

ния, направленные на выяснение структурных и энергетических характеристик супрамолекулярных кластеров, образующихся на каждой стадии таких процессов. Очевидно, что в процессах, при которых происходит адсорбция молекул из водных растворов, существенную роль играет гидратация поверхностно-активных веществ как в растворе, так и на поверхности силиката.

В этой работе описаны результаты, полученные путем квантово-химических расчетов, позволяющие сделать обоснованные выводы о механизмах такой адсорбции и гидратации.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Квантово-химические расчеты выполняли методом *ab initio*; для оптимизации геометрии и определения энергетических характеристик исследуемых кластеров во всех случаях применяли метод DFT с использованием функционала обменных корреляций B3LYP1 в базисном наборе 6-31G(1d,1p). Вычисления осуществляли с применением квантово-химического пакета Firefly (PC Gamess) версии 7.1.F [14], частично основанного на программном коде Gamess [15].

Структура и гидратация ионов в растворе. С целью изучения энергетических и структурных характеристик микрокластеров, образованных вбли-

* Работа выполнена в рамках проекта "Разработка научных основ создания нового поколения сорбентов различного назначения на основе природных силикатов, модифицированных катионными ПАВ и поликатионами" целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины "Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства".

зи активного центра органического катиона в водном растворе, указанным выше методом были рассчитаны структуры и энтальпии образования таких микрокластеров с участием катиона алкилпиридиния или гексаметиленгуанидиния.

Гидратация иона алкилпиридиния в растворе. Имея в виду тот факт, что выполнение соответствующих вычислений для иона цетилпиридиния нецелесообразно (из-за весьма большой длины алкильной цепи, содержащей 16 звеньев) на первом этапе для выяснения степени устойчивости полученных результатов по отношению к длине алкильной цепи были выполнены расчеты для метил-, этил- и пропилипиридиния — дегидратированных и гидратированных одной молекулой воды. Поскольку предметом исследования является гидратация иона в растворе, при расчетах принимали, что алкильная цепь молекулярного иона существует в *транс*-конформации, обладающей наиболее низкой свободной энергией. Следует отметить, что даже при этом допущении такой молекулярный ион (с длиной алкильной цепи 2 и более атомов углерода) может иметь различные конформации, отличающиеся значением двугранного угла между плоскостью пиридиниевого кольца и плоскостью, в которой лежат атомы углерода алкильной цепи. Поэтому вначале проанализировали конформационную структуру дегидратированных молекулярных ионов с длиной алкильной цепи от 1 до 3. Расчеты показали, что наименьшая теплота образования соответствует конформациям, в которых указанный выше двугранный угол составляет $\pi/2$; именно такие конформации были стартовыми в последующих расчетах.

Затем были рассчитаны энергетические эффекты (энтальпии) однократной гидратации молекулярных ионов, то есть адсорбции одной молекулы воды на активном центре катиона. Полученные при этом результаты свидетельствуют о достаточно слабой зависимости этой величины от длины алкильной цепи: для метил-, этил- и пропилипиридиния энтальпии составляют -44.9 , -44.8 и -44.9 кДж/моль соответственно. Значения зарядов (по Малликену) на пиридиниевой группе C_5H_5N , являющиеся индикативными для оценки поляризации образующегося комплекса (0.582, 0.578 и 0.579 e для негидратированного иона и 0.554, 0.550 и 0.547 e для однократно гидратированного иона метил-, этил- и пропилипиридиния соответственно) также указывают на устойчивость полученных результатов по отношению к увеличению длины алкильной цепи.

Далее рассчитаны структуры, соответствующие молекулярному иону пропилипиридиния, гидратированного несколькими молекулами воды. Показано, что наиболее энергетически выгодными являются такие конфигурации микрокластера, в которых гидратирующие молекулы располагаются (приблизительно) в плоскости пиридиниевого кольца, причем первую гидратную оболочку образуют 5 молекул воды, связанных водородными связями с протонами пиридиниевого кольца (рис. 1). Последующее "добавление" молекул воды к такой структуре приводит к образованию второй координационной сферы.

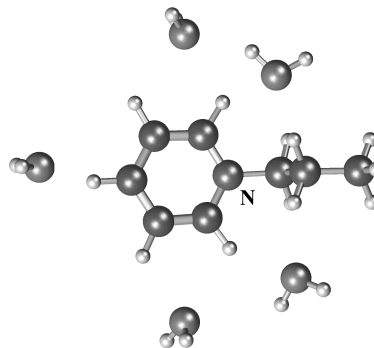


Рис. 1. Первая гидратная оболочка катиона пропилипиридиния в водном растворе; в структуре катиона большими и малыми сферами обозначены атомы углерода и водорода соответственно.

Гидратация иона гексаметиленгуанидиния в растворе. Указанным выше способом рассчитаны кластеры, моделирующие ион гексаметиленгуанидиния, гидратированный несколькими молекулами воды. Расчет показал, что первую гидратную оболочку образуют 5 молекул воды, то есть молекулы воды присоединяются к катиону гуанидиния, располагаясь в позициях, непосредственно примыкающих к атому углерода активной группы (две позиции *a*), к каждому протону NH_2 -группы (две позиции *b*) и одновременно к обоим протонам NH -группы (одна позиция *c*) (рис. 2). Таким образом, катион гексаметиленгуанидиния в водном растворе является пятикоординированным.

Структура и гидратация ионов на модельном активном центре слоистого силиката. Модель поверхности активного центра. В качестве моде-

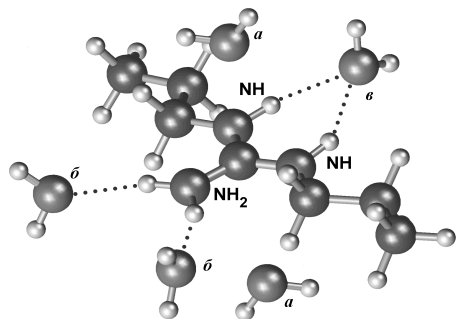


Рис. 2. Первая гидратная оболочка катиона гексаметиленгуанидиния в растворе; в структуре катиона большими и малыми сферами обозначены атомы углерода и водорода соответственно; a – b — положения гидратирующих молекул воды (пояснения в тексте); пунктиром показаны водородные связи.

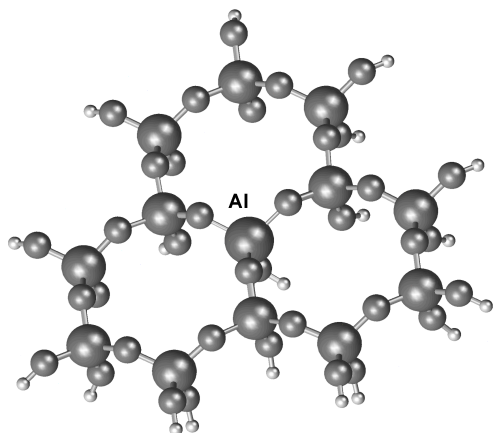


Рис. 3. Модель активного центра на поверхности слоистого силиката; большими, средними и малыми сферами обозначены атомы Si, O и H соответственно.

ли активного центра (поверхностного аниона) на поверхности слоистого силиката использовали участок поверхности тетраэдрического слоя, один из атомов кремния которого замещен атомом алюминия. В соответствии со стандартным методом расчета поверхностных структур процедура вычислений состояла в следующем. Вначале по стандартным "идеальным" значениям межатомных расстояний и углов построили решетку поверхностного слоя, причем "пограничные" оборванные валентности на периферии тетраэдрического слоя насыщались протонами. Затем выполняли оптимизацию кластера, причем положения пограничных атомов кислорода и связанных с ними прото-

нов на периферии тетраэдрического слоя фиксировали, а положения остальных атомов подвергали полной оптимизации. Полученная таким образом структура поверхностного аниона показана на рис. 3.

Гидратация иона алкилпиридиния на активном центре слоистого силиката. Указанным выше методом выполнен расчет поверхностного кластера, моделирующего ион пропилпиридиния, адсорбированный на поверхностном активном центре и гидратированный несколькими молекулами воды. Результаты расчетов показали, что в отличие от гидратации такого катиона в растворе катион пропилпиридиния на поверхности силиката является семикоординированным. Это объясняется образованием водородных связей между протонами гидратирующих молекул воды и ионами кислорода поверхности силиката (рис. 4). Расчеты также показали, что энтальпия гидратации адсорбированного катиона пропилпиридиния составляет ~ 32 кДж/моль.

Гидратация иона гексаметиленгуанидиния на активном центре слоистого силиката. Аналогично описанному выше, выполнен расчет поверхностного кластера, моделирующего ион гексаметиленгуанидиния, адсорбированный на поверхностном активном центре и гидратированный несколькими молекулами воды. Оказалось, что гид-

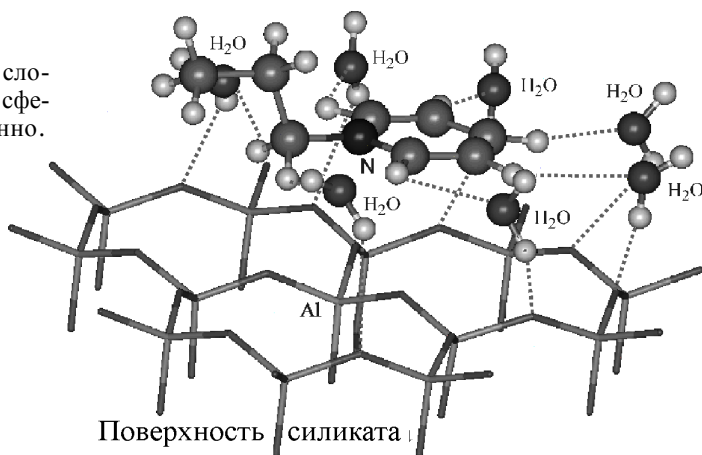


Рис. 4. Гидратация катиона пропилпиридиния, адсорбированного на активном центре поверхности слоистого силиката. В структуре обменного катиона большими и малыми сферами обозначены атомы углерода и водорода соответственно. В решетке силиката показаны только атом-атомные связи. Химическими формулами обозначены молекулы воды. Пунктиром показаны водородные связи.

ратационное число этого иона на поверхности также отличается от такового в растворе: с обеими протонами NH_2 -группы одновременно связаны водородными связями не одна, а две молекулы воды. Это объясняется образованием водородных связей между протонами гидратирующих молекул и ионами кислорода поверхности силиката (рис. 5). Расчеты также свидетельствуют о том, что энтальпия гидратации адсорбированного катиона гексаметиленгуанидиния составляет ~ 45 кДж/моль, что согласуется с данными калориметрического эксперимента (60–80 кДж/моль) [16].

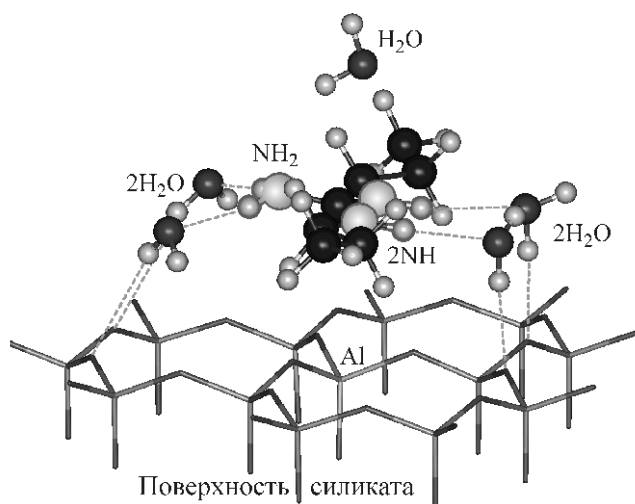
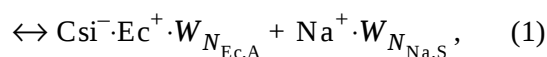


Рис. 5. Гидратация катиона гексаметиленгуанидиния, адсорбированного на активном центре поверхности слоистого силиката. Химическими формулами обозначены молекулы воды, NH_2 и две NH -группы. Пунктиром показаны водородные связи.

Реакция обмена катиона щелочного металла на органический катион на модельном активном центре слоистого силиката. Известно, что при рассмотрении реакции обмена ионами между поверхностью и раствором следует учитывать состояние гидратации и диссоциации составляющих такой реакции. В случае моделируемой в настоящей работе реакции обмена гидратированного катиона Na^+ , адсорбированного на активном центре (изоморфном замещении) решетки силиката, на органический катион, который находится в растворе, такое равновесие можно приближенно описать следующим образом:



где Csi^- — активный центр на поверхности силиката; Ec^+ — обменный органический катион; Na^+ — обменный катион натрия; $W_{N_{\text{Ec,A}}}$ — гидратная оболочка обменного органического катиона, адсорбированного на активном центре поверхности силиката; $W_{N_{\text{Na,S}}}$ и $W_{N_{\text{Na,A}}}$ — гидратная оболочка иона натрия в растворе и адсорбированного на активном центре поверхности силиката соответственно; $W_{N_{\text{Ec,S}}}$ — гидратная оболочка обменного органического катиона в растворе.

Последний член $W_{N_{\text{W}}}$ в левой части уравнения (1) учитывает баланс вещества (воды) между гидратными оболочками, которые входят в обе части уравнения. В расчетах равновесия (1) принималась одинаковая степень диссоциации органического и неорганического катиона в растворе.

Энергетические характеристики членов $\text{Ec}^+ \cdot W_{N_{\text{Ec,S}}}$ и $\text{Csi}^- \cdot \text{Ec}^+ \cdot W_{N_{\text{Ec,A}}}$ рассчитаны выше, причем были определены числа гидратации $N_{\text{Ec,S}}$ и $N_{\text{Ec,A}}$, равные соответственно 5 и 7 для пропилпиридиния и 5 и 5 для гексаметиленгуанидиния. Путем квантово-химических расчетов показано, что ион натрия в воде является шестикоординированным. Для определения члена $\text{Csi}^- \cdot \text{Na}^+ \cdot W_{N_{\text{Na,A}}}$, соответствующего гидратированному катиону Na^+ , адсорбированному на активном центре силиката, были выполнены расчеты, подобные описанным выше; при этом оказалось, что на такой модельной поверхности этот ион является пятикоординированным. Полученные значения дают возможность определить число баланса воды N_{W} в уравнении (1): 3 для алкилпиридиния и 1 для гексаметиленгуанидиния.

Подставляя полученные значения энергий образования соответствующих кластеров в уравнение (1), получим значения энергетических эффектов: ~ 100 кДж/моль для алкилпиридиния и ~ 70 кДж/моль для гексаметиленгуанидиния, то есть реакция в обоих случаях идет в сторону замещения иона натрия органическим катионом на активном центре силиката.

ВЫВОДЫ. Квантово-химический метод *ab initio* использован для расчета гидратационных чисел и энтальпий гидратации органических катионов-модификаторов (алкилпиридиния и гексаметиленгуанидиния) и их комплексов со слоистыми силикатами. Установлено положение моле-

кул воды и водородных связей при образовании таких комплексов. Рассчитанные энергетические эффекты реакций обмена позволяют сделать обоснованный вывод о том, что механизм адсорбции в обоих случаях состоит в замещении иона натрия органическим катионом на активном центре силиката.

РЕЗЮМЕ. Виконано квантово-хімічні розрахунки структури та гідратації катіонів-модифікаторів (алкілпіридинію та гексаметиленгуанідинію) у водному розчині та на модельному активному центрі шаруватого силікату. Встановлено гідратаційні числа й ентальпії гідратації катіонів та їхніх комплексів із шаруватими силікатами, визначено участь молекул води та водневих зв'язків в утворенні таких комплексів. Показано, що реакція обміну катіона натрію, адсорбованого на активному центрі ґратки силікату, на органічний катіон у водному розчині є екзотермічною, з енергетичним виходом ~ 100 кДж/моль для алкілпіридинію та ~ 70 кДж/моль для гексаметиленгуанідинію.

SUMMARY. Quantum-chemical calculations of structure and hydration of modifier cations (alkylpyridinium and hexamethyleneguanidinium) in aqueous solution and on the model active site of layered silicate are performed. The hydration numbers and enthalpies of hydration of cations and their complexes with layered silicates are determined, the participation of water molecules and hydrogen bonds in the formation of such complexes is revealed. It is shown that the exchange reaction of sodium cation adsorbed on the active site of the lattice silicate to an organic cation in the aqueous solution is exothermic, with the energy yield ~ 100 kJ/mol for alkylpyridinium and ~ 70 kJ/mol for hexamethyleneguanidinium.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В.Думанского НАН Украины, Киев

ЛИТЕРАТУРА

1. *Theng B.K.G.* Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes. -Amsterdam: Elsevier, 2012.
2. *Тарасевич Ю.И.* Поверхностные явления на дисперсных материалах. -Киев: Наук. думка, 2011.
3. *Tarasevich Yu.I., Aksenenko E.V., Bondarenko S.V.* // Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents. Ser. Studies in Surface Science and Catalysis. -Vol. 99, Ch. 29 / Ed. A.Dabrowski. -Amsterdam: Elsevier, 1995. -P. 539—572.
4. *Dekany I., Nagy L.G.* // Colloids Surf. -1991. -**58**, № 3.-P. 251—261.
5. *Beall G.W.* // Appl. Clay Sci. -2003. -**24**, № 1–2. -P. 11—20.
6. *Carmody O., Frost R., Xi Y., Kokot S.* // J. Colloid Interface Sci. -2007. -**305**, № 1. -P. 17—24.
7. *Baskaralingam P., Pulikesi M., Elango D. et al.* // J. Hazardous Materials. -2006. -**128**, № 2–3. -P. 138—144.
8. *Lee S.Y., Kim S.J., Chung S.Y., Jeong C.H.* // Chemosphere. -2004. -**55**, № 5. -P. 781—785.
9. *Juang R-S., Lin S-H., Tsao K-H.* // J. Colloid Interface Sci. -2002. -**254**, № 2. -P. 234—241.
10. *Churchman G.J.* // Appl. Clay Sci. -2002. -**21**, № 2–3. -P. 177—189.
11. *Breen C., Watson R.* // J. Colloid Interface Sci. -1998. -**208**, № 2. -P. 422—429.
12. *Sanchez-Martin M.J., Rodriguez-Cruz M.S., Andrades M.S., Sanchez-Camazano M.* // Appl. Clay Sci. -2006. -**31**, № 3–4. -P. 216—228.
13. *Lee S.Y., Kim S.J., Chung S.Y., Yoon J.* // Chemosphere. -2004. -**55**, № 5. -P. 781—785.
14. *Granovsky A.A.* PC GAMESS/Firefly version 7.1.F, [www http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html)
15. *Shmidt M.W., Baldrige K.K., Boats J.A. et al.* // J. Comput. Chem. -1993. -**14**, № 8. -P. 1347—1363.
16. *Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Трифонова М.Ю.* // Коллоид. журн. -2013. -**75**, № 1. -С. 123—127.

Поступила 14.02.2014

УДК 541.49:546.47

Н.В.Шматкова, И.И.Сейфуллина, А.В.Мазепа, Л.Н.Огниченко, В.Е.Кузьмин

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАХЛОРИДА ОЛОВА С ГИДРАЗИДАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

В результате взаимодействия SnCl_4 с гидразидами 2-*R*-бензойных ($\text{R}-\text{HBg}$, $\text{R} = \text{H}, \text{OH}, \text{NH}_2$), 3-*R*-2-нафтойных ($\text{R}-\text{HLg}$, $\text{R} = \text{H}, \text{OH}$) кислот в ацетонитриле или в его смеси с бензолом синтезированы комплексы-неэлектролиты $[\text{SnCl}_4(\text{HBg})]$ (I), $[\text{SnCl}_4(\text{HLg})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (II), $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH}-\text{HBg})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (III), $[\text{SnCl}_4(3\text{-OH}-\text{HLg})]$ (IV) и $[\text{SnCl}_4(2\text{-NH}_2-\text{HBg})]$ (V). Изучены особенности их термоллиза и фрагментации под действием электронного удара. Предложены схемы строения молекул I–V. Оценка возможности образования исследуемых комплексов проведена полуэмпирическим методом PM3. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментом.

ВВЕДЕНИЕ. Неослабевающий интерес к гидразидам и их координационным соединениям поддерживается в течение многих лет благодаря открывающимся перспективам их практического использования в медицинской практике [1–3] и сельском хозяйстве [4]. В основном это относится к координационным соединениям *d*-металлов. Получено большое число таких комплексов, проведено их всестороннее исследование, определена структура [5–7]. Особое внимание уделено строению и конформационным характеристикам гидразидной группировки $-\text{C}(\text{O})\text{NHNH}_2$, а также изменениям, происходящим в ней при координации и распределению электронной плотности, особенно в области водородных связей $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$. Проведена классификация стереоизомеров бис-бидентатных и трис-бидентатных октаэдрических комплексов [6, 7], в которых гидразидная группировка в большинстве случаев связывается бидентатно-циклически с комплексообразователем с участием донорных атомов кислорода и азота. Исключение в этом отношении составляют комплексы $[\text{Mn}(\text{Hlg})_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$ с гидразидом изоникотиновой кислоты (Hlg) и $[\text{Cd}(\text{HFg})(\text{NCS})_2]$ с гидразидом муравьиной кислоты (HFg) [6].

Структурные особенности гидразидных комплексов привлекают внимание исследователей, стремящихся установить для этих соединений закономерности в ряду состав–строение–свойства, в частности, биологическая активность. В связи с этим мы обратились к изучению олова (IV), поскольку в литературе появились сведения о биологической активности его оловоорганических

производных [8, 9], а также о комплексах $\text{R}'_2\text{SnCl}_2$ с гидразидами *R*-замещенных бензойной кислоты ($\text{R} = \text{H}, 4\text{-Cl}, 2\text{-NH}_2, 4\text{-NH}_2, 2\text{-OH}$), выделенных из хлороформа [10]. Установлено, что они имеют одинаковый состав $[\text{R}_2\text{SnCl}_2(\text{R}-\text{HBg})]$, представляют собой октаэдры, в которых один хелатный лиганд с бидентатной $\text{O}_\text{C}=\text{O}-\text{N}_{\text{NH}_2}$ координацией гидразидной группы и два хлоридных иона находятся в экваториальной плоскости, а R' -группы — в аксиальных плоскостях.

Это послужило стимулом для проведения нами исследований в данном направлении и выбора в качестве комплексообразователя SnCl_4 , взаимодействие которого с гидразидами ароматических кислот не изучено. Цель настоящей работы — выяснить, будет ли реакция комплексообразования SnCl_4 с гидразидами 2-*R*-бензойных ($\text{R}-\text{HBg}$, $\text{R} = \text{H}, \text{OH}, \text{NH}_2$) и 3-*R*-2-нафтойных ($\text{R}-\text{HLg}$, $\text{R} = \text{H}, \text{OH}$) кислот конкурентоспособной по отношению к устойчивым сольватоккомплексам $\text{SnCl}_4\cdot n\text{Solv}$, существующим в протонных и апротонных растворителях (CH_3OH и CH_3CN) [11]. Предстояло синтезировать соответствующие координационные соединения, установить их состав и строение, а также проследить влияние наличия и природы заместителей (OH , NH_2) в ароматическом кольце гидразидов на состав комплексов, проявляемую дентатность и координированную форму лиганда в них.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В работе использовали SnCl_4 марки ос.ч. ($\rho = 2.226$ г/мл), гидразиды *R*-бензойных ($\text{R} = \text{H}, 2\text{-OH}, 2\text{-NH}_2$), 3-*R*-2-нафтойных ($\text{R} = \text{H}, 2\text{-OH}$) (ч.), органические растворители (ос.ч.).

© Н.В.Шматкова, И.И.Сейфуллина, А.В.Мазепа, Л.Н.Огниченко, В.Е.Кузьмин, 2014

Т а б л и ц а 1

Результаты элементного анализа и некоторые физико-химические характеристики комплексов I–V

Соединение	Брутто-формула	Найдено вычислено, %					λ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$		Выход, %
		Sn	C	H	N	Cl	CH_3CN	ДМФА	
I	$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{OSnCl}_4$	29.85	21.22	2.04	7.10	35.75	21	56–67	62
		29.92	21.17	2.02	7.06	35.79			
II	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OSnCl}_4$	24.71	31.84	2.71	8.71	29.14	20	58–71	81
		24.34	31.99	2.67	8.61	29.12			
III	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2\text{SnCl}_4$	26.21	23.84	2.45	9.31	31.26	25	59–68	65
		26.16	23.80	2.42	9.26	31.29			
IV	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{SnCl}_4$	26.41	26.67	2.25	6.31	31.56	27	59–65	69
		26.34	26.62	2.22	6.21	31.51			
V	$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{OSnCl}_4$	28.91	20.44	2.21	10.22	34.50	26	55–70	78
		28.83	20.40	2.19	10.20	34.49			

Комплексы $[\text{SnCl}_4(\text{HBg})]$ (I), $[\text{SnCl}_4(\text{HLg})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (II), $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-HBg})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (III), $[\text{SnCl}_4(3\text{-OH-HLg})]$ (IV), $[\text{SnCl}_4(2\text{-NH}_2\text{-Bg-H})]$ (V) синтезировали взаимодействием эквимольных количеств SnCl_4 и раствора $2\text{-NH}_2\text{-HBg}$, а также взвесей остальных гидразидов ($3 \cdot 10^{-3}$ моль) в 10 мл ацетонитрила, нагретых до $50\text{--}55^\circ\text{C}$. Полученные светло-желтые растворы выдерживали при этой температуре $5\text{--}10$ мин до прекращения выделения из них белого дыма, а затем охлаждали до 20°C (рабочие растворы). При их изотермическом испарении были выделены кристаллические осадки I, III (через 36 ч (I) и 2 ч (III)). Осадки II, IV получены добавлением к их рабочим растворам бензола в объемных соотношениях 1:1 (II) и 4:1 (IV). После отделения на фильтре Шотта соединения I–IV промывали смесью хлороформ : ацетонитрил = 10:1 (I), бензол : ацетонитрил = 10:1 (II, IV) и ацетонитрилом (III), а затем сушили при 80°C до постоянной массы.

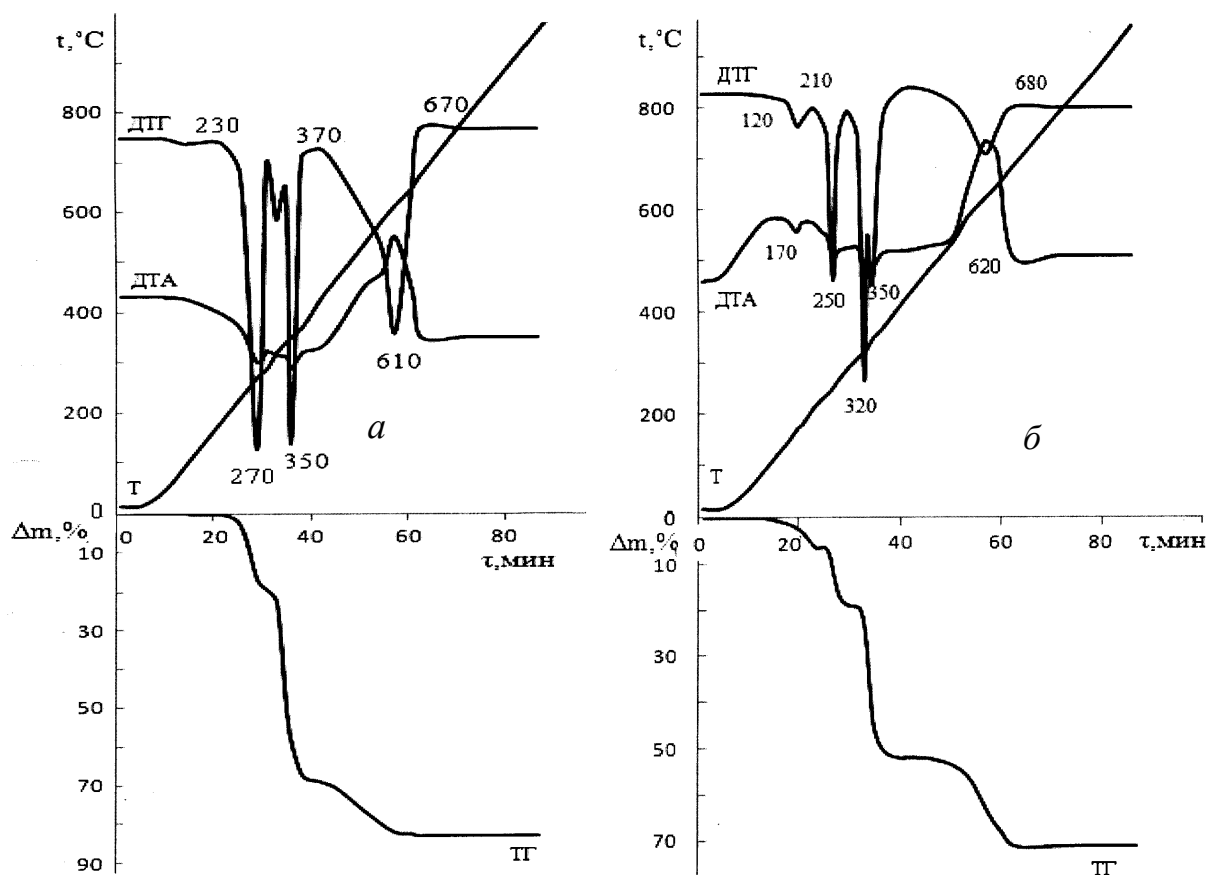
Для получения соединения V густую прозрачную массу, образующуюся после концентрирования смеси его рабочего раствора с бензолом (1:1) в ротаторном испарителе, растирали с диэтиловым эфиром до образования кристаллического вещества, которое отделяли декантацией.

Выход комплексов и результаты элементного анализа представлены в табл. 1. Его выполняли на полуавтоматическом CHN-анализаторе, содержание хлора определяли меркурометрически [12], олова — методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP) на приборе Optima-2100 DV фирмы Perkin-Elmer. Сольватный состав в соединениях II, III устанавливали элементарным анализом продуктов, образующихся в результате изотермического выдерживания указанных комплексов при температурах начала первых эндоэффектов на кривых ДТА их термограмм.

Молярную электропроводность (λ) 0.001 M растворов комплексов в DMF и CH_3CN измеряли на кондуктометре Эксперт-002 при 25°C , тип электролита определяли в соответствии с таблицами [13].

Термическую устойчивость соединений изучали в платиновых тиглях на дериватографе Q-1500 D Paulik-Paulik-Erdey в воздушной среде в интервале $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ (скорость нагревания — $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, чувствительность ДТА и ДТГ — $1/5$ максимальной, эталон — Al_2O_3). ИК-спектры ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$) образцов, таблетированных с KBr, записывали на спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S, а масс-спектры — на приборе MX-1321 с прямым вводом пробы в область ионизации при ионизирующем напряжении 70 эВ , температура источника 220°C . Квантово-химические расчеты были проведены полуэмпирическим методом PM3 с использованием программы HyperChem 7.5 [14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Исследование взаимодействия тетрахлорида олова с гидразидами R-бензойных ($R = \text{H}, 2\text{-OH}, 2\text{-NH}_2$), 3-R-2-нафтойных ($R = \text{H}, 2\text{-OH}$) в метаноле показало, что из него в твердую фазу выделяются гидро-



Термогравиметрические кривые комплексов $[\text{SnCl}_4(\text{HBg})]$ (I) (а) и $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-HBg})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (III) (б).

хлориды гидразидов. Замена растворителя на ацетонитрил независимо от мольного соотношения SnCl_4 : гидразид привела, по результатам элементного анализа (табл. 1), к образованию комплексов с одинаковым мольным соотношением $\text{Sn} : \text{гидразид} : \text{Cl} = 1:1:4$. Из этого следовало, что для получения комплексов SnCl_4 с рассмотренными гидразидами необходимо использовать полярный апротонный растворитель.

Комплексы представляют собой кристаллические вещества белого (I–III), желтого (IV) и бежевого (V) цвета, хорошо растворимые в ДМФА, ацетонитриле, средне — в нитробензоле и плохо — в бензоле (II, IV). По результатам измерения электропроводности в ацетонитриле соединения I–V являются неэлектролитами (табл. 1) в соответствии с данными [13]. Это свидетельствует о том, что четыре иона хлора ковалентно связаны с оловом и входят во внутреннюю координационную сферу комплексов. В растворе ДМФА электропроводность комплек-

сков I–V постепенно возрастает: значения их λ сначала находятся в пределах $56\text{--}59 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, а затем в течение 24–48 ч достигают $65\text{--}71 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, что характерно для двухионных электролитов ($\lambda = 65\text{--}90 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ [13]). Такое увеличение λ растворов происходит в результате вытеснения одного хлоридного иона из внутренней координационной сферы комплексов.

Анализ термогравиметрических кривых соединений I–V (на рисунке в качестве примера представлены термогравиметрические кривые I, III) показал, что в случае комплексов II, III основному процессу термолитизации предшествует эндоэффект десольватации в интервале температур $120\text{--}210^\circ\text{C}$ (табл. 2). Значения убыли масс при изотермическом выдерживании комплексов при температурах начала указанных эффектов соответствовали рассчитанным по термогравиметрическим кривым (ТГ) и теоретически вычисленным ($-\text{CH}_3\text{CN} = 8.4$ (II) и 9.0% (III)). Содержание хлора в полученных

Т а б л и ц а 2

Результаты исследования термической устойчивости комплексов I–V

Соединение	ΔT ($t_{\max}$, °C) $\uparrow\downarrow$	Δm (ТГ), %	$\frac{\text{SnO}_{2\text{теор}}}{\text{SnO}_{2\text{практ}}}$
[SnCl ₄ (HBg)] (I)	230–280 (270 $\downarrow$)	17.8	37.9
	300–370 (320 $\downarrow$, 350 $\uparrow$)	50.0	16.6
	370–670 (610 $\uparrow$)	15.6	
[SnCl ₄ (HLg)]·CH ₃ CN (II)	130–190 (180 $\downarrow$)	8.0	30.9
	260–320 (290 $\downarrow\uparrow$)	34.0	18.0
	320–460 (440 $\uparrow$)	26.0	
	460–730 (540 $\uparrow$, 720 $\uparrow$)	14.0	
[SnCl ₄ (2-OH-HBg)]·CH ₃ CN (III)	120–210 (170 $\downarrow$)	8.3	33.2
	240–320 (250 $\downarrow$)	13.3	28.5
	320–350 (320 $\downarrow$, 350 $\uparrow$)	31.6	
	350–680 (620 $\uparrow$)	18.3	
[SnCl ₄ (3-OH-HLg)] (IV)	200–280 (250 $\downarrow$, 280 $\downarrow$)	18.3	32.6
	280–360 (350 $\uparrow\downarrow$)	16.7	20.0
	360–710 (650 $\uparrow$)	45.0	
[SnCl ₄ (2-NH ₂ -B·H)] (V)	200–360 (260 $\downarrow$, 340 $\uparrow$)	38.0	36.6
	360–650 (470 $\downarrow$, 560 $\uparrow$)	16.0	24.0
	650–810 (680 $\uparrow$)	22.0	

продуктах по сравнению с исходными комплексами (табл. 1) соответственно увеличилось до 31.8 (II) и 34.4 % (III).

Термораспад комплексов I–V протекает в три стадии и начинается эндоэффектом с наиболее значительной убылью массы по ТГ (%) в случае соединений II, V. Учитывая, что переход во вторую стадию термолитиза для них сопровождается образованием термически стабильной промежуточной фазы, проведено изотермическое выдерживание II и V при 260 и 200 °С соответственно. Отсутствие хлора в образовавшихся продуктах свидетельствовало о том, что при этом происходит его полное удаление, что характерно для хлорсодержащих комплексов олова (IV) [15]. Наличие дополнительного экзоэффекта и значительная убыль массы (табл. 2) указывают на то, что процесс сопровождается окислительной деструкцией. В отличие от соединений II, V для остальных комплексов первая стадия термолитиза, вероятно, связана с удалением меньшего количества HCl (1.2—1.8 моль). Его полное удаление происходит на второй стадии, что согласует-

ся с отсутствием хлора в продукте изотермического выдерживания соединения I при 350 °С.

Последняя стадия окислительной термодеструкции органической части молекулы для всех комплексов сопровождается интенсивным экзоэффектом. Конечным продуктом является SnO₂, однако в некоторых случаях его масса оказалась меньше теоретически рассчитанной вплоть до 20 % (табл. 2). Видимо, в результате термолитиза происходит удаление летучих оловосодержащих частиц [15], что согласуется с их наличием в масс-спектрах комплексов. Так, в спектрах соединений I–IV присутствуют пики 225 [SnCl₃]⁺, 36 [HCl]⁺ и соответствующих гидразидов 135 [HBg-1]⁺, 150 [2-OH-HBg-1]⁺, 170 [HLg-1]⁺, 184 [3-OH-HLg-1]⁺, а в спектре V — комплексных частиц с m/z 361 [¹²⁰SnCl₃(2-NH₂-Bg)]⁺ и 36 [HCl]⁺. Такое различие в поведении комплексов под действием электронного удара свидетельствует о более высокой проч-

ности связей олова с 2-аминобензгидразидом в комплексе V и его структурном отличии от I–IV.

Способ координации гидразидов в комплексах I–V определяли сравнением их ИК-спектров [16—20]. Основное внимание уделено полосам поглощения, ответственным за колебания функциональных групп — потенциальных центров координации к олову. В спектрах незамещенных гидразидов в высокочастотной области наблюдаются колебания ν_{as}/ν_s (NH₂)-групп и амидной ν (NH) при 3350, 3210 см⁻¹ (HBg), 3305, 3200 см⁻¹ (HLg), а также интенсивные полосы поглощения ν (C=O), δ (NH₂) при 1682, 1625 (HBg) и 1670, 1620 см⁻¹ (HLg) соответственно. В спектрах их комплексов I, II полосы δ (NH₂) претерпевают высокочастотный сдвиг: 1640 (I) и 1630 см⁻¹ (II), а все остальные указанные выше — низкочастотный: 3280, 3195, 1655 (I), 3270, 3160, 1645 см⁻¹ (II). Такие изменения, с учетом появления в спектрах I, II колебаний ν (Sn←N) при 455 (I), 472 см⁻¹ (II) и ν (Sn←O) при 565 (I), 575 см⁻¹ (II) [10, 15] свидетельствуют о циклической бидентатной координации гидразидов с участием карбони-

льного атома кислорода и атома азота гидразидной аминокетонной группы.

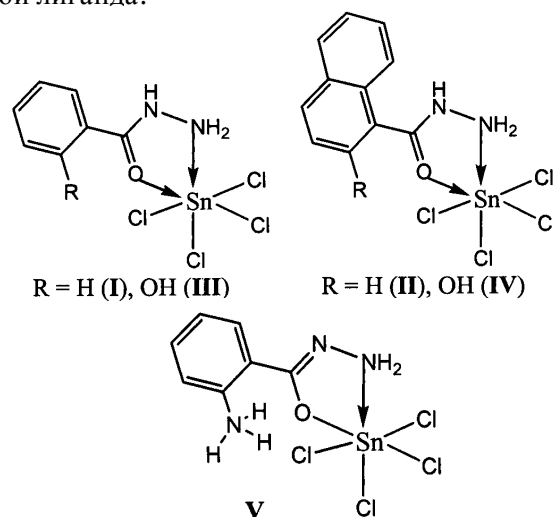
В спектрах гидразидов гидроксозамещенных кислот в высокочастотной области, характерной для $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NH})$, $\nu_{\text{as}}/\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ -групп, обнаружены три полосы при 3480—3475, 3330—3320 и 3210—3200 см^{-1} . В спектрах соответствующих комплексов III, IV полоса $\nu(\text{OH})$ сохраняется (3473—3470 см^{-1}), а частоты колебаний связей NH понижаются (3310, 3180 см^{-1}). В области 1660—1600 см^{-1} в спектрах III, IV вместо двух полос, $\nu(\text{C}=\text{O})$ и $\delta(\text{NH}_2)$, характерных для исходных гидразидов (1646, 1621 см^{-1} (2-OH-HBg) и 1648, 1615 см^{-1} (3-OH-2-HLg)), наблюдается только одна при 1625 см^{-1} . Это происходит вследствие наложения полос $\nu(\text{C}=\text{O})$ на $\delta(\text{NH}_2)$, вызванное понижением частот первой и повышением — второй. Учитывая появление новых полос $\nu(\text{Sn}-\text{N})$ и $\nu(\text{Sn}-\text{O})$: 468, 580 см^{-1} (III) и 458, 569 см^{-1} (IV), в соединениях III, IV, как и в I, II, реализуется одинаковая кетонная форма бидентатно координированного гидразида. Гидроксогруппа остается вакантной [19, 20].

Сравнительный анализ ИК-спектров комплекса V и гидразида (2-NH₂-HBg : $\nu_{\text{as}}/\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2) = 3443/3324$, $\nu(\text{NH}) = 3177$, $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1640$, $\delta(\text{NH}_2) = 1620$ см^{-1}) показал, что полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ в спектре V отсутствует, а частоты $\nu_{\text{as}}/\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{NH})$ наблюдаются при 3443, 3224 и 3177 см^{-1} . В отличие от комплексов I–IV, в спектре V в области колебаний $\delta(\text{HNC})$ и веерных деформационных колебаний $\omega(\text{NH}_2)$ наблюдается только полоса при 1340 см^{-1} вместо двух, характерных для комплексов I–IV: 1432, 1340 (I), 1427, 1335 (II), 1427, 1355 (III), 1410, 1310 см^{-1} (IV). В спектре V, так же как и в II–IV, появляются полосы $\nu(\text{Sn}-\text{O}) = 561$ см^{-1} и $\nu(\text{Sn}-\text{N}) = 450$ см^{-1} . Набор полученных данных свидетельствует о координации 2-NH₂-HBg в енольной форме с образованием связей олова с оксиазинным атомом кислорода и атомом азота гидразидной аминокетонной группы. Это сопровождается замыканием пятичленного цикла. Такая координация предполагает присутствие в спектре комплекса V частот $\nu(\text{C}=\text{N})$, однако идентифицировать их достаточно сложно, так как область колебаний при 1615—1606 см^{-1} практически совпадает с $\delta(\text{NH}_2)$ [20].

С учетом электронейтральности молекулы V, енольной формы гидразида и наличия четы-

рех хлоридных ионов компенсация возникающего на координационном узле $\{\text{SnONCl}_4\}$ отрицательного заряда могла произойти только за счет протонирования вакантного атома азота аминокетонной группы ароматического кольца.

На основании приведенных выше данных комплексы I–IV относятся к молекулярным хелатам, а V — к хелатам с цвиттер-ионной формой лиганда:



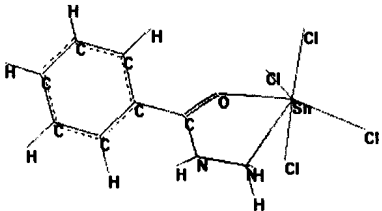
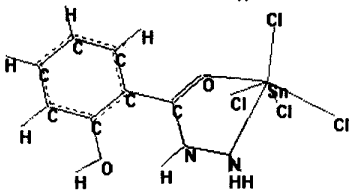
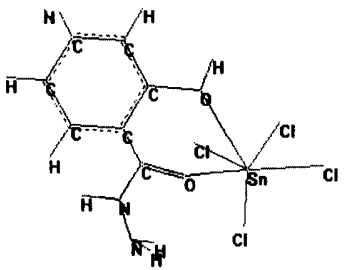
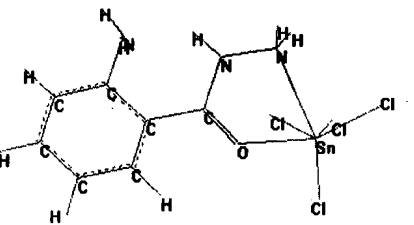
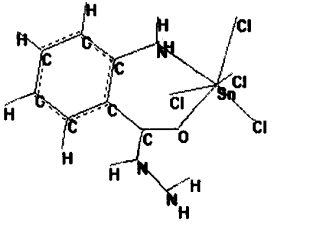
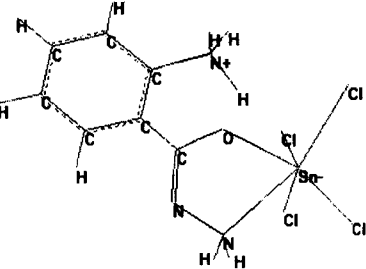
Для подтверждения выводов о координации гидразидов в изучаемых комплексах I–V с помощью полуэмпирического метода РМЗ была проведена оценка возможности образования смоделированных структур комплексов (в соответствии с экспериментальными данными о составе комплексов I, III, V и характерного для олова (IV) координационного числа, равного шести) как с бидентатно-циклической гидразидной группировкой в кетонной $-\text{C}(\text{O})\text{NHNH}_2$ (I, III, V) и енольной (Vб) формах, так и с включением в координацию заместителей в бензольном кольце OH– (IIIa) и NH₂- групп (Va) (табл. 3).

Для структур соединений I, III в результате квантово-химических расчетов была подтверждена их энергетическая выгодность, длины связей $\text{C}=\text{O}$ и $(\text{H})\text{N}-\text{C}$ в них соответствуют кетонной форме, однако увеличены по сравнению со среднестатистическими величинами, характерными для свободной амидной группы (1.235 и 1.334 Å соответственно [21]), что объясняется связыванием атома кислорода карбонильной группы с оловом.

Следует отметить, что гидроксогруппа бен-

Т а б л и ц а 3

Расчетные данные для комплексов

Комп- лекс	Строение комплекса	$-E_{\text{общ}}$, ккал/моль	Длины связей в гидразидном фрагменте, Å				
			C=O (C–O)	C–NH (C=N)	N–N	Sn–O	Sn–N
I		2185.96	1.251	1.416	1.458	2.143	2.590
III		2291.36	1.258	1.407	1.457	2.114	2.582
IIIa		2285.41	1.263	1.384	1.443	2.055 Sn–(O=C), 2.956 Sn–OH(Ph)	
V		2353.50	1.270	1.414	1.456	2.096	2.601
Va		2355.48	1.266	1.371	1.439	2.083	2.538
Vб		2363.03	1.316	1.321	1.431	2.034	2.444

зольного кольца не участвует в координации, так как при оптимизации соответствующей структуры IIIa происходит значительное увеличение длины связи Sn–O(H) до 2.956 Å, искажение октаэдрической конфигурации. Образование такого комплекса энергетически менее выгодно по сравнению с соединением III, что коррелирует с данными ИК-спектроскопии.

Связывание аминогруппы ароматического кольца с атомом олова (Va) вместо гидразидной (V) не сопровождается искажением его полиэдра, а энергетическая выгодность структуры Va не уступает бидентатно-циклической V. Вместе с тем, по сравнению с V и Va структура Vб представляется наиболее вероятной, так как переход от реализующейся в них кетонной формы лиганда в енольную (Vб) вызывает более значительное понижение энергии и упрочнение связей Sn–O и Sn–N, что подтверждается данными как масс-спектрометрии, так и ИК-спектроскопии. Связи в оксиазиновом фрагменте N=C–O (Vб) делокализованы: величины их длин являются промежуточными (1.32 Å) между соответствующими среднестатистическими двойными и одинарными — $d(C_{sp^2}=N) = 1.279$ Å и $d(C–O)$ в енольных эфирах (спиртах) $C=C–O–Alk$ (1.354 Å) [21] и согласуются с енольной формой лиганда [22]. Аналогичные изменения обнаружены в результате РСА комплекса меди (II) с енольной формой N,N-диэтилбензгидразида ($d(C–O) = 1.300$, $d(C=N) = 1.295$ Å) [23], а также комплекса Sn (IV) с пиколиноилгидразонами ароматических альдегидов ($d(C–O) = 1.302$, $d(C=N) = 1.299$ Å) [22].

Таким образом, совокупностью рассмотренных методов исследования установлено, что в синтезированных комплексах реализуется координационный узел {SnCl₄ON} и бидентатная (O, N)-координация гидразидного фрагмента лиганда, таутомерная форма которого определяется наличием и природой заместителя в ароматическом кольце: в случае R = H, OH стабилизируется кетонная форма (I–IV), а при наличии R = NH₂ — енольная (V); отрицательный заряд на координационном узле олова в комплексе V компенсируется за счет протонирования вакантного атома азота аминогруппы ароматического кольца.

РЕЗЮМЕ. В результаті взаємодії SnCl₄ з гідратидами 2-R-бензойних (R–HBg, R = H, OH, NH₂), 3-R-2-нафтоїних (R–HLg, R = H, OH) кислот в ацетонітрилі або в його суміші з бензолом синтезовано комплекси-неелектроліти [SnCl₄(HBg)] (I), [SnCl₄(HLg)]·CH₃CN (II), [SnCl₄(2-OH–HBg)]·CH₃CN (III), [SnCl₄(3-OH–HLg)] (IV) и [SnCl₄(2-NH₂–HBg)] (V). Вивчено особливості їх термолізу та фрагментації під дією електронного удару. Запропоновано схеми будови молекул сполук I–V. Оцінку можливості утворення комплексів проведено полуміричним методом PM3. Отримані результати добре узгоджуються з експериментальними даними.

SUMMARY. Complexes-nonelectrolytes [SnCl₄(HBg)] (I), [SnCl₄(HLg)]·CH₃CN (II), [SnCl₄(2-OH–HBg)]·CH₃CN (III), [SnCl₄(3-OH–HLg)] (IV) and [SnCl₄(2-NH₂–HBg)] (V) were synthesized by reacting SnCl₄ and hydrazides of 2-R-benzoic (R–HBg, R = H, OH, NH₂), 3-R-2-naphthoic (R–HLg, R = H, OH) acid in acetonitrile solution or in its mixture with benzene. Features of their thermolysis and fragmentation by electron impact have been studied. Schemes of molecular structures for I–V complexes have been proposed. The estimation of possibility of formation for the investigated complexes was carried out by the semiempirical PM3 method. The obtained results are in good concordance with experimental data.

ЛИТЕРАТУРА

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. -М.: Новая волна, 2001.
2. Альберт А. Избирательная токсичность. Физико-химические основы терапии / Пер. с англ. -М.: Медицина, 1989. -Т. 2.
3. Буцко С.С., Шманько П.И., Деметер Е.С., Бузаиш В.М. // Проблемы современной бионеорганической химии. -1980. -№ 4. -С. 217—223.
4. Русакова М.Ю., Галкин Б.Н., Филиппова Т.О. и др. // Микробиология и биотехнология. -2009. -№ 6. -С. 69—74.
5. Швелашвили А.Е., Мачхошвили Р.И. // Журн. неорган. химии. -1996. -41, № 4. -С. 570—586.
6. Миминошвили Э.Б. // Журн. структур. химии. -2009. -50, № 7. -С.174—181.
7. Мачхошвили Р.Н., Щелоков Р.Н. // Координац. химия. -2000. -26, № 10. -С. 723—732.
8. Bacchi A., Bonardi A., Carcelli M. et al. // J. Inorg. Biochem. -1998. -69, № 1–2. -P. 101—112.
9. Mala Nath, Pramendra Kumar Saini, Ashok Kumar // J. Organomet. Chem. -2010. -695, № 9. -P. 1353—1362.
10. Basu Baul Swarnali, Basu Baul Tushar S., Rivarova E. // Synth. and React. Inorg. and Metal-Org. Chem. -1999. -29, № 2. -P. 215—231.

-
11. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных средах / Пер.с англ. -М.: Мир, 1971.
 12. Cheng F.W. // Microchem. J. -1959. -**24**, № 6. -Р. 989—991.
 13. Geary W.J. // Coord. Chem. Rev. - 971. -№ 7. -Р. 81—122.
 14. HyperChem 7.5 software Hypercube Inc., 1115, NW 4th Street, Gainesville, FL 32601 USA. Trial version from <http://www.hypercube.com>
 15. Sedaghat T., Monajjemzadeh M. // J. Iran. Chem. Soc. -2011. -**8**, № 2. -Р. 477—483.
 16. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. -М.: Мир, 1965.
 17. Харитонов Ю.Я., Мачхошвили Р.И., Гогоришвили П.В. // Журн. неорган. химии. -1972. -**17**, № 4. -С. 1059—1066.
 18. Мачхошвили Р.И., Шаламберидзе Т.В., Щелоков Р.Н. // Там же. -1983. -**28**, № 5. -С. 1213—1218.
 19. Харитонов Ю.Я., Мачхошвили Р.И., Генералова Н.Б., Щелоков Р.Н. // Там же. -1975. -**20**, № 4. -С. 965—971.
 20. Харитонов Ю.Я., Мачхошвили Р.И., Генералова Н.Б. // Там же. -1974. -**19**, № 6. -С. 1564—1569.
 21. Structure Correlation / Ed. H.B.Burgi, J.D.Dunitz. -New York: VCH, Weinheim. -1994. -2. - Р .767.
 22. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Зубатюк Р.И. и др. // Журн. неорган. химии. -2013. -**58**, № 1. -С. 29—35.
 23. Гусев В.Ю., Радушев А.В., Слепухин П.А., Внутских Ж.А. // Там же. -2008. -**53**, № 1. -С. 83—90.

Одесский национальный университет
им. И.И.Мечникова
Физико-химический институт им. А.В.Богатского
НАН Украины, Одесса

Поступила 31.01.2014

УДК 546-386:535.343-15

Л.Ю.Роман, С.Ю.Чундак

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК Zn(II) І Cd(II) З ГІДРАЗИДОМ 4-НІТРОБЕНЗЕНОВОЇ КИСЛОТИ

Координаційні сполуки Zn(II) і Cd(II) з гідразидом 4-нітробензенової кислоти (Г4-НБК) синтезовано із гарячих етанольних або водно-етанольних розчинів. Обговорено особливості будови комплексів на основі даних ^1H ЯМР, ІЧ-спектроскопії, термогравіметрії, рентгеноструктурного аналізу та квантово-хімічних розрахунків.

ВСТУП. Синтез і дослідження координаційних сполук елементів з біоактивними органічними лігандами є одним із перспективних шляхів пошуку нових сполук, які проявляють біологічну активність. Саме такими лігандами і є більшість органічних речовин із складною будовою та наявністю в їх структурі атомів N, S, O, P, серед яких значне місце займають органічні похідні гідразину. Останні використовують у медицині в якості лікарських препаратів [1]. Дослідженнями ряду авторів [2—4] встановлено, що координаційно зв'язаний метал є більш біоактивним і менш токсичним, ніж його неорганічна сіль. Крім того, поєднання в одному комплексі мікроелемента і біоактивної органічної речовини може призвести до синергізму при їх дії. Саме так серед координаційних сполук знайдено багато фізіологічно активних речовин [1].

Актуальність такого дослідження для цинку (II) та кадмію (II) обумовлена необхідністю розвитку їх стереохімічних уявлень в області координаційної хімії *p*-елементів з поліфункціональними лігандами типу бензгідразидів, які у відповідності з описаними вище властивостями є зручними модельними системами.

Мета даної роботи — синтез координаційних сполук нітратів і хлоридів цинку та кадмію з гідразидом 4-нітробензенової кислоти (Г4-НБК), встановлення їх складу та будови, виявлення донорних атомів, що беруть участь у координації, а також таутомерної форми ліганду, яка координується до центрального іона металу.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У роботі використано солі названих вище металів (ZnCl_2 , $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) марки х.ч. Гідразид 4-нітробензенової кислоти було синтезовано дією етилового ефіру 4-ніт-

робензенової кислоти (марки х.ч.) на гідразин-гідрат (марки х.ч.) по відповідній методиці [5]. Одержані продукти ідентифіковано за результатами хімічного аналізу, ЯМР ^1H , ІЧ-спектрів.

Синтезовані сполуки, доведені до повітряно-сухого стану, піддавали аналізу на вміст металу, нітрогену, карбону, гідрогену та хлору. При визначенні металу наважку комплексу розкладали при нагріванні із сумішшю концентрованих нітратної та сульфатної кислот, після чого вміст металу встановлювали по відомій методиці комплексометричного титрування [6]. Нітроген визначено по мікрометоду Дюма [7], карбон та гідроген — методом Прегля [7], хлор — об'ємним методом з попереднім спалюванням наважки в оксигені [7].

$[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{H}_2\text{ONO}_3]\text{NO}_3$ (I). Сполуку одержано зливанням нагрітих етанольних розчинів, що містили відповідно 1.5 г $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та 1.8 г 4-нітробензгідразиду (молярне співвідношення $\text{Me:L}=1:2$). Загальний об'єм розчину 50.00 см³. Через 1 год почали виділятися голчасті кристали жовтого відтінку, які відфільтровували на фільтрі Шотта, промивали етиловим спиртом, діетиловим ефіром і сушили на повітрі. Вихід продукту становив 73 % від теоретичного. Осад добре розчинний у ДМФА, ДМСО, погано розчинний у воді, етанолі і ацетоні, не розчинний у бензолі, толуолі і хлороформі. $T_{\text{пл}} = 220^\circ\text{C}$ (спалахує).

При молярному співвідношенні реагуючих компонентів 1:1 одержуємо сполуку вказаного вище складу.

$[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{Cl}_2]$ (II). До гарячого спиртового розчину, що містив 1 ммоль кадмійдінітрату, приливали гарячий етанольний розчин 1 ммоль 4-нітробензгідразиду при рН 4–5. Після

Т а б л и ц я 1

Результати хімічного аналізу (%) координаційних сполук 4-нітробензгідрозиду з деякими солями Zn^{2+} та Cd^{2+}

Me		C		H		N		Cl	
Експеримент	Теорія	Експеримент	Теорія	Експеримент	Теорія	Експеримент	Теорія	Експеримент	Теорія
$C_7H_7N_3O_3$									
		46.31 ± 0.03	46.41	3.76 ± 0.02	3.90	23.07 ± 0.02	23.19		
$[Zn(C_7H_7N_3O_3)_2H_2ONO_3]NO_3$									
11.34 ± 0.02	11.47	29.38 ± 0.03	29.52	2.64 ± 0.01	2.83	19.55 ± 0.03	19.67	—	—
$[Zn(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2]$									
13.52 ± 0.03	13.60	34.82 ± 0.02	34.95	2.84 ± 0.03	2.91	16.30 ± 0.01	17.48	14.54 ± 0.02	14.77
$[Cd(C_7H_7N_3O_3)_2H_2ONO_3]NO_3$									
18.08 ± 0.03	18.18	27.13 ± 0.01	27.26	2.57 ± 0.01	2.61	18.15 ± 0.04	18.17	—	—
$[Cd(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2]$									
20.48 ± 0.02	20.60	30.70 ± 0.03	30.78	2.39 ± 0.02	2.57	15.22 ± 0.02	15.39	12.83 ± 0.02	13.01

охолодження, через годину, випадали прозорі дрібні кристали жовтуватого кольору. Осад відфільтровували на фільтрі Шотта, промивали спиртом, діетиловим ефіром і сушили на повітрі. Вихід продукту становив 70 % від теоретичного. Осад добре розчинний у ДМФА, ДМСО, погано розчинний у воді і етанолі, не розчинний у бензолі, толуолі, ацетоні і хлороформі. $T_{пл} = 210^\circ C$.

При молярному співвідношенні реагуючих компонентів 1:2 одержуємо комплекс наведеного вище складу.

$[Cd(C_7H_7N_3O_3)_2H_2ONO_3]NO_3$ (III). До гарячого спиртового розчину, що містив 1 ммоль кадмійдинітрату, приливали гарячий етанольний розчин 1 ммоль 4-нітробензгідрозиду (Г4-НБК). Після охолодження, через добу, випадали прозорі дрібні кристали жовтого кольору. Осад відфільтровували на фільтрі Шотта, промивали спиртом, діетиловим ефіром і сушили на повітрі. Вихід продукту становить 60 % від теоретичного. Осад добре розчинний у ДМФА, ДМСО, погано розчинний у воді і етанолі, не розчинний у бензолі, толуолі, ацетоні і хлороформі. $T_{пл} = 165^\circ C$ (спалахує).

При молярному співвідношенні реагуючих компонентів 1:2 одержуємо координаційну сполуку теж вказаного вище складу.

$[Cd(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2]$ (IV). Змішували 10 см³ гарячого водного розчину 2.3 г $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ і 80 см³ гарячого етанольного розчину 3.6 г Г4-

НБК при рН 4–5. Молярне співвідношення Me : L = 1:2. Через добу випадали блідо-жовті дрібні кристали, які відфільтровували на фільтрі Шотта, промивали етиловим спиртом та діетиловим ефіром і сушили на повітрі. Вихід продукту становить 62 % від теоретичного. Комплекс добре розчинний у ДМФА, ДМСО, погано розчинний у воді і етанолі, не розчинний у бензолі, ацетоні, толуолі і хлороформі. $T_{пл} = 220^\circ C$.

При молярному співвідношенні реагуючих компонентів 1:1 теж одержуємо комплекси згаданого вище складу.

Базуючись на результатах хімічного аналізу (табл. 1) для синтезованих сполук, ми запропонували формули, достовірність яких підтверджено результатами ЯМР ¹H, ІЧ-спектроскопії і рентгенівської дифракції.

Методом ізомолярних серій [8] встановлено, що мольне відношення компонентів координаційних сполук Me:L складає 1:2 незалежно від умов проведення реакції.

Визначення молекулярної електропровідності розчинів показало, що сполуки $[Zn(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2]$ ($\lambda = 68.7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$) і $[Cd(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2]$ ($\lambda = 38.7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$) є неелектролітами, а $[Zn(C_7H_7N_3O_3)_2NO_3H_2O]NO_3$ ($\lambda = 115.7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$) та $[Cd(C_7H_7N_3O_3)_2NO_3H_2O]NO_3$ ($\lambda = 125.0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$) — двохіонні електроліти [9].

Слід зауважити, що взаємодія $AgNO_3$ з розчином $[Me(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2]$, де Me — Zn^{2+} ,

Cd^{2+} , не привела до виділення осаду AgCl . Враховуючи результати цих досліджень та беручи до уваги дані електропровідності розчинів досліджуваних сполук, можна зробити висновок, що іони хлору у комплексах II і IV входять у внутрішню координаційну сферу.

Для вирішення питання про характер координації ліганду і місця локалізації координаційного зв'язку у синтезованих координаційних сполуках використано методи ЯМР ^1H та ІЧ-спектроскопії, термогравіметрії, повний рентгеноструктурний аналіз та квантово-хімічні розрахунки.

ІЧ-спектри координаційних сполук Zn(II) та Cd(II) реєстрували на спектрофотометрі марки UR-20, із застосуванням методики розтирання у таблетках KBr. Спектри записані в області $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ і містять значну кількість інтенсивних смуг поглинання. Деякі характеристичні частоти валентних коливань сполук, а також некоординованого ліганду подано у табл. 2.

Вивчення ІЧ-спектрів некоординованого ліганду і синтезованих координаційних сполук металів з цим органічним лігандом показало, що в області $\sim 3000\text{—}3400\text{ см}^{-1}$ в ІЧ-спектрах комплексів лежать смуги поглинання, максимуми яких зміщені на $20\text{—}56\text{ см}^{-1}$ у низькочастотну область у порівнянні зі спектром некоординованого ліганду [10] внаслідок участі аміногрупи у комплексоутворенні. Більш високочастотні смуги у цій області віднесено до валентних коливань зв'язку NH вторинної аміногрупи (NH) (табл. 2), а низькочастотні — до антисиметричних і симетричних валентних коливань зв'язку NH первинної аміногрупи (NH_2) [10, 11].

В області $\sim 1500\text{—}1700\text{ см}^{-1}$ найбільш високочастотна смуга близько $\sim 1610\text{—}1636\text{ см}^{-1}$ відповідає так званій смузі амід-I. У спектрах некоординованого Г4-НБК ця смуга проявляється при частоті 1652 см^{-1} . Зміщення смуги амід-I у більш низькочастотну область у випадку комплексів складає $16\text{—}42\text{ см}^{-1}$, що вказує на участь карбонільної групи C=O у координації до центрального атома.

В області $3400\text{—}3410\text{ см}^{-1}$ у координаційних

Т а б л и ц я 2

Частоти деяких валентних коливань груп атомів у комплексах цинку (II) та кадмію (II) з 4-нітробензгідразидом

$\nu(\text{NH})$	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$	$\nu_s(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{NO}_3)$	$\nu(\text{Me-O})$	$\nu(\text{Me-N})$
$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3$							
3445	3336	3110	—	1652	—	—	—
$[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{H}_2\text{ONO}_3]\text{NO}_3$							
3280	3180	3090	3600, 3410	1630	1392, 1370, 1310	520	650
$[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{Cl}_2]$							
3288	3204	3060	—	1628	—	492	596
$[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{H}_2\text{ONO}_3]\text{NO}_3$							
3310	3210	3056	3612, 3404	1610	1380, 1336, 1300	520	700
$[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{Cl}_2]$							
3252	3164	3064	—	1636	—	460	588

сполуках I і III спостерігаються смуги поглинання, що відповідають коливанням води, яка входить у внутрішню сферу комплексів, а аніони NO_3^- проявляються у вигляді інтенсивних розщеплених смуг при $1400, 1380$ і 1330 см^{-1} , що, згідно з роботою [11], підтверджує їх координацію до центрального атома.

У межах $\sim 400\text{—}700\text{ см}^{-1}$ в ІЧ-спектрах досліджуваних сполук наявні складні смуги поглинання. Високочастотні смуги віднесено до коливань за участю зв'язку Me-N , низькочастотні — за участю зв'язку Me-O , відповідно до даних [11]. Розгляд частот коливань фенольного кільця не проводився.

Будова синтезованих координаційних сполук підтверджена їх ЯМР ^1H спектрами, які записано в ДМСО на спектрометрі Bruker 200 МГц з внутрішнім стандартом ТМС. Спектри ЯМР ^1H дозволяють визначити і охарактеризувати положення у молекулах досліджуваних сполук атомів гідрогену, а також їх кількість. Результати експерименту представлено у табл. 3.

Для координаційних сполук Zn^{2+} і Cd^{2+} спостерігається значне зміщення хімічного зсуву протонів NH- та NH_2 -груп (на $0.16\text{—}0.87$ м.д.) у більш сильне поле у ЯМР ^1H спектрах координаційних сполук у порівнянні з спектрами вільного гідразиду, що підтверджує участь останнього у комплексоутворенні саме через групу NH_2 . Ос-

Т а б л и ц я 3

Дані ^1H ЯМР спектроскопії гідрозиду 4-нітробензової кислоти та комплексів

Координаційна сполука	δ , м.ч., J , Гц
$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3$	10.149 м (1H, NH); 4.665 м (1H, NH_2); 8.062, 8.313 2д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, 8, 4)
$[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$	10.256 м (1H, NH); 5.535 м (1H, NH_2); 8.109, 8.368 2д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, 8, 4)
$[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{Cl}_2]$	10.433 м (1H, NH); 5.009 м (1H, NH_2); 8.085, 8.340 2д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, 8, 4)
$[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$	10.506 м (1H, NH); 5.102 м (1H, NH_2); 8.085, 8.344 2д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, 8, 4)
$[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{Cl}_2]$	10.291 м (1H, NH); 4.830 м (1H, NH_2); 8.089, 8.346 2д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, 8, 4)

кільки однаковою є кількість протонів у вихідного ліганду і органічній частині синтезованих координаційних сполук, то зв'язки між $-\text{NH}_2$ -групою і центральним іоном металу утворюються без заміщення атомів гідрогену [12].

Рентгеноструктурні дослідження сполуки III, описані нами раніше у роботах [13, 14], показують, що в утворенні стійкої координаційної сполуки $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{H}_2\text{ONO}_3]\text{NO}_3$ беруть участь дві молекули Г4-НБК, які зв'язані з Cd^{2+} за допомогою атомів кисню карбонільної групи (O(11A), O(11B)) та атомів нітрогену аміногруп (N(12A), N(12B)). Крім цього, центральний іон зв'язаний із одним атомом кисню внутрішньосферної мінеральної NO_3^- -групи (O(1A)) та атомом кисню молекули води (O(W1)), яка теж входить у внутрішню сферу комплексу (рис. 1). На це вказують відповідні довжини зв'язків у досліджуваній сполуці, які менші 3 Å [13].

Аналізуючи структуру координаційної сполуки $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{H}_2\text{ONO}_3]\text{NO}_3$ (рис. 1), зокрема фрагмент координації атомів центрального іона, а також дані довжин зв'язків у молекулі $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{H}_2\text{ONO}_3]\text{NO}_3$, необхідно відмітити, що зв'язок $\text{Cd}-\text{O}(2\text{A})$ знаходиться на відстані, яка може бути достатньою (2.5755 Å) для координації даного атома кисню до центрального атома. У такому випадку координаційне число кадмію становитиме 7, що для даного металу є не характерним, хоча дослідження [16, 17] показали, що кадмій (II) у сполуках може мати координаційне число, рівне 7. Але, враховуючи відстані самої внутрішньосферної групи NO_3^- (N–O1 = 1.268; N–O2 = 1.239; N–O3 = 1.220 Å), слід зауважити, що зв'язок N–O1 є найдовшим серед вказаних і, таким чином,

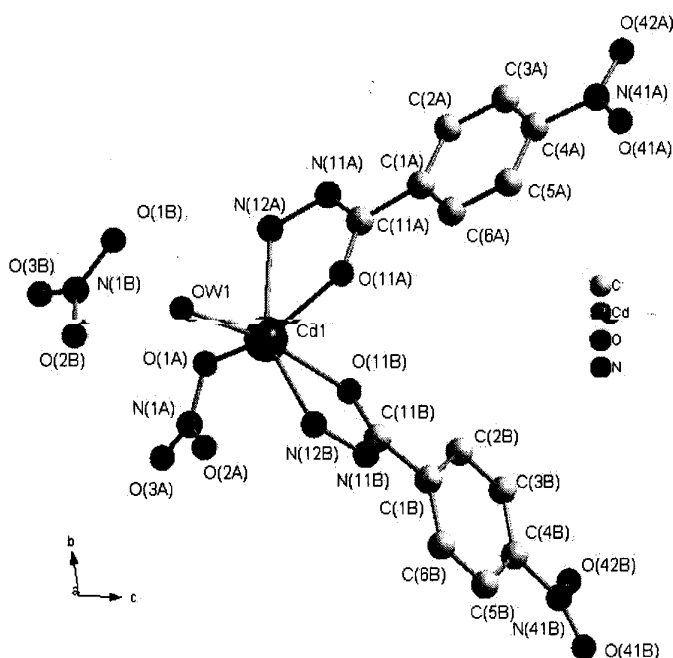


Рис. 1. Структура молекулярного фрагменту координаційної сполуки $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{H}_2\text{ONO}_3]\text{NO}_3$ (побудована за програмою DAIMOND [15]).

нітрат огрупа координується до центрального атома металу однодентатно через атом O1.

Детальний розгляд координаційного вузла центрального атома (рис. 1) показує, що при утворенні стійкої координаційної сполуки $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{H}_2\text{ONO}_3]\text{NO}_3$ ліганди лежать перпендикулярно до центрального атома (кут O(11A)–Cd(1)–O(11B) дорівнює 91.78°), нітрат-іон розміщений майже паралельно до однієї з молекул ліганду (кут O(1A)–Cd(1)–O(11A) становить 150.85°), а молекула води — до іншої (кут O(W1)–Cd(1)–O(11A) складає 168.98°).

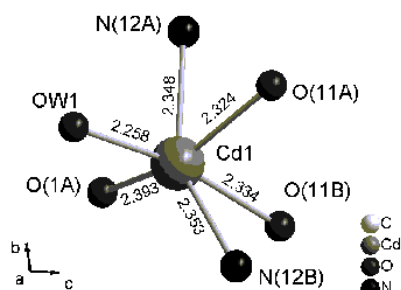


Рис. 2. Координаційне оточення катіона Cd^{2+} у $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{H}_2\text{ONO}_3]\text{NO}_3$ (міжатомні відстані в Å).

Віддалі між центральним атомом кадмію та атомами кисню і нітрогену, через які здійснюється координація молекул ліганду до іона Cd^{2+} , відповідають значенням, що характерні для октаедричної структури координаційного поліедру (рис. 2).

Отримати оптимізовані структури інших досліджуваних координаційних сполук, для яких неможливо провести повний рентгеноструктурний аналіз (сполуки знаходяться в аморфному стані), можемо за допомогою пакету квантово-хімічних розрахунків HyperChem 8.0.8. Теоретичні дослідження просторової структури синтезованих координаційних сполук проводили молекулярним та напівемпіричними (ММ+, RM1, PM3) методами. Напівемпіричні розрахунки виконували з повною оптимізацією геометричних параметрів (норма градієнту не перевищувала 0.001 ккал/моль) у наближенні обмеженого методу Хартрі-Фока без урахування електронної кореляції. Геометричні параметри оптимізували без накладання обмежень по типу симетрії, тому для попередження псевдомінімуму при розрахунках здійснювали контроль типу стаціонарної точки (розрахунок коливальних спектрів, які не повинні містити від'ємних частот коливання) [18].

Оскільки не всі напівемпіричні методи квантово-хімічних розрахунків пакету HyperChem 8.0.8 можуть бути використані для теоретичних досліджень енергетично вигідної, найбільш імовірної просторової будови синтезованих координаційних сполук (не всі враховують вплив центрального атома), на основі перевірки адекватності

таких розрахунків для сполуки III (табл. 4) нами проведено вибір найбільш достовірного методу. Найкращі результати отримано для напівемпіричного методу PM3, який і був використаний для подальших розрахунків.

Із аналізу даних табл. 3 видно, що квантово-хімічні розрахунки відображають достовірну інформацію. Похибка розрахованих і реальних відстаней між атомами, що координуються до центрального атома, не перевищує $\pm 10.4\%$, що є прийнятною для порівняння квантово-хімічних розрахунків однотипних систем. Деякі відмінності у величинах параметрів елементарної комірки обумовлені тим, що моделювання не включає міжмолекулярну взаємодію між комплексами, що характерно для реаль-

Т а б л и ц я 4

Дані параметрів елементарної комірки отриманих реально та координаційних міжатомних відстаней у сполуці $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$, розрахованих за методом PM3

Міжатомний зв'язок	Міжатомні відстані, Å		W, %
	Дані [11] *	PM3 **	
Cd – O(11A)	2.324	2.106	9.3
Cd – O(11B)	2.334	2.106	9.8
Cd – N(12A)	2.348	2.184	6.9
Cd – N(12B)	2.353	2.184	7.2
Cd – O(1A)	2.393	2.144	10.4
Cd – OW1	2.258	2.143	10.4

* $a=5.61$, $b=13.13$, $c=14.90$ Å; ** $a=5.06$, $b=8.51$, $c=14.17$ Å.

Т а б л и ц я 5

Результати квантово-хімічних розрахунків параметрів ґратки координаційних сполук Zn^{2+} і Cd^{2+} з Г4-НБК та константи їх стійкості

Сполука	Параметри ґратки, Å			V, Å ³	S, кал/моль·К	P, Д	$\beta_{\text{експ}}$
	a	b	c				
I	7.89	4.00	13.94	439.95	235.06	13.26	$(7.0 \cdot 10^4) \pm 0.1$
II	7.32	4.75	16.19	562.93	178.29	9.77	$(1.3 \cdot 10^5) \pm 0.3$
III	5.06	8.51	14.17	610.17	252.56	16.20	$(6.2 \cdot 10^4) \pm 0.4$
IV	8.03	6.24	18.24	913.96	244.99	5.39	$(2.4 \cdot 10^4) \pm 0.1$

Т а б л и ц я 6

Результати квантово-хімічних розрахунків ефективних зарядів ядер координаційних сполук Zn^{2+} і Cd^{2+} з гідразидом 4-нітробензової кислоти

Координаційна сполука	Заряд ядер
$[Zn(C_7H_7N_3O_3)_2NO_3H_2O]NO_3$	Zn +0.257; O11A -0.303; N12A -0.337; O11B -0.376; N12B -0.013; OW1 -0.240; O1A -0.609
$[Zn(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2]$	Zn +1.134; O11A -0.344; N12A -0.375; O11B -0.333; N12B -0.405; Cl1 -0.394; Cl2 -0.334
$[Cd(C_7H_7N_3O_3)_2NO_3H_2O]NO_3$	Cd +0.845; O1A -0.375; N2A -0.015; O1B -0.354; N2B -0.034; OW1 -0.376; O1 -0.822
$[Cd(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2]$	Cd +1.387; O1A -0.364; N2A -0.024; O1B -0.361; N2B -0.028; Cl1 -0.683; Cl2 -0.682

них кристалів координаційних сполук [19].

Виходячи з цього нами зроблена спроба розрахувати параметри кристалічної ґратки для інших синтезованих комплексів $Zn(II)$ та $Cd(II)$ із гідразидом 4-нітробензової кислоти, використовуючи напівемпіричний метод PM3.

Для розрахунку стійкості координаційних сполук металу з Г4-НБК вивчено спектри поглинання розчинів комплексів в УФ-області ($\lambda = 380$ нм). Константи стійкості координаційних сполук розраховані методом Комаря [8] і наведені у табл. 5. Дані таблиці свідчать, що синтезовані координаційні сполуки досить стійкі, константи їх стійкості коливаються у межах $2.4 \cdot 10^4$ — $1.3 \cdot 10^5$.

Крім цього, за допомогою пакету Huser Chem 8.0.8 нами розраховано ефективні заряди ядер координаційно зв'язаних атомів у молекулах досліджуваних речовин (табл. 6).

Аналізуючи дані табл. 4 і 5, спостерігаємо, що між центральним атомом та донорними центрами лігандів існує різний тип координаційного зв'язку. Так, для координаційних сполук II і IV характерний ковалентно-іонний тип зв'язку, а для I і III — іонно-ковалентний (сильно компенсований заряд центрального атома металу). Така відмінність може бути пов'язана із присутністю полярних молекул води у внутрішній координаційній сфері нітратних координаційних сполук.

Таким чином, можемо отримати оптимізовані структури координаційних сполук, які представлено на рис. 3.

Отримані результати квантово-хімічних розрахунків показують, що синтезовані координаційні сполуки є симетричними із взаємно перпендикулярним розташуванням лігандів від-

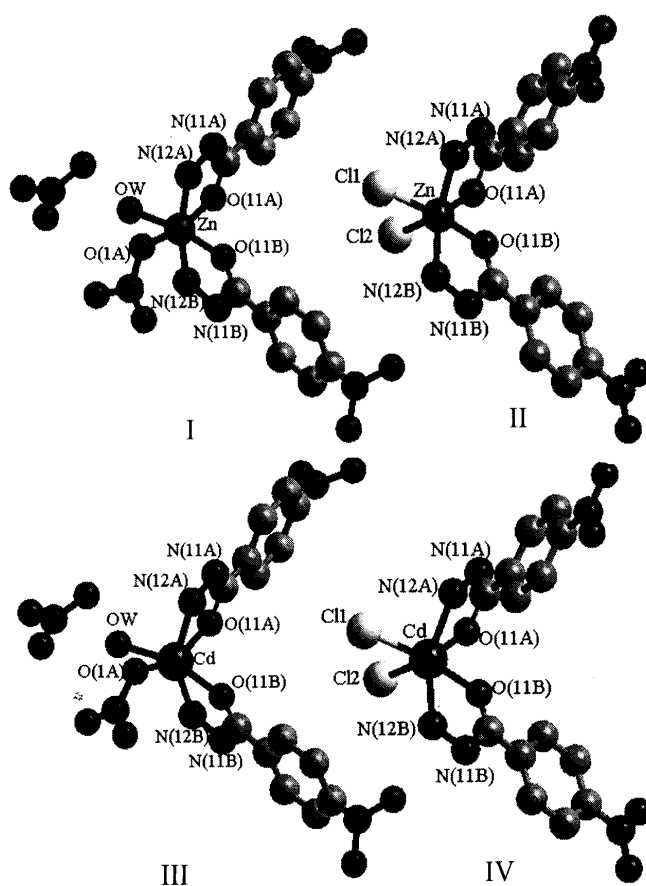


Рис 3. Оптимізована геометрія молекулярних координаційних сполук I–IV.

носно центрального атома. Кут між молекулами лігандів складає 89.86 — 92.67° (що узгоджується з результатами аналізу рентгенівської дифракції). Таким чином, геометрія координаційного поліедру центрального атома досліджуваних сполук має форму октаедра. Розраховані значення

Т а б л и ц я 7

Результати квантово-хімічних розрахунків міжатомних відстаней координаційних сполук Zn^{2+} і Cd^{2+} з гідразидом 4-нітробензової кислоти

Міжатомний зв'язок	Міжатомна відстань, Å	Міжатомний зв'язок	Міжатомна відстань, Å
$[Zn(C_7H_7N_3O_3)_2H_2ONO_3]NO_3$		$[Cd(C_7H_7N_3O_3)_2H_2ONO_3]NO_3$	
Zn–O11A	1.9315	Cd–O11A	2.1059
Zn–N12A	1.9660	Cd–N12A	2.1060
Zn–O11B	1.8877	Cd–O11B	2.1843
Zn–N12B	1.9113	Cd–N12B	2.1846
Zn–O1	1.9232	Cd–O1	2.1426
Zn–OW	1.9087	Cd–OW1	2.1439
$Zn(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2$		$Cd(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2$	
Zn–O11A	1.8879	Cd–O11A	2.0396
Zn–N12A	1.9665	Cd–N12A	2.1825
Zn–O11B	1.8927	Cd–O11B	2.1692
Zn–N12B	1.9653	Cd–N12B	2.1839
Zn–Cl1	2.2595	Cd–Cl1	2.5018
Zn–Cl2	2.2582	Cd–Cl2	2.4581

міжатомних відстаней представлено у табл. 7.

Дослідження в області термогравіметрії показало, що процес термічного розкладу координаційних сполук цинку і кадмію з $C_7H_7N_3O_3$ проходить при високих температурах і супроводжується декількома ендосоцедами. На рис. 4, як приклад, представлено термограму координаційної сполуки $[Cd(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2]$

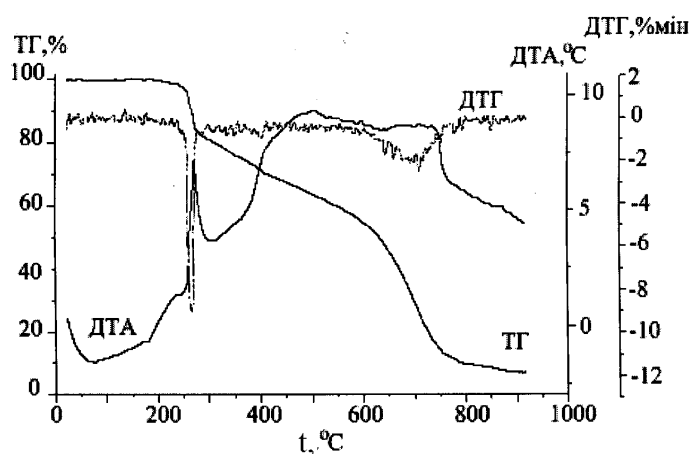
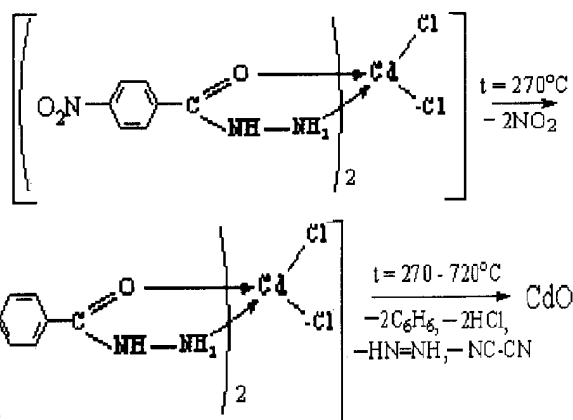


Рис. 4. Термограма координаційної сполуки $[Cd(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2]$.

. Аналіз термограми свідчить, що процес розкладу комплексу починається при 270 °С і закінчується при високих температурах ~900 °С. Термічний розклад сполуки $[Cd(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2]$ починається з відщеплення двох нітритогруп молекул гідразидів, що супроводжується значним ендоефектом і втратою маси близько 17 %. Надалі спостерігається поступове зменшення маси наважки досліджуваної координаційної сполуки без поглинання або виділення енергії. Завершується процес розкладу при 720 °С утворенням легкого оксиду кадмію CdO , який втрачається при підвищенні температури і відбувається втрата аноліту.

Схематично процес термічного розкладу координаційної сполуки $[Cd(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2]$ можна представити так:



ВИСНОВКИ. Враховуючи перераховані вище докази будови досліджуваних сполук за результатами методів ІЧ- та ЯМР 1H спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу, а також за допомогою квантово-хімічних розрахунків з використанням програмного пакету HyperChem 8.0.8 можемо зазначити, що гідразид 4-нітробензової кислоти у реакціях комплексоутворення виступає в якості бідентатного ліганду, утворюючи з іонами Zn^{2+} і Cd^{2+} катіонні координаційні сполуки, координуючись в амідогідразонові форми. Центральний атом у всіх синтезованих координаційних сполуках має координаційне число 6, що відповідає октаедричній геометрії координаційного поліедру.

РЕЗЮМЕ. Із гарячих етанольних або водно-етанольних розчинів отримано координаційні сполуки цинку і кадмію з гідразидом 4-нітробензової кислоти. Їх будову обґрунтовано даними елементного аналізу, електропровідності, ядерного магнітного резонансу (^1H), ІЧ-спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу, термогравіметрії та за допомогою квантово-хімічних розрахунків.

SUMMARY. The complex compound of zinc and cadmium hydrazid 4-nitrobenzen acid was successfully synthesized from ethanol solutions. The peculiarities of structure have been discussed with using of element analysis, conductivity, nuclear magnetic resonance (^1H), X-ray diffraction infra-red spectroscopy data, thermogravimetry and by quantum chemical calculations.

ЛІТЕРАТУРА

1. Зеленин К.Н., Хорсеева Л.А., Алексеев В.В. // Хим.-фарм. журн. -1992. -**26**, №5. -С. 30—36.
2. Альберт А. Избирательная токсичность. -М.: Медицина, 1989. -Т. 2.
3. Зеленин К.Н. // Соросов. образоват. журн. Сер. Химия. -1996. -№ 12. -С. 41—46.
4. Присакаръ В.И. // Хим.-фарм. журн. -2005. -**39**, № 6. -С. 30—32.
5. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. -М.: Химия, 1969.
6. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование. -М.: Химия, 1970.
7. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. -М.: Химия, 1975.
8. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. -Л.: Химия, 1986.
9. Гликина Ф.Б. Химия комплексных соединений. -М.: Просвещение, 1972.
10. Накамото Кадзуо. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
11. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: практическое руководство. -М.: Мир, 1965.
12. Преч Э., Бюльманн Ф., Афгольтер К. Определение строения органических соединений. -М.: Мир, 2006.
13. Chundak S.Yu., Lukachinec L.Yu., Daszkiewicz M. // Acta Cryst. -2007. -**E63**, № 11. -P. 2815—2816.
14. Роман Л.Ю. // Наук. вісн. Мукачівського держ. ун-ту. -Сер. Хімія. -2008. -Вип. 5. -С. 90—98.
15. Brandenburg K. Diamond. Release 3.0e. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
16. Padhi S., Sahu R., Manivannan V. // Polyhedron. -2008. -**27**, № 12. -P. 805—811.
17. Гусев А.Н., Еременко И.Л., Кискин М.А., Шульгин В.Ф. // Ученые записки Таврического нац. ун-та им. В.И.Вернадского. Сер. Биология, химия. -2010. -**23** (62), № 1. -С. 166—171.
18. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. -М.: Мир, 1979.
19. Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. -М.: Изд-во стандартов, 1986.

Ужгородський національний університет

Надійшла 20.01.2014

УДК 546.94.23.22.14

С.В.Волков, С.А.Баранец, П.Ю.Демченко, О.Г.Янко,
З.А.Фокина, Л.Б.Харькова, Р.Е.Гладышевский, А.С.Николенко

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ПЕРВОГО ТИОСЕЛЕНОБРОМИДА ОСМИЯ Os₂Se₅S₇Br₈

Взаимодействием OsO₄ с раствором серы в Se₂Br₂ при температуре 100 °С получен первый тиоселенобромид осмия состава Os₂Se₅S₇Br₈. Методом поликристалла определена кристаллическая структура соединения Os₂Se₂Br₈(S_{10-x}Se_x) для $x = 3$: собственный структурный тип, пространственная группа $P2_1/n - e^{11}$, $Z = 2$, символ Пирсона $mP44$, $a = 10.2007(3)$, $b = 15.2464(5)$, $c = 7.9709(2)$ Å, $\beta = 105.691(3)^\circ$, $V = 1193.46(6)$ Å³. Структуру этого тиоселенобромида осмия можно представить в виде изолированного биядерного молекулярного комплекса строения (Br₂Se)(Br₂Os){ μ -S₇Se₃}_{цикл}(OsBr₂)(SeBr₂).

ВВЕДЕНИЕ. Синтез новых серу- и селеносодержащих соединений переходных металлов может быть основой получения оригинальных материалов, благодаря способности серы и селена образовывать цепочечные структуры. Благоприятной средой для получения твердых халькогенгалогенидов металлов являются неводные галогениды халькогенов, синтез в которых проходит по методу “возникающих” реагентов. В присутствии сильных окислителей — галогенов и в средах с их избытком образуются продукты окисления ChHal₂, ChHal₄ (где Ch – S, Se, Te; Hal – Cl, Br) — хорошо известные лиганды во многих комплексах *p*- и *d*-металлов. В системах с избытком халькогена лиганды формируются по более сложному пути: молекулы моногалогенидов халькогенов претерпевают распад по схеме $2\text{Ch}_2\text{Hal}_2 \rightarrow 2\text{ChHal}_2 + \text{Ch}_2^{2-}$.

Для молибдена, вольфрама, рения и металлов платиновой группы, в том числе и осмия, нами синтезированы разные типы халькогенгалогенидных соединений — кластерные, молекулярные, полимерные и пр. [1—3]. Первый халькогенгалогенид осмия получен и описан нами в работе [4]. Многообразие соединений осмия такого типа зависит от температуры синтеза и соотношения галоген/халькоген в реакционной среде. Так, в средах с избытком галогена (хлора, брома) образуются соединения одинакового строения и относительно простого состава OsCh₂Hal₁₂ (Ch – S, Se, Te; Hal – Cl, Br) в виде катион-анионных комплексов [OsHal₆]²⁻—2[ChHal₃]⁺ [5—7].

Халькогенгалогениды осмия, полученные в средах с избытком халькогена (серы, селена),

имеют сложный, нестехиометрический состав, который меняется в зависимости от состава среды синтеза. Синтезированное нами соединение Os₄S₁₁SeCl₈ в виде 1D-полимера строения [Os₂Cl₄(μ -S₂)(μ -S(S,Se))₂]_n является одновременно кластером со связью металл–металл и молекулярным биядерным комплексом с полихалькогенидными группами. Тиоселенохлорид осмия состава Os₂S₆Se₂Cl₈ представляет собой молекулярный изолированный биядерный кластерный комплекс строения Cl₃Os(μ -SCL)(μ -S)(SSSeSS)OsCl₂SeCl₂ с полихалькогенидными и халькогенгалогенидными лигандами [8, 9].

Для синтеза халькогенгалогенидных соединений осмия, в том числе и гетерохалькогенгалогенидных, использовали растворы серы в Se₂Cl₂ (Se₂Br₂) и селена в S₂Cl₂ (S₂Br₂) как реакционные среды с повышенным содержанием халькогена. При этом исходили из следующих известных теоретических и экспериментально установленных предпосылок. Электронное строение молекул Ch₂Hal₂ (Ch – S, Se; Hal – Cl, Br) характеризуется наличием относительно низко лежащих (~12.5 эВ) связывающих МО с преимущественным вкладом атомов халькогена, что определяет существование в этих средах цепочечных элементов структуры (S–S, Se–Se, S–Se). Наличие относительно низко расположенной несвязывающей МО обуславливает акцепторные свойства, то есть образование дополнительных связей (молекулы Se₂Hal₂ являются димерами).

В средах моногалогенидов халькогенов, в области температур до 200 °С, необходимо учитывать возможность протекания процессов вос-

становления: $\text{Ch}^{1+} \rightarrow \text{Ch}^0 \rightarrow \text{Ch}^{2-}$, в присутствии же кислорода и галогенов — окисления: $\text{Ch}^{1+} \rightarrow \text{Ch}^{2+} \rightarrow \text{Ch}^{4+}$, а также термодеструкцию: $\text{Ch}_2\text{Hal}_2 \rightarrow \text{Ch}_k + \text{Ch}_m\text{Hal}_n$. При этом образуются потенциальные лиганды различной дентатности: ионы галогенидов Hal^- , ионы халькогенидов Ch^{2-} , ионы полихалькогенидов Ch_n^{2-} , ионы халькогенгалогенидов ChHal^- , молекулы дигалогенидов селена SeHal_2 . Возможно также сольватокompлексообразование с участием молекул Ch_2Hal_2 .

Настоящая работа посвящена синтезу, изучению спектроскопических свойств и установлению строения первого тиоселенобромид осмия.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Синтез тиоселенобромид осмия проводили взаимодействием OsO_4 с раствором серы в Se_2Br_2 (~15 %) в Г-образном стеклянном реакторе. Реакционную смесь нагревали в нижней части открытого реактора при температуре 80–90 °C в течение 120 ч для максимального удаления из нее газообразных продуктов реакции: SO_2 и HBr . Затем запаянный реактор нагревали еще 180 ч при 100 °C при периодическом встряхивании реакционной смеси. По окончании синтеза жидкий маточник переводили в верхнюю часть реактора, замораживали в жидком азоте и только после этого реактор вскрывали. Образующийся твердый продукт — мелкокристаллический коричневатый-черный порошок — тщательно промывали CCl_4 и сушили в вакууме.

Спектр комбинационного рассеяния света (КРС) измеряли в геометрии на отражение при комнатной температуре с помощью рамановского спектрометра T-64000 Horiba Jobin-Yvon, оснащенного охлаждаемым CCD-детектором. Для возбуждения использовали линию Ar-Kr ионного лазера с длиной волны 514.5 нм, сфокусированную на образце в пятно диаметром ~1 мкм при мощности излучения ~0.1 мВт. ИК-спектр соединения в виде суспензии в нуйоле записан на спектрометре Magna-IR 750 фирмы Nicolet.

В связи с отсутствием для исследования удовлетворительных по размеру монокристаллов для расшифровки кристаллической структуры был применен метод поликристалла. Массив экспериментальных интенсивностей и углов отражений от поликристаллического образца получен на дифрактометре STOE STADI P с линейным позиционно-прецизионным детектором PSD по схеме модифицированной геометрии Гинье,

метод на прохождение ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, изогнутый монохроматор Ge (111) типа Иоганссона, $2\theta/\omega$ -сканирование) [10].

Определение сингонии, индентификация параметров элементарной ячейки проводили аналитическим методом по алгоритму Вернера, используя программу N-TREOR09 [11]. Структура расшифрована прямыми методами, с помощью программы EXPO2013 [12]. Уточняли структуру МНК по методу Ритвельда [13], с аппроксимацией рефлексов функцией профиля псевдо-Войта, в фиксированном изотропном приближении для параметров смещения атомов с использованием программы FullProf.2k (версия 5.20) [14] из пакета программ WinPLOTR [15]. Структурные данные стандартизировали с помощью программы STRUCTURE TIDY [16], для визуализации структуры применяли программу DIAMOND [17].

Сканирующая электронная микроскопия и локальный рентгеноспектральный анализ (растровый электронный микроскоп-анализатор РЭММА-102-02) продукта из первой синтезированной партии тиоселенобромид осмия указали на практически однофазный образец ориентировочного состава $\text{Os}_{10}\text{Se}_{20}\text{S}_{40}\text{Br}_{30}$, с переменным соотношением серы и селена по различным зернам фазы, но с большим содержанием серы во всех случаях. Результаты РСА позволили определить моноклинную сингонию, с параметрами элементарной ячейки $a \sim 10.107$, $b \sim 15.178$, $c \sim 7.944$ Å, $\beta = 105.83^\circ$, соответствующим объемом $V \sim 1172.4$ Å³ и возможными пространственными группами $P2_1$, $P2_1/n$ и Pn . Возможный состав соединения после расшифровки кристаллической структуры соответствовал формуле $\text{Os}_2\text{Se}_2\text{S}_8\text{Br}_8$, что удовлетворительно согласовывалось с данными анализа при учете ограничений в совместном определении селена и брома в связи с частичным перекрытием К-линий спектра. На этом этапе удовлетворительного финального уточнения кристаллической структуры достичь не удалось. Возможная причина этого выяснилась при обработке данных исследования продукта из второй партии синтеза. Результаты РСА свидетельствовали об аналогичной элементарной ячейке, но с несколько большим объемом $V = 1193.46$ Å³, а данные сканирующей электронной микроскопии (рис. 1) подтвердили образование практически однофазного образца.

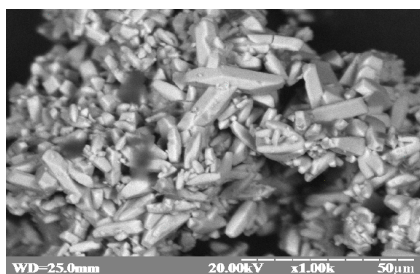


Рис. 1. Топография поверхности образца в режиме отраженных электронов ($U_{\text{уск}}=20$ кВ, $\times 1000$).

Локальный рентгеноспектральный анализ проводили на пяти различных хорошо сформированных зернах фазы. Найдено, % ат.: Os – 10.1, Se – 25.9, S – 32.0, Br – 32.0 (точность ± 1.5 % ат.). Как и для первого образца, наблюдалось переменное соотношение серы и селена в разных зернах фазы, но уже с приблизительно равным их содержанием (с небольшим преобладанием серы) во всех случаях. Суммируя сказанное выше, можно предположить, что данный синтезированный тиоселенобромид осмия кристаллохимически является одной фазой, с областью гомогенности по атомам халькогена, и большее содержание селена в продукте второй партии синтеза приводит к увеличению объема элементарной ячейки. Представленная ниже модель кристаллической структуры является наиболее удовлетворительной из всех проанализированных вариантов.

Соединение $\text{Os}_2\text{Se}_2\text{Br}_8(\text{S}_{10-x}\text{Se}_x)$ ($x=3$) кристаллизуется в собственном структурном типе: пространственная группа $P2_1/n-e^{II}$, $Z=2$, символ Пирсона $mP44$, $a=10.2007(3)$, $b=15.2464(5)$, $c=7.9709(2)$ Å, $\beta=105.691(3)^\circ$, $V=1193.46(6)$ Å³ (рис. 2). Структуру первого тиоселенобромида осмия можно представить (рис. 3) в виде укладки изолированных биядерных молекулярных комплексов усредненного состава $\text{Os}_2\text{Se}_5\text{S}_7\text{Br}_8$ и строения $(\text{Br}_2\text{Se})(\text{Br}_2\text{Os})\{\mu\text{-S}_7\text{Se}_3\}_{\text{цикл}}(\text{OsBr}_2)(\text{SeBr}_2)$. Все атомы в структуре находятся в общих позициях правильной системы точек $4e$, из них три позиции $4e$ в цикле заняты статистической смесью атомов (S, Se). Эти позиции выбраны, исходя из значения максимумов на карте электронной плотности и по кристаллохимическим соображениям большего координационного числа 3, характерного для селена. Уточнение коэффициентов заполнения позиций атомами серы и селена привели практически к целочисленным значени-

ям. Принимая во внимание наличие изолированных молекул в структуре, мы зафиксировали их как $0.75\text{Se}+0.25\text{S}$ для Ch1 (3 атома селена и 1 атом серы на элементарную ячейку), $0.5\text{Se}+0.5\text{S}$ для Ch2 и $0.25\text{Se}+0.75\text{S}$ для Ch3. Рассчитанный состав (в % ат.) для $\text{Os}_2\text{Se}_5\text{S}_7\text{Br}_8$ (Os – 9.09, Se – 22.73, S – 31.82, Br – 36.36) удовлетворительно коррелирует с данными анализа при учете ограничений совместного определения селена и брома.

Профильные факторы достоверности уточнения кристаллической структуры (рис. 2) являются приемлемыми, в то время как брэгговский фа-

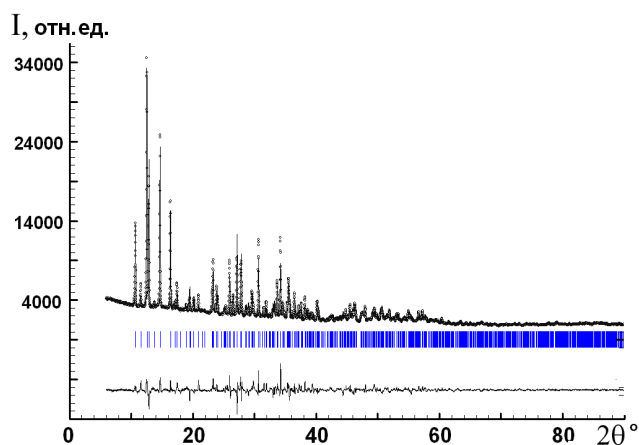


Рис. 2. Экспериментальный (точки), теоретический (линия) и разностный (внизу) рентгеновские профили, позиции углов 2 брэгговских отражений (ряд вертикальных меток) для соединения $\text{Os}_2\text{Se}_2\text{Br}_8(\text{S}_{10-x}\text{Se}_x)$ ($x=3$). Факторы достоверности уточнения кристаллической структуры: $R_T=11.0$, $R_P=6.38$, $R_{WP}=8.77$ %.

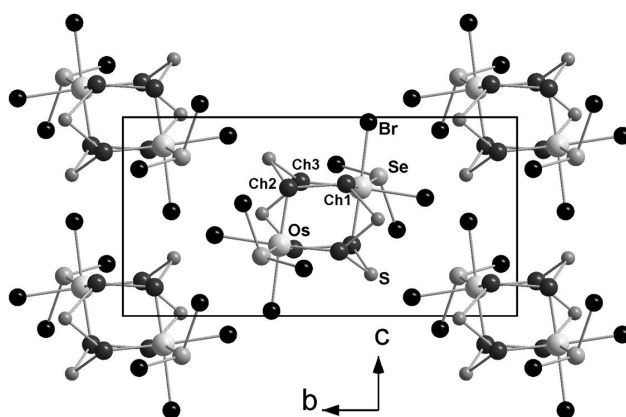


Рис. 3. Укладка молекул (ПГ $P2_1/n$) биядерного молекулярного комплекса усредненного состава $\text{OsSe}_5\text{S}_7\text{Br}_8$ (Ch1, Ch2 и Ch3 – (S, Se)) и строения $(\text{Br}_2\text{Se})(\text{Br}_2\text{Os})\{\mu\text{-S}_7\text{Se}_3\}_{\text{цикл}}(\text{OsBr}_2)(\text{SeBr}_2)$.

ктор $R_I = 11.0\%$ несколько завышен. Это можно объяснить как структурными особенностями (изолированные молекулы с дополнительными степенями свободы по взаимному вращению, колебанию), так и химическими особенностями (переменный состав цикла $\{\mu-S_{10-x}Se_x\}$ в различных молекулах и/или в различных зернах фазы), что в целом приводит к нарушению 3D-периодичности систем атомных плоскостей (hkl) и разным экспериментальным интенсивностям рассеянной рентгеновской волны.

В традиционном для осмия октаэдрическом координационном окружении (рис. 4) (координационные многогранники в виде деформированных октаэдров $Os[CH_3SeBr_2]$) находятся известные лиганды — по два иона Br^- на расстояниях ~ 2.550 Å возле каждого атома металла и по одной молекуле дибромид-

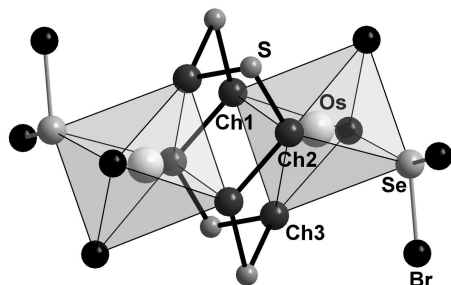


Рис. 4. Октаэдры $Os[CH_3SeBr_2]$ и их соединение посредством 10-атомного кольца $\{\mu-S_7Se_3\}$ (выделено утолщенными линиями).

да селена $SeBr_2$ (2.449 Å). Статистические смеси атомов (S, Se) Ch2 на расстоянии 2.239, Ch1 — 2.338, Ch3 — 2.358 Å формируют две грани двух октаэдров, через которые и происходит соединение посредством 10-атомного кольца $\{\mu-S_7Se_3\}$. Расстояния в этом кольце находятся в интервале 2.010—2.244 Å, при этом меньшие по значениям расстояния соответствуют ковалентным связям Ch—S, а большие — связям Ch—Ch. Для статистической смеси атомов (S, Se), как уже упоминалось ранее, характерно координационное число 3 и некомпланарные треугольники $Ch1[S-Ch2Os]$, $Ch2[SOsCh1]$ и $Ch3[S_2Os]$, а для атомов серы координационное число равно двум. Все атомы брома в структуре являются концевыми.

Колебательные спектры (ИК и КРС) комплекса $Os_2Se_5S_7Br_8$ сложны (рис. 5). Их трудно ин-

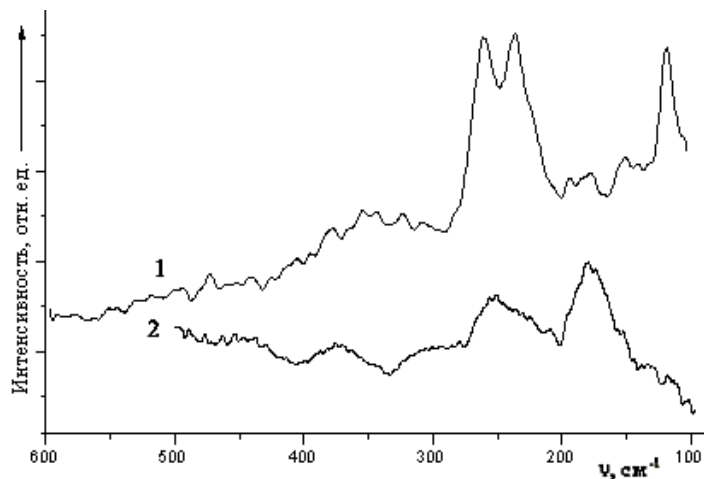


Рис. 5. Спектры КРС (1) и ИК (2) соединения $Os_2Se_5S_7Br_8$.

терпретировать вследствие наложения частот валентных Os—Br, Se—Br и деформационных колебаний. Если использовать фрагментарный подход, то в этой низкочастотной области спектров можно выделить частоты координированной молекулы $SeBr_2$ симметрии C_{2v} , для которой в свободном состоянии ν 287, ν 258, δ 94 cm^{-1} [18]. К этому фрагменту можно отнести частоты: 280 (пл), 261 (ос) cm^{-1} (КРС) и 290 (сп), 250 (сп) cm^{-1} (ИК). Для связей Os—Br следует ожидать валентных симметричного и ассиметричного колебаний, которые в комплексе $OsSe_2Br_{12}$ лежат при 217 и 222 cm^{-1} [6]. Исходя из этих значений к частотам колебаний Os—Br можно отнести: 210 (пл), 194 (сл) cm^{-1} (КРС) и 220 (пл), 214 (сл) cm^{-1} (ИК). Таким образом, анализ колебательных спектров подтверждает присутствие в комплексе лиганда $SeBr_2$.

Наличие в структуре центрального фрагмента $\{\mu-S_{10-x}Se_x\}_{цикл}$ непостоянного состава, связанного с атомами осмия координационными связями, позволяет предположительно отнести сильную линию в спектре КРС при 236 cm^{-1} к колебаниям связи Os—Se.

Лиганд $\{\mu-S_{10-x}Se_x\}_{цикл}$ формируется в реакционной среде сложного состава — расплав S в Se_2Br_2 . Ранее с помощью спектроскопии КРС нами были изучены системы $Ch-CH_2Cl_2$ ($Ch - S, Se$) при температурах 100 и 200 °C [19, 20]. Так, в расплавах S в S_2Cl_2 происходит распад циклических молекул на цепочечные: $S_8 \rightarrow -S_n-$; в расплавах Se в S_2Cl_2 — реакция обмена: $Se + S_2Cl_2 \rightarrow S + Se_2Cl_2$; в спектрах расплавов S_2Cl_2 в Se_2Cl_2

обнаружена частота 393 см^{-1} , отнесенная к колебанию связей S–Se, подтвержденная расчетами [21]. Схожая химическая природа и однотипное строение молекул моногалогенидов халькогенов позволяет использовать эти данные для анализа бромидных систем. Учитывая тенденцию к образованию смешанных S–Se связей и переменный состав цикла $\mu\text{-S}_{10-x}\text{Se}_x$, можно предположить, что с увеличением величины x эта частота должна уменьшаться. Поэтому средние и слабые полосы и линии в обоих спектрах в областях $300\text{—}500\text{ см}^{-1}$ отнесены нами к внутрициклическим колебаниям связей S–S, S–Se, Se–Se.

Таким образом, методами поликристалла и спектроскопии ИК и КРС установлено, что первый тиоселенобромид осмия представляет собой биядерный молекулярный комплекс усредненного состава $\text{Os}_2\text{Se}_5\text{S}_7\text{Br}_8$ и строения $(\text{Br}_2\text{Se})(\text{Br}_2\text{Os})\{\mu\text{-S}_7\text{Se}_3\}_{\text{цикл}}(\text{OsBr}_2)(\text{SeBr}_2)$.

Работа выполнена при финансовой поддержке совместного научного проекта Государственного фонда фундаментальных исследований Украины и Российского фонда фундаментальных исследований № Ф53.3/003.

РЕЗЮМЕ. Взаємодією OsO_4 з розчином сірки у Se_2Br_2 при температурі $100\text{ }^\circ\text{C}$ отримано перший тиоселенобромід осмію складу $\text{Os}_2\text{Se}_5\text{S}_7\text{Br}_8$. Методом полікристалу визначено кристалічну структуру сполуки $\text{Os}_2\text{Se}_2\text{Br}_8(\text{S}_{10-x}\text{Se}_x)$ для $x=3$: власний структурний тип, просторова група $P2_1/n-e^{11}$, $Z=2$, символ Пірсона $mP44$, $a=10.2007(3)$, $b=15.2464(5)$, $c=7.9709(2)\text{ Å}$, $\beta=105.691(3)^\circ$, $V=1193.46(6)\text{ Å}^3$. Структуру цього тиоселеноброміду осмію можна представити у вигляді ізольованого биядерного молекулярного комплексу будови $(\text{Br}_2\text{Se})(\text{Br}_2\text{Os})\{\mu\text{-S}_7\text{Se}_3\}_{\text{цикл}}(\text{OsBr}_2)(\text{SeBr}_2)$.

SUMMARY. The first osmium thioselenobromide $\text{Os}_2\text{Se}_5\text{S}_7\text{Br}_8$ was obtained by a reaction of OsO_4 with a solution of sulfur in Se_2Br_2 at $100\text{ }^\circ\text{C}$. The crystal structure of $\text{Os}_2\text{Se}_2\text{Br}_8(\text{S}_{10-x}\text{Se}_x)$ for $x=3$, determined by X-ray powder diffraction, represents a new structure type: space group $P2_1/n-e^{11}$, $Z=2$, Pearson symbol $mP44$, $a=10.2007(3)$, $b=15.2464(5)$, $c=7.9709(2)\text{ Å}$, $\beta=105.691(3)^\circ$, $V=1193.46(6)\text{ Å}^3$. The structure of osmium thioselenobromide can be represented as isolated binuclear cluster molecular complex $(\text{Br}_2\text{Se})(\text{Br}_2\text{Os})\{\mu\text{-S}_7\text{Se}_3\}_{\text{cycle}}(\text{OsBr}_2)(\text{SeBr}_2)$.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Львовский национальный университет им. Ивана Франко
Институт физики полупроводников
им. В.Е.Лашкарева НАН Украины, Киев

$V=1193.46(6)\text{ Å}^3$. The structure of osmium thioselenobromide can be represented as isolated binuclear cluster molecular complex $(\text{Br}_2\text{Se})(\text{Br}_2\text{Os})\{\mu\text{-S}_7\text{Se}_3\}_{\text{cycle}}(\text{OsBr}_2)(\text{SeBr}_2)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kolesnichenko V.L., Rybakov V.B., Aslanov L.A., Volkov S.V. // J. Cluster Sci. -1997. -8, № 1. -P. 27—45.
2. Рыбаков В.Б., Янко О.Г., Асланов Л.А. и др. // Координац. химия. -2000. -26, № 7. -С. 516—520.
3. Волков С.В., Пехньо В.И. // Там же. -1993. -19, № 6. -С. 457—468.
4. Волков С.В., Фокина З.А., Тимошенко Н.И., Пехньо В.И. // Укр. хим. журн. -1980. -46, № 2. -С. 213—215.
5. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В., Пехньо В.И. // Координац. химия. -1989. -15, № 5. -С. 700—703.
6. Волков С.В., Фокина З.А., Пехньо В.И. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 7. -С. 15—18.
7. Волков С.В., Демченко П.Ю., Аксельруд Л.Г. и др. // Журн. неорган. химии. -2011. -56, № 3. -С. 428—432.
8. Volkov S.V., Gladyshevskii R.E., Demchenko P.Yu. et al. // Chem. Met. Alloys. -2010. -3. -P. 191—196.
9. Волков С.В., Гладышевский Р.Е., Миронов Ю.В. и др. // Координац. химия. -2012. -38, № 3. -С. 179—184.
10. STOE WinXPOW. Version 3.03. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany). -2010.
11. Altomare A., Campi G., Cuocci C. et al. // J. Appl. Crystallogr. -2009. -42, № 5. -P. 768—775.
12. Altomare A., Cuocci C., Giacovazzo C. et al. // Ibid. -2013. -46, № 4. -P. 1231—1235.
13. The Rietveld Method / Ed. R.A.Young -Oxford: IUCr Monographs of Crystallography, N 5, Int. Union of Crystallography, Oxford University Press, 1993.
14. Rodriguez-Carvajal J. // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. -2001. -26. -P. 12—19.
15. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. // Mater. Sci. Forum. -2001. -378—381. -P. 118—123.
16. Gelato L.M., Parthe E. // J. Appl. Crystallogr. -1987. -20, № 2. -P. 139—143.
17. Brandenburg K. DIAMOND. Visual Crystal Structure Information System, Version 3.2g // Crystal Impact, Bonn (Germany). -2011.
18. Milnc J. // Polyhedron. -1985. -4, № 1. -P. 65—68.
19. Волков С.В., Фокина З.А., Лапко В.Ф., Саливон Г.И. // Укр. хим. журн. -1981. -47, № 9. -С. 920—925.
20. Волков С.В., Фокина З.А., Лапко В.Ф., Саливон Г.И. // Там же. -1982. -48, № 9. -С. 899—902.
21. Фокина З.А., Графов А.В., Ищенко А.А. // Там же. -1985. -51, №8. -С. 805—809.

Поступила 03.02.2014

І.О.Корбут, М.А.Зеленько, С.А.Неділько

ВИВЧЕННЯ ЗАМІЩЕНЬ У ТІ-ВМІСНІЙ ВТНП-КЕРАМІЦІ

На зразках талієвої кераміки $Tl(Bi)-Ba-Ca-Cu-O$ різного стехіометричного складу $Tl_{2-x}Bi_xBa_2Ca_{n-1-Cu_n}O_{2n+4}$ ($n = 2, 3$; $0 \leq x \leq 0.5$) одержано температури надпровідного переходу вище температури кипіння рідкого азоту. Записано рентгенівські спектри зразків, виміряно ефект Мейсснера, а також електроопір зразків з різною температурою надпровідного переходу.

ВСТУП. Відкриття надпровідників $La-Ba-Cu-O$ з $T_c \approx 30$ К [1] та $Y-Ba-Cu-O$ з $T_c \approx 90$ К [2] стало стимулом для вчених у всьому світі для пошуку нових надпровідних сполук з ще більш високою температурою переходу. Справжнім досягненням в цьому напрямку стали відкриття надпровідних систем $Tl-Ba-Cu-O$ з $T_c \approx 90$ К [3, 4], $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ з $T_c \approx 110$ К [5, 6] і $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ з $T_c \approx 120$ К [7–9].

У сполуках на основі талію є можливість здійснити перехід метал—напівпровідник—діелектрик у рамках однієї кристалічної структури, змінюючи заселеності позицій катіонів і аніонів, управляючи дефектністю та легуванням. Проведення комплексних досліджень умов фазоутворення у ВТНП-матеріалах на основі талію дозволяє цілеспрямовано одержувати надпровідні фази із стабільними параметрами, а також надійні експериментальні дані про їх основні фізичні характеристики з прийнятною інтерпретацією.

У даній статті описується синтез надпровідників $Tl-Bi-Ba-Ca-Cu-O$ та деякі їх властивості.

Метою роботи є дослідження впливу заміщення талію на бісмут на електрофізичні властивості та параметри елементарної комірки ВТНП-кераміки складу Tl_{2212} і Tl_{2223} .

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Відкриття надпровідності вище 90 К у ряді купратів із структурою перовскіту стимулювало розробку та застосування різних методик одержання ВТНП-матеріалів з відтворюваними технічними властивостями (зокрема, з високою температурою надпровідного переходу, малою шириною переходу в надпровідний стан і т.д.). Методика одержання надпровідної кераміки полягає в механічному змішуванні оксидів, наступних операціях відпалу, що чергуються з проміжними помелами. Темпе-

ратура і тривалість відпалу, кількість проміжних помелів широко варіюються.

При синтезі талієвих ВТНП-матеріалів суттєвим моментом є можливий вплив нестехіометричності одержуваних сполук на величину критичної температури T_c , оскільки вони синтезуються з компонентів, летких при температурі спікання. Синтез талієвих керамік здійснюється за технологією твердофазного синтезу шляхом одно- або багаторазового відпалу порошкоподібного матеріалу з проміжними перетираннями.

Полікристалічні зразки складних купратів талію ВТНП складу $Tl_{2-x}Bi_xBa_2CaCu_2O_y$ та $Tl_{2-x}Bi_xBa_2Ca_2Cu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) отримували твердофазним методом з попереднім одержанням прекурсору [10]. Всі вихідні речовини були кваліфікації не нижче х.ч. Всі реактиви, що використовувались для синтезу керамічних матеріалів, були проаналізовані на вміст катіону відповідного металу [11].

Один з поширених методів приготування талієвих надпровідних зразків полягає в наступному. Спочатку $BaCO_3$, $CaCO_3$ та CuO змішуються в певних пропорціях, подрібнюються та спікаються при температурі 925–950 °С на повітрі протягом 24–48 год з декількома проміжними перетираннями і таким чином одержують однорідний матеріал чорного кольору. Він знову подрібнюється та використовується як вихідний матеріал [12]. Необхідні кількості Tl_2O_3 та оксидів барію, кальцію, міді і бісмуту змішуються, подрібнюються та пресуються в таблетки діаметром ~ 10 мм і товщиною ~ 2 мм. Таблетки поміщаються в трубчасту піч, попередньо нагріту до 800–810 °С, і прогріваються в тоці кисню впродовж 10 хв, після чого охолоджуються на повітрі. Tl_2O_3 і Bi_2O_3 брали в надлишку близько 10 % від стехіометричного розрахунку, врахо-

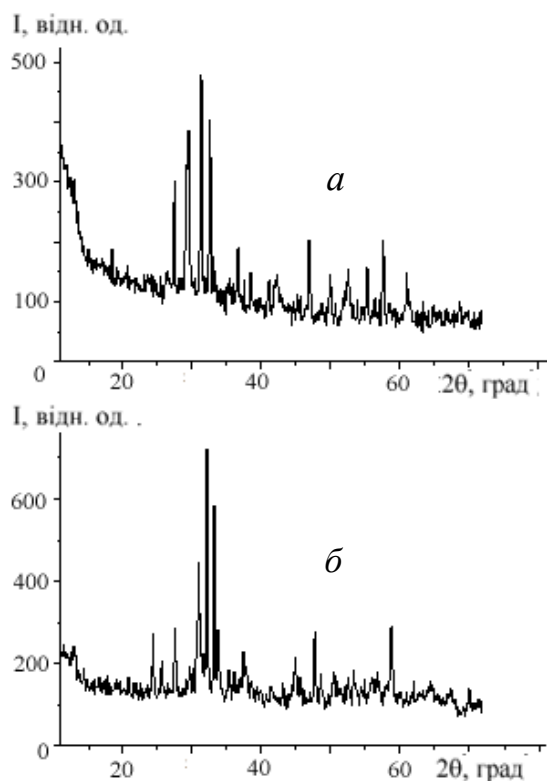


Рис. 1. Рентгенограми зразків складу $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (а) і $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (б).

вуючи, що ці компоненти леткі при температурі спікання. Температуру в печі контролювали за допомогою термопари хромель—алюмель, під'єднаної до регулятора температури (точність регулювання $\pm 5^\circ\text{C}$).

Таким чином, в існуючих методах твердофазного синтезу високотемпературні надпровідні талійвмісні матеріали одержані без застосування високого тиску, з відпадом у тоці кисню.

ІЧ-спектри поглинання продуктів термолізу записували на приладі Spectrum BX FT-IR (Perkin Elmer) в області $1200\text{--}1800\text{ см}^{-1}$, використовуючи пресування таблеток з KBr.

Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток визначали рентгенографічним методом на дифрактометрі ДРОН-3М, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання з Ni-фільтром. Зйомку проводили зі швидкістю $1\text{--}4^\circ/\text{хв}$. Подальші розрахунки одержаних спектрів (віднесення дифрактограм, розрахунок та уточнення параметрів кристалічної ґратки) проводили на ПК, застосовуючи програми Origin, Match, X-ray та Difwin.

Електроопір зразків і його температурну залежність в інтервалі $300\text{--}77\text{ K}$ визначали на установці ПІУС-1УМ чотирьохзондовим методом. Питомий електричний опір зразків, які мали форму дисків діаметром $\sim 10\text{ мм}$ та товщиною $\sim 2\text{ мм}$, вимірювали чотирьохконтактним методом на приладах Pillar-1UM та АСТН в інтервалі температур $300\text{--}77\text{ K}$.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Рентгенографічні дослідження зразків складу $\text{Tl}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ і $\text{Tl}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) показали, що гомогенність у них зберігається для складів до $x \leq 0.3$. На рис. 1 наведені типові спектри надпровідної талієвої кераміки. Сингонія 2212-та 2223-фаз з частковим заміщенням талію на бісмут за даними рентгенографічного аналізу для всіх значень x є тетрагональною.

Параметри кристалічних ґраток для зразків складу $\text{Tl}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ і $\text{Tl}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) наведено у таблиці.

Зі збільшенням ступеня заміщення x у системі $\text{Tl}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ спостерігається зменшення параметра a , збільшення параметра c , а також зменшення об'єму елементарної комірки V . Протилежна картина характерна для зразків складу $\text{Tl}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$: параметр a та

Параметри елементарної комірки для систем складу $\text{Tl}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ і $\text{Tl}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

Вихідний склад	a , Å	c , Å	V , Å ³
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	3.872(1)	29.16(1)	435(4)
$\text{Tl}_{1.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	3.866(7)	29.22(7)	433(3)
$\text{Tl}_{1.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	3.860(1)	29.22(1)	434(4)
$\text{Tl}_{1.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	3.851(1)	29.29(2)	430(5)
$\text{Tl}_{1.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	3.850(1)	29.49(3)	428(7)
$\text{Tl}_{1.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	3.858(1)	29.38(1)	437(4)
$\text{Tl}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	3.858(1)	29.14(2)	434(6)
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3.849(1)	35.69(8)	527(4)
$\text{Tl}_{1.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3.849(5)	35.61(7)	529(2)
$\text{Tl}_{1.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3.861(2)	35.47(3)	533(10)
$\text{Tl}_{1.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3.873(1)	35.41(2)	534(6)
$\text{Tl}_{1.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3.880(1)	35.29(3)	538(7)
$\text{Tl}_{1.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3.884(1)	35.62(3)	533(8)
$\text{Tl}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3.880(1)	35.58(3)	532(7)

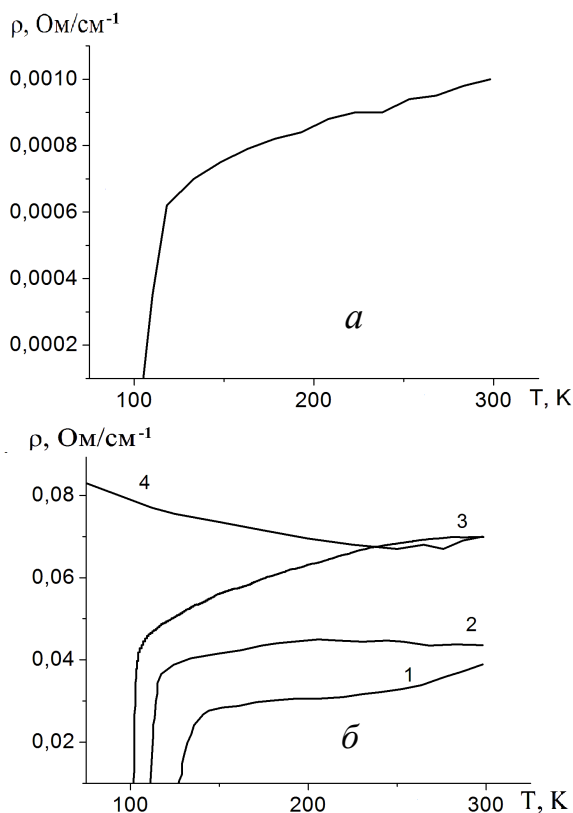


Рис. 2. Залежність опору від температури зразків $Tl_{2-x}Bi_xBa_2CaCu_2O_y$ (а); $Tl_{2-x}Bi_xBa_2CaCu_2O_y$ (б). $x=0$ (1); 0.05 (2); 0.1 (3); 0.2 (4).

об'єм елементарної комірки V збільшуються, а параметр c зменшується (таблиця).

Таблетки з початковим складом $Tl_{2-x}Bi_xBa_2CaCu_2O_y$ після відпалювання в тоці кисню були однофазними та містили тетрагональну ($I4/mmm$) фазу з параметрами комірки $a = 3.872(1)$, $c = 29.16(9)$ Å.

Кераміка початкового складу $Tl_{2-x}Bi_xBa_2CaCu_2O_y$ поряд з фазою 2223 містила домішки $BaCuO_2$ та CuO . Параметри надпровідної фази $a = 3.849(1)$, $c = 35.69(8)$ Å. Спостерігається незначне зменшення параметра a та суттєва відмінність параметра c у порівнянні з фазою 2212.

Для гомогенних зразків досліджено резистивні характеристики та встановлена критична температура переходу в надпровідний стан. Для зразків системи $Tl_{2-x}Bi_xBa_2CaCu_2O_y$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$) перехід у надпровідний стан при температурі вище 77 К не простежується (T_c чистого Tl_{2212} зразка складає ~ 103 К) (рис. 2,а). Вимі-

рювання залежності опору від температури зразків з початковим складом $Tl_{2-x}Bi_xBa_2CaCu_2O_y$ ($0 \leq x \leq 0.3$), наведеної на рис. 2,б, показало, що критична температура переходу в надпровідний стан зменшується зі збільшенням ступеня заміщення x : T_c ($x=0$) ~ 124 К (крива 1), T_c ($x=0.05$) ~ 110 К (крива 2), T_c ($x=0.1$) ~ 100 К (крива 3). Зразки з більшими значеннями x при температурах вище 77 К у надпровідний стан не переходять (крива 4).

Методом SEM досліджено морфологію та визначено розміри зерен одержаного складного купрату, що складається із полікристалів з агломерованими частками (рис. 3). Аналіз мікροструктурних даних показав, що розміри зерен зразків системи $Tl_2Ba_2CaCu_2O_y$ сягають приблизно сотні нанометрів. Полікристалічний матеріал внаслідок дії високої температури є дуже спеченим, оскільки до його складу входять легкоплавкі компоненти (сплави вісмуту з талієм мають дуже низьку температуру плавлення). На

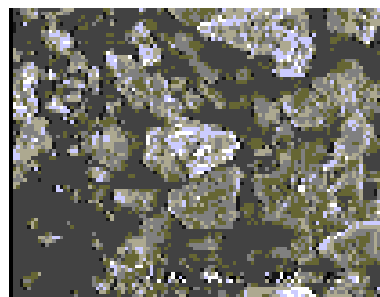


Рис. 3. SEM-фото зразка $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$.

фото поряд із меншими часточками, що являють собою витягнуті пластинки, можна помітити достатньо великі агломерати розміром порядку 70 мкм.

ВИСНОВКИ. В результаті експерименту визначено межі гомогенності, фазовий склад, параметри елементарної комірки та резистивні характеристики зразків складу $Tl_{2-x}Bi_xBa_2CaCu_2O_y$ та $Tl_{2-x}Bi_xBa_2CaCu_2O_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$). Отже, проведені дослідження показали, що ізовалентне заміщення талію на бісмут відбувається до $x \leq 0.3$. Температура надпровідного переходу в зразках системи $Tl_{2-x}Bi_xBa_2CaCu_2O_y$ вже при ступені заміщення $x=0.05$ різко знижується. В системі $Tl_{2-x}Bi_xBa_2CaCu_2O_y$ надпровідний стан руйнується при $x \geq 0.2$.

РЕЗЮМЕ. На образцах таллиевой керамики $\text{Tl}(\text{Bi})\text{-Ba-Ca-Cu-O}$ различного стехиометрического состава $\text{Tl}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n = 2, 3; 0 \leq x \leq 0.5$) получены температуры сверхпроводимого перехода выше температуры кипения жидкого азота. Записаны рентгеновские спектры образцов, измерены эффект Мейсснера и электросопротивление образцов с разной температурой сверхпроводимого перехода.

SUMMARY. The critical temperatures above boiling-point of liquid nitrogen were determined on the samples of thallium ceramics $\text{Tl}(\text{Bi})\text{-Ba-Ca-Cu-O}$ of various stoichiometric composition $\text{Tl}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n = 2, 3; 0 \leq x \leq 0.5$). X-ray diffraction spectra were obtained, the Meissner effect was measured, the resistance of samples with various critical temperature was researched.

ЛІТЕРАТУРА

1. Bednorz J.G., Muller K.A. // Z. Phys. B. -1986. -**64**, № 2. -P. 189—193.
2. Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.T. et al. // Phys. Rev. Lett. -1987. -**58**. -P. 908.

3. Sheng Z.Z., Hermann A.M. // Nature. -1988. -**332**. -P. 55—58.
4. Sheng Z.Z., Hermann A.M., El Ali A. et al. // Phys. Rev. Lett. -1988. -**60**. -P. 937.
5. Maeda H., Tanaka Y., Fucutomi M., Asano T. // Jap. J. Appl. Phys. -1988. -**27**. -P. L209—210.
6. Chu C.W., Bechtold J., Gao L. et al. // Phys. Rev. Lett. -1988. -**60**. -P. 941.
7. Sheng Z.Z., Hermann A.M. // Nature. 1988. -**332** (6160). -P. 138—139.
8. Sheng Z.Z., Kiehl W., Bennett J. et al. // Appl. Phys. Lett. -1988. -**52**. -P. 1738.
9. Hermann A.M., Sheng Z.Z., Vier D.C. et al. // Phys. Rev. B. -1988. -**37**. -P. 9742.
10. Можаяв А.П., Перишин В.И., Шабатин В.П. // Журн. всесоюз. хим. общ-ва им. Д.И.Менделеева. -1989. -**34**, № 4. -С. 504—508.
11. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. - М.: Химия, 1965.
12. Херманн А.М. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. -1990. -**3**, № 1. -С. 3—7.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 11.04.2014

УДК 543.422:543.361:546.15

О.М.Трохименко, А.Ю.Трохименко, О.А.Запорожец

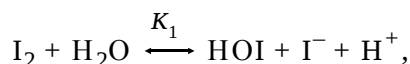
СОСТОЯНИЕ ИОДА В КИСЛЫХ И НЕЙТРАЛЬНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА СОРБЦИЮ ИОДА ПЕНОПОЛИУРЕТАНОМ

Систематизированы данные литературы по возможным равновесным процессам в системах I_2 —вода и I_2 —вода — NaI в слабокислых и нейтральных водных растворах. Изучено влияние кислотности среды, общей концентрации иода и концентрации галогенидов на состояние иода в водных растворах и его сорбцию пенополиуретаном. Показано, что в условиях, устраняющих потери иода вследствие его летучести, иод количественно сорбируется пенополиуретаном в более широком интервале рН, чем оптимальный рН его существования в водных растворах, а наличие NaI не влияет на сорбцию иода в форме I_2 .

ВВЕДЕНИЕ. Интерес к химии водных растворов иода обусловлен проблемой иододефицита, промышленной добычей иода из высокоминерализованных геотермальных вод [1], разработкой иодсодержащих картриджей для дезинфекции питьевых и бытовых вод, а также широким применением иодометрии в аналитической химии [2—6]. В связи с этим возрастает роль надежных и доступных методик определения иода, в том числе с предварительным концентрированием, для разработки которых необходимо иметь четкое представление о возможных химических равновесиях с участием иода и воды.

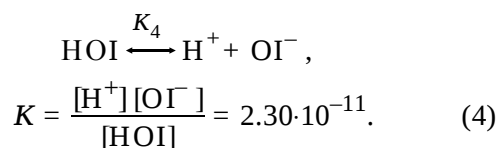
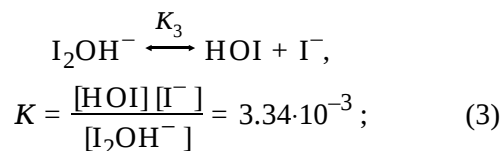
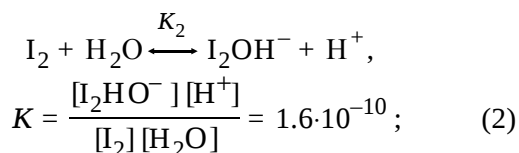
Иод в зависимости от кислотности, его общей концентрации, присутствия сопутствующих компонентов, температуры и других факторов среды образует в водных растворах ряд стабильных и малостабильных соединений. Пребывание в водной среде молекулярного иода I_2 как гидрофобного соединения, нарушающего структуру водородных связей растворителя, является энергетически невыгодным и характеризуется процессами гидролитического диспропорционирования и летучестью.

Процесс гидролитического диспропорционирования иода делят на две стадии, проходящие в несколько этапов и с разной скоростью [7—9]. Начальная стадия является быстрым псевдо-равновесным процессом:

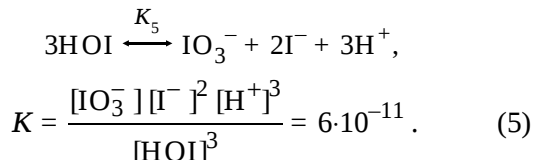


$$K = \frac{[HOI][H^+][I^-]}{[I_2][H_2O]} = 4.83 \cdot 10^{-13}. \quad (1)$$

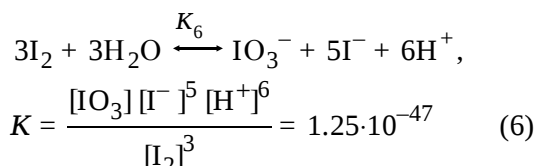
Диспропорционирование начинается с атаки молекул иода гидроксид-ионами [10, 11] с образованием интермедиата I_2OH^- (2), распадающегося на HOI и I^- (3) с последующей диссоциацией иодатной (I) кислоты (4):



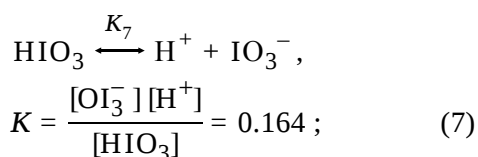
Вторая стадия гидролитического диспропорционирования является истинно-равновесным состоянием, которое описывается суммарной реакцией [8]:



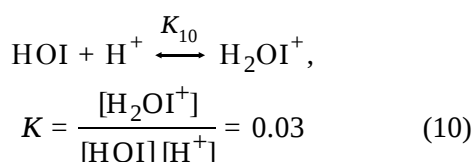
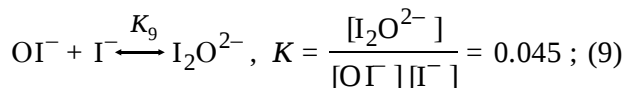
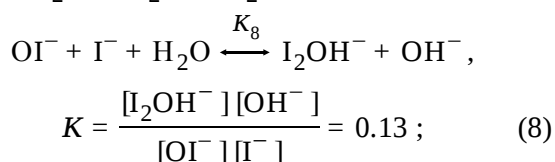
В ходе гидролитического диспропорционирования иода выявлены [12—16] другие превращения, например, с образованием микроколичеств иодата (V):



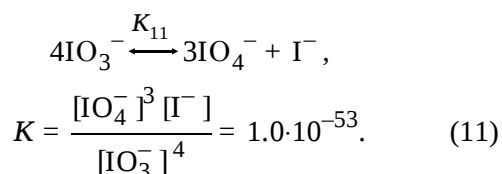
и иодатной (V) кислоты [17]:



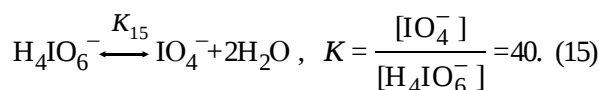
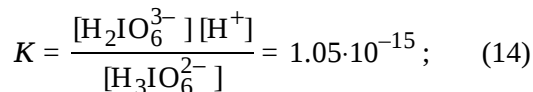
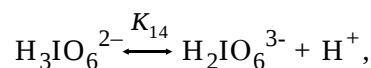
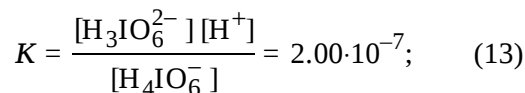
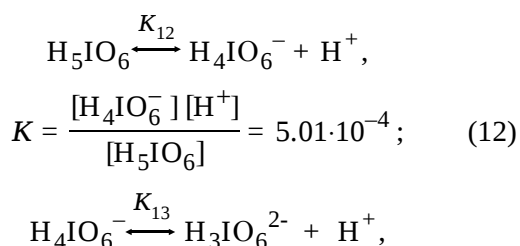
а также I_2OH^- , I_2O^{2-} , H_2OI^+ [3, 16]:



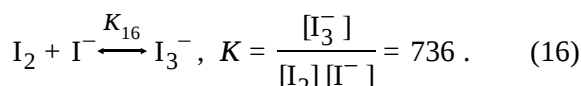
и иодата (VII) (IO_4^-) в результате диспропорционирования иодата (V) [18—20]:



Гидратированная форма H_5IO_6 иодатной (VII) кислоты слабо диссоциирует [5, 21, 22]:

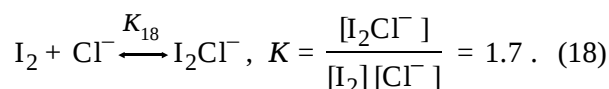
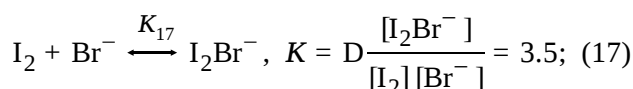


Стабилизирующее воздействие на состояние иода в водных растворах, как и положительное воздействие на его растворимость, оказывают комплексообразующие галогенид-анионы. Иодид образует с иодом трииодид-анион (16) [7, 23, 24]:



При увеличении концентрации иода и постоянной концентрации иодида возможно образование поли-иодидных анионов $\text{I}_3^- + \text{I}_2 \leftrightarrow \text{I}_5^-$, $\text{I}_5^- + \text{I}_2 \leftrightarrow \text{I}_7^-$ [25] и $2\text{I}_3^- \leftrightarrow \text{I}_6^{2-}$, $\text{I}_6^{2-} \leftrightarrow \text{I}_4^{2-} + \text{I}_2$, $\text{I}_3^- + \text{I}^- \leftrightarrow \text{I}_4^{2-}$ [26—31].

Устойчивость иод-галогенидных комплексов уменьшается при переходе от иодида через бромид к хлориду [1, 32—36]:



Спектроскопические характеристики водных растворов иода, иодида и трииодида приведены в табл. 1.

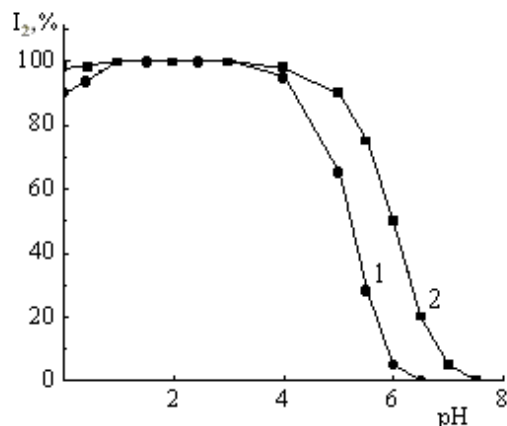
Цель работы — изучение влияния кислотности среды, общей концентрации иода, концентрации галогенидов на состояние иода в водных растворах и его сорбцию пенополиуретаном на основе простых эфиров.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Исходные растворы иода готовили растворением точной навески металлического иода в сернокислых водных растворах либо под-

Т а б л и ц а 1

Спектрофотометрические характеристики некоторых форм иода

Форма иода	$\lambda_{\max, \text{нм}}$	$\epsilon, \text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Литература
I_2	460	728	[30]
I^-	226	12600	[31]
I_3^-	290, 350	38970, 25750	[14]
I_2Br^-	270, 430	20750, 760	Данная работа
I_2Cl^-	250, 440	4716, 760	

Рис. 1. Влияние pH на степень диспропорционирования элементарного иода. Исходная концентрация $C(\text{I}_2)$ в водном растворе, мг/дм³: 1 — 300; 2 — 300–150.

кислением серной кислотой до pH ~ 1 смеси растворов иодата и иодида, а растворы иодата (V) калия, иодида калия, серной кислоты и других реагентов необходимой концентрации — по общеизвестным методикам [37]. Рабочие растворы получали разбавлением дистиллированной водой исходных растворов и хранили в холодильнике в посуде из темного стекла. Все реагенты были марок ч.д.а. Сорбент пенополиуретан на основе простых эфиров марки М-40 (ППУ) производства Киевского завода “Радикал” нарезали в форме дисков диаметром 15 мм и высотой 5 мм (масса дисков 0.025 ± 0.002 г). Перед использованием диски промывали 0.5 моль/дм³ серной кислотой и водой до нейтральной реакции, а затем ацетоном. Сорбцию осуществляли в статическом и динамическом режимах.

Электронные спектры и оптическую плот-

ность растворов регистрировали соответственно спектрофотометрами UNICO 2800 UV/Vis spectrophotometer и СФ-26, pH растворов контролировали прибором pH-150М.

Процесс гидролитического диспропорционирования элементарного иода зависит, в первую очередь, от кислотности среды. Для экспериментального определения условий существования молекулярного иода в воде использовали серию растворов с концентрацией элементарного иода от ~300 мг/л (насыщенный раствор) до 1 мг/л (биоцидный уровень) и регулировали pH среды в пределах 0–7. Используя полученные значения оптической плотности растворов при $\lambda_{\max}$, соответствующие значения молярных коэффициентов светопоглощения разных форм иода (табл. 1) и закон Ламберта–Бугера–Бэра, рассчитывали концентрацию I_2 , I^- и I_3^- в каждом растворе в зависимости от кислотности среды и исходной концентрации иода. Видно (рис. 1), что в диапазоне $1 \leq \text{pH} \leq 3$ молекулярный иод в водном растворе стабилен независимо от его исходной концентрации, что совпадает с данными теоретического моделирования [5]. При $0 \leq \text{pH} \leq 1$ концентрация молекулярного иода уменьшается на 2–10 % в зависимости от его исходной концентрации (табл. 2), вероятно, вследствие кислотной гидролитической диссоциации и частичного превращения в H_2OI^+ (10) [3, 16]. При pH 5–7 молекулярный иод подвергается щелочному гидролитическому диспропорционированию

Т а б л и ц а 2

Равновесное содержание молекулярного иода (%) в водных растворах в зависимости от его исходной концентрации (C) и кислотности среды

$C(\text{I}_2)$, мг/л	pH 1–3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7
300	100	98	90	50	5
150	100	98	90	50	5
100	100	97	87	40	2
50	100	97	82	32	1
20	100	96	76	21	< 0.01
10	100	96	70	13	< 0.01
5	100	95	65	10	< 0.01
2	100	94	61	5	< 0.01
1	100	94	60	2	< 0.01

с образованием HOI (1), вступающего в реакцию диспропорционирования (5) с образованием иодида и иодата (V). Иодид, получившийся вследствие диспропорционирования иода, реагирует с непрогидролизованным I_2 с образованием трииодида (уравнение (16)), что проявляется наличием в электронном спектре характерных полос с λ_{max} при 290 и 350 нм.

Изменение равновесного содержания молекулярного иода в водных растворах в зависимости от его исходной концентрации и кислотности среды иллюстрируют данные табл. 2, из которой следует, что с уменьшением исходной концентрации иода его равновесное содержание при постоянном значении pH уменьшается. Так, при pH 6 и исходной концентрации иода от 300 до 150 мг/л диспропорционирует 50 % молекулярного иода, при бицидном концентрационном уровне (2 мг/л) его равновесное содержание составляет 5 % от его исходной концентрации.

Опыты показали, что количественная сорбция микроколичеств иода на ППУ происходит в более широком диапазоне pH (0–5.5) по сравнению с областью pH его максимального существования в водных растворах, что обусловлено смещением равновесия (2) влево вследствие выведения I_2 из системы при протекании процесса сорбции.

Стабилизирующее воздействие галогенид-ионов на иод в водном растворе, как указывалось выше, заключается в образовании комплексов типа I_2NaI . Формирование межгалогенидных комплексных анионов происходит при определении иода в природных рассолах и иодированной кухонной соли, а также при добыче иода из высокоминерализованных подземных вод с относительно высоким содержанием галогенид-ионов [5].

Как и в случае трииодида, электронные спектры других межгалогенидных комплексных анионов имеют две характерные полосы поглощения, интенсивность которых уменьшается при переходе от иодида к хлориду. Прибавление к сернокислым растворам I_2 бромида и хлорида (рис. 2) вызывает образование межгалогенидных комплексов с заметно отличающимися спектрофотометрическими характеристиками. Так, полоса, отвечающая связи $\text{NaI}^- \text{I}$, в случае хлорида (рис. 2, кривая 2) имеет λ_{max} при 250 нм, а в

случае бромида (кривая 1) она bathochromно смещена до $\lambda_{\text{max}} = 265$ нм. Полоса поглощения, отвечающая связи I-I в $\text{NaI}^- \text{I}_2$, в соответствии с меньшим сродством к бромиду по сравнению с иодидом, bathochromно сдвинута от 350 до 435 нм (рис. 2, кривая 1), а в случае хлорида — до 450 нм (кривая 2). Бромид, благодаря большему ионному радиусу, образует более симметричный, и, как следствие этого, более устойчивый комплексный анион с молекулярным иодом по сравнению с хлоридом, что проявляется более высоким светопоглощением I_2Br^- по сравнению с I_2Cl^- .

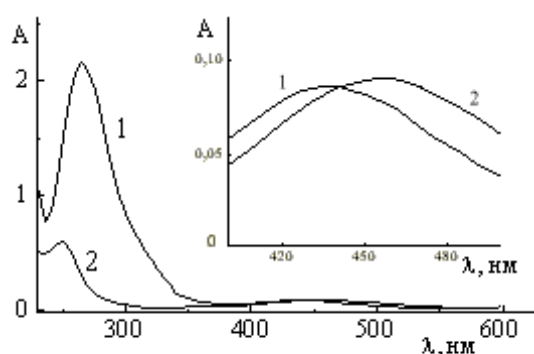


Рис. 2. Электронные спектры I_2Br^- (1) и I_2Cl^- (2). $C(\text{I}_2) = 1.06 \cdot 10^{-4}$ М; $C(\text{Br}^-) = C(\text{Cl}^-) = 0.109$ М.

Идентичность электронных спектров сорбата на поверхности ППУ ($\lambda_{\text{max}} = 370$ нм) при сорбции иода из сернокислых растворов, из растворов межгалогенидных комплексов и из газовой фазы подтверждает, что на ППУ аналит сорбируется в форме I_2 .

Можно предположить, что сорбция иода на ППУ происходит по экстракционному механизму и обусловлена донорно-акцепторным взаимодействием иода с кислородом эфирных звеньев, являющегося донором электронов [38]. Вероятно, молекулы иода как акцепторы электронов образуют комплексы с переносом заряда с атомами кислорода эфирных групп сорбента. Донорно-акцепторное взаимодействие иода с матрицей ППУ возможно также с участием атомов азота аминогрупп, однако их относительное содержание в составе ППУ незначительно [39]. Сорбционный механизм косвенно подтверждается обратимостью связывания иода. Так, микроколичества иода практически количественно десорбируются ацетоном.

Летучесть молекулярного иода из водных растворов при выдерживании их в закрытых емкостях зависит от состава раствора, температуры, площади поверхности раздела фаз, объема водной и газовой фаз [40]. В случае открытых емкостей при объеме газовой фазы $V \rightarrow \infty$ она, очевидно, будет зависеть также от интенсивности перемешивания растворов. В аналитической практике сорбцию аналитов для, например, последующего твердофазно-спектрофотометрического определения осуществляют из 10–50 см³ водных растворов в стандартных стаканах на 50 см³ при перемешивании смеси на магнитной мешалке или при помощи механического встряхивателя [41]. Поэтому в данной работе изучена летучесть иода в условиях, приближенных к сорбционным исследованиям. Из водных растворов трийодид-крахмальных и иод-крахмальных комплексов потерь I₂ вследствие его летучести при комнатной температуре при выдерживании растворов без перемешивания в течение 30 мин не наблюдали (рис. 3, кривые 1,2). Однако в течение суток в изучаемых условиях иод из этих растворов улетучивается практически полностью. Относительная прочность галогенидных комплексов иода проявляется в уменьшении летучести иода при переходе от хлоридных к бромидным и иодидным комплек-

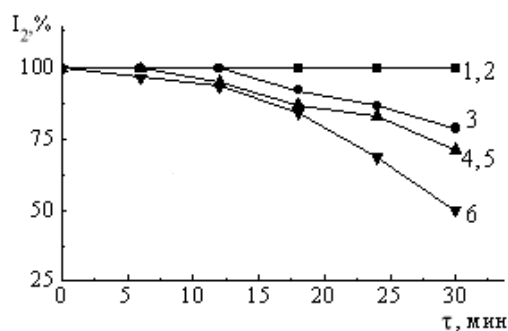


Рис. 3. Летучесть элементарного иода из водных растворов: 1 — комплекса I₃⁻ с крахмалом; 2 — комплекса I₂ с крахмалом; 3 — I₃⁻; 4 — I₂Cl⁻; 5 — I₂Br⁻; 6 — I₂, рН 1 по H₂SO₄; T=296 К; V=30 см³; S=12.5 см².

ксам иода (рис. 3, кривые 3–5). Наибольшую летучесть молекулярного иода наблюдали из его сернокислого раствора (кривая 6), вследствие отсутствия комплексообразователей, способных удерживать его в водной фазе. Как и следовало

ожидать, при повышении температуры и увеличении площади раздела жидкой и газообразной фаз, а также перемешивании растворов при сохранении постоянного их состава летучесть иода резко возрастает.

Таким образом, при работе с водными растворами иода или его комплексов с крахмалом или галогенидами (приготовление растворов путем разбавления более концентрированных растворов, изучение сорбционных процессов, использование иода как биоцидного реагента) необходимо принимать меры по предотвращению потерь иода вследствие его летучести. Изучение сорбционных равновесий с участием I₂ в статическом или динамическом режимах необходимо проводить в условиях, предотвращающих потери иода вследствие его летучести.

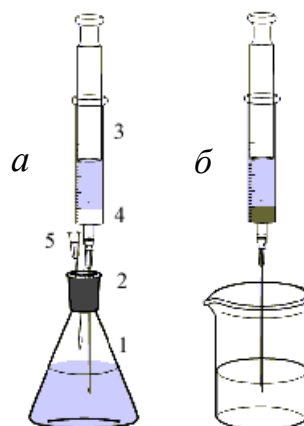


Рис. 4. Схема осуществления сорбции иода на ППУ: 1 — склянка с исследуемым раствором; 2 — мембрана; 3 — шприц; 4 — слой сорбента; 5 — компенсирующая игла-капилляр.

Для минимизации потерь молекулярного иода, обусловленных его летучестью, нами разработана схема осуществления сорбции иода на ППУ в динамическом режиме с использованием медицинского шприца. Для этого из закрытой емкости (1) через мембрану (2) шприцом (3) через слой сорбента (4) отбирали необходимый объем исследуемого раствора иода (рис. 4, а). При этом воздух в склянку (1) заходил через компенсирующую иглу-капилляр (5). Далее раствор иода из шприца с определенной скоростью продавливали через слой сорбента (рис. 4, б). Раствор отбрасывали, сорбент с сорбатом вынимали, просушивали между листами фильтровальной бу-

маги и фотометрировали. Опыты показали, что количественная сорбция микроколичеств иода достигается при пропускании исследуемого раствора через слой сорбента со скоростью 3.0 мл/мин.

Таким образом, равновесие между формами иода в водных растворах зависит от различных факторов среды и летучести I_2 . Количественная сорбция микроколичеств иода происходит в более широком диапазоне pH, чем оптимальное pH его существования в растворе. Изучение сорбционных равновесий с участием иода необходимо проводить в условиях, предотвращающих потери иода вследствие его летучести.

РЕЗЮМЕ. Систематизовано дані літератури з можливих рівноважних процесів у системах I_2 —вода і I_2 —вода— NaI у слабкислих і нейтральних водних розчинах. Досліджено вплив кислотності середовища, загальної концентрації йоду і концентрації галогенідів на стан йоду у водних розчинах і його сорбцію пінополіуретаном. Показано, що в умовах, що усувають втрати йоду внаслідок його леткості, йод кількісно сорбується пінополіуретаном у ширшому інтервалі pH, ніж оптимальне pH його існування у водних розчинах, а наявність NaI не впливає на сорбцію йоду у формі I_2 .

SUMMARY. Systematized the literature on possible equilibrium processes in the system I_2 —water and I_2 —water— NaI in slightly acidic and neutral aqueous solutions. Effect of acidity, the total concentration of iodine and the concentration of halides were studied on the state of iodine in aqueous solutions and its adsorption on polyurethane foam. It was shown that under the conditions that eliminate losses iodine due to its volatility, iodine adsorbed quantitatively by polyurethane foam in a broader pH range than the pH optimum of its existence in the aqueous solution, and NaI -presence does not affect the adsorption of iodine in the form of I_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Kazantseva N.N., Ernepesova A., Khodjamamedov A. et al. // Anal. Chim. Acta. -2002. -**456**, № 1. -P. 105—119.
2. Трохименко О.М., Бойченко Д.С. // Изв. вузов. Сер. Хим. и хим. технол. -2012. -**55**, № 12. -С. 35—38.
3. Трохименко О.М. // Укр. хим. журн. -2013. -**79**, № 2. -С. 108—113.
4. Drozd A.V., Tishakova T.S. // Central Europ. J. Chem. -2011. -**9**, № 3. -P. 432—436.

5. Atwater J.E., Sauer R.L., Schultz J.R. // J. Environm. Science Health. -1996. -Pt A. -**31**, № 8. -P. 1965—1979.
6. Bichsel Y. // Dis. Doc. Nat. Sci. -Zurich, 2000.
7. Burger J.D., Liebhaufsky H.A. // Anal. Chem. -1973. -**45**, № 3. -P. 600—602.
8. Sammet V. // Z. Phys. Chem. -1905. -**53**, № 6. -P. 641—691.
9. Noda Y., Fujii S., Intern J. // Pharmaceutics. -2010. -**394**, № 1—2. -P. 85—91.
10. Lengyel I., Epstein I.R., Kustin K. // Inorg. Chem. -1993. -**2**, № 25. -P. 5880—5882.
11. Eigen M., Kustin K. // J. Amer. Chem. Soc. -1962. -**84**, № 8. -P. 1355—1361.
12. Skrdla P.J., Armstrong N.R., Saavedra S.S. // Anal. Chim. Acta. -2002. -**455**, № 1. -P. 49—52.
13. Thomas T.R., Pence D.T., Hastly R.A. // J. Inorg. Nuclear Chem. -1980. -**42**, № 2. -P. 183—186.
14. Truesdale V.W. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. -1997. -**93**, № 10. -P. 1909—1914.
15. Urbansky E.T., Cooper B.T., Margerum D.W. // Inorg. Chem. -1997. -**36**, №7. -P. 1338—1344.
16. Palmer D.A., Ramette R.W., Mesmer R.E. // J. Solution Chem. -1984. -**13**, № 9. -P. 673—683.
17. Palmer D.A., Ramette R.W., Mesmer R.E. // Ibid. -1984. -**13**, № 9. -P. 685—697.
18. Strong L.E., Pethybridge A.D. // Ibid. -1987. -**16**, № 10. -P. 841—855.
19. Haimovich O., Treinin A. // J. Phys. Chem. -1967. -**71**, № 6. -P. 1941—1943.
20. Buxton G.V., Mulazzani Q.G. // Radiation Phys. Chem. -2007. -**76**, № 6. -P. 932—940.
21. Buist G.J., Hipperson W.C. P., Lewis J.D. // J. Chem. Soc. (A). -1969. -№ 2. -P. 307—312.
22. Palmer D.A., Lietzke M.H. // Radiochim. Acta. -1982. -**31**, № 1. -P. 37—41.
23. Woolley E.M., Hill J.O., Hannan W.K., Hepler L.G. // J. Solution Chem. -1978. -**7**, № 5. -P. 385—393.
24. Ramette R.W., Sandford Jr.R.W. // J. Amer. Chem. Soc. -1965. -**87**, № 22. -P. 5001—5005.
25. Brion G.M., Silverstein J.A. // Water Res. -1999. -**33**, № 1. -P. 169—179.
26. Licht S., Myung N. // J. Electrochem. Soc. -1995. -**142**, № 3. -P. 845—849.
27. Myung N., Licht S. // Ibid. -1995. -**142**, № 8. -P. L129—L132.
28. Lin C.-C. // J. Inorg. Nuclear Chem. -1981. -**43**, № 12. -P. 3229—3238.
29. Sano T., Hori H., Yamamoto M., Yasimaga T. // Bull. Chem. Soc. Japan. -1984. -**57**, № 2. -P. 575—576.
30. Genser E.E., Connick R.E. // J. Chem. Phys. -1973. -**58**, № 3. -P. 990—996.
31. Wang Y.L., Nagy J.C., Margerum D.W. // J. Amer. Chem. Soc. -1989. -**111**, № 20. -P. 7838—7844.
32. Troy R.C., Kelley M.D., Nagy J.C., Margerum D.W. // Inorg. Chem. -1991. -**30**, № 25. -P. 4838—4845.
33. Margerum D.W., Dickson P.N., Nagi J.C. et al. //

-
- Ibid. -1986. -25, № 27. -Р. 4900—4904.
34. *Cason D.L., Neumann N.M.* // J. Amer. Chem. Soc. -1961. -**83**. -Р. 1822—1827.
35. *Wei L., Xia Y.H., Bing L. et al.* // Chinese J. Anal. Chem. -2007. -**35**, № 4. -Р. 571—573.
36. *Драго Р.* Физические методы в неорганической химии. -М.: Мир, 1967.
37. *Коростылев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -М.: Наука, 1964.
38. *Трохименко А.Ю., Запорожець О.А.* // Вісн. Львів. націон. ун-ту ім. Івана Франка. Сер. хім. -2012. -**53**. -С. 185—191.
39. *Дмитренко С.Г, Апяри В.В.* Пенополиуретаны. -М.: Изд-во МГУ, 2007.
40. *Lin C.-C.* // J. Inorg. Nucl. Chem. -1981. -**43**, № 12. -Р. 3229—3238.
41. *Запорожець О.А., Гавер О.М., Сухан В.В.* // Успехи химии. -1997. -**66**, № 7. -С. 702—712.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 02.12.2013

УДК 543.48:543.6

А.Н.Чеботарев, Е.В.Рабошвиль, И.С.Ефимова, А.Н.Захария

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ (V) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 4-СУЛЬФО-2-(4'-СУЛЬФОНАФТАЛИН-1'-АЗО) НАФТОЛА-1

Разработана простая и надежная методика спектрофотометрического определения ванадия в пищевых продуктах и фармацевтических препаратах, основанная на реакции комплексообразования ванадия (V) с 4-сульфо-2-(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 (кармоазин). Ионы, формирующие микро- и макросостав объектов, анализу не мешают. Диапазон определяемых концентраций составляет 0.26—1.79 мкг/мл.

ВВЕДЕНИЕ. Известно, что ванадий (V) широко используется не только в различных отраслях промышленности, но и играет важную роль в жизнедеятельности микроорганизмов, животных и человека [1]. Выступая в качестве эссенциального биоэлемента, он участвует в процессах нормализации углеводного обмена, снижения уровня холестерина, обладает противоопухолевыми свойствами и др. В связи с этим в ряде случаев его используют в фармацевтической отрасли. Вместе с тем повышенное содержание этого элемента ингибирует ряд ферментных систем, тормозит синтез жирных кислот и негативно влияет на живой организм [2].

Основными источниками поступления ванадия в организм человека являются пищевые продукты: рис, фасоль, овес, редис, пшеница, гречиха, горох и др., что и обуславливает необходимость его определения в указанных материалах.

В настоящее время одним из наиболее эффективных методов определения ванадия в объектах сложного химического состава является эмиссионный спектральный анализ с высокочастотной индуктивно-связанной плазмой (ВЧ-ИСП), в том числе в сочетании с масс-спектрометрией (ВЧИСП-МС) [3]. Однако амортизационные расходы на выполнение относительно небольшого числа анализов с использованием указанных методов достаточно велики. В связи с этим спектрофотометрия остается одним из наиболее доступных и простых методов определения ванадия, в том числе в продуктах питания, продовольственном сырье и фармацевтических препаратах. Для этого предлагаются различные органические реагенты: 4-(2-пиридил-азо)-резорцин [4], 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол [5],

1,5-дифенилкарбазид [6], 1-(2-гидрокси-4-метоксифенол)-4-фенилтиосемикарбазон [7], пирогаллоловый красный [8] и другие [9]. Однако при анализе объектов сложного химического состава, как правило, необходимо маскирование сопутствующих ионов или предварительное отделение ванадия от соответствующих макрокомпонентов, поэтому поиск новых аналитических реагентов, позволяющих повысить эффективность его спектрофотометрического определения, представляется актуальной задачей аналитической химии, а использование при этом азосоединений [9, 10] является особенно перспективным.

К одним из представителей азосоединений, в структуре которого в *орто*-положении к азогруппе находится ОН-группа, относится 4-сульфо-2-(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 (кармоазин — КАН) [11]. Он широко применяется в качестве красителя в пищевой (Е122) [12], фармацевтической и текстильной промышленности [13]. Однако в практике аналитической химии при определении ванадия его не используют.

Ранее [14] нами установлено, что КАН является редокс-реагентом относительно ионов металлов в их высших степенях окисления: Mn(VII), Cr(VI), Se(VI), V(V), Ce(IV), Hg(II), с определенным значением окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) соответствующей редокс-пары. В работе [15] изучено комплексообразование КАН с V(V) и показано, что полученное комплексное соединение (КС) может быть использовано в качестве новой аналитической формы для селективного определения этого элемента.

Цель данного исследования состоит в разработке простой, надежной и чувствительной

спектрофотометрической методики определения ванадия в некоторых пищевых продуктах и фармацевтических препаратах с помощью КАН.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ. Исходный стандартный раствор ванадия (V) с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ М готовили растворением расчетных навесок ванадата аммония — NH_4VO_3 (х.ч.) в дистиллированной воде. Концентрацию ванадия в полученном растворе устанавливали титриметрически [16]. Серию рабочих растворов для построения градуировочного графика готовили последовательным разбавлением исходного. Синтетический азокраситель 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 хорошо растворим в воде и устойчив на воздухе, как в твердом виде, так и в растворе [12]. Раствор КАН с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ М готовили растворением точной навески сухого реагента (х.ч.) в дистиллированной воде. Собственное светопоглощение водных растворов КАН характеризуется широкой полосой средней интенсивности с максимумом при $\lambda_{\text{макс}} = 530$ нм [17].

В качестве объектов анализа выбраны пищевые продукты: фасоль, овес, пшеница, горох, гречиха и фармпрепарат – поливитамины VITRUM Century. Пробоподготовку проводили методом мокрой минерализации с использованием концентрированных минеральных кислот (HNO_3 , HCl , HClO_4 , H_2SO_4), согласно рекомендациям [18], по ниже приведенным методикам.

Оптимальную кислотность среды реакции комплексообразования ванадия с КАН создавали с помощью H_2SO_4 , а pH растворов контролировали на предварительно откалиброванном иономере ЭВ-74 со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07 в паре с хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ. Оптическую плотность калибровочных растворов КС и растворов аналитов измеряли на спектрофотометре СФ-56 (ОКБ «ЛОМО-Спектр», С.-Петербург, РФ) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Для построения градуировочного графика в термостойкие стаканы емкостью 50 мл вносили определенные объемы стандартного раствора ванадия, подкисленные H_2SO_4 до pH 0,0, соответствующие количества раствора КАН, корректировали значение кислотности среды. Полученные реакционные растворы помещали в микроволновую печь (частота излучения 2450 МГц) на 6 мин. После охлаждения растворы

переносили в мерные колбы на 50 мл, вводили 25 % об. этанола для стабилизации полученных КС, доводили объем до метки дистиллированной водой и перемешивали. Оптическую плотность полученных растворов регистрировали в диапазоне длин волн $\lambda = 250\text{—}700$ нм, по отношению к раствору КАН.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На основании проведенных спектрофотометрических исследований получены электронные спектры светопоглощения растворов реагента и его КС с ванадием в водном и водно-этанольном растворах (рис. 1).

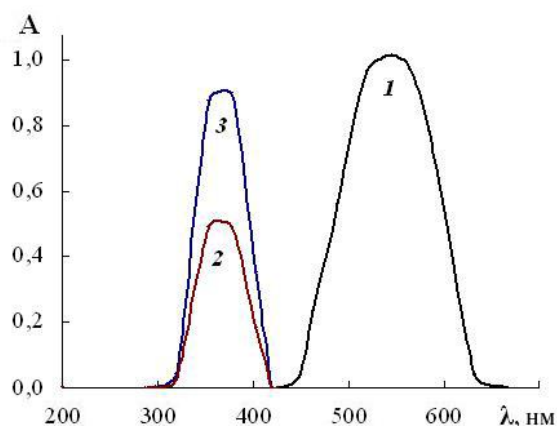


Рис. 1. Электронные спектры светопоглощения раствора кармоазина (1), комплексного соединения ванадия в водном растворе (2) и водно-этанольном растворе (3). $C_{V(V)} = 1 \cdot 10^{-5}$, $C_{KAN} = 3 \cdot 10^{-5}$ М.

Как видно, максимум светопоглощения КАН наблюдается при 530 нм (кривая 1), а комплекса – при 365 нм (кривые 2 и 3). При этом введение в реакционную смесь до 25 % об. этанола способствует увеличению интенсивности светопоглощения КС почти вдвое. Неизменность максимума светопоглощения дает нам основание утверждать, что этанол сольватирует объемную молекулу КС по гидрофобному механизму. Это способствует её гидрофилизации и удерживанию в растворе. Подтверждением сольватирующего и стабилизирующего эффектов этанола служит постоянство интенсивности светопоглощения водно-этанольного раствора КС в течение недели. В то же время в водном растворе после окончания реакции комплексообразования через 5—10 мин начинается помутнение и формирование хлопьевидной взвеси. Наблюдаемый значитель-

ный гипсохромный сдвиг (165 нм), несомненно, является свидетельством нарушения сопряженности π -связей в хромофорной системе реагента вследствие комплексообразования, сопровождающегося окислительно-восстановительной реакцией. Для установления состава комплекса ванадия с КАН в водно-этанольном растворе реагирующих компонентов пользовались спектрофотометрическими методами: насыщения по металлу, изомолярных серий Остромысленского–Жоба и Бента–Френча [19]. Полученные результаты позволили сделать вывод о том, что оптимальное соотношение реагирующих компонентов в системе V : КАН = 1:3.

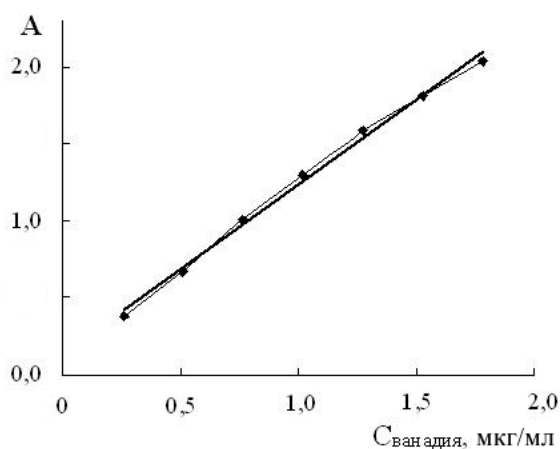


Рис. 2. Зависимость интенсивности поглощения растворов продуктов взаимодействия в системе V(V) —КАН от концентрации ванадия ($y = 1.0988x + 0.1341$, $R^2 = 0.9952$). $C_{V(V)} = 1 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{КАН}} = 3 \cdot 10^{-5}$ М.

Исследование основной аналитической зависимости показало (рис. 2), что в установленных условиях градуировочные графики спектрофотометрического определения ванадия с КАН линейны в диапазоне концентраций 0.26—1.79 мкг/мл, а аналитическая форма характеризуется достаточно высоким молярным коэффициентом поглощения $\epsilon_{365} = 1.6 \cdot 10^4$.

В связи с высокой вероятностью присутствия в анализах исследуемых материалов других компонентов рассматривали их влияние на результаты спектрофотометрического определения ванадия. В указанных ниже соотношениях определению ванадия с КАН не мешают: Na^+ (1:1000); K^+ (1:1000); Mg^{2+} (1:1000); Ca^{2+} (1:100); Zn^{2+} (1:100); Mn^{2+} (1:2500); Ni^{2+} (1:2000); Cu^{2+} (1:100);

Co^{2+} (1:2000); Cd^{2+} (1:100); Al^{3+} (1:100); Fe^{3+} (1:100); Cr^{3+} (1:10); Ti^{4+} (1:100); Ce^{4+} (1:50); HCO_3^- (1:1000); F^- (1:2000); Cl^- (1:1000); $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (1:10); MoO_4^{2-} (1:2000); WO_4^{2-} (1:2000).

Высокая селективность соответствующей редокс-реакции объясняется способностью КАН вступать в реакции комплексообразования по окислительно-восстановительному механизму только с металлами переменной валентности в их высших степенях окисления, без введения вспомогательных веществ или наложения внешнего потенциала.

Время, затрачиваемое на определение элементов, в том числе ванадия, в объектах различного природного происхождения лимитируется процедурой их предварительного преобразования в аналит. Далее приведены методики пробоподготовки некоторых продуктов питания (фасоль, овес, пшеница, горох, гречиха) и фармацевтического препарата (поливитаминный комплекс VITRUM Century), модифицированные с учетом природы и химического состава их макроосновы.

Пробоподготовку пищевых продуктов проводили описанным ниже способом. Навеску воздушно-сухой пробы измельчали в электрической мельнице и высушивали в сушильном шкафу до постоянной массы при 110—120 °С в течение 30—60 мин, озоляли при 250—300 °С и прокаливали в муфельной печи при 600 °С в течение 5 ч. Полученный остаток растворяли в “царской водке” либо в смеси минеральных кислот (нитратная, хлоратная, сульфатная), которую добавляли к пробе порциями по 10 мл при нагревании на электроплитке до получения прозрачного раствора. Последний переносили в мерную колбу на 50 мл, разбавляли дистиллированной водой до метки и перемешивали. Полученный аналит использовали для прямого определения ванадия в анализируемых объектах без дополнительных физико-химических процедур.

Для пробоподготовки фармпрепаратов таблетку фармацевтического препарата ($m = 1.45$ г) растирали в фарфоровой ступке, переносили в фарфоровый тигель, озоляли (250—300 °С) и прокаливали в муфельной печи при 600 °С в течение 3—4 ч. Полученный остаток растворяли в 15 мл “царской водки”, переносили в мерную колбу на 50 мл, доводили объем дистиллированной водой до метки и перемешивали.

Результаты определения ванадия в некоторых пищевых продуктах и фармацевтическом препарате VITRUM Century ($n=3$, $P=0.95$)

Образец (содержание V, мкг/100 г)	Сопутствующие ионы	Найдено V, мкг/100 г	S_r , %
Фасоль (190–300)	K, Ca, Si, Mg, Na, S, P, Cl, Al, B, Fe, Co, Mn, Cu, Mo, Ni, Se, Ti, Zn, Cr, F, I	202.6 ± 0.3 *	6.1
		202.1 ± 0.2 **	3.9
Овес (200–290)	Fe, K, Ca, Si, Mg, Na, S, F, Cl, Al, B, I, Co, Mn, Cu, Mo, Ni, Sn, Se, Ti, F, Sr, Cr, Zn, Zr	212.4 ± 0.3 *	5.9
		210.2 ± 0.2 **	3.2
Пшеница (150–200)	Fe, K, Ca, Si, Mg, Na, S, F, Cl, Al, I, Co, Mn, Cu, Mo, Se, Ni, Ti, F, Sr, Cr, Zn	152.0 ± 0.3 *	6.0
		151.8 ± 0.2 **	4.4
Горох (18.6–150)	K, Ca, Mg, Na, P, Fe, Al, B, Co, Mn, Cu, Mo, Ni, Sn, Se, Sr, Ti, Zn, Cr, Zr, F, I	133.72 ± 0.1 *	1.0
		135.84 ± 0.1 **	0.5
Гречиха (53–170)	K, Ca, Mg, Na, P, Fe, B, Co, Mn, Cu, Ni, Sr, Ti, Cr, Zn, Zr, I, F	82.78 ± 0.1 *	1.0
		83.88 ± 0.2 **	2.0
Поливитамины VITRUM Century (10 мкг/1 табл)	Ca, Cu, P, Fe, Na, Mg, Zn, Cr, Mn, Mo, Ni, K, I, Cl, Se, Si, B	9.6 ± 0.05 *	2.4
		10.1 ± 0.05 **	0.9

* Найдено по градуировочному графику, ** методом стандартных добавок.

Измерения выполняли следующим образом. В химический стакан на 50 мл прибавляли 10 мл подготовленного, как указано выше, раствора аналита, подкисляли до pH 0.0 с помощью H_2SO_4 , вводили 5 мл КАН ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и корректировали значение кислотности. Полученные растворы помещали в микроволновую печь на 6 мин, охлаждали, переносили в мерную колбу на 50 мл, добавляли 12.5 мл этанола, разбавляли до метки дистиллированной водой и перемешивали. Оптическую плотность измеряли при $\lambda = 365$ нм по отношению к раствору КАН, а концентрацию ванадия в анализируемых образцах определяли методом градуировочного графика и стандартных добавок.

Предлагаемые методики определения ванадия с КАН использовали при анализе некоторых продуктов питания и фармацевтического препарата. Результаты определения ванадия и его среднестатистическое содержание в соответствующих материалах [20] представлены в таблице. Их правильность контролировали методом стандартных добавок.

Данные, полученные методами градуировочного графика и стандартных добавок, как видно из таблицы, коррелируют между собой и входят в диапазон реальных содержаний ванадия в

исследуемых объектах, что свидетельствует об отсутствии систематических ошибок и правильности полученных значений. Установлено, что влияние на целевую реакцию не оказывают ионы Mn, Cr и Se, сопутствующие ванадию в анализируемых образцах. Связано это с тем, что одним из необходимых и важных условий взаимного окисления–восстановления иона металла с КАН является величина ОВП их редокс-пары и строго определенное значение pH комплексообразования, что, в свою очередь, исключает возможность его реакции с сопутствующими ванадию компонентами. Поэтому присутствие сопутствующих ионов, входящих в состав анализируемых объектов, не мешает определению ванадия и не влияет на правильность полученных результатов.

Предложенная нами новая аналитическая форма на основе комплексного соединения КАН с ванадием (V) позволила разработать достаточно простую и надежную методику спектрофотометрического определения ванадия в некоторых продуктах питания (фасоль, овес, пшеница, горох, гречиха) и фармацевтическом препарате (поливитаминный комплекс VITRUM Century) в диапазоне определяемых концентраций 0.26–1.79 мкг/мл. Установлено, что определению не

мешают ионы, формирующие микро- и макро-состав анализируемых объектов.

РЕЗЮМЕ. Розроблено просту і надійну методику спектрофотометричного визначення ванадію в харчових продуктах і фармацевтичних препаратах, яка заснована на реакції комплексоутворення ванадію (V) з 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтолом-1 (кармоазін). Іони, що формують мікро- та макро-склад об'єктів, аналізу не заважають. Діапазон визначуваних концентрацій становить 0.26—1.79 мкг/мл.

SUMMARY. A simple and reliable method was developed for the spectrophotometric determination of vanadium in foods and pharmaceuticals based on the vanadium (V) complexation reaction with 4-sulfo-2(4'-sulfonaphthalene-1'-azo)naphthol-1 (karmoazin). The ions that forming the micro- and macro composition of analyzed objects don't interfere to determine. The detectable concentrations range is 0.26—1.79 mcg/ml.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голубев М.А., Городецкий В.К., Аниськина А.П. и др. // Вопросы медицинской химии. -2000. -**46**, № 4. -С. 67—71.
2. Скальный А.В, Рудаков И.Л. Биоэлементы в медицине. -М.: Мир, 2004.
3. Zu Liang Chen, Gary Owens // Anal. Chim. Acta. -2008. -**607**, № 1. -Р. 1—14.
4. Taylor M.J.C., Marshall G.D., Williams S.J.S., van Staden J.F. // Ibid. -1996. -**329**, № 3. -С. 275—284.
5. Дрозд А.В., Леонова Н.А. // Вісн. Харків. націон. ун-ту. -2010. -**932**. -Вип. 19(42). -С. 182—187.
6. Jamaluddin M.A., Banoo Saera // Talanta. -1999. -**48**, № 5. -Р. 1085—1094.
7. Alk M.A., El-Asmy A.A., Yossef W.M. // Anal. Sci. -2005. -**21**, № 11. -Р. 1325—1335.
8. Abbaspour A., Mirzajani R. // Spectrochim. Acta. Pt A. -2006. -**64**, № 3. -Р. 646—652.
9. Музгин В.Н. Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л. Аналитическая химия ванадия. -М.: Наука, 1981.
10. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. -М.: Наука, 1982.
11. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С. // Методы и объекты химического анализа. -2009. -**4**, № 1. -С. 11—14.
12. Aguilar F., Charrondiere U.R., Dusemund B. et al. // Europ. Food Safety Authority J. -2009. -**7**, №11. -Р. 1332—1372.
13. Коган И.М. Химия красителей. -М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., 1956.
14. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Качан С.В. // Вестн. Одесс. национ. ун-та. -2009. -**14**. -Вып. 11—12. -С. 23—47.
15. Чеботарев А.Н., Рабошвиль Е.В., Ефимова И.С. // Укр. хим. журн. -2012. -**78**, № 3. -С. 20—25.
16. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -М.: Наука, 1964.
17. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С. // Методы и объекты химического анализа. -2009. -**4**, № 1. -С. 11—17.
18. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. -М.: Химия, 1984.
19. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. -Л.: Химия, 1976.
20. Химический состав пищевых продуктов: Справочник / Под ред. И.М.Скурихина, М.Н.Волгарева. -2-е изд., перераб. и доп. -М.: Агропромиздат, 1987.

Одесский национальный университет
им. И.И.Мечникова

Поступила 26.02.2014

УДК 546.723 + 547.539.2

И.И.Чернобаев, Ю.А.Сергучев, А.А.Фокин

**МЕХАНИЗМ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ХЛОРИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА
В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ
ПЕНТАХЛОРИД СУРЬМЫ—БЕНЗОДИТИОКРАУН-ЭФИР**

Механизм и *para*-селективность хлорирования толуола при действии каталитической композиции пентахлорид сурьмы—бензодитиокраун-эфир моделировали с помощью неэмпирических квантово-химических расчетов. Рассчитано строение интермедиатов и комплексов переноса заряда (КПЗ) для этой реакционной системы. Показано, что ответственными за селективное хлорирование толуола являются структура и энергия образования КПЗ.

ВВЕДЕНИЕ. Важной задачей процесса хлорирования толуола с катализаторами Льюиса (FeCl_3 , SbCl_5 , AlCl_3 и др.) является получение реакционных смесей с возможно более высоким содержанием *para*-хлортолуола, потребности в котором большие, чем в *ortho*-хлортолуоле. Однако хлорирование толуола в присутствии только катализаторов Льюиса приводит к преимущественному образованию *ortho*-хлортолуола.

С целью увеличения выхода *para*-хлортолуола в качестве каталитических систем хлорирования обычно используют композиции катализаторов Льюиса с сокатализаторами, которыми являются серосодержащие соединения. Ранние патентные исследования показали, что при хлорировании толуола с каталитическими композициями катализаторов Льюиса в комбинации с сероорганическими соединениями различных типов соотношение *para/ortho* изомеров хлортолуола не превышало 1.0 [1, 2]. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на поиск серосодержащих сокатализаторов, которые увеличивали бы это соотношение. Так, применение композиций катализаторов Льюиса с производными тиантрена, циклическими бензотиолактонами и бензотиотионолактонами приводило к соотношениям *para/ortho* хлортолуолов, равным 1.26—1.32 [3, 4]. Наиболее высокие соотношения *para/ortho* хлортолуолов в пределах 1.49—1.68 достигнуты при использовании в качестве сероорганических сокатализаторов замещенных фенокситионов [5, 6].

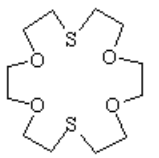
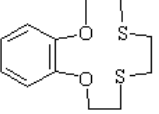
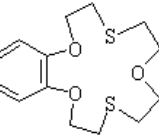
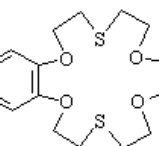
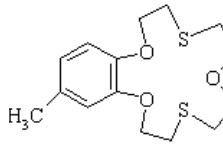
Недавно для повышения *para*-селективнос-

ти хлорирования ароматических соединений мы применили новый подход, который заключался в использовании в качестве катализаторов хлорирования комплексов хлорида железа и хлорида сурьмы с краун-эфирами, и показали, что селективность хлорирования толуола в *para*-положение при этом заметно увеличивается [7]. Полученный результат позволил объединить эти два подхода, используя дитиокраун-эфиры в качестве сокатализаторов. Реализация этой идеи при хлорировании толуола в присутствии композиций бензодитиокраун-эфиров с пентахлоридом сурьмы показала соотношение *para/ortho* хлортолуолов, равное 1.52 [8], что соответствует уровню лучших результатов в этой области [5, 6].

С целью выяснения механизма селективного хлорирования толуола при действии композиций пентахлорида сурьмы с бензодитиокраун-эфирами мы применили компьютерное моделирование строения и свойств интермедиатов и донорно-акцепторных комплексов для этой реакционной системы.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В таблице представлены данные по селективности хлорирования толуола, выраженные отношениями содержания *para*- и *ortho*-хлортолуолов (ХТ), в присутствии композиций пентахлорида сурьмы и дитиокраун-эфиров (ДТКЭ) различного строения и размера макроцикла, а именно: 1,10-дитио(18-краун-6) (ДТ18К6 (1)), 2,3-бензо-7,10-дитио(12-краун-4) (БДТ12К4 (2)), 2,3-бензо-7,13-дитио(15-краун-5) (БДТ15К5 (3)), 2,3-бензо-7,16-дитио(18-краун-6) (БДТ18К6 (4)), 2,3-

Хлорирование толуола в присутствии каталитической композиции SbCl_5 —серосодержащее соединение

Опыт	Серосодержащий сокатализатор	SbCl_5 : сокатализатор	$T, ^\circ\text{C}$	Соотношение <i>para/opto</i>
1	 (1)	1:1	25	1.10[8]
2	 (2)	1:1	15	1.22[8]
3	 (3)	1:1	15	1.31[8]
4	 (4)	1:1	15	1.34[8]
5	(4)	2:1	15	1.08[8]
6	(4)	1:2	15	1.11[8]
7	 (5)	1:1	20	1.52[8]
8	CS_2	1:1	20	0.92
9	SCL_2	1:1	15	0.98

(6'-метилбензо)-7,13-дитио(15-краун-5) (МБДТ15-К5 (5)). Большинство значений отношения *para/opto* хлортолуолов получены при использовании соотношения компонентов композиции катализатор : сокатализатор 1:1, поскольку, как показывают опыты 4–6, отношение SbCl_5 —БД18К6 (4) 2:1 и 1:2 приводит к худшим результатам.

Как видно из таблицы, отношения содержания *para/opto* хлортолуолов, полученные при использовании в качестве сокатализаторов дитио(18-краун-6) (1) и бензодитиокраун-эфиров (2)—(5) (опыты 1–7), в целом превышают подобные значения опытов, в которых применяли сероуглерод (*para/opto* = 0.92, опыт 8) и двуххло-

ристую серу (*para/opto* = 0.98, опыт 9), обычно используемых в процессах промышленного хлорирования толуола и хлорбензола.

Особенностью хлорирования толуола в присутствии систем SbCl_5 с бензодитиокраун-эфирами (2)—(5) является образование интенсивного темно-вишневого окрашивания реакционной смеси. Подобное окрашивание наблюдается также при насыщении хлором растворов бензодитио-18-краун-6 (4) и SbCl_5 в *n*-ксилоле или пентаметилбензоле. Напротив, каталитические системы SbCl_5 с не содержащим бензольного ядра дитио-18-краун-6 (1), сероуглеродом и двуххлористой серой при хлорировании толуола имеют слабое желтое окрашивание.

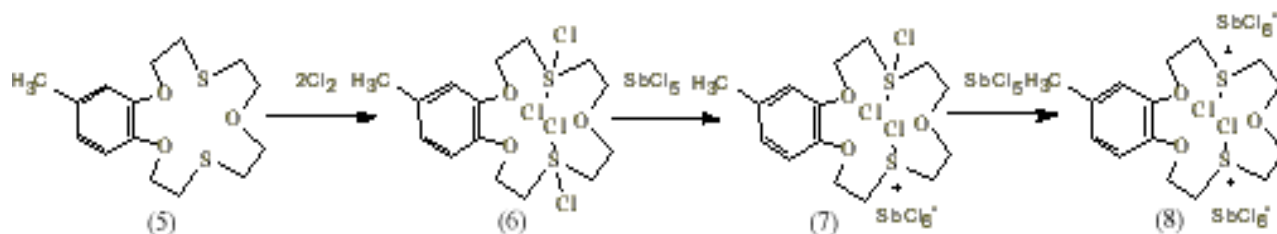
Мы предположили, что темно-вишневое окрашивание указывает на образование комплексов с переносом заряда (КПЗ) аналогично образованию окрашенных КПЗ в видимой области спектра в реакциях электронодонорных производных бензола, нафталина и антрацена с замещенными пиридиниевыми катионами (X-Py^+ , где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [9].

Из приведенного выше следует, что образование глубоко окрашенных в видимой области спектра комплексов при каталитическом хлорировании электронодонорного толуола происходит в случае наличия фенильной группы в структуре бензодитиокраун-эфиров. Отсюда можно сделать вывод, что именно эта особенность строения сокатализатора способствует повышенной селективности хлорирования толуола в *para*-положение.

Как было показано нами при исследовании механизма селективного хлорирования хлорбензола в присутствии SbCl_5 и серосодержащих соединений ключевыми интермедиатами являются хлорсульфоний гексахлорантимонаты ($[\text{R}_2\text{S}^+ - \text{Cl}]\text{SbCl}_6^-$), которые образуются в результате хлорирования двухвалентной серы в сокатализаторе и последующего быстрого взаимодействия образующихся хлорсульфуранов с пентахлоридом сурьмы [10].

Наиболее вероятно, что при взаимодействии хлора, например, с бензодитиокраун-эфиром (5) хлорируются оба атома серы с образованием тетрахлорсульфурана (6), который в присутствии SbCl_5 может давать моно- (7) или бис-хлорсульфониевые соли (8) (см. схему).

Поскольку при двукратном молярном из-



бытке SbCl_5 по отношению к бензодитио-18-краун-6 эфиру (4) *para*-селективность хлорирования толуола резко снижается (опыт 5). С большой долей вероятности можно предположить, что ответственными за селективное хлорирование толуола являются монохлорсульфониевые соли (7).

Расчет структур возможных интермедиатов в каталитической системе хлорирования толуола проводили в рамках теории функционала плотности (DFT) в программе GAMESS [11] для системы МБДТ15К5 (5)— SbCl_5 . В оптимизированной на уровне B3LYP/6-21+G (d,p) структуре (6) тетрахлорсульфурана метилбензодитиокраун-эфира (5), представленной

на рис. 1, а, группы $\text{Cl}-\text{S}-\text{Cl}$ имеют различное положение по отношению к плоскости макроциклического кольца: в одной группе два атома хлора находятся в аксиальном положении, а в другой группе связи $\text{S}-\text{Cl}$ близки к экваториальному положению. Толильная группа образует небольшой угол с плоскостью макроциклического кольца, формируя конформацию типа “полукресла”. Интересно, что атомы хлора, которые находятся с толильной группой в анти-положении, обладают более высоким отрицательным зарядом (-0.331), чем атомы хлора в син-положении (-0.288 — -0.295). Это может способствовать их более легкому отщеплению при действии SbCl_5 с образованием хлорсульфоний гексахлорантимонатов.

При взаимодействии тетрахлорсульфурана (6) с SbCl_5 нами в приближении B3LYP/3-21+G(d,p) оптимизирована структура хлорсульфоний гексахлорантимоната (7). В ней атом хлора группы $>\text{S}^+-\text{Cl}$ и фенильная группа находятся по одну сторону плоскости макроцикла, образуя син-изомерную соль (рис. 1, б). При этом атом хлора в группе $>\text{S}^+-\text{Cl}$ этой структуры имеет минимальный отрицательный заряд, равный 0.045 , что указывает на способность $>\text{S}^+-\text{Cl}$

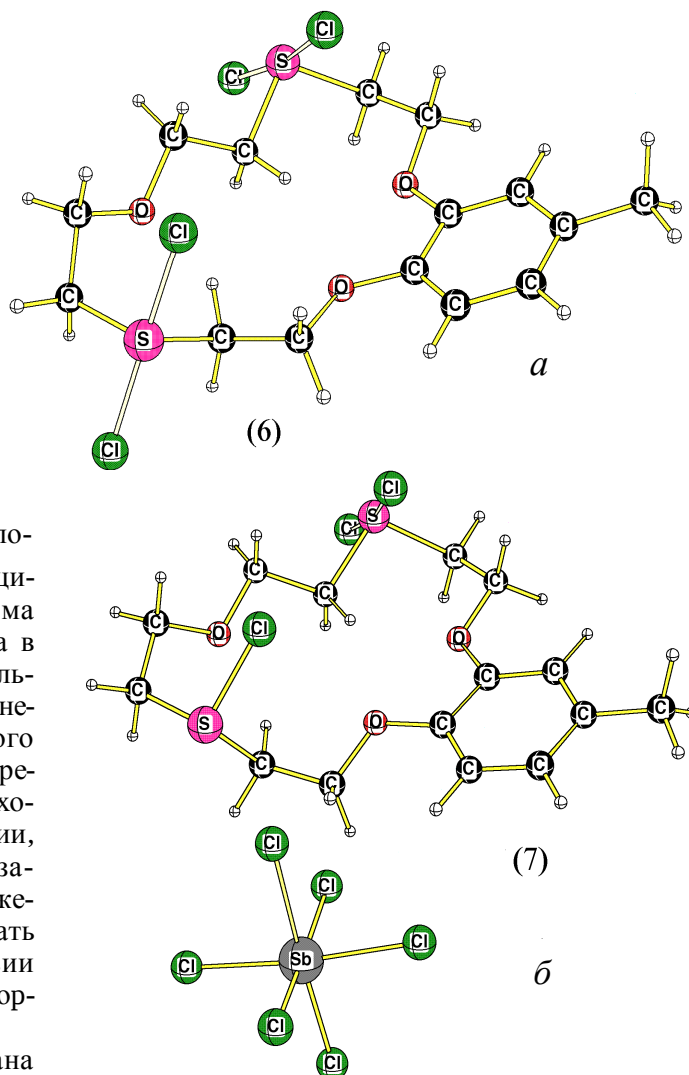


Рис. 1. Структура комплексов тетрахлорсульфурана (6) (а) и хлорсульфоний гексахлорантимоната (7) (б), полученных квантово-химическим расчетом по методу DFT: а — базис B3LYP/6-21+G(d,p); б — базис B3LYP/3-21+G(d,p).

группы к электрофильному хлорированию.

Ранее [12—15] показано, что ароматические π/π , $\text{C}-\text{H}/\pi$, катион/ π и анион/ π взаимодействия

играют важную роль в контроле конформационных равновесий органических соединений и стереоселективности органических реакций, в супрамолекулярной и координационной химии. Поэтому для понимания механизма селективного хлорирования толуола и оценки такого рода взаимодействий мы рассчитали структуры и относительные энергии ΔE комплексов, образующихся в реакции толуола с хлорсульфоний-катионом

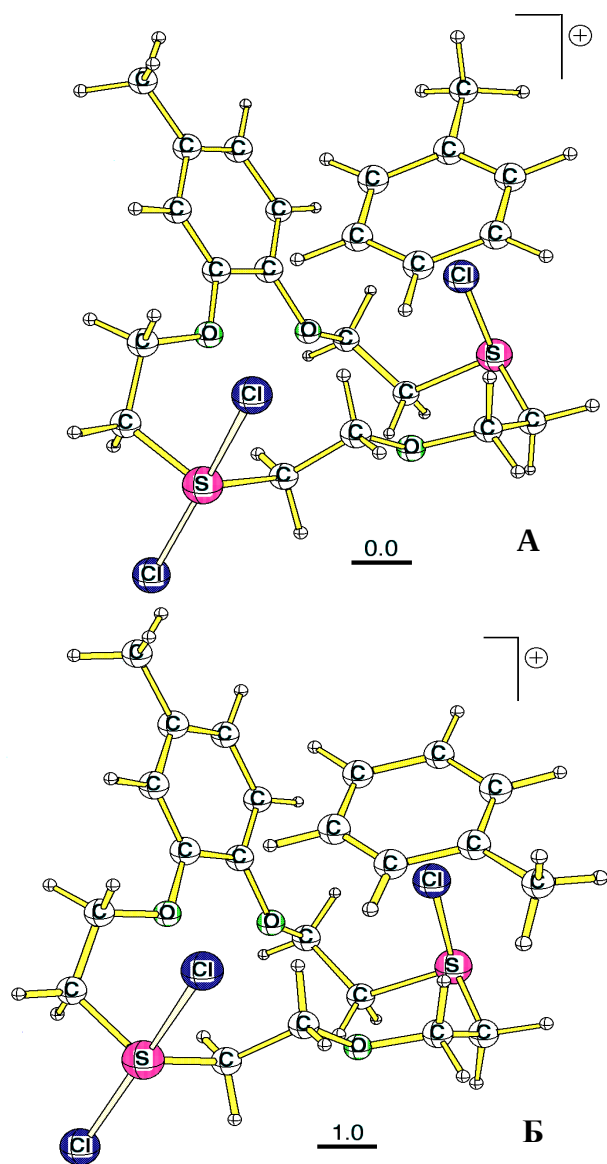


Рис. 2. Относительные энергии комплексов А и Б (M062X/cc-pVDZ, ккал/моль), образующихся соответственно при взаимодействии *para*- и *ortho*-положений толуола с хлорсульфоний катионом (7).

ном соли (7) методом M062X/cc-pVDZ, который параметризован для учета невалентных взаимодействий (рис. 2). Найдено, что комплекс А стабильнее комплекса Б на 1 ккал/моль. Это объясняет преимущественное хлорирование толуола в *para*-положение по сравнению с *ortho*-положением. Можно предположить, что величина в 1.0 ккал/моль оценивает С–Н/π-взаимодействие метильной группы толуола с арильной группой бензодитиокраун-эфира (5). Эта величина близка значениям С–Н/π-взаимодействий (1.8–2.8 ккал/моль), полученных с помощью неэмпирических расчетов [13, 14].

Высокие значения ΔE образования комплексов А и Б, равные –17.0 и –16.0 ккал/моль, характерны для комплексов с переносом заряда средней прочности, а полученное расстояние в 2.6 Å между атомом хлора группы $>S^+-Cl$ хлорирующего реагента и атомом углерода ядра толуола в комплексах А и Б, которое существенно короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов, свидетельствует о промежуточном участии этих КПЗ в ароматическом заместительном хлорировании толуола.

Таким образом, проведенное квантово-химическое моделирование позволило оценить энергии образования КПЗ, описать роль невалентных взаимодействий в их образовании и установить, каким образом структура КПЗ оказывает влияние на региоселективность хлорирования толуола. О влиянии ароматических взаимодействий на *para*-селективность хлорирования толуола косвенно указывают высокие значения соотношений *para/ortho* хлортолуолов, получаемых при использовании в качестве сокатализаторов конденсированных гетероциклических сероорганических соединений, содержащих ароматические ядра [3–6].

Методику эксперимента приводим ниже. 50 мл толуола с 0.1 % мол. катализатора перемешивали магнитной мешалкой и пропускали хлор со скоростью 10 г/ч в термостатированном трехгорлом цилиндрическом реакторе, снабженном обратным холодильником. Скорость хлорирования и продукты реакции контролировали хроматографически с помощью прибора Хром-5. Для разделения продуктов применяли колонки с фазой 10 %-й фторированной кремнийорганической жидкости ФС-16 на Инертоне АW.

РЕЗЮМЕ. Механізм та *para*-селективність хлорування толуолу при дії каталітичної композиції пентахлорид стибію—бензодитіокраун-етер моделювали з допомогою неемпіричних квантово-хімічних розрахунків. Розраховано будову інтермедіатів та комплексів переносу заряду (КПЗ) для цієї реакційної системи. Показано, що відповідальними за селективне хлорування толуолу є структура та енергії утворення КПЗ.

SUMMARY. The mechanism and *para*-selectivity of chlorination of toluene in the presence of the catalytic system SbCl_5 —benzodithiocrown ether was modeled computationally at the DFT levels. The structure of intermediates and charge transfer complexes (CTC) for this reaction system were located. It was shown that the structure and complex stability are responsible for the *para*-selectivity of toluene chlorination.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Pat. 4031142 USA, C07C 25/28*. -Publ. 21.06.1977.
2. Моцарев Г.В., Успенская И.Н. Хлорпроизводные алкилароматических углеводородов. -М.: Химия, 1983.
3. *Pat. 4031147 USA, C07C 25/04*. -Publ. 21.06.1977.
4. *Pat. 5714603 USA, C07C 291/08*. -Publ. 03.02.1998.
5. *Pat. 4444983 USA, C07C 17/12*. -Publ. 24.04.1984.
6. *Pat. 4647709 USA, C07C 17/12*. -Publ. 03.03.1987.
7. Сергучев Ю.А., Чернобаев И.И., Лурье Л.Ф., Калинин В.Н. // Теорет. и эксперимент. химия. -2008. -**44**, № 2. -С. 111—114.
8. Пат. 64101 України на корисну модель, C07C 17/12. -Опубл. 25.10.2011.
9. Lee K.Y., Kochi J.K. // J. Chem. Soc. Perkin Trans 2. -1992. -№ 7. -P. 1011—1017.
10. Сергучев Ю.А., Чернобаев И.И. // Теорет. и эксперимент. химия. -2010. -**46**, № 2. -С. 99—103.
11. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. -1993. -**14**, № 11. -P. 1347.
12. Krenske E.H., Houk K.H. // Acc. Chem. Res. -2013. -**46**, №4. -P. 979—989.
13. Castellano R.K., Diederich F., Meyer E.A. // Angew. Chem. Int. Ed. -2003. -**42**, № 11. -P. 1210—1250.
14. Umezawa Y., Tsuboyama S., Takahashi H. et al. // Tetrahedron. -1999. -**55**, № 33. -P. 10047—10056.
15. Desiraju G.R. // Acc. Chem. Res. -1991. -**24**, № 10. -P. 290—296.

Институт органической химии
НАН Украины, Киев

Поступила 11.04.2014

УДК 547.233+661.717.3

Д.А.Писаненко, И.В.Махиборода, Д.Е.Потий

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕАМИНИРОВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОВ

Изучено деаминирование смеси полиэтиленполиаминов, состоящей из диэтилентриамина и триэтилентетраамина (соотношение 2:1), над катализаторами цеолит NaA(4) и Al_2O_3 , промотированными B_2O_3 . Реакция проведена в парогазовой фазе при 320—460 °С и объемной скорости подачи сырья 1.2—3.0 ч⁻¹. Основными ее продуктами являются 1,4-диазабицикло-[2.2.2]октан и пиперазин, содержание которых в смеси продуктов достигает 38 и 18 % соответственно при конверсии полиэтиленполиаминов до 90 %.

ВВЕДЕНИЕ. Известно, что 1,4-диазабицикло-[2.2.2]октан [1] и пиперазин [2] находят широкое применение в процессах получения различных химических продуктов: эмульгаторов, катализаторов при получении пенополиуретанов, антистатических средств и ингибиторов коррозии. В связи с этим разработаны промышленные методы синтеза этих соединений, среди которых преобладают каталитические контактные процессы в парогазовой фазе. По типу исходных реагентов, используемых в процессах, их можно разделить на две группы. К первой группе можно отнести процессы с применением этаноламинов и производных пиперазина, многочисленные данные о которых приведены в обзорах [1, 3], реже для этой цели применяется деаминирование полиэтиленполиаминов [4—7], причем используются, в основном, индивидуальные амины. При производстве этилендиамина в качестве отходов образуются полиэтиленполиамины, смесь которых содержит до 85 % диэтилентриамина и триэтилентетраамина. В связи с этим данные амины представляют интерес при получении 1,2-диазабицикло-[2.2.2]октана и пиперазина.

Цель настоящей работы — изучение деаминирования смеси диэтилентриамина и триэтилентетраамина для совместного получения 1,2-диазабицикло-[2.2.2]октана и пиперазина.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для опытов использовали технический водный раствор полиэтиленполиаминов (ПП) — отходы производства этилендиамина, который предварительно перегоняли в вакууме 10 мм рт. ст., отбирая фракцию при 75—200 °С. Затем эту фракцию, массовая доля которой составляла не менее 85 %, кипятили для обезвоживания над

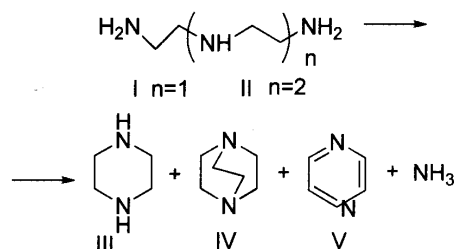
твердым КОН и перегоняли в тех же условиях, отделяя дистиллат при 100—170 °С, содержащий до 80 % смеси диэтилентриамина (I) и триэтилентетраамина (II) в соотношении 2:1 (по данным ГЖХ). В качестве катализаторов применяли цеолит NaA(4) и Al_2O_3 . Цеолит кипятили в 10 %-м растворе NH_4HCO_3 , промывали водой и сушили в течение 2 ч при 400—430 °С, затем кипятили его в метаноле с добавкой B_2O_3 , метанол отгоняли и полученный катализатор сушили в течение 1 ч при 400—430 °С в атмосфере азота. Гранулированный оксид алюминия промотировали B_2O_3 аналогично.

Исследования проводили в проточном реакторе трубчатого типа из кварцевого стекла диаметром 25 мм и высотой 1200 мм, снабженном электрообогревом, внутренними термопарами и дозирующим устройством. В реактор помещали 200 см³ катализатора, включали обогрев и по достижении заданной температуры из дозирующего устройства подавали смесь ПП. Деаминирование осуществляли в атмосфере азота, очищенного от кислорода, катализат собирали в охлаждаемый приемник и анализировали методом ГЖХ. Фракционирование катализата проводили на ректификационной колонке эффективноcтью 10 т.т. в атмосфере азота, отбирая фракции с температурой кипения (т.кип.) 130—155 и 160—190 °С. Последнюю объединяли с фракцией, выкипающей в пределах 50—60 °С (10 мм рт.ст.) при перегонке кубового остатка. Фракцию с т. кип. 130—155 °С разбавляли пентаном при охлаждении, пиперазин (III), выпадающий в осадок, очищали перекристаллизацией до температуры плавления 103—104 °С [2]. Смесь фракций с т.кип.160—190 и 50—60 °С (10 мм рт.ст.) раз-

бавляли ацетоном при охлаждении, выпавший осадок 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана (IV) отфильтровывали и кристаллизовали из пентана до т.пл. 158—159 °С [1]. Аммиак, выделяющийся во время деаминации, поглощали водой.

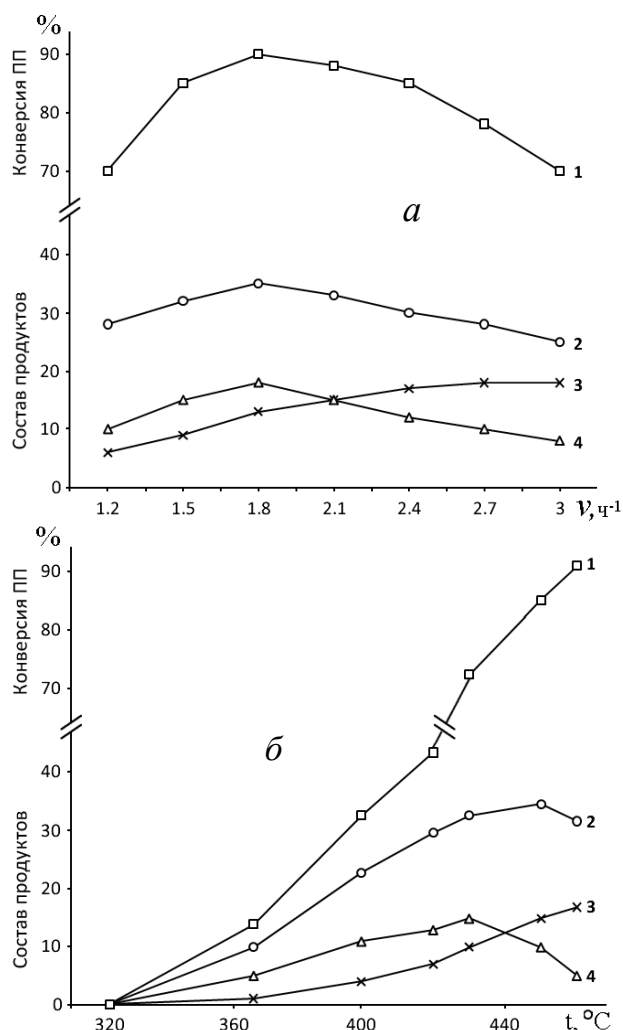
Хроматографический анализ проводили на приборе Биохром-7300 (5 % OV-61 на хроматоне 0.2—0.25 мм, газ-носитель — гелий, детектор по теплопроводности). Для количественных расчетов в качестве внутреннего стандарта применяли дифенилметан, пики на хроматограммах идентифицировали с помощью эталонных образцов.

На основании идентифицированных главных продуктов реакции деаминации полиэтиленполиаминов (ПП) в изученных условиях можно представить следующей схемой:



Наличие в продуктах реакции пиразина (V) показывает, что наряду с деаминацией происходит дегидрирование пиперазина (III).

Для определения оптимальных условий процесса были проведены исследования зависимости конверсии ПП и образования продуктов реакции от объемной скорости подачи сырья и температуры. Учитывая литературные данные [4] об оптимальной температуре деаминации индивидуального амина (I), изучение влияния объемной скорости на этот процесс, его проводили при 450 °С над катализатором цеолитом NaA(4) + 5 % В₂О₃. Как видно из рисунка, а, заметное деаминирование начинается при скорости 1 ч⁻¹ и достигает максимума при 1.8—1.9 ч⁻¹. При этом конверсия ПП составляет 90 %, в продуктах реакции содержание амина (IV) достигает 38, амина (III) — 18 % и повышается содержание амина (V) до 12 %. С увеличением скорости подачи в реактор смеси ПП до 2.4—3.0 ч⁻¹ уменьшается как конверсия ПП, так и содержание продуктов реакции в катализате. Для подтверждения выбранных температурных условий реакции было изучено влияние температуры на



Влияние объемной скорости (при 450 °С) (а) и температуры (при объемной скорости 1.8 ч⁻¹) (б) на конверсию ПП и состав продуктов деаминации над цеолитом NaA(4)+В₂О₃: 1 — ПП; 2 — 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан; 3 — пиразин; 4 — пиперазин.

конверсию ПП и образование продуктов деаминации при установленной ранее оптимальной скорости 1.8 ч⁻¹ (рисунок, б). Показано, что в этих условиях деаминирование начинается при 320 °С, а максимальная конверсия ПП наблюдается при 450—460 °С. Образование целевых продуктов реакции амина (IV) и амина (III) достигает максимума при 450 и 430 °С соответственно. При температуре >450 °С содержание амина (V) возрастает от 10 до 14 %, что, вероятно, связано с крекингом основных продуктов и дегидрированием пиперазина (III). Известно, что умень-

ньшить термическое разложение продуктов деаминации и накопление смолистых веществ можно за счет снижения температуры реакции. Достигнуть этого позволяет использование в качестве катализатора, например, оксида алюминия с 5 %-й добавкой B_2O_3 [3]. Опыты, проведенные нами с таким катализатором, показали, что его применение позволяет получить при той же степени конверсии ПП и объемной скорости аналогичный характер накопления продуктов реакции и смесь их с содержанием в ней 36 % амина (IV) и 17 % амина (III) при снижении температуры процесса до 350 °C.

ВЫВОДЫ. Для совместного получения 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана и пиперазина может быть использован процесс каталитического деаминации промышленной смеси диэтилентриамин и триэтилентетрамина (соотношение 2:1). В условиях парофазной реакции при 450 °C над катализатором цеолитом NaA(4), промотированным B_2O_3 , при конверсии указанной смеси аминов до 90 % достигнуто содержание 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана в продуктах до 38 %, пиперазина — 18 %. Применение Al_2O_3 , промотированного B_2O_3 , позволяет при той же степени конверсии смеси аминов и скорости ее пропускания над катализатором получить смесь продуктов такого же состава при более низкой температуре 350 °C.

РЕЗЮМЕ. Вивчено деамінування суміші поліетиленполіамінів, що складається з діетилентриаміну

і триетилентетраміну (співвідношення 2:1) над катализаторами цеолітом NaA(4) та Al_2O_3 , промотованими B_2O_3 . Реакція проведена у паровій фазі при 320—460 °C і об'ємній швидкості 1.2—3.0 г⁻¹. Основними її продуктами є 1,4-діазабіцикло[2.2.2]октан та піперазин, складова яких у суміші продуктів досягає 36—38 і 17—18 % відповідно при конверсії поліетиленполіамінів до 90 %.

SUMMARY. The deamidation reaction of polyethylenpolyamine mixture — diethylentriamine and triethylentetramine (2:1) was studied over catalysts — zeolite NaA(4) and Al_2O_3 promoted by B_2O_3 . The reaction was carried out in vapor phase in the temperature range of 320—460 °C and weight hourly space velocity of 1.2—3.0 h⁻¹. The major products of this reaction are 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane and piperazine. The contents of the lasts in product mixture were reached 36—38 and 17—18 % correspondingly at conversion of polyethylenpolyamines above 90 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яхонтов Л.Н., Мрачковская Л.Б. // Химия гетероцикл. соединений. -1976. -№ 6. -С. 723—738.
2. Пиперазин: Сб. / Под ред. С.А.Гиллера. -Рига, 1965.
3. Anand R., Rao B.S. // Catalysis Com. -2002. -3, № 10. -Р. 479—486.
4. Андерсон А.А., Юрель С.П., Шиманская М.В. и др. // Докл. АН СССР. -1966. -169, № 6. -С. 1332—1334.
5. А.с.525681 СССР, МКИ C07D 295/02. Способ получения 1,4-диазабицикло [2.2.2]октана. -Опубл. 07.01.1977.
6. Заявка ФРГ 2846813. -Опубл. 08.05.1980.
7. Pat. 2937176 US. -Publ. 17.05.1960.

Национальный технический университет Украины
"Киевский политехнический институт"

Поступила 26.03.2014

УДК 678.82:678.046:661.882:66-96

В.Ф.Матюшов, А.Л.Толстов, Е.В.Лебедев

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ
ТИТАНОКРЕМНЕЗЕМОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОЛИЗОМ
ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА И ПОЛИАЛКОКСИСИЛОКСАНА**

Мезопористые фотохимически активные титанокремнеземы получены гидролизом тетрахлорида титана в присутствии полиэтоксисилоксана. Использование полимерной кремнийорганической составляющей улучшает взаимодействие между компонентами композиционных систем. Введение структурирующего агента (полиэтиленгликоля) увеличивает удельную поверхность и пористость композитов. Данный метод позволяет синтезировать фотокатализаторы с преимущественным содержанием кристаллической модификации анатаза и высокой фотохимической активностью.

ВВЕДЕНИЕ. В настоящее время внимание исследователей привлекает направление по созданию фотоактивных систем на основе диоксида титана [1, 2]. Модифицирование TiO_2 является известным способом повышения его фотохимической активности. Среди методов модифицирования кристаллической решетки TiO_2 путем допирования или ионной имплантации различными элементами достаточно распространенным способом является получение смешанных систем на основе TiO_2 и оксидов других элементов. В частности, наиболее часто используемыми оксидами являются SiO_2 [3–5], а также Al_2O_3 [6], ZrO_2 , CeO_2 [7, 8] и некоторые другие [7].

В большинстве предложенных методов синтеза подобных систем в качестве исходных компонентов используются элементарорганические соединения — тетраалкоксиды титана, тетраалкоксисиланы и другие производные [3–5, 9]. Например, в работе [3] мезопористый фотокатализатор $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$ (соотношение $\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2 = 50:50$ % мас.) получен золь–гель методом путем гидролиза смеси $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ и $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ в среде HCl в присутствии $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{Br}^-$, играющего роль темплата. Титанокремнеземы, полученные гидролизом смеси $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ и $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ в присутствии темплата триблоксополимера поли(оксипропилен)-*бл*-поли(оксипропилен)-*бл*-поли(оксипропилен) (Pluronic P123), характеризуются удельной поверхностью ($S_{\text{уд}}$) 600–700 $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ и высокой фотокаталитической активностью при деструкции красителя метиленового голубого (МГ) [4]. Гид-

ролизом смеси $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ и $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ под действием ультразвука был получен фотокатализатор $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$ с содержанием SiO_2 в пределах 5–20 % мас., удельной поверхностью — до 360 $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$, а также высокими пористостью ($V_{\text{общ}}$ составляет 0.228–0.325 $\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$) и фотохимической активностью [5].

Использование низкомолекулярных элементарорганических соединений (эфиров ортокислот титана и кремния), обладающих высокой реакционной способностью и низкой гидролитической стабильностью, ограничивает возможность широкого применения данного метода синтеза композитных фотокатализаторов. Их замена на менее активные олиго- и полимерные элементарорганические соединения и неорганические соли позволяет усилить контроль над процессом формирования катализаторов и, соответственно, улучшить свойства конечных систем.

Цель данной работы — разработка метода синтеза мезопористых фотокатализаторов на основе титанокремнеземов, полученных гидролизом тетрахлорида титана в присутствии полиэтоксисилоксана, а также влияние способа синтеза на особенности межкомпонентных взаимодействий, структурно-сорбционные характеристики и фотоактивность полученных композитных фотохимически активных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для получения композитов $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$ использовали 10 %-й (по TiO_2) водный раствор TiCl_4 и полиэтоксисилоксан (ПЭС) марки ЭС-40 (40 % по

SiO₂). В качестве структурирующего компонента применяли полиэтиленгликоль (ПЭГ) с $M_v = 1450$. Синтез композитов проводили по следующей методике: рассчитанное количество ПЭС растворяли в 100 мл дистиллированной воды, смесь нагревали до 90 °С и в течение 1 ч добавляли 20 г раствора TiCl₄, перемешивание продолжали 1 ч и смесь охлаждали до комнатной температуры. Выделенный осадок промывали дистиллированной водой, сушили при 100 °С до постоянной массы и кальцинировали 1 ч при 400 °С. Выход из расчета на TiO₂ и SiO₂ практически количественный. По аналогичной методике был получен композит TiO₂—SiO₂ гидролизом смеси TiCl₄ и (C₂H₅O)₄Si. Выход продукта в данном случае составил 86 %. Состав образцов композитов TiO₂—SiO₂ представлен в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Состав и параметры фазовой структуры образцов композитов

Образец	Состав, % мас.			РФА			
	TiO ₂	SiO ₂	ПЭГ*	2θ, град	d, нм	D, нм	X _{кр} TiO ₂ , %
1	50	50	—	25.3 27.3	0.35 0.33	6.7 6.9	58
2	30	70	—	25.3	0.35	6.8	40
3	50	50	—	25.3	0.35	7.3	58
3а	50	50	12.5	25.3	0.35	6.2	57
3б	50	50	50	25.3	0.35	6.6	51
4	70	30	—	—	—	—	—
5	90	10	—	25.3 27.3 30.7	0.35 0.33 0.29	6.9 7.2 9.3	94
6**	100	0	—	—	—	—	—

* Состав образца до кальцинирования; ** Degussa P25.

ИК-спектральный анализ проводили на приборе Bruker Tensor 37TM в диапазоне волновых чисел 4000—400 см⁻¹. Фазовый состав композитов определяли с использованием дифрактометра ДРОН-4-07 (CuK_α, Ni-фильтр, λ = 0.15406 нм). Параметры пористой структуры образцов рассчитывали по изотермам адсорбции N₂ на анализаторе пористой структуры Sorptomatic-1990

при 77 К и давлении до 760 Торр. Из данных по адсорбции были получены следующие характеристики образцов композитов: общий объем пор (V_{общ}), объем микро- и мезопор (V_{микро} и V_{мезо} соответственно), средний размер мезопор (D_{мезо}), удельная поверхность мезопор (S_{мезо}) и удельная поверхность композита (S_{уд}).

Фотоактивность образцов фотокатализаторов определяли колориметрическим методом по изменению концентрации красителя МГ (ΔC_{МГ}, %). Навеску композита 0.05 г диспергировали в 40 мл водного раствора МГ (C_{МГ} = 5.0·10⁻⁵ моль·л⁻¹), после чего дисперсию подвергали УФ-облучению (источник — комплекс ламп Philips TLK 40W105; мощность 300 Вт, интенсивность излучения 12.57 Вт·м⁻²; λ_{макс} = 365 нм). Степень фотохимической деструкции МГ, рассчитанную по его поглощению до и после проведения эксперимента при λ = 670 нм, использовали для количественной оценки фотохимической активности катализаторов (в отсутствие фотокатализатора деструкция МГ в водном растворе под действием УФ-излучения не происходит). При анализе фотохимической активности как образцов сравнения применяли TiO₂ марки Degussa P25.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Согласно известным данным, конечным продуктом при гидролизе TiCl₄ является ортотитановая кислота в гидратированной форме (Ti(OH)₄·xH₂O) [10]. Гидролиз полиэтоксисилоксана в присутствии катализаторов (H⁺/OH⁻), как типичный процесс поликонденсации, является ступенчатым и приводит к образованию золя ортокремниевой кислоты в гидратированной форме [11]. При гидролизе смеси TiCl₄ и полиэтоксисилоксана (или низкомолекулярного тетраэтоксисилана) происходит образование и конденсация образующихся ортокислот, в результате чего формируются смешанные системы TiO₂—SiO₂, связанные между собой =Si—O—Ti≡-связями [12, 13].

Для подтверждения химической структуры полученных композитов и оценки степени взаимодействия между компонентами систем проведены ИК-спектральные исследования образцов композитов. На ИК-спектрах полученных образцов (рис. 1) идентифицированы полосы поглощения, характерные для обеих составляющих композитных систем. В частности, отмечено наличие полосы поглощения валентных колебаний

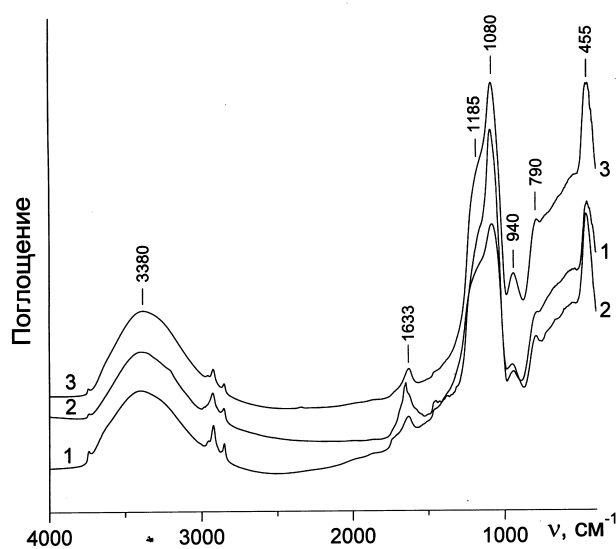


Рис. 1. ИК-спектры образцов композитов: 1 (1), 3 (2), 3а (3).

ОН-связей (ν_{OH}) с максимумом при $\sim 3380 \text{ см}^{-1}$, широкой полосы поглощения Si–O–Si-связей с бимодальным распределением интенсивности в спектральном диапазоне $1200\text{—}1050 \text{ см}^{-1}$, полосы поглощения $\nu_{\text{Ti–O–Si}}$ при $\sim 940 \text{ см}^{-1}$, а также полос поглощения валентных колебаний $\nu_{\text{Ti–O–Ti}}$ -связи при 790 и 455 см^{-1} . Кроме того, для всех образцов композитов установлено наличие в их составе адсорбированной влаги воздуха (полоса поглощения $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ с максимумом при 1633 см^{-1}), как результат адсорбции молекул H_2O в порах композитов.

При анализе ИК-спектров фотокатализаторов особое внимание уделено спектральной области $1000\text{—}850 \text{ см}^{-1}$, где находится полоса поглощения $\nu_{\text{Ti–O–Si}}$ ($\sim 940 \text{ см}^{-1}$). Сравнение интегральной интенсивности ($I_{\text{инт}}$) указанной полосы синтезированных образцов позволяет количественно оценить степень взаимодействия TiO_2 -и SiO_2 -компонентов (а именно, ортотитановой и ортокремниевой кислот) в процессе формирования фотокатализаторов $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$. Согласно полученным данным, относительные значения $I_{\text{инт}}$ полосы $\nu_{\text{Ti–O–Si}}$ для образцов 1, 3 и 3а равны 1, 1.58 и 1.76 соответственно. Данный факт может свидетельствовать о более медленном процессе гидролиза полиэтоксисилоксана, в сравнении с низкомолекулярным $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ в процессе формирования композитов, что обеспе-

чивает образование большего числа $\equiv\text{Si–O–Ti}\equiv$ -связей и высокую степень взаимодействия между составляющими $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$ систем.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) полученных композитов представлены в табл. 1. На дифрактограммах данных композитов характерно наличие высокоинтенсивного сигнала с максимумом при $2\Theta = 25.3^\circ$ (грань {101} анатаза), что говорит о высоком содержании кристаллической модификации анатаза в композитах.

Для системы, полученной гидролизом смеси TiCl_4 и $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ (образец 1), также характерно наличие небольшого количества кристаллической модификации рутила, что видно по наличию слабоинтенсивного максимума при $2\Theta = 27.3^\circ$ (грань {110} рутила). В составе кристаллической фазы композита с высоким (90 % мас.) содержанием TiO_2 (образец 5) по сигналу с угловой позицией $2\Theta = 30.7^\circ$ отмечено присутствие следов кристаллической модификации брукита. Аналогичный поликристаллический TiO_2 был получен гидролизом TiCl_4 в отсутствие SiO_2 и его прекурсоров [13]. Несмотря на различия в фазовом составе для всех композитов характерно высокое содержание кристаллической модификации анатаза. Размер нанокристаллов TiO_2 в полученных образцах составляет 6.2—7.3 нм (анатаз), 6.9—7.2 нм (рутил) и около 9 нм (брукит), причем состав реакционной смеси (в том числе наличие структурирующего агента ПЭГ) несущественно влияет на фазовый состав композитов и размер нанокристаллов. Рассчитанные из данных РФА значения степени кристалличности фазы TiO_2 близки к концентрации TiO_2 в образцах, что свидетельствует о кристаллизации всего диоксида титана в процессе формирования композитов и отсутствии влияния на данный процесс прекурсора SiO_2 .

С целью анализа пористой структуры систем и влияния на нее активных добавок были получены образцы состава $\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2 = 50:50$ % мас. без и в присутствии ПЭГ как структурирующего агента. Результаты анализа структурно-сорбционных свойств этих систем, представленные в табл. 2, свидетельствуют о том, что исходный композит $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$ (образец 3) характеризуется большой удельной поверхностью ($S_{\text{уд}} = 275 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и высокой пористостью ($V_{\text{общ}} = 0.358 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$), причем доля микро- и мезопор со-

Т а б л и ц а 2

Структурно-сорбционные характеристики композитов

Образец	$V_{\text{общ}}$	$V_{\text{микро}}$	$V_{\text{мезо}}$	$D_{\text{мезо}},$ нм	$S_{\text{мезо}}$	$S_{\text{уд}}$
	$\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$				$\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	
3	0,358	0,024	0,334	6,2	231	275
3а	0,453	0,035	0,418	6,7	295	393

ставляет 6.7 и 93.3 % соответственно.

При проведении гидролиза TiCl_4 и полиэтоксисилоксана в присутствии ПЭГ (образец 3а) отмечаются рост $V_{\text{общ}}$ на 26 %, изменение соотношения микро- и мезопор (доля микро- и мезопор для 3а составляет 7.7 и 92.3 % соответственно) и увеличение $S_{\text{уд}}$ до $393 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. При этом средний размер мезопор при проведении модифицирования композита данным методом практически не изменяется.

Известно, что фотохимическая активность катализаторов на основе TiO_2 зависит как от их фазового состава (соотношение фотоактивных кристаллических модификаций анатаза, брукита и неактивного рутила [14]), так и от других структурных особенностей композитов ($S_{\text{уд}}$, $V_{\text{микро}}$ и $V_{\text{мезо}}$) [13]. С целью оценки влияния указанных характеристик полученных систем на их фотоактивность были проведены исследования фотохимической активности композитных катализаторов. Результаты экспериментов представлены на рис. 2.

В качестве образца сравнения использовали TiO_2 марки Degussa P25 (образец 6; $S_{\text{уд}} = 50 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$; соотношение анатаз : рутил = 75:25 % мас.). Как показали эксперименты по измерению фотоактивности, образец TiO_2 Degussa P25 характеризуется наличием индукционного периода (~40 мин), после которого отмечается заметный рост фотоактивности до 37 % за 4.5 ч измерений. В отличие от TiO_2 Degussa P25 полученные образцы фотокатализаторов не обладают индукционным периодом, деструкция МГ начинается непосредственно после начала УФ-облучения. Минимальный уровень фотоактивности ($\Delta C \approx 4\text{--}5.5\%$ за 2.5 ч измерений) отмечен для поликристаллических образцов 1 и 5. Для других образцов композитов характерен более высокий уровень фотохимической активности, по-

казатель ΔC у них изменяется от 17 до 45—60 % (2–4 ч измерений). В частности, для композитов 3 и 3а величина ΔC достигает 51 (4 ч измерений) и 60 % (2.5 ч измерений). Наиболее высокая фотохимическая активность образца 3а связана как с высоким содержанием анатаза, так и с влиянием структурирующего агента, введенного на стадии синтеза, что способствует увеличению $S_{\text{уд}}$, $V_{\text{общ}}$ и $V_{\text{микро}}$ композитного фотокатализатора.

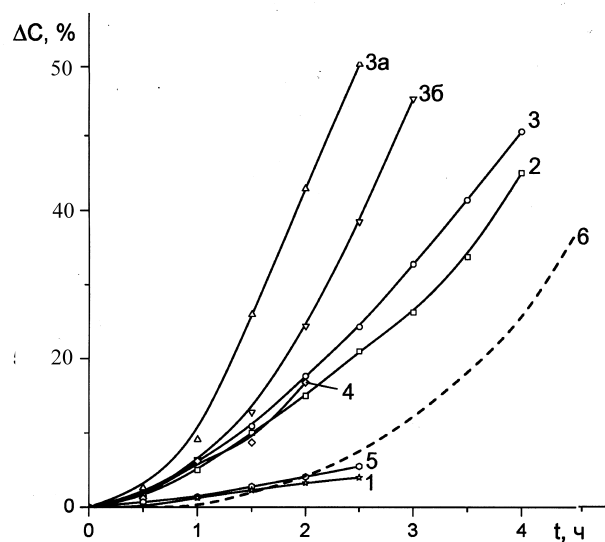


Рис. 2. Фотохимическая активность полученных катализаторов.

Таким образом, на основании результатов проведенных исследований установлено, что гидролиз тетрахлорида титана в присутствии полиэтоксисилоксана способствует формированию фотоактивных мезопористых композитов TiO_2 — SiO_2 . Введение полиэтоксисилоксана в качестве прекурсора SiO_2 в реакционную среду позволяет улучшить контроль над процессом формирования композитов и обеспечить высокий уровень взаимодействия между компонентами (образование $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}\equiv$ -связей согласно данным ИК-спектрального анализа) в полученных смешанных системах. Добавка ПЭГ как структурирующего агента в процессе синтеза увеличивает долю микро- и мезопор на 25—45 %, удельную поверхность композитов — с 275 до $393 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (на 43 %) и позволяет существенно повысить фотохимическую активность композиционных систем.

РЕЗЮМЕ. Мезопористі фотохімічно активні титанокремнеземи одержано гідролізом тетрахлориду титану за наявності поліетоксисилоксану. Використання полімерної кремнійорганічної складової покращує взаємодію між компонентами композиційних систем. Введення структуруючого агента (поліетиленгликолю) збільшує питому поверхню та пористість композитів. Даний метод дозволяє синтезувати фотокаталізатори з переважним вмістом кристалічної модифікації анатазу та високою фотохімічною активністю.

SUMMARY. Mesoporous photochemically active titanosilicates were prepared via hydrolysis of titanium(IV) chloride in a presence of polyethoxysiloxane. Using organosilicon constituent enhances the intercomponent interaction of the composite systems. Addition of structurizing agent (polyethylene glycol) increases a surface area and porosity of the composites. This synthetic pathway is allowed to prepare the photocatalysts with mainly anatase crystal phase and high photochemical activity.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Chen X., Mao S.S.* // Chem. Rev. -2007. -**107**, № 7. -P. 2891—2959.
2. *Pelaez M., Nolan N.T., Pillai S.C. et al.* // Appl. Catal. B. -2012. -**125**, № 1. - P. 331—349.
3. *Katagiri K., Harada G., Matsuda A. et al.* // J. Nanosci. Nanotechnol. -2006. -**6**, № 6. -P. 1802—1806.
4. *Суровцева В.И., Еременко А.М., Смирнова Н.П. и др.* // Теорет. и эксперимент. химия. -2007. -**43**, № 4. -С. 220—225.
5. *Liu Z., Quan X., Fu H. et al.* // Appl. Catal. B. -2004. -**52**, № 1. -P. 33—40.
6. *Zhang W., Li R., He H.* // Int. J. Photoenergy. -2012. -Article ID 108175. -P. 1—7.
7. *Cai T., Liao Y., Peng Z. et al.* // J. Environ. Sci. -2009. -**21**, № 7. -P. 997—1004.
8. *Li M., Zhang S., Lv L. et al.* // Chem. Eng. J. -2013. -**229**, № 1. -P. 118—125.
9. *Hierarchically Structured Porous Materials: From Nanoscience to Catalysis, Separation, Optics, Energy, and Life Science* / Ed. B.-L.Su, C.Sanchez, X.-Y.Yang. -Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
10. *Лучинский Г.П.* Химия титана. -М: Химия, 1971.
11. *Полифункциональные элементоорганические покрытия* / Под ред. А.А.Пашенко. -Киев: Виц. шк., 1987.
12. *Fang Q., Meier M., Yu J.J. et al.* // Mater. Sci. Eng. B. -2003. -**105**, № 1—3. -P. 209—213.
13. *Матюшов В.Ф., Толстов А.Л., Яремов П.С., Ильин В.Г.* // Теорет. и эксперимент. химия. -2013. -**49**, № 5. -С. 317—322.
14. *Kandiel T.A., Robben L., Alkaima A. et al.* // Photochem. Photobiol. Sci. -2013. -**12**, № 4. -P. 602—609.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 20.11.2013

УДК 544.526.5:544.526.2:661.715.4

О.А.Опанасенко, С.В.Рябов, С.І.Сінельніков

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ЗШИТИХ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНВІСНИХ КОПОЛІМЕРІВ ТА ЇХНЯ РОЛЬ У ФОТОКАТАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСАХ

На основі похідних β -циклодекстину та мономерів різної хімічної природи синтезовано ряд зшитих циклодекстринвісних кополімерів. Методом УФ-спектроскопії перевірено ефективність їх впливу на перебіг фотодеградації метилоранжу в присутності діоксиду титану. Досліджено сорбційні властивості отриманих кополімерів та можливість їх багаторазового використання для деколоризації барвника.

ВСТУП. Циклодекстрини (ЦД) — циклічні олігосахариди, продукти ферментативного гідролізу крохмалю, завдяки своїй специфічній будові здатні формувати комплекси включення типу “гість/господар” з низкою молекул органічної та неорганічної природи; в таких комплексах порожнина циклодекстину відіграє роль “господаря”, а включена в неї сполука — “гостя”.

Молекула циклодекстину має форму зрізаного конуса (тора), стабілізованого водневими зв'язками між ОН-групами, а також α -D-1,4-глюкозидними зв'язками. Всі гідроксильні групи в циклодекстрині містяться на зовнішній поверхні молекули, утворюючи гідрофільну оболонку; внутрішня поверхня молекули — гідрофобна, вона здатна утримувати молекулу-“гостя” за рахунок гідрофобної та електростатичної взаємодії і сил Ван-дер-Ваальса.

Така властивість ЦД знаходить широке практичне використання — дає змогу збільшити розчинність неполярних сполук у водних розчинах, підвищити стабільність реагентів і забарвлених комплексів, посилити чутливість кольорових реакцій за рахунок інтенсивнішого поглинання в УФ-області [1], що має значні перспективи в процесах очищення води від органічних забруднювачів.

Наразі у водоочисних системах здебільшого використовують гетерогенні фотокаталізатори-напівпровідники, створені на основі діоксиду титану (TiO_2). Ефективним методом підвищення інтенсивності фотодеградації органічних забруднювачів є нанесення TiO_2 на відповідний носій, що збільшує питому поверхню каталізатора і, відповідно, полегшує доступ реагентів до активних центрів TiO_2 [2, 3].

Перспективним напрямом підвищення фотокаталітичної активності каталізатора є застосування систем, які містять TiO_2 та циклодекстрини [4—6], що дає змогу пришвидшити фотодеструкцію органічних сполук за рахунок збільшення їх адсорбції на поверхні TiO_2 . У роботі [7] встановлено позитивний вплив добавок водорозчинних β -ЦД-похідних на фотодеградацію метилоранжу в присутності TiO_2 . Проте застосування цих добавок обмежує їх багаторазове використання, а також викликає труднощі з видаленням відпрацьованих домішок після очищення води.

В цьому аспекті актуальним напрямом досліджень є розробка зшитих водонерозчинних похідних β -циклодекстину, що дозволить подолати зазначені вище недоліки, а також, за певних умов, посилити ефективність фотокаталізу.

З цією метою здійснено синтез кополімерів β -ЦД шляхом підбору вихідних мономерів і варіювання їх складу і перевірено ефективність впливу отриманих продуктів на фотодеструкцію барвника метилоранжу у воді, а також досліджено їхні сорбційні властивості та можливість багаторазового використання у процесі фотокаталізу.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для проведення експериментальної роботи використовували такі реагенти: β -циклодекстрин (β -ЦД), молекулярна маса (M) 1135, виробництво фірми Cyclolab Ltd. (Угорщина); акрилоїлхлорид (АХ), $M = 90.5$; бутілметакрилат (БМА), $M = 142$; малеїновий ангідрид (МА), $M = 98$; метакриловий ангідрид (МетА), $M = 154$; триетиламін (ТЕА), $M = 101$; метилоранж (МО), $M = 327$; акриламід (АА), $M = 85$; етилендиметакрилат (ЕДМА), $M = 198$; діетиламіноетилметакрилат (ДЕАЕМ), $M = 185$; гідроксиетилметакрилат (ГЕМА), $M = 130$; мет-

акрилова кислота (МАК), $M = 86$; метилен-біс-акриламід (МБАА), $M = 154$; амонію персульфат (АПС), $M = 228$; титан (IV) оксид модифікації анатаз, чистота $\geq 99\%$, виробництво фірми Aldrich.

Розчинники — дистильована вода, ізопропіловий спирт, ацетон кваліфікації ч.д.а., диметилформамід кваліфікації ч.д.а., висушений і перегнаний.

УФ-спектри записували на UV-Vis спектрофотометрі UV-2401 PC фірми Shimadzu (Японія) з діапазоном частот 190—800 нм. За допомогою УФ-спектрів визначали концентрацію МО в розчині. ІЧ-спектри отримували на ІЧ-спектрометрі з Фур'є-перетворенням Tensor-37, Bruker (Німеччина) у діапазоні частот 400—4000 см^{-1} .

В основі синтезу β -ЦД-похідних, використаних у даній роботі, лежить методика, описана в літературі [8], зі змінами, наведеними в роботі [7].

β -ЦД, ацильований МетА за мольного співвідношення 1:5 (β -ЦД-(Мет)₅). 1 ммоль β -ЦД (1.135 г) розчиняли в 7 мл ДМФА, при охолодженні на водяній бані (17 °С) додавали 5.3 ммоль (0.89 г) метакрилового ангідриду, після перемішування прибавляли 5 ммоль триетиламіну (5.05 г), перемішували 8 год при 40 °С і залишали при кімнатній температурі на добу. Продукт вищаджували в 40 мл ацетону, осад промивали кілька разів ацетоном. Продукт висушували при 50 °С до постійної ваги. Вихід — 70 %.

Синтез β -ЦД, ацильованого МетА за мольного співвідношення 1:8 (β -ЦД-(Мет)₈), проведено за аналогічною методикою.

Синтез *зшитих* кополімерів β -ЦД (на прикладі зразка К-1). Наважку 0.2 ммоль відповідного похідного β -ЦД (β -ЦД-(МА)₅ — 0.3 г) розчиняли в 1 мл дистильованої води, додавали по 1 ммоль акрилатних мономерів (ДЕАЕМ — 0.185, МБАА — 0.154 г) і 1 мл ізопропілового спирту. Перемішували при кімнатній температурі до розчинення суміші, потім прибавляли 1 % (0.02 г) АПС. Розчин реагентів витримували при 80 °С протягом 3 год і залишали на добу при кімнатній температурі. Одержаний гель промивали кілька разів дистильованою водою на фільтрі Шотта, сушили та подрібнювали. Отриманий порошок висушували до постійної ваги при температурі 80 °С. Вихід кополімерів — у межах 70–80 %.

Решта зразків синтезовані за аналогічною схемою, вони різняться між собою мольним спів-

відношенням та якісним складом компонентів.

Фотодеградація МО. Експеримент виконували в конічній колбі на 25 мл, опромінювану суміш постійно перемішували за допомогою магнітної мішалки. Джерело опромінення — УФ-лампа потужністю 26 Вт із максимумом випромінювання за довжини хвилі $\lambda = 365$ нм. Початкова концентрація МО — 30 ppm, концентрація TiO_2 — 2 г/л, мольне співвідношення кополімерів β -ЦД до МО — 10:1. Тривалість УФ-опромінення — від 10 до 220 хв.

Оцінювали швидкість перебігу процесу фотодеградації барвника за величиною відношення C/C_0 . Встановлено залежність C/C_0 від часу опромінення для фотодеградації МО на TiO_2 , яка описується рівнянням:

$$C/C_0 = 1.161e^{-0.0186t},$$

де C_0 — вихідна концентрація МО; C — концентрація МО через певний проміжок часу; t — тривалість УФ-опромінення, хв.

Досліджували перебіг фотодеградації барвника в розчинах з різною концентрацією МО (30—236 ppm) та її ефективність при варіюванні кількості добавок кополімерів (0.04—2.8 г/л). Для встановлення можливості багаторазового використання синтезованих кополімерів процес фотодеструкції барвника проводили в кілька циклів, при цьому збільшували концентрацію МО на 30 ppm через кожні 30 хв УФ-опромінення (тривалість одного циклу). Після кожного циклу опромінення визначали залишкову концентрацію МО.

В аналогічних умовах досліджували кінетику сорбції барвника кополімерами β -ЦД для визначення внеску сорбції в процес знебарвлення розчину МО.

Сорбційні властивості полімерів у водному середовищі вивчали за такою схемою: спочатку готували вихідний розчин метилоранжу з концентрацією 0.012 %; у конічних колбах 5 мл вихідного розчину МО розводили 15 мл води, потім додавали по 20 мг різних сорбентів (кополімерів β -ЦД) у кожену колбу. Після перемішування протягом доби розчини центрифугували та визначали концентрацію МО методом УФ-спектроскопії.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. ІЧ-спектри кополімерів β -циклодекстрину характеризуються смугами поглинання, властивими як групі β -ЦД ($\nu = 1044 \text{ см}^{-1}$ відноситься до коливань C—O-

груп глюкозидного кільця β -ЦД), так і мономерам, що входять до складу кополімеру: для ЕДМА характерні смуги поглинання $\nu_{C=O}=1730\text{ см}^{-1}$, $\nu_{C-O}=1158, 1260\text{ см}^{-1}$, ДЕАЕМ характеризують смуги поглинання $\nu_{C=O}=1730\text{ см}^{-1}$, естерного $\nu_{C-O}=1150, 1240\text{ см}^{-1}$ та деформаційні коливання $\nu_{NH}=1530$ і $\nu_{C-O}=1650\text{ см}^{-1}$, що ідентифікують МБАА.

Фотодеградація МО при УФ-опроміненні. Для синтезу кополімерів β -ЦД необхідно було попередньо оцінити ефективність впливу мономерів, що входять до їх складу, на процес фотодеструкції МО. З цією метою апробовані полімери, що відрізнялися хімічною будовою мономерів у їх складі (табл. 1).

Як видно з таблиці, найкращі результати показали полімери на основі мономерів ДЕАЕМ, ЕДМА і МБАА (зразки 6–8). Слід відзначити, що всі інші кополімери практично не сорбують метилоранж, що, можливо, є причиною незначного впливу їх на процес фотодеструкції барвника.

Досліджено фотокаталітичну деградацію МО в присутності TiO_2 і кополімерів β -циклодекстину, до складу яких входять мономері різної хімічної будови. Склад зразків наведено в табл. 2.

Попередні експерименти показали, що за відсутності кополімерів β -ци-

клодекстину повне знебарвлення МО відбувалося протягом 4 год. На рис. 1 наведено криві залежності швидкості фотодеградації МО на зразках кополімерів β -циклодекстину. Як видно з рисунку, фотодеградація МО найкраще відбувається на зразках К-1, К-4, К-5, К-8. Швидкість фотодеградації барвника в присутності цих добавок збільшується в 2,5–3 рази порівняно з іншими.

Т а б л и ц я 1
Склад акрилатних кополімерів

Зразок	Склад кополімеру						Властивості		
	ДЕАЕМ	МБАА	ЕДМА	МАК	ГЕМА	АА	А, мг/г	C/C ₀	
								30 хв	150 хв
1	—	—	—	1	—	—	—	0.89	0.08
2	—	1	—	—	—	—	0	0.59	0.06
3	—	—	1	—	—	—	0	0.68	0.08
4	—	—	1	—	10	—	0	0.69	0.08
5	9	1	—	—	—	—	0	0.79	0.13
6	8	—	2	—	—	—	16	0.57	0.05
7	1	—	1	—	—	—	20	0.51	0.04
8	1	1	—	—	—	—	12	0.49	0.06
9	—	1	—	—	—	20	0	0.75	0.11
10	—	1	—	5	—	—	0	0.70	0.11
11	—	—	—	—	—	—	0	0.59	0.06
12*	—	—	—	—	—	—	0	0.73	0.09

* Зразок без добавок.

Т а б л и ц я 2

Хімічний склад кополімерів на основі похідних β -циклодекстину

Зразок	Мономерні залишки у складі похідних β -ЦД							Мономері у складі кополімерів			
	(МА) ₂	(МА) ₅	(МА) ₈	(АК) ₇	(АК) ₈	(Мет) ₅	(Мет) ₈	ДЕАЕМ	МБАА	ЕДМА	МАК
К-1	—	1	—	—	—	—	—	5	5	—	—
К-2	—	—	1	—	—	—	—	5	5	—	—
К-3	—	—	—	1	—	—	—	5	5	—	—
К-4	—	—	—	—	1	—	—	5	5	—	—
К-5	—	1	—	—	—	—	—	5	—	5	—
К-6	—	—	1	—	—	—	—	5	—	5	—
К-7	—	—	1	—	—	—	—	—	—	5	5
К-8	—	—	—	—	—	1	—	5	—	5	—
К-9	—	—	—	—	—	—	1	5	—	5	—
К-10	1	—	—	—	—	—	—	5	—	5	—

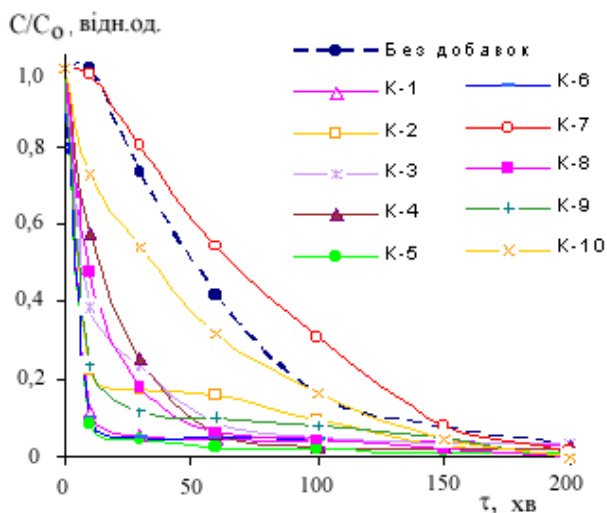


Рис. 1. Вплив складу кополімерів β -ЦД на фотодеградацію МО при УФ-опроміненні.

Вплив концентрації кополімерів β -ЦД на перебіг фотодеградації МО оцінювали за залишковим вмістом барвника після УФ-опромінення зразків К-4 і К-5 протягом 30 хв. Отримані результати свідчать про те, що існує пряма залежність між швидкістю фотодеградації МО та концентрацією добавок кополімерів. Проте слід зазначити, що за вмісту добавки понад 1 г/л швидкість фотодеструкції барвника майже не змінюється (рис. 2).

З метою визначення впливу вихідної концентрації барвника на перебіг його фотодеградації вимірювали залишковий вміст МО після УФ-опромінення протягом 30 хв. Фотодеструкцію МО проводили двома шляхами: в присутності лише TiO_2 та разом з добавкою зразка К-

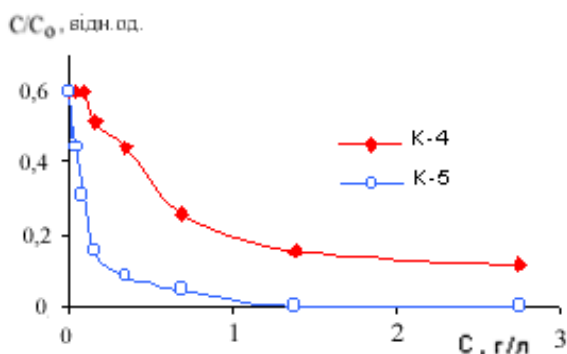


Рис. 2. Вплив концентрації кополімерів β -ЦД на фотодеградацію МО.

5 при масовому співвідношенні діоксиду титану до добавки 3.5:1.

З рис. 3 видно, що в присутності лише TiO_2 при збільшенні концентрації МО з 30 до 118 ppm швидкість процесу різко зменшується, про що свідчить збільшення величини C/C_0 , і далі залишається незмінною. Це підтверджує характер кривої C/C_0 . А у випадку проходження фотодеструкції барвника ще й у присутності добавки кополімеру спостерігається лише незначне зменшення швидкості цього процесу.

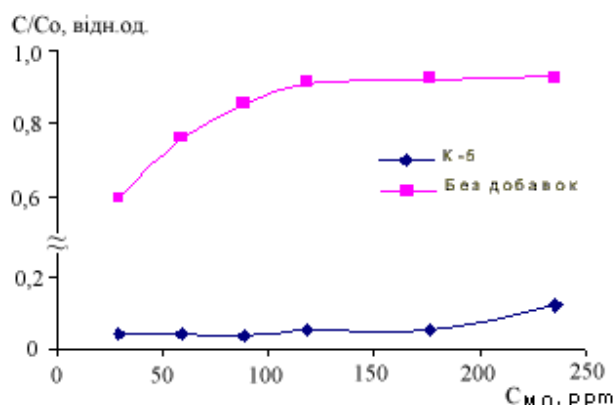


Рис. 3. Вплив концентрації МО на швидкість його фотодеградації.

Слід зазначити, що за концентрації МО 30 ppm добавка кополімеру β -ЦД збільшує швидкість фотодеградації МО в 14 разів порівняно зі швидкістю за його відсутності. Спостерігається тенденція до збільшення цього відношення з подальшим зростанням концентрації МО.

Паралельно з фотодеградацією МО відбувається сорбція його на поверхні TiO_2 і доданих кополімерів β -ЦД. За описаною вище методикою визначали ефективність адсорбції (A) барвника.

На рис. 4 показано, що найкращу сорбційну здатність мають зразки К-1, К-2, К-5 та К-6: у їхній присутності концентрація МО протягом доби знижувалася більше ніж утричі. Зразки К-3 і К-4 мають нижчі значення величини A (тобто гірші сорбційні властивості) — вміст барвника впродовж доби знижувався менш ніж у 1.5 раза. Встановлено також, що частинки TiO_2 та К-7 майже не сорбують метилоранж — його концентрація практично не змінювалася. Таку низьку сорбційну здатність зразка К-7, на відміну від інших зразків, можна пояснити відсутністю тре-

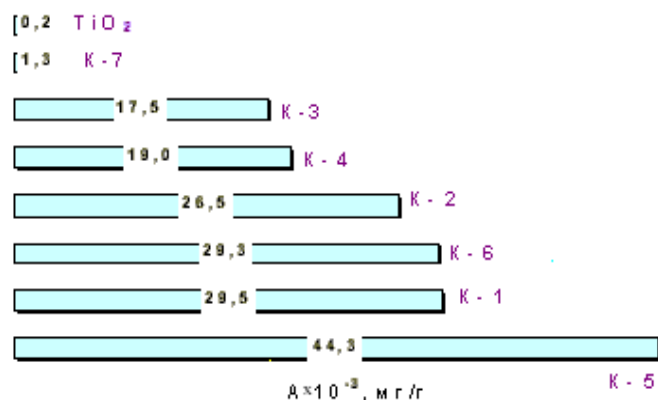


Рис. 4. Сорбційні властивості кополімерів β-ЦД.

тинного азоту в полімерній матриці. Атом азоту здатен утворювати іонний комплекс із сульфатною групою, яка входить до складу МО, що значно посилює сорбцію барвника.

Оскільки фотодеградація барвника відбувається одночасно з сорбцією, для визначення внеску сорбційної здатності отриманих кополімерів К-5 та К-7 у процес знебарвлення розчину МО вивчали кінетику сорбції барвника (рис. 5).

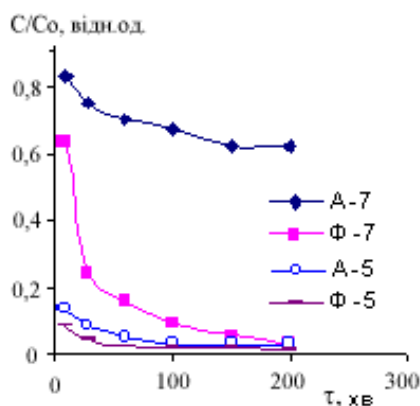


Рис. 5. Кінетика сорбції (А) та фотодеградації (Φ) МО у присутності кополімерів К-5 та К-7.

З аналізу кривих на рис. 5 можна зробити висновок, що прямої залежності між сорбційною здатністю кополімерів β-ЦД та ефективністю їх впливу на процес фотодеградації МО немає. Про це свідчить різний внесок сорбції на зразках К-5 і К-7 на кінетику знебарвлення МО.

Здатність до повторного використання синтезованих кополімерів вивчали шляхом здійс-

нення фотодеструкції МО в кілька циклів. Отримані результати показали, що зразок К-5 зберігає здатність ефективно впливати на швидкість фотодеструкції МО навіть після восьми циклів використання (рис. 6).

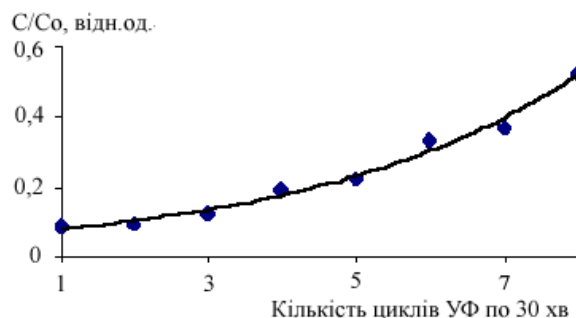


Рис. 6. Швидкість фотодеградації МО в присутності зразка К-5 після восьми циклів використання. К-5-β-ЦД(МА)5: ДЕАЕМ : ЕДМА = 1:5:5.

ВИСНОВКИ. Здійснено синтез зшитих кополімерів β-циклодекстрину, які виявили позитивний вплив на швидкість перебігу процесу фотодеградації метилоранжу. Встановлено, що прямої залежності між сорбційною здатністю кополімерів β-циклодекстрину та ефективністю впливу їх на процес фотодеградації барвника немає. Слід відзначити, що кополімери на основі діетиламіноетилметакрилатів, етилендиметакрилатів і малеїнатів β-циклодекстрину продемонстрували найвищу ефективність впливу на процес фотодеградації метилоранжу. Збільшення концентрації добавки понад 1 г/л на швидкість фотодеструкції барвника майже не впливає. Показано, що отримані кополімери можна багаторазово використовувати для знебарвлення метилоранжу. Цей результат розширює перспективи подальшого застосування їх у процесах очищення водних ресурсів від різноманітних барвників.

РЕЗЮМЕ. На основе производных β-циклодекстрина и мономеров разной химической природы синтезирован ряд зшитых циклодекстринсодержащих кополимеров. Методом УФ-спектроскопии проверена эффективность влияния синтезированных кополимеров на ход фотодегградации метилоранжа в присутствии диоксида титана. Исследованы сорбционные свойства полученных кополимеров и возможность их многократного использования для деколоризации красителя.

SUMMARY. A series of crosslinked cyclodextrin-containing copolymers based on β -cyclodextrin derivatives and functional monomers of different chemical structure were synthesized. The efficiency and influence of the copolymers synthesized to the methyl orange photodegradation rate in the presence of titanium dioxide were verified by UV-spectroscopy method. The sorption properties of the obtained copolymers were studied and the possibility of their multiple use for the dye decoloration as well.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Martin Del E.M.* // *Process Biochem.* -2004. -**39**, № 9. -P. 1033—1046.
2. *Федотова М.П.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Томск, 2009.
3. *Wang Guanghui, Purong Qi, Xiaofei Xue et al.* // *J. Chemosphere.* -2007. -**67**, № 4. -P. 762—769.
4. *Guanghui Wang, Feng Wu, Xu Zhang et al.* // *J. Hazardous Materials.* -2006. -**133**, № 1-3. -P. 85—91.
5. *Gaya U.I., Abdullah A.H.* // *J. Photochem. and Photobiol. C: Photochem. Rev.* -2008. -**9**, № 1. -P. 1—12.
6. *Xu Zhang, Feng Wu, Nansheng Deng* // *J. Hazardous Materials.* -2011. -**185**, № 1. -P. 117—123.
7. *Опанасенко О.А., Рябов С.В., Сінельніков С.І., Керча Ю.Ю.* // *Доп. НАН України.* -2013. -**36**, № 1. -С. 130—135.
8. *Бабич І.В., Рябов С.В., Сінельніков С.І. та ін.* // *Укр. хим. журн.* -2012. -**78**, № 9. -С.64—68.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 07.03.2014

УДК 678.742.046:541.14

В.П.Гордиенко, О.Н.Мустьяца, Г.Н.Ковалева

ДЕЙСТВИЕ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ СИСТЕМ ЛИНЕЙНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН—ДИОКСИД ТИТАНА РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ *

Проведено сравнительное исследование структуры и свойств линейного полиэтилена под воздействием дисперсного и наноразмерного диоксида титана, а также УФ-облучения на композиционные материалы. Установлены оптимальные концентрации указанных диоксидов для повышения физико-механических характеристик полимерных материалов и стабильности их структуры и свойств при воздействии УФ-облучения. Полученные результаты объясняются с позиций структурной, термодинамической и кинетической активности добавок неорганической природы.

ВВЕДЕНИЕ. Современные полимерные материалы представляют собой многокомпонентные системы, содержащие, кроме основного компонента — полимерного связующего, различные добавки, в основном неорганической природы. Их введение в полимеры необходимо, поскольку свойства большинства высокомолекулярных соединений нуждаются в улучшении. Такое физическое модифицирование полимеров рационально использовать для крупнотоннажных материалов.

В последнее время в значительных объемах применяются композиционные материалы на основе кристаллизующихся полимеров, типичным представителем которых является линейный полиэтилен.

Следует отметить, что влияние вводимых в кристаллизующийся полимер дисперсных и наноразмерных добавок неорганической природы на свойства композиционных материалов определяется тем, что, во-первых, добавки влияют на процесс формирования структуры полимера, во-вторых, их присутствие в полимерном материале сказывается на его поведении при различных воздействиях [1]. Эффективность влияния зависит от размера, состояния поверхности, концентрации частиц добавки, характера распределения их в полимере.

Целесообразно влияние добавок на полимер рассматривать комплексно, то есть изучение процесса модифицирования должно включать одновременно изучение структуры на различ-

ных уровнях ее организации и свойств полимерных композиций. Это необходимо для разработки общих принципов целенаправленного регулирования свойств полимеров путем их физического модифицирования добавками неорганической природы.

В данной работе проведено сравнительное исследование структуры на различных уровнях ее организации и комплекса физико-механических свойств линейного полиэтилена (ПЭ) под воздействием дисперсного и наноразмерного диоксида титана, а также УФ-облучения на полученные композиционные материалы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Объект исследования — ПЭ со средневязкостной молекулярной массой $9.5 \cdot 10^4$ и степенью кристалличности 54 %. В качестве дисперсной добавки использовали диоксид титана (ГОСТ 9808-84) рутильной формы (Р-1) с размером частиц менее 1 мкм и удельной поверхностью $3\text{—}7 \text{ м}^2/\text{г}$. Наноразмерной добавкой служил диоксид титана, синтезированный по методике [2] с удельной поверхностью $77 \text{ м}^2/\text{г}$, размером частиц $30\text{—}50 \text{ нм}$. Добавки в ПЭ вводились в количестве $0.1\text{—}3.0 \%$ об. Из композиций, полученных гомогенизацией расплава полимера с добавками диоксида титана в пластографе Брабендера (40 мин при 453 К), методом горячего прессования (давление 35 МПа при температуре 443 К в течение 20 мин) изготавливали пленки толщиной 50 ± 5 и 200 ± 10 мкм, а также таблетки диаметром 10 мм и толщиной $3 \pm 0.1 \text{ мм}$. По аналогичному режиму об-

* Работа выполнена согласно договору о творческом сотрудничестве между Национальным транспортным университетом МОН Украины (Киев) и Институтом природно-технических систем РАН (Сочи).

рабатывали полимер, не содержащий добавок. Образцы подвергали воздействию нефiltroванного излучения ртутно-кварцевой лампы ДРТ-1000 в атмосфере воздуха в течение 20–120 ч при температуре 298 ± 5 К при периодическом переворачивании.

ИК-спектроскопическое исследование структуры полученных образцов ПЭ проводили на спектрофотометре Spexord M-80 с использованием дифференциального метода записи ИК-спектров [3]. Содержание гель-фракции (сшитых макромолекул) и количество привитого полимера на частицах добавок устанавливали, экстрагируя несвязанные макромолекулы ПЭ и свободные частицы диоксида титана кипящим толуолом до постоянного веса остатка. Средневязкостную относительную молекулярную массу определяли на лабораторном капиллярном вискозиметре в растворе 1-хлорнафталина при температуре 403 К. Частицы добавок и гель-фракцию предварительно удаляли фильтрованием горячих растворов.

Рентгенографическое исследование кристаллической структуры образцов ПЭ (степень кристалличности и высота складки кристаллитов) осуществляли на дифрактометре ДРОН-3, а средние размеры сферолитов определяли оптико-микроскопическим методом в тонких пленках с помощью поляризационного микроскопа МИН-8.

Процессы плавления и кристаллизации исходного ПЭ и содержащего добавки диоксида титана до и после УФ-облучения исследовали методом дифференциального термического анализа на дериватографе Q-1500 D фирмы МОМ. Термограммы процессов плавления и кристаллизации образцов ПЭ регистрировали при скорости нагревания и охлаждения 10 К/мин в интервале температур 298–453 К. Из термограмм по положению основного пика устанавливали температуры фазовых переходов (плавления и кристаллизации) полиэтилена (с точностью ± 1 К).

В качестве физико-механических свойств композиций ПЭ определяли их разрушающее напряжение при растяжении (σ_p) и относительное удлинение при разрыве (ϵ_p), скорость растяжения образцов составляла $6.6 \cdot 10^{-4}$ м/с.

Твердость образцов ПЭ измеряли по Бриггеллю [4]. В связи с ограничением воздействия УФ-облучения на толщину полимера ~ 100 мкм

[5] значения микротвердости поверхности образцов ПЭ находили с помощью прибора ПМТ-3, учитывая опыт работ [6, 7]. Для расчета физико-механических характеристик композиций ПЭ использовали значения 7 параллельных образцов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В ИК-спектрах ПЭ, содержащего наноразмерный TiO_2 (*n*- TiO_2) и дисперсный рутил (Р-1), наблюдается полоса поглощения при 1430 см^{-1} и усиление поглощения в области $1000\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$ при значительном содержании диоксидов титана в ПЭ и УФ-облучении композиций, что обусловлено образованием химических связей Ti-O-C и Ti-C [1]. Образование таких связей более характерно для систем ПЭ — наноразмерный TiO_2 , чем ПЭ — Р-1. По-видимому, химическое взаимодействие макромолекул ПЭ и неорганических добавок в процессе термомеханического и фотохимического взаимодействий в значительной мере зависит от природы поверхности частиц этих добавок, которая более активна в случае наноразмерного диоксида титана.

Результаты ИК-спектроскопического исследования химического взаимодействия макромолекул ПЭ с поверхностью дисперсных и наноразмерных частиц TiO_2 в процессе термомеханического и фотохимического превращений подтверждаются при гель-золь-анализе указанных систем количеством привитого полимера и содержанием гель-фракции в зависимости от концентрации добавок и времени УФ-облучения исследованных композиций (табл. 1).

После сжигания гель-фракции композиций ПЭ при температуре 873 К установлено, что количество привитого полимера и содержание гель-фракции растут с повышением концентрации добавок *n*- TiO_2 и Р-1, а также с увеличением времени УФ-облучения композиций. Причем содержание гель-фракции полимера во всех случаях меньше, чем количество привитых макромолекул ПЭ, а эффективность этих процессов падает от *n*- TiO_2 к Р-1.

Исходя из приведенных данных, можно считать доказанным, что часть макромолекул ПЭ химически связаны с поверхностью частиц *n*- TiO_2 и Р-1 после термомеханического и фотохимического воздействия на композиции полимера. Эти частицы, вероятно, также связаны с пространственной сеткой полимера. Очевидно также, что часть энергии УФ-излучения расходуется не на

Т а б л и ц а 1

Влияние концентрации добавок (ϕ) и времени (τ) УФ-облучения ПЭ с 3 % добавок на количество привитого полимера (P) и содержание гель-фракции (G) в композициях

ϕ , %	P , %		G , %	
	<i>n</i> -TiO ₂	P-1	<i>n</i> -TiO ₂	P-1
0.1	—	—	—	—
0.2	3	—	—	—
0.5	5	—	3	—
1.0	7	3	5	2
2.0	9	5	7	3
3.0	11	7	9	5

τ , ч	<i>n</i> -TiO ₂	P-1	<i>n</i> -TiO ₂	P-1
40	14	9	12	7
80	16	12	14	9
120	18	14	16	11

фотоокисление и фотодеструкцию полимера [5], а на фотосшивание макромолекул ПЭ и их химическую прививку к поверхности частиц указанных добавок. Различие в эффективности влияния этих добавок на структуру ПЭ связано с природой и величиной удельной поверхности исследованных диоксидов титана.

Структурообразование ПЭ, содержащего добавки неорганической природы, при охлаждении расплава полимера может начаться с кристаллизации макромолекул, химически связанных с поверхностью твердых частиц. Такое предположение для ПЭ, содержащего дисперсный TiO₂, было сделано ранее [8] и может быть реализовано в полимерных композициях с высокодисперсными добавками другой природы.

Характер влияния дисперсных и наноразмерных частиц TiO₂ на параметры кристаллической структуры ПЭ сильно зависит от концентрации, размеров и природы поверхности этих частиц (табл. 2).

Видно, что при кристаллизации полиэтилена в присутствии добавок P-1 и *n*-TiO₂ средние размеры сферолитов уменьшаются в 3–5 раз при одновременном

возрастании степени кристалличности, высоты складки кристаллитов, а также температур плавления и кристаллизации ПЭ. Наиболее эффективные изменения кристаллической структуры полимера происходят при введении до 2 % P-1 и 0.2–0.5 % *n*-TiO₂. Подобные эффекты, обусловленные действием частиц твердой добавки в качестве инициаторов кристаллизации (ИК) полимера, реализуются в случае химической прививки макромолекул ПЭ на поверхности дисперсных и наноразмерных частиц (ср. табл. 1 и 2). Инициаторы кристаллизации способствуют образованию более термодинамически равновесной, плотно упакованной и однородной кристаллической структуры полимера. Следует также учесть, что частицы *n*-TiO₂ соизмеримы с высотой складки кристаллитов ПЭ. Это в значительной мере должно влиять на кинетику и термодинамику кристаллизации полимера и его надмолекулярную структуру.

Изменение кристаллической структуры ПЭ приводит к усилению межмолекулярного взаимодействия и ограничению диффузии кислорода воздуха в объеме полимера, что должно сопровождаться снижением интенсивности деструкции макромолекул под действием УФ-облуче-

Т а б л и ц а 2

Влияние концентрации добавок (ϕ) на параметры кристаллической структуры ПЭ

Параметры структуры	Добавки	ϕ , %						
		0	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0
$D_{\text{сф}}$, мкм	<i>n</i> -TiO ₂	25	21	17	12	9	7	5
	P-1	25	23	21	18	13	9	8
K , %	<i>n</i> -TiO ₂	54	58	61	62	61	60	61
	P-1	54	55	57	58	61	62	61
L_{002} , нм	<i>n</i> -TiO ₂	20.0	21.0	23.0	23.0	23.0	22.5	22.5
	P-1	20.0	20.0	20.5	21.5	22.5	22.5	22.5
$T_{\text{пл}}$, К	<i>n</i> -TiO ₂	402	404	406	406	406	405	405
	P-1	402	402	403	404	405	404	402
$T_{\text{кр}}$, К	<i>n</i> -TiO ₂	388	390	393	394	393	393	392
	P-1	388	388	389	390	391	390	388

П р и м е ч а н и я. $D_{\text{сф}}$ — средние размеры сферолитов; K — степень кристалличности; L_{002} — высота складки кристаллитов; $T_{\text{пл}}$ — температура плавления; $T_{\text{кр}}$ — температура кристаллизации.

ния. Действительно, чем выше структурная активность добавок (табл. 2), тем менее интенсивно накапливаются карбонильные группы и снижается молекулярная масса полиэтилена при УФ-облучении композиций (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Влияние УФ-облучения на оптическую плотность полосы поглощения при 1720 см^{-1} (числитель) и молекулярную массу (знаменатель $\cdot 10^{-3}$) полиэтилена, содержащего 2 % Р-1 и 0.2 % $n\text{-TiO}_2$

τ^*	ПЭ	ПЭ с Р-1	ПЭ с $n\text{-TiO}_2$
0	0.3 / 95	0.3 / 95	0.3 / 95
40	1.0 / 55	0.5 / 79	0.4 / 82
80	1.5 / 36	0.8 / 70	0.7 / 77
120	1.7 / 28	1.2 / 64	1.0 / 70

* τ — время УФ-облучения.

Известно [9], что при действии УФ-облучения на ПЭ может происходить упорядочение относительно коротких и подвижных фрагментов аморфных цепей, образующихся при фотодеструкции, с возникновением новой кристаллической фазы (кристаллиты с несовершенной внутренней структурой). Снижение интенсивности фотодеструкции может приводить к уменьшению выхода относительно низкомолекулярных фрагментов макромолекул, ответственных за образование в процессе УФ-облучения дополнительных кристаллитов малого размера, за счет которых уменьшается средний размер кристаллитов ПЭ, увеличивается общая кристалличность и растут сферолиты полимера (табл. 4). Такие изменения кристаллических параметров полимера характерны для исходного ПЭ. В то же время для полимера, содержащего добавки Р-1 и $n\text{-TiO}_2$, наблюдается стабилизация кристаллических параметров ПЭ в процессе УФ-облучения указанных композиций (табл. 4), что коррелирует с изменением молекулярной структуры (фотоокисление, фотодеструкция) этих же композиций (табл. 3). Температуры плавления и кристаллизации облученных УФ образцов ПЭ также коррелируют с изменениями структуры полимера на молекулярном и надмолекулярном уровнях (табл. 4).

Детальный анализ табл. 3 и 4 указывает на

влияние природы диоксида титана на молекулярную и надмолекулярную структуру линейного ПЭ при УФ-облучении полимерных композиций. Чем выше эффективность взаимодействия частиц $n\text{-TiO}_2$ с макромолекулами ПЭ, тем более устойчива структура композиционных материалов на молекулярном и надмолекулярном уровнях к действию УФ-облучения.

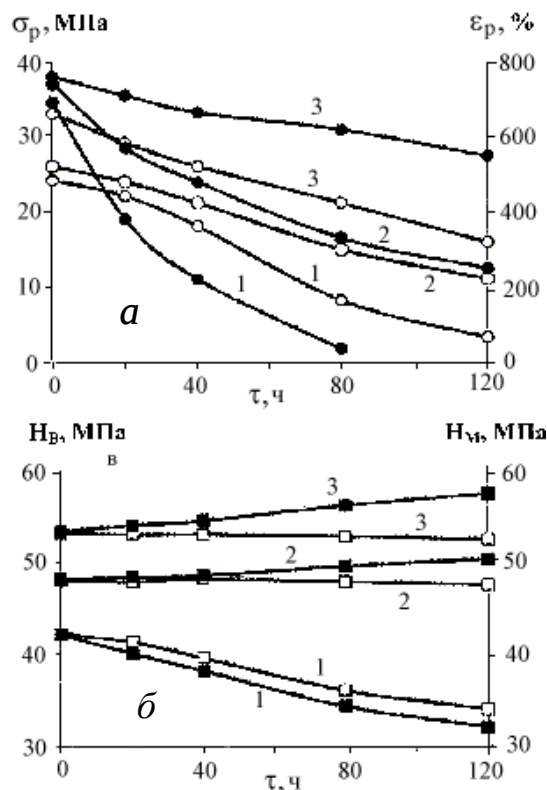
Изменения в структуре ПЭ, происшедшие под влиянием дисперсного и наноразмерного диоксида титана, а также УФ-облучения, отражаются на физико-механических характеристиках композиционных материалов. На рисунке, а приведена зависимость разрушающего напряжения при растяжении и относительного удлинения при разрыве от времени УФ-облучения образцов ПЭ,

Т а б л и ц а 4

Влияние УФ-облучения на параметры кристаллической структуры исходного ПЭ и содержащего 2 % Р-1 и 0.2 % $n\text{-TiO}_2$

Параметры структуры	τ	ПЭ	ПЭ с Р-1	ПЭ с $n\text{-TiO}_2$
$D_{\text{сф.}}$, мкм	0	25	9	17
	40	25	10	18
	80	28	8	20
	120	35	10	21
K , %	0	54	62	61
	40	55	62	63
	80	58	63	62
	120	60	63	63
L_{002} , нм	0	20.0	22.5	23.0
	40	19.0	22.5	22.5
	80	18.5	22.5	23.0
	120	17.5	23.0	23.5
$T_{\text{пл.}}$, К	0	402	404	406
	40	401	404	404
	80	399	404	405
	120	398	405	406
$T_{\text{кр.}}$, К	0	388	390	393
	40	387	389	392
	80	385	387	391
	120	383	386	390

П р и м е ч а н и е. Обозначения величин те же, что в табл. 2 и 3.



Зависимость разрушающего напряжения при растяжении σ_p (○) и относительного удлинения при разрыве ϵ_p (○) (а), твердости по Бринеллю H_B (•) и микротвердости H_M (■) (б) от времени УФ-облучения (τ) исходного ПЭ (1) и содержащего 2 % Р-1 (2) и 0.2 % $n\text{-TiO}_2$ (3).

содержащих оптимальные концентрации диоксида титана. Видно, что приведенные характеристики УФ-облученного ПЭ, содержащего Р-1 и $n\text{-TiO}_2$, являются результатом совместного действия термомеханического и фотохимического процессов, происшедших на уровне макромолекул и кристаллической структуры линейного полиэтилена.

Присутствие в ПЭ структурно-активных частиц Р-1 и $n\text{-TiO}_2$, играющих роль инициаторов кристаллизации полимера, приводит к возрастанию прочности композиционных материалов и даже к некоторому увеличению их деформируемости при растяжении (рисунок, а), что обусловлено образованием более совершенной кристаллической структуры полиэтилена (табл. 2).

В процессе УФ-облучения происходит закономерное уменьшение σ_p и ϵ_p композиционных материалов на основе ПЭ, что связано с фотоокислением и фотодеструкцией макромолекул полимера (табл. 3), а также с разупорядочением его надмолекулярной структуры вследствие образования новой кристаллической фазы [9] и роста сферолитов (табл. 4). Такие изменения в надмолекулярной структуре характерны только в исходном ПЭ. Понижение прочностных и деформационных свойств композиционных материалов, содержащих Р-1 и $n\text{-TiO}_2$, с увеличением времени УФ-облучения обусловлено только процессами фотоокисления и фотодеструкции макромолекул ПЭ, так как надмолекулярная структура полимера в таких композициях устойчива к действию УФ-облучения (табл. 4).

Представляет интерес изменение твердости композиционных материалов на основе ПЭ, содержащего Р-1 и $n\text{-TiO}_2$ (рисунок, б), в связи с различием в изменении параметров надмолекулярной структуры при кристаллизации расплава ПЭ с указанными добавками (табл. 2). Причем для определения влияния УФ-облучения на твердость материалов необходимо также измерение этой характеристики в поверхностном слое ~ 100 мкм.

Характер влияния добавок диоксида титана на твердость композиционных материалов на основе ПЭ почти аналогичен свойствам этих материалов при растяжении. Добавки Р-1 и $n\text{-TiO}_2$ в ПЭ дают вполне ощутимый эффект в увеличении твердости композиционных материалов, что согласуется с изменением параметров надмолекулярной структуры полимера (рисунок, б, табл. 2).

Действие УФ-облучения на твердость исследуемых композиционных материалов также определяется изменением молекулярной и надмолекулярной структуры ПЭ. Причем для исходного ПЭ фотоокисление и фотодеструкция приводят к падению твердости материалов. В то же время активные добавки Р-1 и $n\text{-TiO}_2$ за счет благоприятного изменения надмолекулярной структуры ПЭ стабилизируют твердость композиционных материалов и даже несколько повышают ее значения в поверхностных слоях этих материалов при увеличении времени УФ-облучения (рисунок, б). Повышение значений микротвердости в сравнении с твердостью образцов ПЭ по Бринеллю однозначно связано с упрочнением поверхности композиционных материалов при воздействии УФ-облучения. Такое УФ-легиро-

вание поверхности композиционных полимерных материалов на основе ПЭ наблюдалось ранее для других систем полимер—неорганическая добавка [10].

ВЫВОДЫ. Таким образом, среди исследованных добавок диоксида титана более эффективным стабилизатором линейного ПЭ к действию УФ-облучения является наноразмерный TiO_2 , в меньшей мере — дисперсный рутит Р-1. Химическая прививка макромолекул ПЭ на поверхности частиц этих добавок приводит к иницированию кристаллизации полимера при повышенной температуре, что улучшает параметры его надмолекулярной структуры. Благодаря образованию стабильной структуры происходит снижение интенсивности деструктивных процессов ПЭ при УФ-облучении композиционных материалов. Следствием этого является стабильность физико-механических свойств ПЭ, содержащего активные добавки $n\text{-TiO}_2$, в процессе УФ-облучения.

Целесообразно процесс стабилизации кристаллизующегося полимера с неорганическими дисперсными добавками к действию УФ-облучения рассматривать с позиций структурной, термодинамической и кинетической активности этих добавок [11]. Как показано в табл. 2, присутствие добавок (Р-1 и $n\text{-TiO}_2$) в линейном ПЭ приводит к тому, что кристаллизация полимера начинается при более высокой температуре, то есть в условиях большей подвижности макромолекул. Это сопровождается образованием более крупных кристаллитов и повышением степени кристалличности полимера. При этом кристаллическая часть ПЭ переходит в более термодинамически равновесное состояние, что положительно отражается на стабильности структуры и свойств кристаллизующегося полимера во времени при воздействии УФ-облучения. Неупорядоченные участки кристаллизующегося полимера при формировании композиционного материала фиксируются твердыми высокодисперсными частицами добавок диоксида титана в менее равновесном состоянии, чем в исходном ПЭ, аналогично аморфным полимерам [12].

В результате твердые частицы TiO_2 при охлаждении расплава ПЭ способствуют переводу его кристаллической части в более равновесное, а аморфной (неупорядоченной) — в менее равновесное состояние. В обоих случаях это при-

водит к стабилизации структуры и физико-механических свойств полимера при УФ-облучении, но по разным механизмам. Структура и свойства кристаллической части ПЭ стабилизируются за счет структурной и термодинамической активности частиц диоксида титана. Кинетическая активность этих добавок проявляется в ограничении подвижности макромолекул и их стабилизации в неупорядоченных (аморфных) областях кристаллизующегося полимера. По-видимому, все три фактора активности введенных в ПЭ добавок TiO_2 находятся в зависимости от степени дисперсности, природы и величины удельной поверхности частиц диоксида титана.

Результаты данной работы совместно с ранее опубликованными данными [1] следует использовать при получении полимерных нанокомпозитов на основе кристаллизующихся термопластов и воздействии на них УФ-облучения.

РЕЗЮМЕ. Проведено порівняльні дослідження структури і властивостей лінійного поліетилену під впливом дисперсного та нанорозмірного діоксиду титану, а також УФ-опромінення на композиційні матеріали. Встановлено оптимальні концентрації вказаних діоксидів для підвищення фізико-механічних характеристик полімерних матеріалів та стабільності їх структури і властивостей під впливом УФ-опромінення. Отримані результати пояснюються з позицій структурної, термодинамічної та кінетичної активності добавок неорганічної природи.

SUMMARY. Comparative study of structure and properties of linear polyethylene under effect of dispersed and nanosized titanium dioxide as well as under UV-irradiation effect on composite materials was undertaken. Optimal concentrations of the given dioxides for improvement of physical and mechanical properties of polymeric materials, their structural stability and properties permanency under UV-irradiation effect were determined. The results obtained are explained by structural, thermodynamic and kinetic activity coefficient of inorganic additives.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордиенко В.П., Мустяца О.Н., Ковалёва Г.Н. // Укр. хим. журн. -2013. -79, № 8. -С. 117—122.
2. Коваленко И.В., Черненко Л.В., Хайнаков В.И. и др. // Там же. -2008. -74, № 3. -С. 52—54.
3. Гордиенко В.П., Ковалёва Г.Н. // Энциклопедия инженера-химика. -М.: Наука и технология, 2010. -№ 3. -С. 12—16.

4. Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. -М.: Химия, 1978.
5. Ренби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. -М.: Мир, 1978.
6. Курицына А.Д. // Завод. лаборатория. -1967. -23, № 8. -С. 1009—1010.
7. Гордиенко В.П., Соломко В.П. // Высокомолекуляр. соединения. -1970. -12А, № 2. -С. 300—305.
8. Акутин М.С., Озеров Г.М., Каргин В.А. // Пласт. массы. -1966. -№ 12. -С. 32—33.
9. Асланян В.М., Варданын В.И., Фелекян С.С. // Там же. -1989. -№ 10. -С. 30—32.
10. Гордиенко В.П., Сальников В.Г. // Там же. -2011. -№ 12. -С. 48—50.
11. Соломко В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. -Киев: Наук. думка. 1980.
12. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. -М.: Химия, 1977.

Национальный транспортный университет
МОН Украины, Киев
Институт природно-технических систем РАН, Сочи

Поступила 17.03.2014