

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 10

Том 81
октябрь
2015

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- МИЩЕНКО А.М., ТРУНОВА О.К. Напівемпіричний розрахунок будови таутомерних форм аліфатичних β -кетоестерів 73
- ЯНКО О.Г. Ізоструктурні селеногалогеніди іридію $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$ (Hal – Cl, Br) 81
- ПАВЛЕНКО Т.В., ПШЕНИЧНИЙ Р.М., ОМЕЛЬЧУК А.О. Гідротермальний синтез нанокристалічних твердих розчинів $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ 87
- ЗІНЧЕНКО В.Ф., ТІМУХІН С.В., МАГУНОВ І.Р. Спектроскопічне дослідження взаємодії у системі $\text{MgF}_2\text{—MgO—Ge}$ 92
- ТАРАСЕВИЧ Ю.І., ТРИФОНОВА М.Ю., ДОЛЕНКО С.А. Порівняльна оцінка адсорбційної і адагуюльційної очистки води від гумінових кислот з використанням шаруватих силікатів 97

Електрохімія

- МУСТЯЦА О.Н. Фізико-хімічний вплив карбонатів лужних металів на природу провідності стибніту 104
- БІЛИЙ О.В., КАРЛОВСЬКА Н.С. Застосування хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом для дослідження електрохімічних властивостей *n*-бензохінону і *n*-дигідроксибензену 111

Органічна хімія

- КОВАЧ М.А., МАРІЧЕВ К.А., КОРОТКИХ М.І., ШВАЙКА О.П. Константи асоціації карбеноїдних азолієвих солей в ацетонітрилі 117
- ПШАНЬКО І.В., САДОВА І.В. Сумісні ефекти структури і температури у реакціях фенілоксирану з *N*-ароїларенсульфонамідами. Перехресний кореляційний аналіз 124

Содержание

Неорганическая и физическая химия

- МИЩЕНКО А.М., ТРУНОВА Е.К. Полуэмпирический расчет строения таутомерных форм алифатических β -кетозфиров 73
- ЯНКО О.Г. Изоструктурные селеногалогениды иридия $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$ (Hal – Cl, Br) 81
- ПАВЛЕНКО Т.В., ПШЕНИЧНИЙ Р.М., ОМЕЛЬЧУК А.А. Гидротермальный синтез нанокристаллических твердых растворов $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ 87

ЗИНЧЕНКО В.Ф., ТИМУХИН Е.В., МАГУНОВ И.Р. Спектроскопическое исследование взаимодействия в системе $MgF_2-MgO-Ge$	92
ТАРАСЕВИЧ Ю.И., ТРИФОНОВА М.Ю., ДОЛЕНКО С.А. Сравнительная оценка адсорбционной и адагуляционной очистки воды от гуминовых кислот с использованием слоистых силикатов	97

Электрохимия

МУСТЯЦА О.Н. Физико-химическое влияние карбонатов щелочных металлов на природу проводимости стибнита	104
БИЛЫЙ О.В., КАРЛОВСКАЯ Н.Е. Использование хронопотенциометрии с контролируемым переменным током для исследования электрохимических свойств <i>p</i> -бензохинона и <i>p</i> -дигидроксибензена	111

Органическая химия

КОВАЧ Н.А., МАРИЧЕВ К.А., КОРОТКИХ Н.И., ШВАЙКА О.П. Константы ассоциации карбеноидных азольевых солей в ацетонитриле	117
ШПАНЬКО И.В., САДОВАЯ И.В. Совместные эффекты структуры и температуры в реакциях фенилоксирана с <i>N</i> -ароиларенсульфонамидами. Перекрестный корреляционный анализ	124

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

MISHCHENKO A.M., TRUNOVA Ye.K. Semiempirical calculation of the structure of the aliphatic β -ketoesters tautomers	73
YANKO O.G. Isostructural iridium selenogalogenides $Ir_2Se_9Hal_6$ (Hal - Cl, Br)	81
PAVLENKO T.V., PSHENICHNYI R.N., OMELCHUK A.A. Hydrothermal synthesis of nanocrystalline $Zr_xCe_{1-x}O_2$ solid solutions	87
ZINCHENKO V.F., TIMUKHIN Ye.V., MAGUNOV I.R. Spectroscopic research of interactions in $MgF_2-MgO-Ge$ system	92
TARASEVICH Yu.I., TRYFONOVA M.Yu., DOLENKO S.A. Comparative evaluation of the water purification from humic acids by adsorption and adagulation using layere silicates	97

Electrochemistry

MUSTYATSA O.N. Physical and chemical effects of alkaline metal carbonates on the nature of stibnite's conductivity	104
BILYI O.V., KARLOVSKAYA N.Ye. Application of chronopotentiometry with controlled alternating current for the investigation of electrochemical properties of <i>p</i> -benzoquinone and <i>p</i> -dihydroxybenzene	111

Organic Chemistry

KOVACH N.A., MARICHEV K.A., KOROTKIKH N.I., SHVAIKA O.P. Association constants of the carbenoid azolium salts in acetonitrile	117
SHPAN'KO I.V., SADOVAYA I.V. Combined effects of structure and temperature in reactions between phenyloxirane and <i>N</i> -aroylarenesulfonamides. Cross-correlation analysis	124

УДК 539.19 : 544.18 : 544.12 : 547.484.34

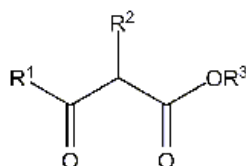
А.М.Міщенко, О.К.Трунова

НАПІВЕМПІРИЧНИЙ РОЗРАХУНОК БУДОВИ
ТАУТОМЕРНИХ ФОРМ АЛІФАТИЧНИХ β -КЕТОЕСТЕРІВ

З використанням напівемпіричного методу РМ7 проведено розрахунок будови ізомерних форм та енергетики конформаційних і таутомерних перетворень найпростіших аліфатичних β -кетоестерів (метил-, етил-, пропіл- і алілацетоацетату). Знайдено, що серед кетонних таутомерів найменшу енергію має конформер з *S*-подібною формою фрагмента [ОСССО], що зумовлено мінімальним електростатичним відштовхуванням між трьома атомами кисню в молекулі β -кетоестеру. Найстійкішим енольним таутомером є *цис*-ізомер, в якому енолізація відбувається при атомі кисню карбонільної, а не естерної СО-групи. Внаслідок делокалізації π -зв'язків енольні таутомери мають плоску будову (точкова група C_s), а їх стійкість додатково зумовлена наявністю в молекулах внутрішньомолекулярного водневого зв'язку. Розраховані константи кето-енольної рівноваги ($K = 0.1\text{—}0.5$) свідчать про незначне зміщення рівноваги у бік утворення кетонного таутомеру.

Ключові слова: β -кетоестери, напівемпіричні розрахунки, РМ7, конформаційний аналіз, внутрішньомолекулярний водневий зв'язок, кето-енольна рівновага.

ВСТУП. Чільне місце у сучасній координаційній хімії традиційно посідають комплекси металів різної природи з β -дикарбонільними лігандами [1–3]. Це, в свою чергу, зумовлює активне вивчення будови та властивостей β -дикетонів за допомогою як експериментальних фізико-хімічних методів [4–9], так і теоретичних квантово-хімічних розрахунків [9–17]. Менш дослідженими лишаються β -кетоестери — дикарбонільні сполуки, в молекулах яких одна з СО-груп сполучена з атомом кисню замісника OR^3 [18–24]:



Висока електронегативність та вплив неподілених електронних пар атома кисню замісника OR^3 зумовлюють перерозподіл електронної густини в молекулах зазначених β -дикарбонільних сполук, що проявляється у відмінності фізико-хімічних властивостей (константи кислотної дисоціації [19, 25], константи кето-енольної рівноваги [17, 20] тощо) β -кетоестерів та β -дикетонів, а також може бути причиною іншого способу координації β -дикарбонільних лігандів у

комплексах [26]. Таким чином, знання особливостей просторової та електронної конфігурації β -кетоестерів важливе при дослідженні комплексів на їх основі, оскільки будова та властивості координаційних сполук значною мірою визначаються будовою та властивостями лігандів, що входять до їх складу.

В останні десятиріччя для дослідження просторової та електронної структури молекул широко застосовується розрахункова квантова хімія [27, 28]. Використання напів- та неемпіричних методів дозволяє загалом адекватно моделювати просторову будову [9, 11, 13, 22], енергетичні характеристики [11, 13] та коливальні спектри [14, 15, 21, 24] молекул β -дикарбонільних сполук.

Аналіз літературних даних засвідчує, що будову та властивості β -кетоестерів зазвичай моделюють за допомогою неемпіричних (*ab initio*) методів [21–24]. Добре відомо, що високоточні неемпіричні розрахунки потребують відчутних затрат комп'ютерних ресурсів. Натомість напівемпіричні методи дозволяють суттєво скоротити час проведення розрахунків, в окремих випадках — без значного погіршення їх точності [27, 29]. Одним з найсучасніших таких методів є РМ7, що належить до групи методів модифікованого нехтування диференціальним перекри-

© А.М.Міщенко, О.К.Трунова, 2015

ванням [30]. У літературі відсутні відомості про моделювання β -дикарбонільних сполук із застосуванням зазначеного методу, тому видається цікавим виконати напівемпіричний розрахунок будови ізомерних форм та енергетики таутомерних і конформаційних перетворень найпростіших β -кетоестерів, а також порівняти одержані результати з результатами неемпіричних розрахунків та експериментальних фізико-хімічних методів дослідження.

Зважаючи на вищенаведене, об'єктами даної роботи обрано чотири аліфатичних ацетоацетати ($R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{H}$): метилацетоацетат (meacac, $R^3 = \text{CH}_3$), етилацетоацетат (etacac, $R^3 = \text{C}_2\text{H}_5$), пропілацетоацетат (pracac, $R^3 = \text{C}_3\text{H}_7$) та алілацетоацетат (alacac, $R^3 = \text{C}_3\text{H}_5$).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Побудова моделей молекул таутомерних форм β -кетоестерів, а також первинна оптимізація їх геометрії та конформаційний аналіз проводили методом молекулярної механіки (силове поле MM+) у середовищі NucleChem [31]. Розрахунок просторової будови молекул, теплоти утворення, малікенівських зарядів на атомах, а також сканування поверхонь потенціальної енергії (ППЕ) внутрішнього обертання виконували напівемпіричним методом PM7 у програмі MORAC 2012 [32] під управлінням графічного інтерфейсу MoCalc [33]. Локалізацію молекулярних орбіталей енольного таутомеру meacac здійснювали за методом, наведеним у роботі [34].

На основі оптимізованих геометрій для найстійкіших кетонних та енольних таутомерів розраховували термодинамічні характеристики (ентальпія та ентропія). Константу кетоенольної рівноваги $K = [\text{енол}]/[\text{кетон}]$ обчислювали за рівнянням:

$$K = \exp \frac{-\Delta G}{RT} = \exp \frac{-(\Delta H - T\Delta S)}{RT} = \exp \frac{T\Delta S - \Delta H}{RT}, \quad (1)$$

де ΔH , ΔS і ΔG — різниця ентальпії, ентропії і вільної енергії Гіббса найстійкіших енольного та кетонного таутомерів, $R = 8.31 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$, $T = 298 \text{ К}$ [23, 25]. Молярну частку енолу в рівноважній суміші знаходили за формулою:

$$w_{\text{енол}} = K/(K+1). \quad (2)$$

Усі розрахунки проводили в наближенні

ізолюваних молекул у газовій фазі. Нумерацію атомів у молекулах кетонних та енольних таутомерів β -кетоестерів зображено на рис. 1.

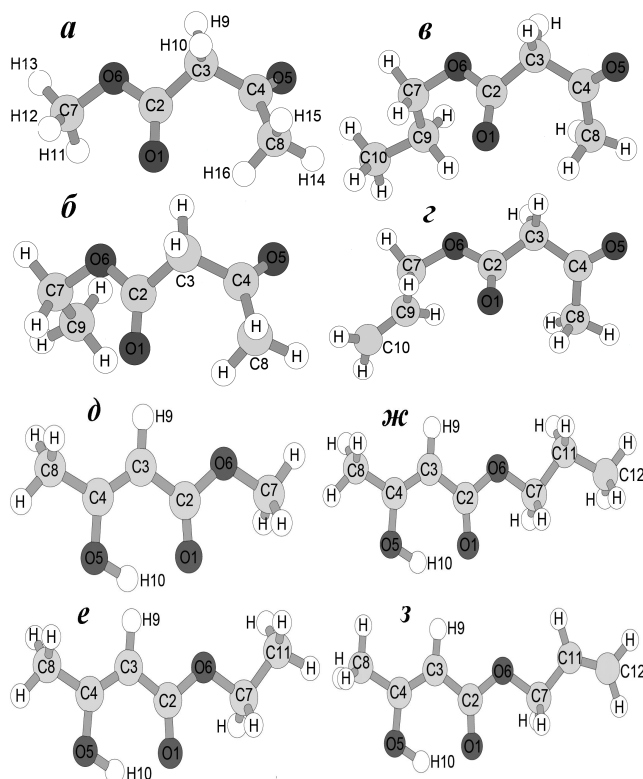


Рис. 1. Будова найстійкіших кетонних (а–г) та енольних (д–з) конформерів β -кетоестерів: meacac (а, д), etacac (б, е), pracac (в, ж) і alacac (г, з).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для β -кетоестерів, що досліджуються у даній роботі, як і для всіх β -дикарбонільних сполук, характерною є кетоенольна таутомерія, в результаті якої вони можуть існувати у формі наступних таутомерів: кетонного, двох *цис*-енольних та двох *транс*-енольних (рис. 2). Внаслідок спряження подвійних зв'язків $\text{C}=\text{O}$ і $\text{C}=\text{C}$ енольні таутомери мають плоску будову фрагмента $[\text{OCC}(\text{H})\text{CON}]$ [9, 11, 12, 21], причому *цис*-ізмери стійкіші, ніж *транс*, за рахунок утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку [11, 14, 20]. Для кетонної форми, в свою чергу, можливі щонайменше три форми конформаційних ізомерів (*S*, *W* і *U*), які відрізняються взаємною просторовою орієнтацією двох CO -груп та характеризуються величинами двогранних кутів $\theta_1(\text{O1C2C3C4})$ і $\theta_2(\text{O5C4C3C2})$

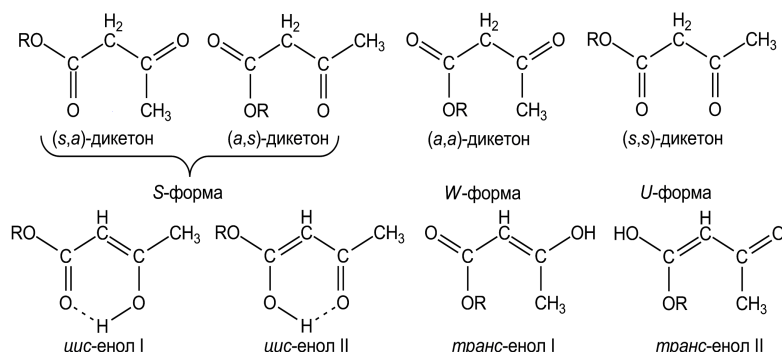
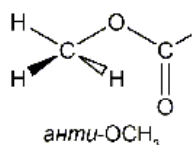


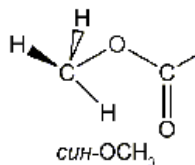
Рис. 2. Кетонні та енольні форми ацетоацетатів (позначення “*a*” та “*s*” вказують на величину двограних кутів $\theta(\text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{C})$: $0-90^\circ$ (*син*-конформер, *s*), $90-180^\circ$ (*анти*-конформер, *a*) [17, 22, 35]).

(рис. 1, *a-z*). Внаслідок максимально можливого електростатичного відштовхування між двома атомами кисню карбонільних груп *U*-форма є найменш стійким кетонним конформером, проте для неї $\theta_1 = \theta_2 = 0^\circ$, і тому її зручно використовувати як вихідну геометрію у конформаційному аналізі.

У результаті первинної оптимізації геометрії *U*-форми теасас методом молекулярної механіки ММ+ одержано конформер, в якому група OCH_3 знаходиться у загальмованому (*анти*-планарному) положенні відносно зв'язку $\text{C}=\text{O}$:



Це суперечить результатам неемпіричних розрахунків [21, 22], згідно з якими енергія такої конформації щонайменше на 25 кДж/моль вища, ніж енергія заслоненої (*син*-планарної) конформації:



Сканування ППЕ із застосуванням напівемпіричного методу РМ7 підтверджує, що загальмований конформер на 2.1 кДж/моль є більш енергетично вигідним, ніж заслонений (рис. 3, *a*). РСА кристалу теасас при 150 К також свідчить на користь загальмованої орієнтації групи OCH_3 [18]. З іншого боку, загальмоване положення групи CH_3 відносно другої карбонільної групи

(рис. 3, *b*, $\Delta E = 0.4$ кДж/моль) узгоджується з результатами як неемпіричних розрахунків [21, 22], так і РСА [18]. Аналогічну орієнтацію метильної групи одержано також для кетонних конформерів інших ацетоацетатів (рис. 1, *a-z*). Отримані величини бар'єрів внутрішнього обертання досить малі й, очевидно, занижені щонайменше вдвічі, що є властивим для методів групи РМ [36]. Тим не менш відношення енергій бар'єрів для груп OCH_3 і CH_3 у молекулі теасас (5:1), імовірно, близьке до дійсності [37].

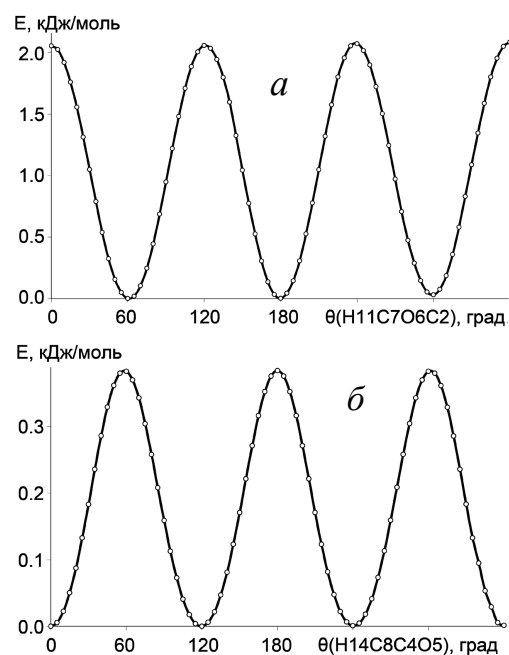


Рис. 3. ППЕ внутрішнього обертання оксометильної (*a*) та метильної (*b*) груп теасас.

Подальший конформаційний аналіз кетонних таутомерів проводили за допомогою процедури Conformational Search, вбудованої у програмний пакет HyperChem. Виходячи з *U*-форми, методом ММ+ після ~ 1000 ітерацій одержано 20 різних конформацій для теасас, 37 — для етасас, 25 — для рсас і 61 — для аласас. Будову окремих ізомерів, які було отримано найбільшу кількість разів, уточнювали методом РМ7; конформери, розраховані гессіани яких містили від'ємні власні значення, одразу відкидали. Оп-

тимізовані поворотні ізомери згруповували за величинами двограних кутів θ_1 і θ_2 , після чого з кожної групи обирали конформер з найменшою енергією (теплотою утворення). В результаті проведених розрахунків для теасас, етасас і ргасас одержано три основні стійкі конформери, а для аласас — чотири (табл. 1).

Т а б л и ц я 1

Теплота утворення ΔH_f , відносна енергія E , величини двограних кутів θ_1 і θ_2 та сила відштовхування F між атомами кисню стійких кетонних конформерів β -кетоестерів

Конформер	$-\Delta H_f$ кДж/моль	E	θ_1	θ_2	F , відн.од.
Меасас					
(s,a)	570.07	0	41.8	112.0	0.027
(s,-a)	569.95	0.12	26.6	-145.2	0.025
(a,-a)	567.42	2.65	167.8	-102.0	0.030
U-форма*	551.49	18.58	0	0	0.036
Етасас					
(s,a)	605.60	0	44.8	111.1	0.028
(s,-a)	605.43	0.17	27.6	-145.2	0.025
(a,-a)	603.88	1.72	145.8	-91.7	0.032
U-форма*	583.65	21.95	0	0	0.037
Ргасас					
(s,-a)	627.04	0	33.2	-148.1	0.025
(s,a)	626.86	0.18	37.4	113.1	0.028
(-a,-a)	625.18	1.86	-129.3	-148.7	0.026
U-форма*	605.23	21.81	0	0	0.037
Аласас					
(s,-a)	504.50	0	33.9	-148.7	0.025
(s,a)	504.18	0.32	40.5	112.8	0.027
(a,a)	503.48	1.02	127.3	150.4	0.025
(a,-a)	502.46	2.04	145.6	-90.9	0.032
U-форма*	484.47	20.03	0	0	0.036

* Нестійкий конформер.

Згідно з даними таблиці, S-конформації мають меншу енергію порівняно з W-конформаціями. Для теасас і етасас найбільш енергетично вигідним є (s,a)-конформер (рис. 1, а,б), що узгоджується з результатами розрахунків *ab initio* [21–23]. З іншого боку, неемпіричні розрахунки вказують на наявність другого стійкого (a,s)-конформеру S-форми теасас [21, 22]. Напівем-

піричні обчислення показали, що для теасас (a,s)-конформація ($\theta_1 = 94.3^\circ$, $\theta_2 = 2.2^\circ$) відповідає сідловій точці першого порядку (гессіан містить одне від'ємне власне значення), і енергія цієї конформації на 6.66 кДж/моль вища за енергію (s,a)-конформеру. Натомість для всіх β -кетоестерів стійкою є (s,-a)-конформація. При подовженні вуглеводневого ланцюга замісника OR^3 від двох до трьох атомів вуглецю (s,-a)-конформер (рис. 1, в,г) стає більш енергетично вигідним, ніж (s,a). Для ргасас єдиним стійким конформером W-форми є (-a,-a), а всі спроби одержати (a,-a)-конформер не мали успіху: при оптимізації молекула одразу переходить у найвигіднішу S-конформацію. Ненасичений аласас відрізняється від насичених β -кетоестерів наявністю додаткового стійкого (a,a)-конформеру.

Як зазначалось раніше, відносна стійкість кетонних конформерів β -дикарбонільних сполук переважно зумовлена електростатичним відштовхуванням між атомами кисню СО-груп [11, 23]. У випадку β -кетоестерів необхідно також враховувати негативний заряд на другому атомі кисню естерної групи. На підставі закону Кулона силу відштовхування F між атомом кисню кетонної СО-групи та атомами кисню естерної C(O)O-групи можна оцінити за формулою:

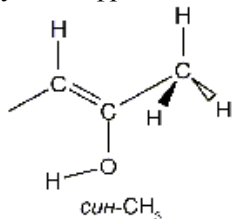
$$F = q(O5) \left[\frac{q(O1)}{R_{5,1}^2} + \frac{q(O6)}{R_{5,6}^2} \right], \quad (3)$$

де q — маллікенівські заряди на атомах (частки елементарного заряду), R — відстань між відповідними атомами, Å.

Розраховані значення F для кожного знайденого конформеру наведено у табл. 1, в якій для порівняння також представлено дані для U-форми (точкова група C_s). Для всіх β -кетоестерів U-форма характеризується найбільшим електростатичним відштовхуванням і, відповідно, найвищою енергією. Гессіан цієї конформації містить два від'ємних власних значення, і, отже, вона відповідає максимуму на ППЕ взаємного розміщення карбонільних груп. З розрахунків також випливає, що для конформерів S-форми відштовхування загалом менше, порівняно з конформерами W-форми, що корелює з їх відносною енергією. Для аласас стійкість (a,a)-конформеру можна пояснити низькою величиною F . Для всіх β -кетоестерів (s,-a)-кон-

формація характеризується меншим відштовхуванням, ніж (*s,a*). Це узгоджується з розрахованими значеннями відносних енергій *E* для *ргасас* і *аласас*, проте суперечить результатам розрахунків для *теасас* і *етасас*. Для *ргасас* величини *F* для *S*- і *W*-форм дуже близькі. Таким чином, модель, що враховує електростатичне відштовхування між негативними зарядами на атомах кисню, здатна пояснити лише зменшення стійкості кетонних форм β-кетоестерів у ряду *S* > *W* > *U*. Очевидно, що складніші варіації енергії для окремих конформерів зумовлені більш складними взаємодіями в молекулах, які не враховує запропонована проста модель. З іншого боку, відхилення також можуть бути викликані неточностями напівемпіричного розрахунку маллікенівських зарядів на атомах [27].

Розрахунок енольних форм β-кетоестерів показав, що найбільш енергетично вигідним ізомером є *цис*-енол I (енергія інших ізомерів у середньому на 25–75 кДж/моль вища), тому надалі розглядали лише цей таутомер. Молекули енольних таутомерів належать до точкової групи симетрії *C_s* (рис. 1, *δ-з*), що узгоджується з попередніми неемпіричними розрахунками для *теасас* [21, 22] і *етасас* [21, 23, 24]. З іншого боку, результати обчислень *ab initio* вказують на заслонене (*син*-планарне) положення *CH₃*-групи відносно зв'язку *C=C* фрагмента [*ОСС(Н)СОН*]:



Така орієнтація спостерігається лише для *аласас* (рис. 1, *з*), в той час як для інших β-кетоестерів реалізується загальмоване (*анти*-планарне) положення метильної групи (рис. 1, *δ-ж*), енергія якого приблизно на 0.5 кДж/моль менша. Таку відмінність можна пояснити дуже низьким розрахованим бар'єром внутрішнього обертання *CH₃*-групи.

В усіх енольних таутомерах фрагмент [*ОСС(Н)СОН*] має плоску будову. Знайдені порядки зв'язків, наприклад, для *теасас* становлять: 1.62 (*O1*–*C2*), 1.05 (*C2*–*C3*), 1.61 (*C3*–*C4*), 1.15 (*C4*–*O5*)

(для інших β-кетоестерів ці величини відрізняються не більше, ніж на 0.02). Отримані результати свідчать про наявність π-електронного спряження в молекулах енольних таутомерів [14], що також підтверджується аналізом локалізованих молекулярних орбіталей (ЛМО) [10]. Так, наприклад, молекула *теасас* містить 46 валентних електронів, що займають 23 ЛМО, з яких 6 відповідають π-зв'язкам та неподіленим електронним парам (НЕП) атомів кисню фрагмента [*ОСС(Н)СОН*] (табл. 2). Згідно з розрахунками, найвища за енергією ЛМО (*λ₂₃*) представляє собою трицентровий π-зв'язок, сформований через перекривання *p_z*-орбіталей атомів *C2*, *C3* і *C4*. Орбіталь *λ₁₉* відповідає двоцентровому π-зв'язку, утвореному внаслідок перекривання *p_z*-орбіталей атомів *O1* і *C2*. Чотири НЕП двох атомів кисню *O1* і *O5* формують ЛМО *λ₅*, *λ₂₂* і *λ₆*, *λ₂₀*, причому орбіталі *λ₅* і *λ₆* майже повністю локалізовані на відповідному атомі. Натомість є від-

Т а б л и ц я 2

Орбітальні коефіцієнти ЛМО енольного таутомеру *теасас*, що відповідають π-зв'язкам та НЕП атомів кисню фрагмента [*ОСС(Н)СОН*]

Атом	Орбі- таль	<i>λ₅</i>	<i>λ₆</i>	<i>λ₁₉</i>	<i>λ₂₀</i>	<i>λ₂₂</i>	<i>λ₂₃</i>
<i>O1</i>	2 <i>s</i>	0.923	0	0	0	0.104	0
	2 <i>p_x</i>	–0.361	0	0	0	–0.039	0
	2 <i>p_y</i>	–0.115	0	0	0	0.957	0
	2 <i>p_z</i>	0	0	0.886	0.023	0	–0.053
<i>C2</i>	2 <i>s</i>	–0.035	0	0	0	–0.034	0
	2 <i>p_x</i>	–0.030	0.004	0	0	–0.037	0
	2 <i>p_y</i>	–0.016	0.005	0	0	0.191	0
	2 <i>p_z</i>	0	0	0.455	–0.041	0	0.218
<i>C3</i>	2 <i>s</i>	0.026	0.025	0	0	–0.032	0
	2 <i>p_x</i>	–0.020	–0.009	0	0	0.029	0
	2 <i>p_y</i>	–0.035	0.033	9	0	0.045	0
	2 <i>p_z</i>	0	0	–0.021	–0.112	0	0.822
<i>C4</i>	2 <i>s</i>	0	–0.019	0	0	–0.004	0
	2 <i>p_x</i>	0	–0.010	0	0	–0.014	0
	2 <i>p_y</i>	0	0.038	0	0	0.014	0
	2 <i>p_z</i>	0	0	–0.066	0.266	0	0.520
<i>O5</i>	2 <i>s</i>	–0.004	0.875	0	0	–0.020	0
	2 <i>p_x</i>	0	–0.189	0	0	0.014	0
	2 <i>p_y</i>	0.010	0.441	0	0	0.043	0
	2 <i>p_z</i>	0	0	0.015	0.956	0	–0.039
<i>H10</i>	1 <i>s</i>	0.020	0.003	0	0	0.108	0

чутним внесок у λ_{20} p_z -орбіталі атома C4. Таким чином, p -орбіталі однакової симетрії атомів O1, C2, C3, C4 і O5 формують єдину π -електронну систему.

Як видно з табл. 2, в утворенні ЛМО λ_{22} також бере участь s -орбіталь атома H10. Це вказує на присутність у молекулі теасас внутрішньомолекулярного водневого зв'язку (ВМВЗ). На користь існування ВМВЗ свідчить і той факт, що розрахована відстань між атомами O1 і O5 ($R(\text{O1O5}) \approx 2.64$ Å) менша, ніж подвійний ван-дер-ваальсовий радіус кисню (~ 3 Å) [11]. Значення порядку N зв'язку O1...H10 у β -кетоестерах становить в середньому 0.04, що у 3–5 разів менше, ніж порядки аналогічних водневих зв'язків у молекулах енольних таутомерів β -дикетонів, розрахованих методом *ab initio* [13, 14]. Енергію ВМВЗ можна оцінити як різницю енергій ізомерів з відкритим ($\theta(\text{H10O5C4C3}) = 180^\circ$) та закритим ($\theta(\text{H10O5C4C3}) = 0^\circ$) фрагментами $[\text{OCC}(\text{H})\text{CON}]$ (рис. 4) [11, 12, 14]. Розрахована величина $E_{\text{ВМВЗ}}$ дорівнює 49.33 кДж/моль для теасас, 50.42 для етасас, 50.25 для ргасас і 48.73 для аласас, тобто в молекулах енольних таутомерів реалізується водневий зв'язок середньої сили, типовий для β -дикарбонільних сполук. З рис. 5 видно, що енергія ВМВЗ загалом корелює з порядком водневого зв'язку та відстанню між атома-

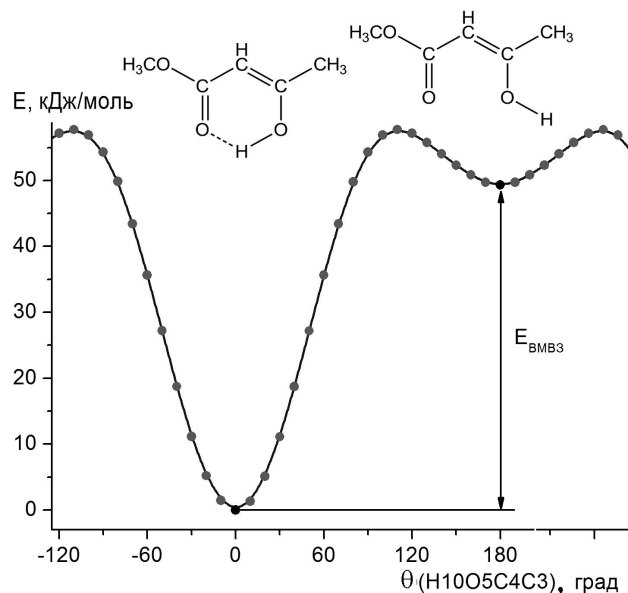


Рис. 4. ППЕ внутрішнього обертання гідроксильної групи енольного таутомеру теасас.

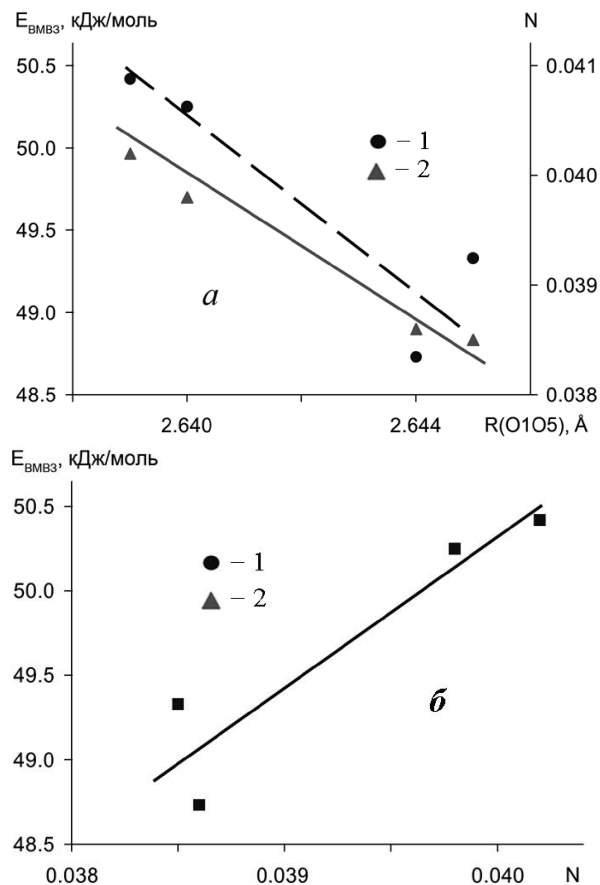


Рис. 5. Залежність енергії (1) і порядку (2) ВМВЗ від відстані між атомами кисню фрагмента $[\text{OCC}(\text{H})\text{CON}]$ (а) та енергії зв'язку від його порядку (б).

ми кисню і закономірно зростає при збільшенні $N(\text{O1} \dots \text{H10})$ та зменшенні $R(\text{O1O5})$ [14]. В той же час варто відзначити, що вказані величини варіюють у досить вузьких межах ($\Delta E_{\text{ВМВЗ}} = 1.69$ кДж/моль, $\Delta N = 0.002$, $\Delta R = 0.006$ Å). Це свідчить про слабкий вплив довжини та будови вуглеводневого ланцюга замісника OR^3 на розподіл електронної густини у фрагменті $[\text{OCC}(\text{H})\text{CON}]$.

Термодинамічні характеристики найстійкіших кетонних та енольних таутомерів наведено у табл. 3. Наявність ВМВЗ енергетично стабілізує енольні таутомери, тому ентальпія процесу енолізації $\Delta H = H_{\text{енол}} - H_{\text{кетон}} < 0$. З іншого боку, молекули енольних таутомерів (точкова група C_s) більш симетричні, ніж кетонні (точкова група C_1), тому зміна ентропії при утворенні енолу також від'ємна. Таким чином, ентальпійний та ентропійний чинники зміщують кето-енольну рівнова-

Т а б л и ц я 3

Термодинамічні характеристики кето-енольної рівноваги β -кетоестерів

Параметри	Meacac	Etacac	Pracac	Alacac
$H_{\text{кетон}}$, кДж/моль	27.457	30.562	34.614	32.753
$H_{\text{енол}}$, кДж/моль	26.762	30.034	34.253	31.019
$S_{\text{кетон}}$, Дж/моль	409.8	436.6	481.5	462.6
$S_{\text{енол}}$, Дж/моль	401.7	425.7	474.9	437.2
ΔH , кДж/моль	-0.695	-0.528	-0.361	-1.734
ΔS , Дж/моль	-8.1	-10.9	-6.6	-25.4
ΔG , кДж/моль	1.72	2.72	1.61	5.84
K	0.50	0.33	0.52	0.09
$w_{\text{енол}}$, %	33	25	34	9

гу в протилежних напрямках, а оскільки $\Delta H > T\Delta S$, рівновага зміщена у бік кетонного таутомеру ($K < 1$). Як видно з табл. 3, для pracac модуль зміни ентропії випадає із загальної тенденції збільшення $|\Delta S|$ у ряду β -кетоестерів і, очевидно, занижений, що призводить до завищення знайдених значень K і $w_{\text{енол}}$.

Для теacac і етасac одержані величини K і $w_{\text{енол}}$ можна порівняти з експериментальними та теоретично розрахованими літературними значеннями. Так, за результатами неемпіричних розрахунків етасac кето-енольна рівновага значно зміщена у бік утворення енолу ($K = 10^2 - 10^7$) [23, 24]. Для теacac розрахований склад рівноважної суміші значною мірою залежить від вибору методу врахування ефектів електронної кореляції: $w_{\text{енол}}$ змінюється від 1–8 (MP2) до 87–99 % (B3LYP) [17, 22]. Результати дослідження теacac і етасac методом ПМР ($K_{\text{теacac}} \approx K_{\text{етаcac}} \approx 1.15$, $w_{\text{енол}} \approx 53\%$) [20] та теacac методом газової електронографії ($K \approx 4.2$, $w_{\text{енол}} \approx 80\%$) [22] вказують на переважаючий вміст енолу в газовій фазі. У роботі [23] з посиланням на літературу для етасac наводяться експериментальні значення $K = 0.74$ і $w_{\text{енол}} = 43\%$. На підставі представлених даних можна дійти висновку, що для найпростіших аліфатичних β -кетоестерів константа кето-енольної рівноваги у газовій фазі близька до одиниці і обидва таутомери перебувають у рівноважній суміші у співрозмірних кількостях. Напівемпіричні розрахунки загалом адекватно моделюють таку ситуацію.

ВИСНОВКИ. Проведені напівемпіричні розрахунки будови та енергетики свідчать про можливість існування декількох різних таутомерних форм для досліджуваних аліфатичних β -кетоестерів. Для теacac, етасac і pracac одержано 2 кетонних конформери з *S*-формою фрагмента [OCCCCO] та 1 з *W*-формою, а для alacac — по 2 *S*- і *W*-конформери. Відносна енергія *S*- і *W*-форм загалом корелює з величиною сили електростатичного відштовхування між атомами кисню карбонільної та естерної груп. Серед енольних таутомерів найбільш енергетично вигідним ізомером є *цис*-енол I, що зумовлено наявністю ВМВЗ та делокалізованих π -зв'язків, а також впливом НЕП атома кисню замісника OR^3 , які стабілізують подвійний зв'язок $C=O$ естерної групи [16, 17]. Натомість довжина і будова вуглеводневого ланцюга R^3 слабо впливає на розподіл електронної густини у фрагменті [OCC(Н)СОН]. Кето-енольна рівновага помірно зміщена у бік утворення кетону, але оскільки розраховані константи рівноваги близькі до одиниці, обидва таутомери перебувають у рівноважній суміші у співрозмірних кількостях, причому вміст енолу в суміші загалом зменшується при подовженні вуглеводневого ланцюга замісника OR^3 .

РЕЗЮМЕ. С использованием полуэмпирического метода РМ7 проведены расчеты строения изомерных форм и энергетики конформационных и таутомерных превращений простейших алифатических β -кетоефиров (метил-, этил-, пропил- и аллилацетоацетата). Найдено, что среди кетонных таутомеров наименьшую энергию имеет конформер с *S*-образной формой фрагмента [OCCCCO], что обусловлено минимальным электростатическим отталкиванием между тремя атомами кислорода в молекуле β -кетоефира. Наиболее устойчивым енольным таутомером является *цис*-изомер, в котором енолизация происходит при атоме кислорода карбонильной, а не эфирной СО-группы. Вследствие делокализации π -связей енольные таутомеры имеют плоское строение (точечная группа C_s), а их устойчивость дополнительно обусловлена наличием в молекулах внутримолекулярной водородной связи. Рассчитанные константы кето-енольного равновесия ($K = 0.1 - 0.5$) свидетельствуют о незначительном смещении равновесия в сторону образования кетонного таутомера.

Ключевые слова: β -кетоефиры, полуэмпирические расчеты, РМ7, конформационный анализ, внутримолекулярная водородная связь, кето-енольное равновесие.

SUMMARY. For the simplest aliphatic β -ketoesters (methyl, ethyl, propyl and allyl acetoacetate) the calculations of isomeric structures and conformational and tautomeric transformations energies were performed by means of the semiempirical PM7 method. The conformer with S-shape of the [OCCCO] moiety was found to have the lowest energy among the keto tautomers due to the minimal electrostatic repulsion between three oxygen atoms in the β -ketoester molecule. The *cis*-isomer in which the enolization takes place at the oxygen atom of the carbonyl, but not the ester, CO-group is the most stable enol tautomer. The enol tautomers possess planar structure (point group C_s) due to π -bonds delocalization and their stability is also caused by the presence of the intermolecular hydrogen bonding. The keto-enol equilibrium constants calculated ($K=0.1-0.5$) indicate the equilibrium to be slightly shifted towards the keto tautomer.

Keywords: β -ketoesters, semiempirical calculations, PM7, conformational search, intermolecular hydrogen bonding, keto-enol equilibrium.

ЛІТЕРАТУРА

1. Скопенко В.В., Амирханов В.М., Слива Т.Ю. и др. // Успехи химии. -2004. -**73**. -С. 797—813.
2. Binnemans K. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth / Ed. K.A.Gschneidner, Jr., J.-C. G.Bunzli, V.K.Pecharsky. -North-Holland: Elsevier, 2005. -P. 107—272. -Vol. 35.
3. Vigato P.A., Peruzzo V., Tamburini S. // Coord. Chem. Revs. -2009. -**253**. -P. 1099—1201.
4. Boese R., Antipin M.Yu., Blaser D., Lysenko K.A. // J. Phys. Chem. B. -1998. -**102**. -P. 8654—8660.
5. Iijima K., Tanaka Y., Onuma S. // J. Mol. Struct. -1992. -**268**. -P. 315—318.
6. Caminati W., Grabow J.-U. // J. Amer. Chem. Soc. -2006. -**128**. -P. 854—857.
7. Sloop J.C., Bumgardner C.L., Washington G. et al. // J. Fluorine Chem. -2006. -**127**. -P. 780—786.
8. Zawadiak J., Mrzyczek M. // Spectrochim. Acta. Pt A. -2010. -**75**. -P. 925—929.
9. Belova N.V., Oberhammer H., Nguen Hoang Trang, Girichev G.V. // J. Org. Chem. -2014. -**79**. -P. 5412—5419.
10. Gordon M.S., Koob R.D. // J. Amer. Chem. Soc. -1973. -**95**. -P. 5863—5867.
11. Buemi G., Gandolfo C. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. -1989. -**85**. -P. 215—227.
12. Delchev V.B. // Журн. структур. химии -2003. -**44**. -С. 630—636.
13. Слизнев В.В., Лапина С.Б., Гиричев Г.В. // Там же. -2002. -**43**. -С. 51—60.
14. Слизнев В.В., Лапина С.Б., Гиричев Г.В. // Там же. -2006. -**47**. -С. 228—239.
15. Taayari S.F., Milani-nejad F. // Spectrochim. Acta. Pt A. -2000. -**56**. -P. 2679—2691.
16. Белова Н.В., Слизнев В.В., Гиричев Г.В., Оберхаммер Х. // Материалы IV школы-семинара молодых учёных “Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул”. -Иваново, 2009. -С. 172—175.
17. Belova N.V., Sliznev V.V., Oberhammer H., Girichev G.V. // J. Mol. Struct. -2010. -**978**. -P. 282—293.
18. Shallard-Brown H.A., Watkin D.J., Cowley A.R. // Acta Cryst. -2005. -**E61**. -P. o2422—o2423.
19. Bunting J.W., Kanter J.P. // J. Amer. Chem. Soc. -1993. -**115**. -P. 11705—11715.
20. Fokendt M.M., Weiss-Lopez B.E., Chauvel J.P., Jr., True N.S. // J. Phys. Chem. -1985. -**89**. -P. 3347—3352.
21. Schiavoni M.M., Di Loreto H.E., Hermann A. et al. // J. Raman Spectrosc. -2001. -**32**. -P. 319—329.
22. Belova N.V., Oberhammer H., Girichev G.V. // J. Phys. Chem. A. -2004. -**108**. -P. 3593—3597.
23. Charif I.E., Mekelleche S.M., Villemain D. // J. Theor. Comput. Chem. -2010. -**9**. -P. 1021—1032.
24. Karabulut S., Leszczynski J. // Vib. Spectrosc. -2014. -**74**. -P. 1—5.
25. Пешкова В.М., Мельчакова Н.В. β -Дикетоны. -М.: Наука, 1986.
26. Мищенко А.М., Трунова О.К., Бережницька О.С. // Тез. доп. VII Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання – 2015”. -Харків, 2015. -С. 44—45.
27. Иванов В.В., Слета Л.А. Квантовая химия. -Харьков: Фолио, 2007.
28. Jensen J.H. Molecular Modeling Basics. -Boca Raton: CRC Press, 2010.
29. Ксенофонов А.А., Гусева Г.Б., Антина Е.В., Вьюгин А.И. // Журн. структур. химии. -2014. -**55**. -С. 448—453.
30. Stewart J.J.P. // J. Mol. Mod. -2013. -**19**. -P. 1—32.
31. HyperChem, version 8.0.8. Hypercube, Inc., 2009.
32. Stewart J.J.P. MOPAC2012, version 15.127W. Stewart Computational Chemistry, 2012. -Access online: <http://OpenMOPAC.net>
33. Depizzol D.B., Paiva M.H.M., Dos Santos T.O., Gaudio A.C. // J. Comput. Chem. -2005. -**26**. -P. 142—144.
34. Perkins P.G., Stewart J.J.P. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. -1982. -**78**. -P. 285—296.
35. Moss G.P. // Pure. Appl. Chem. -1996. -**68**. -P. 2193—2222.
36. Fossheim R., Gulbrandsen T., Priebe H., Aasen A.J. // Acta Chem. Scand. -1995. -**49**. -P. 589—598.
37. Spivey A.C., Charbonneau P., Fekner T. et al. // J. Org. Chem. -2001. -**66**. -P. 7394—7401.

ИЗОСТРУКТУРНЫЕ СЕЛЕНОГАЛОГЕНИДЫ ИРИДИЯ $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$ (Hal – Cl, Br)

В жидких халькогенгалогенидных средах при 100 °С синтезированы изоструктурные селеногалогенидные комплексы иридия общей формулы $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$ (Hal – Cl, Br). PCA порошковых образцов этих соединений подтвердил наличие структурных группировок — “нанокомпозитов”, образованных стабилизацией нейтрального циклического кластера Se_9 двумя молекулами IrHal_3 , которые входят в состав двух координационных полиэдров в виде деформированных октаэдров $\text{Ir}[\text{Hal}_3\text{Se}_3]$. Спектроскопическими исследованиями КРС установлено наличие в комплексах связей Ir–Hal, Ir–Se, Se–Se. Селеногалогенидные соединения иридия изоструктурны полученным нами ранее селеногалогенидам родия состава $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$ (Hal – Cl, Br). Все эти соединения образуют, таким образом, семейство Se_9 -содержащих халькогенгалогенидных комплексов платиновых металлов.

Ключевые слова: халькогенгалогениды, иридий, селен, хлор, бром, кольцо-корона, жидкие среды.

ВВЕДЕНИЕ. Халькогенгалогениды платиновых металлов представляют интерес как с точки зрения дизайна новых координационных соединений, так и с позиции перспективы их использования в качестве компонентов современных материалов, обладающих ценными физико-химическими свойствами, в частности каталитическими и полупроводниковыми. Ранее в жидких халькогенхлоридных средах с избытком хлора синтезированы 6 халькогенхлоридных комплексов иридия, для которых исследованы спектральные свойства и магнитная восприимчивость, но только для соединения $(\text{SCl}_3)^+[\text{IrCl}_4(\text{SCl}_2)_2]^-$ выполнен рентгеноструктурный анализ (PCA) [1].

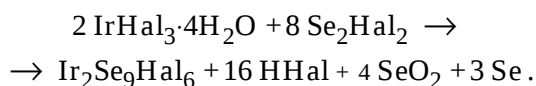
Недавно авторами работ [2–5] методом твердофазного синтеза при температуре 350 °С, с использованием в качестве исходных реагентов порошков Ir, Se, SeHal_4 (Hal – Cl, Br) в разных соотношениях, получен ряд новых селеногалогенидов иридия, для которых определена структура. В частности, это селенохлориды $\text{Ir}_6\text{Se}_8\text{Cl}_{30}$, $\text{Se}_9(\text{IrCl}_3)_2$ и селенобромиды иридия $\text{Ir}_8\text{Se}_{40}\text{Br}_{10}$, $\text{Ir}_8\text{Se}_{28}\text{Br}_{14} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ir}_4\text{Se}_{10}\text{Br}_{16}$, $\text{Se}_9(\text{IrBr}_3)_2$, $\text{IrBr}_3(\text{SeBr}_2)_3$.

В отличие от представленных выше селеногалогенидов иридия $\text{Se}_9(\text{IrCl}_3)_2$ и $\text{Se}_9(\text{IrBr}_3)_2$ или $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$, полученных твердофазным методом при высокой температуре, изоструктурные им селеногалогениды родия $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$ синтезированы нами еще раньше в жидкой среде мо-

ногалогенидов селена Se_2Hal_2 при 100 °С, исходя из кристаллогидратов тригалогенидов родия $\text{RhHal}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, образование нового шестидентатного лиганда кольца-короны Se_9 впервые зафиксировано нами в соединении $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$ [6]. Позже синтезирован изоструктурный аналог $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$ [7].

Одинаковое строение внешних электронных уровней родия и иридия, практически идентичные значения атомных радиусов предопределяют сходный характер комплексообразования в системах на основе этих металлов. Это предположение легло в основу данной работы, цель которой — синтез при температуре 100 °С в жидких средах моногалогенидов селена, изучение и сравнение строения и спектроскопических (КРС) характеристик новых изоструктурных селеногалогенидов иридия состава $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Синтез изоструктурных халькогенгалогенидных соединений иридия $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$ происходит согласно схеме химических реакций:



Как и в случае с селеногалогенидами родия [8], исходными реагентами были кристаллогидраты тригалогенидов иридия $\text{IrHal}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и моногалогениды селена Se_2Hal_2 в мольном соотношении 1:45. Синтезы проводили в Г-образных открытых стеклянных реакторах, нагревая

их на водяной бане при температуре 80–90 °С на протяжении 85 ч, а затем в запаянных реакторах — при температуре 100 °С на протяжении 150 ч. После окончания синтезов реакторы охлаждали до комнатной температуры, переливали в свободное колено жидкую фазу и замораживали ее в жидком азоте и только после этого реакторы вскрывали. Твердую фазу отмывали четыреххлористым углеродом и высушивали в вакууме. Выход продуктов при таком методе синтеза составляет ~90 %. Элементный состав полученных темно-вишневого ($\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$) и черного ($\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$) кристаллических порошков определяли методом рентгенфлюоресцентной спектроскопии на спектрометре ElvaX Light.

Найдено, %: Ir – 29.39, Se – 54.34, Cl – 16.27. $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$. Вычислено, %: Ir – 29.41, Se – 54.35, Cl – 16.24. Найдено, %: Ir – 24.30, Se – 45.05, Br – 30.64. $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$. Вычислено, %: Ir – 24.42, Se – 45.13, Br – 30.45.

Синтез селеногалогенидных комплексов иридия в жидкой среде по сравнению с твердофазным методом [2, 3] имеет ряд преимуществ. Во-первых, температура процессов, которые происходят в средах Se_2Hal_2 , в 3.5 раза ниже, что приводит к меньшим энергетическим затратам. Во-вторых, продукты имеют очень высокий выход и практически однофазны, в отличие от полученных твердофазным методом, где выходы составляют 30–60 % и металл присутствует в качестве примесной фазы. Таким образом, продукт, полученный жидкофазным методом, более пригоден для дальнейшего изучения его свойств, в частности, каталитических и полупроводниковых.

Измерения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) проводили в геометрии на отражение при комнатной температуре с помощью рамановского спектрометра T-64000 Horiba Jobin-Yvon, оснащенного охлаждаемым CCD-детектором. Для возбуждения использовали линию Ag-Kr ионного лазера с длиной волны 514.5 нм, сфокусированную на образце в пятно диаметром ~1 мкм при мощности излучения около 0.1 мВт.

Спектры комбинационного рассеивания света (КРС) (рис. 1) исследуемых соединений сложны, однако наличие аналогов, а также похожее

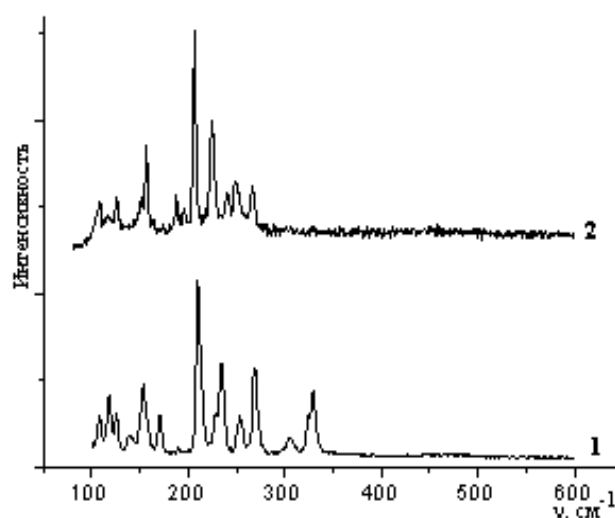


Рис. 1. Спектры КРС соединений $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$: 1 — $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$; 2 — $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$.

строение значительно облегчает их анализ, отнесение частот и, как следствие, полную интерпретацию. Используя фрагментарный подход, а также имеющиеся данные по спектральным характеристикам $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$, удалось отнести основные частоты исследуемых соединений иридия. Для лиганда Se_9 валентные колебания связи Se–Se имеют значения 269_с, 252_{ср}, 234_с в хлоридном и 266_{ср}, 248_{ср}, 240_{ср}, 224_с см^{–1} — в бромидном комплексах; деформационные колебания Se–Se–Se — 153_{ср} см^{–1} для хлорида и 156_{ср}, 152_{сл} см^{–1} — для бромида.

В высокочастотной области спектров лежат валентные колебания связей Ir–Cl: 329_{ср}, 306 см^{–1}. Деформационные колебания Cl–Ir–Cl находятся при 178_{ср} см^{–1}. К валентным колебаниям связи Ir–Br в спектре бромидного комплекса отнесены частоты 195_{ср}, 187_{ср} см^{–1}. Деформационные колебания, по-видимому, лежат гораздо ниже. В спектрах КРС обоих комплексов присутствует очень сильная линия при 210 см^{–1} для хлорида и 206 — для бромида. Сопоставляя полученные результаты с аналогичными для соединений родия, эти частоты мы отнесли к колебаниям связей Ir–Se. Общее сравнение КРС-спектров селенохлорида и селенобромида иридия приводит к выводу, что даже для однотипных связей значения частот бромидного комплекса расположены на 4–10 единиц ниже, чем для хлоридного. По-видимому, здесь имеет место влияние тяже-

лого атома брома на всю молекулу. В целом частоты валентных колебаний в бромидных комплексах находятся на 100–120 см⁻¹ ниже [9], чем в хлоридных. Это связано, в первую очередь, с увеличением в 2.5 раза атомной массы брома по сравнению с хлором. В исследуемых соединениях разница таких одностипных галогенсодержащих связей существенно меньше, что объясняется увеличением значений силовых постоянных в бромидном комплексе. Интересным также является факт практически полной идентичности спектров представленного селенохлорида иридия и селенохлорида родия [6]. Вероятно, экранирующий эффект атома иридия наряду с уменьшением его атомного радиуса, который практически равен атомному радиусу родия, влияет на рост значения силовых постоянных связей в селенохлориде иридия, таким образом нивелируя увеличение атомной массы иридия и ее влияние на значение частот колебаний связей.

Расшифровка и уточнение кристаллической структуры соединений иридия проведены PCA по методу поликристалла [6, 7, 10]. Массивы экспериментальных интенсивностей и углов отражений получены на дифрактометре STOE STADI P с линейным позиционно-прецизионным детектором по схеме модифицированной геометрии Гинье, метод на прохождение (CuK_{α1}-излучение, изогнутый монохроматор Ge(111) типа Иоганссона, 2θ/ω-сканирование) [11]. Для ви-

Т а б л и ц а 1

Межатомные расстояния (δ) и валентные углы (ω) в структуре соединения Ir₂Se₉Cl₆

Связь	δ, Å	Угол	ω, град	Связь	δ, Å	Угол	ω, град
Ir – Cl2	2.334(8)	Se1 – Ir – Se2	99.1(2)	Se3 – Ir	2.382(3)	Cl1 – Ir – Cl3	89.0(4)
Ir – Cl1	2.352(7)	Se1 – Ir – Se3	100.1(2)	Se3 – Se1	2.488(4)	Cl2 – Ir – Cl3	92.6(4)
Ir – Se3	2.382(3)	Se1 – Ir – Cl1	172.0(4)	Se4 – Se3	2.346(4)	Ir – Se1 – Se3	104.85(18)
Ir – Se1	2.398(4)	Se1 – Ir – Cl2	88.0(4)	Se4 – Se2	2.377(5)	Ir – Se1 – Se5	106.3(2)
Ir – Cl3	2.401(6)	Se1 – Ir – Cl3	83.9(3)	Se5 – 2Se1	2.363(5)	Se3 – Se1 – Se5	94.0(2)
Ir – Se2	2.401(4)	Se2 – Ir – Se3	99.21(19)	Cl1 – Ir	2.352(7)	Ir – Se2 – Se2	105.14(18)
Se1 – Se5	2.363(5)	Se2 – Ir – Cl1	84.3(3)	Cl2 – Ir	2.334(7)	Ir – Se2 – Se4	109.0(2)
Se1 – Ir	2.398(4)	Se2 – Ir – Cl2	172.7(5)	Cl3 – Ir	2.401(6)	Se2 – Se2 – Se4	92.9(2)
Se1 – Se3	2.488(4)	Se2 – Ir – Cl3	86.4(3)			Ir – Se3 – Se1	105.39(19)
Se2 – Se4	2.377(5)	Se3 – Ir – Cl1	86.5(3)			Ir – Se3 – Se4	105.75(19)
Se2 – Ir	2.401(4)	Se3 – Ir – Cl2	81.2(3)			Se1 – Se3 – Se4	96.6(2)
Se2 – Se2	2.450(4)	Se3 – Ir – Cl3	172.5(4)			Se2 – Se4 – Se3	96.1(2)
Se3 – Se4	2.346(4)	Cl1 – Ir – Cl2	88.4(4)			Se1 – Se5 – Se1	97.5(2)

зуализации структур использована программа DIAMOND [12].

Исследуемые соединения Ir₂Se₉Cl₆ и Ir₂Se₉Br₆ являются аналогами по составу и имеют идентичную структуру: локальную симметрию C₂ элементарной ячейки с небольшим отклонением от D₃-симметрии. В целом структуру селеногалогенидов иридия можно представить в качестве “нанокомпозитов”, образованных стабилизацией нейтрального циклического кластера Se₉ двумя молекулами IrHal₃, которые входят в состав двух координационных полиэдров в виде деформированных октаэдров Ir[Hal₃Se₃] (рис. 2). Эти октаэдры сформированы тремя атомами Se с одной стороны и тремя атомами Hal

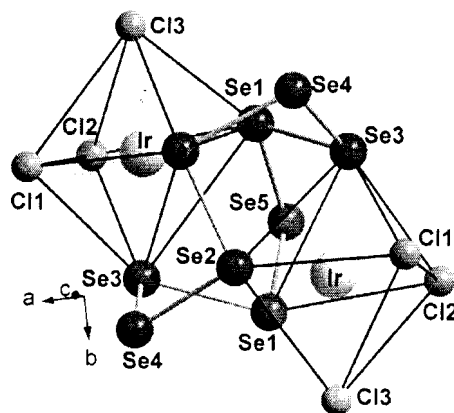


Рис. 2. Структура комплексов Ir₂Se₉Hal₆ на примере Ir₂Se₉Cl₆.

Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния (δ) и валентные углы (ω) в структуре соединения $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$

Связь	δ , Å	Угол	ω , град	Связь	δ , Å	Угол	ω , град
Ir – Se3	2.356(4)	Se1 – Ir – Se2	98.1(3)	Se3 – Se4	2.384(5)	Br1 – Ir – Br3	90.5(2)
Ir – Se1	2.394(4)	Se1 – Ir – Se3	100.7(3)	Se3 – Se1	2.494(5)	Br2 – Ir – Br3	92.3(2)
Ir – Se2	2.407(5)	Se1 – Ir – Br1	171.3(3)	Se4 – Se2	2.343(6)	Ir – Se1 – Se3	105.5(2)
Ir – Br1	2.473(4)	Se1 – Ir – Br2	89.1(3)	Se4 – Se3	2.384(5)	Ir – Se1 – Se5	105.9(3)
Ir – Br2	2.500(5)	Se1 – Ir – Br3	82.0(2)	Se5 – 2Se1	2.373(7)	Se3 – Se1 – Se5	93.7(3)
Ir – Br3	2.557(4)	Se2 – Ir – Se3	99.3(3)	Br1 – Ir	2.473(5)	Ir – Se2 – Se2	105.1(3)
Se1 – Se5	2.373(7)	Se2 – Ir – Br1	85.8(2)	Br2 – Ir	2.500(4)	Ir – Se2 – Se4	109.2(3)
Se1 – Ir	2.394(4)	Se2 – Ir – Br2	172.7(3)	Br3 – Ir	2.557(4)	Se2 – Se2 – Se4	94.9(3)
Se1 – Se3	2.494(5)	Se2 – Ir – Br3	87.3(2)			Ir – Se3 – Se1	105.4(2)
Se2 – Se4	2.343(6)	Se3 – Ir – Br1	86.2(2)			Ir – Se3 – Se4	106.4(2)
Se2 – Ir	2.407(5)	Se3 – Ir – Br2	80.7(2)			Se1 – Se3 – Se4	94.6(3)
Se2 – Se2	2.416(7)	Se3 – Ir – Br3	172.4(3)			Se2 – Se4 – Se3	95.6(3)
Se3 – Ir	2.356(4)	Br1 – Ir – Br2	86.9(2)			Se1 – Se5 – Se1	97.0(3)

Т а б л и ц а 3

Экспериментальные и кристаллографические данные для соединений общей формулы $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$ (Hal – Cl, Br)

Формула	$\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$	$\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$
Пространственная группа — последовательность Вайкоффа/символ Пирсона	$I4_1/a$ (№ 88, установка 2) — $f^8e/tI136$	
Структурный тип	$\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$	$\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$
M_r/Z	1307.74/8	1574.50/8
Параметры элементарной ячейки a , c , Å	12.30551(17), 23.6816(3)	12.47030(13), 24.8925(3)
Объем ячейки V , Å ³	3586.00(9)	3871.00(7)
F_{000} (электроны)	4496	5360
Расчетная плотность D_x , г/см ³	4.845	5.403
Коэффициент абсорбции $\mu(\text{CuK}\alpha)$, мм ⁻¹	57.28	59.96
Цвет	Темно-вишневый	Черный
Температура съемки, °C	23.0(2)	24.8(2)
Интервал углов дифракции 2θ , град	2.000—100.865	3.000—100.995
Шаг детектора (2θ , град)/время сканирования (с/шаг)	0.480/670	0.480/770
Количество измеренных рефлексов / количество параметров уточнения	978 / 44	1063 / 44
Параметры профиля: η_0 , U , 0.494(4), 0.088(2)	0.418(4), 0.113(2), –0.033(1), 0.0141(2)	–0.071(1), 0.0221(2)
V , W	0.077(1), 0.0241(3)	0.1197(8), 0.0202(4)
Параметры асимметрии $As1$, $As2$		
Нулевое значение 2θ , град	–0.0055(6)	0.0034(4)
Факторы	0.0228	0.0337
достоверности:	0.0209	0.0245
$R_I = \sum I_{obs} - I_{calc} / \sum I_{obs}$	0.0348	0.0483
$R_F = \sum F_{obs} - F_{calc} / \sum F_{obs} $	0.0471	0.0665
$R_p = \sum y_i - y_{c,i} / \sum y_i$	0.0269	0.0287
$R_{wp} = [\sum w_i y_i - y_{c,i} ^2 / \sum w_i y_i^2]^{1/2}$	3.06	5.37
$R_{exp} = [n - p / \sum w_i y_i^2]^{1/2}$		
$\chi^2 = \{R_{wp} / R_{exp}\}^2$		

— с другой. Изолированные “димерные” молекулярные единицы $[\text{Hal}_3\text{Ir}-\mu_6(\text{Se}_9)_{\text{кольцо}}-\text{IrHal}_3]$ организованы так, что 3D-упаковка имеет тетрагональную симметрию. Атомы селена при формировании кольца-короны Se_9 связаны ковалентными и близко-ковалентными связями. Самые длинные связи в кольце $\delta(\text{Se1}-\text{Se3}) = 2.494 \text{ \AA}$ и $\delta(\text{Se2}-\text{Se2}) = 2.450 \text{ \AA}$ наблюдаются в структуре соединений $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$ и $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$ соответственно и связывают два атома μ -Se, которые находятся в разных деформированных октаэдрах $\text{Ir}[\text{Hal}_3\text{Se}_3]$. К тому же, как видно из табл. 1 и 2, строение центрального фрагмента Se_9 по всем параметрам — длинам связей Se–Se и углам между атомами селена, полностью совпадают в обоих комплексах. Также близки и длины связей Ir–Se, которые находятся в интервале 2.35–2.40 $\text{ \AA}$ и являются типичными для μ -комплексов платиновых металлов с селеном. Длины связей Ir–Hal хорошо коррелируют с типичными значениями длин связей Ir–Cl (2.354 $\text{ \AA}$) и Ir–Br (2.440 $\text{ \AA}$) [13]. Наблюдаемое удлинение на $\sim 0.15 \text{ \AA}$ связи Ir–Br, по сравнению с Ir–Cl, вызвано увеличением ковалентного радиуса атома брома (1.14 $\text{ \AA}$, а для атома хлора 0.99 $\text{ \AA}$). Увеличение параметров и объема элементарной ячейки для селенобромидов иридия по сравнению с селенохлоридом также связано с большим размером атома брома (табл. 3).

Следует также отметить, что сравнение длин связей и других кристаллографических данных для изоструктурных комплексов родия состава $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$ привело к таким же выводам, что свидетельствует о наличии общих закономерностей изменения параметров молекул при переходе от селенохлоридов к селенобромидам. В целом полученные соединения иридия изоструктурны представленным ранее комплексам родия состава $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$ [8]. Таким образом, образуется семейство Se_9 -содержащих халькогенгалогенидных соединений платиновых металлов.

В завершение следует отметить, что практически полная идентичность как в синтетическом, спектральном, так и структурном плане для $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$ и $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$ и, соответственно, $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$ и $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$ создает предпосылки для получения гетерометаллических комплексов $\text{RhIrSe}_9\text{Hal}_6$, а также вероятного продукта их термического превращения $\text{Rh}_x\text{Ir}_{1-x}\text{Se}_2$, который мо-

жет обладать ценными физико-техническими свойствами, в частности, сверхпроводимостью [14].

РЕЗЮМЕ. У рідких халькогенгалогенідних середовищах при 100 °C синтезовано ізоструктурні селеногалогенідні комплекси іридію загальної формули $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$ (Hal – Cl, Br). PCA порошкових зразків цих сполук підтвердив присутність структурних угруповань — “наноккомпозитів”, які утворено стабілізацією нейтрального циклічного кластеру Se_9 двома молекулами IrHal_3 , що входять до складу двох координаційних поліедрів у вигляді деформованих октаедрів $\text{Ir}[\text{Hal}_3\text{Se}_3]$. Спектроскопічними дослідженнями КРС встановлено присутність у комплексах зв'язків Ir–Hal, Ir–Se, Se–Se. Селеногалогенідні сполуки іридію ізоструктурні отриманим нами раніше селеногалогенідам родію складу $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$ (Hal – Cl, Br). Всі ці сполуки утворюють, таким чином, сімейство Se_9 -вмісних халькогенгалогенідних комплексів платинових металів.

Ключові слова: халькогенгалогеніди, іридій, селен, сірка, хлор, бром, кільце-корона, рідкі середовища.

SUMMARY. Two isostructural complexes $\text{Ir}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$ (Hal – Cl, Br) were obtained in non-aqueous chalcogenohalides medium at 100 °C. X-ray powder diffraction data showed that these compounds can be considered as “nanocomposites” formed by a stabilization of neutral cyclic Se_9 cluster by two IrHal_3 molecules, which are the part of the two distorted $\text{Ir}[\text{Hal}_3\text{Se}_3]$ octahedra. It has been found by Raman spectroscopy that the synthesized compounds contain such chemical bonds as Ir–Hal, Ir–Se, Se–Se. These selenohalides of iridium are isostructural to selenohalides of rhodium $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$ (Hal – Cl, Br). All these compounds form a family of Se_9 -containing chalcogenohalides complexes of platinum metals.

Keywords: chalcogenohalides, iridium, selenium, sulfur, chlorine, bromine, ring-crown, liquid media.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др. // Журн. структур. химии. -1992. -**33**, № 3. -С. 146–148.
2. Stolze K., Ruck M. // Z. anorg. allg. Chem. -2014. -**640**, № 8–9. -P. 1559–1563.
3. Stolze K., Ruck M. // Ibid. -2015. -**641**, № 11. -P. 2005–2008.
4. Stolze K., Rasche B., Ruck M. // Europ. J. Inorg. Chem. -2015. -№ 26. -P. 4343–4347.
5. Stolze K., Gunter A., Hoffmann H.C., Ruck M. // Z. anorg. allg. Chem. -2014. -**640**, № 5. -P. 719–723.
6. Demchenko P.Y., Gladyshevskii R.E., Volkov S.V. et al. // Chem. Commun. -2010. -**46**. -P. 4520–4522.

7. Volkov S.V., Baranets S.A., Yanko O.G. et al. // Укр. хим. журн. -2014. -**80**, № 6. -С. 85—86.
8. Баранец С.А., Фокина З.А., Демченко П.Ю. и др. // Там же. -2013. -**79**, № 9. -С. 3—9.
9. Bee M.W., Kettle S.F.A., Powell D.B. // Spectrochim. acta. -1974. -**30A**, № 1. -P. 139—150.
10. Altomare A., Camalli M., Cuocci C. et al. // J. Appl. Crystallogr. -2009. -**42**, № 6. -P. 1197—1202.
11. STOE WinXPOW. Version 3.03. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany), 2010.
12. Brandenburg K. DIAMOND. Visual Crystal Structure Information System, Version 3.2g. -Crystal Impact, Bonn (Germany), 2011.
13. Bergerhoff G., Brandenburg K. // Int. Tables for Crystallography / Ed. E.Prince. -Vol. C, Ch. 9.4. -P. 778—789. -Dordrecht; Boston; London: Kluwer Academ. Publ., 2004.
14. Guo J., Qi Y., Matsuishi S., Hosono H. // J. Amer. Chem. Soc. -2012. -**134**. -P. 20001—20004.

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

Поступила 29.09.2015

Т.В.Павленко, Р.М.Пшеничний, А.О.Омельчук

ГІДРОТЕРМАЛЬНИЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Zr_xCe_{1-x}O_2$

Показано, що гідротермальні умови забезпечують синтез нанорозмірних твердих розчинів $Zr_xCe_{1-x}O_2$ ($x = 0.1–0.6$) кубічної сингонії зі структурою флюориту з продуктів розкладу вітчизняного цирконового концентрату та нітрату церію (III). Однорідні за розмірами (2 нм) наночастки твердих розчинів $Zr_xCe_{1-x}O_2$ утворюються при 180 °С. Збільшення температури до 300 °С значно скорочує тривалість синтезу, але при цьому розмір одержаних часток залежить від вмісту діоксиду цирконію у твердому розчині і тим менший, чим більший його вміст. Катіони кальцію, що присутні у вихідних розчинах продуктів розкладу цирконового концентрату, вбудовуються в кристалічну ґратку твердих розчинів і сприяють збільшенню параметрів елементарної комірки.

Ключові слова: гідротермальні умови, цирконовий концентрат, тверді розчини, наночастки, діоксид цирконію, катіони кальцію.

ВСТУП. Розробка та створення нових функціональних матеріалів із заданими властивостями є одним із пріоритетних завдань сучасної науки та техніки. Завдяки комплексу унікальних фізико-хімічних властивостей привабливі перспективи для створення таких матеріалів відкривають системи на основі оксидів цирконію та церію [1–3]. Ці матеріали використовуються у виробництві паливних елементів, каталізаторів нейтралізації викидних промислових та автомобільних газів, сенсорів, кисневих насосів тощо [4–6].

Раніше [7] було показано, що вихідною сировиною для синтезу матеріалів на основі діоксиду цирконію може бути вітчизняна цирконієва сировина, зокрема, цирконовий концентрат Волюгорського гірничо-збагачувального комбінату. Розроблений метод його розкладу [8] дозволяє отримувати сполуки цирконію, придатні для синтезу речовин широкого спектру застосування, зокрема, тверді розчини на основі оксидів церію та цирконію типу $Zr_xCe_{1-x}O_2$. Введення ZrO_2 у кристалічну ґратку CeO_2 збільшує термічну стабільність флюоритоподібної структури твердого розчину, сприяє рухливості іонів кисню та підвищенню кисневої ємності [9, 10].

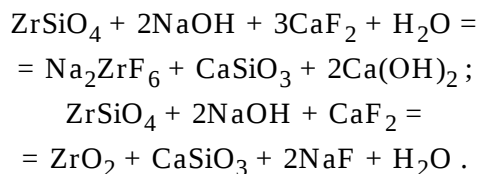
Незважаючи на значну кількість накопичених експериментальних даних із синтезу твердих розчинів типу $Zr_xCe_{1-x}O_2$ [11–15], взаємозв'язок між умовами синтезу, структурними особливостями та розмірами синтезованих часток при використанні сполук цирконію, одержаних з цирконієвої сировини, однозначно не встановлено.

Обмеженою є інформація про синтез зазначених сполук в гідротермальних умовах.

У нашій роботі приведено результати досліджень синтезу наноструктурних твердих розчинів у системі $ZrO_2–CeO_2$ гідротермальним методом із продуктів розкладу вітчизняної цирконієвої сировини.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для досліджень використовували цирконовий концентрат наступного складу, % мас.: ZrO_2 — 67.0; SiO_2 — 31.4; HfO_2 — 1.5.

Раніше [16] було показано, що цирконовий концентрат практично повністю (більше, ніж на 98 %) розкладається в гідротермальних умовах лужними розчинами в присутності фториду кальцію. В процесі розкладу утворюються сполуки цирконію, склад яких залежить від концентрації NaOH у вихідному розчині. Хімічні процеси, що відбуваються в гідротермальних умовах, описуються наступними рівняннями:



Незалежно від фазового складу отриманих продуктів розкладу, які можуть відрізнятися присутністю в них фторцирконатів натрію або сполуки цирконію, що не містить в собі фтору (діоксид цирконію), вони легко розчиняються в слабких мінеральних кислотах. Одержані роз-

чини після відповідної підготовки (відокремлення нерозкладеного залишку та кремнієвої кислоти, дворазового переосадження гідроксиду цирконію та розчинення його в соляній кислоті) застосовували для подальшого синтезу. Вміст цирконію в солянокислому розчині визначали за стандартною методикою трилонометричного титрування.

Джерелом сполук церію були розчини нітрату церію $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки ч.д.а. заданої концентрації. Вихідні розчини готували, виходячи з розрахунку отримання кінцевих продуктів складу $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$, де $x = 0.1\text{—}0.6$.

Гомогенне осадження гідроксисполук церію та цирконію проводили з розрахованого об'єму солянокислого розчину спеціально підготовлених продуктів розкладу цирконового концентрату та змішаного з відповідним об'ємом розчину нітрату церію $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Осаджувачем слугував 0.5 М розчин гексаметилентетраміну (ГМТА). Співвідношення реагентів було взято з десятикратним надлишком ГМТА. Осадження проводили в розчині ГМТА при температурі 70–80 °С та безперервному перемішуванні протягом 5–8 год. Закінчення процесу визначали в невеликій порції фільтрату шляхом додавання розчину аміаку. Свідченням повноти осадження була відсутність помутніння досліджуваного розчину.

Осади гідроксисполук церію та цирконію ретельно промивали дистильованою водою та у вигляді суспензії поміщали в автоклави для гідротермального синтезу. Тверді розчини $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ отримували на експериментальній установці, яка складалась з шести автоклавів об'ємом 100 мл, футерованих із середини нікелевими вставками. Температуру змінювали від 180 до 300 °С. Тривалість процесу становила 2–6 год. Після закінчення синтезу автоклави охолоджували на повітрі, осади промивали дистильованою водою та висушували при 100 °С.

Синтезовані зразки твердих розчинів $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА) та хімічними методами. Рентгенофазовий аналіз виконували на дифрактометрі ДРОН-ЗМ з $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням в інтервалі кутів 10–100 град. Обробку дифрактограм проводили з використанням комп'ютерних програм X-ray та Match, ідентифікацію — за базою даних JCPDS.

Розміри часток розраховували за формулою Шерера (стандарт — хлорид натрію). Параметри елементарної кристалічної ґратки обчислювали з допомогою комп'ютерної програми UnitCell [17].

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Згідно з результатами рентгенофазового аналізу за описаною вище методикою, з продуктів гідротермального розкладу цирконового концентрату утворюються нанокристалічні однофазні тверді розчини $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$, де $x = 0.1\text{—}0.6$. На дифрактограмах (рис. 1) характерні рефлекси свідчать про утворення кубічної сингонії кристалічної ґратки твердого розчину зі структурою флюориту. Дифракційні максимуми, що відповідають гідроксисполукам церію та цирконію, відсутні. Зі збільшенням концентрації діоксиду цирконію в твердому розчині відбувається зміщення дифракційних максимумів у бік більших кутів, що означає входження менших за розмірами іонів цирконію в кристалічну ґратку діоксиду церію.

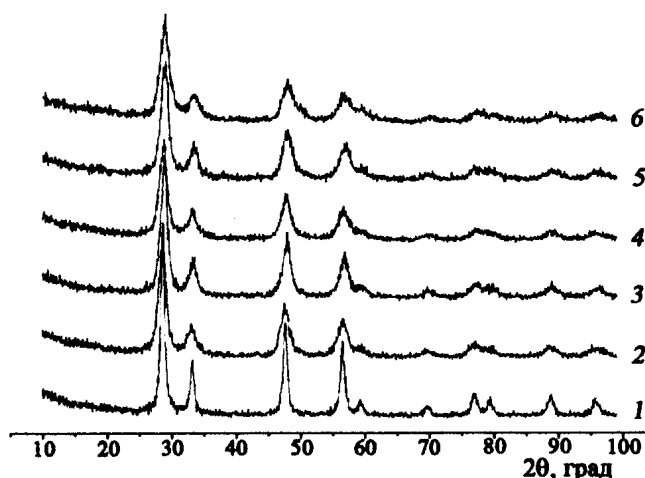


Рис. 1. Дифрактограми зразків твердих розчинів $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$, синтезованих при 300 °С протягом 6 год. $x = 0.1$ (1); 0.2 (2); 0.3 (3); 0.4 (4); 0.5 (5); 0.6 (6) мол. ZrO_2 .

Залежність параметрів елементарних ґраток нанокристалічних твердих розчинів $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ від вмісту діоксиду цирконію задовільно описується правилом Вегарда [18] (рис. 2). Зі збільшенням концентрації діоксиду цирконію у твердому розчині параметри кристалічної ґратки зменшуються незалежно від температури. Для синтезу зазначених зразків твердих розчинів використовували гідроксисполук церію та цирконію, отримані гомогенним гідролізом під дією уротропі-

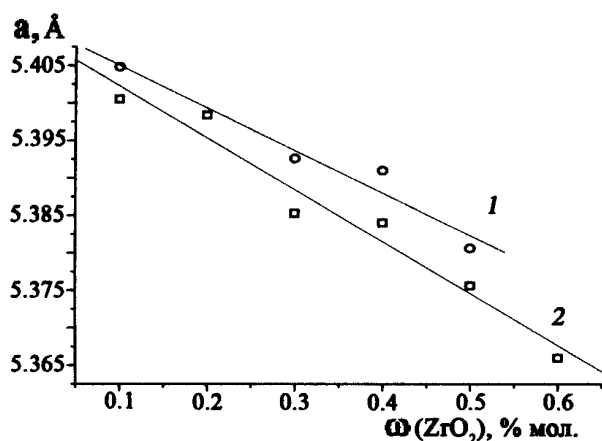
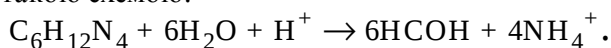


Рис. 2. Залежності параметрів елементарних ґраток нанокристалічних твердих розчинів кубічної модифікації $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ від вмісту ZrO_2 , синтезованих при 180 (1) та 300 °C (2).

ну з розчинів нітрату церію та попередньо підготовлених солянокислих розчинів продуктів розкладу цирконового концентрату. Подальшу термообробку виконували в гідротермальних умовах при 180 та 300 °C без додаткового прожарювання після синтезу. Слід зазначити, що на відміну від відомих методів синтезу сполук подібного типу гідротермальний метод не потребує наступної термообробки для переведення співосаджених гідроксидів в оксиди. Тверді розчини $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ безпосередньо утворюються в гідротермальних умовах.

Підвищення температури синтезу сприяє суттєвому скороченню процесу формування наночасток твердих розчинів. Так, наприклад, якщо при 180 °C гідротермальний синтез триває 4–6 год, то при 300 °C процес утворення твердих розчинів скорочується до двох годин.

Відомо, що гексаметилентетрамін (ГМТА) або уротропін у кислому середовищі, що створюється розчинами солей, повільно гідролізує за такою схемою:

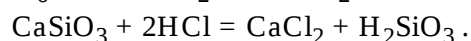
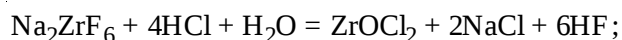


У результаті гідролізу утворюються формальдегід та гідроксид амонію. Швидкість цієї реакції зумовлюється значенням рН та температурою реакційного середовища. Підвищення температури приводить до інтенсифікації процесу гідролізу ГМТА, що, в свою чергу, сприяє збільшенню швидкості зародкоутворення та при постійному перемішуванні скорочує тривалість

осаджування гідроксидів церію та цирконію. При цьому формування нової фази проходить за схемою гомогенного утворення зародків, що сприяє отриманню нанодисперсних порошків з вузьким розподілом часток за розмірами.

З огляду на вищесказане зрозуміло, що процес осадження гідроксидів лімітується швидкістю гідролізу ГМТА та утворенням гідроксиду амонію. Зокрема, лужне середовище в присутності кисню повітря при перемішуванні сприяє поступовому окисненню катіонів Ce^{3+} до чотирьохвалентного стану. Від швидкості цього процесу залежить формування збагаченої катіонами цирконію фази, тому що сумісне осадження гідроксидів церію та цирконію протікає швидше з розчинів, які містять зазначені катіони в однаковому ступені окиснення.

Особливістю запропонованого гідротермального методу одержання твердих розчинів $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ є використання для синтезу спеціально підготовлених розчинів продуктів розкладу цирконового концентрату. Сполуки, що утворюються при розкладі, легко розчиняються в соляній кислоті (2–10 %), при цьому відбуваються наступні перетворення:



Після відокремлення H_2SiO_3 та двократно-го переосадження гідроксиду цирконію його знову розчиняють у соляній кислоті. В отриманих розчинах разом з ZrOCl_2 знаходяться також і йони кальцію, що співосаджуються з гідроксидними сполуками цирконію. Попередніми дослідженнями було встановлено, що при одержанні діоксиду цирконію з продуктів розкладу цирконового концентрату при певних умовах утворюється тетрагональна модифікація ZrO_2 , стабілізована оксидом кальцію [7]. Отже, у випадку синтезу твердих розчинів $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ з продуктів переробки концентрату в процесі кристалізації приймають участь також і йони кальцію, які вбудовуються в кристалічну ґратку, що впливає на її параметри. Введення катіону Zr^{4+} обумовлює утворення твердого розчину з меншим параметром ґратки через менший, ніж у катіону церію, йонний радіус. Вбудова в кристалічну ґратку церій-цирконієвого твердого розчину великого катіона кальцію дещо збільшує її параметри в порівнянні з твердими розчинами, синте-

зованими з реактивів. Для підтвердження відповідності хімічного складу синтезованих твердих розчинів до теоретично розрахованих був виконаний їх хімічний аналіз. Його результати засвідчили, що синтезовані з продуктів розкладу цирконового концентрату зразки $Zr_xCe_{1-x}O_2$ містять кальцій від 0.5 до 3.0 % мас. у залежності від складу твердих розчинів. Потрібно зазначити, що при цьому зберігається лінійна залежність розмірів їх кристалічної ґратки від вмісту діоксиду цирконію.

Обрахунок середніх розмірів часток наноструктурних твердих розчинів $Zr_xCe_{1-x}O_2$ показав, що на них суттєво впливають умови гідротермального синтезу. Так, при температурі 300 °С, зі збільшенням концентрації ZrO_2 від 10 до 60 % мол. середній розмір синтезованих часток зменшується з 9 до 5 нм. Гідротермальний синтез при 180 °С дозволяє отримувати більш однорідні за розмірами (близько 2 нм) нанодисперсні порошки (рис. 3).

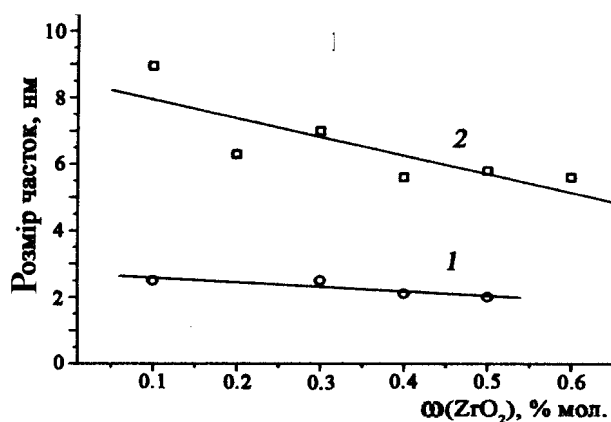


Рис. 3. Залежність розмірів часток твердих розчинів $Zr_xCe_{1-x}O_2$ від вмісту ZrO_2 , синтезованих з гідроксополук, осаджених в 0.5М розчині ГМТА при температурі 180 (1) та 300 °С (2).

Отже, вирішальним фактором впливу на розмір часток твердих розчинів $Zr_xCe_{1-x}O_2$ є умови проведення гідротермального синтезу. Незважаючи на довшу тривалість (6 год) синтезу наночастинок твердих розчинів при 180 °С, більш “м’які” умови проведення процесу дозволяють отримувати нанодисперсні порошки з вузьким розподілом часток за розмірами.

Виконані дослідження показали, що гідротермальні процеси забезпечують не лише ефек-

тивний розклад вітчизняної цирконієвої сировини, але й дозволяють з одержаних сполук (діоксид цирконію, фторцирконати натрію) синтезувати нанорозмірні однофазні складнооксидні сполуки на основі ZrO_2 , наприклад, тверді розчини складу $Zr_xCe_{1-x}O_2$, що входять до низки функціональних матеріалів: каталізаторів нейтралізації викидних промислових та автомобільних газів, сенсорів, кисневих насосів тощо. На відміну від відомих процесів синтезу у гідротермальних умовах не потребує додаткової термообробки з метою зневодження співосаджених гідроксидів.

Встановлено, що умови гідротермального синтезу та концентрація діоксиду цирконію у твердому розчині є головними факторами впливу на розмір наночастинок. Такі розчини мають більші значення параметрів ґраток, ніж розчини, одержані з реактивів, за рахунок входження в кристалічну ґратку катіонів кальцію, що присутні у вихідних розчинах продуктів розкладу цирконового концентрату. Синтезу однорідних за розмірами (2 нм) наночастинок твердих розчинів $Zr_xCe_{1-x}O_2$ сприяють “м’які” умови гідротермального процесу (температура 180 °С). Зі збільшенням температури до 300 °С тривалість синтезу зменшується в 2–3 рази, але розмір отриманих часток залежить від вмісту діоксиду цирконію у твердому розчині і тим менший, чим більший його вміст.

РЕЗЮМЕ. Показано, что гидротермальные условия обеспечивают синтез наноразмерных твердых растворов $Zr_xCe_{1-x}O_2$ ($x = 0.1–0.6$) кубической сингонии со структурой флюорита из продуктов разложения отечественного цирконового концентрата и нитрата церия (III). Однородные по размерам (2 нм) наночастицы твердых растворов $Zr_xCe_{1-x}O_2$ образуются при 180 °С. Увеличение температуры до 300 °С значительно сокращает продолжительность синтеза, но при этом размер полученных частиц зависит от содержания диоксида циркония в твердом растворе и тем меньше, чем больше его содержание. Катионы кальция, присутствующие в исходных растворах продуктов разложения цирконового концентрата, встраиваются в кристаллическую решетку твердых растворов и способствуют увеличению параметров элементарной ячейки.

Ключевые слова: гидротермальные условия, цирконо-вый концентрат, твердые растворы, наночастицы, диоксид циркония, катионы кальция.

SUMMARY. It has been shown that the hydrothermal conditions ensure the synthesis of nanostructured solid solutions $Zr_xCe_{1-x}O_2$ ($x = 0.1–0.6$) of cubic system with fluorite structure using the decomposition products of domestic zircon concentrate and cerium (III) nitrate. Uniformly sized (2 nm) nanoparticles of $Zr_xCe_{1-x}O_2$ solid solutions are formed at 180 °C. Increasing the temperature to 300 °C significantly reduces the synthesis duration, but the size of the synthesized particles in this case depends on the zirconia content of solid solution and is the lower, the greater this content. Calcium cations which are present in the initial solutions of decomposition products of zircon concentrate are incorporated in the crystal lattice of solid solutions and increase the unit cell parameters.

Keywords: hydrothermal conditions, zircon concentrate, solid solutions, nanoparticles, zirconia, calcium cations.

ЛІТЕРАТУРА

1. Иванов В.К., Полежаева О.С., Третьяков Ю.Д. // Рос. хим. журн. -2009. -53, № 2. -С. 56—67.
2. Щербakov А.Б., Жолобак Н.М., Иванов В.К. и др. // Біотехнологія. -2011. -4, № 1. -С. 9—28.
3. Chunwen Sun, Hong Li, Liquan Chen // Energy Environ. Sci. -2012. -№ 5. -P. 8475—8505.
4. Машиковцев М.А., Аликин Е.А., Волков А.С. и др. // Фундамент. исследования. Хим. науки. -2013. -№ 6. -С. 895—900.
5. Залетова Н.В., Туракулова А.О., Куцев С.В., Лунин В.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. -2009. -50, № 1. -С. 3—8.
6. Atribak I., Guillen-Hurtado N., Bueno-Lopez A., Garcia-Garcia A. // Appl. Surf. Sci. -2010. -256. -P. 7706—7712.
7. Рудковская Л.М., Павленко Т.В., Пищеничный Р.Н., Омельчук А.А. // Сб. "Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии". -2012. -10, № 2. -С. 351—360.
8. Пат. 40810 Україна, C22B 3/00, C01G 25/00. -Опубл. 27.04.2009; Бюл. № 8.
9. Fornasiero P., Balducci G., Monte R. Di et al. // J. Catal. -1996. -164. -P. 173—183.
10. Mamontov E., Egami T., Brezny R. et al. // J. Phys. Chem. B. -2000. -104. -P. 11110—11116.
11. Kozlov A.I., Kim D.H., Yezerets A. et al. // J. Catal. -2002. -209. -P. 417—426.
12. Monte R., Kaspar J., Bradshaw H., Norman C. // J. Rare Earths. -2008. -26, № 2. -P. 136—140.
13. Yuan Q., Duan H.-H., Li L.-L. et al. // J. Colloid Interface Sci. -2009. -335. -P. 151—167.
14. Zhou H.-P., Si R., Song W.-G., Yan C.-H. // J. Solid State Chem. -2009. -182. -P. 2475—2485.
15. Sanjuan M. L., Ollate P. B., Varez A., Sanz J. // J. Eur. Ceram. Soc. -2012. -32. -P. 689—696.
16. Павленко Т.В., Рудковська Л.М., Омельчук А.О., Оніщук С.Ф. // Енерготехнології и ресурсосбереження. -2010. -№ 5. -С. 50—53.
17. <http://www.ccp14.ac.uk>
18. Вест А. Химия твердого тела. -М.: Мир, 1988.

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

Надійшла 27.05.2015

УДК 546.49'16'21:546.289

В.Ф.Зинченко, Е.В.Тимухин, И.Р.Магунов

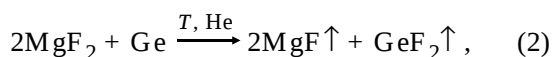
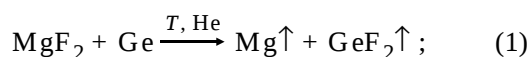
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В СИСТЕМЕ $\text{MgF}_2\text{—MgO—Ge}$

Спектроскопическими методами исследовано взаимодействие кислородсодержащих примесей (MgO) в MgF_2 с элементарным германием с их удалением в форме GeO , которое происходит при $T > 800^\circ\text{C}$. Аналогичная реакция в системе MgO—Ge приводит к образованию германатов магния, которые практически полностью блокируют процесс испарения GeO . Обсуждаются возможные причины различий процессов, а также пути их практического использования, в частности, для оценки содержания примеси MgO в MgF_2 и ее устранения.

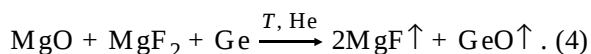
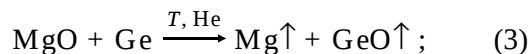
Ключевые слова: спектроскопия, элементный германий, германаты магния.

ВВЕДЕНИЕ. В последнее время разрабатывается принципиально новый вид материалов для интерференционной оптики, так называемые CVD-композиты на основе систем халькогенид металла—германий [1–5]. Ранее установлено, что возможность протекания реакций восстановления EuF_3 до EuF_2 с использованием элементарного германия [6]. Вызывало интерес изучение аналогичного взаимодействия в системе фторид магния—германий, поскольку, как представлялось, это дало бы толчок к созданию материалов для нанесения покрытий с показателем преломления, варьируемом в широком диапазоне значений — от 1.38 (MgF_2) до 4.0 и более (Ge). Необходимо иметь в виду, что фторид магния, получаемый традиционными способами, в своем составе содержит кислородсодержащие примеси (MgO , Mg_2OCl_2 и др.), что не может не сказываться на характере взаимодействия в исследуемой системе [7].

В принципе, в системе $\text{MgF}_2(\text{MgO})\text{—Ge}$ в инертной среде (He) возможны реакции с основным компонентом MgF_2 по следующим схемам:



а также с участием оксидной примеси:



Особенностью всех указанных реакций яв-

ляется образование весьма летучих соединений и, следовательно, энтропийная составляющая играет важную роль в общем термодинамическом балансе процессов. Предварительная оценка величин ΔH_{298}^0 дает следующие значения (в расчете на 1 моль Mg): 538, 609, 346 и 513 кДж/моль, соответственно, для реакций (1)–(4). Таким образом, реакции с участием оксидной примеси, особенно протекающие по схеме (3), являются более выгодными термодинамически по сравнению с чисто фторидными. Отсюда следует вывод о том, что, скорее всего, германий начнет вначале взаимодействовать с оксидной примесью, а затем при более высокой температуре станет возможной и реакция с MgF_2 . Этот процесс должен затронуть и другую кислородсодержащую примесь, а именно Mg_2OCl_2 , устойчивость которой напрямую связана с наличием MgO .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве реагентов использованы элементный германий полупроводниковой чистоты марки ГЭ (производство Запорожского титаномагниевого комбината); фторид магния производства СНВП "Новые материалы и технологии", а также оксид магния, полученный прокаливанием гидрокарбоната магния квалификации ос.ч. Вещества растирали до пудрообразного вида в агатовой ступке и смешивали в стехиометрическом соотношении ($\text{MgF}_2 : \text{Ge} = 1:1$ и $\text{MgO} : \text{Ge} = 1:1$).

Систему MgO—Ge изучали в качестве модельной. Образцы прессовали в таблетки диаметром ~20 мм, толщиной 10 мм и прокаливали в высокотемпературной трубчатой (горизонталь-

ной) печи RHTC 80-450 производства фирмы Nabertherm (Германия) с автоматическим регулированием температуры с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$, поднимая температуру до начала появления налета на холодных частях реактора и выдерживая при этой температуре 1.5 ч.

Взаимодействие в системе $\text{MgF}_2\text{—Ge}$ изучено преимущественно спектроскопическими методами, поскольку в силу незначительного содержания оксидной примеси, а также ее вхождения в матрицу базового материала, метод РФА изначально проявил свою неэффективность. Наиболее эффективными оказались методы электронной спектроскопии диффузного отражения (СДО) и ИК-спектроскопии пропускания (ИКС).

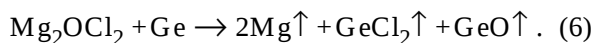
Электронные спектры диффузного отражения снимали на спектрофотометре Perkin–Elmer Lambda 9 (США) в видимом и ближнем (800—2500 нм) ИК-диапазонах спектра; образцом сравнения служил тонкодисперсный MgO . Записывали спектральные зависимости функции Кубелки–Мунка:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s}, \quad (5)$$

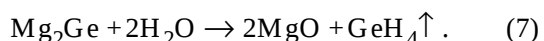
где R — относительное отражение; k, s — коэффициенты поглощения и рассеяния соответственно.

ИК-спектры пропускания образцов, запрессованных в матрицу CsI высокой чистоты (ос.ч.), снимали в диапазоне волновых чисел ($\tilde{\nu}$) 4000—200 см^{-1} на Фурье-спектрофотометре Frontier Perkin–Elmer (США). Для записи спектра образцы измельчали и прессовали с предварительно прогретым при 180°C CsI в массовом соотношении 1:20. В дальнейшем ИК-спектральные зависимости представляли в диапазоне 1100—200 см^{-1} , в котором проявляются полосы собственных решеточных колебаний фторидов, оксидов и хлоридов магния и германия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. При прокаливании образца системы $\text{MgF}_2\text{—Ge}$ вначале образуется легкий белый налет на холодных частях реактора, а затем, по достижении температуры 800—810 $^\circ\text{C}$ начинается осаждение черно-коричневого налета. Это явление можно объяснить, исходя из рассмотренных выше возможных схем процессов. Германий, вероятно, реагирует с оксохлоридом магния:



Продукт реакции, GeCl_2 , будучи заметно более летучим, чем GeO [8], возгоняется в первую очередь, а вслед за ним — оксид германия (II). Черно-коричневый налет, видимо, представляет собой тонкую смесь высокодисперсных германия, оксида германия и, возможно, интерметаллидов магния и германия, например, Mg_2Ge . О наличии последних можно судить по отчетливому запаху GeH_4 , образующегося при гидролизе продуктов на открытом воздухе по возможной схеме:



В процессе прокаливания при 800°C в течение 1.5 ч масса таблетки уменьшается на 1.6 % (в абсолютном выражении это изменение составляет ~50 мг, то есть вполне ощутимо). Если считать, что основной вклад в процесс взаимодействия вносит реакция (3), то потеря массы образца обусловлена возгонкой GeO и Mg в стехиометрическом соотношении (их летучести сопоставимы [9]). Отсюда можно оценить содержание кислородсодержащих примесей в пересчете на примесь MgO в образце MgF_2 . Оно соответствует величине 1.2 % мас. MgO , что достаточно правдоподобно.

Если это действительно отвечает реальному начальному содержанию кислородсодержащих примесей во фториде магния, то открывается возможность не только оценки, но и почти полного удаления их из материала, а, следовательно, повышения его качества. Однако это является предметом отдельного исследования.

О взаимодействии между составляющими композита свидетельствует характер изменения спектров ДО в видимом и ближнем ИК-диапазоне спектра германия при совместном прокаливании с MgF_2 (у последнего отсутствуют какие-либо полосы поглощения в указанном диапазоне) (рис. 1). С одной стороны, исчезают характерные для Ge размытые полосы в интервале длин волн 400—1000 нм, а с другой — появляются новые, не свойственные элементному германию полосы (при 1200, 1360—1430, 1680 и, наконец, 2250—2500 нм). Кроме того, перегиб при 1600—1900 нм, соответствующий началу пропускания германия в ИК-диапазоне, сглаживается. Если ослабление поглощения в диапазоне длин волн 400—1600 нм вполне объяснимо "разбавлением" германия непоглощающим фтори-

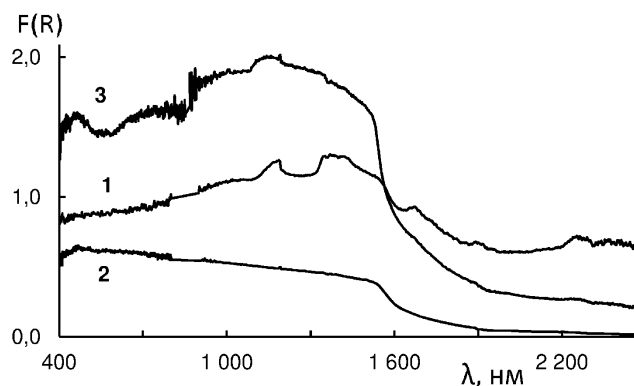


Рис. 1. Спектры диффузного отражения порошков композитов в видимой и ИК-областях спектра: 1 — $\text{MgF}_2\text{—Ge}$; 2 — MgO—Ge ; 3 — Ge .

дом магния, то заметное увеличение фона после 1600 нм пока не может быть однозначно истолковано. Одним из возможных объяснений является возникновение центров окраски за счет $\text{Mg}(\text{MgF})$, частично сохраняющихся при охлаждении.

Более информативными в этом плане представляются ИК-спектры поглощения (рис. 2). Так, если в спектре исходной смеси четко проявляются полосы валентных колебаний Mg—O (плечо при 517 см^{-1}), Mg—F (462 и 411 см^{-1}) и Mg—Cl (263 см^{-1}), то для спеченного композита картина более разнообразна. Упомянутые выше полосы, особенно Mg—O и Mg—Cl , существенно ослабевают по своей интенсивности, причем наблюдается незначительный bathochromic сдвиг последней; в то же время появляется большое число дополнительных полос, среди которых наибольшей интенсивностью отличаются полосы с волновыми числами 878 и 344 см^{-1} (таблица). Последние являются характеристичными для валентных и деформационных колебаний связей Ge—O в поликонденсированных структурах (например, в метагерманат-ионе). Аналогичный спектр имеет GeO_2 , а также GeO , который, видимо, представляет собой ультрадисперсный композит германия и стеклообразного диоксида германия [10].

В случае модельной системы MgO—Ge , как ни странно (по крайней мере, с первого взгляда), картина совершенно иная. При прокаливании таблетки композита MgO—Ge вначале появляется черно-коричневый налет на холодных частях реактора. Однако предшествующий ему налет белого цвета в этом случае отсутствует, что подтверждает выдвинутую выше "хлоридную" версию его происхождения (в MgO хлорид отсутствует по определению). Температура, при которой уже обнаруживается появление налета, заметно ниже ($750\text{—}760^\circ\text{C}$) по сравнению с системой $\text{MgF}_2\text{—Ge}$, что, видимо, обусловлено большим содержанием MgO . Однако, едва начавшись, процесс конденсации налета практически сразу же прекращается. Осмотр прокаленной таблетки после разгерметизации реактора показал, что на поверхности она утратила серый цвет, характер-

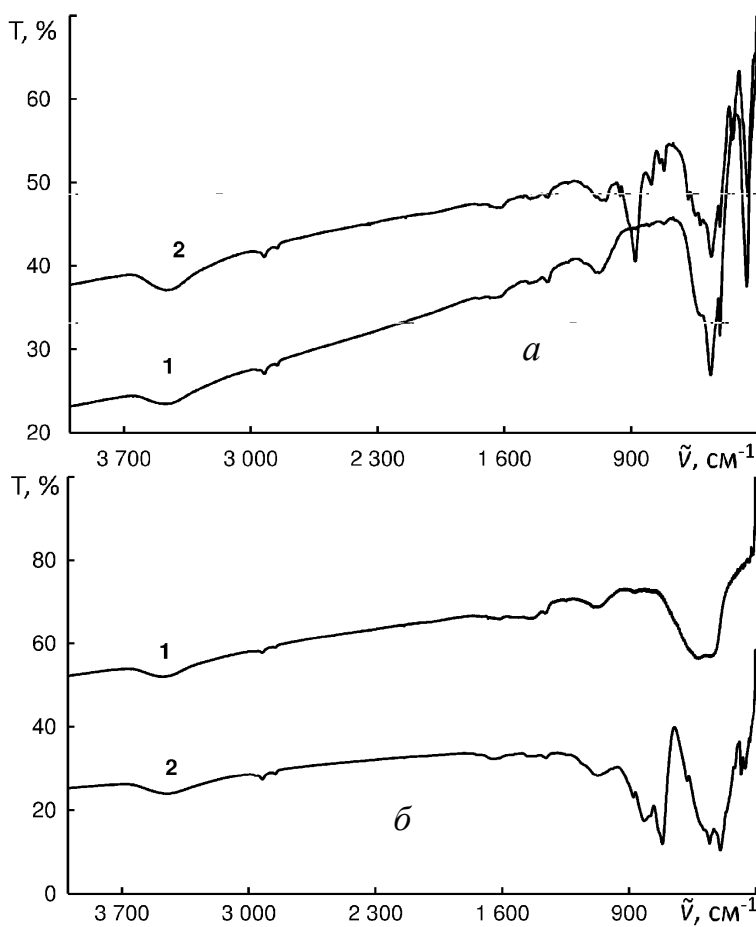


Рис. 2. ИК-спектры пропускания систем $\text{MgF}_2\text{—Ge}$ и MgO—Ge : 1 — исходная смесь; 2 — образец после прокалывания.

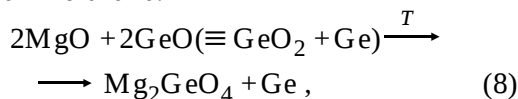
Положение полос поглощения в ИК-диапазоне систем $\text{MgF}_2(\text{MgO})\text{—Ge}$ и MgO—Ge (см^{-1})

$\text{MgF}_2(\text{MgO})\text{—Ge}$ (исходная)	$\text{MgF}_2(\text{MgO})\text{—Ge}$ (спеченная)				MgO—Ge (исходная)	MgO—Ge (спеченная)	
1078 _{разм}	1040 _{разм}	719 _{сл}	411 _{сл}	1097 _{разм}	1072 _{разм}	580 _с	
517 _{пл}	962 _{сл}	585 _{сл}	344 _{сл}	517 _{с, разм, дубл}	876 _{сл}	456 _с	
462 _с	919 _{пл}	543 _{сл}	257 _с		817 _с	397 _с	
411 _{сл}	878 _с	516 _{сл}			789 _{о.сл., пл}	283 _{сл}	
263 _с	789 _{сл}	459 _с			717 _{о.с}	260 _с	

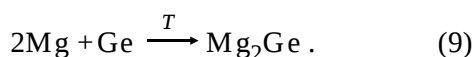
П р и м е ч а н и е: разм – размытая, пл – плечо, с – сильная, сл – слабая, дубл – дублет, о.сл (о.с) – очень слабая (очень сильная).

ный для смеси MgO и Ge , и стала совершенно белой (на изломе серая окраска таблетки сохранилась). Отсюда следует, что при высоком содержании MgO (почти в 30 раз выше по сравнению с системой $\text{MgF}_2\text{—Ge}$) механизм взаимодействия становится существенно иным.

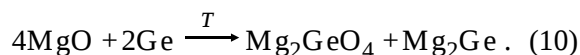
Видимо, при взаимодействии в этом случае процесс не заканчивается на реакции (3), а сопровождается как кислотно-основным взаимодействием по схеме:



так и образованием интерметаллида:



Продукты твердофазных реакций, будучи значительно менее активными, видимо, блокируют межзеренные поверхности и тем самым прекращают взаимодействие по схеме (3). Возможно, процесс в дальнейшем продолжается по чисто твердофазной схеме:



При сравнении спектров ДО порошка, полученного растиранием спеченного образца системы MgO—Ge с аналогичным образцом порошка системы $\text{MgF}_2\text{—Ge}$ (рис. 1), наблюдается их существенное различие. Так, на спектре первого из них нет никаких особенностей (полос) как до, так и после 1600 нм (границы области пропускания Ge). Более того, спектральная кривая выглядит более сглаженной, чем для спектра порошка германия, хотя и со значительно

меньшей интенсивностью полосы поглощения. Наблюдается как бы эффект "просветления" (то есть устранения зеркального френелевского отражения) зерен германия, что является косвенным подтверждением предположения о блокирующем слое, выдвинутого выше. Возможно, "просветлению" способствует благоприятное сочетание показателей преломления германия ($n \approx 4$) и ортогерманата магния, образующегося по реакции (8), для которого оценка дает значение $n \approx 2$.

Сравнение ИК-спектров образцов также свидетельствует в пользу иного механизма взаимодействия в системе MgO—Ge (рис. 2, б). Так, в ИК-спектре исходной смеси MgO и Ge проявляется лишь широкая, раздвоенная полоса валентных колебаний Mg—O в области 500 см^{-1} (не считая полосы Si—O). После спекания образца в ИК-спектре возникает целый ряд полос, видимо, относящихся к валентным и деформационным колебаниям связей Ge—O в октаэдрах $[\text{GeO}_6]$, что соответствует островковым структурам GeO_4^{4-} .

ВЫВОДЫ. Установлено, что при достижении температуры 800–810 °С в системе $\text{MgF}_2\text{—Ge}$ наблюдается интенсивное газовыделение с сопутствующей потерей массы (до 1.6 %) и образованием конденсата коричнево-черного налета, состоящего, очевидно, из смеси GeO , Ge и других продуктов. Спектры диффузного отражения и ИК-спектры пропускания свидетельствуют о наличии в образце оксидов германия и заметном уменьшении количества кислородсодержащих примесей (MgO и др.) Анализ спектроскопических данных прокаленного образца системы MgO—Ge указывает на образование германатов магния преимущественного состава Mg_2GeO_4 , которые блокируют образование летучих продуктов и тем самым предотвращают потерю массы. Обсуждены пути практического использования реакций германия с примесью MgO в MgF_2 для оценки ее содержания и удаления из базового материала с целью повышения его качества.

РЕЗЮМЕ. Спектроскопічними методами досліджено взаємодію оксигенвмісних домішок (MgO) у MgF_2

з елементним германієм з їхнім видаленням у формі GeO, яке відбувається при $T > 800^\circ\text{C}$. Аналогічна реакція в системі MgO—Ge приводить до утворення германатів магнію, які практично цілком блокують процес випаровування GeO. Обговорюються можливі причини відмінностей процесів, а також шляхи їх практичного використання, зокрема, для оцінки вмісту домішки MgO в MgF_2 та її усунення.

Ключові слова: спектроскопія, елементний германій, германати магнію.

SUMMARY. By spectroscopic methods interaction of oxygen-containing admixture (MgO) in MgF_2 with elemental germanium accompanied by their removal in the form of GeO which occurs at $T > 800^\circ\text{C}$ is investigated. Similar reaction in MgO—Ge system results in formation of magnesium germanates which almost completely block the process of GeO evaporation. The possible reasons of distinctions of processes, and also ways of their practical use, in particular, for an estimation of the content of MgO admixture in MgF_2 and its elimination are regarded.

Keywords: spectroscopy, elemental germanium, magnesium germanates.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Зінченко В.Ф., Кочерба Г.І., Магунов І.Р. та ін. // Фізика і хімія тв. тіла. -2011. -**12**, № 2. -С. 433—437.
2. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В. та ін. // Там же. -2014. -**15**, № 2. -С. 366—371.
3. Zinchenko V.F., Chygrynov V.E., Mozkova O.V. et al. // Physics and Chemistry of Solid State. -2014. -**15**, № 3. -P. 579—583.
4. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Э., Магунов И.Р., Стоянов А.О. // Укр. хим. журн. -2014. -**80**, № 8. -С. 96—100.
5. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Э., Магунов И.Р. и др. // Вісн. Укр. матеріалознав. товариства. -2014. -№ 1(7). -С.115—123.
6. Тимухин Е.В., Зінченко В.Ф., Еремін О.Г. и др. // Журн. неорган. химии. -2007. -**52**, № 6. -С. 999—1004.
7. Зінченко В.Ф., Тимухин Е.В., Еремін О.Г. и др. // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Сер. Хімія. -2013. -**18**, вип. 2(46). -С. 41—48.
8. Тананаев И.В., Шпирт М.Я. Химия германия. -М.: Химия, 1967.
9. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений: Справочник. -Л.: Химия, 1983.
10. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В. та ін. // Укр. хим. журн. -2013. -**79**, № 10. -С. 91—95.

Поступила 02.06.2015

Ю.И.Тарасевич, М.Ю.Трифенова, С.А.Доленко

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА АДСОРБЦИОННОЙ И АДАГУЛЯЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ *

Критически рассмотрены различные варианты удаления гуминовых кислот (ГК) из водных растворов. Показано, что наиболее эффективен адагуляционный метод очистки воды от ГК при совместном применении коагулянта и адсорбента.

Ключевые слова: адсорбция, коагуляция, адагуляция, каолинит, гуминовые кислоты.

ВВЕДЕНИЕ. Гуминовые кислоты (ГК) являются естественным компонентом поверхностных природных вод. В то же время их присутствие в питьевой воде нежелательно. Гуминовые кислоты негативно влияют на качество воды в нескольких направлениях: вызывая нежелательный цвет (желтовато-коричневатый) и вкус; выступая в качестве пищи для роста бактерий в системах водоснабжения. Они транспортируют связанные с ГК тяжелые металлы и биоциды (пестициды и гербициды) и дают высокие концентрации этих веществ в воде; реагируют с хлором во время очистки воды и образуют хлорированные органические соединения, некоторые из них известны как канцерогены для человека, например, тригалометаны [1]. Таким образом, удаление ГК из питьевой и технологической воды имеет большое значение.

Для очистки воды от ГК используют различные методы: осадительные (коагуляцию и флокуляцию с отстаиванием или механическим фильтрованием), мембранные (в частности, ультрафильтрацию), окислительные и адсорбционные [2]. Адсорбционный метод применяется для очистки сравнительно небольших объемов воды. Он характеризуется высокой эффективностью удаления и отсутствием вредных побочных продуктов [3]. Следует отметить, что эффективность метода определяется не только качеством достигаемых результатов, но и усилиями (затратами реагентов, электроэнергии и др.), прилагаемыми для их достижения.

В качестве сорбентов возможно использование различных природных (слоистые и каркасные силикаты, оксиды алюминия и железа, хитозан), модифицированных (кислотно-активированные и органо-модифицированные силикаты, активированные угли) и синтетических (обменные смолы и полимеры) материалов (см. работы [1, 3–9]). Однако при больших объемах очистки воды преимущественно применяются осадительные методы извлечения ГК.

Перспективным также является метод, объединяющий коагуляцию с адсорбцией. Введение в очищаемую воду наряду с коагулянтом, например сернокислым алюминием, активной адсорбционной добавки (бентонитовые и каолинитовые глины [4] или пылевидный клиноптилолит [10]) положительно сказывается на результатах очистки. Метод очистки, предполагающий взаимное слипание разнородных коллоидных частиц, принято называть гетерокоагуляцией, а в случае применения “макрочастиц” осадителя — адагуляцией или гетероадагуляцией [4, 11]. Однако он еще недостаточно используется в промышленной практике, в частности, из-за отсутствия целенаправленных исследований по сравнительной оценке коагуляционного, адсорбционного и адагуляционного (гетерокоагуляционного) методов очистки воды. Именно этому посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Как адсорбат использовали препарат натриевой соли гуминовой кислоты (ГNa) фирмы Aldrich, вод-

* Работа выполнена в рамках проекта “Разработка органо-минеральных материалов на основе осадков водопроводных станций с целью их применения в водоочистке в качестве сорбентов и в сельском хозяйстве для повышения урожайности грунтов” Целевой комплексной программы исследований НАНУ “Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства”.

ные растворы которого готовили на дистиллированной воде. Некоторые его характеристики (молекулярно-массовое распределение, размер частиц) подробно изучены в работе [12].

В работе исследованы:

— адсорбция ГNa на природном силикате. В качестве сорбента выбран каолинит Глуховского месторождения (Украина), который был предварительно тщательно очищен в соответствии с [13]. Он является представителем группы глинистых алюмосиликатов, составляющих значительную часть илистых фракций донных отложений и коллоидных фракций поверхностных вод. В научной литературе основное внимание уделяется монтмориллониту (бентониту) [1, 14, 15], поскольку он обладает высокой удельной поверхностью и большой емкостью катионного обмена. Следует, однако, отметить, что макромолекулы ГК не проникают в межслоевые промежутки слоистых силикатов с расширяющейся структурной ячейкой [4, 16]. Поэтому альтернативными материалами могут служить слоистые силикаты с жесткой структурной ячейкой и развитой поверхностью, превосходящей внешнюю поверхность монтмориллонита ($S = 39\text{--}60\text{ м}^2/\text{г}$) [13]. Величина внешней поверхности использованного в данной работе каолинита Глуховского месторождения составляет $70\text{ м}^2/\text{г}$;

— адсорбция ГNa на полученных ранее [17, 18] образцах каолинита, замещенного поверхностно-активным веществом (цетилпиридином) и катионным полиэлектролитом (полигексаметиленгуанидином). Известно [19–21], что такое модифицирование повышает эффективность адсорбции органических веществ, в том числе ГК;

— адагуляция ГNa совместно с природным каолинитом в присутствии флокулянта, применяемого в водоочистке — гидрохлорида полигексаметиленгуанидина (ПГМГ-ГХ), в количестве, аналогичном его количеству на поверхности ПГМГ-замещенного каолинита;

— адагуляция ГNa совместно с природным каолинитом в присутствии двухзарядного электролита—коагулянта (хлорида кальция). В сравнительных исследованиях был использован этот коагулянт для упрощения изучаемых модельных систем, поскольку сульфат алюминия, гидролизуясь, образует хлопья гидроксида алюминия, являющиеся сорбентом, что не позволяет в чистом виде рассмотреть адагуляционную очистку;

— флокуляция ГNa в присутствии ПГМГ-ГХ в количестве, аналогичном его количеству на поверхности ПГМГ-замещенного каолинита;

— коагуляция ГNa в присутствии CaCl_2 .

Для изучения процессов извлечения ГNa из водных растворов различными методами производили следующие операции. В конические колбы емкостью 100 см^3 помещали сухие навески тонкой фракции ($<0.2\text{ мм}$) природного или модифицированного каолинита по 0.1 г , потом приливали по 50 см^3 приготовленных в мерных колбах рабочих растворов ГNa или ГNa + CaCl_2 , а в случае исследования влияния флокулянта на извлечение ГNa небольшие количества растворов ПГМГ-ГХ добавляли через 15 мин после смешения каолинита с растворами ГNa, давая возможность силикату диспергироваться. Для достижения равновесия колбы встряхивали на механическом вибраторе в течение 12 ч. Затем твердую фазу отделяли от жидкой путем центрифугирования при 8000 об/мин . Аналогичным манипуляциям подвергались растворы ГNa + CaCl_2 и ГNa + ПГМГ-ГХ (с различным содержанием компонентов) без сорбента. Содержание ГNa в водной фазе определяли спектрофотометрическим методом при $\lambda = 260\text{ нм}$, позволяющим находить минимальную концентрацию гумата, равную 0.2 мг/дм^3 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На рис. 1 показаны изотермы адсорбции ГNa на природных и модифицированных образцах каолинита. Сопоставление полученных результатов по сорбции гумата натрия на природном каолините (рис. 1, кривая 1) с литературными данными показывает, что (в отличие от каолинитов с низкой удельной поверхностью [22–25]), высокодисперсный каолинит не уступает по адсорбционной способности ни Са-форме монтмориллонита [4, 26, 27], ни палыгорскиту [3]. Этот факт обусловлен высокой дисперсностью сорбента, не уступающей или даже превосходящей дисперсность монтмориллонита.

Как видно из представленных на рис. 1 (кривые 2,3) данных, модифицирование приводит к существенному росту адсорбционной способности каолинита по отношению к ГК. Причина этого, возможно, кроется в том, что вследствие модифицирования отрицательный заряд поверхности каолинита в значительной степени компенсируется положительно заряженными иона-

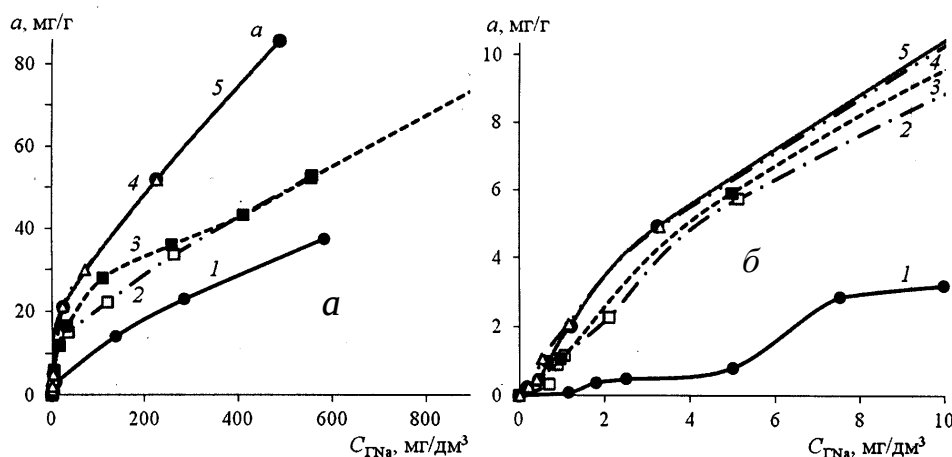


Рис. 1. Изотермы адсорбции ГК на природном (1), ПГМГ- (2) и ЦП-каолинитах (3); на природном каолините в присутствии 76.857 мг/дм³ ПГМГ-ГХ (4) и 420 мг/дм³ CaCl₂ (5): а — общий вид; б — начальные участки.

ми модификаторов, таким образом снижается электростатическое отталкивание между одноименно заряженными частицами сорбента и ГК.

С другой стороны, возможно, имеет место и непосредственное взаимодействие ГК с модификатором. Ранее нами было показано, что сорбция относительно небольших органических анионов на этих же модифицированных силикатах осуществляется благодаря образованию ионных ассоциатов органический анион/катионный модификатор [20, 21]. Электростатическое взаимодействие ГК с модификаторами может проходить посредством разрыва некоторого количества связей функциональная группа модификатора—активный центр силиката и образования связей катионная группа модификатора—карбоксильная группа ГК. При таком взаимодействии в случае полимерного модификатора (ПГМГ-ГХ) должны образовываться сложные комплексы ГК—ПГМГ—каолинит. Если же в качестве модификатора использовали КПАВ, в системе образовывались ионные ассоциаты ЦП—ГК. Ввиду большой углеводородной составляющей и нейтрализации зарядов эти ассоциаты должны проявлять склонность к агрегации и адсорбции (или адагуляции) на поверхности сорбента.

Для выяснения вклада матрицы минерала и модифицирующего агента в сорбционное поглощение ГК были проведены эксперименты, которые показали, что раздельное внесение в очищаемую воду с ГНa природного каолинита и мо-

дификатора, являющегося флокулянтом, в количестве, равном его количеству на модифицированном каолините (рис. 1, кривые 5) повышает эффективность адсорбции. Аналогичный результат получен при адсорбции ГНa на природном каолините в присутствии коагулянта CaCl₂ (кривые 4). Следует отметить, что в этих системах происходит не только адсорбция, но и адагуляция. Причем при небольших концентра-

циях ГК, которые и характерны для природных вод, именно адагуляция, очевидно, играет наиболее существенную роль (рис. 1, б). Такие выводы согласуются с известными из литературы сведениями о том, что высокие концентрации 1:1 зарядных электролитов увеличивают вероятность гетерокоагуляции гуминовых и фульвокислот с монтмориллонитом в сложном гетерокоагуляционно-адсорбционном взаимодействии ГК с минералом [28], а небольшие количества коагулянтов и флокулянтов улучшают взаимодействие и осаждение частиц силикатов с бактериями и вирусами [29].

В исследуемых трехкомпонентных системах происходит следующее. Несущие положительные заряды флокулянт и коагулянт, взаимодействуя с ГНa, компенсируют отрицательные заряды его карбоксильных групп, вследствие чего частицы гумата начинают слипаться между собой и прилипать к частицам силиката (в соответствии с теорией гетерокоагуляции Дерягина [11]).

Как следует из приведенного обсуждения, термины “адсорбция” и “изотерма адсорбции” не совсем адекватны происходящим в рассматриваемых системах процессам. На сложность и многофакторность процессов “сорбции” из растворов в свое время обращала внимание автор работы [30]. Однако считаем, что анализ зависимостей, названных этим общим термином “адсорбция”, в данном случае вполне правомочен для сравнения адсорбционного и адагуля-

ционного методов извлечения ГК.

Анализ зависимостей степени извлечения ГК (R) от концентрации ($C_{\text{ГNa}}$) на природном и модифицированном каолините, а также при раздельном введении в раствор ГК каолинита и модификатора в тех же количествах (рис. 2, кривые 1–4) указывает на однотипный характер взаимодействия в данных системах. Таким образом, в основе извлечения ГК из водных сред в присутствии каолинита лежит адсорбционное взаимодействие ГК—силикат, осложненное в благо-

приятную сторону влиянием взаимодействия модификатора с поверхностью силиката и с ГК.

Для наиболее корректного сопоставления результатов применения методов адсорбции, адагуляции, коагуляции и флокуляции для очистки воды от ГК, а также для определения роли взаимодействий между различными компонентами в исследуемых системах, далее рассмотрим данные по степени извлечения ГК (R) в различных двух- и трехкомпонентных системах (рис. 2 и 3, таблица).

Во всех случаях в присутствии каолинита ход кривых зависимости степени извлечения ГК от концентрации ГК ($R = f(C_{\text{ГNa}})$) подобен: с ростом концентрации R резко возрастает, а потом плавно снижается (рис. 2, кривые 1–4). При этом наличие дополнительных компонентов улучшает как R_{max} , так и R в растворах с низкими концентрациями ГК (обычными для природных поверхностных вод). Рост R при невысоких концентрациях указывает на увеличение сродства сорбата к поверхности сорбента благодаря изменению состояния ГК, а именно — ассоциации отдельных молекул в надмолекулярные ассоциаты (НА) ГК.

Снижение $C_{\text{ГNa равн}}$, при которой наблюдается R_{max} (таблица, системы 1–4), указывает на то, что добавленные компоненты способствуют ассоциации, агрегации или флокуляции ГК, то есть надмолекулярные образования (НО) формируются при более низких концентрациях, чем

в чистом растворе ГNa. К тому же, ионы кальция и ПГМГ, по-видимому, увеличивают размер образующихся НО (что проявляется в помутнении растворов ГNa при добавлении указанных компонентов), таким образом повышая сорбцию ГК на каолините во всем исследуемом интервале концентраций ГК. Кроме того, двухзарядные катионы и поликатионы могут образовывать “мостики” между сорбентом и сорбатом при одновременном взаимодействии одного иона с актив-

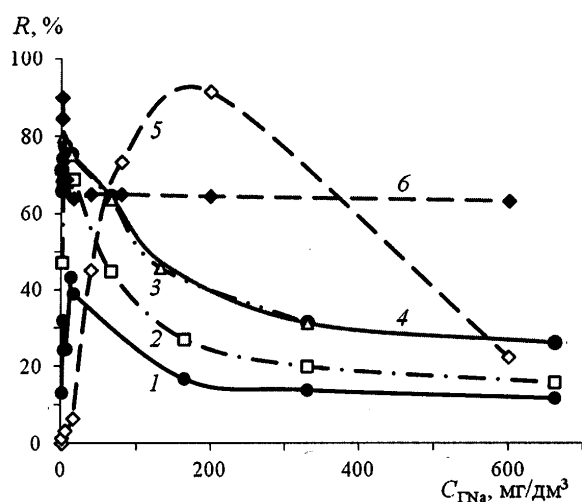


Рис. 2. Зависимости степени извлечения ГК (R) от концентрации ГК в системах, описанных в таблице (номера кривых соответствуют порядковым номерам систем).

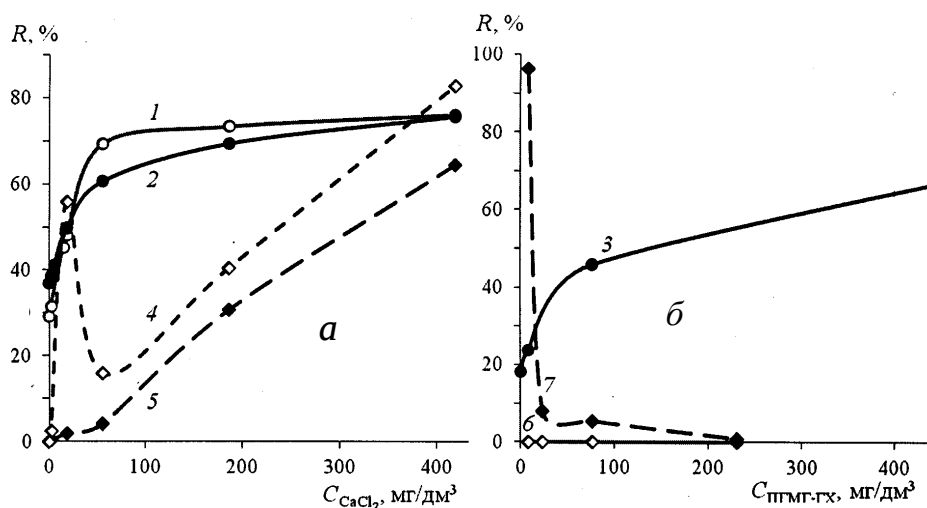


Рис. 3. Зависимости степени извлечения ГК от концентрации CaCl_2 (а) и ПГМГ-ГХ (б) при адагуляционном (1–3) и коагуляционно-флокуляционном (4–7) методах. $C_{\text{ГNa}}$, мг/дм³: 2.1 (1,4,6); 2—13.2 (2,5,7); 132.3 (3).

Данные, характеризующие эффективность различных методов очистки воды от ГК

№ п/п	Система	R при $C_{ГNa} = 1.3$ мг/дм ³ , %	R_{max} , %	$C_{ГNa}$	$C_{ГNa}$ равн
				при R_{max} , мг/дм ³	
1	Каолинит природный + ГNa	13.1	43.2	13.2	7.5
2	ПГМГ—каолинит + ГNa	47.1	68.7	16.4	5.1
3	Каолинит природный + ГNa + ПГМГ-ГХ; $C(ПГМГ-ГХ) = 76.857$ мг/дм ³	69.8	80.0	2.6	0.5
4	Каолинит природный + ГNa + CaCl ₂ ; $C(CaCl_2) = 420$ мг/дм ³	66.0	77.3	5.3	1.2
5	ГNa + ПГМГ-ГХ; $C(ПГМГ-ГХ) = 76.857$ мг/дм ³	0.65	91.5	200.0	17.0
6	ГNa + CaCl ₂ ; $C(CaCl_2) = 420$ мг/дм ³	86.5	90.0	0.8	0.08

ным центром силиката и кислотной группой ГК. Возможно, этим объясняется почти полная идентичность изотерм адсорбции ГК на каолините в присутствии CaCl₂ и ПГМГ-ГХ (рис. 1, кривые 3, 4).

Отмеченное выше плавное снижение степени извлечения сорбата, обычно отражающее постепенное заполнение поверхности сорбента (или активных центров на поверхности), при высоких концентрациях ГК (более 200 мг/дм³) несколько замедленно, то есть приближается к горизонтальной линии (рис. 2, кривые 1–4), что соответствует отсутствию горизонтального участка на изотермах адсорбции ГК в области высоких концентраций (рис. 1, а). Судя по всему, к процессу адсорбции подключаются процессы адагуляции и соосаждения надмолекулярных ассоциатов, агрегатов или флоккул ГК на каолините.

Следует отметить, что характер зависимостей $R = f(C_{ГNa})$ при очистке флокуляцией и коагуляцией (рис. 2, кривые 5, 6, таблица, системы 5, 6) сильно отличаются друг от друга и от рассмотренных случаев адсорбции и адагуляции. Как видно, поликатионный флокулянт очень плохо осаждает ГК из разбавленных растворов, а R_{max} приходится на относительно высокую концентрацию ГNa (рис. 3, таблица, система 6), соответствующую соотношению количества взаимодействующих активных групп ГК и ПГМГ-ГХ, равному 1:1. Катионы кальция, напротив, осаждают ГК на 90–64 % во всем исследуемом интервале концентраций ГNa, максимально извлекая гуматы из наиболее разбавленных растворов. В данном случае, по-видимому, на характер зависимости $R = f(C_{ГNa})$, величину и положение R_{max} большее влияние оказывает при-

рода осаждающего агента и соотношение компонентов.

Для уточнения влияния указанных факторов рассмотрим зависимости степени извлечения ГК от концентрации реагента в случаях адагуляционного и коагуляционно-флокуляционного методов (рис. 3). Видно, что при адагуляции добавление относительно небольших количеств противоионов приводит к значительному улучшению извлечения ГК — кривые 1–3 идут круто вверх. При добавлении же больших количеств противоионов рост степени извлечения ГК замедляется. Причем эта тенденция выражена тем сильнее, чем ниже концентрация ГК. Так, при $C_{ГNa} = 2.1$ мг/дм³ (кривая 1) на зависимости наблюдается практически горизонтальный участок в области высоких концентраций CaCl₂.

В отсутствие сорбента влияние концентрации CaCl₂ и ПГМГ-ГХ на степень извлечения ГК сильно различается. Это, очевидно, обусловлено различным характером взаимодействия ГК с этими реагентами и различными механизмами осаждения ими ГК.

Осаждение ГК с помощью CaCl₂ осуществляется, по-видимому, преимущественно посредством коагуляции. При этом, в соответствии с классическими представлениями, существует некоторая критическая концентрация коагулянта ($C_k(CaCl_2) \approx 56$ мг/дм³ ≈ 0.5 ммоль/дм³), при которой происходит резкое улучшение извлечения ГК (рис. 3, кривые 4, 5). Необходимо, однако, дополнительно обсудить случай разбавленного раствора ГNa ($C_{ГNa} = 2.1$ мг/дм³) (кривая 4). Максимум на этой кривой в области концентраций CaCl₂ ниже C_k указывает на то, что в данном случае имеет место другой, некоагуляционный, механизм осаждения ГК. Возможно, осаждение

здесь происходит не из-за сжатия двойного электрического слоя, а за счет мостиковых связей, то есть связей одного иона Ca^{2+} с двумя разными молекулами ГК. При несколько большем количестве Ca^{2+} таких связей, по-видимому, образуется меньше, поэтому и степень извлечения ГК существенно ниже. При достижении же C_k включается коагуляционный механизм осаждения ГК. Ранее [31] нами было показано, что в разбавленных растворах ГНa ($C_{\text{ГНa}} < 5 \text{ мг/дм}^3$) в присутствии CaCl_2 (в указанной работе была использована $C(\text{CaCl}_2) = 180 \text{ мг/дм}^3$) значение коэффициента экстинкции уменьшается до величины, характерной для более концентрированных растворов ГНa, то есть соответствующей ассоциированному состоянию ГНa. Возможно, ход рассматриваемых кривых 4 и 5 (рис. 3) в области концентраций CaCl_2 выше C_k аналогичен благодаря одинаковому (ассоциированному) состоянию гумата в данной области концентраций CaCl_2 .

Извлечение ГК из раствора при помощи катионного полиэлектролита (ПГМГ-ГХ) происходит, очевидно, путем флокуляции. Однако используемый в работе препарат обладает относительно невысокой молекулярной массой (около 4.5 кДа [18]). Возможно, в связи с этим он оказался совершенно неэффективным для разбавленного раствора ГНa (рис. 3, кривая б), поскольку молекула ПГМГ-ГХ не смогла при такой низкой концентрации коллоида одновременно сорбироваться на двух отдельных частичках ГНa, связав их. С другой стороны, при большом избытке полиэлектролита относительно гумата следует ожидать стабилизацию системы благодаря образованию адсорбционных слоев полимера на поверхности частиц. На такую возможность указывает и ход кривой 7 — степень извлечения ГК очень высока при небольшой концентрации флокулянта и резко падает при увеличении концентрации последнего.

ВЫВОДЫ. Проведенные исследования показали, что наиболее эффективным методом извлечения ГК из воды является адагуляционный. Например, из 50 дм^3 раствора, содержащего 2.1 мг/дм^3 ГК, при совместном использовании 0.1 г каолинита и 56 мг/дм^3 CaCl_2 извлекается 69 % ГК, а при раздельном их применении, соответственно, только 29 и 16 %.

РЕЗЮМЕ. Критично розглянуто різні варіанти видалення гумінових кислот (ГК) з водних розчинів. Показано, що найбільш ефективним є адагуляційний метод очищення води від ГК при спільному застосуванні коагулянту й адсорбенту.

Ключові слова: адсорбція, коагуляція, адагуляція, каолінит, гумінові кислоти.

SUMMARY. Critically reviewed various options for the removal of humic acids (HA) from aqueous solutions. It is shown that the most effective method of water purification from HA is adagulation in the joint application of the coagulant and adsorbent.

Keywords: adsorption, coagulation, adagulation, kaolinite, humic acids.

ЛИТЕРАТУРА

1. Doulia D., Leodopoulos Ch., Gimouhopoulos K., Rigas F. // J. Colloid Interface Sci. -2009. -**340**. -P. 131—141.
2. Запольський А.К. Водопостачання, водовідведення та якість води. -Київ: Виш. шк., 2005.
3. Wang M., Liao L., Zhang X., Li Zh. // Appl. Clay Sci. -2012. -**67-68**. -P. 164—168.
4. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. -Киев: Наук. думка, 1981.
5. Когановский А.М., Клименко Н.А., Савчина Л.А. // Химия и технол. воды. -2001. -**23**, № 4. -С. 354—363.
6. Стельмачук В., Савчина Л.А. // Там же. -2002. -**24**, № 4. -С. 372—383.
7. Chang M.-Y., Juang R.-Sh. // J. Colloid Interface Sci. -2004. -**278**. -P. 18—25.
8. Qin X., Liu F., Wang G. // Chem. Eng. J. -2012. -**209**. -P. 458—463.
9. Chen J.P., Wu Sh. // J. Colloid Interface Sci. -2004. -**280**. -P. 334—342.
10. Остапко В.Т., Тарасевич Ю.И., Кулишенко А.Е., Синельник Н.А. // Химия и технол. воды. -1990. -**12**, № 9. -С. 819—821.
11. Дерягин Б.В. // Коллоид. журн. -1954. -**16**, № 6. -С. 425—438.
12. Тарасевич Ю.И., Трифонова М.Ю., Маринин А.И. и др. // Доп. НАН України. -2014. -№ 8. -С. 109—115.
13. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. -Киев: Наук. думка, 1975.
14. Leodopoulos Ch., Doulia D., Gimouhopoulos K., Triantis T.M. // Appl. Clay Sci. -2012. -**70**. -P. 84—90.
15. Bringle C. D., Shibi I.G., Vinod V.P., Anirudhan T.S. // J. Sci. Ind. Res. -2005. -**46**. -P. 782—788.
16. Tan K.H., McCreery R.A. // Proc. Intern. Clay Conf. -1975. -Illinois: Appl. Publ. Ltd., 1975. -P. 629—641.
17. Трифонова М.Ю., Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В. и др. // Химия и технол. воды. -2008. -**30**, № 3. -С. 293—303.

18. Трифонова М.Ю., Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В. и др. // Химия и технол. воды. -2009. -**31**, № 3. -С. 262—273.
19. Anirudhan T.S., Ramachandran M. // Appl. Clay Sci. -2007. -**35**. -Р. 276—281.
20. Трифонова М.Ю., Доленко С.А., Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И. // Коллоид. журн. -2011. -**73**, № 4. -С. 529—534.
21. Трифонова М.Ю., Доленко С.А., Тарасевич Ю.И. и др. // Химия и технол. воды. -2011. -**33**, № 5. -С. 477—487.
22. Elfarissi F., Pefferkorn E. // Colloids Surf. A. -2000. -**168**. -Р. 1—12.
23. Saada A., Breeze D., Crouzet C. et al. // Chemosphere. -2003. -**51**. -Р. 757—763.
24. Murphy E.M., Zachara J.M., Smith S.C. et al. // Environ. Sci. Technol. -1994. -**28**, № 7. -Р. 1291—1299.
25. Zhang L., Luo L., Zhang Sh. // Colloids Surf. A. -2012. -**406**. -Р. 84—90.
26. Theng B.K.G. // New Zealand J. Sci. -1976. -**19**. -Р. 57—59.
27. Besse-Hoggan P., Alekseeva T., Sancelme M. et al. // Environ. Pollut. -2009. -**157**. -Р. 2837—2844.
28. Tombacz E., Abraham I., Szanto F. // Appl. Clay Sci. -1990. -**5**. -Р. 265—270.
29. Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. -Киев: Наук, думка, 1980.
30. Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов. -Л.: Наука, 1991.
31. Тарасевич Ю.И., Доленко С.А., Трифонова М.Ю., Алексеенко Е.Ю. // Коллоид. журн. -2013. -**75**, № 2. -С. 230—236.

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

Поступила 24.06.2015

УДК 541.13

О.Н.Мустяца

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ КАРБОНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРИРОДУ ПРОВОДИМОСТИ СТИБНИТА

Исследована удельная электропроводность расплавов систем $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Me}_2\text{CO}_3$, где $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$, во всем интервале составов при температурах от $t_{\text{пл}}$ до 1000°C . В расплавах $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3$, как наиболее перспективных для применения в промышленных технологиях, изучены доля ионной проводимости, растворимость сурьмы и электролиз в зависимости от состава и температуры. Трансформация природы проводимости Sb_2S_3 (стибнит) под воздействием карбонатов щелочных металлов объясняется с позиций феноменологической теории полифункциональности проводимости халькогенидных систем [1]. Замена щелочного металла на более тяжелый в карбонатах ведет к закономерным изменениям в величинах электропроводности и температурах плавления образцов систем $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Me}_2\text{CO}_3$, практически не сказываясь на характере взаимодействия и трансформации природы проводимости Sb_2S_3 от ионно-электронной до ионной.

Ключевые слова: стибнит, карбонаты щелочных металлов, природа проводимости, растворимость сурьмы, электролиз.

ВВЕДЕНИЕ. В сурьмяном производстве на стадии пирометаллургического передела рудных материалов в зависимости от целей плавок широко используются в качестве ошлаковующих, флюсующих и солеобразующих веществ карбонаты натрия, калия и кальция [2, 3]. Если влияние этих соединений на технологические процессы достаточно изучено, то суть взаимного влияния компонентов на природу проводимости исходных материалов, основным из которых является стибнит (минеральная форма сульфида сурьмы), требует дополнительных исследований. Сульфид сурьмы, как основная составляющая промышленного сырья, обладает выраженной полифункциональной проводимостью [4], основной вклад в которую при низких температурах ($550\text{—}650^\circ\text{C}$) вносит ионная составляющая, а далее, с ростом температуры, ощущаемой становится полупроводниковая составляющая проводимости. Естественным и необходимым с практической и теоретической точек зрения представляется исследование температурной и концентрационной зависимости физико-химического воздействия добавок карбоната натрия, обладающего типично ионной проводимостью, на природу проводимости полифункционального проводника (Sb_2S_3) и сопостав-

ление (скорее с теоретической точки зрения) влияния замены натрия на литий и калий в карбонате на величины и особенности в характере проводимости образующихся растворов в системах $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Me}_2\text{CO}_3$, где $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Синтезированы образцы систем $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Me}_2\text{CO}_3$ в полном интервале составов через каждые 10 % мол. В качестве исходных материалов служили: стибнит (Sb_2S_3), полученный зейгерованием штучного концентрата Кадамджайского сурьмяного комбината (технический); карбонаты лития, натрия и калия (ч.д.а.). Синтез образцов проводили сплавлением тщательно перемешанных, рассчитанных количеств компонентов в стеклоуглеродных тиглях марки СУ-2000 в инертной атмосфере аргона над расплавом при температуре 700°C , при периодическом перемешивании методом встряхивания.

Исследовали удельную электропроводность расплавов (κ) всех систем $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Me}_2\text{CO}_3$, ионную долю проводимости (v_i), а также растворимость сурьмы (S_{Sb}) в расплавах системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3$ и электролиз образцов этой же системы в зависимости от разных факторов, поскольку материалы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3$ являются наиболее распространенными и доступными в техниче-

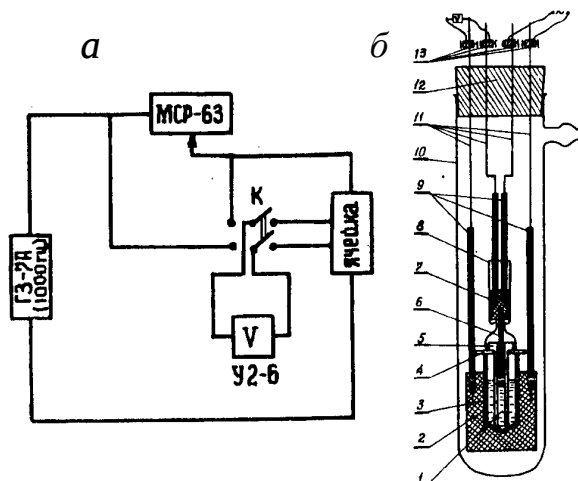
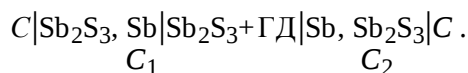


Рис. 1. Электрическая схема для определения общей электропроводности агрессивных расплавов (а) и ячейка для исследования (б): 1 – расплав; 2 – графитовый блок; 3 – стеклоуглеродный тигель; 4 – алундовая крышка; 5 – алундовый капилляр; 6 – стеклоуглеродный стержень-электрод; 7 – графитовая муфта; 8 – кварцевая трубка-фиксатор; 9 – кварцевые чехлы; 10 – кварцевый сосуд; 11 – молибденовые токоподводы; 12 – резиновая пробка; 13 – зажимы.

ком и экономическом плане.

Общая электропроводность образцов систем определялась контактным четырехзондовым методом, на переменном токе частотой 1 кГц (рис. 1).

Для определения доли ионной проводимости применяли метод, основанный на уравнении $E = v_i \cdot E_0$, справедливость которого была доказана Вагнером [5], Карпачевым и Пальгучевым [6]. В интервале температур 650–900 °С измерялась э.д.с. концентрационных цепей:



Детально методика и ячейка для изучения доли ионного переноса описаны в работе [7].

Следует отметить хорошую сходимость результатов с данными, полученными в работе [8] для расплава сульфида сурьмы.

Растворимость сурьмы в расплавах Sb_2S_3 – Na_2CO_3 исследовали по методике, предложенной Карпачевым с сотрудниками [9], основанной на потенциометрическом определении концентрации металла, растворённого в электролите. Этими авторами показано, что потенциал электрода, выполненного из графита или другого

инертного материала, зависит от концентрации растворенного металла. Снимается концентрационная зависимость потенциала этого электрода относительно электрода из того же металла, помещенного в расплав, насыщенный металлом. Концентрация растворенного металла может меняться либо электрохимически, либо путем внесения навесок металла в расплав. Состав насыщенного раствора определяется по нулевому значению э.д.с. такой цепи. Зависимость э.д.с. цепи от $\lg C$ представляет собой прямую линию, пересекающую ось абсцисс в точке, соответствующей составу насыщенного раствора. Ячейка для определения растворимости сурьмы в электролите представлена на рис. 2.

Электролит, насыщенный металлом, помещали в алундовую пробирку, стенки которой ставили до толщины 0.4–0.5 мм алмазным кругом для улучшения пропитки их расплавом и уменьшения сопротивления ячейки. Контакт с жидкой сурьмой,

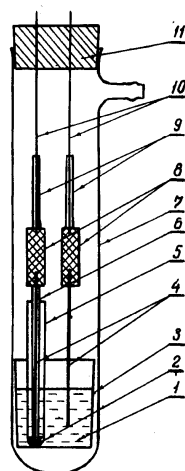


Рис. 2. Ячейка для исследования растворимости металла в электролите: 1 – расплав; 2 – сурьма; 3 – фарфоровый тигель; 4 – стеклоуглеродные стержни; 5 – алундовая пробирка; 6 – фарфоровый чехол; 7 – кварцевый сосуд; 8 – графитовые муфты; 9 – кварцевые чехлы; 10 – молибденовые токоподводы; 11 – резиновая пробка.

находящейся на дне пробирки, осуществляли посредством стеклоуглеродного стержня, зачехленного фарфоровой соломкой. Пробирку вставляли в фарфоровый тигель, с расплавом того же электролита, содержание металлической сурьмы в котором изменяли через 1 % мас. путем внесения навесок металла. В тигель с расплавом помещали электрод, выполненный из стеклоуглерода, который соединялся с молибденовым токоподводом графитовой муфтой. Снимали температурную зависимость э.д.с. такой ячейки для нескольких концентраций до тех пор, пока она не становилась равной нулю, то есть расплав в тигле насыщался сурьмой. Для проверки этой методики были проведены опыты по определению растворимости сурьмы в чистом стибните по мето-

ду изотермического насыщения расплава. Получено хорошее согласование результатов.

Для изучения зависимостей выхода сурьмы по току (η_{Sb}) от состава электролита, температуры и катодной плотности тока применяли ячейку простейшего типа.

При исследовании зависимости η_{Sb} от катодной плотности тока площадь электрода меняли таким образом, чтобы сила тока, пропускаемого через расплав, оставалась постоянной. Электролиз вели в условиях инертного газа над расплавом. После окончания процесса систему охлаждали, извлекали королёк металла, который очищали и взвешивали. Количество электричества определяли по медному кулонометру. При одинаковых условиях электролиз проводили 3–5 раз до получения воспроизводимых результатов.

Изучена удельная электропроводность расплавов систем $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Me}_2\text{CO}_3$ и перераспределение вкладов в проводимость расплавленного сульфида сурьмы под воздействием карбоната натрия. Электропроводность расплавов систем $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Me}_2\text{CO}_3$ исследовали в интервале составов от 0 до 100 % мол. Me_2CO_3 и температур 450–1000 °С. На рис. 3 приведены политермы к расплавов данных систем.

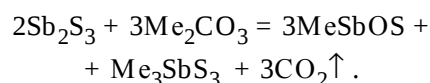
Для образцов всех систем закономерным является отклонение температурной зависимо-

сти электропроводности при введении карбонатов металлов от близкой к экспоненциальной, для индивидуального Sb_2S_3 , до линейной для растворов, содержащих 50 % мол. и более карбоната, что свидетельствует о значительной трансформации природы проводимости расплавов этих систем в сторону выраженной ионности химических связей.

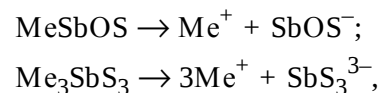
Отличие наблюдается в величинах электропроводности. В ряду $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Li}_2\text{CO}_3$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—K}_2\text{CO}_3$ для образцов, содержащих одинаковое количество карбонатов, электропроводность уменьшается, что связывается с индивидуальными особенностями карбонатов, к которых в ряду $\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3$ падает (так, при 900 °С κ для Li_2CO_3 равна 5.5, для Na_2CO_3 — 3.0, для K_2CO_3 — 2.0 См/см).

Наглядно взаимное влияние компонентов на электропроводность прослеживается на изотермах электропроводности (рис. 4) для всех систем, характер которых свидетельствует о химическом взаимодействии в растворах.

Наличие минимума на изотермах κ , близкого к составам, соответствующим 60 % мол. Me_2CO_3 , позволяет предположить, что взаимодействие может быть описано реакцией:



При этом образуется смесь окситио- и тиоантимонитов щелочных металлов, которые, являясь сложными молекулами с существенной долей ионного вклада в химическую связь, способны легко диссоциировать на ионы:



повышая тем самым ионную составляющую проводимости растворов систем. О преобразовании природы проводимости исходного сульфида сурьмы под воздействием карбонатов щелочных металлов свидетельствуют политермы κ , которые для всех расплавов систем $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—}$

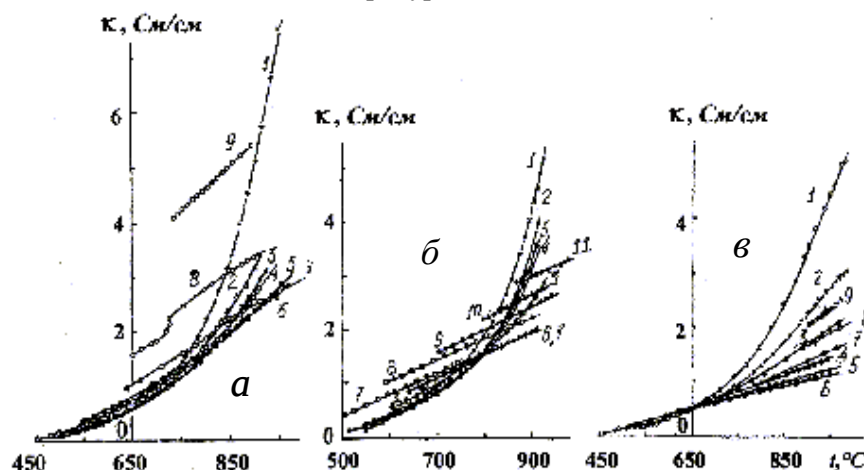


Рис. 3. Политермы электропроводности расплавов систем $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Me}_2\text{CO}_3$. а — $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Li}_2\text{CO}_3$: 1 — 0; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 30; 5 — 40; 6 — 50; 7 — 60; 8 — 80; 9 — 100 % мол. Li_2CO_3 ; б — $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3$: 1 — 0; 2 — 10; 3 — 30; 4 — 40; 5 — 50; 6 — 60; 7 — 70; 8 — 80; 9 — 90; 10 — 95; 11 — 100 % мол. Na_2CO_3 ; в — $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—K}_2\text{CO}_3$: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 40; 5 — 50; 6 — 60; 7 — 80; 8 — 90; 9 — 100 % мол. K_2CO_3 .

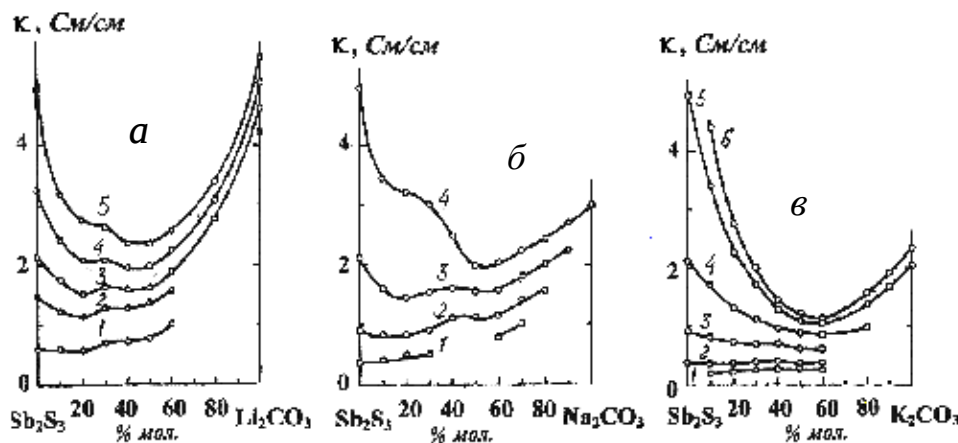


Рис. 4. Изотермы электропроводности растворов систем $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Me}_2\text{CO}_3$ (Me — Li, Na, K). а — 1 — 650, 2 — 750, 3 — 800, 4 — 850, 5 — 900 °С; б — 1 — 600, 2 — 700, 3 — 800, 4 — 900 °С; в — 1 — 500, 2 — 600, 3 — 700, 4 — 800, 5 — 900, 6 — 950 °С.

Me_2CO_3 с содержанием карбонатов 50 % мол. и более имеют линейный характер, положительный температурный коэффициент и соответствуют величинам κ в пределах 0.1—2.5 См/см.

Вывод о трансформации природы проводимости расплава стибнита в сторону ионности при добавлении карбонатов щелочных металлов подтверждается данными по непосредственному измерению изменения соотношения между вкладом в проводимость расплава стибнита при введении в него Na_2CO_3 . На рис. 5, а представлены политермы ионной доли проводимости расплавов $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3$.

Для всех расплавов наблюдается падение величины v_i с повышением температуры, причем

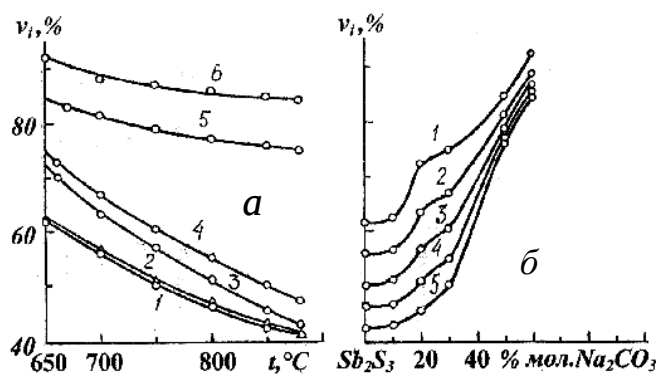


Рис. 5. Политермы (а) и изотермы (б) ионной доли проводимости расплавов систем $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3$. а — 1 — для Sb_2S_3 ; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 30; 5 — 50; 6 — 60 % мол. Na_2CO_3 ; б — 1 — 850; 2 — 800; 3 — 750; 4 — 700; 5 — 650 °С.

для расплавов, содержащих от 0 до 30 % мол. Na_2CO_3 , падение более резкое, чем для образцов с более высокой концентрацией карбоната натрия. Это связано с неполным подавлением электронного вклада в проводимость расплава и значительным возрастанием его доли при повышении температуры.

Изотермы доли ионного вклада в проводимость расплавов системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3$ приведены на рис. 5, б. Вве-

дение карбоната натрия в количествах до 30 % мол. приводит к небольшому увеличению доли ионной проводимости расплава и только после 30 % мол. наблюдается довольно резкое увеличение этой характеристики проводимости. Причины появления такой закономерности будут рассмотрены ниже. К сожалению, из-за экспериментальных трудностей (наблюдалась неустойчивая э.д.с. электрохимической цепи) не удалось определить состав с максимально возможной степенью подавления электронного вклада в проводимость при более высоких (60 % мол.) концентрациях карбоната натрия в расплаве. Максимальная доля ионной проводимости в расплавах системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3$ наблюдалась для образца, содержащего 60 % мол. Na_2CO_3 , и составляла 92 % при температуре 650 °С. Повышение доли ионной проводимости до таких величин дает основание отнести карбонат натрия к эффективным гетерополярным добавкам к сульфиду сурьмы с целью подавления в нём электронной проводимости.

Энергия активации ионной проводимости (ΔE_i) с увеличением содержания Na_2CO_3 в расплаве уменьшается и указывает на замену носителей заряда на более подвижные. Зависимость энергии активации ионной проводимости от состава расплавов системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3$ представлена ниже:

Na_2CO_3 , % мол.	0	10	20	30	40	50	60
ΔE_i , кДж/моль	51.44	41.40	35.55	30.53	27.18	24.67	18.40

Температурная зависимость электронной проводимости расплавов системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3$ подчиняется экспоненциальному закону. С увеличением содержания карбоната натрия в расплаве электронная проводимость снижается, причем уменьшается ее энергия активации (табл. 1), что указывает на ослабление ковалентных связей в расплаве, ответственных за электронную проводимость.

Т а б л и ц а 1

Зависимость энергии активации электронной проводимости и ее предэкспоненциального множителя ($\kappa_{\text{эл}}^0$) от состава расплавов $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3$

Na_2CO_3 , % мол.	$\Delta E_{\text{эл}}$, кДж/моль	$\kappa_{\text{эл}}^0 \cdot 10^{-3}$, См/см
0	84.90	9.95
10	80.29	7.41
20	76.53	4.25
30	72.77	2.45
40	61.06	0.52
50	47.68	0.15

Величина предэкспоненциального множителя, связанного с подвижностью электронов, также убывает с увеличением содержания карбоната натрия в расплаве.

В отличие от стибнита карбонат натрия сурьму не растворяет и введением его в расплав можно практически полностью подавить растворимость металла в образцах системы (рис. 6).

Кроме того, при введении в расплавленный

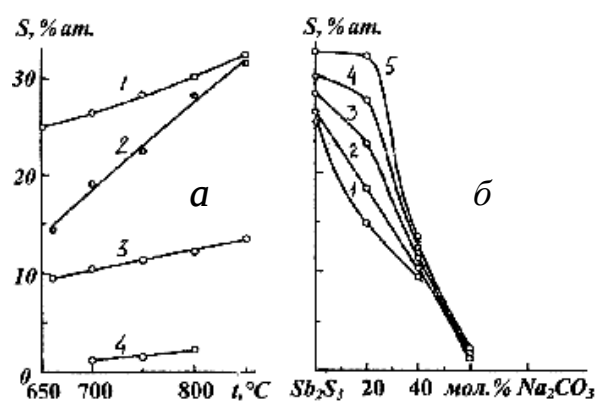


Рис. 6. Политермы (а) и изотермы (б) растворимости сурьмы в расплавах $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3$. а — 1 — для Sb_2S_3 ; 2 — 10; 3 — 30; 4 — 50 % мол. Na_2CO_3 ; б — 1 — для 650; 2 — 700; 3 — 750; 4 — 800; 5 — 850 °С.

сульфид сурьмы кислородсодержащих добавок образуются окситиоантимониты натрия, а в сульфидно-оксидных расплавах, как было показано ранее [10, 11], сурьма растворяется в меньшей степени, чем в сульфидных. Поэтому в расплавах сульфида сурьмы с кислородсодержащими гетерополярными добавками электролиз должен отличаться большей эффективностью.

Анализ данных по растворимости сурьмы в электролите и изменение доли ионного переноса в расплавах системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3$ показывает, что карбонат натрия может успешно и значительно эффективней, чем сульфид натрия, применяться в качестве гетерополярной добавки к стибниту при получении сурьмы электролизом расплавов. Наибольшая эффективность электролиза, предположительно, должна быть у составов, содержащих более 30 % мол. Na_2CO_3 , поскольку для них наблюдается малая растворимость металла и довольно высокая доля ионной проводимости. Увеличение содержания Na_2CO_3 в расплаве должно приводить к повышению выхода металла по току, так как при этом возрастает доля ионного переноса. Результаты, полученные при изучении растворимости, доли ионного переноса и электролиза хорошо согласуются между собой.

В расплавах системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3$ изучены выходы сурьмы по току в зависимости от состава и температуры при постоянной катодной плотности тока и напряжения на клеммах электролитической ванны, не превышающих 3 В. Для ряда низкоплавких составов электролиз проводили при температурах на 30–80 °С ниже температуры плавления металлической сурьмы, то есть с выделением на катоде твердого осадка. В этом случае, чтобы выделить сурьму в компактном виде, содержимое электролизера после проведения процесса электролиза нагревали на 100–120 °С выше температуры плавления металла, расплав выдерживали некоторое время в печи, а затем резко охлаждали. Результаты исследования приведены в табл. 2, 3.

Сравнивая результаты электролиза расплавов сульфидно-сульфидных и сульфидно-оксидных систем [1, 4], можно утверждать, что наиболее эффективной гетерополярной добавкой к стибниту (в промышленном электролизе) является карбонат натрия. С нашей точки зрения, при

Т а б л и ц а 2

Зависимость выходов сурьмы по току от состава расплавов системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3$ ($d_k = 2 \text{ А/см}^2$; $t = 700^\circ\text{C}$; $\tau = 60 \text{ мин}$)

Na_2CO_3 , % мол.	V, В	η_{Sb} , %	Na_2CO_3 , % мол.	V, В	η_{Sb} , %
10	2.0–2.5	63	50	2.0	79
20	2.0–2.5	69	60	2.0	68
30	2.0	74	70	2.3	79
40	2.1	82	80	2.4	73

Т а б л и ц а 3

Зависимость выходов сурьмы по току от температуры расплавов системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3$ ($d_k = 2 \text{ А/см}^2$; $V = 2.0\text{—}2.5 \text{ В}$; $\tau = 60 \text{ мин}$)

$t, ^\circ\text{C}$	Na_2CO_3 , % мол.				
	10	20	40	60	80
550	63	69	—	85	—
600	48	61	—	74	—
650	24	49	63	90	—
700	63	31	82	67	71
750	26	53	52	53	77
800	16	39	43	47	69
900			26		69

Т а б л и ц а 4

Температурный интервал исследования (Δt), величина и изменение электропроводности (Δk), теплота образования (ΔH_{298}°) и температурный коэффициент электропроводности ($\Delta k/\Delta t$) индивидуальных карбонатов лития, натрия и калия

Параметры	Li_2CO_3	Na_2CO_3	K_2CO_3
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	618	858	899
$-\Delta H_{298}^\circ$, кДж/моль	1215.6	1130.9	1146.1
Δt , $^\circ\text{C}$	730–880	860–1000	900–970
Δk , См/см	4.10–5.40	3.00–3.40	2.05–2.35
$\Delta k/\Delta t$, См/см·град	$8.66 \cdot 10^{-3}$	$2.86 \cdot 10^{-3}$	$4.28 \cdot 10^{-3}$

плавке промышленного сурьмяного сырья на штейн следует вводить в качестве ошлаковующей и гетерополярной добавки, подавляющей электронную составляющую проводимости стибнита, карбонат натрия. При этом получается элект-

ролит с минимальной способностью растворять металлическую сурьму.

Сопоставляя данные по электропроводности расплавов в ряду $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Li}_2\text{CO}_3$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—K}_2\text{CO}_3$, следует отметить, что замена щелочного металла в карбонате приводит к закономерному изменению физико-химических свойств расплавов систем, в соответствии с индивидуальными свойствами карбонатов щелочных металлов (табл. 4) и с их местонахождением в Периодической системе Д.И. Менделеева.

РЕЗЮМЕ. Досліджено питому електропровідність розплавів систем $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Me}_2\text{CO}_3$, де Me – Li, Na, K, у всьому інтервалі складів при температурах від $t_{\text{пл}}$ до 1000°C . Для розплавів $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3$, як найбільш перспективних для застосування у промислових технологіях, вивчено частку іонної провідності, розчинність сурми і електроліз у залежності від складу і температури. Трансформація природи провідності Sb_2S_3 (стибніт) під впливом карбонатів лужних металів пояснюється з позицій феноменологічної теорії поліфункціональності провідності халькогенідних систем. Заміна лужного металу на більш важкий у карбонатах супроводжується закономірними змінами у величинах електропровідності і температурах плавлення зразків систем $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Me}_2\text{CO}_3$, не відбиваючись, практично, на характері взаємодії і трансформації природи провідності Sb_2S_3 від іонно-електронної до іонної.

Ключові слова: стибніт, карбонати лужних металів, природа провідності, розчинність сурми, електроліз.

SUMMARY. The research of electrical conductivity of the melts of $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Me}_2\text{CO}_3$ systems, where Me – Li, Na, K, in all interval of composition at temperatures from t_{mp} to 1000°C was conducted. In such melts as $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3$, which are the most promising for use in industrial processes, the proportion of ionic conductivity, antimony's solubility and electrolysis were studied depending on composition and temperature. The transformation of the nature of the stibnite's (Sb_2S_3) conduction under the influence of alkaline metal carbonates is explained from the standpoint of the phenomenological theory of multifunctional conductivity of chalcogenide systems. Replacement of an alkaline metal in carbonates by the heavier one leads to natural changes in the values of electrical conductivity and melting temperatures of samples of $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3$ systems and almost doesn't affect the process of the interaction and transformation of the nature of the conduction Sb_2S_3 from ion-electron to ion.

Keywords: stibnite, alkali metal carbonates, nature of conductivity, solubility antimony, electrolysis.

ЛИТЕРАТУРА

1. Великанов А.А. Дис. ... докт. хим. наук. -Киев, 1971.
2. Сурьма / Под ред. С.М.Мельникова. -М.: Металлургия, 1977.
3. Копылов Н.И., Лата В.А., Тогузев М.З. Взаимодействия и фазовые состояния в расплавах сульфидных систем. -Алматы: Гылым, 2001.
4. Мустяца О.Н. Дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1970.
5. Wagner C. // Z. phys. Chem. -1933. -**B21**. -S. 25.
6. Карпачев С.В., Пальгуев С.Ф. // Электрохимия расплавленных солевых и твердых электролитов. Тр. Ин-та электрохимии Уральского филиала АН СССР. -1960. -Вып. I. -С. 97—100.
7. Загоровский Г.М. Дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1979.
8. Зинченко В.Ф. Дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1976.
9. Карпачев С.В., Стромберг А.Г. // Журн. физ. химии. -1939. -**13**, вып. 3. -С. 397—405.
10. Мустяца О.Н. // Тр. XII Рос. конф. "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов". -Екатеринбург, 22–26 сент. 2008 г. -Т. 2. -С. 185—188.
11. Мустяца О.Н. // Там же. -Т. 3. -С. 279—282.

Национальный транспортный университет
МОН Украины, Киев

Поступила 15.05.2015

О.В.Білий, Н.Є.Карловська

ЗАСТОСУВАННЯ ХРОНОПОТЕНЦІОМЕТРІЇ З КОНТРОЛЬОВАНИМ ЗМІННИМ СТРУМОМ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ *n*-БЕНЗОХІНОНУ І *n*-ДИГІДРОКСИБЕНЗЕНУ

Хронопотенціометрією з контрольованим синусоїдним струмом вивчено електрохімічні властивості кислих водних розчинів редокс-системи *n*-бензохінон—*n*-дигідроксибензен на платиновому мікроелектроді. Показано, що надшвидка зміна потенціалу поляризації електрода дає можливість виявляти більш тонкий механізм електродного процесу, зокрема, роль "кисневої" області потенціалів хімічно утвореного кисню для розчинів на сульфатному та на хлоридному фоні відповідно, а також-спряжених хімічних перетворень *n*-бензохінону.

Ключові слова: хронопотенціометрія, "киснева" область потенціалів, спряжені хімічні перетворення *n*-бензохінону.

ВСТУП. Електродний процес у редокс-системі *n*-бензохінон—*n*-дигідроксибензен відносять до таких, які не супроводжуються виникненням нової фази і тому дають можливість найбільш повно встановлювати основні закономірності чисто електрохімічної кінетики. Тому відомі численні публікації про використання постійнострумової вольтамперометрії в дослідженнях вищезазначеної системи [1—3]. Не дивлячись на це, єдиного погляду на природу поляризації, механізм процесу, недостатню відтворюваність поляризаційних залежностей немає. В роботах [2, 3] механізм електродного процесу описано або як двох-електронний, або як такий, що складається з двох послідовних одноелектронних. Вважають, що на вольтамперограмі перший оборотний максимум при потенціалі 0.67 В обумовлений електроокисненням *n*-дигідроксибензену, який подається на електрод дифузією з об'єму розчину. Другий максимум, при потенціалі 1.35 В, відповідає електроокисненню хемосорбованих молекул, які міцно зв'язані з поверхнею електрода і не дають оборотної хвилі. Перенесення електронів з участю молекул з об'єму розчину, у порівнянні з хемосорбованими, полегшене їх попередньою реорганізацією (зміна валентних кутів, довжин зв'язків) у потужному електричному полі електрода.

У даному дослідженні системи *n*-бензохінон—*n*-дигідроксибензен застосовано хронопотенціометрію з контрольованим змінним струмом (ХПКЗС) [4, 5], зокрема, за варіантом "шви-

дкість зміни потенціалу—потенціал" на гладкому платиновому мікроелектроді. Нині відомі, з використанням цього методу, публікації китайських електрохіміків [5], проте із застосуванням ртутного електрода. Висока швидкість зміни потенціалу поляризації індикаторного електрода за цим методом, зокрема, синусоїдним струмом, робить неістотними принципові відмінності твердого електрода від ртутного краплинного. Крім того, метод розширює інформацію про кінетику електродного процесу, дає можливість виявляти більш тонкий його механізм.

Урахувавши описаний в літературі механізм електродного редокс-процесу для системи *n*-бензохінон—*n*-дигідроксибензен на платиновому електроді при застосуванні постійнострумових методів [1—3] та результати даного дослідження з використанням ХПКЗС, ми сподівались показати вплив "кисневої" області потенціалів на механізм процесу у сульфатних розчинах, роль хімічно утвореного кисню при застосуванні хлоридного фону і, тим самим, проаналізувати схеми механізму для редокс-процесу в розчинах *n*-бензохінону і *n*-дигідроксибензену.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Електродна система містила робочий платиновий мікроелектрод з видимою поверхнею $7.06 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2$. Електрод регенерували механічно, хімічно та електрохімічно. Розроблена нами методика стандартизації гладкого платинового мікроелектрода за фоном, в разі застосування

ХПКЗС, узгоджується з наведеним у літературі поглядом на проблему відтворюваності поляризаційних залежностей [6]. Допоміжним електродом була внутрішня поверхня титанової електролітичної чарунки, електродом порівняння — насичений аргентхлоридний електрод. У ході експерименту розчин протікав через електролітичну чарунку.

Удосконалення електричної схеми, а саме введення в коло електродів постійної складової напруги [7], застосування комп'ютерної техніки для реєстрації, створення апаратно-програмного комплексу [8] значно підвищило відтворюваність та інформативність циклограм.

На характерній циклічній диференціальній хронопотенціограмі $dE/dt = f(E)$ (далі циклограма) деполаризатора з'являються зубці, западини, сповільнення зростання величини dE/dt . У даній роботі та частина кожної циклограми, що розташована вище вісі потенціалів, відповідає анодному процесу, а та, що нижче — катодному.

Досліджували розчини *n*-бензохінону та *n*-дигідроксibenзену на фоні хлоридної (1 моль/л) та сульфатної (0.5 моль/л) кислот. Концентрацію деполаризаторів змінювали від $1.0 \cdot 10^{-3}$ до $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, що забезпечувало отримання характерних циклограм.

Одержана циклограма розчину хлоридної кислоти як фону (рис. 1, а) при початковій анодній поляризації електрода, початковому потенціалі ($E_{\text{поч}}$) 0.1 В, розгортці потенціалу (РП) 1.0 В та тривалості стабілізації циклограми ($\tau_{\text{стаб}}$) має овальну форму. Тож вона зручна для зіставлення з характерною циклограмою деполаризатора. Сповільнення зростання dE/dt на анодній частині циклограми, в межах потенціалів 0.97—1.05 В, обумовлено можливістю електроокиснення хлорид-іонів і, тим самим, появою хімічно утвореного кисню [9]. Електровідновлення кисню фіксується як поява западини на катодній частині циклограми, що поглиблюється при збільшенні концентрації хлорид-іонів та РП.

За вищезазначених умов поляризації електрода у хлоридному розчині *n*-бензохінону (рис. 1) на анодній частині циклограми з'являється характерний зубець. При зростанні концентрації *n*-бензохінону глибина зубця збільшується, потенціал його зменшується від 0.60 до 0.53 В і гострота помітно слабшає. При збільшенні РП потенціал анодного зубця зростає. Зміну вели-

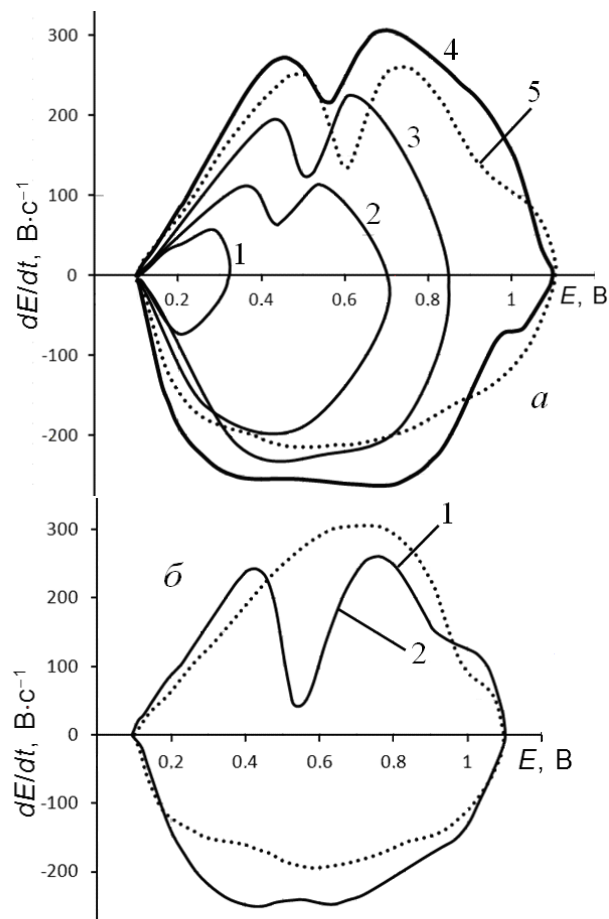


Рис. 1. Циклограми *n*-бензохінону на фоні НСl, $c = 1.0$ моль/л (початкова анодна поляризація; $E_{\text{поч}} = 0.1$): а — динаміка циклограм *n*-бензохінону ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л): РП = 0.32 (1); 0.69 (2); 0.85 (3); 1.0 В (4), $\tau_{\text{стаб}} = 10$ с; РП = 1.0 В (5), $\tau_{\text{стаб}} = 70$ с; б — *n*-бензохінону, $c = 8 \cdot 10^{-3}$ моль/л; РП = 1.0 В; $\tau_{\text{стаб}} = 70$ с.

чини потенціалу анодного зубця можна пояснити або зміною каталітичних властивостей поверхні електрода, або появою іншого відновника. Адже, крім *n*-дигідроксibenзену, утвореного при електровідновленні *n*-бензохінону, відновниками можуть бути і продукти гідроксилювання та гідрогенгалогенування *n*-бензохінону, а саме 1,2,4-тригідроксibenзен та 1,4-дигідрокси-3-хлоробензен. Останні, з погляду взаємного впливу атомів у молекулі, повинні проявляти більш сильні відновні властивості. При накладанні циклограм фону і *n*-бензохінону (рис. 1, б) як на анодній, так і катодній частинах циклограми *n*-бензохінону помітно вирізняються інтервали потенціалів областей адсорбційних процесів на елек-

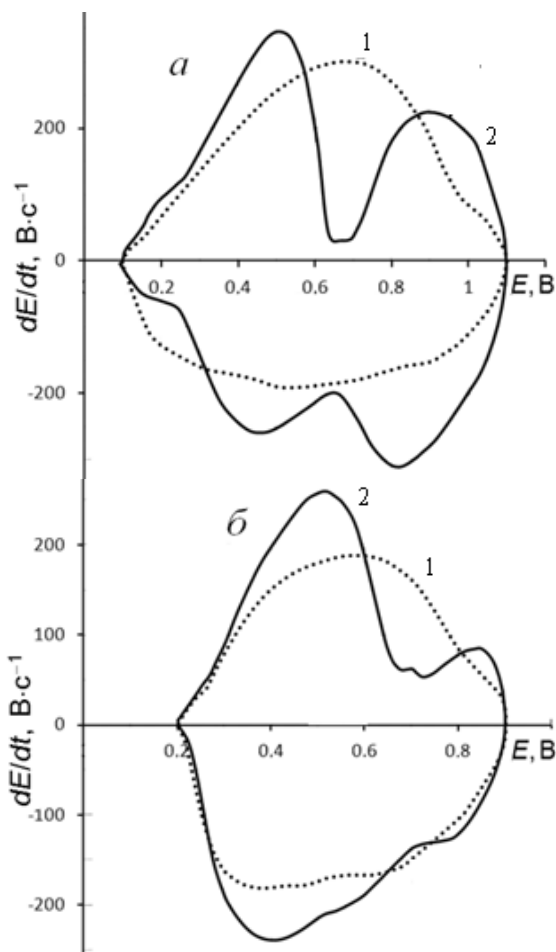


Рис. 2. Циклограми *n*-дигідроксибензену (2) (початкова анодна поляризація; фон HCl (1), $c = 1.0$ моль/л): а — $c = 8 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $E_{\text{поч}} = 0.10$ В; РП = 1.0 В; б — $c = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $E_{\text{поч}} = 0.20$ В; РП = 0.7 В.

троді. Згідно з теорією ХПКЗС, вони відповідають виходу контуру циклограми деполаризатора за межі контуру циклограми фону.

За аналогічних, що й для розчинів *n*-бензохінону, умов поляризації електрода у хлоридних розчинах *n*-дигідроксибензену на анодній частині циклограми (рис. 2, а) теж спостерігається характерний зубець у межах потенціалів 0.65—0.67 В, проте значно тупіший (швидше злегка роздвоєний) і при збільшенні концентрації *n*-дигідроксибензену величина його потенціалу не змінюється. Тож електроокиснюється, вірогідно, лише *n*-дигідроксибензен і перенапряга його електроокиснення вища, ніж для продукту хімічного перетворення *n*-бензохінону. Більш гострий зубець при 0.64 В має місце на катодній частині

циклограми. Менша глибина катодного зубця, у порівнянні з анодним, обумовлена меншою концентрацією *n*-бензохінону, утвореного при електроокисненні *n*-дигідроксибензену, який витрачається на хімічну взаємодію з водою та хлоридною кислотою. Крім того, впливає і ослаблення здатності до адсорбції хіноїдного кільця у порівнянні з бензоїдним. На циклограмах *n*-дигідроксибензену теж помітно вирізняються інтервали потенціалів адсорбції деполаризатора на електроді. Скорочення інтервалу потенціалів поляризації ($E_{\text{поч}} = 0.2$ В, РП = 0.7 В) змінює параметри циклограми, а саме, помітно вирізняються уже два анодних зубці (0.67, 0.72 В), як роздвоєння тупого зубця (0.67 В) (рис. 2, б). Це узгоджується з думкою про більшу імовірність двох послідовних одноелектронних процесів. Перший з них відповідає втраті електрона молекулою *n*-дигідроксибензену, а другий — втраті електрона катіон-радикалом. Одержаний при цьому бікатіон-радикал депротонізується з утворенням *n*-бензохінону. За таких умов поляризації електрода замість катодного зубця виявляється сповільнення зростання dE/dt при 0.67—0.77 В.

Для розчинів *n*-дигідроксибензену на хлоридному фоні збіг потенціалів анодного і катодного зубців (0.67 В) вказує, на відміну від розчинів *n*-бензохінону, на оборотність редокс-процесу. Різниця потенціалів для обох зубців становить 28.5 мВ, що свідчить про високу швидкість гетерогенного перенесення електрона в електрохімічній реакції.

Зміна напрямку поляризації електрода з початкової анодної на катодну, в тих же межах потенціалів, змінює параметри циклограм для хлоридних розчинів як *n*-бензохінону, так і *n*-дигідроксибензену (рис. 3). Зокрема, в разі розчину *n*-бензохінону потенціал анодного зубця зменшився, що пояснюємо участю в електроокисненні сильнішого відновника — продукту взаємодії його з хлоридною кислотою у порівнянні з продуктом гідроксилювання *n*-бензохінону. Для розчинів *n*-дигідроксибензену потенціали обох характерних зубців теж зменшилися (0.62 В) і на катодній частині циклограми в межах потенціалів 0.12—0.14 В з'явилась "воднева" область потенціалів. Тож зменшення потенціалу зубців можна пояснити зміною каталітичних властивостей поверхні платини за участю атомарного водню.

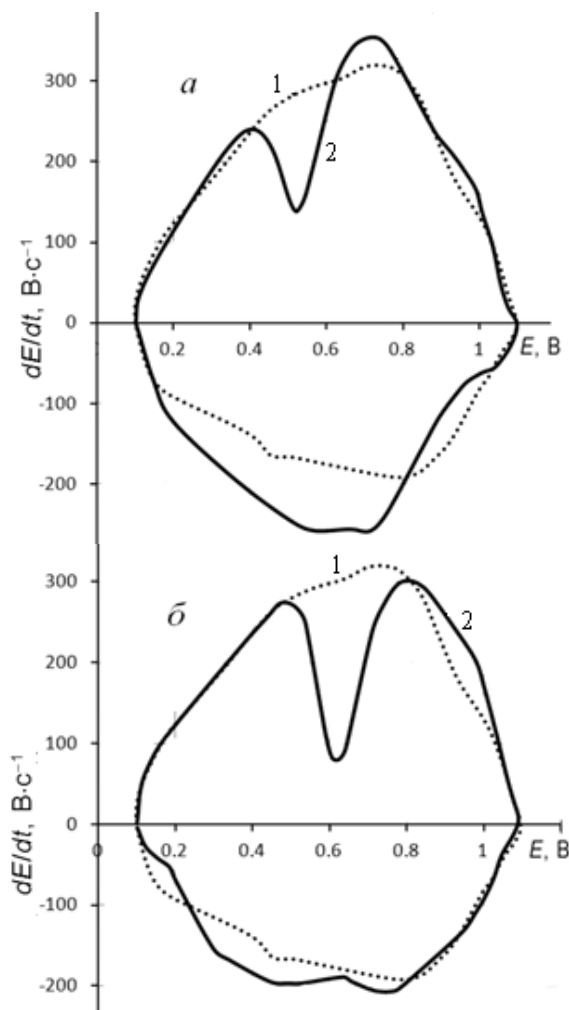


Рис. 3. Циклограми (початкова катодна поляризація; фон HCl (1), $c = 1.0$ моль/л; $E_{\text{поч}} = 1.1$ В; РП = 1.0 В; $c = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л); тут і на рис. 4, 5 а — n -бензохінон (2), б — n -дигідроксибензен (2).

Щодо ознак необоротності процесу в розчині n -бензохінону та оборотності в розчині n -дигідроксибензену, то вони збереглися і в разі початкової катодної поляризації електрода.

Суттєвим виявилось в даній роботі і вивчення впливу на редокс-процес у розчинах обох деполаризаторів оксигеновмісних аніонів кислотного фону. Причиною цього вважаємо, перш за все, їх меншу адсорбційну здатність у порівнянні з хлорид-іонами і, отже, можливість появи "кисневої" області потенціалів.

На циклограмі розчину сульфатної кислоти за тих же умов поляризації електрода, що й для розчину хлоридної кислоти (рис. 4), "кисне-

ва" область потенціалів спостерігається в межах 0.80—1.03 та 0.55—1.00 В на анодній і катодній частинах її відповідно. Зміщення при цьому потенціалу анодного зубця на циклограмі для n -бензохінону в бік позитивних значень, помітніша його несиметричність вказує на більшу перенапругу електроокиснення у порівнянні з хлоридним розчином. Адже при хімічному перетворенні n -бензохінону в сульфатних розчинах теж можуть утворюватися як гідрокси-окисне бензену, так і продукт взаємодії n -бензохінону з гідрогенсульфат-іоном. Крім цього, можна зробити висновок і про сильніші відновні властивості хлорпохідного у порівнянні з гідрогенсульфатопохідним.

Для розчину n -дигідроксибензену зміна параметрів циклограми виражається тільки у зміні несиметричності анодного зубця. Помітного "роз-

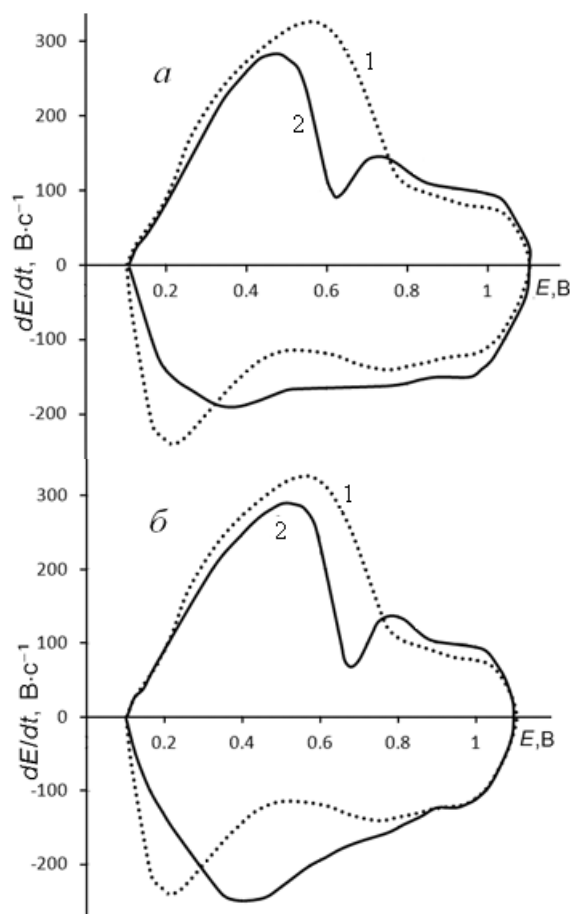


Рис. 4. Циклограми (початкова анодна поляризація; фон H_2SO_4 (1), $c = 0.5$ моль/л; $E_{\text{поч}} = 0.1$ В; РП = 1.0 В; $c = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

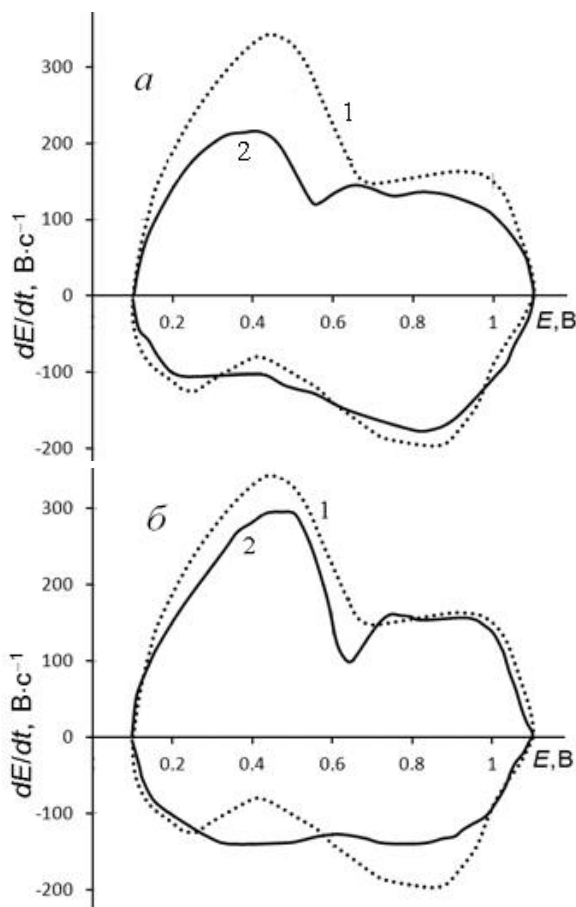


Рис. 5. Циклограми (початкова катодна поляризація; фон H_2SO_4 (1), $c=0.5$ моль/л; $E_{\text{поч}}=0.1$ В; РП $=1.0$ В; $c=4 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

двоєння" його не спостерігається, що можна пояснити збільшенням імовірності двохелектронного електроокиснення *n*-дигідроксибензену. Зближення потенціалів анодних зубців вказує ще й на нестабільність семіхінонів, які беруть участь в електроокисненні [1].

Отже, електроокисненню у сульфатних розчинах *n*-дигідроксибензену і *n*-бензохінону теж піддаються різні відновники, а саме *n*-дигідроксибензен і продукт взаємодії *n*-бензохінону з кислотою відповідно.

Зміна напряму початкової поляризації електрода з анодної на катодну в сульфатних розчинах (рис. 5) обумовила помітну зміну форми циклограм як фону, так і обох деполізаторів. Тож в разі сульфатних розчинів "киснева" область потенціалів вплинула на механізм редокс-процесу дещо інакше. Як і для хлоридних роз-

чинів (рис. 3), потенціали анодних зубців зменшилися. Виразнішою, через відсутність зубців на катодній частині циклограм, є і необоротність редокс-процесів.

Отже, з урахуванням літературних даних [1–3] та одержаних нами ХПКЗС-характеристик електродного процесу для редокс-системи *n*-бензохінон—*n*-дигідроксибензен у кислих розчинах вдалося деталізувати схеми механізму як для розчину *n*-бензохінону, так і *n*-дигідроксибензену. Вважаємо переконливими висновки при дослідженні електрохімічних властивостей ізомерів двохатомних фенолів, зокрема *o*-, *n*-дигідроксибензенів (пірокатехін, гідрохінон), про таку важливу кінетичну характеристику електродного процесу, як оборотність чи необоротність його. У цілому, якщо для *o*-дигідроксибензену [10] оборотність спостерігається тільки у нейтральному хлоридному розчині, то для *n*-дигідроксибензену — в кислому хлоридному. В сульфатних розчинах обох ізомерів дигідроксибензену, а також і *n*-бензохінону редокс-процеси є необоротними.

ВИСНОВКИ. Удосконалення електричної схеми і, тим самим, інформативності циклограм $dE/dt = f(E)$ обумовило при застосуванні платинового мікроелектрода можливість зробити аналіз уявлень про механізм та кінетику електродних процесів у кислих водних розчинах *n*-бензохінону та *n*-дигідроксибензену, а саме, дещо доповнити і деталізувати механізм, показати, що він залежить від наявності спряжених хімічних реакцій і "кисневої" області потенціалів поляризації електрода та адсорбційної здатності аніона індиферентного електроліту; виразніше усвідомити взаємний вплив атомів у молекулах ізомерів двохатомних фенолів на їх електрохімічні властивості; визначати інтервали потенціалів адсорбційних процесів на електроді та оборотність чи необоротність редокс-процесів.

РЕЗЮМЕ. Хронопотенциометрией с контролируемым синусоидальным током изучены электрохимические свойства кислых водных растворов редокс-системы *n*-бензохинон—*n*-дигидроксибензен на платиновом микроэлектроде. Показано, что сверхскоростная смена потенциала поляризации электрода позволяет обнаружить более тонкий механизм электродного процесса, в частности, роль "кислородной" области потенциалов и химически образовавшегося кислорода

для розчинів на сульфатному і хлоридному фоні відповідно, а також сопряжених хімічних перетворень *p*-бензохінона.

Ключевые слова: хронопотенциометрія, "кислородна" область потенціалів, сопряженні хімічні перетворення *p*-бензохінона.

SUMMARY. Electrochemical properties of the acidic aqueous solutions of the "*p*-benzoquinone—*p*-dihydroxybenzene" redox-system on the platinum microelectrode have been studied by the method of chronopotentiometry with controlled sinusoidal current. It was shown that the ultra-fast change of electrode polarization potential provides an opportunity more accurate mechanism of electrode process to observed. In particular, it enables to define the role of "oxygenous" region of potentials for solutions on the sulfate solution; the role of the chemically produced oxygen in the chloride solutions; the role of conjugated chemical transformations of *p*-benzoquinone.

Keywords: chronopotentiometry, "oxygenous" region of potentials, conjugated chemical transformations of *p*-benzoquinone.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Органическая электрохимия* / Под ред. В.А.Петросяна, Л.Г.Феоктистова. -М.: Химия, 1988. -Т. 1. -С. 76; -Т. 2. -С. 481—482.
2. Оразбекова Н.К., Кулиев С.А., Сейтжанов А.Ф. и др. // *Электрохимия*. -1992. -**28**, № 3. -С. 849.
3. Яо Лу-ань, Васильев Ю.Б., Багоцкий В.С. // Там же. -1965. -**1**. -С. 170.
4. Kalvoda R. // *Electroanalysis*. -2002. -**14**, № 7–8. -Р. 469—472.
5. Gao H., Zhang H., Zhoy Y. et al. // *Science in China. Ser. B. Chemistry*. -2005. -**48**. -Р. 1—8.
6. Данилов А.И., Молодкина Е.Б., Полукаров Ю.М. // *Электрохимия*. -2004. -**40**, № 6. -С. 667—679.
7. Білий О.В., Галаган Р.Л., Біла Л.М., Гуржій Т.В. // *Фармацевт. журн.* -1981. -№ 6. -С. 45—49.
8. Хомич О.П. Білий О.В., Галаган Р.Л. та ін. // 36. наук. праць. Дванадцята наук. конф. "Львівські хімічні читання – 2009". -Львів, 2009. -С. 52—56.
9. Біла Л.М., Галаган Р.Л., Карловська Н.С., Білий О.В. // *Вісн. Черкас. ун-ту. Сер. хімічні науки*. -2002. -С. 32—37.
10. Білий О.В. Галаган Р.Л., Карловська Н.С., Лут О.А. // *Матеріали II Міжнарод. заочної наук.-практ. конф. молодих учених "Фундаментальні та прикладні дослідження в сучасній хімії"*. -Ніжин, 10 квітня 2015 р. -С. 24—28.

Черкаський національний університет
ім. Б.Хмельницького

Надійшла 25.06.2015

УДК 547.8 + 541.132

М.А.Ковач, К.А.Марічев, М.І.Короткіх, О.П.Швайка

КОНСТАНТИ АСОЦІАЦІЇ КАРБЕНОЇДНИХ АЗОЛЄВИХ СОЛЕЙ В АЦЕТОНІТРИЛІ

За допомогою кондуктометричного методу визначено в ацетонітрилі константи міжіонної асоціації ряду карбеноїдних солей — похідних імідазолію, бензімідазолію та їх макроциклічних бісазолієвих аналогів (краунової та циклофанової структур), перспективних для побудови карбенометалокомплексних каталізаторів. Розглянуто вплив структури солей на константи асоціації. Показано, що при переході від моноазолієвих солей до макроциклічних бісазолієвих аналогів константи асоціації помітно зростають, а вплив будови солі на константи асоціації дещо зменшується.

Ключові слова: константи асоціації, карбеноїдні імідазолієві, бензімідазолієві, краунові бісімідазолієві, бісбензімідазолієві солі, бісімідазоліюциклофани.

ВСТУП. Солі гетероциклічних сполук, що містять атоми водню в *мезо*-положенні циклу (між двома гетероатомами) є карбеноїдами, тобто сполуками, здатними утворювати стабільні карбени або реагувати *in situ* як карбени [1–6]. Останні виступають лігандами карбенокомплексів перехідних металів — потужних каталізаторів ряду органічних реакцій і технологічних процесів [7–9], де вони останнім часом використовуються і в наноструктурних варіаціях. Для розуміння хімічної поведінки карбеноїдних гетероциклічних солей у розчинах, зокрема механізмів комплексоутворення, важливим є знання їх констант міжіонної асоціації як макрохарактеристик стану солевидної речовини в рідкому середовищі.

Було вивчено структуру і характеристики іонних форм гетероаренієвих солей в органічних розчинниках, особливості впливу будови на константи міжіонної асоціації, а також реакційну здатність різних іонних форм гетероароматичних солей, зіставлені результати визначень їх констант асоціації кондуктометричним і спектральними методами [10]. У рамках кондуктометричного методу міжіонна асоціація гетероароматичних електролітів в інтервалі концентрацій 10^{-6} – 10^{-4} моль/л визначається наявністю в розчині іонних пар і вільних іонів. При вищих концентраціях картина змінюється внаслідок утворення іонних трійників.

Зауважимо, що відомі моделі розрахунків

констант асоціації електролітів у кондуктометрії (наприклад Фуосса–Крауса, Ебелінга та ін.) виходять із припущення точкових розмірів або сферичних іонних об'ємів і коректні для симетричних електролітів (з іонним співвідношенням в електроліті 1:1, наприклад NaCl т.п.), але проблематичні для несиметричних, тобто з іншим іонним співвідношенням (Na_2SO_4 , Na_3PO_4). Хоча симетричні гетероароматичні електроліти типу $\text{Htar}^+ \text{An}^-$ (Htar^+ — гетероароматичний катіон) далекі від точкових розмірів і, мабуть, не досить близькі до сферичних об'ємів, в ряді робіт показана прийнятна близькість кондуктометричних (у вищезгаданих методах) і спектральних визначень констант асоціації, а також кондуктометричних і рентгенографічних даних за найменшою міжіонною відстанню [10], що свідчить про можливість застосування класичних кондуктометричних моделей розрахунків констант асоціації у певних концентраційних межах принаймні для порівняльних оцінок впливу будови органічних солей на асоціативні/дисоціативні властивості.

У той же час при переході до складніших ароматичних електролітів краунової ($[\text{CrmX}]^+ \text{X}^-$) і циклофанової ($[\text{CphX}]^+ \text{X}^-$) структур виникає проблема їх несиметричності а, отже, застосовності відомих моделей розрахунків констант асоціації. Однак, на відміну від простих несиметричних неорганічних електролітів, у складних органічних (краунових, циклофанових) струк-

турах слід очікувати більш розвинених міжіонних взаємодій. Адже тут можливі іон-парні утворення як внаслідок кулонівських взаємодій між позитивно зарядженими площинами циклокатионів і протиіонів у макроциклах, так і більш стійкі — завдяки водневим зв'язкам, зокрема хелатного типу.

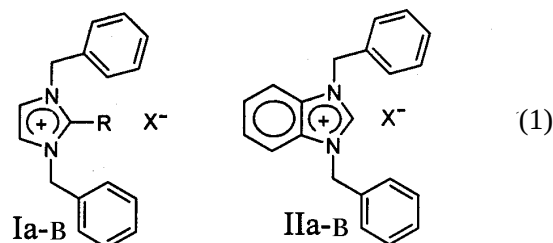
Так, у карбеноїдних імідазоліоциклофанах [11–13] і триподальних рецепторах [14–17] у кристалах (із залученням РСА) і в розчинах передбачається зв'язування імідазолієвого катіона з протиіоном через утворення водневих містків $Y-H...X$. Спектроскопічними методами (1H ЯМР і УФ) визначені константи зв'язування в ацетонітрилі, які є високими (10^3-10^5 л·моль $^{-1}$), особливо для флуоридів [14].

Отже, можна очікувати, що кожен із двох аніонів X у макромолекулярних електролітах типу $[CrnX]^+X^-$ і $[CphX]^+X^-$ буде по-різному взаємодіяти з катіонною матрицею Crn^{++} чи Cph^{++} , що за достатньої відмінності цих взаємодій дозволяє припустити участь у дисоціації тільки одного з них — зовнішнього, більш слабо пов'язаного з катіонною матрицею, при одночасному утриманні в ній другого — внутрішнього, що залишився (у $[CrnX]^+$ або $[CphX]^+$). У цьому випадку в $[CrnX]^+$ або $[CphX]^+$, звісно, буде відбуватися ще й посилення зв'язування внутрішнього аніона X з двозарядною макрокатионною матрицею Crn^{++} чи Cph^{++} . Якщо такий ефект є реальним, згадані макроелектроліти можна з певним наближенням розглядати як симетричні (1:1), припускаючи дисоціацію тільки за участю одного зовнішнього аніона X^- і макрокатиона $[CrnX]^+/[CphX]^+$, в якому, внаслідок посилення міжіонної внутрішньомолекулярної взаємодії, досить міцно зв'язується другий, внутрішній, аніон X , що не бере участі в дисоціативному процесі за даних умов. Пропонований підхід міг би виявитися корисним для порівняльних оцінок дисоціативних/асоціативних властивостей макроциклічних електролітів як певний етап на шляху можливо більш точних розв'язків проблеми.

З метою зіставлення констант міжіонної асоціації карбеноїдних бісозолієвих макроциклічних систем і їх моноциклічних аналогів зі структурою вивчено солі краунової і циклофанової будов, що містять гетероциклічні катіони,

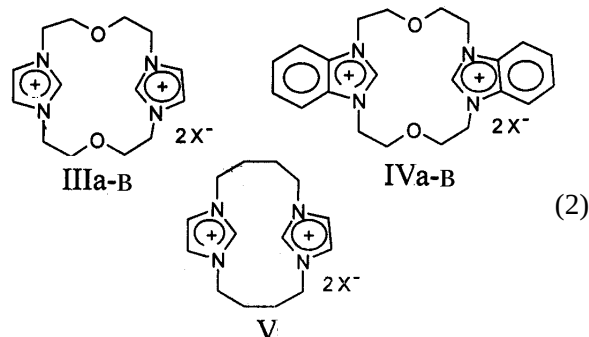
і для порівняння — відповідні моноозолієві солі з аніонами різної нуклеофільності, в різних структурних ситуаціях, а саме:

— мезо-незаміщені моноозолієві солі (I а, II а–в) (схема 1) з протиіонами різної нуклеофільності (Cl^- , ClO_4^- , CH_3COO^-), для порівняння та їх метильні аналоги (I б, в):



$X = ClO_4$ (I а, б, II а), Cl (I в, II б), CH_3CO_2 (II в);
 $R = H$ (I а), CH_3 (I б, в);

— макроциклічні бісозолієві солі (імідазолієві, бензімідазолієві) краунової ($[CrnX]^+X^-$) і циклофанової ($[CphX]^+X^-$) структур (III–V):



$X = ClO_4$ (III а, IV а, V), Cl (III б, IV б), CH_3CO_2 (III в, IV в).

Солі такого типу використовуються для створення карбенометалокомплексних каталізаторів модерних ефективних процесів зв'язування атомів вуглецю в синтезі складних молекул [6–9].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Константи асоціації визначали кондуктометричним методом. Електричний опір ацетонітрильних розчинів карбеноїдних солей вимірювали за допомогою моста змінного струму Р-5016 на частоті 1 кГц у чарунці закритого типу при $(25 \pm 0.01)^\circ C$. Константа кондуктометричної чарунки з електродами з гладкої платини ($K = 5.54 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$) встановлена за методом Джонса і Бредшоу [18]. Константи міжіонної асоціації розраховані за рівнянням Фуосса–Крауса [19], використовуючи результати

вимірювань електричного опору в інтервалі концентрацій 10^{-6} — 10^{-4} моль/л. Для кожної сполуки проводили десять вимірювань з кроком по концентрації біля $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Похибка визначення опору розчинів не перевищувала ± 0.5 %.

Ацетонітрил очищали кількаразовою перегонкою над пентаоксидом фосфору з наступним висушуванням над молекулярними ситами 0.3 нм до питомої електропровідності $\kappa = 1 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Спектри ^1H ЯМР записували на спектрометрі Bruker Avance II (400 МГц) (Німеччина) при кімнатній температурі, внутрішній стандарт — тетраметилсилан. Речовини очищали перекристалізацією з відповідних розчинників до сталості значень питомих електропровідностей. Квантово-хімічні розрахунки виконували методом DFT (B3LYP5, 6-31G, RHF) та PM-3 (програма Gamess 7.1).

Солі Іа–в, ІІа–в синтезували алкілюванням відповідних азолів бензилхлоридом у присутності ацетату натрію в ацетатній кислоті аналогічно методиці роботи [20]. Краун-солі ІІІ а,б і ІV а,б, а також циклофанову сіль V одержували алкілюванням 1,5-біс(1-імідазоліл)-3-оксапентанів і 1,4-біс(1-імідазоліл)бутану 1,5-дихлор-3-оксапентаном (хлорексом) і 1-хлор-4-бромбутаном відповідно при нагріванні в *о*-дихлорбензолі [21]. Солі ІІІ в і ІV в отримані вперше шляхом іонного обміну з відповідних хлоридів згідно з методиками, поданими нижче.

1,1',3,3'-Біс(3-окса-1,5-пентилєн)бісімідазолію ацетат (ІІІв). До розчину 0.1 г (0.29 ммоль) хлориду 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилєн)бісімідазолію в 4 мл абсолютного метанолу додавали 0.047 г (0.58 ммоль) ацетату натрію і 2 мл абсолютного ізопропанолу для зменшення розчинності хлориду натрію, який утворюється в процесі іонного обміну. Суміш кип'ятили протягом 40 хв. Осад хлориду натрію відфільтровували. Розчин випаровували, а сухий залишок розтирали з діетиловим етером в атмосфері азоту, гігроскопічний осад солі ІІІ б відфільтровували і сушили у вакуумі. Вихід 0.11 г (97 %). $T_{\text{пл}}$ 155—156 °С.

Знайдено, %: С 54.8; Н 7.4; N 14.1. $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_6$. Розраховано, %: С 54.5; Н 7.1; N 14.1.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м.ч.: 1.84 с (6H, CH_3); 3.77 с (8H, CH_2O); 4.46 м, 4.50 м (8H, CH_2N); 7.82 м, 7.83 м (4H, $\text{CH}=\text{CH}$); 10.38 с (2H, CHN).

1,1',3,3'-Біс(3-окса-1,5-пентилєн)бісбензімідазолію ацетат (ІVв). До розчину 0.1 г (0.22 ммоль) хлориду 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилєн)бісбензімідазолію в 4 мл абсолютного метанолу додавали 0.037 г (0.44 ммоль) ацетату натрію і 2 мл абсолютного ізопропанолу. При кімнатній температурі випадання осаду не спостерігали. Реакційну суміш кип'ятили протягом 20 хв, внаслідок чого розчин помутнів. Після охолодження суміші хлорид натрію відфільтровували, маточний розчин випаровували. Сухий залишок розтирали з діетиловим етером в атмосфері азоту, гігроскопічний осад солі ІV в відфільтровували і сушили у вакуумі. Вихід 0.095 г (90 %). $T_{\text{пл}}$ 168—169 °С.

Знайдено, %: С 63.1; Н 6.4; N 11.2. $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_6$. Розраховано, %: С 62.9; Н 6.5; N 11.3.

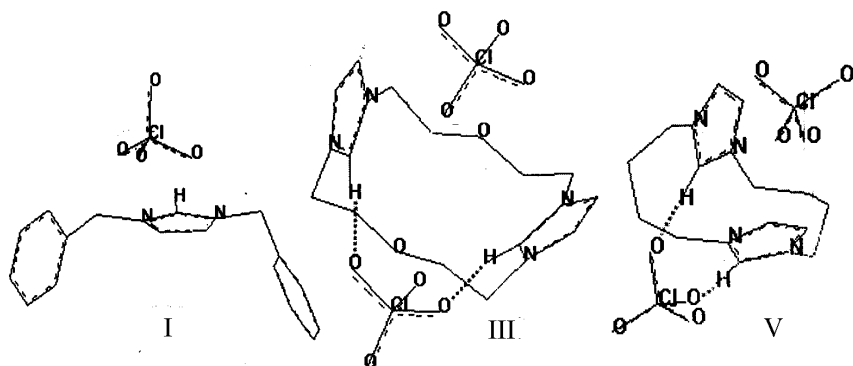
Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м.ч.: 1.78 с (6H, CH_3); 3.90 с (8H, CH_2O); 4.75 м (8H, CH_2N); 7.67 м, 8.18 м (8H, Ar); 10.75 с (2H, CHN).

1,1',3,3'-Біс-(1,4-тетраметилєн)бісімідазолій перхлорат (V). Суміш 13.0 г (0.068 моль) 1,4-тетраметилєн-(1,1'-бісімідазолу) і 7.9 мл (0.068 моль) 1-хлор-4-бромбутана нагрівали протягом 3 год при 120 °С. До реакційної суміші додавали 2 мл диметилформаміду і нагрівання продовжували ще 6 год до завершення утворення бісімідазолієвої солі. Хлоридну сіль виділяли осадженням надлишком етеру (50 мл), маслоподібний продукт переводили у перхлорат додаванням надлишку перхлорату натрію (9.8 г, 0.08 моль) у воді (10 мл), осад відфільтровували, сушили. Вихід солі 522.3 г (49 %). $T_{\text{пл}}$ 78—82 °С (H_2O).

Знайдено, %: С 38.0, Н 5.1, Cl 15.7, N 12.7. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_8$. Розраховано, %: С 37.8, Н 5.0, Cl 15.9, N 12.7.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м.ч.: 1.81 с (8H, CH_2C), 4.19 с (8H, CH_2N), 7.75 с (4H, $\text{C}^{4,5}\text{HN}$), 9.09 с (2H, C^2HN).

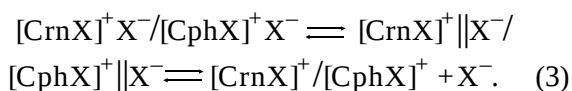
ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Дизайн моноазолієвих солей І а–в, ІІ а–в відповідає кутанівській структурі іонних пар гетероциклічних солей типу І (рисунок) (побудова шляхом оптимізації методом DFT (B3LYP5, 6-31G, RHF)), коли протиіон розташовується в іонній парі над площиною гетероциклічного катіона [12, 13, 22], що також узгоджується з даними РСА [10]. Стан макроциклічних солей $[\text{CrnX}]^+\text{X}^-$ і $[\text{CphX}]^+\text{X}^-$, коли зв'язування з катіонною матрицею Crn^{++} або Cph^{++} обох протиіонів X може помітно відрі-



Дизайн контактних іонних пар імідазолієвих солей простої (I), краун-етерної (III) і циклофанової структур (V).

знятися між собою, відображає їхній дизайн (III, V).

У цих випадках один із протиіонів — зовнішній — знаходиться в полі впливу двох катіонних гетероядер макромолекули (аналогічно моделі гетероароматичної солі Кутана [22]) і в деяких випадках (зокрема, в ацетатах) може ще пов'язуватись слабкими водневими $C-H...X^-$ зв'язками, відтак здатний брати участь у дисоціації, подібно до моноазолієвих солей, а другий, внутрішній, аніон не бере участі в дисоціації за даних умов, оскільки хелатно зв'язаний з достатньо кислими протонами C^2-H імідазолієвих кілець (для споріднених структур pK_a порядку 3–7, в тетрагідофурані [23]) за допомогою сильних водневих зв'язків, які до того ж зміцнюються у двозарядній катіонній матриці $[CrnX]^+/[CphX]^+$ після дисоціативного відщеплення зовнішнього протиіона:



Квантово-хімічні розрахунки методом DFT (B3LYP5, 6-31G, RHF) згаданих макроциклічних систем з метою перевірки розглянутої концепції виконані для асоційованих $[CrnX]^+ X^-/[CphX]^+ X^-$ і дисоційованих $[CrnX]^+/[CphX]^+$, Crn^{2+}/Cph^{2+} частинок, де визначалися ентальпії зв'язування зовнішнього та внутрішнього аніонів X з матричною частиною у вакуумі.

Як видно з табл. 1, для трьох типів протиіонів (ClO_4 , Cl , OAc), згідно з квантово-хімічними розрахунками методом DFT (B3LYP5, 6-31G, RHF), енергія зв'язування (E_1) зовнішнього аніона X в іонній парі $[CrnX]^+ X^-/[CphX]^+ X^-$ дійсно суттєво менша, ніж енергія (E_2) внутрішнього в

макрокатіоні $[CrnX]^+/[CphX]^+$, що відповідає зростанню зарядової взаємодії в останньому лише з одним, внутрішнім, аніоном X. У розчині зазначені величини, звичайно, повинні бути меншими, але порядок їх зміни, очевидно, залишиться аналогічним.

При дисоціативному відщепленні зовнішнього аніона в іонних парах $[CrnX]^+ X^-/[CphX]^+ X^-$ спостерігається ущільнення залишкової катіонної іонної пари $[CrnX]^+/[CphX]^+$ передусім

внаслідок скорочення відстаней водневих зв'язків між C^2-H у мезо-положенні імідазолієвих циклів у матриці і гетероатомом протиіона X або збільшення кількості H-зв'язувань аніона X (як у випадку ацетатів). Наприклад (рисунок), відстані $C^2...O$ і $H...O$ у хелатних водневзв'язкових фрагментах $C^{2a}-H...O...H-C^{26}$ солі IIIa стискаються від 3.061 (2.000) і 2.967 (1.977) Å у $[CrnX]^+ X^-$ до 2.965 (1.985) і 2.957 (1.918) Å в $[CrnX]^+$; солі V — від 3.065 (2.004) і 3.004 (2.009) Å у $[CphX]^+ X^-$ до 2.957 (1.877) і 2.909 (1.910) Å у $[CphX]^+$, тобто внутрішній аніон X стає більш асоційованим, оскільки виявляється один у полі впливу макрокатіона в тісній іонній парі $[CrnX]^+/[CphX]^+$. Несиметричність відстаней $C^{2a}-H...O$ та $O...H-C^{26}$ пов'язана з несиметричністю конформацій солей.

Таким чином, ситуація зводиться до дисоціації/асоціації симетричних електролітів, що дозволяє вдатися до застосування відомих моделей розрахунків констант асоціації (нами використано просте двопараметрове рівняння Фуосса–Крауса [18]).

Слід підкреслити, що у всій досліджуваній області концентрацій (табл. 2) зміна електро-

Т а б л и ц я 1
Енергії зв'язування E_1 , E_2 протиіонів у солях III а–в, V

Сіль	E_1	E_2
IIIa (X = ClO_4)	86.0	151.1
IIIб (X = Cl)	95.9	155.6
IIIв (X = OAc)	100.0	174.8
V (X = ClO_4)	93.3	159.7

Т а б л и ц я 2

Константи асоціації (K_a), зміна вільної енергії Гіббса (ΔG°) і граничні мольні електропровідності (Λ_0) карбеноїдних азолієвих солей (I–V) в ацетонитрилі (питома електропровідність розчинника $\kappa = 1 \cdot 10^{-7}$ Ом⁻¹см⁻¹) при $(25 \pm 0.01)^\circ\text{C}$

Сполука	$C \cdot 10^6$, моль·л ⁻¹	Λ_0 , см ² ·Ом ⁻¹ , моль ⁻¹	K_a , л·моль ⁻¹	$-\Delta G^\circ$, кДж·моль ⁻¹
Ia	5.6–392	161.91	$9.21 \cdot 10^2$	16.9
б	8.1–411	159.24	$6.06 \cdot 10^2$	15.9
в	7.0–300	154.99	$8.10 \cdot 10^2$	16.6
IIa	7.3–417	149.15	$0.99 \cdot 10^3$	17.1
б	9.6–421	145.77	$1.52 \cdot 10^3$	18.2
в	8.2–420	117.04	$2.75 \cdot 10^3$	19.6
IIIa	6.9–447	138.41	$2.03 \cdot 10^4$	24.6
б	7.5–431	133.00	$2.40 \cdot 10^4$	25.0
в	7.1–393	103.50	$3.06 \cdot 10^4$	25.6
IVa	6.4–366	121.41	$2.31 \cdot 10^4$	24.9
б	8.3–386	118.57	$2.82 \cdot 10^4$	25.4
в	7.5–455	87.30	$3.37 \cdot 10^4$	25.8
V	6.7–440	113.12	$2.25 \cdot 10^3$	19.1

П р и м і т к и. Стандартні відхилення значень Λ_0 і K_a перебувають у межах 0.01— 0.04.

провідності від концентрації добре описується в рамках моделі Фуосса–Крауса, що узгоджується з асоціацією симетричних електролітів (1:1), де передбачаються в якості вихідних іонні пари:



Як випливає з табл. 2, всі досліджені гетероароматичні солі є слабкими електролітами, значення їх констант K_a перебувають у межах 10^2 — 10^4 л·моль⁻¹. Бензімідазолієві солі більш асоційовані, ніж відповідні імідазолієві, в макроциклічних, краунових і подандових структурах їх асоціація підсилюється.

Величини констант асоціації K_a в ряді солей I–IV (схема (1)) з протиіонами різної нуклеофільності симбатно зростають зі збільшенням їх основності: $\text{ClO}_4^- < \text{Cl}^- < \text{CH}_3\text{COO}^-$. При цьому вплив природи аніона виявляється особливо помітним у моноазолієвих солях групи I, II, що видно з діапазону змін значень K_a (наприклад, для солей IIa–в) $0.99 \cdot 10^3$ — $2.75 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹) і ві-

льної енергії Гіббса ($\Delta G^\circ = -RT \lg K_a$: 17.1—19.6 кДж·моль⁻¹), але дещо зменшується для таких же гетероциклічних солей IVa–в у краунових структурах (K_a $(2.31$ — $3.37) \cdot 10^4$ л·моль⁻¹, ΔG° (24.9—25.8) кДж·моль⁻¹). Аналогічна послідовність впливу нуклеофільностей протиіонів на міжіонну асоціацію спостерігається в некарбеноїдних гетероароматичних солях [10], а також у циклофанових структурах [17].

При заміні мезо-протона в C^2H на метильну групу I б, в величина K_a зменшується більш ніж у 1.5 рази, що може бути пов'язане з перерозподілом електронної густини в імідазолієвому катіоні та відсутністю внеску в асоціацію аніон-водневої взаємодії $\text{C}^2\text{H} \dots \text{X}^-$ в іонній парі солі.

Звертає на себе увагу помітне зростання констант асоціації K_a азолієвих солей у макроциклічних структурах групи III–V (у краунових сполуках III, IV сягає майже двох порядків) у порівнянні з аналогічними моноазолієвими солями групи I і II з одноіменними аніонами (табл. 1) — своєрідний макроциклічний ефект, що повторюється в солях різної будови, і дещо краще виражений для слабоосновних протиіонів (ClO_4 , Cl), ніж для основнішого ацетат-іона. При цьому азолієві солі в крауновій структурі IV більш асоційовані, ніж у відповідній циклофановій V.

Ефект, що спостерігається у макроциклічних солях, важко піддається поясненню на підставі видимих структурних впливів, але співвідноситься з дизайном іонних пар, відповідно до структур III, IV (рисунок, у методі РМ-3). Дійсно, у макроциклічних бісазолієвих солях внутрішній протиіон з'єднаний у хелатному водневому зв'язку, утворюючи водневий місток $\text{C}^2\text{H} \dots \text{X}^- \dots \text{H} - \text{C}^2$ між двома азолієвими циклами і недисоційований, подібно як у системах, описаних у роботах [14–17]. Зовнішній, не зв'язаний водневими зв'язками, протиіон X^- бере участь у дисоціації, але, перебуваючи в полі між двома площинами катіонних гетероциклів макроциклу, більш асоційований, ніж у іонній парі моноазолієвих солей I і II, що відповідає і тенденції змін енергій Гіббса (табл. 2), наприклад: $-\Delta G^\circ$ IIa,б < $-\Delta G^\circ$ IVa,б. У випадку солей I, II протиіони значно слабкіше зв'язані, тому такі іонні пари дисоціюють помітно легше, ніж більш тісно упаковані в макроциклічних системах групи III, IV.

У моноциклічних солях групи I, II спостерігається дещо чіткіша різниця в значеннях K_a і

ΔG^0 (табл. 2) для солей з різними протиіонами, ніж у краунових структурах III, IV ($-\Delta G^0 \sim 25$ кДж·моль⁻¹) — тут також очевидно позначається розташування протиіона в іонній парі в полі між двома площинами азолієвих кілець макроциклу.

Звісно, в межах отриманих значень констант асоціації можливе співіснування декількох ротамерів макроциклічних біскаціонів III–V, внаслідок чого і протиіони можуть дещо змінювати розташування у відповідних іонних парах, по-різному ставлячись також і до Н-зв'язування. В той же час, враховуючи гарне виконання залежності Фуосса–Крауса в досліджуваних областях концентрацій, можна вважати, що в отримані значення K_a або ΔG^0 не вносять помітного вкладу асоціація/дисоціація внутрішнього протиіона внаслідок зміцнення його зв'язування в бісазолієвому макрокатионі, зазначеному вище.

Визначення максимальних віддалей між-іонного зближення було виконано для низки гетероароматичних солей у спиртових розчинах [10, 24, 25]. Але оскільки кондуктометрична константа асоціації описує спряжений процес $A^+B^- \leftrightarrow A^+||B^- \leftrightarrow A^+ + B^-$, що включає іонізацію контактної іонної пари та її дисоціацію: $K_a = K_{a(A+B^-)} K_{a(A^+||B^-)}$, прийнятні результати, які узгоджуються з експериментом (близькі з даними рентгено-структурного аналізу), одержуються лише тоді, якщо в розрахунках виходити зі значення $K_{a(A^+||B^-)}$, що стає можливим із залученням спектрального методу. В зв'язку зі складністю абсорбційних спектрів досліджуваних тут солей таке розділення здійснити не вдалося, тому розраховані значення максимальних віддалей між-іонного зближення із загальної константи K_a отримуються явно заниженими.

ВИСНОВКИ. Таким чином, при переході від моноазолієвих до макроциклічних бісазолієвих солей спостерігається своєрідний макроциклічний ефект між-іонної асоціації в іонних парах, який полягає в тому, що для макроциклічних азолієвих систем помітно зростають константи між-іонної асоціації (і, відповідно, енергії Гіббса) та до певної міри зменшується залежність властивостей від структури порівняно з моноазолієвими системами.

РЕЗЮМЕ. С помощью кондуктометрического метода определены в ацетонитриле константы меж-

ионной ассоциации ряда карбеноидных солей — производных имидазолия, бензимидазолия и их макроциклических бисазолиевых аналогов (крауновой и циклофановой структур), используемых для построения карбенометаллокомплексных катализаторов. Рассмотрено влияние структуры солей на константы ассоциации. Показано, что при переходе от моноазолиевых солей к макроциклическим бисазолиевым аналогам константы ассоциации заметно возрастают, а влияние строения соли на константы ассоциации уменьшается.

Ключевые слова: константы ассоциации, карбеноидные имидазолиевые, бензимидазолиевые, крауновые бисимидазолиевые, бисбензимидазолиевые соли, бисимидазолиоциклофаны.

SUMMARY. The constants of interionic association were determined by conductometry method in acetonitrile for carbenoid salts, derivatives of imidazolium, benzimidazolium and their macrocyclic bisazolium analogues of crown and cyclophane structures that are used for the synthesis of carbene metal catalysts. The influence of the salt structure on association constants is considered. It was shown that the association constants increase notably from monoazolium salts to macrocyclic analogues and the influence of the salt structure on the association constants is somewhat smoothed.

Keywords: association constants, carbenoid imidazolium, benzimidazolium, crown-bisimidazolium, crown-bisbenzimidazolium salts, bisimidazolium cyclophanes.

ЛІТЕРАТУРА

1. Bourissou D., Guerret O., Gabbai F.P., Bertrand G. // Chem. Rev. -2000. -**100**, № 1. -P. 39—91.
2. Arduengo A.I. // Acc. Chem. Res. -1999. -**32**, № 11. -P. 913—921.
3. Швайка О.П., Коротких Н.И., Асланов А.Ф. // Химия гетероцикл. соединений. -1992. -№ 9. -С. 1155—1100.
4. Korotkikh N.I., Shvaika O.P., Rayenko G.F. et al. // ARKIVOC. -2005. -№. 8. -P. 10—43.
5. From Fleeting Intermediates to Powerful Reagents / Ed. G.Bertrand. -New York: Foutis Media, Lausanne, 2002.
6. N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis / Ed. S.P.Nolan. -Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2006.
7. Dorwald F.Z. // Metal Carbenes in Organic Synthesis. -New York: Wiley-VCH, 1999.
8. N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis / Ed. F.Glorius. -Berlin: Springer-Verlag, 2007.
9. Коротких М.І., Швайка О.П. // Карбеновий та карбенокомплексний катализ органічних реакцій. -Донецьк: Донецьк. націон. ун-т, 2013.
10. Shvaika O.P., Kovach N.A. // Chem. Heterocycl. Comp. -2009. -**45**. -P. 1287—1301.
11. Alcalde E., Alvarez-Rua C., Garcia-Granda S et al. // Chem. Commun. -1999. -№ 3. -P. 295—296.

12. Dieter K.M., Dymek C.J., Heimer N.E. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1988. -**110**, № 9. -P. 2722—2726.
13. Yuan Y., Gao G., Jiang Z.L. et al. // Tetrahedron. -2002. -**58**, № 44. -P. 8993—8999.
14. Yun S., Ihm H., Kim H.G. et al. // J. Org. Chem. -2003. -**68**, № 6. -P. 2467—2470.
15. Howarth J., Al-Hashimy N.A. // Tetrahedron Lett. -2001. -**42**, № 33. -P. 5777—5779.
16. Thomas J.L., Howarth J., Hanlon K., McGuirk D. // Ibid. -2000. -**41**, № 3. -P. 413—416.
17. Sato K., Arai S., Yamagishi T. // Ibid. -1999. -**40**, № 28. -P. 5219—5222.
18. Jones G., Bradshaw B.C. // J. Amer. Chem. Soc. -1933. -**55**, № 5. -P. 1780—1800.
19. Харнед Г., Оуэн В. // Физическая химия растворов электролитов. -М.: Изд-во иностр. лит., 1952.
20. Раенко Г.Ф., Коротких Н.И., Пехтерева Т.М., Швайка О.П. // Журн. орган. химии. -2001. -**37**, № 8. -С. 1212—1216.
21. Korotkikh N.I., Marichev K.A., Kiselyov A.V., Shvaika O.P. // Ukr. bioorg. acta. -2009. -**6**, № 2. -P. 22—27.
22. Kuthan I., Bohm S., Skala V. // Coll. Czech. Chem. Commun. -1979. -**44**, № 1. -P. 99—109.
23. Kim Y.-J., Streitwieser A. // J. Amer. Chem. Soc. -2002. -**124**, № 20. -P. 5757—5761.
24. Ковач Н.А., Швайка О.П. Молекулярные взаимодействия, структура и реакционная способность органических соединений. -Киев: Наук. думка, 1992. -С. 148—162.
25. Швайка О.П., Ковач Н.А. // Журн. орган. химии. -1996. -**32**, № 4. -С. 572—581.

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л.М.Литвиненка НАН України, Київ

Надійшла 10.11.2014

УДК 547:541.127

И.В.Шпанько, И.В.Садовая

СОВМЕСТНЫЕ ЭФФЕКТЫ СТРУКТУРЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ В РЕАКЦИЯХ ФЕНИЛОКСИРАНА С N-АРОИЛАРЕНСУЛЬФОНАМИДАМИ. ПЕРЕКРЕСТНЫЙ КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Изучена кинетика реакций фенилоксирана с N-ароиларенсульфонамидами $\text{YC}_6\text{H}_4\text{CONHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Z}$ в ацетонитриле при разных температурах. На основании перекрестного корреляционного анализа результатов многофакторного кинетического эксперимента установлено, что совместное влияние структуры (заместители Y, Z) и температуры на скорость процесса раскрытия оксиранового цикла является аддитивным. Обсужден механизм исследованных реакций.

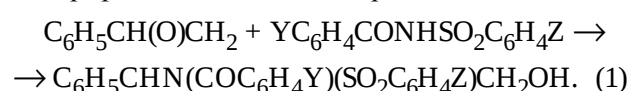
Ключевые слова: реакции фенилоксирана, перекрестный корреляционный анализ, многофакторный кинетический эксперимент.

ВВЕДЕНИЕ. Несмотря на значительный интерес к химии оксиранов на протяжении многих десятилетий, количественные закономерности, учитывающие влияние структуры, растворителя, pH среды, температуры, давления и других внутренних и внешних факторов на скорость, региоселективность и механизмы их химических превращений, все еще мало изучены. Среди оксирановых субстратов особо отметим арилоксираны, реакционную способность которых можно широко варьировать путем введения различных заместителей в их бензольное ядро [1–4]. В качестве протонодонорных реагентов, способных эффективно раскрывать оксирановый цикл, широко используются NH-кислоты, например, амиды [5–7] и имида [8] карбоновых и сульфоновых кислот. В продуктах таких реакций формируются важные в органической химии связи углерод–азот. В работе [7] мы провели количественное изучение совместного влияния структуры (заместители X, Y и Z) на скорость реакций арилоксиранов $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ с N-ароиларенсульфонамидами $\text{YC}_6\text{H}_4\text{CONHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Z}$ в ацетонитриле при 343 К. Перекрестный корреляционный анализ кинетических данных показал аддитивный характер совместных эффектов заместителей X, Y и Z в этих реакциях.

Дальнейший прогресс в исследовании реакционной способности арилоксиранов в их реакциях с NH-кислотами в многофакторных условиях связан с исследованием таких реакционных серий, в которых в перекрестные взаимодейст-

вия были бы вовлечены, помимо структурных, и другие факторы. На скорость химических процессов оказывает влияние такой универсальный фактор, как температура, характеризующая степень нагретости системы. Знание температурных зависимостей дает возможность определять активационные параметры реакционных серий, необходимые для понимания их механизмов.

Цель настоящей работы — изучение совместных эффектов структурных факторов (заместители Y, Z) и температуры в реакциях фенилоксирана с N-ароиларенсульфонамидами в ацетонитриле (схема (1)), перекрестный корреляционный анализ результатов многофакторного кинетического эксперимента и его использование для интерпретации механизма процесса.



ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Коммерческие (фирма Merck) фенилоксиран (98 % основного вещества) и ацетонитрил использовали без дополнительной очистки. N-ароиларенсульфонамиды синтезировали и очищали, как описано в работе [7]. Продуктами реакций (1) являются первичные спирты — 2-(N-ароил-N-аренсульфонил)амино-2-фенилэтанола. Их спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Bruker Advance II 400 в растворах $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ или CDCl_3 , внутренний стандарт — тетраметилсилан. В качестве примера приведен спектр ПМР 2-(N-бензоил-N-бензолсульфонил)амино-2-фенилэта-

нола — $C_6H_5CHN(COC_6H_5)(SO_2C_6H_5)CH_2OH$, δ , м.д.: 3.38 м (2H, CH_2); 4.65 уш. т (1H, OH); 5.90 т (1H, CH); 7.10–7.71 м (15H, 3Ph). Аналогичные 2,2-дизамещенные производные этанола образуются также в реакциях арилоксиранов с бензойными [2] и аренсульфоновыми [9] кислотами.

Для измерения скорости процесса применяли методику [10]. Кинетику реакций (1) изучали при более чем десятикратном избытке оксиранового субстрата (S) относительно начальных концентраций кислотного реагента (NH): $[S]_0 \gg [NH]_0 = 0.03\text{--}0.2$ моль/л. В этих концентрационных условиях выполняется общий второй порядок (первый по оксирану и по NH-кислоте), так что скорость процесса описывается уравнением $-d[NH]/dt = k_1[NH] = k_2[S]_0[NH]$.

Во всех случаях наблюдаемые константы скорости псевдопервого порядка k_1 , c^{-1} сохраняли постоянство значений по ходу процесса до глубины конверсии кислотного реагента 70–80 % (погрешность определения k_1 не превышала 5 %). Константы скорости второго порядка k_2 , л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ находили из соотношения $k_2 = k_1/[S]_0$. Их значения приведены в табл. 1. Они возрастают с повышением температуры, а также с ослаблением электронодонорных и усилением электроноакцепторных свойств заместителей Y и Z. Последнее соответствует положительным величинам коэффициентов чувствительности ρ_Y и ρ_Z , рассчитанных по уравнению Гаммета для частных реакционных серий при фиксированных температурах. Следует отметить, что в реакциях (1) сохраняется примерно одинаковая чувствительность к эффектам заместителей Y и Z в кислотном реагенте, а также ее постоянство при изменении температуры. Последнее указывает на аддитивный характер совместного влияния заместителей Y, Z и температуры на скорость процесса.

Для учета влияния температурного фактора на скорость реакций (1) было использовано уравнение Эйринга [11]:

$$\lg(k_2/T) = A + B_T(1000/T), \quad (2)$$

где $A = \lg(k_B/h) + S^\ddagger/2.3R$, $B_T = -\Delta H^\ddagger/2.3R$ (k_B — постоянная Больцмана; h — постоянная Планка; R — газовая константа). В табл. 2 приведены значения параметров уравнения (2) для реакций (1), а также рассчитанные с использованием этих па-

Т а б л и ц а 1

Значения констант скорости $k_2 \cdot 10^6$, л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ и величин ρ_Y и ρ_Z в уравнении Гаммета для реакций фенилоксирана с Y-замещенными N-ароилбензолсульфонамидами ($YC_6H_4CONHSO_2C_6H_5$) и с Z-замещенными N-бензоиларенсульфонамидами ($C_6H_5CONHSO_2C_6H_4Z$) в ацетонитриле при разных температурах

Заместитель	323 К	333 К	343 К
Y-замещенные (σ_Y)			
4-CH ₃ (–0.17)	0.714	1.92	4.96
H (0)	1.21	3.14	8.57
4-Cl (0.23)	2.72	6.97	18.6
3-F (0.34)	4.56	14.3	29.7
4-NO ₂ (0.78)	15.5	46.7	104
ρ_Y ($r \geq 0.993$)	1.43 ± 0.06	1.5 ± 0.1	1.40 ± 0.04
Z-замещенные (σ_Z)			
4-OCH ₃ (–0.27)	0.495	1.28	3.49
4-CH ₃ (–0.17)	0.695	1.83	5.07
H (0)	1.21	3.14	8.57
3-NO ₂ (0.71)	11.8	39.4	82.1
ρ_Z ($r = 0.999$)	1.40 ± 0.01	1.52 ± 0.02	1.40 ± 0.02

раметров величины энтальпии ($\Delta H^\ddagger$), энтропии ($\Delta S^\ddagger$) и свободной энергии ($\Delta G_{333}^\ddagger$) активации. Коэффициент B_T для частных реакционных серий сохраняет постоянство своих значений в рамках погрешностей их определения при переходе от одних закрепленных заместителей Y или Z к другим, что еще раз подтверждает аддитивность эффектов перекрестно варьируемых факторов в реакционной серии (1).

Таким образом, для количественного учета совместного влияния заместителей Y, Z и температуры на скорость изученных реакций следует применять основанное на принципе аддитивности соотношение:

$$\lg k_2 = \lg k_2^{ct} + \rho^{ct} \sigma_{Y(Z)} + B_T^{ct}(1000/T), \quad (3)$$

где k_2^{ct} — константа скорости в стандартных условиях ($\sigma_{Y(Z)} = 0$, $T = \infty$), ρ^{ct} и B_T^{ct} — параметры стандартных реакций (соответственно $T = \infty$ и $\sigma_{Y(Z)} = 0$).

При расчете коэффициентов уравнения (3) по программе мультилинейного регрессионного анализа (доверительный уровень 95 %) на основании данных табл. 1 получены соответственно регрессии (4) и (5):

$$\lg k_2 = (8.4 \pm 0.5) + (1.45 \pm 0.04) \sigma_Y +$$

Т а б л и ц а 2

Значения коэффициентов уравнения (2) и активационных параметров реакций фенилоксирана с Y-замещенными N-ароилбензолсульфонамидами ($\text{Y-C}_6\text{H}_4\text{CONHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$) и с Z-замещенными N-бензоиларенсульфонамидами ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Z}$) в ацетонитриле

Заместитель	A	$-B_T$	r	S_0	$-\Delta H^\ddagger$, кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/моль·К	$\Delta G^\ddagger$, кДж/моль
Y-замещенные							
4-CH ₃	5.4 ± 0.3	4.5 ± 0.2	0.999	0.053	86	94	118
H	5.7 ± 0.4	4.6 ± 0.3	0.997	0.042	88	87	117
4-Cl	5.8 ± 0.5	4.5 ± 0.4	0.996	0.046	86	86	115
3-F	5.9 ± 0.4	4.4 ± 0.3	0.998	0.042	85	85	113
4-NO ₂	6.5 ± 0.3	4.5 ± 0.2	0.999	0.044	86	73	110
Z-замещенные							
4-OCH ₃	5.2 ± 0.5	4.5 ± 0.4	0.996	0.053	86	98	119
4-CH ₃	5.6 ± 0.5	4.6 ± 0.4	0.997	0.046	88	90	118
H	3.7 ± 0.4	4.6 ± 0.3	0.997	0.042	88	87	117
3-NO ₂	6.8 ± 0.5	4.6 ± 0.4	0.997	0.044	88	67	110

$$+ (-4.6 \pm 0.2) \cdot 10^3/T, \quad (4)$$

$$S_0 = 0.050; R = 0.994; n = 15; F = 1001;$$

$$\lg k_2 = (8.7 \pm 0.3) + (1.44 \pm 0.02)\sigma_Z +$$

$$+ (-4.7 \pm 0.1) \cdot 10^3/T, \quad (5)$$

$$S_0 = 0.030; R = 0.998; n = 12; F = 3190.$$

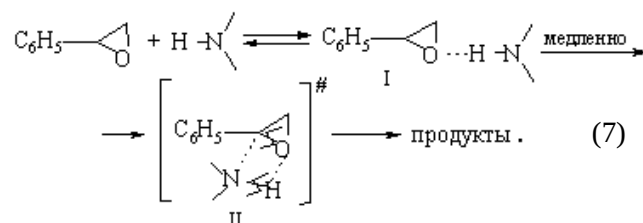
Совместные эффекты заместителей Y, Z и температуры описываются полилинейной регрессией (6), которая характеризуется удовлетворительными статистическими показателями:

$$\lg k_2 = (8.5 \pm 0.3) + (1.46 \pm 0.03)\sigma_Y +$$

$$+ (1.43 \pm 0.03)\sigma_Z + (-4.7 \pm 0.1) \cdot 10^3/T, \quad (6)$$

$$S_0 = 0.042; R = 0.996; n = 27; F = 2021.$$

Для изученных реакций наиболее вероятным предполагается стадийный механизм в соответствии со схемой (7), который согласуется с общим вторым порядком процесса, первым по фенилоксирану и по N-ароиларенсульфонамиду ($>N-H$).



Этот механизм предусматривает образование H-комплекса (I) в равновесной стадии кислотно-основного взаимодействия оксиранового субстрата с кислотным реагентом. В последующей медленной стадии комплекс I превращается в циклическое переходное состояние (ПС) (II). Участие ПС циклического строения в реакциях спиртов и карбоновых кислот с α -оксидами обсуждается в ряде работ (например, [12–14]).

Реакционная серия (1) является изохэнтальпийной относительно вариации заместителей Y и Z в кислотном реагенте (табл. 2). Поэтому влияние этих заместителей на величину свободной энергии активации $\Delta G^\ddagger$ и, следовательно, на скорость процесса осуществляется посредством измене-

ния только энтропии активации $\Delta S^\ddagger$. На это указывает выполнение следующих линейных зависимостей:

$$\Delta S_Y^\ddagger = (-90 \pm 1) + (20 \pm 3)\sigma_Y, \quad (8)$$

$$S_0 = 2.20, r = 0.968, n = 5;$$

$$\Delta S_Z^\ddagger = (-87 \pm 1) + (29 \pm 3)\sigma_Z, \quad (9)$$

$$S_0 = 2.57, r = 0.987, n = 4;$$

$$\Delta G_{333}^\ddagger = (90 \pm 3) \cdot 10^3 + (-305 \pm 38)\Delta S_Z^\ddagger, \quad (10)$$

$$S_0 = 859, r = 0.985, n = 4.$$

Согласно схеме (7) параметр $\rho_{Y(Z)}$, оценивающий чувствительность процесса к электронным эффектам заместителей Y (Z), является сложной величиной. Его эффективные значения определяются степенью переноса протона к кислороду оксиранового цикла и в комплексе I, $\rho_{H-O}^I > 0$, и в ПС II, $\rho_{H-O}^{II} > 0$, а также порядком связи N–C в ПС II, $\rho_{N-C} < 0$, вследствие чего $\rho_{Y(Z)} = \rho_{H-O}^I + \rho_{H-O}^{II} + |\rho_{N-C}|$. Поскольку используемые N-ароиларенсульфонамиды проявляют высокую кислотность, следует ожидать значительного переноса протона в комплексе I. Кроме того, при формировании ПС II протонирование кислорода должно усиливаться. Все это будет способствовать увеличению положительных составляющих эффективной величины $\rho_{X(Y)}$. Приведенные в табл. 1 положительные значения ρ_Y и ρ_Z

указывают на то, что $\rho_{\text{H-O}}^{\text{I}} + \rho_{\text{H-O}}^{\text{II}} > |\rho_{\text{N-C}}|$. Следовательно, в реакциях (1) электрофильное действие кислотного реагента раскрытию оксиранового цикла на стадии образования Н-комплекса I и при формировании циклического ПС II является решающим фактором, определяющим скорость раскрытия оксиранового цикла.

С предложенным механизмом согласуется изменение энтропии активации $\Delta S^\ddagger$ при варьировании заместителей Y и Z. В соответствии с механистическими аспектами представленных на схеме (7) стадий процесса можно прийти к заключению, что $\Delta S^\ddagger = \Delta S_1 + \Delta S_2^\ddagger$, причем на первой стадии $\Delta S_1 < 0$ [15], а знак $\Delta S_2^\ddagger$ на второй стадии зависит от характера ПС II. Переход от электронодонорных заместителей Y (Z) к электроноакцепторным вызовет усиление Н-связи в комплексе I и повлечет за собой увеличение абсолютного значения $|\Delta S_1|$. Что же касается энтропии активации $\Delta S_2^\ddagger$ на второй стадии, то ее величина зависит от соотношения образования в ПС II связей N–C ($\Delta S_{\text{N-C}}^\ddagger < 0$) и O–H ($\Delta S_{\text{O-H}}^\ddagger < 0$), а также разрыва связи C–O ($\Delta S_{\text{C-O}}^\ddagger > 0$): $\Delta S_2^\ddagger = |\Delta S_{\text{N-C}}^\ddagger| + |\Delta S_{\text{O-H}}^\ddagger| + \Delta S_{\text{C-O}}^\ddagger$. Следует ожидать, что в случае очень сильной кислоты $>\text{N-H}$ величина $\Delta S_{\text{O-H}}^\ddagger$ будет стремиться к нулю вследствие незначительного изменения порядка связи O–H в ПС II по сравнению с высоким порядком этой связи в комплексе I. Кроме того, из-за низкой нуклеофильности $>\text{N-H}$ усилится S_{N1} -характер ПС II (значительное превалирование разрыва связи C–O над образованием связи N–C, увеличение $\Delta S_{\text{C-O}}^\ddagger$), в результате может оказаться, что $\Delta S_{\text{C-O}}^\ddagger > |\Delta S_{\text{N-C}}^\ddagger|$ и $\Delta S_2^\ddagger > 0$. Такое изменение структуры ПС II при увеличении силы кислоты может привести к тому, что $\Delta S_2^\ddagger = |\Delta S_1|$ и эффективная энтропия активации приобретет нулевое значение ($\Delta S_Y^\ddagger = 0$). На это указывают уравнения (8) и (9), из которых следует, что эффективная энтропия активации $\Delta S^\ddagger$ действительно становится равной нулю при значениях $\sigma_Y = 4.5$ и $\sigma_Z = 3$, которым соответствуют экстремально мощные электроноакцепторные заместители Y и Z, то есть $\Delta S^\ddagger = 0$ в случае чрезвычайно сильных кислот $>\text{N-H}$.

Что касается энтальпии активации $\Delta H^\ddagger$, то согласно схеме (7) $\Delta H^\ddagger = \Delta H_1 + \Delta H_2^\ddagger$, причем на первой стадии $\Delta H_1 < 0$ [15], а на второй $\Delta H_2^\ddagger > 0$ [16]. Переход от электронодонорных заместителей Y (Z) к электроноакцепторным вызовет ук-

репление Н-связи в комплексе I и повлечет за собой увеличение абсолютного значения $|\Delta H_1|$, поэтому следует ожидать уменьшения эффективной энтальпии активации $\Delta H_Y^\ddagger$. Напротив, электроноакцепторные заместители Y (Z) вызовут увеличение $\Delta H_2^\ddagger$ на стадии формирования ПС II за счет усиления S_{N1} -характера ПС лимитирующей скорости стадии из-за низкой нуклеофильности кислотного реагента $>\text{N-H}$. В этом случае будет увеличиваться эффективная энтальпия активации $\Delta H_Y^\ddagger$.

Таким образом, изоэнтальпийный характер ($\Delta H_Y^\ddagger = \text{const}$) изученной реакционной серии можно объяснить компенсацией разнонаправленных изменений ΔH_1 и $\Delta H_2^\ddagger$ при вариации заместителей Y и Z: $\delta_{Y(Z)}\Delta H_1 = \delta_{Y(Z)}\Delta H_2^\ddagger$, $\delta_{Y(Z)}\Delta H^\ddagger = 0$, $\Delta H^\ddagger = \text{const}$. Уравнение (10) показывает, что при $\Delta S^\ddagger = 0$ свободная энергия активации становится равной энтальпийному терму $\Delta G_{333}^\ddagger = \Delta H^\ddagger = 90 \pm 3 \text{ кДж/моль}$, величина которого согласуется со значениями $\Delta H^\ddagger$, приведенными в табл. 2.

РЕЗЮМЕ. Вивчено кінетику реакцій фенілоксирану з N-аройларенсульфонамідами $\text{YC}_6\text{H}_4\text{CONHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Z}$ в ацетонітрилі при різних температурах. На основі перехресного кореляційного аналізу результатів багатофакторного кінетичного експерименту встановлено, що сумісний вплив структури (замісники Y, Z) і температури на швидкість процесу розкриття оксиранового циклу є адитивним. Обговорено механізм досліджених реакцій.

Ключові слова: реакції фенілоксирану, перехресний кореляційний аналіз, багатофакторний кінетичний експеримент.

SUMMARY. The kinetics of reactions between phenyloxirane and N-aryloxyarenesulfonamides $\text{YC}_6\text{H}_4\text{CONHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Z}$ in acetonitrile at different temperatures have been studied. It has been found using cross correlation analysis that the combined effects of structure (substituents Y, Z) and temperature on the rate of oxirane ring opening are additive. The mechanism of the investigated reactions is discussed.

Keywords: reactions phenyloxirane, cross correlation analysis, multiple-factor kinetic experiment.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шпанько И.В., Садовая И.В., Куликова Н.В. // Журн. орган. химии. -2011. -47, вып. 5. -С. 685—691.
2. Шпанько И.В., Садовая И.В. // Теорет. и экспери-

- мент. химия. -2002. -**38**, № 2. -С. 116—119.
3. Whalen D.L. // Adv. Phys. Org. Chem. -2005. -**40**. -Р. 247—298.
4. Shindo M., Sugioka T., Shishido K. // Tetrahedron Lett. -2004. -**45**, № 50. -Р. 9265—9268.
5. Карат Л.Д., Карпов О.Н., Стрельцов В.И. // Укр. хим. журн. -1993. -**59**, № 4. -С. 442—444.
6. Карат Л.Д., Стрельцов В.И. // Журн. прикл. химии. -1993. -**66**, вып. 5. -С. 1069—1073.
7. Шпанько И.В., Садовая И.В. // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 3. -С. 60—63.
8. Шпанько И.В., Садовая И.В. // Там же. -2004. -**70**, № 4. -С. 104—107.
9. Шпанько И.В., Садовая И.В. // Там же. -2008. -**74**, № 6. -С. 116—120.
10. Шпанько И.В., Садовая И.В., Китайгородский А.М. // Там же. -2003. -**69**, № 6. -С. 111—115.
11. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. -М.: Мир, 1977.
12. Сорокин М.Ф., Гершанова Э.Л. // Кинетика и катализ. -1967. -**8**, № 3. -С. 513—519.
13. Швец В.Ф., Лебедев Н.Н., Тюкова О.А. // Журн. орган. химии. -1971. -**7**, вып. 9. -С. 1851—1856.
14. Батог А.Е., Степко О.П., Никонова Л.П. // Там же. -1980. -**16**, вып. 6. -С. 1126—1131.
15. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. -Л.: Химия, 1991.
16. Власов В.М. // Успехи химии. -2006. -**75**, № 9. -С. 851—883.

Донецкий национальный университет

Поступила 05.05.2015