

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 10

Том 78
октябрь
2012

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- КОЗИН В.Х., БУРЯК М.І., БЛИЗНЮК А.В. Кінетика і механізм утворення інтермедіатів і одновалентного вісмуту на міжфазних границях $\text{Bi}^0\text{—Bi}^{3+}$ у хлоридних розплавах 71
- ТРЕТЯК С.Ю., ГОЛІЧЕНКО О.А., ВЕЛИЧКО О.В., ШТЕМЕНКО О.В. Взаємодія *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ зі штучними радикалами 78
- ШЕВЧЕНКО О.В., МІНАСВ Б.Ф. Теоретична модель механізму гасіння синглетного кисню ($\alpha^1\Delta_g$) натрій азидом 83
- АСЕСВ Г.Г. Потенціал міжчасткових взаємодій у концентрованих розчинах електролітів: електростатичні сили 89
- ПЕРЛОВА О.В., ШИРИКАЛОВА А.О. Адсорбція алкілкарбоксилатів калію свіжоосадженим гідроксидом уранілу 98
- ГУСЕЙНОВ Р.М., КАРИБОВ М.Р. До розрахунку коефіцієнтів активності у водних розчинах електролітів 105

Аналітична хімія

- ТРОХИМЧУК А.К., ЦИГАНОВИЧ О.А., ГОРДА Р.В., ЛЕГЕНЧУК О.В., БСДА О.А. Закономірності сорбції благородних металів на поверхні силікагелю з прищепленими пропілтіосечовинними групами 107
- КАЛІНІЧЕНКО І.О., ВИЩЕРЕВИЧ І.В. Комплексоутворення Ni(II) з 4-(2-піридилазо)-резорцином у водних розчинах 112

Органічна хімія

- РАССУКАНА Ю.В. N-діетоксифосфорилімін трифлуоропірувату в реакціях з фосфорними нуклеофілами 116
- ШТЕЙНБЕРГ Л.Я., ШЕЙН С.М. Трьоххлористий фосфор — каталізатор і конденсуючий агент у синтезі бензаніліду 120

Содержание

Неорганическая и физическая химия

- КОЗИН В.Ф., БУРЯК Н.И., БЛИЗНЮК А.В. Кинетика и механизм образования интермедиа-тов и одновалентного висмута на межфазных границах $\text{Bi}^0\text{—Bi}^{3+}$ в хлоридных расплавах 71
- ТРЕТЯК С.Ю., ГОЛІЧЕНКО О.А., ВЕЛИЧКО О.В., ШТЕМЕНКО О.В. Взаимодействие *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ с искусственными радикалами 78

ШЕВЧЕНКО А.В., МИНАЕВ Б.Ф. Теоретическая модель механизма тушения синглетного кислорода ($\alpha^1\Delta_g$) натрий азидом	83
АСЕЕВ Г.Г. Потенциал межчастичных взаимодействий в концентрированных растворах электролитов: электростатические силы	89
ПЕРЛОВА О.В., ШИРЫКАЛОВА А.А. Адсорбция алкилкарбоксилатов калия свежееосажденным гидроксидом уранила	93
ГУСЕЙНОВ Р.М., КАРИБОВ М.Р. К расчету коэффициентов активности в водных растворах электролитов	105

Аналитическая химия

ТРОФИМЧУК А.К., ЦЫГАНОВИЧ Е.А., ГОРДА Р.В., ЛЕГЕНЧУК А.В., БЕДА А.А. Закономерности сорбции благородных металлов на поверхности силикагеля с привитыми пропилиомочевинными группами	107
КАЛИНИЧЕНКО И.Е., ВЫЩЕРЕВИЧ И.В. Комплексообразование Ni(II) с 4-(2-пиридилазо)-резорцином в водных растворах	112

Органическая химия

РАССУКАНА Ю.В. N-диэтоксифосфорилимин трифторпирувата в реакциях с фосфорными нуклеофилами	116
ШТЕЙНБЕРГ Л.Я., ШЕЙН С.М. Треххлористый фосфор — катализатор и конденсирующий агент в синтезе бензанилида	120

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

KOZIN V.F., BURYAK N.I., BLIZNYUK A.V. Kinetics and mechanism of formation of intermediates and monovalent bismuth at Bi^0-Bi^{3+} interfaces in chloride melts	71
TRETYAK S.Yu., GOLICHENKO A.A., VELICHKO Ye.V., SHTEMENKO A.V. The interaction <i>trans</i> - $Re_2(HO-C_{10}H_{14}-COO)_2Cl_4$ with artificial radicals	78
SHEVCHENKO A.V., MINAEV B.F. Theoretical model of mechanism of inhibition of the singlet oxygen ($\alpha^1\Delta_g$) by azide sodium	83
ASEYEV G.G. Interparticle interactions potential in concentrated electrolyte solutions: electrostatic forces	89
PERLOVA O.V., SHIRYKALOVA A.A. Potassium alkylcarboxylates adsorption by freshly precipitated uranyl hydroxide	98
GUSEINOV R.M., KARIBOV M.R. On the calculation of activity coefficients in aqueous electrolytic solutions	105

Analytical Chemistry

TROPHYMCHUK A.K., TSYGANOVICH Ye.A., GORDA R.V., LEGENCHUK A.V., BEDA A.A. Regularities of noble metals sorption on the surface of silica gel with grafted propylthiourea groups	107
KALINICHENKO I.Ye., VYSHCHEREVICH I.V. Complex formation of Ni(II) with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol in aqueous solution	112

Organic Chemistry

RASSUKANA Yu.V. Trifluoropyruvate N-diethoxyphosphorylimine in reactions with phosphorus nucleophiles	116
SHTEINBERG L.Ya., SHEIN S.M. The phosphorous trichloride — the catalyst and the condensing agent in the benzanilides synthesis	120

УДК 546.87:543.42

В.Ф.Козин, Н.И.Буряк, А.В.Близнюк

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ИНТЕРМЕДИАТОВ И ОДНОВАЛЕНТНОГО ВИСМУТА НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ $\text{Bi}^0\text{—Bi}^{3+}$ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Спектрофотометрическим методом изучены кинетика и механизм образования соединений висмута низших степеней окисления в системе $\text{Bi}^0\text{—BiCl}_3\text{—ZnCl}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$. Установлено, что при контакте металлического висмута с ионами Bi^{3+} в расплаве образуются интермедиаты Bi^+ и кластеры $[\text{Bi}_5]^{3+}$, характеризующиеся появлением на спектрах электронного поглощения полос поглощения в области 18000 и 14000 см^{-1} соответственно. Зависимость интенсивности полос поглощения от времени контакта ионов Bi^{3+} с металлическим висмутом использована для оценки кинетических параметров образования Bi^+ и $[\text{Bi}_5]^{3+}$. Константы скорости образования интермедиатов Bi^+ и кластеров $[\text{Bi}_5]^{3+}$, вычисленные по углу наклона линейной зависимости $\log(D_\tau\text{—}D_\infty)$ от τ , оцениваются величинами $3.33\cdot 10^{-3}$ и $2.31\cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ соответственно. Предложен механизм анодного растворения висмута в расплавах. Определены катодный и анодный выходы висмута по току.

ВВЕДЕНИЕ. Благодаря уникальному сочетанию многих физико-химических свойств висмута и его соединений низших степеней окисления перспективно его использование в различных отраслях современных технологических процессов и электронной технике [1, 2]. Висмут имеет малое сечение захвата тепловых нейтронов. Это делает его идеальным теплоносителем [3] в ядерных реакторах плавучих полярных атомных электростанций и атомных подводных лодок [4]. Высокая химическая и радиационная стойкость интерметаллических соединений висмута $\text{Ag}_n\text{Bi}_m\text{—Sb}_x\text{Te}_y$ [5] позволяет применять их для изготовления приборов, работающих в неблагоприятных условиях. Большая ширина запрещенной зоны, образования твердых растворов изоморфного замещения способствует значительному расширению спектрального диапазона работы изготовленных на его основе светоизлучающих и фотоприемных устройств.

Хорошая теплопроводность обеспечивает охлаждение рабочей области, а сочетание высокой скорости насыщения электронов и значительной напряженности поля пробоя делает висмут пригодным для изготовления мощных высококачественных эпитаксиальных диодов Bi/GaAs [6]. Изучение высокотемпературной сверхпроводимости соединения $\text{Bi}_{(2-0,x)}\text{Pb}_{0,x}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ позволяет применять его в современных техно-

логических производствах (например, при создании прототипа ВТСП-двигателя мощностью 5 МВт). Прямой характер межзонных переходов, большая ширина запрещенной зоны, образование твердых растворов изоморфного замещения способствует значительному расширению спектрального диапазона работы светоизлучающих и фотоприемных устройств [7, 8]. Так, из кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ в настоящее время производят термоэлектрические модули, в основе работы которых лежит эффект Пельтье. Охлаждающие устройства с применением таких модулей выполняют те же функции, что и традиционные холодильники на основе хладагентов. Однако использование термоэлектрических модулей имеет ряд преимуществ: отсутствие в блоке охлаждения подвижных частей и рабочей жидкости, бесшумность работы, малые размер и масса охлаждающей системы. Применение висмута в этой области растет из года в год.

Для регистрации рентгеновского излучения в ядерной физике и физике высоких энергий, компьютерной медицинской томографии, низкофоновой спектрометрии используют монокристаллы $\text{Bi}_{14}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Разработано новое поколение записывающих оптических дисков DVD-RAM с емкостью 4.7 Гб, при изготовлении которых применяют висмут.

Широкое использование и устойчивый

рост потребления висмута в высокотехнологических процессах — разработке новых преобразователей энергии и других требует увеличения его производства и улучшения качества. Применение галогенидных расплавов в процессах рафинирования и разделения висмута и его сплава на составные элементы находит все большее распространение. Для определения эффективных факторов, влияющих на процессы получения и рафинирования висмута в расплавленных электролитах на границах фаз $\text{Bi}^0/\text{Bi}^{3+}$, необходимы сведения о составе соединений низших степеней окисления Bi^{n+} , находящихся в приэлектродном слое.

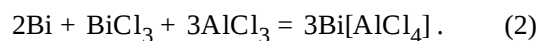
В литературе имеется большой материал по изучению образования соединений висмута различных степеней окисления [9]. Методом низкотемпературного радиолиза с использованием оптической регистрации, ЭПР-спектроскопии, импульсного радиолиза обнаружено образование Bi(II) и Bi(IV) в концентрированных солянокислых растворах хлорида висмута. Исследование спектров КР комплексов висмута позволило установить их состав BiCl_4^- и симметрию расположения D_{4h} лигандов, входящих в ближнюю сферу окружения центрального иона Bi^{3+} . Определены частоты нормальных колебаний $\gamma_1(A_{1g}) = 272$, $\gamma_2(B_{1g}) = 104$, $\gamma_4(B_{2g}) = 222 \text{ см}^{-1}$, активных в спектрах КР [10, 11]. Методом импульсного радиолиза изучен процесс восстановления Bi^{3+} и Bi^{2+} , рассчитаны константы скорости реакции Bi^{3+} с атомом водорода и реакций образования и распада BiCl_2 по реакции диспропорционирования [12]:



Многими исследователями [13, 14] изучено равновесие в расплаве систем $\text{Bi}^0\text{—BiX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и получена зависимость растворения висмута от природы анионной составляющей и температуры. Растворимость Bi в BiCl_3 с увеличением температуры уменьшается с 45 % мол. при 320 °С до 28 % мол. при 550 °С, а затем растет, достигая 51 % Bi при 780 °С [15]. Эвтектика Bi^0 с BiCl отвечает 202 °С и 70 % Bi ; BiCl_3 образует эвтектику с BiCl при 267 °С и 99 % BiCl_3 . Исследованы бинарные системы $\text{Bi}^0\text{—BiBr}_3$ и $\text{Bi}^0\text{—BiI}_3$ [16]. В системе $\text{Bi}^0\text{—BiBr}_3$ температура растворения двух жидких фаз 538 °С (62 % мол. Bi^0). На участке системы, богатом BiBr_3 , область рас-

слоения при повышении температуры расширяется от 57 % мол. Bi при 294 °С до 45 % мол. Bi при 430 °С. На участке, богатом Bi , область расслоения с повышением температуры сужается. В системе $\text{Bi}^0\text{—BiI}_3$ критическая температура растворения жидких фаз 458 °С (78 % мол. Bi). Расширения области расслоения с повышением температуры не наблюдается.

Трудность выделения соединений висмута низкой степени окисления из растворов металлов в их расплавленных галогенидах объясняется тем, что имеющий основной характер галогенид-ион стабилизирует более кислую высшую степень окисления металлов. В присутствии сильной кислой соли AlCl_3 удается получить устойчивые соединения Bi^+ . Растворимость висмута в BiCl_3 при 260 °С составляет 46 %. В присутствии AlCl_3 при 260 °С количественно протекает реакция:



Образующееся соединение $\text{Bi}[\text{AlCl}_4]$ имеет температуру плавления 253 °С и каштановый цвет в монолитном куске либо красно-коричневый в порошке. На воздухе соединение темнеет, в воде, ацетонитриле и спирте диспропорционирует на металл и тригалогенид висмута. Соединения $\text{Bi}[\text{AlCl}_4]$ диамагнитны, их рентгенограммы отличаются от рентгенограмм смесей компонентов.

В работе [1] отмечается, что при растворении металлического висмута в расплавленном BiCl_3 образуется черное вещество приблизительного состава $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{28}$. Оно имеет сложную структуру, состоящую из четырех BiCl_5^{2-} -ионов одного $\text{Bi}_2\text{Cl}_8^{2-}$ и двух Bi_9^{5+} -ионов. Авторами работы [17] методом молекулярных орбиталей с учетом интегралов перекрытия рассмотрена химическая электронная структура в Bi_9^{5+} для идеальной модели с симметрией D_{3h} и в предположении участия в связях лишь $6p$ -электронов атомов висмута. Показано, что в этом случае молекула имеет только замкнутые оболочки, что согласуется с устойчивостью и диамагнетизмом этого иона.

Влияние возможностей и разработка теоретического конструирования кристаллических фаз промежуточных соединений висмута, отличающихся заданными особенностями структуры или физических свойств, является одной из центральных проблем неорганической химии [18]. Ре-

шение этих задач позволяет наиболее рациональным образом осуществить научно обоснованный поиск и направленный синтез новых соединений висмута с заданными свойствами [18]. Так, работа [19] посвящена вопросам конструирования новых кристаллических соединений, содержащих в структурах кластеры переходных металлов, на примере субгалогенидов висмута.

В водных растворах тригалогениды висмута гидролизуют с образованием BiOCl по обратимой реакции:



В расплавах AlCl_3 и ZnCl_2 (кислоты Льюиса) соединения низших степеней окисления висмута стабилизируются и равновесие $\text{Bi}^0\text{—BiCl}_3$ смещено в сторону образования Bi^+ :



Взаимодействием солевых смесей галогенидов $\text{BiCl}_3 + \text{AlCl}_3$ и $\text{BiBr}_3 + \text{AlBr}_3$ синтезированы Льюисовские кислотно-основные аддукты тригалогенидов висмута и алюминия — кристаллические структуры следующего состава: $[\text{Bi}_2\text{Cl}_4][\text{AlCl}_4]_2$ и $[\text{Bi}_2\text{Br}_4][\text{AlBr}_4]_2$ [20, 21].

Стабилизация соединений одновалентного висмута в твердом и расплавленном состоянии осуществляется по кислотно-основному механизму Льюиса. Согласно Льюису, основание определяется как вещество, способное отдавать электронную пару другому веществу, называемому кислотой, с образованием ковалентной связи. А кислотные свойства приобретает вещество, способное образовать ковалентную связь с основанием в результате присоединения принадлежащей ему пары электронов. Согласно данному определению, реакция монохлорида и трихлорида висмута представляют собой кислотно-основную реакцию.

Установлено [22], что в расплаве системы $\text{Bi}^0\text{—BiCl}_3\text{—Li}$, $\text{K/Cl}_{\text{вт}}$ реализуются следующие равновесия:

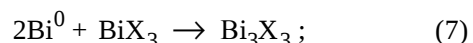
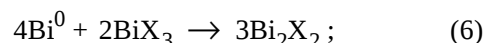


с образованием на второй стадии квазитетраэдрического иона со связью металл–металл и одним неспаренным электроном.

В настоящее время исследователи проявляют повышенный интерес к новым методам рафинирования висмута, который позволил бы эф-

фективно использовать физико-химические свойства соединений висмута низших степеней окисления. Электрохимические процессы, протекающие в таких электролитах, обладающих высокой электропроводностью и низким давлением пара, повышают разделительную способность по отношению к сопутствующим примесям. Перенос тока в расплавленных солевых композициях висмута низших степеней окисления осуществляется с участием Bi^+ . При пропускании 1 А·ч электричества на катоде выделяется 7.797 г металлического висмута, в то время как при этих же условиях электролиза в присутствии Bi^{3+} выделяется 2.599 г висмута, что в 3 раза меньше.

Исследование механизма образования интермедиатов висмута в низших степенях окисления в системе $\text{Bi}^0/\text{Bi}^{3+}$ на межфазных границах и стабилизация его в солевой фазе при протекании реакций (4), (6), (7), (8)



(X — Cl^- , Br^- , I^-) представляет не только научный, но и практический интерес.

Получение стабильных соединений висмута промежуточных степеней окисления — это новое направление по разработке наукоемких технологических процессов получения висмута высокой чистоты. Для создания рациональных технологических схем получения висмута высокой чистоты и совершенствования электрохимического метода рафинирования необходимы сведения о физико-химических свойствах соединений висмута низшей степени окисления с целью выяснения механизма процессов, протекающих на межфазных границах $\text{Bi}^0\text{—Bi}^{3+}$ в солевых расплавах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Процесс образования соединений висмута низших степеней окисления на границе раздела фаз $\text{Bi}^0/\text{Bi}^{3+}$ в хлоридных расплавах осуществляли по методике, описанной в работе [23]. Применение электронной спектроскопии позволяет по изменению интенсивности поглощения света в процессе образования реакционно-активных соединений низших степеней окисления висмута регистрировать изменение его состава без проведения периодических проб, не нарушая концентрацию изучае-

мой системы. Спектроскопический метод позволяет идентифицировать продукты реакции, возникающие на границе фаз без понижения температуры, что привело бы к сдвигу равновесия процесса и понижению концентрации ионов низших степеней окисления.

Эксперименты проводили на приборе *Record UV-VIS* в герметической кварцевой кювете с плоскопараллельными окнами и длиной оптического пути 1 см. Кинетику образования соединений висмута низших степеней окисления изучали по поглощению света расплавом заданного состава при контакте металлического висмута площадью 2 см² с BiCl₃. Источник света пропускали по границе фаз металлический индий/расплав. Оптическое поглощение исследуемого расплава компенсировали расплавом того же состава в кварцевой кювете сравнения. Расплавы, в котором изучали кинетику образования низших соединений висмута, имел следующий состав, % мол.: BiCl₃ — 1,0, ZnCl₂ — 51, NH₄Cl — 48 и плавится при 180 °С [24]. В качестве исходных веществ применяли реактивы квалификации ос.ч., которые подвергали дополнительной перекристаллизации и очистке, тщательно обезвоживали и сушили в вакуумной печи. Общую концентрацию ионов Bi⁺ в изучаемой системе определяли методом перманганометрии.

Явление растворения металлов в расплавленных солях имеет исключительное значение для многих металлургических и электрохимических процессов [26]. В расплавах трехвалентного висмута в присутствии металлического висмута, вследствие протекания реакции



с константой равновесия

$$K_p = \frac{\text{Bi} [\text{BiX}_4]}{[\text{BiX}_3]} \quad (10)$$

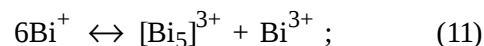
образуются ионы низшей степени окисления. Анализ экспериментальных данных показал, что равновесная концентрация ионов Bi⁺ низшей степени окисления в исследуемой системе зависит от природы аниона [13—17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Конфигурация внешних оболочек атома висмута 6s²6p³ свидетельствует о возможности его нахождения в разных степенях окисления от 0 до 5+ и обра-

зовании различных координационных соединений [27]. Методом импульсного радиолиза в водных растворах обнаружены соединения висмута низшей степени окисления [12, 28, 29]. Обращает на себя внимание устойчивость Bi²⁺ по сравнению с другими ионами металлов в необычных состояниях окисления в водных средах [28]. Рассматриваемый димер Bi₂Cl₂, по мнению авторов [13, 17], содержит диамагнитный димерный катион (:Bi::Bi)²⁺, аналогичный (Hg::Hg)²⁺, но отличающийся от него наличием двух дополнительных связующих электронов (двойная связь и четыре несвязующих 6s-электронов).

Электродные потенциалы висмута (Bi³⁺/Bi⁰=0.32 В; Bi⁺/Bi⁰=0.49 В; Bi³⁺/Bi⁺=0.23 В) системы Bi⁰—BiCl—BiCl₃—HCl—H₂O имеют положительное значение относительно водородного электрода и поэтому ни висмут, ни его ионы низшей степени окисления не вытесняют водород из его соединений в водных растворах. В солевых расплавах равновесие реакции (8) в системе Bi—BiCl₃—расплав зависит от температуры и смещено в сторону образования соединений висмута низших степеней окисления [13, 30].

На рис. 1 приведено изменение во времени интенсивности полос электронных спектров поглощения ионов висмута низших степеней окисления в расплаве системы Bi⁰—BiCl₃—ZnCl₂—NH₄Cl. Первый спектр (кривая 1) записывали через 1 мин после контакта металлической висмутовой пластины с расплавом, последующие (кривые 2–6) — с интервалом 2 мин. Введение в расплав висмутовой пластины обуславливало появление на спектре полосы поглощения в области 18000 см⁻¹ (участок I), а также плеча в области 14000 см⁻¹ (участок II), причем интенсивность поглощения на этих участках увеличивается во времени. Согласно [31] на I участке электронного спектра наблюдается полоса, характерная для образования катиона Bi⁺ по реакции (4). На участке II рис. 1 появляется плечо в области λ = 14000 см⁻¹, которое может быть связано с протеканием следующих реакций:



Максимум полос поглощения на обоих участках спектров достигается в течение 10 мин.

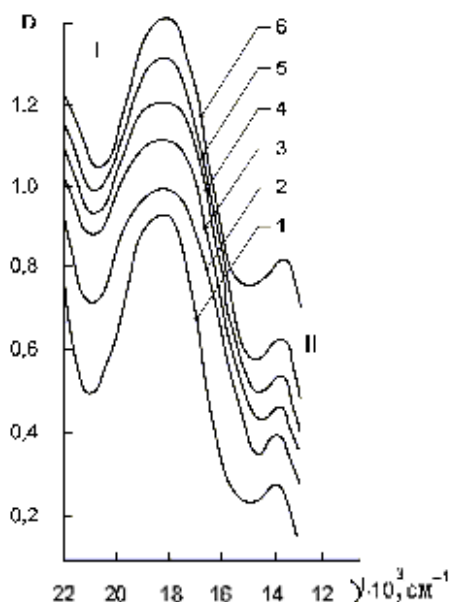


Рис. 1. Изменение интенсивности полос поглощения электронных спектров ионов Bi^+ (область I) и $[\text{Bi}_5]^{3+}$ (область II) в расплавах системы $\text{Bi}^0 + \text{BiCl}_3\text{—ZnCl}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ во времени.

При этом равновесная концентрация Bi^+ в исследуемой системе составляла $5.3 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л, а комплексного соединения $[\text{Bi}_5]^{3+}$ — $9.1 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л.

Следует отметить, что зависимость оптической плотности реакционной смеси в области образования одновалентного висмута Bi^+ и интермедиатов $[\text{Bi}_5]^{3+}$ от содержания Bi^+ и интермедиатов $[\text{Bi}_5]^{3+}$ в реакционной смеси подчиняется закону Бугера—Ламберта—Бера (рис. 2). Зависимость оптической плотности от концентрации Bi^+ и $[\text{Bi}_5]^{3+}$ (при постоянной величине l — толщине слоя раствора) является линейной. Это дает основание полагать, что, наблюдая за изменением оптической плотности во времени, спектроскопическим методом можно изучать кинетику образования катионов одновалентного Bi^+ по реакции (4) и интермедиата $[\text{Bi}_5]^{3+}$ по реакции (12).

Оптическую плотность до начала взаимодействия реакционной смеси в начале реакции (4) обозначим D_0 , D_τ — в момент времени τ , а D_∞ — за бесконечно большое время, достаточное для полного превращения ионов висмута одной степени окисления в другую по окончании взаимодействия. Разность оптической плотности $D_\tau - D_\infty$ пропорциональна концентрации ионов Bi^+ в момент времени τ , а $D_0 - D_\infty$

— в начале регистрации спектров.

Константу скорости первого порядка находят из соотношения:

$$k = 2.303/\tau \log(D_\infty - D_0)/(D_\infty - D_\tau). \quad (13)$$

Зависимость равновесного содержания соединений одновалентного висмута в реакционной смеси от времени τ можно представить уравнениями:

$$D_\tau - D_\infty = (D_0 - D_\infty)\exp(-k\tau) \quad (14)$$

или

$$\log(D_\tau - D_\infty) = \log(D_0 - D_\infty) - k\tau/2.303, \quad (15)$$

где k и τ — константа и время образования соответствующих соединений. В координатах $\log(D_\tau - D_\infty)$ — τ эта зависимость имеет вид прямой с угловым коэффициентом, равным $k/2.303$.

Анализ полученных данных показал, что изменение оптической плотности реакционной смеси в случае образования Bi^+ и $[\text{Bi}_5]^{3+}$ удовлетворительно описывается уравнением (15) (рис. 3).

Константы скорости образования интерме-

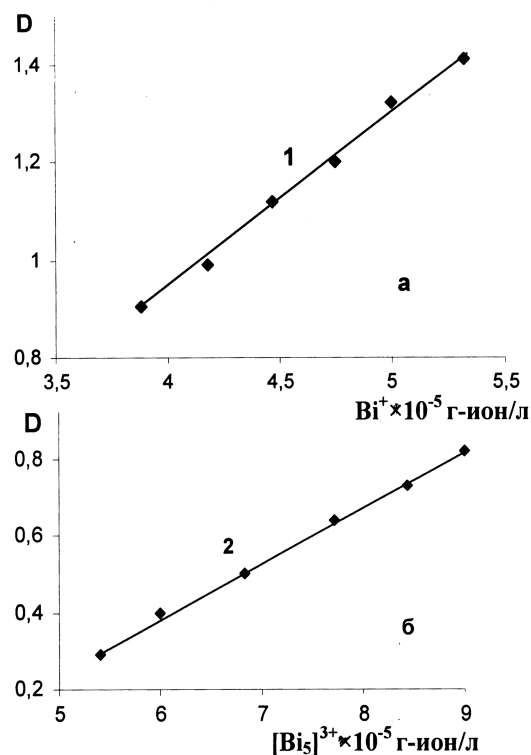


Рис. 2. Зависимость оптической плотности расплавов системы $\text{Bi}^0 + \text{BiCl}_3\text{—ZnCl}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ от концентрации ионов Bi^+ (a) и интермедиатов $[\text{Bi}_5]^{3+}$ (б) от времени контакта при образовании монохлорида висмута (Bi^+) (1) и интермедиатов висмута $[\text{Bi}_5]^{3+}$ (2).

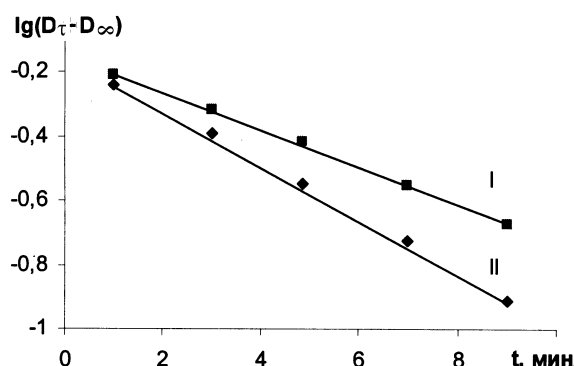
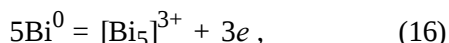


Рис. 3. Зависимость оптической плотности расплавов системы $\text{Bi}^0 + \text{BiCl}_3 - \text{ZnCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$ от времени при образовании ионов Bi^+ (прямая I) и $[\text{Bi}_5]^{3+}$ (прямая II).

диатов Bi^+ и кластеров $[\text{Bi}_5]^{3+}$ вычислены по углу наклона линейной зависимости $\log(D_\tau - D_\infty)$ от τ и оцениваются величинами $3.33 \cdot 10^{-3}$ и $2.31 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ соответственно.

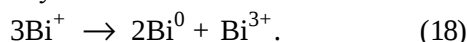
При электрохимическом поведении висмута установлено, что анодный выход по току висмута больше катодного. Превышение теоретических значений выходов по току на аноде обусловлено протеканием следующей реакции:



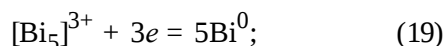
а также образованием соединений низших степеней окисления:



Анодный выход висмута по току при плотности $D_i = 10 \text{ mA/cm}^2$ составляет 205 %. С увеличением плотности тока выход уменьшается и составляет 124 % при $D_i = 100 \text{ mA/cm}^2$. Снижение выхода по току обусловлено протеканием реакции диспропорционирования ионов одновалентного висмута:



Катодный выход по току в интервале плотности тока 60—80 mA/cm^2 составляет 150—180 %. При более высоких плотностях тока отмечено снижение выхода по току на катоде вследствие реакций:



Высокий выход по току висмута свидетельствует о том, что в электролите присутствуют ионы висмута низших степеней окисления.

Полученные результаты позволили разработать технологические процессы образования висмутового порошка [32, 33].

ВЫВОДЫ. Спектрофотометрическим методом изучена система $\text{BiCl}-\text{BiCl}_3$. Установлено, что при контакте металлического висмута с ионами Bi^{3+} в расплаве образуются интермедиаты — ионы одновалентного висмута (Bi^+) и кластеры $[\text{Bi}_5]^{3+}$, характеризующиеся появлением на спектрах электронного поглощения полос поглощения в области 18000 и 14000 cm^{-1} соответственно.

Зависимость интенсивности полос поглощения от времени контакта ионов Bi^{3+} с металлическим висмутом использована для оценки кинетических параметров образования Bi^+ и $[\text{Bi}_5]^{3+}$. Константы скорости образования интермедиатов Bi^+ и кластеров $[\text{Bi}_5]^{3+}$, вычисленные по углу наклона линейной зависимости $\log(D_\tau - D_\infty)$ от τ , оцениваются величинами $3.33 \cdot 10^{-3}$ и $2.31 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ соответственно.

Образование соединений висмута низших степеней окисления протекает при контактном взаимодействии металлического висмута с ионами Bi^{3+} , что подтверждено данными электрохимических исследований.

Анодный выход висмута по току зависит от плотности тока. С увеличением D_a выход висмута по току на аноде возрастает. Наблюдаемая зависимость обусловлена образованием соединений висмута в низших степенях окисления. Полученные результаты могут быть использованы для определения параметров электрохимического рафинирования висмута в солевых расплавах.

РЕЗЮМЕ. Методом спектрофотометрії вивчено кінетику і механізм утворення сполук вісмуту нижчих ступенів окиснення в системі $\text{Bi}^0 - \text{BiCl}_3 - \text{ZnCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$. Встановлено, що при контакті металевого вісмуту з іонами Bi^{3+} у розплаві утворюються інтермедіати Bi^+ і кластери $[\text{Bi}_5]^{3+}$, що характеризуються появою на спектрах електронного поглинання смуг поглинання в області 18000 і 14000 cm^{-1} відповідно. Залежність інтенсивності смуг поглинання від часу контакту іонів Bi^{3+} з металевим вісмутом використана для оцінки кінетичних параметрів утворення Bi^+ і $[\text{Bi}_5]^{3+}$. Константи швидкості утворення інтермедіатів Bi^+ і кластерів $[\text{Bi}_5]^{3+}$, розраховані по куту нахилу лінійної залежності $\log(D_\tau - D_\infty)$ від τ , оцінюються величинами $3.33 \cdot 10^{-3}$ і $2.31 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ відповідно.

SUMMARY. The kinetics and mechanism of formation of compounds of bismuth in lower oxidation states in the system $\text{Bi}^0\text{—BiCl}_3\text{—ZnCl}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ have been studied by the spectrophotometric method. It has been found that when metallic bismuth is contact with Bi^{3+} ions, Bi^+ intermediates and $[\text{Bi}_5]^{3+}$ clusters are formed in the melt, which are characterized by the appearance of absorption bands at 1800 and 14000 cm^{-1} , respectively, in electronic absorption spectra. The dependence of the intensity of absorption bands on the time of contact of Bi^{3+} ions with metallic bismuth was used to estimate the kinetic parameters of Bi^+ and $[\text{Bi}_5]^{3+}$ formation. The formation rate constants of Bi^+ intermediates and $[\text{Bi}_5]^{3+}$ clusters, calculated from the slope angle of the linear plot of $\log(D_\tau - D_\infty)$ against τ , were estimated to be $3.33 \cdot 10^{-3}$ and $2.31 \cdot 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ respectively.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. -М.: Мир, 1969. -Т. 2.
2. Борисов Ю.В. // Энергетика. Промышленность. Регионы. -2006. -№ 11. -С. 18—27.
3. Wydler P. // *Chimia*. -2005. -**59**, № 12. -Р. 970.
4. Безносков А.В., Пинаев С.С., Муравьев Е.В. // Атомная энергия. -2005. -**98**, № 2. -С. 111—122.
5. Cui J., Xu X.B. // *Mater. Lett.* -2005. -**59**, № 26. -Р. 3205—3209.
6. Bao Zhi Liang, Kavanagh Karen L. // *Appl. Phys. Lett.* -2006. -**80**, № 2. -Р. 022102/1.
7. Li Liang, Yang Vouwen, Huang Xiahu // *Nanotechnology*. -2006. -**17**, № 6. -Р. 1706—1712.
8. Jiang Lun, Chen Lidong, Bai Shengyang // *J. Alloys and Compounds*. -2005. -**390**, № 1—2. -Р. 208—216.
9. Александров А.И., Макаров И.Е. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. -1987. -№ 2. -С. 249—253.
10. Белый М.У., Охрименко Б.А. // Журн. прикл. спектроскопии. -1984. -**29**, № 4. -С. 648—652.
11. Белый М.У., Охрименко Б.А. // Там же. -1972. -**17**, № 3. -С. 472—476.
12. Сухов Н. Л., Акишин М.А., Еришов Б.Г. // Химия высоких энергий. -1988. -**22**, № 5. -С. 409—412.
13. Укше Е.А., Букун Н.Г. // Успехи химии. -1961. -**30**, № 2. -С. 243—273.
14. Cleary B.Y., Cubicciotti D. // *J. Amer. Chem. Soc.* -1952. -**74**, № 2. -Р. 557—558.
15. Yosim S.J., Darnell A.J., Gehman W.G., Mayer S.W. // *J. Phys. Chem.* -1959. -**63**, № 2. -Р. 230—233.
16. Yosim S.J., Ransom L.D., Sallach R.A., Topol L.E. // *Ibid.* -1962. -**66**, № 1. -Р. 28—31.
17. Corbett J.D., Rundle R.E. // *Inorg. Chem.* -1964. -**3**, № 10. -Р. 1408—1412.
18. Дикарев Е.В., Поповкин Б.А. // Вестн. МГУ. Химия. -1990. -**31**, № 5. -С. 496—499.
19. Дикарев Е.В., Поповкин Б.А. // Докл. АН СССР. -1990. -**310**, № 1. -С. 117—121.
20. Corbett J.D. // *Inorg. Chem.* -1968. -**7**, № 2. -Р. 198—208.
21. Beck Johannes, Hengstmann M., Schluter S. // *Z. Kristallogr.* -2005. -**220**, № 2—3. -Р. 147—156.
22. Волков С.В., Буряк Н.И., Козин В.Ф., Шека И.А. // Теорет. и эксперим. химия. -1991. -**27**, № 3. -С. 311—316.
23. Козин В.Ф., Буряк Н.И. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 5. -С. 37—42.
24. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей в 2-х т. / Под ред. Н.К.Воскресенской. -М.;Л.: Изд-во АН СССР, 1961. -Т. 1.
25. Козин В.Ф., Омельчук А.А. // Изв. вузов. Цвет. Металлургия. -2006. -№ 2. -С. 392—398.
26. А.с. № 1095676 СССР МклЗ, С 25 С, 5/04. -Опубл. 03.05.1984; Бюл. изобрет. № 20.
27. Волков С.В., Грищенко В.Ф., Делимарский Ю.К. Координационная химия солевых расплавов. -Киев: Наук. думка, 1977.
28. Еришов Б.Г. // Успехи химии. -1981. -**50**, № 12. -С. 2138—2166.
29. Еришов Б.Г. // Там же. -1997. -**66**, № 2. -С. 103—129.
30. Emons H.H. // *Chem. Zvesti.* -1974. -**28**, № 4. -Р. 433.
31. Bjerrum N.J., Boston C.R., Smith G.P. // *Inorg. Chem.* -1967. -**6**, № 6. -Р. 1162—1172.
32. А.с. № 822489 СССР МкиЗ, С 01/Г, 29/00. -Опубл. 15.04.1981; Бюл. изобрет. № 14.
33. А.с. № 1512150 СССР Мки4, С 22 В 30/06. -Опубл. 15.04.1981; Бюл. изобрет. № 14.

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

Поступила 15.05.2012

УДК 546.719:54-386

С.Ю.Третьяк, А.А.Голиченко, Е.В.Величко, А.В.Штеменко

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ С ИСКУССТВЕННЫМИ РАДИКАЛАМИ

Изучено взаимодействие *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ с искусственными радикалами: 1,3,5-трифенилвердазилом, гальвиноксидом и дифенилпикрилгидразилом. Показано, что *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ способствует разрушению свободных радикалов за счет δ^* компоненты четверной связи рений–рений, но в результате реакции в комплексе дирения(III) восстанавливается эта связь, поэтому *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ может выступать как антирадикальный агент многократного действия.

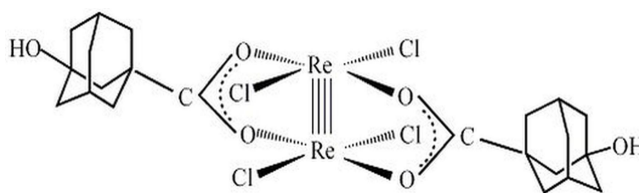
ВВЕДЕНИЕ. Большинство патологических процессов, протекающих в живых организмах, сопровождается неконтролируемым увеличением количества свободных радикалов, высокая реакционная способность которых приводит в физиологических условиях к ускорению процессов окисления, разрушающих молекулярную основу клетки. Поэтому поиск эффективных средств, позволяющих поддерживать скорость свободно-радикального окисления на оптимальном уровне и контролировать состояние этого процесса, является актуальной задачей.

Одним из способов определения антирадикальных свойств комплексных соединений является изучение их взаимодействия со свободными радикалами. Ранее [1–3] нами было установлено, что комплексные соединения дирения(III) проявляют антирадикальные свойства, а система комплексения—свободный радикал является эффективной моделью для определения антирадикальных свойств новых соединений.

Как было нами показано ранее [4], галогенкарбоксилаты дирения(III) с 1-адамантанкарбоновой кислотой (АКК) медленнее реагируют со свободными радикалами, чем аналогичные производные других алифатических кислот и могут быть использованы как модели для изучения такого взаимодействия. По этой причине актуальным является использование в качестве лигандов 3-замещенных АКК, поскольку такие производные проявляют различные виды биологической активности [5, 6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Объектом исследования был выбран *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$, являющийся производным 3-гидрокси-1-адамантанкарбоновой кислоты, кото-

рый был получен нами согласно работе [7]:

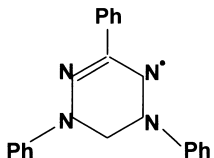
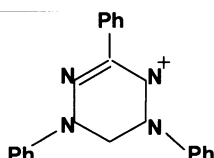
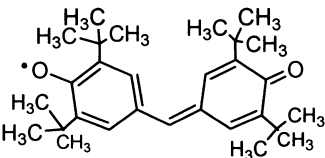
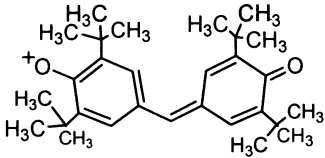
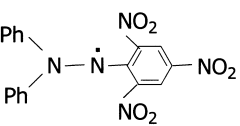


Для изучения антирадикальных свойств *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ использовались ТФВ, G1 и ДФПГ-радикалы (таблица), которые, согласно литературным данным [8, 9], являются модельными для проведения исследований подобного рода. В ряду представленных радикалов (ТФВ, G1, ДФПГ) электронодонорные свойства уменьшаются [10, 11], что оказывает существенное воздействие на скорость и направление процесса одноэлектронного переноса и позволяет всесторонне изучить антирадикальные свойства *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$.

При проведении подобного рода исследований важно, чтобы растворитель не взаимодействовал с исследуемыми свободными радикалами. В данной работе использовался 1,2-дихлорэтан, предварительно очищенный по методике, описанной в [12], который обладает слабыми электронодонорными свойствами ($\text{DN}(\text{SbCl}_5) = 0$) [13] и хорошо растворяет исходный *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$.

Для исходного радикала и образующегося в результате отдачи электрона катиона характерны различные максимумы поглощения в видимой области электронных спектров поглощения (ЭСП) (таблица). Также по данным ЭСП можно установить наличие четверной связи рений–рений в *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ по

Искусственные радикалы и соответствующие им катионы

Радикал	Максимум поглощения	Катион	Максимум поглощения
1,3,5-Трифенилвердазил (ТФВ)	 13900 см ⁻¹ (720 нм)	 18180 см ⁻¹ (560 нм)	
Гальвиноксил (GI)	 11428 см ⁻¹ (875 нм)	 19230 см ⁻¹ (520 нм)	
Дифенилпикрилгидразил (ДФПГ)	 18518 см ⁻¹ (540 нм)	Нерадикальная форма	В спектральной картине отсутствует пик

характеристическому максимуму поглощения, соответствующему $\delta \rightarrow \delta^*$ -электронному переходу [14, 15].

В наших предыдущих работах [1, 2, 4] было показано, что для полного прохождения реакции достаточно использовать двукратный молярный избыток радикала в сравнении с исследуемым галогенокарбоксилатом дирения(III). Для реакционного раствора, полученного смешиванием *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO}-\text{C}_{10}\text{H}_{14}-\text{COO})_2\text{Cl}_4$ и ТФВ в 1,2-дихлорэтано, регистрировали изменение ЭСП во времени (рис. 1).

В процессе прохождения реакции цвет раствора постепенно изменяется с зеленого на фиолетовый, что может свидетельствовать об образовании катионной формы из ТФВ-радикала. На это указывает уменьшение в ЭСП реакционного раствора максимума поглощения ТФВ-радикала при 13900 см⁻¹ (720 нм). Этот пик полностью исчезает в течение часа, в то же время в спектре появляется и постепенно увеличивается максимум поглощения при 18180 см⁻¹ (560 нм), характеризующий образование ТФВ-катиона [16]. Чтобы изучить форму существования исходного комплексного соединения необходимо зафиксировать изменения максимума поглощения при 15870 см⁻¹, соответствующего $\delta \rightarrow \delta^*$ -электронному переходу, для *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO}-$

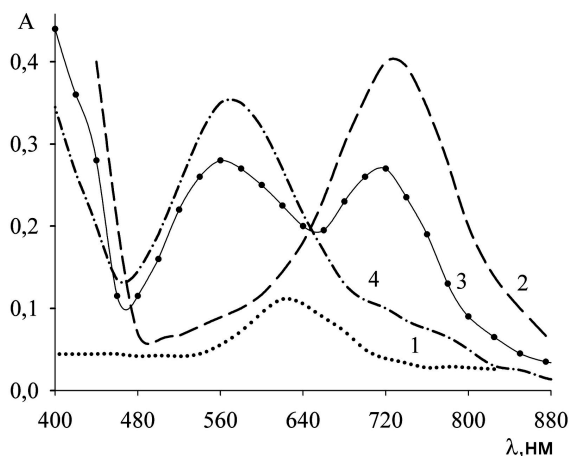


Рис. 1. ЭСП раствора *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO}-\text{C}_{10}\text{H}_{14}-\text{COO})_2\text{Cl}_4$ ($C_{\text{M}}^0 = 1.33 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 1,2-дихлорэтан) с ТФВ-радикалом ($C_{\text{M}}^0 = 2.68 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 1,2-дихлорэтан): 1 — *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO}-\text{C}_{10}\text{H}_{14}-\text{COO})_2\text{Cl}_4$; 2 — ТФВ-радикал; 3 — через 20 мин; 4 — через 60 мин.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}-\text{COO})_2\text{Cl}_4$ [7]. В связи с этим было проведено исследование взаимодействия ТФВ-радикала с 10-кратным молярным избытком комплексного соединения (рис. 2), в результате чего было зафиксировано увеличение пика при 15870 см⁻¹. Анализ литературных данных [17] позволяет утверждать, что увеличение интенсивности максимума поглощения, соответствующего $\delta \rightarrow \delta^*$ -

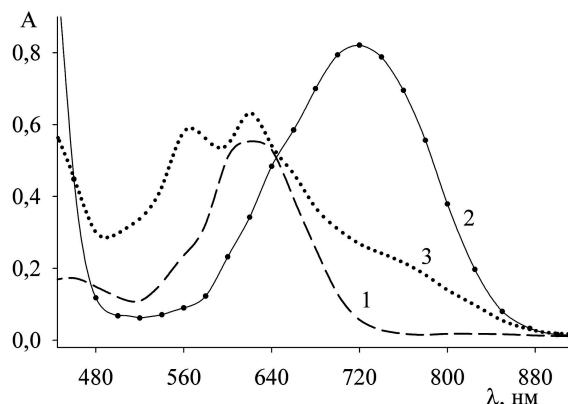


Рис. 2. ЭСП раствора $\text{trans-Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ ($C_M^0 = 8.55 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 1,2-дихлорэтан) с ТФВ-радикалом ($C_M^0 = 4.45 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 1,2-дихлорэтан): 1 — $\text{trans-Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$; 2 — ТФВ-радикал; 3 — через 50 мин.

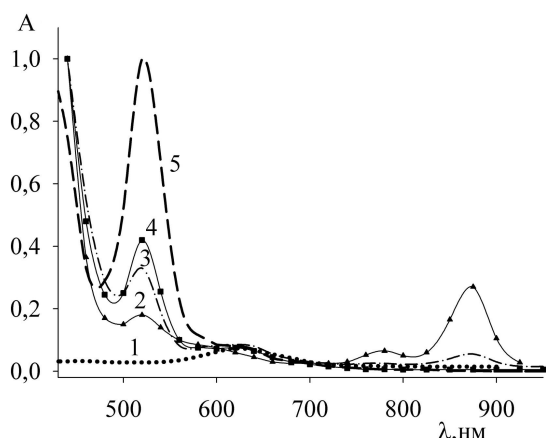


Рис. 3. ЭСП раствора $\text{trans-Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ ($C_M^0 = 1.55 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 1,2-дихлорэтан) с G1-радикалом ($C_M^0 = 2.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 1,2-дихлорэтан): 1 — $\text{trans-Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$; 2 — G1-радикал; 3 — через 40 мин; 4 — через 2 ч; 5 — через 1 сут.

электронному переходу для галогенокарбоксилатов дирения(III), без изменения его расположения свидетельствует о сохранении четверной связи рений-рений и состава экваториальных лигандов, а также о координации электронодонорного вещества (в данном случае ТФВ-радикала) в аксиальные положения кластера Re_2^{6+} .

При взаимодействии G1-радикала с $\text{trans-Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ в таких же условиях (мольное соотношение 1:2, среда — 1,2-дихлорэтан, 15 °C) максимум поглощения радикала в ЭСП при 11428 см^{-1} (875 нм) исчезает также в

течение часа, затем появляется максимум поглощения G1-катиона при 19230 см^{-1} (520 нм), интенсивность которого продолжает увеличиваться еще в течение 2 сут (рис. 3), что связано с уменьшением донорности G1-радикала в сравнении с ТФВ [11]. В результате прохождения реакции исходный раствор светло-коричневого цвета приобретает насыщенно оранжевую окраску, при этом сохраняется характеристический для $\text{trans-Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ максимум поглощения при 15870 см^{-1} .

Взаимодействие соединения $\text{trans-Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ с ДФПГ-радикалом проводили при таком же мольном соотношении, что ТФВ и G1. В ЭСП реакционного раствора (рис. 4) максимум поглощения при 18518 см^{-1} (540 нм), характеризующий свободный ДФПГ-радикал, исчезает в течение 3 сут, а исходный пик при 15870 см^{-1} , соответствующий $\delta \rightarrow \delta^*$ -электронному переходу четверной связи рений-рений в $\text{trans-Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$, сохраняется. В случае ДФПГ-радикала не удается зафиксировать образование соответствующего катиона, так как разложение данного радикала приводит к получению сложной смеси продуктов взаимодействия, которые не поглощают в видимой области ЭСП [18].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Анализ изменений в ЭСП реакционных растворов (рис. 1–4) показал, что при реакции ТФВ, G1 и ДФПГ с $\text{trans-Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ на первом этапе

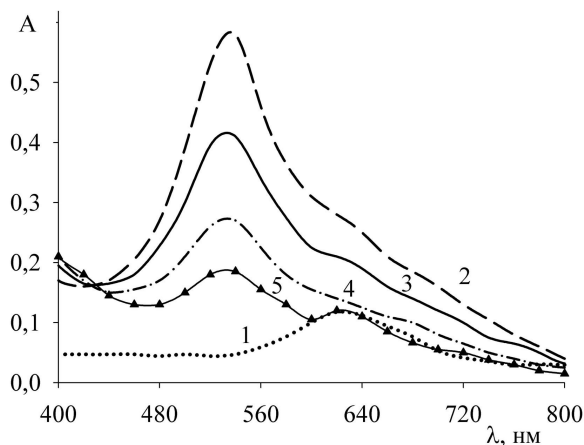


Рис. 4. ЭСП раствора $\text{trans-Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ ($C_M^0 = 0.71 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 1,2-дихлорэтан) с ДФПГ-радикалом ($C_M^0 = 1.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 1,2-дихлорэтан): 1 — $\text{trans-Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$; 2 — ДФПГ-радикал; 3 — через 200 мин; 4 — через 1 сут; 5 — через 3 сут.

происходит передача электрона от свободного радикала к комплексу дирения(III), поскольку наблюдается исчезновение максимума поглощения исходного радикала и появление пика соответствующего катиона. Кроме того, анализ ЭСП (рис. 2–4) показал сохранение максимума поглощения при 15870 см^{-1} , соответствующего $\delta \rightarrow \delta^*$ -электронному переходу четверной связи рений–рений для *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$. Это позволяет утверждать, что исследуемое комплексное соединение не разрушается в результате реакции со свободным радикалом и может быть использовано как антиоксидант многократного действия, что подтверждается нашими предыдущими исследованиями [19] для других галогенокарбоксилатов дирения(III).

Исследования кинетических параметров реакции показало, что скорость взаимодействия *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ в ряду радикалов ТФВ, G1,ДФПГ падает [10, 11, 20]. Так, например, полное разрушение ТФВ-радикала при его двукратном избытке в сравнении с *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ происходит в течение часа, G1 — в течение суток, а ДФПГ — в течение трех суток. Полученные результаты согласуются с литературными данными, из которых известно, что электронодонорные свойства в ряду ТФВ, G1,ДФПГ уменьшаются [21], что приводит к снижению скорости реакции этих радикалов с *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$.

Обработка полученных экспериментальных данных показала, что взаимодействие *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ с ТФВ и ДФПГ радикалами описывается уравнением реакции первого порядка, что показано на примере ТФВ на рис. 5, а.

По углу наклона прямой зависимости $\ln C$ от времени рассчитана константа скорости для процесса взаимодействия *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ с ТФВ-радикалом: 0.0072 с^{-1} и ДФПГ-радикалом: 0.000031 с^{-1} . В случае G1-радикала взаимодействие происходит по кинетическому уравнению второго порядка, полученные экспериментальные данные дают прямую на графике $1/C=f(t)$ (рис. 5, б). Константа скорости для данного процесса составила $24.6\text{ л/моль}\cdot\text{с}$. Другой порядок реакции при взаимодействии *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ с G1 свидетельствует об ином механизме этого процесса, что характерно для взаимодействия G1-радикала с биядерными

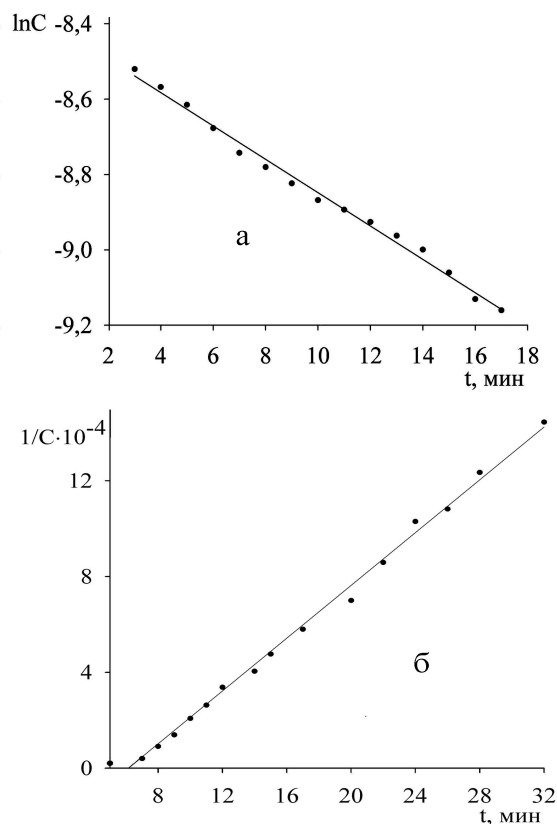


Рис. 5. Кинетическая кривая, полученная при взаимодействии ТФВ-радикала (а) и G1-радикала (б) с *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$.

кластерными соединениями рения(III) [19].

Сравнение констант скорости для реакции между *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ и свободными радикалами с полученными ранее нами данными [4, 19, 22] для других биядерных кластерных соединений рения(III) подтверждает предположение о том, что галогенокарбоксилаты дирения(III) с адамантанкарбоновыми кислотами реагируют медленнее, чем аналогичные алкильные производные, поскольку адамантангильная группа обладает значительным индукционным эффектом [23].

ВЫВОДЫ. Проведенные исследования показали, что *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ способствует разрушению свободных радикалов за счет δ^* -компоненты четверной связи рений–рений. Поскольку конфигурация изученного соединения в конечных продуктах взаимодействия с радикалом сохраняется, то *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ может нейтрализовать даже де-

сятикратный и более избыток радикала, что позволяет рекомендовать его для дальнейшего изучения на биологических объектах как антирадикальное вещество многократного действия.

РЕЗЮМЕ. Вивчено взаємодію *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO}-\text{C}_{10}\text{H}_{14}-\text{COO})_2\text{Cl}_4$ зі штучними радикалами — 1,3,5-трифенілвердазілом, гальвіноксидом та дифенілпік-рилгідразилом. Показано, що *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO}-\text{C}_{10}\text{H}_{14}-\text{COO})_2\text{Cl}_4$ здатен руйнувати вільні радикали за рахунок δ^* -компоненти четверного зв'язку реній—реній, але внаслідок реакції у комплексі диренію(III) поновлюється цей зв'язок, тому *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO}-\text{C}_{10}\text{H}_{14}-\text{COO})_2\text{Cl}_4$ може виступати антирадикальним агентом багаторазової дії.

SUMMARY. The interaction between *trans*- $\text{Re}_2(\text{HO}-\text{C}_{10}\text{H}_{14}-\text{COO})_2\text{Cl}_4$ and artificial radicals: 1,3,5-triphenylverdazyl, galvinoxyl, diphenylpicrylhydrazyl was investigated. It was shown that the *trans*- $\text{Re}_2(\text{HO}-\text{C}_{10}\text{H}_{14}-\text{COO})_2\text{Cl}_4$ were able to be degradation of the free radicals due to quadruple rhenium—rhenium bond existence but in complex of dirhenium(III) this bond restore as a result of reaction, and so the *trans*- $\text{Re}_2(\text{HO}-\text{C}_{10}\text{H}_{14}-\text{COO})_2\text{Cl}_4$ is antiradical agent of repeat effect.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штеменко А.В., Голиченко А.А., Третьак С.Ю. // Вопросы химии и хим. технологии. -2005. -№ 5. -С. 37—39.
2. Голиченко А.А., Третьак С.Ю., Штеменко А.В. // Там же. -2006. -№ 6. -С. 22—24.
3. Третьак С.Ю., Голиченко А.А., Штеменко А.В. // Там же. -2008. -№ 4. -С. 117—119.
4. Shtemenko A.V., Tretyak S.Y., Golichenko A.A. // Chem. J. Moldova. -2007. -№ 2. -Р. 93—97.
5. Ковтун В.Ю., Плахотник В.М. // Хим.-фарм.журн. -1987. -28, № 8. -С. 931—940.
6. Фридман А.Л., Моисеева И.К., Колобов Н.А., Долбилкин К.В. // Там же. -1974. -№ 7. -С. 6—8.

7. Величко Е.В., Голиченко А.А., Штеменко А.В. // Вопросы химии и хим. технологии. -2011. -№ 1. -С. 98—102.
8. Починок Т.В., Тараховский М.Л., Портнягина В.А. и др. // Хим.-фарм. журн. -1985. -19, № 5. -С. 565—569.
9. Хасанов В.В., Рыжова Г.Л., Мальцева Е.В. // Химия раст. сырья. -2004. -№ 3. -С. 63—75.
10. Дворко Г.Ф., Дегтярев Л.С., Томащук А.К. // Докл. АН СССР. -1972. -202, № 5. -С. 1073—1075.
11. Кузнецов А.А., Новиков С.Н., Праведников А.Н. // Теорет. и эксперимент. химия. -1980. -16, № 2. -С. 266—269.
12. Вайсбергер Д., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
13. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных средах. -М.: Мир, 1970.
14. Голиченко А.А., Штеменко А.В. // Координац. химия. -2006. -№ 4. -С. 252—260.
15. Штеменко А.В., Багиров Ш.А., Котельникова А.С. и др. // Журн. неорган. химии. -1981. -26, № 1. -С. 111—114.
16. Полумбрик О.М. Химия вердазильных радикалов. -Киев: Наук. думка, 1984.
17. Мисаилова Т.В., Котельникова А.С., Голованева И.Ф. и др. // Журн. неорган. химии. -1981. -26, № 3. -С. 634—642.
18. Kost D., Aviram K., Raban M. // J. Org. Chem. -1989. -154. -Р. 4903—4908.
19. Третьак С.Ю., Голиченко А.А., Штеменко А.В. // Вопросы химии и хим. технологии. -2010. -№ 6. -С. 92—97.
20. Полумбрик О.М., Дворко Г.Ф., Василькевич Н.Г. и др. // Теорет. и эксперимент. химия. -1973. -9. -С. 375—379.
21. Походенко В.Д., Платонова В.Д. // Электрохимия. -1974. -№ 10. -С. 789—790.
22. Shtemenko A., Golichenko A., Tretyak S. et al. // Metal ions in biology and medicine. -2008. -10. -Р. 229—234.
23. Мажейка И.Б., Янковская И.С., Полис Я.Ю. // Журн. общ. химии. -1971. -41, № 7. -С. 1633—1635.

А.В.Шевченко, Б.Ф.Минаев

**ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МЕХАНИЗМА
ТУШЕНИЯ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА ($a^1\Delta_g$) НАТРИЙ АЗИДОМ**

Рассмотрены виртуальные модели комплексов столкновения синглетного кислорода с азид-ионом. В результате квантово-химических расчетов геометрии и энергетических характеристик комплексов методом многоконfigurационного самосогласованного поля с использованием базисного набора "triplet zeta valence" (TZV) получено распределение электронной и спиновой плотности на атомах, моменты переходов путем диагонализации матрицы конфигурационного взаимодействия (КВ) с добавлением матричных элементов спин-орбитального взаимодействия (СОВ). На основе расчетов комплекса столкновений синглетного кислорода с азид-ионом раскрыт механизм усиления СОВ между $a^1\Delta_g$ и $X^3\Sigma_g^-$ -состояниями молекулярного кислорода. Показано, что значительное усиление СОВ происходит при участии состояний с переносом заряда (СПЗ), с учетом вырожденных МО $\pi_{g,y}$ и $\pi_{g,z}$ в молекуле O_2 .

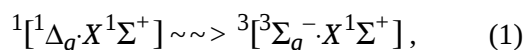
ВВЕДЕНИЕ. Молекула кислорода в синглетном состоянии O_2 ($a^1\Delta_g$) играет важную роль во многих фотохимических и фотобиологических процессах [1–5]. В таком состоянии кислород используется как эффективное средство лечения при фотодинамической терапии, которая действует на мембранно-обменные процессы внутри клетки (мембраностабилизирующий эффект), результатом чего является восстановление антиоксидантного обеспечения организма при различных заболеваниях. Но неконтролируемое возникновение синглетного кислорода в организме человека вызывает нежелательные фотодеструктивные реакции биологически важных соединений (фотодинамическое действие), в частности повреждение клеток кожи и элементов крови человека под действием солнечного света. Исследование молекулярных механизмов фотодеструктивных реакций необходимо для выяснения природы фундаментальных фотобиологических процессов и прикладных проблем в фотомедицине. Именно поэтому изучение времени жизни и механизмов тушения синглетного кислорода вызывает интерес исследователей [1–6].

Как известно [5], в молекуле O_2 спин-орбитальное взаимодействие между $a^1\Delta_g$ и $X^3\Sigma_g^-$ -состояниями равно нулю по симметрии. Поэтому возбуждение, а также тушение синглетного кислорода ($a^1\Delta_g$) в изолированной молекуле O_2 в газовой фазе практически невозможно. Образование синглетного O_2 обычно происходит в

конденсированной фазе в присутствии красителей сенсibilизаторов за счет переноса энергии с триплетного состояния красителя на триплетный терм кислорода с образованием синглетного состояния красителя и синглетного кислорода, поскольку такой процесс не запрещен по спину [5]. Тушение синглетного кислорода за счет безызлучательного перехода в основное триплетное состояние происходит в результате взаимодействия с реагентом, который смог бы снять запрет по спину, этот реагент при столкновении с синглетным кислородом также ускоряет процесс превращения избыточной энергии (например, в колебания, в тепло). В случае димеров кислорода (комплексов столкновений двух молекул кислорода) тушение люминесценции 635 нм не запрещено по спину, поскольку основное состояние двухтриплетного комплекса является синглетным. Такие процессы возникают только при больших концентрациях кислорода. При обычных условиях, когда речь идет о мономолекулярном синглете O_2 ($a^1\Delta_g$), его тушение может произойти только при учете СОВ, поскольку синглет-триплетный ($S-T$) переход запрещен по спину. Расчеты показывают, что в комплексах столкновений между кислородом и простыми диамагнитными молекулами используемых газов (H_2 , N_2 , C_2H_4 , C_4H_6), а также для моделей растворов матричные элементы СОВ между $a^1\Delta_g$ и $X^3\Sigma_g^-$ -состояниями не возникают [5] или не превышают $1-2\text{ см}^{-1}$ согласно нашим расчетам. Это обу-

словлено тем, что в самой молекуле O_2 эффекты СОВ запрещены по симметрии ($D_{\infty h}$), а в комплексах столкновений деформации волновых функций небольшие. Механизмы тушения синглетного кислорода сводятся к переносу энергии электронного возбуждения на колебание молекул растворителя. Возникновение колебаний молекул растворителя сильно зависит от высокочастотных колебаний связей ОН, NH, СН и их присутствия в растворе или газе [7]. При этом константа скорости тушения синглетного кислорода зависит от СОВ, поскольку колебания не влияют на снятие запрета по спине.

Известны экспериментальные данные о том, что алифатические и ароматические амины [1, 2], а также натрий азид [6] при столкновении с синглетным кислородом являются великолепными гасителями синглетного кислорода. Механизм тушения синглетного кислорода аминами в газовой фазе детально исследован в работах [1, 2] с использованием газового разряда в потоке. При этом отмечалось, что константа скорости тушения (K_q) возрастает при переходе от первичных к вторичным и третичным аминам, то есть с уменьшением потенциала ионизации (I_A) аминов. Линейная зависимость $\lg K_q$ от I_A , которую экспериментально наблюдали авторы [2], натолкнула их на мысль, что в механизме тушения синглетного кислорода могут каким-то образом быть задействованы состояния с перенесением заряда, поскольку именно их энергии линейно зависят от потенциала ионизации. Применив качественную теорию возмущения [8], Огрызло и Танг посчитали, что состояние нулевого порядка — произведение невозбужденных состояний кислорода ($^3\Sigma_g^-$ и $^1\Delta_g$) и амина (где $X^1\Sigma^+$ — основное состояние) — смешиваются за счет межмолекулярного взаимодействия состояния с перенесением заряда в комплексе столкновений. При этом безызлучательный синглет-триплетный переход в комплексе столкновений обуславливает процесс тушения:



который каким-то образом усиливается за счет состояния с переносом заряда. Проведенные исследования [2] никак не объясняют, почему вклады СПЗ вызывают появление СОВ между состояниями (1). В данном приближении СПЗ не являются самостоятельной кинетической стадией,

то есть они не заселяются электронами в ходе столкновений, а только учитываются для приближенного описания деформации волновых функций начального и конечного состояний в комплексе столкновений согласно теории возмущения. В работе [2] участие переноса заряда учитывали как реальную кинетическую стадию, которая способствует тушению синглетного кислорода. Такое понимание влияния СПЗ на возникновение незначительного СОВ в комплексе столкновений синглетного кислорода с амином привело их к неверному объяснению механизма тушения [2]. По материалам работы [9], электронная конфигурация атома азота приводит к возникновению СОВ между $^3(n\pi^*)$ - и $^1(\pi\pi^*)$ -состояниями в нитратных гетероциклах. Применив полученный результат, пришли к утверждению, что вклад переноса заряда с аминного нитрогена на кислород также будет способствовать возникновению СОВ [2]. Однако это объяснение некорректно, поскольку в амине данное взаимодействие не наблюдается из-за отсутствия сопряженной π -системы, с которой бы взаимодействовала нераздельная пара атомов азота, что и приводит к невозможности образования $n\pi^*$ -сопряжения, которое способствовало бы возникновению СОВ. Атомы азота в целом не дают никакого вклада в усиление СОВ при тушении синглетного кислорода аминами, а весь эффект обусловлен деформацией вырожденных орбиталей π_g -оболочки кислорода за счет вкладов СПЗ.

В работах [1, 7] предложена микроскопическая теория такого тушения за счет анализа деформации волновых функций основного триплетного комплекса кислорода с амином, а также синглетного возбужденного состояния данного комплекса. На основе учета симметрии ряда начальных и конечных состояний тушения, а также симметрии соответствующих СПЗ показано, что межмолекулярные возмущения в рамках теории конфигурационного взаимодействия обязательно должны приводить к усилению СОВ между $a^1\Delta_g$ и $X^3\Sigma_g^-$ -состояниями, что и объясняет механизм тушения. Анализ матричных элементов КВ в работе [1] проведен на основе общих формул и качественных оценок одноэлектронных интегралов.

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТОВ.

На основе прямых квантово-химических расчетов в рамках современных расчетных технологий нами проведено исследование такого гасите-

ля синглетного кислорода, как азид натрия [6]. Исследуемые комплексы столкновения азид-иона с синглетным кислородом и выбор осей изображены на рис. 1.

Для объяснения механизма тушения мы выбрали виртуальные модели (рис. 1) с различной ориентацией синглетного кислорода относительно азид-иона, в комплексах столкновений условно обозначив линейный комплекс 1, трапециевидный комплекс – 2. Изначально расчеты были выполнены ограниченным по спину методом Хартри–Фока для открытых оболочек. С использованием этих волновых функций рассчитали КВ для синглетных и триплетных состояний, а также энергии переходов волновых функций и матричные элементы спин-орбитального взаимодействия. В конечном итоге матрица КВ дополнена матричными элементами СОВ и осуществлена полная диагонализация матрицы релятивистского гамильтониана и получены конечные энергии всех термов синглетных и триплетных состояний с учетом их тонкой структуры за счет эффектов СОВ с помощью квантово-химического программного пакета GAMESS [10]. Расчеты переходных состояний и спин-орбитального взаимодействия проводили с использованием стандартного атомного базисного набора "triplet zeta valence", который включает также поляризационные орбитали атомов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Проведенные квантово-химические расчеты на основе виртуальных моделей комплексов дали возможность получить значения общей энергии, энергии образования, длины связей, заряды на атомах, распределение электронной и спиновой плотности на атомах, энергии молекулярных орбиталей, моменты переходов и матричные элементы СОВ. Устойчивость и возможность образования комплексов столкновения $N_3 \cdots O_2$ рассчитывали, исходя из энергии образования комплекса. Сравнив энергии данных комплексов (1 — -312.8600 , 2 — -312.8608 у.е.), пришли к выводу, что трапециевидный комплекс 2 будет наиболее устойчивым. Анализ молекулярных орбиталей и спиновых заселенностей данных комплексов для случая, когда молекула O_2 ориентируется вдоль оси x (комплекс 1) (рис. 2), показал, что деформация волновой функции МО (рис. 2, $a-e$) синглетного кислорода с азид-ионом не происходит. При ориентации синглетного кислорода относительно

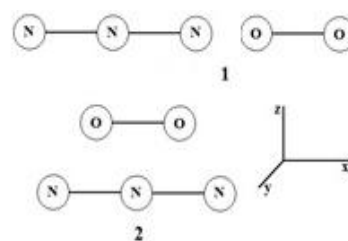


Рис. 1. Виртуальные модели комплексов столкновения азид-иона с синглетным кислородом.

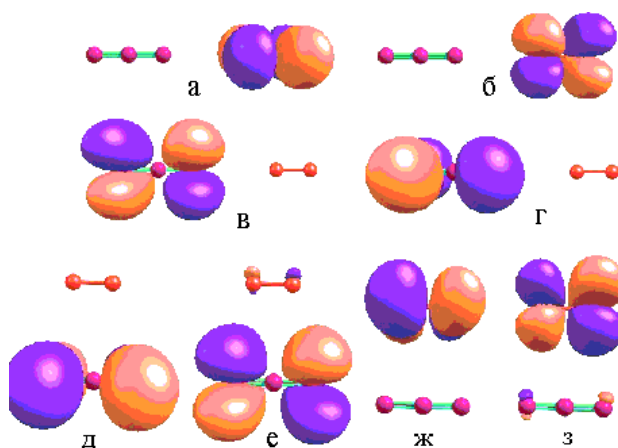


Рис. 2. Распределение спиновой плотности молекулярных орбиталей: комплекс 1 ($a - \pi_{gy}O_2$, $b - \pi_{gz}O_2$, $c - \pi_{gz}N_3^-$, $z - \pi_{gy}N_3^-$); комплекс 2 ($d - \pi_{gy}N_3^-$, $e - \pi_{gz}N_3^-$, $ж - \pi_{gz}O_2$, $з - \pi_{gy}O_2$).

азид-иона в трапециевидном комплексе 2 (рис. 1) происходит смешивание волновых функций МО. Анализ коэффициентов смешивания МО в комплексе 2 столкновений указывает на лучшее взаимодействие между МО (рис. 2, $d-z$). Это позволяет предположить, что приближение синглетного кислорода к азид-иону, вероятнее всего, будет происходить в трапециевидном комплексе 2, как показано на рис. 1.

Следует также учитывать возникновение активационного барьера в процессе тушения синглетного кислорода натрий азидом. То есть необходима реализация такого межмолекулярного состояния в комплексе столкновений, когда энергия отталкивания синглетного состояния (1) становится достаточно приближенной к энергии связывающих СПЗ, что и вызывает их максимальное смешивание за счет КВ, а также приводит к увеличению СОВ между S - и T -термами. Квантово-химические расчеты трапециевидного ком-

Энергетические характеристики трапециевидного комплекса 2

Терм	Параметры	Межмолекулярное расстояние		
		3.0 Å	3.3 Å	3.6 Å
	$\langle T_1 H_{\text{COB}} S_1 \rangle$	16.8303	13.2550	10.8352
	$\langle T_1 H_{\text{COB}} S_3 \rangle$	130.5687	131.4058	131.7824
T_1	$E^3 \Sigma_g^- O_2 \cdot {}^1 \Sigma_g^+ N_3^-$	-312.901056 у.е.	-312.901960 у.е.	-312.901542 у.е.
S_1	$E^1 \Delta_g O_2 \cdot {}^1 \Sigma_g^+ N_3^-$	-312.873206 у.е.	-312.874154 у.е.	-312.873757 у.е.
S_2	$E^1 \Delta_g O_2 \cdot {}^1 \Sigma_g^+ N_3^-$	-312.872824 у.е.	-312.873906 у.е.	-312.873589 у.е.
S_3	$E^1 \Sigma_g^+ O_2 \cdot {}^1 \Sigma_g^+ N_3^-$	-312.847623 у.е.	-312.849056 у.е.	-312.848923 у.е.

П р и м е ч а н и е. S и T — синглетный и триплетный термы; H_{COB} — оператор спин-орбитального взаимодействия; E — энергия термов; 1, 2, 3 — порядковые номера расположения синглетных и триплетных термов соответственно их энергии.

плекса 2 с изменением расстояния между азид-ионом и молекулярным кислородом для нахождения необходимого межмолекулярного расстояния проводили в диапазоне расстояний от 3.0 до 3.6 Å. Наибольшее смешивание синглетного и триплетного терма, соответствующее синглетным и триплетными термам СПЗ, происходило при 3.0 Å.

Энергетические данные для трапециевидного комплекса 2 при изменении расстояния в комплексе столкновений между компонентами приведены в таблице.

Для расчета моментов перехода и спин-орбитального взаимодействия мы использовали активное пространство, в которое были включены дважды вырожденные π_g -МО азид-иона, π_g -МО кислорода и π_u -МО азид-иона.

Запишем основное и первые три возмущенные синглетные состояния комплекса столкновений азид-иона с синглетным кислородом в виде волновых функций дважды вырожденных π_g -МО азид-иона и π_g -МО кислорода. Данные волновые функции размещены в порядке возрастания энергии, от самой низкой до самой большой:

$$\begin{aligned}
 & 3\Psi_1 [N_3^- ({}^1\Sigma_g^+) O_2 ({}^3\Sigma_g)] = \\
 & = \parallel \pi_{g_z}^N \alpha \pi_{g_z}^N \beta \pi_{g_y}^N \alpha \pi_{g_y}^N \beta \pi_{g_z}^O \alpha \pi_{g_z}^O \alpha \parallel; \quad (2) \\
 & 1\Psi_2 [N_3^- ({}^1\Sigma_g^+) O_2 ({}^1\Delta_g)] = \\
 & = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\parallel \pi_{g_z}^N \alpha \pi_{g_z}^N \beta \pi_{g_y}^N \alpha \pi_{g_y}^N \beta \pi_{g_z}^O \alpha \pi_{g_z}^O \beta \parallel - \right.
 \end{aligned}$$

$$\left. - \parallel \pi_{g_z}^N \alpha \pi_{g_z}^N \beta \pi_{g_y}^N \alpha \pi_{g_y}^N \beta \pi_{g_y}^O \alpha \pi_{g_y}^O \beta \parallel \right); \quad (3)$$

$$\begin{aligned}
 & 1\Psi_3 [N_3^- ({}^1\Sigma_g^+) O_2 ({}^1\Delta_g)] = \\
 & = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\parallel \pi_{g_z}^N \alpha \pi_{g_z}^N \beta \pi_{g_y}^N \alpha \pi_{g_y}^N \beta \pi_{g_z}^O \alpha \pi_{g_y}^O \beta \parallel - \right. \\
 & \left. - \parallel \pi_{g_z}^N \alpha \pi_{g_z}^N \beta \pi_{g_y}^N \alpha \pi_{g_y}^N \beta \pi_{g_z}^O \beta \pi_{g_y}^O \alpha \parallel \right); \quad (4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & 1\Psi_4 [N_3^- ({}^1\Sigma_g^+) O_2 ({}^1\Sigma_g^+)] = \\
 & = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\parallel \pi_{g_z}^N \alpha \pi_{g_z}^N \beta \pi_{g_y}^N \alpha \pi_{g_y}^N \beta \pi_{g_z}^O \alpha \pi_{g_z}^O \beta \parallel + \right. \\
 & \left. + \parallel \pi_{g_z}^N \alpha \pi_{g_z}^N \beta \pi_{g_y}^N \alpha \pi_{g_y}^N \beta \pi_{g_y}^O \alpha \pi_{g_y}^O \beta \parallel \right), \quad (5)
 \end{aligned}$$

где π_{g_y} и π_{g_z} — соответствующие МО на атомах азота и кислорода; символом $\parallel \parallel$ обозначен многоэлектронный детерминант Слейтера [11]; α и β — одноэлектронные спин-функции.

Проанализировав волновые функции (2)–(5), мы получили, что основной вклад в эти состояния дают типы детерминантов $\parallel \pi_{g_z}^N \alpha \pi_{g_z}^N \beta \cdot \pi_{g_y}^N \alpha \pi_{g_y}^N \beta \pi_{g_z}^O \alpha \pi_{g_y}^O \alpha \parallel$ и $\parallel \pi_{g_z}^N \alpha \pi_{g_z}^N \beta \pi_{g_y}^N \alpha \pi_{g_y}^N \beta \cdot \pi_{g_z}^O \alpha \pi_{g_z}^O \beta \parallel$, однако в небольших примесях там наблюдаются синглетные и триплетные СПЗ, учет которых и вызывает усиление СОВ в комплексе столкновений азид-иона с синглетным кислородом. СОВ в чистом виде волновых функций (2) и (4) между ними не происходит из-за запрета по симметрии. В рассчитанном нами спектре комплексов столкновений конфигураций с

переносом заряда существует много, ниже мы приводим наиболее важные, которые смешиваются с волновыми функциями (2)–(5):

$$1\Psi_{\text{СПЗ}} [N_3(^2\Pi_g)O_2(^2\Pi_g)] = \\ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\| \pi_{g_z}^N \alpha \pi_{g_y}^N \alpha \pi_{g_y}^N \beta \pi_{g_z}^O \alpha \pi_{g_z}^O \beta \pi_{g_y}^O \beta \| - \right. \\ \left. - \| \pi_{g_z}^N \beta \pi_{g_y}^N \alpha \pi_{g_y}^N \beta \pi_{g_z}^O \alpha \pi_{g_z}^O \beta \pi_{g_y}^O \alpha \| \right); \quad (6)$$

$$3\Psi_{\text{СПЗ}} [N_3(^2\Pi_g)O_2(^2\Pi_g)] = \\ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\| \pi_{g_z}^N \alpha \pi_{g_y}^N \alpha \pi_{g_y}^N \beta \pi_{g_z}^O \alpha \pi_{g_y}^O \beta \pi_{g_z}^O \beta \| + \right. \\ \left. + \| \pi_{g_z}^N \beta \pi_{g_y}^N \alpha \pi_{g_y}^N \beta \pi_{g_z}^O \alpha \pi_{g_y}^O \beta \pi_{g_z}^O \alpha \| \right). \quad (7)$$

Для расчета СОВ запишем оператор в виде:

$$H_{\text{СОВ}} = \sum_A \zeta_A \sum l_{iA} s_i = \sum B_i s_i, \quad (8)$$

где l_{iA} и s_i — орбитальный и спиновый угловые моменты i -го электрона; ζ_A — константа СОВ для атома A , определяется из расщепления в атомном спектре.

Для СОВ важны перекрестные СПЗ типа (6) и (7), при этом матричный элемент оператора (8) между ними с учетом только одноцентровых интегралов равен:

$$\langle 1\Psi_{\text{СПЗ}} | H_{\text{СОВ}} | 3\Psi_{\text{СПЗ}} \rangle = \\ = \frac{1}{2} \langle \pi_{g_y}^O | B_z | \pi_{g_x}^O \rangle = \frac{1}{2} \zeta_O = i \cdot 75 \text{ см}^{-1}, \quad (9)$$

где $\zeta_O = 150 \text{ см}^{-1}$; $\pi_{g_y}^O$ и $\pi_{g_x}^O$ — соответствующие МО, между которыми и происходит СОВ.

Как видно из уравнения (9), СОВ обусловлено атомами кислорода, а атомы азота не дают вклад в СОВ. Огрызло и Танг [2], сделав вывод о том, что СПЗ влияет на механизм тушения синглетного кислорода, не смогли объяснить, за счет чего возникает СОВ в данном классе соединений. Рассмотрев СПЗ и учитывая их небольшие примеси к волновым функциям невозмущенного состояния (1), приходим к выводу, что это и есть критерий усиления СОВ между ними. Однако вклады СПЗ происходят не одинаково, ведь при равных вкладах до нейтральных состояний (1) суммарный матричный элемент СОВ между ними был бы равен нулю.

С приближением молекулы O_2 к азид-иону происходит их взаимодействие, при этом рассматривается плоскость комплекса $NNN...OO$ как элемент симметрии для активных дважды вырожденных π_g -МО азид-иона и π_g -МО кислорода. Исходя из наших расчетов, можно показать, что эффективное смешивание состояния (7) с состоянием (2) дает коэффициент вклада СПЗ, равный 0.01057 у.е., а (6) смешивается с (3) с коэффициентом вклада СПЗ — 0.02358 у.е. Это следует из анализа матричных элементов КВ: учитывая одноэлектронные интегралы, которые и дают наибольший вклад при взаимодействии СПЗ с нейтральными состояниями. После смешивания нейтрального состояния (2) с СПЗ (7) и (3) с (6), СОВ между состояниями (2) и (3) равно 16.83 см^{-1} , а если бы не учитывались смешивания состояния (2) с (7) и (3) с (6), то имели бы СОВ, равное нулю. Однако даже с учетом вкладов СПЗ вторая компонента вырожденного состояния $^1\Delta_g$ (4) не принимает участия в усилении СОВ. СОВ между состояниями (2) и (5) с учетом смешивания состояний равно 130.57 см^{-1} .

ВЫВОДЫ. Проведенный анализ исследуемых комплексов позволил установить роль СПЗ в механизме тушения синглетного кислорода. Квантово-химические расчеты, на примере комплекса столкновений синглетного кислорода с азид-ионом, раскрывают механизм усиления СОВ между $^1\Delta_g$ и $X^3\Sigma_g^-$ -состояниями, а также подтверждают общую теорию [1], которая была создана при анализе симметрии. Рассчитана энергия образования комплексов столкновений, матричные элементы СОВ и выбран наиболее оптимальный путь объяснения прохождения данного процесса. Показано, что значительное усиление СОВ происходит при участии состояний с переносом заряда. Главную роль играют СПЗ с учетом вырожденных МО $\pi_{g,y}$ и $\pi_{g,z}$ в молекуле O_2 . Учет небольших примесей СПЗ к волновым функциям синглетных и триплетных состояний при наличии различной орбитальной симметрии двух компонентов $^1\Delta_g$ -термов в исследуемых комплексах всегда приводит к тушению синглетного кислорода. Отмечено, что азид-ион, имея незначительное значение потенциала ионизации, является эффективным реагентом для тушения синглетного кислорода.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто віртуальні моделі комплексів зіткнення синглетного кисню з азид-іоном. За результатами квантово-хімічних розрахунків геометрії та енергетичних характеристик комплексів методом багатоконфігураційного самоузгодженого поля з використанням базисного набору "triplet zeta valence" отримано розподілення електронної та спінової густини на атомах, моменти переходів шляхом діагоналізації матриці конфігураційної взаємодії (КВ) з урахуванням матричних елементів спин-орбітальної взаємодії (СОВ). На основі розрахунків комплексу зіткнення синглетного кисню з азид-іоном розкрито механізм підсилення СОВ між $a^1\Delta_g$ - і $X^3\Sigma_g^-$ -станами молекулярного кисню. Показано, що значне підсилення СОВ відбувається за участі станів з переносом заряду (СПЗ), що враховують вироджені МО $\pi_{g,y}$ і $\pi_{g,z}$ у молекулі O_2 .

SUMMARY. The virtual models of the collision complexes of singlet oxygen with azide ion have been considered. Quantum-chemical calculations of geometry and energetic parameters of the complexes have been performed by the multiconfiguration self-consistent field method with the triplet zeta valence (TZV) basis set. As a result the atomic electron and spin population have been calculated, as well as the transition moments obtained by diagonalization of the CI matrix with account of the spin-orbit coupling (SOC) matrix elements. On the basis of calculations of singlet oxygen and azide ion col-

lision complexes the mechanism of the SOC strengthening between the $a^1\Delta_g$ - and $X^3\Sigma_g^-$ -states of molecular oxygen has been established. It has been shown that the efficient SOC strengthening is produced by contribution of the charge transfer states (CTS).

ЛИТЕРАТУРА

1. Минаев Б.Ф. // Теорет. и эксперимент. химия. -1984. -**20**, № 2. -С. 209—212.
2. Ogrizlo E.A., Tang C.W. // J. Amer. Chem. Soc. -1970. -**92**, № 17. -P. 5034—5036.
3. Krasnovsky A.A., Butorina D.N. // Programme and Book of Abst. 10th Congress of the Europ. Soc. for Photobiology. -Vienna (Austria), 2003. -P. 74.
4. Шляпінтох В.Я., Иванов В.Б. // Успехи химии. -1976. -**45**, № 2. -С. 202—223.
5. Минаев Б.Ф. // Оптика и спектроскопия. -1978. -**45**, № 6. -С. 1202—1207.
6. Буторина Д.Н., Красновский А.А., Приезжев А.В. // Молекулярная биофизика. -2003. -**48**, № 2. -С. 201—209.
7. Минаев Б.Ф. // Укр. биохим. журн. -2009. -**81**, № 3. -С. 5—28.
8. Robinson G.W. // J. Chem. Phys. -1967. -**46**, № 2. -P. 572—585.
9. El-Sayed M.A. // Ibid. -1963. -**38**, № 12. -P. 2834—2838.
10. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. -1993. -**14**. -P. 1347—1363.
11. Bakac A. // Inorg. Chem. -2010. -**49**. -P. 3584—3593.

Научно-исследовательский экспертно-криминалистический центр при Управлении МВД Украины
в Черкасской области, Черкасы
Черкасский национальный университет
им. Богдана Хмельницкого

Поступила 20.03.2012

ПОТЕНЦИАЛ МЕЖЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ: ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ СИЛЫ

Получен потенциал межчастичных взаимодействий в концентрированных растворах электролитов в стационарном состоянии, учитывающий электростатические, сольватационные (гидратационные) взаимодействия, силы Ван-дер-Ваальса и слабые химические связи, возникающие между гидратными оболочками.

Существующие эмпирические и полуэмпирические методы расчета хотя и позволяют с высокой точностью определить физико-химические свойства водных концентрированных многокомпонентных растворов электролитов [1–3], требуют математической обработки громадного экспериментального материала и не дают представления о строении и характере взаимодействий в растворе вода—ион.

Во многих “физических” теориях, одной из весьма цитируемых до настоящего времени есть теория Дебая–Хюккеля, рассматривающая определенную закономерную упорядоченность распределения субстратов в хозяине, а основополагающими моментами является понятие ионной атмосферы и ее толщины. Под ионной атмосферой понимается, что каждый субстрат оказывается окруженным определенной плотностью электрических зарядов и считается, что свойства растворов сильных электролитов зависят от соотношения электростатических сил ионных полей, обусловленных только их зарядами. Учет ион-дипольных и диполь-дипольных взаимодействий не ведется. Такие концепции правильно описывают разбавленные растворы электролитов.

Будем представлять строение и особенности водного раствора электролита, используя структурно-термодинамический подход [4]. Структура и свойства растворов электролитов зависят от взаимодействий между рецепторами растворителя и субстратами ионов [5, 6]. Первоначальное растворение субстрата гостя оказывает наибольшее влияние на взаимодействие рецепторов хозяина — вокруг субстратов ионов формируется предорганизация хозяина в соответствии с комплементарностью на основе хелатного и макроциклического эффектов, определяемой

сольватированным гостем и сеткой Н-связей хозяина. Образуются комплексы в исходной сетке воды. Дальнейшее добавление гостя приводит к последовательному нарушению Н-связей хозяина, которые обуславливаются образованием супермолекул (агрегатов комплексов). Активация потери структуры хозяина происходит при концентрациях гостя, соответствующих образованию супрамолекулярных ансамблей (супер-комплексов), то есть, в общем случае, это полимерные водные расплавы кристаллогидратов или солей, гидроксидов и кислот. Формирование супермолекул и супрамолекулярных ансамблей при последующем повышении концентрации электролита приводят к такой предорганизации хозяина, когда при связывании не происходит ни энтропийно ни энтальпийно невыгодных перестроек, которые понижали бы полную свободную энергию комплексообразования. В концентрированных зонах электролитов первичная структура воды полностью нарушена и стерические и многие другие факторы играют определяющую роль в процессах новой предорганизации хозяина. Структура супрамолекулярных ансамблей определяется закономерностями координационной химии, при которых молекулы воды выступают как равноправные лиганды.

Постановка задачи. В стационарном состоянии зоны разбавленных растворов, ионы растворителя располагаются по регулярной структуре со сферической симметрией. Между катионами и анионами возникают дальнodelствующие силы электростатического взаимодействия. Из уравнения Максвелла для электростатических полей выводится уравнение электростатической части потенциала межчастичного взаимодействия между ионами гостя (ψ_{el}^0). Для опи-

сания массовых содержаний солей от разбавленных до концентрированных при выводе уравнения потенциала межчастичных взаимодействий учитываются различные флуктуации концентраций ионов вблизи рассматриваемого статистиками Максвелла–Больцмана, Ферми–Дирака, Бозе–Эйнштейна.

В отличие от предыдущих различных публикаций по этому направлению в потенциал межчастичных взаимодействий супрамолекулярной структуры хозяин–гость включаются не только электростатические силы, но и различные ионно-дипольные взаимодействия, силы Ван-дер-Ваальса, межчастичные слабые водородные связи и силы отталкивательного характера. В данной работе рассматриваются подробно электростатические взаимодействия.

Потенциал межчастичных взаимодействий. В первую очередь, исходя из постановки задачи, необходимо определение функций распределения f_{ij} и f_{ji} , которые должны быть применимы к растворам электролитов в общем случае, независимо от того, находятся ли эти растворы в равновесном или возмущенном состоянии. Эти факторы не являются взаимно независимыми. Была получена функция распределения для нестационарных полей, а затем в предельном переходе — для стационарных [7], и мы будем использовать полученные выражения в нашем рассматриваемом случае.

В агрегате хозяин–гость содержатся электрические заряды, находящиеся неподвижно, соотношение между напряженностью электрического поля, создаваемой этими зарядами, и плотностью заряда описывается уравнением Максвелла для электростатических полей:

$$\operatorname{div}_{\epsilon_S \epsilon_0} E^0 = \rho_{sr}^0, \quad (1)$$

где ϵ_S — диэлектрическая постоянная растворителя (о ней мы поговорим в последнем подразделении); ϵ_0 — электрическая постоянная, равная $8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; E^0 — напряженность электрического поля, в/м; ρ_{sr}^0 — объемная плотность электрического заряда, Кл/м. Здесь и в дальнейшем значок “0” обозначает стационарное состояние среды.

Согласно этому уравнению, дивергенция напряженности электрического поля в любой точке среды пропорциональна плотности заряда в этой точке. В растворе электролита плот-

ность заряда на расстоянии $\vec{r}_{ij}$ от i -ионов равна $n_{j\ sr}^0 |z_{je}|$, а от j -ионов — $n_{i\ sr}^0 |z_{ie}|$.

Суммарная плотность заряда запишется следующим образом:

$$\rho_{sr}^0 = n_{i\ sr}^0 |z_{ie}| e - n_{j\ sr}^0 |z_{je}| e. \quad (2)$$

Уравнение Максвелла (1) для раствора электролита с выражением (2) приобретает вид:

$$\operatorname{div} E^0 = \frac{1}{\epsilon_S \epsilon_0} (n_{i\ sr}^0 |z_{ie}| e - n_{j\ sr}^0 |z_{je}| e). \quad (3)$$

Для учета различных флуктуаций ионов будем считать, что они подчиняются статистикам Максвелла–Больцмана:

$$n_{i\ sr}^0 = n_i \exp\left(-\frac{U_{ij}}{kT}\right), \quad n_{j\ sr}^0 = n_j \exp\left(-\frac{U_{ji}}{kT}\right), \quad (4)$$

Ферми–Дирака:

$$n_{i\ sr}^0 = \frac{n_i}{[\exp(-U_{ij}/kT) + 1]_i}, \quad n_{j\ sr}^0 = \frac{n_j}{[\exp(-U_{ji}/kT) + 1]_j}, \quad (5)$$

Бозе–Эйнштейна:

$$n_{i\ sr}^0 = \frac{n_i}{[\exp(-U_{ij}/kT) - 1]_i}, \quad n_{j\ sr}^0 = \frac{n_j}{[\exp(-U_{ji}/kT) - 1]_j}, \quad (6)$$

где U_{ij} и U_{ji} — потенциальная энергия взаимодействия ионов в растворе, Дж.; k — постоянная Больцмана, равная $1.380662 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T — температура, К.

Такое количество противоречивых статистик связано с тем, что в области малого массового содержания электролита гость в растворе его можно рассматривать именно как раствор электролита, но в области высоких его концентраций в растворе присутствуют суперкомплексы. На наш взгляд, супрамолекулярная структура хозяин–гость меняются местами и наступает зона закономерностей координационной химии, где вода — хозяин выступает как лиганд — гость. Такое состояние могут описать только различные статистические распределения. Переход от Ферми- и Бозе-квантовых частиц к классическим для указанных статистик продемонстрирован в работе [8].

Согласно уравнению (8) из работы [7]:

$$|z_j|ef_{ij}^0 = n_j\rho_{j\,sr}^0 = |z_i|ef_{ji}^0. \quad (7)$$

Для определения $\rho_{j\,sr}^0$ и $\rho_{i\,sr}^0$ подставим соотношения (4)–(6) в уравнение (2):

$$\begin{aligned} \rho_{sr}^0 = & n_i|z_i|e \left\{ \exp\left(-\frac{U_{ij}}{kT}\right) + \frac{1}{[\exp(-U_{ij}/kT) + 1]} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{[\exp(-U_{ji}/kT) - 1]} \right\} - n_j|z_j|e \left\{ \exp\left(-\frac{U_{ji}}{kT}\right) + \right. \\ & \left. + \frac{1}{[\exp(-U_{ji}/kT) + 1]} + \frac{1}{[\exp(-U_{ij}/kT) - 1]} \right\}. \quad (8) \end{aligned}$$

Учтем, что в растворе хозяина соблюдается условие электронейтральности:

$$n_i|z_i|e + n_j|z_j|e \quad (9)$$

Используя (9), из (8), после некоторых преобразований, получаем:

$$\begin{aligned} \rho_{j\,sr}^0 = & n_j|z_j|e \left[\operatorname{th}(U_{ij}/2kT) - 2\operatorname{sh}(U_{ij}/kT) - \right. \\ & \left. - \operatorname{cth}(U_{ij}/2kT) \right]; \\ \rho_{i\,sr}^0 = & n_i|z_i|e \left[\operatorname{th}(U_{ji}/2kT) - 2\operatorname{sh}(U_{ji}/kT) - \right. \\ & \left. - \operatorname{cth}(U_{ji}/2kT) \right]. \quad (10) \end{aligned}$$

С учетом (10) соотношение (7) будет выглядеть:

$$\begin{aligned} |z_j|ef_{ij}^0 = & n_jn_i|z_j|e \left[\operatorname{th}(U_{ij}/2kT) - 2\operatorname{sh}(U_{ij}/kT) - \right. \\ & \left. - \operatorname{cth}(U_{ij}/2kT) \right] = n_jn_i|z_i|e \left[\operatorname{th}(U_{ji}/2kT) - \right. \\ & \left. - 2\operatorname{sh}(U_{ji}/kT) - \operatorname{cth}(U_{ji}/2kT) \right] = |z_i|ef_{ji}^0. \quad (11) \end{aligned}$$

Подставим (11) в (23) из работы [7], получим:

$$\begin{aligned} kT\nabla \cdot \ln f_{ij}^0 = & n_in_j|z_j|e \left[\operatorname{th}(U_{ij}/2kT) - 2\operatorname{sh}(U_{ij}/kT) - \right. \\ & \left. - \operatorname{cth}(U_{ij}/2kT) \right] \nabla \cdot U_{ij} = n_jn_i|z_i|e \left[\operatorname{th}(U_{ji}/2kT) - \right. \\ & \left. - 2\operatorname{sh}(U_{ji}/kT) - \operatorname{cth}(U_{ji}/2kT) \right] \nabla \cdot U_{ji} = \\ & = kT\nabla \cdot \ln f_{ji}^0. \quad (12) \end{aligned}$$

Уравнение (12) выполняется только в том случае, когда потенциальная энергия взаимодействия между ионами обладает сферической симметрией. В случае электростатического поля, которое создают ионы, потенциал служит мерой взаимодействия зарядов и, в соответствии с теоремой Гаусса, в системе неподвижных зарядов потенциальное поле имеет сферическую симметрию. Перейдем к нахождению U применитель-

но к растворам электролитов.

Из электростатики известно, что потенциальную энергию взаимодействия двух точечных зарядов $|z_i|e$ и $|z_j|e$, находящихся в растворе на расстоянии r_{ij} друг от друга вычисляют по формуле:

$$U_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{|z_i z_j|e^2}{\epsilon_S r_{ij}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{|z_j z_i|e^2}{\epsilon_S r_{ji}} = U_{ji}. \quad (13)$$

Возвратимся к уравнению (1). С учетом (10) запишем уравнение Максвелла для электростатических полей в растворе электролита в следующем виде:

$$\begin{aligned} \operatorname{div} E^0 = & \frac{n_i|z_i|e}{\epsilon_S \epsilon_0} \left[\operatorname{th}(U_{ij}/2kT) - \right. \\ & \left. - 2\operatorname{sh}(U_{ij}/kT) - \operatorname{cth}(U_{ij}/2kT) \right]. \quad (14) \end{aligned}$$

Обозначим в уравнении (14) с учетом (13):

$$\beta = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{|z_i z_j|e^2}{\epsilon_S kT} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{|z_j z_i|e^2}{\epsilon_S kT}; \quad (15)$$

$$\kappa = -\frac{n_i|z_i|e}{\epsilon_S \epsilon_0}. \quad (16)$$

В уравнение Максвелла (14) подставим выражения (15) и (16). Тогда имеем:

$$\operatorname{div} E^0 = -\kappa [\operatorname{th}(\beta/2r) - 2\operatorname{sh}(\beta/r) - \operatorname{cth}(\beta/2r)]. \quad (17)$$

Учтем, что для электростатических полей напряженность электрического поля зависит от градиента потенциала следующим образом:

$$E^0 = -\operatorname{grad} \Psi^0(r), \quad (18)$$

где $\Psi^0(r)$ — потенциал. В этом случае с учетом (18) уравнение (17) будет выглядеть так:

$$\Delta \Psi^0(r) = \kappa [\operatorname{th}(\beta/2r) - 2\operatorname{sh}(\beta/r) - \operatorname{cth}(\beta/2r)], \quad (19)$$

при граничных условиях:

$$d\Psi^0(r)/dr \rightarrow 0 \quad \text{при } r \rightarrow \infty,$$

$$\Psi^0(r) \rightarrow U_{sol} + U_{vv} + U_x \quad \text{при } r \rightarrow a, \quad (20)$$

где в уравнении (19) Δ — оператор Лапласа; $\Psi^0(r)$ — потенциал взаимодействия межчастичных сил; в (20) U_{sol} — супрамолекулярные межчастичные силы (различные взаимодействия ион–диполь, диполь–диполь); U_{vv} — силы Ван-дер-Ваальса (ориентационное взаимодействие (эффект Кезо-

ма), индукционное взаимодействие (эффект Дебая), дисперсионное взаимодействие (эффект Лондона)) в растворе электролита; U_x — близкодействующие силы (межчастичные слабые водородные связи, связанные с проявлением принципа Паули) и отталкивательные взаимодействия; a — минимальное расстояние взаимодействия электростатических сил между ионами, нм.

На структуре потенциала взаимодействия межчастичных сил и введенных граничных условиях остановимся более подробно. Как описывалось выше, между ионами и растворителем возникают слабые близкодействующие силы сольватационных взаимодействий U_{sol} (возникновение сильных близкодействующих сил не является предметом нашего обсуждения). Исходя из данных о гидратации ионов, можно выделить три характерных зоны агрегатов хозяин—гость при росте их концентраций, последовательно перекрывающих друг друга.

В первой зоне концентраций преобладают дальнодействующие силы электростатического взаимодействия, Ψ_{el}^0 . Образуются агрегаты хозяин—гость в исходной сетке воды, которые зависят от координационных чисел ионной гидратации. В растворе электролита существуют диполи, не связанные в гидратные оболочки ионов. Структура воды нарушена слегка.

Во второй зоне роста концентраций ионов значительно проявляются стерические эффекты, собственная структура воды практически разрушена и структурный переход раствора электролита во многом начинает определяться формированием супермолекул. При $r=a$ влияние электростатических сил между ионами сводится к нулю, так как интенсивно образуются ионные или ионно-водные кластеры и фрагменты гидратных сфер ионов и количественно раствор описывается взаимодействиями U_{sol} , U_{vv} , U_x .

В третьей области роста концентраций ионов молекул воды уже недостаточно для всей их внутрисферной гидратации. Образование супрамолекулярных ансамблей в растворе хозяина происходит в заметной степени с образованием полимерных водных расплавов кристаллогидратов или солей, гидроксидов и кислот. При соприкосновении гидратных оболочек между собой происходит образование слабой химической связи, которая возникает с участием межчастичной водородной связи и перекрыва-

ния электронных облаков, что существенным образом влияет на физические и химические свойства такого растворителя, как вода. Структура воды полностью разрушена. Преобладают взаимодействия U_x .

В настоящее время теория межмолекулярных взаимодействий достигла больших успехов [9—24]. Неудовлетворительным остается количественное описание Ψ_{el} , U_{sol} , U_{vv} и U_x в концентрированных растворах электролитов в виде потенциала межчастичных взаимодействий, связывающего перечисленные взаимодействия.

Решение уравнения для потенциала в отсутствие внешних полей. В уравнении (19) оператор Лапласа для скалярных полей со сферической (центральной) симметрией представляет собой выражение:

$$\Delta \Psi^0(r) = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [r \Psi^0(r)]. \quad (21)$$

Учитывая (21) и (19), получим следующее уравнение в сферических координатах:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [r \Psi^0(r)] = \kappa [\text{th}(\beta/2r) - 2\text{sh}(\beta/r) - \text{cth}(\beta/2r)], \quad (22)$$

или

$$\frac{\partial}{\partial r} [r \Psi^0(r)] = \kappa \int [\text{th}(\beta/2r) - 2\text{sh}(\beta/r) - \text{cth}(\beta/2r)] r dr. \quad (23)$$

Введем подстановки:

$$r = \beta/x; \quad dr = -\beta dx/x^2; \quad x = \beta/r. \quad (24)$$

Подставив выражения (24) в (23), получим:

$$\frac{\partial}{\partial r} [r \Psi^0(r)] = -\kappa \beta^2 \int [\text{th}(x/2) - 2\text{sh}x - \text{cth}(x/2)] \frac{dx}{x^3}. \quad (25)$$

В квадратных скобках левой части уравнения (25) сделаем следующие преобразования:

$$\begin{aligned} \text{th}(x/2) - \text{cth}(x/2) &= \frac{\text{sh}(x/2)}{\text{ch}(x/2)} - \frac{\text{ch}(x/2)}{\text{sh}(x/2)} = \\ &= \frac{\text{sh}^2(x/2) - \text{ch}^2(x/2)}{\text{ch}(x/2) \text{sh}(x/2)} = \\ &= \frac{1}{2 \text{ch}(x/2) \text{sh}(x/2)} = -\frac{2}{\text{sh} x}. \end{aligned} \quad (26)$$

Далее примем во внимание оставшийся член

$-2\operatorname{sh}x$ и осуществим упрощения в квадратных скобках левой части выражения (25):

$$-2\left(\operatorname{sh}x + \frac{1}{\operatorname{sh}x}\right) = -2\frac{1 + \operatorname{sh}^2x}{\operatorname{sh}x} = -\frac{2\operatorname{ch}^2x}{\operatorname{sh}x}. \quad (27)$$

С учетом равенств (24) и (27) возвращаемся к (25) и после некоторых преобразований имеем:

$$\frac{\partial}{\partial r}[r\Psi^0(r)] = 2\kappa\beta^2 \int \frac{\operatorname{ch}^2x}{\operatorname{sh}x} \frac{dx}{x^3}. \quad (28)$$

Интеграл правой части (28) вычисляем по частям. Принимаем $U=1/x^3$, откуда

$$dU = -\frac{3dx}{x^4}; \quad V = \int \frac{\operatorname{ch}^2x}{\operatorname{sh}x} dx = \operatorname{ch}x + \ln|\operatorname{th}\frac{x}{2}|.$$

Во всех случаях интегрирования используем таблицы интегралов [25].

Переходим к правой части уравнения (28) и после некоторых преобразований получаем:

$$2\kappa\beta^2 \int \frac{\operatorname{ch}^2x}{\operatorname{sh}x} \frac{dx}{x^3} = 2\kappa\beta^2 \left[\frac{\operatorname{ch}x}{x^3} + \frac{\ln|\operatorname{th}x/2|}{x^3} + 3 \int (\operatorname{ch}x + \ln|\operatorname{th}x/2|) \frac{dx}{x^4} \right]. \quad (29)$$

Каждый интеграл правой части (29) будем рассматривать по отдельности. $\int \frac{\operatorname{ch}x}{x^4} dx$ интегрируем по частям. Принимаем $U=\operatorname{ch}x$, $dU=\operatorname{sh}x dx$, $V=\int \frac{dx}{x^4} = -\frac{1}{3x^3}$. Учитываем эти выражения в рассматриваемом интеграле:

$$\int \frac{\operatorname{ch}x}{x^4} dx = -\frac{\operatorname{ch}x}{3x^3} + \frac{1}{3} \int \frac{\operatorname{sh}x}{x^3} dx. \quad (30)$$

Как видно, задача упрощается. Теперь переходим к интегралу правой части уравнения (30) $\frac{1}{3} \int \frac{\operatorname{sh}x}{x^3} dx$ и также интегрируем его по частям. Принимаем $U=\frac{1}{x}$, $dU=-\frac{dx}{x^2}$, $V=\int \frac{\operatorname{sh}x}{x^2} dx = \frac{\operatorname{sh}x}{x} + \ln|x| + \frac{x^2}{2 \cdot 2!} + \frac{x^4}{4 \cdot 4!} + \frac{x^6}{6 \cdot 6!}$. С учетом этих выражений рассматриваемый интеграл приобретает вид:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{3} \int \frac{\operatorname{sh}x}{x^3} dx = \\ & = \frac{1}{3} \left(-\frac{\operatorname{sh}x}{x^2} + \frac{\ln|x|}{x} + \frac{x}{2 \cdot 2!} + \frac{x^3}{4 \cdot 4!} + \frac{x^5}{6 \cdot 6!} + \right. \\ & \quad \left. + \int \left(-\frac{\operatorname{sh}x}{x^3} + \frac{\ln|x|}{x^2} + \frac{1}{2 \cdot 2!} + \frac{x^2}{4 \cdot 4!} + \frac{x^4}{6 \cdot 6!} \right) dx \right) \end{aligned} \quad (31)$$

В уравнении (31) видно, что в левой части находится интеграл $\frac{1}{3} \int \frac{\operatorname{sh}x}{x^3} dx$, а в правой части $-\frac{1}{3} \int \frac{\operatorname{sh}x}{x^3} dx$. Переносим его в левую часть равенства, проводим интегрирование правой части (31), приведение подобных членов и получаем:

$$\frac{1}{3} \int \frac{\operatorname{sh}x}{x^3} dx = \frac{1}{6} \left(-\frac{\operatorname{sh}x}{x^2} + \frac{x}{2} + \frac{x^3}{3 \cdot 4!} + \frac{x^5}{5 \cdot 6!} + \frac{1}{x} \right). \quad (32)$$

Учитываем выражение (32) в (30) и имеем:

$$\begin{aligned} & \int \frac{\operatorname{ch}x}{x^4} dx = -\frac{\operatorname{ch}x}{3x^3} + \\ & + \frac{1}{6} \left(-\frac{\operatorname{sh}x}{x^2} + \frac{x}{2} + \frac{x^3}{3 \cdot 4!} + \frac{x^5}{5 \cdot 6!} + \frac{1}{x} \right). \end{aligned} \quad (33)$$

Переходим к вычислению последнего интеграла в уравнении (29) $\int \ln|\operatorname{th}x/2| \frac{dx}{x^4}$. Его также решаем по частям: $U=\ln|\operatorname{th}x/2|$. Дифференцируем по правилу сложных функций, производим свертку гиперболических функций и после некоторых преобразований имеем: $dU=\operatorname{csch}x dx$, $dV=\int \frac{dx}{x^4}$, откуда $V=-1/x^3$. В итоге:

$$\int \ln|\operatorname{th}x/2| \frac{dx}{x^4} = -\frac{\ln|\operatorname{th}x/2|}{3x^3} = \frac{1}{3} \int \frac{\operatorname{csch}x}{x^3} dx. \quad (34)$$

При нахождении интеграла правой части (34) для $\operatorname{csch}x$ используем разложение в ряд:

$$\operatorname{csch}x = \frac{1}{x} - \frac{x}{6} + \frac{7x^3}{360} - \frac{31x^5}{15120} + \dots \quad (x < \pi^2). \quad (35)$$

Подставляем разложение (35) в правую часть под знак интеграла (34) и интегрируем:

$$\int \frac{\operatorname{csch}x}{x^3} dx = -\frac{1}{3x^3} + \frac{1}{6x} + \frac{7x}{360} - \frac{31x^3}{45360}. \quad (36)$$

С учетом (36) интеграл (34) выглядит так:

$$\begin{aligned} & \int \ln|\operatorname{th}x/2| \frac{dx}{x^4} = -\frac{\ln|\operatorname{th}x/2|}{3x^3} = -\frac{1}{9x^3} + \\ & + \frac{1}{18x} + \frac{7x}{1080} - \frac{31x^3}{136080}. \end{aligned} \quad (37)$$

Выражения (33) и (37) подставляем в (29), а затем в (28) и после различных сокращений, приведения подобных членов получим выражение:

$$\frac{\partial}{\partial r}[r\Psi^0(r)] = 2\kappa\beta^2 \left(-\frac{\operatorname{sh}x}{2x^2} + \frac{97x}{360} + \right.$$

$$+ \frac{213x^3}{34020} + \frac{x^5}{360} - \frac{1}{3x} - \frac{1}{3x^3} \Big) + C_1. \quad (38)$$

Значение константы интегрирования определяем из первого граничного условия (20):

$$C_1 = \frac{\kappa\beta^2}{x} \left(\frac{\text{sh } x}{x} + \frac{19}{3} + \frac{2}{3x^2} \right). \quad (39)$$

Учитываем выражение (39) в (38) и получим:

$$r\Psi^0(r) = \frac{\kappa\beta^2}{180} \int \left(547x + \frac{1859x^3}{126} \right) dr. \quad (40)$$

Учтем подстановки (24), интегрируем и после некоторых преобразований имеем следующее:

$$r\Psi(r) = -\frac{\kappa\beta^2}{180} \left(547 \ln\beta_r + \frac{1859}{252} \beta_r^2 \right) + C_2, \quad (41)$$

где $\beta_r = \beta/r$.

Константу интегрирования C_2 находим, используя второе граничное условие (20):

$$C_2 = \frac{\kappa\beta^2}{180} \left(547 \ln\beta_a + \frac{1859}{252} \beta_a^2 \right) + a(U_{sol} + U_{vv} + U_x), \quad (42)$$

где $\beta_a = \beta/a$.

Подставляем (42) в (41) и получаем выражение для потенциала межчастичных взаимодействий в растворе электролита:

$$\Psi^0 = \kappa\beta^2\Psi_{el}^0 + \frac{a}{r} (U_{sol} + U_{vv} + U_x), \quad (43)$$

где Ψ_{el}^0 — электростатическая часть потенциала межчастичных взаимодействий в растворе электролита:

$$\Psi_{el}^0 = \frac{\beta_r}{180} \left[547 \ln(r/a) + \frac{1859}{252} (\beta_a^2 - \beta_r^2) \right]. \quad (44)$$

Оценим численные составляющие формулы (44). Для этого, например, воспользуемся данными [26]. Рассмотрим раствор LiOH—H₂O при 25 °C и $m=0.2$ моль/кг H₂O. Для него $\beta_r=0.358$, $\beta_a=1.4783$, $r=1.996$ нм, $a=0.483$ нм. Исходя из этих данных:

$$\Psi_{el}^0 = 0.358 \left[\frac{547}{180} \ln\left(\frac{1.996}{0.483}\right) + \frac{1859}{252 \cdot 180} (1.4783^2 - 0.358^2) \right] = 0.358 \cdot (4.312 + 0.084).$$

Из приведенного примера видно, что малой значимостью можно пренебречь круглой скобой в (44) и тогда:

$$\Psi_{el}^0 = \frac{547\beta_r}{189} \ln(r/a) \equiv 3\beta_r \ln(r/a). \quad (45)$$

Подобные исследования проводились для многих электролитов и выводы, сделанные в настоящем примере, были подтверждены.

Диэлектрическая проницаемость. Особый интерес представляет изучение межчастичных взаимодействий супермолекул и супрамолекулярных ансамблей структуры хозяин—гость, в которых растворенные ионы электролита взаимодействуют друг с другом и с молекулами воды. Характер этих взаимодействий, их энергия различны в зависимости от типа частиц и природы сил, действующих между ними. Природа межчастичных, межионных, ион-молекулярных и других сил очень сложна.

В растворе электролита все основные типы взаимодействий присущи и растворенным ионам и молекулам растворителя [9–24, 26]. Однако, поскольку обычно растворитель всегда находится в избытке, имеет место действие большого числа его молекул на один или больше растворенных ионов электролита. Это влияние имеет много особенностей, проявляющихся в тех или иных конкретных случаях и условиях. Для учета влияния растворителя на поведение частиц в растворе обычно изучают влияние среды на энергию парных взаимодействий между растворенными ионами и молекулами. Конкретным примером является учет влияния величины диэлектрической проницаемости ϵ_s растворителя на электростатические, сольватационные и другие взаимодействия ионов (или других частиц). В разбавленных растворах величина ϵ_s приблизительно равна диэлектрической проницаемости воды, но она не может быть принята для растворов средних и высоких концентраций, когда значение ϵ_s резко уменьшается с ростом концентрации электролита в растворе. Это уменьшение значений статической диэлектрической константы интегрирует изменения воды в процессах гидратации и комплексообразования. Диэлектрическая проницаемость включает изменения состояния воды как при гидратации ионов, так и ионных и гидратных комплексов в растворе [27].

В течение длительного времени реальные значения ϵ_s концентрированных растворов электролитов отсутствовали. Это связано с высокой

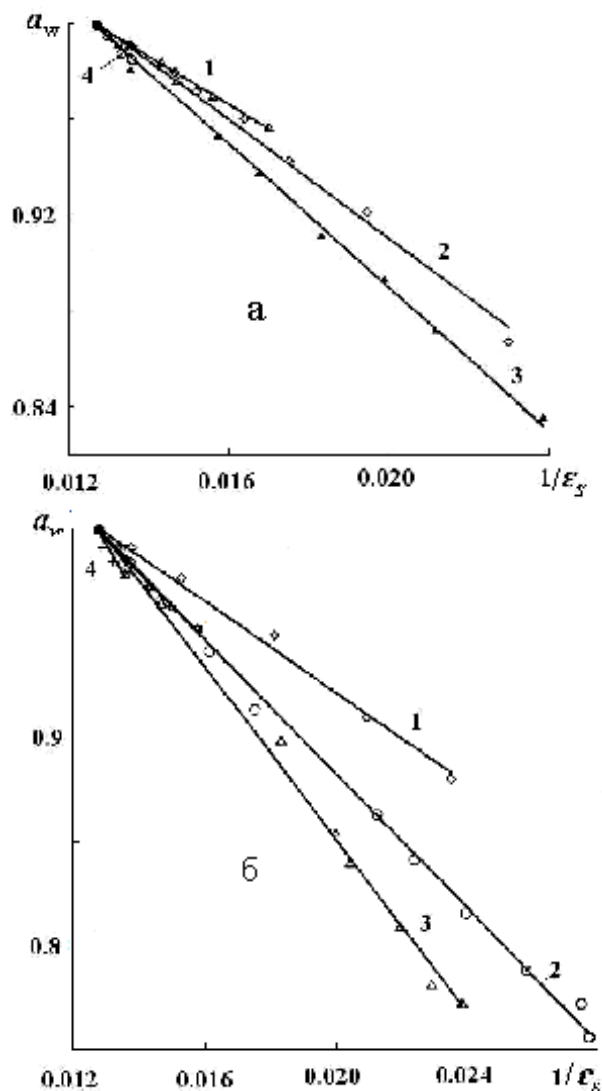
электропроводностью сильных электролитов, которая делала невозможным прямые измерения ϵ_s на низких частотах. Достижения СВЧ-радиоэлектроники изменили данную ситуацию. При использовании современных радиотехнических средств могут быть произведены измерения диэлектрической проницаемости (ϵ') и потерь (ϵ'') растворов электролитов на СВЧ. Из этих данных можно найти ϵ_s . В настоящее время только в нескольких (трех или четырех) лабораториях РФ (включая ИОНХ РАН, школа А.К.Лященко) и за рубежом проводятся систематические СВЧ-исследования водных и неводных растворов электролитов в широкой области концентраций [27–32].

Термодинамическая активность воды (a_w) также отражает суммарное изменение состояния воды в растворах электролитов и связана с диэлектрической проницаемостью раствора ϵ_s . Авторы работ [27, 33] приводят формулу этой связи:

$$a_w = 1 + b \left(\frac{1}{\epsilon_{H_2O}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right), \quad (46)$$

где b — константа >0 и определяет особенности растворов разного состава; ϵ_{H_2O} — диэлектрическая проницаемость воды, для 25 °C равна 78.4. К этой формуле авторы [26, 32] приводят графики зависимости a_w от $1/\epsilon_s$, некоторые из них показаны на рисунке.

Рассматриваемые зависимости являются прямолинейными. При этом отклонения от линейности не превышают ошибки определений ϵ_s из экспериментальных данных. Указанные зависимости a_w от $1/\epsilon_s$ при 298 К присутствуют для большого числа электролитов. Данная закономерность наблюдается в широкой области концентраций растворов. В ряде случаев эти концентрации достигают высоких значений. Например, для растворов $NaNO_3$ — вплоть до 10 моль на кг H_2O , для растворов $LiNO_3$ — до 7.38 моль на кг H_2O . В некоторых растворах они охватывают всю область, где имеются измерения ϵ_s . Например, это растворы KCl (до 4.6 моль на кг H_2O), $NaCl$ (до 5.6 моль на кг H_2O), KF (до 5 моль на кг H_2O), CsF (до 6 моль на кг H_2O) и др. В других случаях рассматриваемая область меньше, чем изученный концентрационный интервал измерений ϵ_s . Это видно для растворов $LiCl$. Линейная зависимость наблюдается до 5.7 моль на кг H_2O . Отклонение от линейной зависимости a_w



Зависимость активности воды a_w от $1/\epsilon_s$ растворов сульфатов щелочных металлов (а) и нитратов (б) при 298 К: 1 – Na_2SO_4 ; 2 – Li_2SO_4 ; 3 – Cs_2SO_4 ; 4 – K_2SO_4 (а); 1 – $Cu(NO_3)_2$; 2 – $NaNO_3$; 3 – $LiNO_3$; 4 – KNO_3 (б).

от $1/\epsilon_s$ существует при больших концентрациях. В этом же интервале были обнаружены ионно-водные и ионные кластеры сложного строения, где присутствует несколько ионов [28].

Для электролитов разного типа валентности линейные зависимости наблюдаются в разных концентрационных интервалах (при максимальном отклонении a_w 1.0–1.5 %). Для сульфатов K, Na, Li и Cs это 0.46, 1.29, 2.77 и 4.27 моль на кг H_2O соответственно. Они наблюдаются во всем интервале концентраций, для ко-

торых проведены измерения ϵ_s . Для растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ граница соответствует ~ 2 моль на кг H_2O , для растворов $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ – 1.6 моль на кг H_2O или несколько больше. Минимальный концентрационный предел наблюдается для растворов MgCl_2 (~ 1.4 – 1.5 моль на кг H_2O). Молекулярные методы исследования показывают, что в тех же областях концентраций, где наблюдается отклонение от линейной зависимости a_w от $1/\epsilon_s$ появляются сложные ионные и (или) ионно-водные группировки в растворах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1.5–3.1 моль на кг H_2O), MgCl_2 (1.5–2.5 моль на кг H_2O), $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ (1.3–2.48 моль на кг H_2O). Полученные зависимости в целом устанавливают связь между диэлектрической константой, структурными и молекулярно-кинетическими изменениями воды в гидратных оболочках ионов и термодинамическими характеристиками растворов [27, 33].

Итак, линейная зависимость a_w от $1/\epsilon_s$ охватывает большую концентрационную область растворов электролитов в воде. Исходя из зависимости (46), приведенного описания и структуры рисунка задачу можно разрешить наоборот, по данным a_w и коэффициента b определить $1/\epsilon_s$. Тогда зависимость (46) приобретает вид:

$$\frac{1}{\epsilon_s} = \frac{1}{b} (1 - a_w) + \frac{1}{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (47)$$

Из рисунка видно, что константа b есть не что иное, как тангенс угла наклона представленных прямых линий:

$$b \equiv \text{tg} \alpha = (1 - a_{w1}) / \left(\frac{1}{\epsilon_{s1}} - \frac{1}{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}} \right), \quad (48)$$

где ϵ_{s1} — одно экспериментальное значение ϵ_s , концентрации которой соответствует значение активности воды a_{w1} .

Отыскавши из (48) константу b , переходим к уравнению (47) и в диапазоне концентраций в зависимости от a_w рассчитываем значения $1/\epsilon_s$. Погрешность расчета лежит в пределах погрешностей измерения ϵ_s .

Данные по активности воды для большого количества водных растворов электролитов и концентраций от разбавленных до насыщения приведены в работе [34]. Количественные соотношения для супрамолекулярных межчастичных взаимодействий представлены в работе [4].

РЕЗЮМЕ. Отримано потенціал міжчасткових взаємодій у концентрованих розчинах електролітів у стаціонарному стані, який ураховує електростатичні, сольватаційні (гідратаційні) взаємодії, сили Ван-дер-Ваальса і слабкі хімічні зв'язки, що виникають між гідратними оболонками.

SUMMARY. The potential is obtained of the interparticle interactions in concentrated electrolyte solutions in steady state taking into account electrostatic, solvation (hydration) interactions, Van-der-Waals forces and weak chemical connections occurred between hydration shells.

ЛИТЕРАТУРА

1. Асеев Г.Г., Рыщенко И.М., Савенков А.С. // Журн. прикл. химии. -2007. -**80**, вып. 2. -С. 213.
2. Aseyev G.G. Electrolytes: Methods for Calculation of the Physicochemical Parameters of Multicomponent Systems. -New York-Wallingford (UK): Begell House, Inc. Pub., 2001.
3. Асеев Г.Г., Рыщенко И.М., Савенков А.С. Электролиты. Физико-химические параметры концентрированных многокомпонентных систем. -Харьков: НТУ "ХПИ", 2005.
4. Асеев Г.Г. Межчастичные взаимодействия в концентрированных растворах электролитов. -Деп. ВИНТИ РАН от 28.05.2012, № 259-В 2012.
5. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: концепции и перспективы. -Новосибирск: Наука, 1998.
6. Стил Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. -М.: ИКЦ Академкнига, 2007. -Т. 1,2.
7. Асеев Г.Г. // Журн. общ. химии. -2010. -**80**, вып. 11. -С. 1767—1773.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. -М.: Наука, 1964.
9. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. -Л.: Химия, 1987.
10. Преждо В.В., Крайнов Н.П. Молекулярные взаимодействия и электрические свойства молекул. -Харьков: Изд-во Основа, 1994.
11. Симкин Б.Я., Шейхет И.И. Квантово-химическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. -М.: Химия, 1989.
12. Шахпаронов М.И. Введение в современную теорию растворов (Межмолекулярные взаимодействия. Строение. Простые жидкости). -М.: Высш. шк., 1976.
13. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. -М.: Мир, 2001.
14. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А. и др. Основы физической химии. Теория и задачи. -М.: Изд-во "Экзамен", 2005.
15. Килимник А.Б., Ярмоленко В.В. Методы определения и расчета реактивных составляющих импеданса и средних частот колебаний гидратированных ионов. -Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2008.

-
16. Салем Р.Р. Физическая химия. Термодинамика. -М.: Физматлит, 2004.
 17. Эткинс П. Физическая химия. -М.: Мир, 1980. -Т. 2.
 18. Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С. Физическая химия. -М.: Высш. шк., 1990.
 19. Гуров А.А., Бадаев Ф.З., Овчаренко Л.П. Химия. -М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2004.
 20. Марелл Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. -М.: Мир, 1980.
 21. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. -М.: Наука, 1982.
 22. Сечкарев Б.А., Титов Ф.В. Химическая связь. -Кемерово: Кузбассвуиздат, 2006.
 23. Танганов Б.Б. Взаимодействия в растворах электролитов: моделирование сольватационных процессов, равновесий в растворах полиэлектролитов и математическое прогнозирование свойств химических систем. -М.: Академия естествознания, 2009.
 24. Барааш Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса. -М.: Наука, 1988.
 25. Двайт Г.Б. Таблицы интегралов и другие математические формулы. -М.: Наука, 1977.
 26. Aseyev G.G. Elektrolites: Interparticle Interactions. Theory, Calculation Methods, and Experimental Data. -New York-Wallingford (UK): Begell House, Inc. Pub., 1998.
 27. Лященко А.К., Каратаева И.М. // Журн. физ. химии. -2010. -**84**, № 2. -С. 376—384.
 28. Lyashchenko A.K., Zasetsky A.Yu. // J. Mol. Liquids. -1998. -**77**. P. 61—75.
 29. Lileev A.S., Balakaeva I.V., Lyashchenko A.K. // Ibid. -2001. -**87**. -P. 11—20.
 30. Лилеев А.С., Лященко А.К., Харькин В.С. // Журн. неорган. химии. -1992. -**37**, № 10. -С. 2287—2291.
 31. Lyashchenko A.K. // Adv. Chem. Phys. -1994. -**87**. -P. 379—426.
 32. Lyashchenko A.K. // J. Mol. Liquids. -2001. -**91**. -P. 21—31.
 33. Лященко А.К., Каратаева И.М. // Докл. Академии наук РФ. -2007. -**414**, № 3. -С. 357—359.
 34. Aseyev G.G. Electrolytes, Equilibria in Solutions and Phase Equilibria: Calculation of Multicomponent Systems and Experimental Data on the Activities of Water, Pressure Vapor and Osmotic Coefficients. -New York-Wallingford (U.K): Begell House, Inc. Pub., 1998.

Научно-исследовательский и проектный институт
основной химии, Харьков

Поступила 23.12.2011

УДК 544.723:661.185.22:[546.791.6-381]

О.В.Перлова, А.А.Ширыкалова

АДСОРБЦИЯ АЛКИЛКАРБОКСИЛАТОВ КАЛИЯ СВЕЖЕОСАЖДЕННЫМ ГИДРОКСИДОМ УРАНИЛА

Изучена адсорбция алкилкарбоксилатов калия свежесажженным гидроксидом уранила. Экспериментальные изотермы адсорбции описаны некоторыми известными адсорбционными уравнениями (Ленгмюра, Харкинса–Юра, Фрейндлиха). Рассчитаны константы этих уравнений и термодинамические характеристики адсорбционного процесса. Установлено, что адсорбция носит смешанный характер. Доказано, что алкилкарбоксилаты калия образуют ассоциаты в поверхностном слое свежесажженного гидроксида уранила. Предложен механизм адсорбции.

ВВЕДЕНИЕ. Адсорбция поверхностно-активных веществ (ПАВ) из водных растворов на поверхностях твердых тел является основой многих технологических процессов, в частности, осадительной флотации [1] — осадении извлекаемых из производственных растворов и сточных вод ионов тяжелых металлов в форме трудно-растворимых гидроксидов и их последующей флотации с помощью специально подобранных собирателей [2] — ионогенных ПАВ. Отправной информацией для расчета и оптимизации этого процесса являются сведения о термодинамических характеристиках и механизме адсорбции, а также о строении адсорбционных слоев ПАВ на твердой поверхности.

Ранее [3, 4] нами было показано, что в качестве флотационных собирателей гидроксида уранила могут быть использованы катионные ПАВ — хлориды алкил- и диалкиламмония, причем наблюдалась корреляция между величиной адсорбции данных ПАВ свежесажженным гидроксидом уранила и эффективностью флотационного извлечения урана. Однако учитывая большую токсичность, меньший объем производства и более высокую стоимость катионных ПАВ по сравнению с анионными [5], представляло интерес выяснить, целесообразно ли применять анионные ПАВ (алкилкарбоксилаты калия (АКК)) в качестве флотационных собирателей гидроксида уранила. Для ответа на этот вопрос необходимы сведения о закономерностях адсорбции АКК поверхностью свежесажженного гидроксида уранила, которые в литературе отсутствуют.

Цель данной работы — изучение основных закономерностей адсорбции АКК свежесаж-

женным гидроксидом уранила в связи с перспективной использованием данных ПАВ в качестве флотационных собирателей урана (VI) в виде гидроксида уранила.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Адсорбатами являлись АКК, содержащие в своем составе от 10 до 16 атомов углерода. Растворы адсорбатов готовили путем нейтрализации (при нагревании) соответствующих жирных кислот водным раствором гидроксида калия и последующего подщелачивания полученного раствора (с целью предотвращения гидролиза) до pH 11,6. Концентрация адсорбатов в полученных растворах была ниже их критической концентрации мицеллообразования [6].

Адсорбентом служил свежесажженный гидроксид уранила $\text{UO}_2(\text{OH})_2$. Осаждение гидроксида уранила осуществляли из $1 \cdot 10^{-3}$ М растворов ацетата уранила путем добавления к ним 1 М раствора гидроксида калия в количестве, стехиометрически необходимом для полного осаждения гидроксида уранила. Осадок идентифицировали путем его химического анализа и ИК-спектроскопического исследования [4].

ИК-спектры исследуемых образцов (адсорбата (пальмитата калия), адсорбента (гидроксида уранила)) до и после адсорбции АКК получали на установке Specord в области $4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$ в таблетках с KBr. ИК-спектроскопические данные интерпретировали в соответствии с известными корреляциями [7–8].

Опыты по адсорбции АКК на границе раздела их растворов с гидроксидом уранила проводили следующим образом. В стеклянную колбу емкостью 100 мл, содержащую свежесажжен-

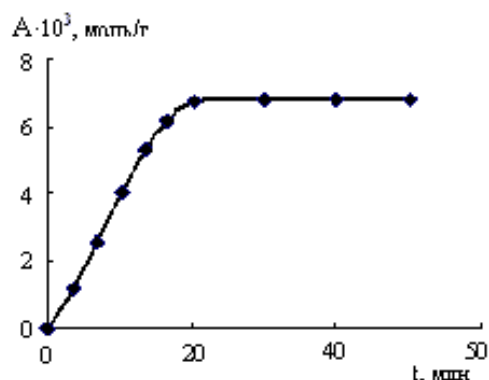


Рис. 1. Кинетика адсорбции пальмитата калия свежесажленным гидроксидом уранила. $T = 298$ К.

ный гидроксид уранила (0.334 г/дм^3 и $\text{pH } 11.3$), вводили определенное количество ($1 \cdot 10^{-4}$ — $25 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) адсорбата. Колбу закрывали притертой пробкой и встряхивали в течение 30 мин (этого времени было достаточно для установления в системе адсорбционного равновесия (рис. 1)). Затем содержимое колбы центрифугировали на лабораторной центрифуге ЦЛС со скоростью 3000 об/мин в течение 15 мин. Центрифугат собирали в отдельную колбу и анализировали на содержание в нем АКК методом двухфазного титрования с помощью бромфенолового синего [9]. Величину адсорбции АКК гидроксидом уранила рассчитывали по изменению концентрации АКК в растворе до и после адсорбции.

Проведенные исследования показали (рис. 2, 3), что алкилкарбоксилаты калия интенсивно адсорбируются свежесажленным гидроксидом уранила. Изотермы адсорбции АКК свежесажленным гидроксидом уранила однотипны и имеют форму, близкую к форме изотерм S-типа по классификации Джайлса. В этом случае силы взаимодействия между адсорбированными молекулами в адсорбционном слое больше сил взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом, поэтому молекулы адсорбата стремятся расположиться на поверхности адсорбента в виде цепей или ассоциатов [10].

При сравнительно высоких равновесных концентрациях АКК наблюдается резкое возрастание адсорбции, что объясняется увеличением удельной поверхности адсорбента от $0.21 \text{ м}^2/\text{г}$ (в отсутствие ПАВ, то есть до адсорбции) до $0.30 \text{ м}^2/\text{г}$ после адсорбции каприната калия и 0.24

$\text{м}^2/\text{г}$ — после адсорбции миристата калия [11]. Это связано [12] с дефлокуляцией и диспергированием частиц гидроксида уранила вследствие уменьшения свободной энергии на границе раздела адсорбент—вода и ослабления сил сцепления между отдельными частицами адсорбента, приводящими к освобождению дополнительной межфазной поверхности.

Температура по-разному влияет на величину адсорбции ПАВ свежесажленным гидроксидом уранила в зависимости от длины углеводородного радикала адсорбата и его равновесной концентрации в растворе (рис. 2, 3). Это связано, на наш взгляд, с совокупностью влияния различных факторов на эффективность процесса адсорбции и, прежде всего, со смешанным характером адсорбции. С одной стороны, дегидратация полярных групп адсорбатов, дегидратация поверхности адсорбента (приводящая к пептизации хлопьев адсорбента, уменьшению их размера и, следовательно, повышению удельной поверхности адсорбента) обуславливают возрастание адсорбции при увеличении температуры. С другой стороны, повышение температуры способствует ускорению образования сверхмицеллярных структур адсорбента, так как увеличи-

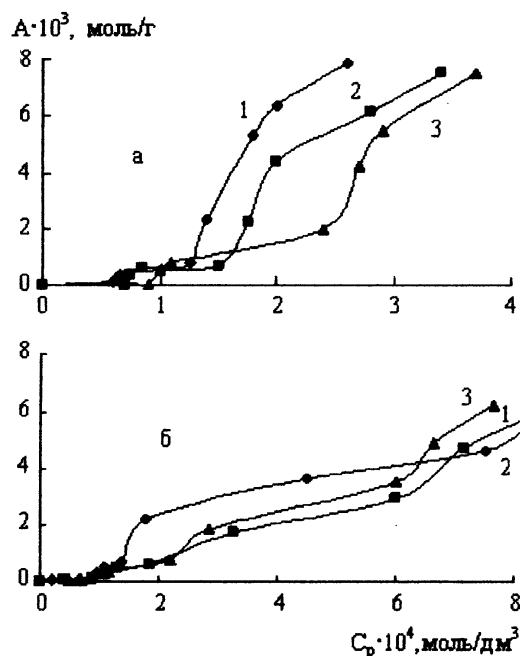


Рис. 2. Изотермы адсорбции каприната (а) и лаурата (б) калия свежесажленным гидроксидом уранила. Здесь и на рис. 3 $T, \text{К}$: 298 (1), 310 (2) и 318 (3).

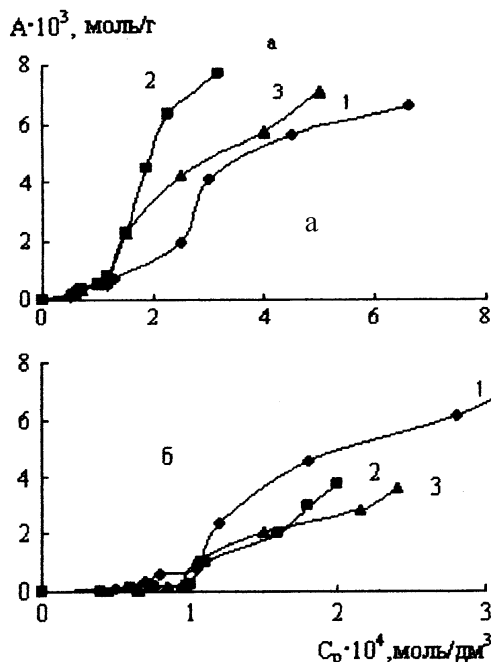


Рис. 3. Изотермы адсорбции миристиата (а) и пальмитата (б) калия свежесажженным гидроксидом уранила.

вает вероятность преодоления остаточного энергетического барьера между частицами [13], что приводит к понижению адсорбции.

Длина углеводородного радикала адсорбата оказывает сложное, неоднозначное влияние на величину адсорбции. Это связано, вероятно, с влиянием длины углеводородного радикала ПАВ на диспергирующее действие ПАВ по отношению к частицам гидроксида уранила и, следовательно, на величину удельной поверхности адсорбента, а также с затруднением адсорбции АКК и их двумерных ассоциатов в порах [11, 14] адсорбента.

С целью получения основных количественных характеристик адсорбционного взаимодействия АКК с гидроксидом уранила экспериментальные изотермы адсорбции были обработаны с помощью:

– уравнения Ленгмюра в линеаризованной форме:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot \beta} \cdot \frac{1}{C_p}, \quad (1)$$

где A_{∞} — предельная адсорбция; β — константа адсорбционного равновесия, не учитывающая влияние растворителя на процесс адсорбции, свя-

занная с константой K (константа адсорбционного распределения, учитывающая конкурентную адсорбцию растворителя) соотношением: $K = \gamma \cdot \beta \cdot \omega_b / \omega$, где γ — число моль растворителя в 1 кг, для водных растворов $\gamma = 55.5$; ω , ω_b — соответственно площади, занимаемые на поверхности адсорбента молекулой вещества, адсорбируемого из раствора (для каприната калия ω равно $47.6 \cdot 10^{-20}$, лаурата калия — $41 \cdot 10^{-20}$, миристиата калия — $34 \cdot 10^{-20}$, пальмитата калия — $25 \cdot 10^{-20}$ м² [15]), и молекулой воды ($9.63 \cdot 10^{-20}$ м²);

– уравнения Харкинса–Юра:

$$\ln C_p = K_1' - \frac{K_2'}{A^2}, \quad (2)$$

где K_1' — константа интегрирования, K_2' — константа, характеризующая агрегатное состояние поверхностного слоя адсорбата [16];

– параболического уравнения, аналогичного уравнению Фрейндлиха:

$$A = \rho \cdot C_p^{1/n}, \quad (3)$$

где ρ и $1/n$ — константы.

Стандартные изменения свободной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии системы в результате адсорбции ПАВ на границе раздела фаз жидкость—твердое тело рассчитывали по уравнениям:

$$\Delta G_{ж-т}^0 = -RT \ln K; \quad (4)$$

$$\Delta H_{ж-т}^0 = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}; \quad (5)$$

$$\Delta S_{ж-т}^0 = \frac{\Delta H_{ж-т}^0 - \Delta G_{ж-т}^0}{T}. \quad (6)$$

Значения величин констант, характеризующих процесс адсорбции, вычисленные с помощью уравнений (1)–(3), приведены в табл. 1.

Экспериментально определенные значения A_{∞} (табл. 1) и удельной поверхности адсорбента [11] позволили рассчитать площадь, занимаемую одной молекулой адсорбата (ω_0) в адсорбционном слое [17]:

$$\omega_0 = \frac{S_{уд}}{A_{\infty} \cdot N_A}. \quad (7)$$

Результаты расчетов приведены в табл. 1. Поскольку полученные значения меньше, чем площади, занимаемой молекулами соответствующих ПАВ в насыщенном (мономолекулярном) адсорбционном слое (ω), можно полагать [12,

Т а б л и ц а 1

Результаты обработки экспериментальных изотерм адсорбции АКК на поверхности свежесозданного гидроксида уранила с помощью различных адсорбционных уравнений

Адсорбат	T, К	Уравнение Ленгмюра			Параболическое уравнение		Уравнение Харкинса–Юра	
		$A_{\infty} \cdot 10^4$, моль/г	$\beta \cdot 10^{-5}$, дм ³ /моль	$\omega_0 \cdot 10^{20}$, м ²			K_2'	K_2''
					1/n	ρ , ммоль/г	моль ² /г ²	
C ₉ H ₁₉ COOK ($\omega = 47.6 \cdot 10^{-20}$ м ²)	298	7.51	0.90	0.16	3.2	9.5	8.83	0.46
	310	3.88	0.78	0.32	2.6	7.2	9.27	0.06
	318	2.27	0.39	0.54	2.2	5.5	—	—
C ₁₁ H ₂₃ COOK ($\omega = 41 \cdot 10^{-20}$ м ²)	298	6.30	5.91	0.19	1.7	5.1	6.94	0.05
	310	3.03	4.38	0.40	1.6	0.8	4.53	0.30
	318	3.78	1.31	0.32	1.4	0.2	3.20	0.55
C ₁₃ H ₂₇ COOK ($\omega = 34 \cdot 10^{-20}$ м ²)	298	5.37	5.63	0.23	1.5	0.6	2.33	2.07
	310	8.16	4.91	0.14	2.5	0.4	12.50	—
	318	17.94	2.60	6.82	1.6	0.2	12.50	0.06
C ₁₅ H ₃₁ COOK ($\omega = 25 \cdot 10^{-20}$ м ²)	298	1.13	0.71	0.11	2.0	5.2	—	—
	310	21.72	0.60	5.63	2.3	6.4	—	—
	318	12.60	0.41	9.71	2.8	8.2	—	—

13], что при $C_p < KKM_1$ на поверхности свежесозданного гидроксида уранила образуются двухмерные или трехмерные ассоциаты ионогенного ПАВ в результате концентрирования ПАВ в приповерхностном слое адсорбента, которое обусловлено проявлением гидрофобного и адсорбционного взаимодействия адсорбат—адсорбат и адсорбат—адсорбент. Ионы АКК сближаются до некоторого расстояния, при котором наступает их агрегация (гидрофобная коагуляция) и адагуляция на поверхности раньше, чем в объеме раствора.

Сделанный вывод подтверждается (табл. 1) численными значениями величины $1/n$ в параболическом уравнении ($1/n > 1$), что соответствует значению $n < 1$. Полученные данные свидетельствуют об агрегации адсорбируемого вещества на поверхности адсорбента [18]. В этом случае n характеризует степень ассоциации молекул ПАВ на поверхности, что весьма вероятно, поскольку поверхностная концентрация адсорбата превосходит объемную и в поверхностном слое создаются условия для ассоциации молекул ПАВ.

При использовании уравнения Харкинса–Юра прямой зависимости в координатах $\ln C_p = f(1/A^2)$ наблюдается на двух участках

изотерм: в области малых и больших равновесных концентраций ПАВ. Каждому прямолинейному участку соответствует (табл. 1) определенное значение константы K_2 (K_2' и K_2''). На наш взгляд, это можно объяснить, предположив, что два значения K_2' в пределах одной изотермы свидетельствуют об изменении агрегатного состояния поверхностного слоя адсорбата [16] и косвенно подтверждают ассоциацию молекул (ионов) ПАВ в поверхностном слое.

Расчеты термодинамических характеристик процесса адсорбции (уравнения (4)–(6)) показали (табл. 2), что процесс адсорбции АКК свежесозданным гидроксидом уранила является экзотермическим. Значения $\Delta S_{ж-т}^0$ положительны, что может быть связано с вытеснением молекул растворителя из адсорбционного слоя, а также с десольватацией полярных групп адсорбата [13]. Значения величины $\Delta G_{ж-т}^0$, являющейся мерой сродства адсорбата к адсорбенту, достаточно велики (–27.65 — –33.77 кДж/моль). Полученные значения свободной энергии адсорбции указывают на заметное сродство данных ПАВ к гидроксиду уранила и смешанный характер адсорбции.

Данный вывод подтверждается результата-

Т а б л и ц а 2

Термодинамические характеристики адсорбции АКК свежесажженным гидроксидом уранила

Т, К	$K \cdot 10^{-4}$, дм ³ /моль	$-\Delta G^0_{ж-т}$	$-\Delta H^0_{ж-т}$	$\Delta S^0_{ж-т}$, Дж/(моль·К)
		кДж/моль		
C ₉ H ₁₉ COOK				
298	8.99	28.26	18.71	32
310	7.75	29.02	”	33
318	3.93	27.97	”	29
C ₁₁ H ₂₃ COOK				
298	59.10	32.93	24.91	27
310	43.80	33.48	”	28
318	13.10	31.15	”	20
C ₁₃ H ₂₇ COOK				
298	56.30	32.81	21.80	37
310	49.10	33.77	”	39
318	26.00	32.97	”	35
C ₁₅ H ₃₁ COOK				
298	7.06	27.65	17.96	33
310	5.99	28.35	”	34
318	4.11	28.08	”	32

ми опытов по десорбции ПАВ дистиллированной водой, согласно которым степень десорбции зависит от равновесной концентрации, температуры, длины углеводородного радикала ПАВ и лежит в пределах от 3 до 100 % (рис. 4). Из рисунка видно, что десорбция АКК существенна при малых равновесных концентрациях адсорбата; затем она практически отсутствует. Это может быть связано с тем, что при малых равновесных концентрациях закрепление АКК на поверхности гидроксида уранила происходит в результате физической адсорбции, а при увеличении равновесных концентраций ПАВ преобладает химическая адсорбция.

ИК-спектроскопические исследования (табл. 3) подтверждают образование химических связей в результате адсорбции. В ИК-спектре гидроксида уранила после адсорбции АКК (пальмитата калия) имеются полосы поглощения, характерные для исходных веществ — адсорбента и адсорбата. В ИК-спектре гидроксида уранила после адсорбции паль-

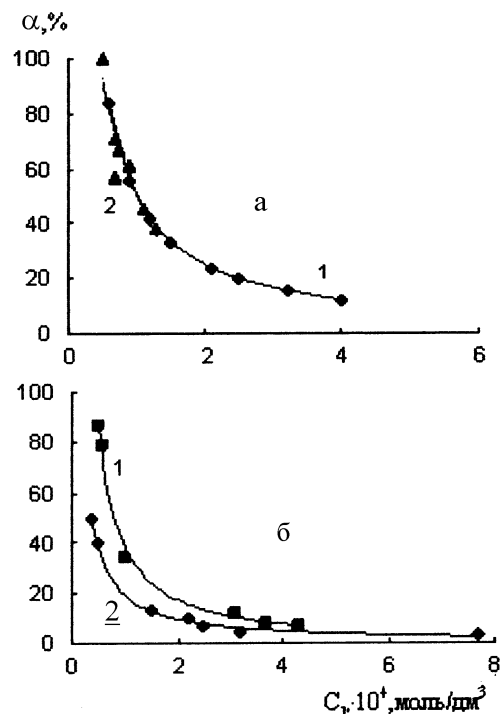


Рис. 4. Зависимость степени десорбции (α) каприната (а) и лаурата (б) калия от равновесной концентрации (C_p) ПАВ в растворе. Т, К: 298 (1) и 318 (2).

митата калия присутствует сильная узкая полоса поглощения с максимумом при 890 см^{-1} , аналогичная полосе поглощения при 892 см^{-1} в ИК-спектре исходного адсорбента. Эту полосу можно отнести к симметричным валентным колебаниям группы UO_2^{2+} .

В ИК-спектре гидроксида уранила после адсорбции пальмитата калия, так же как и в ИК-

Т а б л и ц а 3

Значения волновых чисел в ИК-спектрах $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK}$, а также $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ после адсорбции $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK}$

Отнесение полос	Волновое число, см^{-1}		
	$\text{UO}_2(\text{OH})_2$	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK}$	$\text{UO}_2(\text{OH})_2$
$\nu(\text{O}-\text{H})$	3355	—	3608
$\nu_{as}(\text{C}-\text{H})$ в группе CH_3	—	2960	2957
$\nu(\text{C}-\text{H})$ в группе CH_2	—	2920; 2850	2920; 2850
$\nu_{as}(\text{COO}^-)$, $\nu_s(\text{COO}^-)$	—	1560; 1420	1520; 1468
$\delta(\text{Me}-\text{O}-\text{H})$	890	892	889
$\rho[-(\text{CH}_2)_n-]$	—	720	720

спектре исходного пальмитата калия, имеются максимумы поглощения при 2957, 2918 и 2852 см^{-1} , обусловленные симметричными и асимметричными валентными колебаниями метильных и метиленовых групп. При 716 и 720 см^{-1} в спектрах адсорбата и адсорбента после адсорбции имеются полосы, характерные для маятниковых колебаний метиленовых групп. В этих спектрах присутствуют полосы поглощения при 1560 (адсорбат) и при 1527 см^{-1} (гидроксид уранила после адсорбции пальмитата калия), ответственные за асимметричные валентные колебания ионизированных карбоксильных групп, а также полосы, соответственно при 1420 и 1468 см^{-1} , ответственные за их симметричные валентные колебания.

Разность волновых чисел $\Delta\nu = \nu_{\text{ас}} - \nu_{\text{с}}$, равная 140 (адсорбат) и 59 см^{-1} (гидроксид уранила после адсорбции пальмитата калия), свидетельствуют [8] о том, что группа COO^- связана с различными по природе ионами металлов. Этот факт доказывает образование химической связи между атомом урана адсорбента и ионизированной карбоксильной группой адсорбата. Уменьшение частоты асимметричных валентных колебаний группы COO^- в ИК-спектре гидроксида уранила после адсорбции пальмитата калия (1527 см^{-1}) по сравнению с частотой асимметричных валентных колебаний группы COO^- в ИК-спектре адсорбата (1560 см^{-1}) наряду со значительным увеличением интенсивности данной полосы указывает [19] на образование водородной связи между адсорбатом и адсорбентом в процессе адсорбции.

Таким образом, из результатов термодинамических расчетов, ИК-спектроскопических исследований и результатов опытов по десорбции следует, что адсорбция АКК осуществляется посредством образования координационной связи между атомом урана, имеющим вакантные f - и d -орбитали, и полярной группой адсорбата; образования водородных связей между изолированными поверхностными гидроксильными группами адсорбента и карбоксильными группами АКК, а также путем гидрофобных взаимодействий углеводородных радикалов ПАВ, приводящих к ассоциации адсорбата в поверхностном слое адсорбента.

Можно предположить, что ассоциация адсорбата в поверхностном слое адсорбента мо-

жет привести к гидрофиллизации поверхности гидроксида уранила после адсорбции АКК. Для доказательства этого предположения нами были проведены опыты по измерению динамической вязкости суспензий, дисперсной фазой которых являлся гидроксид уранила в отсутствие и в присутствии АКК (на примере каприната калия). По данным вискозиметрических исследований [15] с использованием уравнения Эйнштейна

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5 \cdot \phi_r) \quad (8)$$

(η и η_0 — соответственно динамическая вязкость исследуемой суспензии и дисперсионной среды; r — радиус негидратированных частиц дисперсной фазы; ϕ_r — объемная доля гидратированной дисперсной фазы) рассчитывали объемную долю гидратированной дисперсной фазы, связанную с толщиной гидратных оболочек δ на поверхности частиц дисперсной фазы:

$$\delta = r \cdot [(\phi_r / \phi)^{1/3} - 1], \quad (9)$$

где ϕ — объемная доля негидратированной дисперсной фазы.

К сожалению, ввиду отсутствия данных о радиусах негидратированных частиц дисперсной фазы не удалось рассчитать толщину гидратных оболочек, поэтому о степени гидратации частиц дисперсной фазы судили по величине $(\phi_r / \phi)^{1/3}$. Проведенные исследования и расчеты показали, что $(\phi_r / \phi)^{1/3} = 5.2$ для $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ в отсутствие ПАВ и $(\phi_r / \phi)^{1/3} = 6.2$ для $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ после адсорбции ПАВ. Таким образом, можно полагать, что частицы гидроксида уранила после адсорбции каприната калия являются более гидрофильными, чем исходный адсорбент.

На основании полученных данных можно прогнозировать невысокую эффективность использования АКК в качестве флотационных собирателей гидроксида уранила. Проведенные исследования подтвердили правильность сделанного прогноза и показали, что степень флотационного извлечения гидроксида уранила с помощью АКК не превышает 20 %.

Таким образом, несмотря на эффективную адсорбцию АКК свежесажженным гидроксидом уранила исследованные ПАВ нецелесообразно применять в качестве флотационных собирателей гидроксида уранила, поскольку ассоциация ПАВ в поверхностном слое приводит к гидрофиллизации поверхности адсорбента и, как след-

ствие, низкой степени флотационного извлечения урана.

РЕЗЮМЕ. Вивчено адсорбцію алкілкарбоксилатів калію свіжоосадженим гідроксидом уранілу. Експериментальні ізотерми адсорбції описано деякими відомими адсорбційними рівняннями (Ленгмюра, Харкінса–Юра, Фрейндліха). Розраховано константи цих рівнянь і термодинамічні характеристики адсорбційного процесу. Встановлено, що адсорбція має змішаний характер. Доведено, що алкілкарбоксилати калію утворюють асоціати в поверхневому шарі свіжоосадженого гідроксиду уранілу. Запропоновано механізм адсорбції.

SUMMARY. Potassium alkylcarboxylates adsorption by freshly precipitated uranyl hydroxide has been studied. The experimental adsorption isotherms are described by some known adsorption equations (Langmuire, Harkins–Jura, Freundlich). These equations constants and the adsorption process thermodynamic characteristics were calculated. It has been found that adsorption has mixed nature. It is proved that the potassium alkylcarboxylates form clathrates in the adsorbent surface layer. The adsorption mechanism has been offered.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузькин С.Ф. Флотация ионов и молекул. -М.: Недра, 1971.
2. Гольман А.М. Ионная флотация. -М.: Недра, 1982.
3. Перлова О.В., Ширыкалова А.А., Менчук В.В. // Вопросы химии и хим. технологии. -2004. -№ 3. -С. 140—144.
4. Перлова О.В., Ширыкалова А.А., Менчук В.В. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 6. -С. 86—92.
5. Стрельцова О.О. Фізико-хімічні основи процесу флотажного виділення поверхнево-активних ре-

човин із водних розчинів та стічних вод. -Одеса, Астропринт, 1997.

6. Поверхностно-активные вещества: справочник / Под. ред А.А.Абрамзона, Г.М.Гаевого. -Л.: Химия, 1979.
7. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1966.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
9. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: синтез, анализ, свойства, применение. -Л.: Химия, 1988.
10. Джайлс Ч., Инграм Б., Кьюни Дж. и др. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. -М.: Мир, 1986.
11. Перлова О.В., Ширыкалова А.А. // Вісн. ОНУ. Сер. Хімія. -2006. -11, вип. 1. - С. 51—58.
12. Когановский А.М., Клименко Н.А. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. -Киев: Наук. думка, 1978.
13. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. -Л.: Химия, 1990.
14. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. -М.: Наука, 1977.
15. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г.Фролова, А.С.Гродского. -М.: Химия, 1986.
16. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. -Л.: Химия, 1984.
17. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. -М.: Химия, 1989.
18. Пушкарев В.В., Трофимов Д.И. Физико-химические особенности очистки сточных вод от ПАВ. -М.: Химия, 1975.
19. Соколов Н.Д. Некоторые вопросы теории водородной связи // Водородная связь. -М.: Наука, 1964. -С. 7—39.

Одесский национальный университет
им. И.И.Мечникова
Одесский государственный медицинский
университет

Поступила 08.06.2012

Р.М.Гусейнов, М.Р.Карибов

К РАСЧЕТУ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

С учетом энергий кулоновского притяжения, борновского отталкивания электронных оболочек ионов и с использованием основных положений теории Дебая–Хюккеля получено термодинамическое уравнение для вычисления коэффициентов активности в водных растворах электролитов.

ВВЕДЕНИЕ. Для вычисления коэффициентов активности в растворах электролитов применяются уравнения Дебая–Хюккеля первого, второго и третьего приближений [1–3]. Попытки усовершенствования теории Дебая–Хюккеля были предприняты Робинсоном и Стоксом, Гронвеллом, Ламером и Сандвелом, Боголюбовым [4] и другими. Эти теории не могут объяснить наличие минимума на кривых зависимости логарифма коэффициента активности ($\ln \gamma_{\pm}$) от концентрации ($\sqrt{c}$). Многие уравнения содержат эмпирические и полуэмпирические параметры, лишённые определенного физического смысла. В настоящей работе предпринята попытка вывести термодинамическое уравнение для $\ln \gamma_{\pm}$, учитывающее, помимо кулоновских дальнедействующих сил, и силы борновского отталкивания электронных оболочек ионов. Эти силы существенны, особенно для концентрированных растворов электролитов, в которых расстояния между ионами сравнимы с их собственными размерами.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. Вывод уравнения для вычисления коэффициентов активности электролита основан на исходных положениях теории Дебая–Хюккеля, то есть на применимости к ионной атмосфере уравнения Пуассона и функции распределения Максвелла–Больцмана.

Для энергии отталкивания электронных оболочек двух частиц квантовая механика дает следующее выражение [5]:

$$E_{\text{отт}} = bc_{ij} \exp\left(\frac{r_i + r_j + r_{ij}}{\rho}\right), \quad (1)$$

где ρ и b — константы отталкивания; r_i и r_j — радиусы i -го и j -го сорта ионов; r_{ij} — расстояние между i -м и j -м ионами. Параметр c_{ij} может быть рассчитан с помощью формулы [5]:

$$c_{ij} = 1 + \frac{z_i}{N_i} + \frac{z_j}{N_j}, \quad (2)$$

где z_i и z_j — алгебраические заряды; N_i и N_j — число электронов на внешнем электронном слое i -го и j -го ионов.

С учетом обоих видов энергии (кулоновского и борновского) распределение ионов можно записать в виде:

$$dn_+ = n_+^0 \exp\left(-\frac{e\phi}{kT}\right) dv, \quad (3)$$

$$dn_- = n_-^0 \exp\left[+\frac{e\phi}{kT} - \frac{bc_{ij} \exp\left(\frac{r_i + r_j + r_{ij}}{\rho}\right)}{kT}\right] dv, \quad (4)$$

где dv — единица объема; ϕ — потенциал в данной точке.

Находя плотность заряда как разность между числом положительных и отрицательных ионов в ионной атмосфере и зарядом ионов и подставляя эту плотность в уравнение Пуассона, получим:

$$\kappa^2 \phi = -\frac{4\pi}{D} ze \left\{ n_+^0 \exp\left(-\frac{e\phi}{kT}\right) - n_-^0 \exp\left[\frac{e\phi}{kT} - \frac{bc_{ij} \exp\left(\frac{r_i + r_j + r_{ij}}{\rho}\right)}{kT}\right] \right\}, \quad (5)$$

где ∇^2 — оператор Лапласа; D — диэлектрическая постоянная среды.

После линеаризации экспонентов и учета первых двух и трех членов соответствующих рядов соотношение (5) может быть приведено к виду:

$$\nabla^2 \phi = \frac{4\pi zen_0}{DkT} \left\{ 2e\phi - bc_{ij} \exp\left(\frac{r_i + r_j + r_{ij}}{\rho}\right) \right\}. \quad (6)$$

В уравнение (6) введем следующие обозначения:

$$\frac{8\pi n_0 e^2 z^2}{DkT} = \kappa^2, \quad (7)$$

$$\frac{4\pi n_0 e b c_{ij}}{D k T} = k'. \quad (8)$$

Принимая $a = r_i + r_j$ и переходя к сферическим координатам, уравнение Пуассона (6) приведем к виду:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \left(\frac{\partial \phi}{\partial r} \right) = -\frac{q}{\epsilon_0} - k' \exp\left(\frac{a - r_{ij}}{\rho}\right). \quad (9)$$

Общим решением неоднородного дифференциального уравнения второго порядка при граничных условиях ($\phi \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$ и $\phi \rightarrow \phi_{\min}$ при $\rho \rightarrow r_{\min}$) является следующее выражение:

$$j = \left[\frac{e}{D r_{ia}} - \frac{k'}{2} \cdot \frac{r_{\min}}{r_{ia}} \exp\left(\frac{a - r_{ij}}{\rho}\right) \right] \cdot \exp\left[-\left(r_{ia} - r_{\min}\right)\right] + \frac{k'}{2} \exp\left(\frac{a - r_{ij}}{\rho}\right), \quad (10)$$

где $r_{ia} = 1/\dots$ — радиус ионной атмосферы; $r_{\min}$ — минимальное расстояние между катионом и анионом.

Из соотношения

$$\frac{1}{2} e \phi = k T \ln \gamma_{\pm} \quad (11)$$

можно получить следующее выражение:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{e^2}{z D k T} \exp\left(-\frac{r_{\min}}{\rho}\right) - \frac{b c_{ij}}{4 k T} \frac{r_{\min}}{\rho} \cdot \exp\left(-\frac{r_{\min}}{\rho}\right) \cdot \exp\left(\frac{a - r_{ij}}{\rho}\right) + \frac{b c_{ij}}{4 k T} \cdot \exp\left(\frac{a - r_{ij}}{\rho}\right). \quad (12)$$

В выражении (12) константы отталкивания ρ и b известны для кристаллического и газового состояний ионных кристаллов, но не для растворов; $D = \epsilon \epsilon_0$, где D — абсолютная диэлектрическая проницаемость; ϵ_0 — электрическая постоянная, равная в системе СИ $8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м [6]; ϵ — диэлектрическая проницаемость воды, равная 80. Однако многие авторы учитывают изменение диэлектрической проницаемости вблизи иона. Например, Стокс [7] в своих расчетах использует эффективное значение $\epsilon_{\text{эф}} = 9$; $r_{\min}$ — минимальное расстояние между ионами, которое, как нам представляется, должно зависеть от концентрации электролита, так же, как и радиус ионной атмосферы.

В выражении (12) все параметры имеют определенный физический смысл. Это обстоятельство существенно отличает его от аналогичных соотношений, полученных другими авторами (см., например, работу [3]). Тестирование данных выражения (12) было произведено для водного раствора поваренной соли при следующих значениях параметров: $c = 3.96$ моль/л; $r_{\min} = r_+ + r_- = 2.79 \cdot 10^{-10}$ м; $t = 25$ °С; $b = 0.46 \cdot 10^{-19}$ Дж; $c_i = 1$; $z_{ij} = 7.54 \cdot 10^{-10}$ м [7]. В соответствии с уравнением (12) можно получить следующее значение для $\ln \gamma_{\pm}$ (или $\lg \gamma_{\pm}$):

$$\ln \gamma_{\pm} = 0.0703 - 0.1868 + 0.4180 = 0.3016$$

$$\text{или } \lg \gamma_{\pm} = 0.4343 \ln \gamma_{\pm} = 0.1309.$$

Данное значение очень близко к экспериментальной величине, приведенной в работе [3].

РЕЗЮМЕ. З урахуванням енергій кулонівського тяжіння, борновського відштовхування електронних оболонок іонів і з використанням основних положень теорії Дебая–Хюккеля отримано термодинамічне рівняння для обчислення коефіцієнтів активності у водних розчинах електролітів.

SUMMARY. Taking into account Kulon attraction and Born energy particles repulsion and using the main principles of Debay-Khyukkel theory a thermodynamic equation for calculating coefficients of electrolytic activity in water solutions is obtained.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. -М.: Высш. шк., 1969.
2. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. -М.: Химия, 1976.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. -М.: Химия, 2001.
4. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. -М.;Л.: Гостехиздат, 1946.
5. Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. -М.: Изд-во ииостр. лит., 1962.
6. Чертов А.Г. Единицы физических величин. -М.: Высш. шк., 1977.
7. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. -Л.: Химия, 1976.

УДК 544.723 – 546.9

А.К.Трохимчук, О.А.Циганович, Р.В.Горда, О.В.Легенчук, О.А.Бєда

ЗАКОНОМІРНОСТІ СОРБЦІЇ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ НА ПОВЕРХНІ СИЛКАГЕЛЮ З ПРИЩЕПЛЕНИМИ ПРОПІЛТІОСЕЧОВИННИМИ ГРУПАМИ

Досліджено сорбційні властивості нового сорбенту на основі силкагелю з прищепленими пропілтіосечовинними групами по відношенню до йонів паладію(II), платини(IV) та золота(III) в розчинах. Встановлено, що сорбент ефективно вилучає мікрокількості благородних металів (БМ) у кислому середовищі та не поступається за сорбційними властивостями раніше дослідженим сірковмісним сорбентам, що дозволяє його застосування в розробці методик визначення БМ з попереднім концентруванням. Показано застосування пропілтіосечовинного сорбенту для сорбційно-фотометричного визначення платини та паладію в таких промислових об'єктах, як каталізатори.

ВСТУП. У широкому асортименті хімічно модифікованих кремнеземів (ХМК), які використовуються для концентрування, розділення та визначення мікрокількостей елементів, значне місце посіли кремнеземи з ковалентно зв'язаними з поверхнею сірковмісними групами. Серед них за своїми сорбційними та експлуатаційними властивостями слід відмітити ХМК з ковалентно зв'язаними з поверхнею меркаптопропільными групами та похідними тіосечовини [1–3].

Однак актуальним є створення сорбентів, які зберігають (або покращують) свої властивості по відношенню до об'єктів, що аналізуються, і в той же час відрізняються простотою та економістю процесу синтезу. Метою представленої роботи є дослідження особливостей сорбції нового сорбенту на основі силкагелю з прищепленими пропілтіосечовинними групами відносно йонів паладію(II), платини(IV) та золота(III) в розчинах та заважаючого впливу йонів супутніх перехідних металів на вилучення благородних металів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для одержання пропілтіосечовинного сорбенту (ТСС) використали γ -амінопропілсилкагель (γ -АПС, силкагель Silica 60, $S_{\text{пит}}=260 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{пор}}=12 \text{ нм}$), що синтезований у водному середовищі згідно з роботою [4]. Процес синтезу проводили наступним чином. В 100 г γ -АПС ($C_L=0.5 \text{ ммоль/г}$) додавали 500 см^3 октилового спирту, в якому попередньо розчиняли 0.1 моль тіюціанату амонію і нагрівали при перемішуванні до 160°C протя-

гом 1 год. Одержаний пропілтіосечовинний сорбент відмивали в апараті Сокслета спочатку етиловим спиртом, а потім водою та висушували у вакуумі. Аналіз результатів ІЧ-спектрів сорбенту, одержаних за допомогою Spectrum BX, FT-IR System, PerkinElmer, показав наявність у ньому смуг поглинання валентних коливань зв'язку $C=S$ в області $1200\text{—}1050 \text{ см}^{-1}$ та деформаційних коливань зв'язку $N-H$ в області $1520\text{—}1620 \text{ см}^{-1}$, що підтверджує хімічний характер взаємодії NH_4-SCN з поверхнею активованого кремнезему [5].

Поверхню ТСС досліджували методом програмованої термодесорбції (ТД) з мас-спектрометричним аналізом десорбованих частинок. Термодесорбційні дослідження проводили при лінійному нагріванні зразка зі швидкістю 14 К/хв у вакуумованій до 10^{-4} Па кварцевій ампулі, з'єднаній з однополярним квадрупольним мас-спектрометром (MX7304A, Селмі, м. Суми, Україна). Під час нагрівання знімалися мас-спектри електронного удару газової фази над зразком в інтервалі m/z $10\text{—}200$. Згідно з одержаними результатами, відщеплення тіосечовини відбувається в температурному інтервалі $200\text{—}300^\circ\text{C}$ (з одночасним виділенням малої кількості пропену), а виділення пропену C_3H_6 — в інтервалі температур від 300 до 700°C з максимумом швидкості виділення близько 500°C . Таким чином, прищеплені до поверхні пропілтіосечовинні групи зазнають постадійного розкладу, але є термічно стійкими до 200°C .

Концентрацію прищеплених груп (C_L) вста-

новлювали ваговим аналізом на вміст сірки та аргентометричним титруванням рівноважних розчинів срібла(I) [6]. Результати обох методів корелюють між собою, C_L складає 0.14 ± 0.02 ммоль/г сорбенту.

Вихідні розчини благородних металів з концентрацією 1 мг/см^3 готували розчиненням точної наважки PdCl_2 у розчині 2 М HCl , металічних наважок платини та золота в суміші концентрованих кислот кваліфікації х.ч. $\text{HCl} : \text{HNO}_3$ (3:1) при нагріванні, з наступним переведенням у форму $\text{H[AuCl}_4]$ та $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ [7]. Вихідні розчини міді(II) одержували розчиненням точної наважки CuSO_4 (х.ч.) у $2 \text{ М H}_2\text{SO}_4$. Розчини Pb(II) , Cd(II) , Zn(II) , Mn(II) , Ni(II) , Co(II) необхідної концентрації готували розведенням стандартних розчинів з концентрацією 1 мг/см^3 в 1 М HNO_3 , виготовлених Одеським національним університетом ім. І.І.Мечнікова. Робочі розчини отримували розведенням стандартних дистильованою водою.

Сорбцію металів на пропілтіосечовинному сорбенті досліджували з модельних розчинів у статичному та динамічному режимах. У першому випадку процес сорбції проводили наступним чином. У контактні колби вносили наважку сорбента і добавляли розчини з відомою концентрацією металу та встановленим рН. Фази при перемішуванні контактували протягом деякого часу, після чого їх розділяли. При дослідженні сорбції металів у динамічному режимі використовували скляні колонки із закріпленими на них насадками для автоматичних піпеток об'ємом 1 см^3 , в які засипали 0.100 г сорбенту. Крізь колонки пропускали розчин досліджуваного металу зі швидкістю $1\text{--}2 \text{ см}^3/\text{хв}$.

Вміст металів у рівноважних розчинах визначали атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі Сатурн-3-П1 з використанням повітряно-ацетиленової суміші та атомно-емісійним методом з індуктивно зв'язаною плазмою на спектрометрі ICAP 6500 DUO. Спектри дифузного відбиття (СДВ) в ультрафіолетовій та видимій областях реєстрували на спектрофотометрі Perkin-Elmer Lambda Bio 35 з інтегруючою сферою Labsphere RSA-PR-20. Дані коефіцієнтів відбиття переводили в функцію Гуревича-Кубелкі-Мунка $F(R) = (1-R)^2/2R$.

Кількісне вилучення йонів золота(III), паладію(II) та платини(IV) на поверхні пропілтіосе-

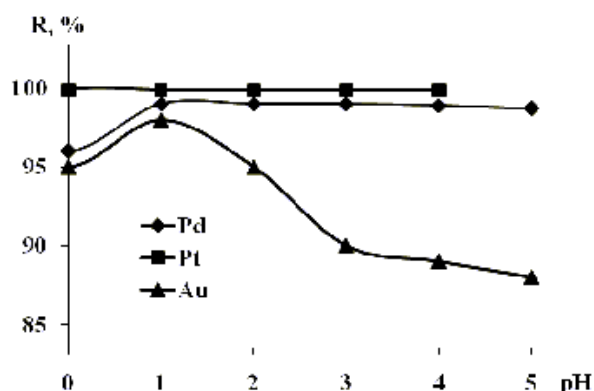


Рис. 1. Залежність сорбції золота(III), паладію(II) та платини(IV) на пропілтіосечовинному сорбенті від рН середовища. $m_{\text{TCC}} = 0.1 \text{ г}$, $V = 25 \text{ см}^3$, $C_M = 5 \text{ мкг/см}^3$.

човинного сорбенту відбувається з розчинів при 1 М HCl – рН 5 (рис. 1). Вилучення благородних металів у кислому середовищі вказує на утворення стійких комплексів з прищепленими тіосечовинними лігандами.

На рис. 2, а, представлено ізоТЕРМИ сорбції паладію(II) (1) та золота(III) (2) на поверхні ТСС. Крива 1 належить до L-виду з насиченням при 0.1 ммоль/г , що вказує на мольне співвідношення $\text{Pd} : \text{Thio} = 1:1$ при максимальному заповненні поверхні паладієм. Як видно з кривої 2, сорбційна ємність ТСС за золотом складає 0.02 ммоль/г . Форма кривої та незначний вміст золота в твердій фазі порівняно з C_L вказують на окиснення частини тіосечовинних груп з утворенням дисульфідів, подібно до сорбційних процесів на інших сірковмісних кремнеземах [8]. Зі збільшенням вмісту золота в розчинах спостерігається стрімке збільшення сорбційної ємності сорбенту, що можна пояснити сорбцією металу в різних ступенях окиснення як на тіосечовинних, так і на утворених дисульфідних групах. Окисно-відновні процеси між лігандами, ковалентно закріплені на поверхні силікагелю, та металом відбуваються і під час сорбції платини(IV) на ТСС (рис. 2, б) і проходять вже в складі комплексної сполуки (схема 1), на що вказує швидкий перебіг процесу сорбції — час встановлення сорбційної рівноваги для платини не перевищує 5 хв.

Для підтвердження знаходження золота (I) та платини (II) на поверхні ТСС були зняті СДВ адсорбатів цих металів, оброблених водно-спиртовим розчином тіокетону Міхлера (ТКМ). Взаємодія цього реагенту з йонами Au(I) та Pt(II)

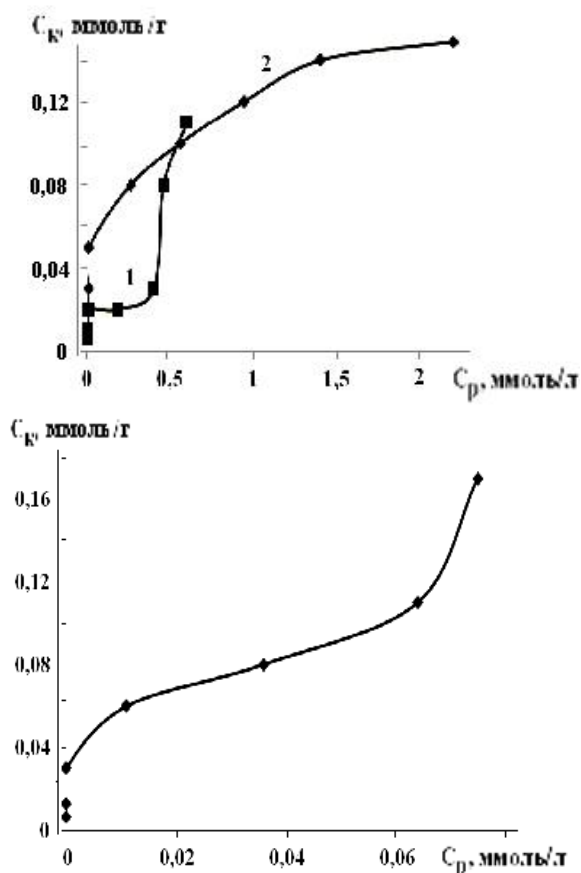


Рис. 2. Ізотерми сорбції золота(III) (1) та палладію(II) (2) (а), платини(IV) (б). $m_{TCC}=0.1$ г, $V=25$ см³, 0.1 М НСІ.

у розчинах приводить до утворення забарвлених у червоний колір комплексів типів $[M(TKM)_n(Solv)_{3-n}]^+$ та $[M(TKM)_n(Solv)_{6-n}]^{2+}$ [9]. При обробці адсорбатів цих металів розчином ТКМ поверхня набуває червоного забарвлення з максимумами в СДВ при 520 (530 для золота) нм, які відповідають максимумам у спектрах поглинання комплексів у розчинах (рис. 3). У СДВ відсутній максимум при 610 нм, який відповідає окисненій формі ТКМ, таким чином, перебігу окисно-відновних реакцій між металами та тіокетоном на поверхні не відбувається, оскільки метали відновлюються функціональними групами сорбенту.

Адсорбати палладію(II) на ТСС забарвлені в жовтий колір, характерний для тіосечовинних комплексів у розчинах, який при збільшенні вмісту металу на поверхні змінюється до коричневого, що пояснюється утворенням декількох типів

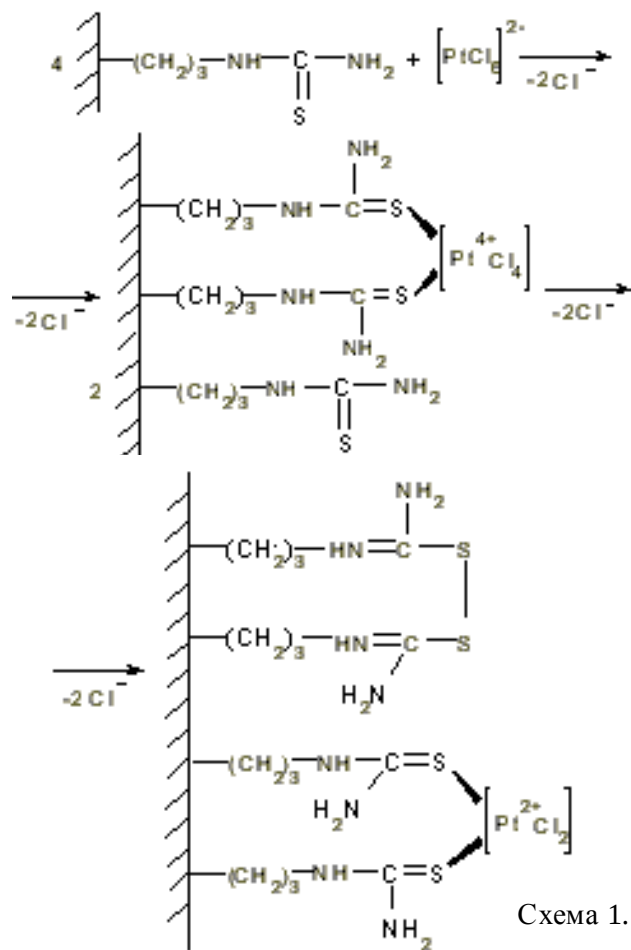


Схема 1.

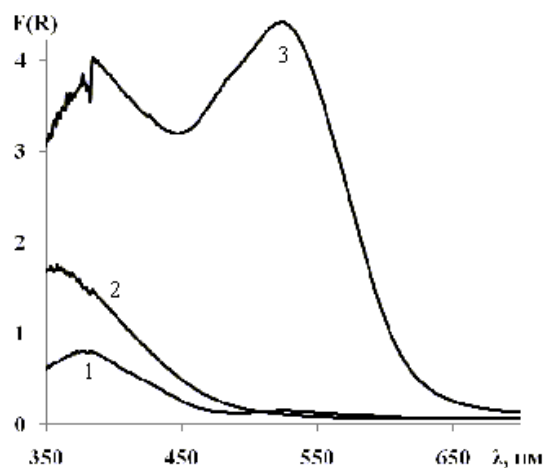


Рис. 3. Спектри дифузного відбиття адсорбатів платини(IV) на пропілтіосечовинному сорбенті до (2) та після (3) обробки тіокетоном Міхлера: 1 — ТКМ; 2 — $m_{Pt}=0.5$ мг/0.1 г ТСС; 3 — $m_{Pt}=0.5$ мг/0.1 г ТСС + ТКМ. $V = 25$ см³, 0.1 М НСІ.

комплексів. У спектрах дифузного відбиття спостерігається пік при $\lambda_{\text{max}} = 400$ нм (рис. 4), який при збільшенні вмісту металу у фазі сорбенту батохромно зсувається на 20 нм. Для концентрацій паладію вище 0.5 мг/0.1 г ТСС існує плече в області 500 нм. З наведених даних СДВ мо-

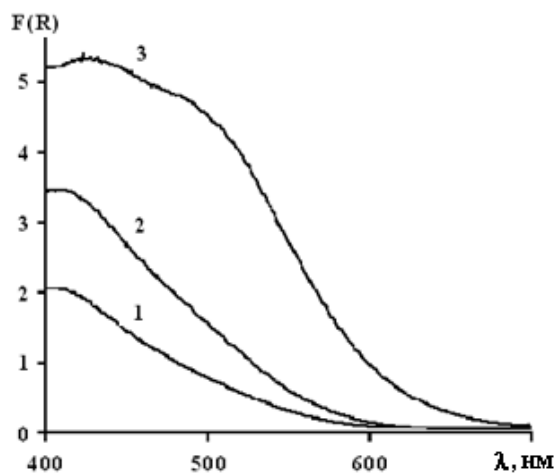


Рис. 4. Спектри дифузного відбиття адсорбатів паладію(II) на пропілтіосечовинному сорбенті: 1 — 0.25 мг/0.1 г ТСС; 2 — 0.5 мг; 3 — 2.5 мг. $V=25\text{ см}^3$, 0.1 М HCl.

жна говорити про координацію лігандів у тіо-
сечовинних комплексах паладію через атом сір-
ки (аналогічно розчинам), а смуги в спектрах мо-
жуть бути віднесені до $d-d$ -переходів металу для
площинного чотирьохкоординованого компле-
ксу [10]. При великих кількостях паладію в роз-
чині утворюються комплекси на поверхні зі спів-
відношенням $\text{Pd} : \text{L} = 1:1$, а при $C_{\text{L}} > C_{\text{Pd(II)}}$ (об-
ласть Генрі) у процесі сорбції на поверхні утво-
рюються комплекси зі співвідношенням $\text{Pd} : \text{L} = 1:2$ (схема 2), що супроводжується кількісною сорбцією металу з розчину.

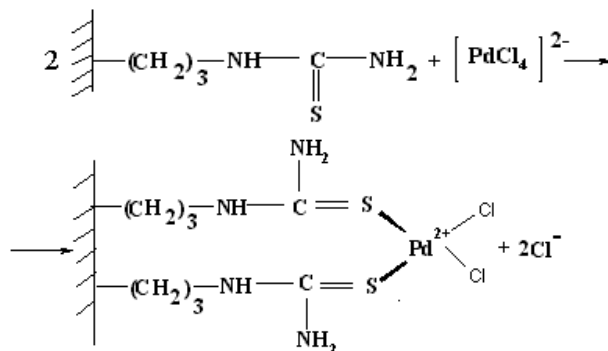


Схема 2.

Оптимальна сорбція йонів міді(II), свинцю(II), кадмію(II), цинку(II), кобальту(II), нікелю(II), мангану(II) та алюмінію(III) відбувається з розчинів при рН 6—8, що обумовлює їх ефективне відділення від благородних металів.

Заважаючий вплив йонів перехідних металів на сорбційне концентрування благородних металів на ТСС досліджували на прикладі паладію рентгено-флуоресцентним методом. До зразків сорбенту масою 0.1 г додавали розчини об'ємом 25 см³ з вмістом паладію 10 мкг/см³ без (1) та при надлишку (2) йонів перехідних металів у кислому середовищі, перемішували протягом 30 хв, після чого розділяли фази. Інтенсивності аналітичних ліній паладію, зафіксовані на рентгено-флуоресцентному спектрометрі ElvaX, для обох одержаних адсорбатів не відрізняються (1 — $I_{Pd}^T = 11585$, 2 — $I_{Pd}^T = 11612$), що вказує на відсутність впливу надлишків перехідних металів на сорбційне вилучення та визначення паладію з використанням ТСС. За результатами атомно-абсорбційного визначення паладію в рівноважних розчинах 1 та 2 встановлено, що паладій в обох випадках сорбується кількісно і ступінь його вилучення на ТСС складає 98 %.

На основі наведених вище досліджень було проведено сорбційно-фотометричне визначення платини та паладію в каталізаторах (основа — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Pt — 0.2–0.8 %, Pd — 0.1–2 %). Для цього перетерту точну наважку каталізатору обробляли 20 см^3 суміші 3:1 концентрованих кислот $\text{HCl} : \text{HNO}_3$ і розчиняли при нагріванні. Після розчинення розчин упарювали до $2\text{--}3\text{ см}^3$, додавали 10 см^3 концентрованої HCl і знову упарювали (до сухого залишку), після чого розчиняли в $50\text{ см}^3\text{ H}_2\text{O}$. Осад відфільтровували, розчин кількісно переносили у колбу на 100 см^3 та доводили до мітки водою [11]. Аліквотну частину поміщали в колбу на 25 см^3 , доводили до мітки 0.1 М HCl і контактували з 0.1 г ТСС протягом 10 хв. Зразки з сорбованою платиною додатково обробляли $1\cdot 10^{-3}\text{ М}$ розчином *n*-сульфодитизону з метою утворення забарвлених адсорбатів та відмивали від надлишку барвника. Адсорбати металів висушували і знімали спектри дифузного відбиття. Вміст платини та паладію знаходили за градувальними графіками залежностей функції Гуревича–Кубелкі–Мунка від концентрації металу при $\lambda\text{ 545 та }420\text{ нм}$ відповідно. Результати визначення наведено в таблиці.

Результати визначення платини та паладію (%) в зразках алюмоплатинового та алюмопаладієвого каталізаторів ($n=3$, $P=0.95$)

Метал	Методи		
	А	Б	В
Pt	0.35 ± 0.07	0.34 ± 0.07	0.35 ± 0.08
Pd	0.22 ± 0.04	0.21 ± 0.02	0.21 ± 0.03

* А — Сорбційно-фотометричний метод з використанням СДВ; Б — сорбційно-рентгенофлуоресцентний метод; В — пряме фотометричне визначення Pt з SnCl_2 (Pd — з Thio).

Отже, силікагель, хімічно модифікований пропілтіосечовинними групами, є новим ефективним та доступним сорбентом для розділення, концентрування та визначення благородних та перехідних металів.

РЕЗЮМЕ. Исследованы сорбционные свойства нового сорбента на основе силикагеля с привитыми пропилтиомочевинными группами по отношению к ионам палладия(II), платины(IV) и золота(III) в растворах. Установлено, что сорбент эффективно извлекает микроколичества благородных металлов (БМ) в кислой среде и не уступает по сорбционным свойствам ранее исследованным серосодержащим сорбентам, что позволяет его использование в разработке методик определения БМ с предварительным концентрированием. Показано использование пропилтиомочевинного сорбента для сорбционно-фотометрического определения платины и палладия в таких промышленных объектах, как катализаторы.

Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д.Овчаренка
НАН України, Київ
Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

SUMMARY. Sorption properties of the new sorbent based on the silica gel with grafted propylthiourea groups in the relation to the palladium(II), platinum(IV), gold(III) and copper(II) ions in the solution have been researched. It was established, that sorbent effectively extracts microquantities on the noble metals (NM) in acid medium and does not concede per the sorption properties, that allows its application in the development of the NM determination procedures with their previous concentrating. It was shown the application of propylthiourea sorbent for the sorption-photometric determination of platinum and palladium in such industrial objects as catalysts.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К. // Журн. аналит. химии. -2003. -58, № 2. -С. 146—150.
2. Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Метелица С.И. и др. // Там же. -2009. -60, № 4. -С. 360—364.
3. Гудима Н.В., Трохимчук А.К., Лосев В.М. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 2. -С. 114—118.
4. Ворошилова О.И., Киселев А.В., Никитин Ю.С. // Коллоидн. журн. -1980. -52, № 2. -С. 223—229.
5. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. -М.: Мир, 1971.
6. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. Изд. 3-е. -М.: Высш. шк., 1968.
7. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. -М.: Наука, 1972.
8. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Елсуфьев Е.В. и др. // Журн. аналит. химии. -2003. -58, № 7. -С. 614—616.
9. Пилипенко А.Т., Рябушко О.П., Мацibuра Г.С. // Завод. лаборатория. -1982. -48, № 5. -С. 7—11.
10. Казанова Н.Н., Петрухин О.М., Антипова-Караева И.И., Малофеева Г.И. // Координац. химия. -1982. -8, № 11. -С. 1510—1516.
11. Лосев В.Н., Барцев В.Н., Кравцов И.А., Трофимчук А.К. // Журн. аналит. химии. -2001. -56, № 5. -С. 491—495.

Надійшла 27.04.2012

И.Е.Калининченко, И.В.Выщеревич

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Ni(II) С 4-(2-ПИРИДИЛАЗО)-РЕЗОРЦИНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Методами спектрофотометрии и растворимости изучено образование комплексов Ni(II) с 4-(2-пиридилазо)-резорцином при 20 °С и ионной силе 0.1. Определены константы устойчивости комплексов состава NiH_2R^{2+} , $NiHR^+$, NiR , $Ni(HR)_2$, $NiRHR^-$, NiR_2^{2-} , а также константы образования осадка $Ni(HR)_2$.

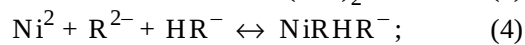
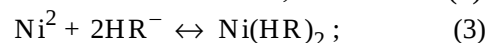
Интенсивно окрашенные комплексы Ni(II) с 4-(2-пиридилазо)-резорцином (ПАР, H_2R) известны давно и применяются для фотометрического определения никеля в разных объектах, в том числе в водных растворах [1, 2]. В интервале pH 1–10 идентифицированы комплексы следующего состава: $NiHR^+$, NiR , $Ni(HR)_2$, $NiRHR^-$ и NiR_2^{2-} [3–5].

Комплекс состава $Ni(HR)_2$, который доминирует при pH 3–6, имеет ограниченную растворимость в воде [4]. Поэтому равновесия комплексообразования изучали в водно-органических средах. В 50 %-м диоксане методом pH-потенциометрии определены константы устойчивости комплексов $NiHR^+$ и $Ni(HR)_2$ [3], а в 30 %-м этаноле — всех перечисленных выше комплексов [5]. В последней работе применяли компьютерное моделирование равновесий по данным измерений спектров поглощения смесей растворов ПАР и соли никеля. Мы попытались охарактеризовать методом спектрофотометрии равновесия в водной среде, в том числе в условиях образования пересыщенных растворов комплекса $Ni(HR)_2$, а константы образования этого комплекса как осадка определить методом растворимости.

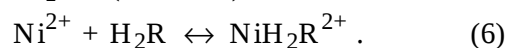
ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Препарат ПАР фирмы Chemapol очищали, а его водные растворы стандартизировали, как описано ранее [6]. Концентрацию ПАР в процессе хранения растворов контролировали по светопоглощению при 415 нм ($\epsilon = 2.95 \cdot 10^4$). Хлорид никеля (х.ч.) растворяли в воде, осаждали никель в виде карбоната, переводили в перхлорат обработкой осадка хлорной кислотой (х.ч.) и кипятили полученный раствор для удаления углекислого газа. Концентрацию металла опре-

деляли комплексонометрическим методом, а избыточной хлорной кислоты — титрованием гидроксидом натрия. Спектры поглощения и оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометрах Specord UV Vis и СФ-16. Измерительные кюветы для предотвращения их загрязнения вследствие адсорбции ПАР и комплексов никеля периодически промывали 2 М HCl. Фиксировали постоянное значение оптической плотности, которое достигалось через 5–10 мин после смешивания растворов ПАР и соли никеля. Значения pH растворов измеряли pH-метром ЛПУ-01. При pH > 4 применяли ацетатные или боратные буферные растворы с концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ М. Опыты проводили при температуре 20 ± 0.2 °С. Постоянную ионную силу растворов (0.1) регулировали с помощью $HClO_4$ и $NaClO_4$.

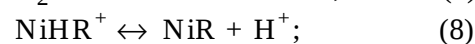
Исходя из данных литературы, процессы комплексообразования Ni(II) могут быть охарактеризованы равновесиями:

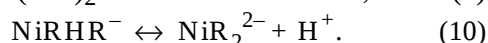


Дополнительно нами был выявлен комплекс состава NiH_2R^{2+} (см. ниже):



Были охарактеризованы также константы протонирования перечисленных выше комплексов.





Константы этих равновесий связаны известными соотношениями с константами равновесий (1)–(6) и константами ионизации ПАР ($\text{p}K_{\text{a}1} = 2.97$, $\text{p}K_{\text{a}2} = 5.49$, $\text{p}K_{\text{a}3} = 12.15$ [6]).

Материальный баланс изучаемой системы рассчитывали методом последовательных приближений. Задавали определенные значения констант равновесий (1)–(10), вычисляли концентрацию ионов Ni^{2+} при избытке ПАР по сравнению с солью никеля или концентрацию ионов HR^- при избытке соли никеля. По этим данным вычисляли концентрацию каждого комплекса никеля, ионов Ni^{2+} , разных форм ПАР, а также баланс по оптической плотности исследованного раствора (A_p). Полученное значение A_p сравнивали с экспериментально найденным (A_3). Молярные коэффициенты светопоглощения (ϵ) комплексов NiR , $\text{Ni}(\text{HR})_2$ и NiR_2^{2-} определяли экспериментально в условиях практически полного связывания ПАР или соли никеля в соответствующую форму комплексов (см. далее). Спектры поглощения этих комплексов приведены на рис. 1, а. Значения ϵ для других комплексов определяли методом последовательных приближений вместе с константами соответствующих равновесий. Оптическую плотность измеряли в интервале длины волны 500–550 нм. Наиболее удовлетворительные результаты расчета констант равновесий получены при 530 нм. Значения ϵ ионов Ni^{2+} , разных форм ПАР и комплексов никеля приведены ниже.

Частица:	Ni^{2+}	H_3R^+	H_2R	HR^-	R^{2-}	$\text{NiH}_2\text{R}^{2+}$
$\epsilon \cdot 10^{-2}$:	0.002	16.0	11.0	4.40	182	60.0
Частица:	NiHR^+	NiR	$\text{Ni}(\text{HR})_2$	NiRHR^-	NiR_2^{2-}	
$\epsilon \cdot 10^{-2}$:	168	272	287	380	500	

Расчеты показали также, что при высокой концентрации соли никеля и $\text{pH} < 2$ в условиях доминирования комплекса NiHR^+ подбором величин ϵ для NiHR^+ и константы равновесия (1) невозможно достигнуть совпадения A_p и A_3 . Мы предположили, что в этих условиях частично образуется комплекс состава $\text{NiH}_2\text{R}^{2+}$. Действительно, было установлено, что спектр поглощения ПАР в сильноокислой среде при избытке соли никеля заметно изменяется (рис. 1, б). По видимому, такого же типа комплексы дают с

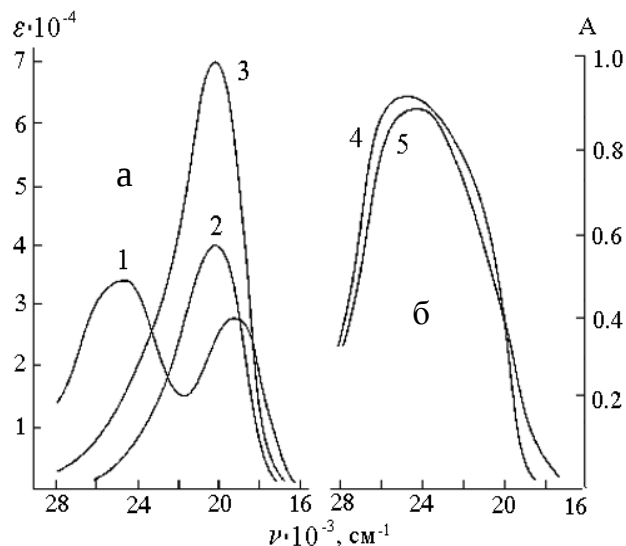


Рис. 1. Спектры поглощения комплексов $\text{Ni}(\text{II})$ с ПАР: 1 — $\text{Ni}(\text{HR})_2$, 2 — NiR , 3 — NiR_2^{2-} , 4 — $1 \cdot 10^{-5}$ М ПАР при pH 1 и толщине слоя 2 см; 5 — ПАР + 0.01 М $\text{Ni}(\text{II})$ в тех же условиях.

ПАР и другие металлы. Еще более выраженные изменения спектра поглощения ПАР нами наблюдались при замене соли никеля перхлоратом меди (0.1 М) в 2 М HClO_4 . В этих условиях, как установлено ранее [6], выход комплекса CuHR^+ должен быть предельно низким, и речь может идти лишь о комплексе, содержащем в координационной сфере неионизированный ПАР.

При концентрации соли никеля $2 \cdot 10^{-6}$ М, ПАР $1 \cdot 10^{-5}$ М и толщине слоя 5 см была получена следующая зависимость оптической плотности от pH :

pH	$A_3 \cdot 10^3$	$A_p \cdot 10^3$	pH	$A_3 \cdot 10^3$	$A_p \cdot 10^3$
2.02	77	79	5.40	335	337
2.30	84	83	5.66	347	349
2.50	90	89	5.85	362	362
2.77	129	131	6.05	380	381
2.93	180	178	6.27	401	404
3.12	235	235	6.50	432	429
3.40	287	290	6.71	451	450
3.65	309	310	6.90	468	466
3.86	314	316	7.11	483	482
5.16	328	329	7.37	498	495

В другой серии опытов, при концентрации соли никеля $5 \cdot 10^{-3}$ М, ПАР $1 \cdot 10^{-5}$ М и толщине слоя 2 см оптическая плотность зависела от pH следующим образом:

pH	$A_3 \cdot 10^3$	$A_p \cdot 10^3$	pH	$A_3 \cdot 10^3$	$A_p \cdot 10^3$
1.45	98	96	5.13	353	351
1.60	130	132	5.37	364	363
1.75	173	175	5.65	384	383
1.89	216	216	5.99	416	418
2.05	258	256	6.26	450	452
2.21	284	285	6.40	465	465
2.34	298	300	6.68	494	494
2.51	312	314	6.87	506	508
2.77	322	324	7.15	519	521
3.33	332	333	7.50	533	534

Получены следующие значения констант приведенных выше равновесий (в скобках — данные для 30 % этанола [5]).

Константа	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5
lgK	7.28 (7.45)	13.28 (13.59)	15.75 (16.27)	21.90 (22.61)	27.35 (27.29)
Константа	K_6	K_7	K_8	K_9	K_{10}
lgK	3.00	-1.21	-6.15	-6.00	-6.70

Для того, чтобы количественно охарактеризовать растворимость комплекса $Ni(HR)_2$, смешивали растворы соли никеля ($2 \cdot 10^{-5}$ М) с избытком ПАР при pH 4.55 ± 0.02 . Полученные смеси периодически перемешивали в течение 24 ч, осадки отделяли центрифугированием, а в растворах определяли содержание $Ni(II)$ и ПАР. Для этого добавляли боратный буфер с pH 9 и измеряли оптическую плотность при 530 (определение никеля) и 415 нм (определение ПАР). Результаты анализа растворов и расчетов величины произведения растворимости осадка приведены в таблице.

Зависимость растворимости $Ni(II)$ и ПАР при pH 4.55 от исходной концентрации $ПАР_0$ при постоянной концентрации $Ni(II)_0$ $2 \cdot 10^{-5}$ М

$[ПАР_0],$ $М \cdot 10^5$	Растворимость, $М \cdot 10^7$		pNi^{2+}	pHR^-	$-lg(ПР)$
	$Ni(II)$	ПАР			
4.30	5.75	34.8	8.75	6.62	21.99
4.50	4.60	52.3	9.38	6.35	22.08
4.90	6.09	55.8	9.27	6.36	21.97
5.50	4.55	109	10.11	5.99	22.09
6.00	5.20	180	10.52	5.76	22.04

Среднее значение произведения растворимости составляет $9.3 \cdot 10^{-23}$, а собственная растворимость осадка, равная отношению $ПР/K_3$, — $5.2 \cdot 10^{-7}$ М.

На рис. 2 показано распределение $Ni(II)$ между разными формами комплексов при избытке ПАР, а также распределение ПАР между этими комплексами при избытке $Ni(II)$. Как видно, добавки этанола мало влияют на устойчи-

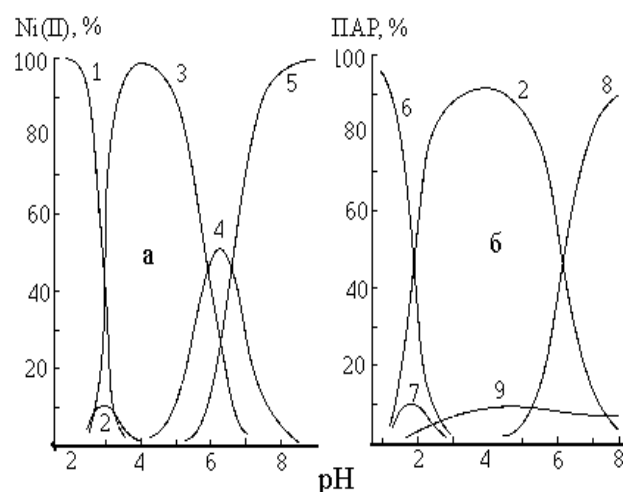


Рис. 2. Распределение $Ni(II)$ между комплексами при избыточной концентрации ПАР $3 \cdot 10^{-5}$ М (а) и $1 \cdot 10^{-5}$ М ПАР при концентрации $Ni(II)$ $3 \cdot 10^{-3}$ М (б): 1 — Ni^{2+} ; 2 — $NiHR^+$; 3 — $Ni(HR)_2$; 4 — $NiRHR^-$; 5 — NiR_2^{2-} ; 6 — ПАР; 7 — NiH_2R^{2+} ; 8 — NiR ; 9 — $Ni(HR)_2 + NiRHR^- + NiR_2^{2-}$.

вость исследованных комплексов к диссоциации. В то же время в большинстве подобных систем при переходе от водных растворов к водно-органическим устойчивость комплексов возрастает, поскольку при комплексообразовании из аквакомплексов металла вытесняется вода [7]. В 50 %-м диоксане устойчивость комплексов $NiHR^+$ и $Ni(HR)_2$ также возрастает — $lgK_1 = 13.2$, $lgK_3 = 26.0$ [3]. По-видимому, в нашем случае положительный эффект этанола компенсируется неблагоприятным сдвигом равновесий между анионными формами ПАР и их оксиазо- и хинонгидразонными таутомерами, в виде которых осуществляется координация ПАР [3, 8].

Результаты проведенного исследования дают возможность оптимизировать условия фотометрического определения никеля в водных средах [9]. Они могут быть полезными также при

изучении строения комплексов никеля с азосоединениями [8] и механизма реакций замещения лигандов в координационной сфере этих комплексов [10, 11].

РЕЗЮМЕ. Методами спектрофотометрії та розчинності вивчено комплексоутворення Ni(II) з 4-(2-піридилазо)-резорцином у водних розчинах при 20 °C та іонній силі 0.1. Визначено константи стійкості комплексів складу $\text{NiH}_2\text{R}^{2+}$, NiHR^+ , $\text{Ni}(\text{HR})_2$, NiR , NiRHR^- , NiR_2^{2-} та константи утворення осаду $\text{Ni}(\text{HR})_2$.

SUMMARY. The spectrophotometric and solubility methods are used to study the complex formation of Ni(II) with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol in aqueous solutions at 20 °C and ionic strength 0.1. The stability constants for the $\text{NiH}_2\text{R}^{2+}$, NiHR^+ , $\text{Ni}(\text{HR})_2$, NiR , NiRHR^- , NiR_2^{2-} complexes and formation constants for the $\text{Ni}(\text{HR})_2$ precipitation are determined.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. *Иванов В.М.* Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. -М.: Наука, 1982.
2. *Иванов В.М.* // Журн. аналит. химии. -1991. -**46**, № 4. -С. 645—674.
3. *Corsini A., Yin I.M., Fernando Q., Freiser H.* // *Analyt. Chem.* -1962. -**34**, № 9. -Р. 1090—1093.
4. *Nonova D., Evtimova V.* // *Anal. Chim. Acta.* -1970. -**49**, № 1. -Р. 103—108.
5. *Langova D., Simek Z., Chroma J., Sommer L.* // *Coll. Czech. Chem. Commun.* -1987. -**52**, № 5. -Р. 878—912.
6. *Калиниченко И.Е., Выщеревич И.В.* // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 6. -С. 71—74.
7. *Бек М., Надьпал И.* Исследование комплексообразования новейшими методами. -М.: Мир, 1989.
8. *Пилипенко А.Т., Савранский Л.И., Скороход Е.Г.* // Журн. аналит. химии. -1972. -**27**, № 6. -С. 1080—1086.
9. *Калиниченко И.Е., Выщеревич И.В.* // Химия и технол. воды. -2010. -**32**, № 1. -С. 57—66.
10. *Bajaj H.C., Phul M., Nigam P.C.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* -1984. -**57**, № 12. -Р. 564—570.
11. *Пилипенко А.Т., Дьяченко Н.А., Фалендыш Н.Ф.* // Укр. хим. журн. -1989. -**55**, № 2. -С. 115—118.

Поступила 04.07.2012

УДК 547.241 + 547.484.8

Ю.В.Рассукана

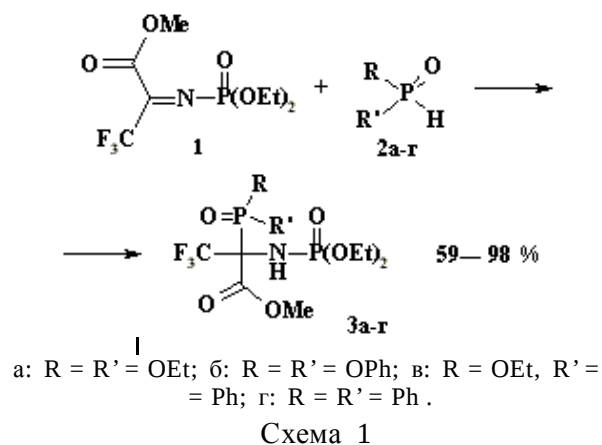
N-ДИЕТОКСИФОСФОРИЛІМІН ТРИФЛУОРОПІРОВАТУ В РЕАКЦІЯХ З ФОСФОРНИМИ НУКЛЕОФІЛАМИ

Вивчено реакції N-фосфориліміну трифлуоропіривату з нуклеофільними похідними фосфору. Показано, що хемоселективність процесу визначається природою фосфорного реагента: реакції з гідрофосфорильними сполуками приводять до C-фосфорилювання, а взаємодія з діетилтриметилсиліл-фосфітом — до N,N-дифосфорильованого похідного трифлуороаланіну.

ВСТУП. Імінокарбоксилати є зручними попередниками в синтезі функціоналізованих похідних α -амінокарбонових кислот. Особливе місце в цьому ряду займають іміни трифлуоропіривату, наявність в яких „окисненого” фрагменту трифлуороаланіну обумовлює їх синтетичну привабливість як синтонів біологічно важливих функціоналізованих похідних флуоровмісних α -амінокислот. Раніше нами був розроблений препаративний метод синтезу N-фосфориліміну трифлуоропіривату (1) і показано, що він є новим зручним будівельним блоком у синтезі похідних трифлуороаланіну [1]. Присутність трьох електроноакцепторних груп біля азометинового зв'язку обумовлює його високу реакційну здатність та створює передумови для його легкої функціоналізації. Синтетичний потенціал іміну 1 продемонстровано на прикладі реакцій приєднання O-, S- та C-центрованих нуклеофілів [1], циклоприєднання [2, 3] та циклоконденсації [4]. Перспективним, але недослідженим напрямом функціоналізації імінокарбоксилату 1 є його взаємодія з фосфорними нуклеофілами, яка може приводити до сполук, що містять одночасно фрагменти трифлуороаланіну та його фосфорного аналогу. Вивчення таких реакцій є важливим і з теоретичної точки зору, оскільки відомо, що активовані полігалогеналканіміни можуть реагувати з фосфорними нуклеофілами за різними напрямками, які не завжди є очевидними [5]. Так, N-фосфорилімін гексафлуороацетону реагує з середніми фосфітами за участю атома флуору трифлуорметильної групи з утворенням продуктів N-алкілювання [6]. В той же час реакція N-суль-

фонілімінів трифлуоропіривату з триалкілфосфітами супроводжується незвичним N–C-переносом сульфонільної групи і приводить до утворення імінофосфоранів [7]. При взаємодії іміну 1 з ізоціанатами кислот тривалентного фосфору нами виявлено новий напрям, що приводить до продуктів ацилювання електрофільного центру іміну електрофільним центром фосфорного диполя [2]. В даній роботі досліджена хімічна поведінка N-фосфориліміну трифлуоропіривату 1 у реакціях з нуклеофільними похідними тривалентного фосфору.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Встановлено, що N-фосфорилімінокарбоксилат 1 у м'яких умовах (етер, 15 °C) реагує з неповними естерами фосфористої та фосфоністої кислот або дифенілфосфіноксидом, утворюючи стійкі продукти приєднання — похідні α -амінофосфонових (3а,б), амінофосфінових кислот (3в) або фосфіноксид (3г):



Фосфінат Зв, що містить два хіральних центри, утворюється у вигляді двох діастереомерів у співвідношенні $\approx 1:1$. Важливо зазначити, що взаємодія іміну 1 з гідрофосфорильними сполуками має необоротний характер, здійснюється швидко та у відсутності основ і є рідкісним випадком некаталізованої реакції Пудовіка. Швидкість перебігу реакції визначається природою замісників біля атома фосфорного реагенту: $\text{Ph} > \text{PhO} > \text{EtO}$. Приєднання повністю завершується протягом години ($\text{R}=\text{R}'=\text{Ph}$) або за декілька діб ($\text{R}=\text{R}'=\text{OEt}$). Спектральні та аналітичні дані підтверджують будову сполук За–г.

На відміну від цього взаємодія імінокарбоксилату 1 з триалкілфосфітами є неселективною і приводить до утворення складної суміші продуктів. Така різниця в селективності може бути обумовлена тим, що в цьому випадку реалізується реакція як за участю трифлуорометильної групи, так і [4+1]-циклоприєднання по системі зв'язків $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$.

Відомо, що силілові естери кислот тривалентного фосфору в реакціях з електрофільними реагентами часто проявляють специфіку, пов'язану з високою міграційною здатністю триметилсилільної групи. Дійсно, нами знайдено, що N-фосфорилімін 1 селективно реагує з діетилсилілфосфітом з утворенням продукту відновлювального N-фосфорилування 5. Такий несподіваний результат можна пояснити в рамках наведеної нижче схеми.

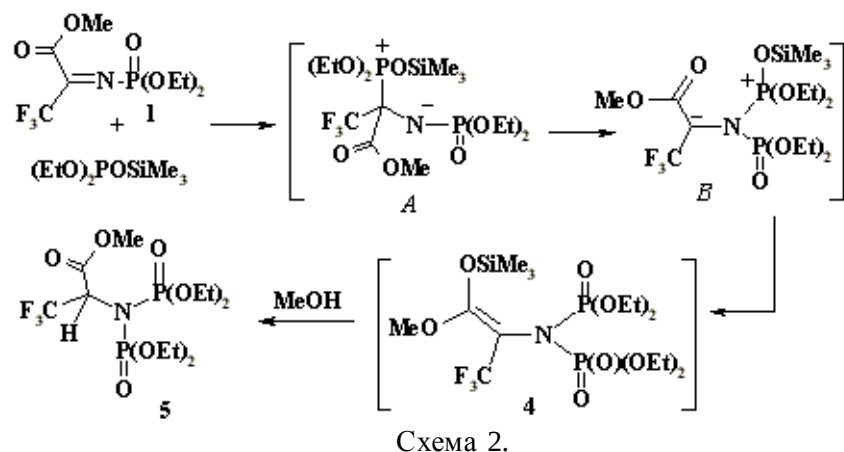


Схема реакції, імовірно, включає нуклеофільну атаку фосфорним реагентом імінного атома вуглецю з наступним $\text{C} \rightarrow \text{N}$ переносом фосфорного угруповання. Біполярний іон В, який

при цьому утворюється, стабілізується шляхом міграції триметилсилільної групи. Наступний метаноліз силільного похідного 4 приводить до дифосфорильованого похідного трифлуораланіну 5.

Дані ЯМР ^{31}P , ^{19}F , ^1H підтверджують будову сполуки 5. Важливим, зокрема, є наявність в спектрі ПМР характерного мультиплету CH -протону ($\delta_{\text{H}} 5.15$ м.ч., $^3J_{\text{HP}} = 19.5$, $^3J_{\text{HF}} = 8$ Гц). У спектрі ЯМР ^{19}F сигнал трифлуорометильної групи проявляється у вигляді дублету ($\delta_{\text{F}} -68.2$ м.ч., $^3J_{\text{FH}} = 8$ Гц), а дві еквівалентні фосфорні групи резонують у типовій для амідфосфатів області.

ІЧ-спектри сполук записані на приладі UR-20. Спектри ЯМР ^1H , ^{19}F , ^{31}P та ^{13}C отримані на спектрометрі Varian VXR-300 з робочою частотою 299.95, 282.20, 121.42, та 75.43 МГц відповідно. Хімічні зсуви наведені відносно внутрішніх стандартів ТМС (^1H , ^{13}C), CFCl_3 (^{19}F) та зовнішнього стандарту — 85 %-ї H_3PO_4 для ядер ^{31}P .

Метильний естер 2-діетоксифосфориламіно-2-діетоксифосфорил-3,3,3-трифлуоропропіонової кислоти (За). До розчину 0.3 г (1 ммоль) іміну 1 в 2 мл діетилового етеру додали 0.14 г (1 ммоль) діетилфосфіту при кімнатній температурі. За 5 днів реакція повністю завершилася. Розчинник випарили у вакуумі, залишок промили петролейним етером, одержали 0.42 г (95 %) продукту у вигляді білого порошку. Т.топл. 60–61 °С. ІЧ-спектр, KBr , ν , cm^{-1} : 1040 (РОС), 1250 ($\text{P}=\text{O}$), 1770 ($\text{C}=\text{O}$), 3200 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.ч.): 1.21–1.33 м (12H, CH_3), 3.81 с (3H, CH_3O), 3.94–4.26 м (8H, CH_2O), 7.30 уш (1H, NH). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3 , δ , м.ч.): $\delta = -69.3$. Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ , м.ч.): 4.0 д (1P, $^3J_{\text{PP}} = 40$ Гц), 11.6 д (1P, $^3J_{\text{PP}} = 40$ Гц).

Знайдено, %: С 33.71; Н 5.51; Р 14.49. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{F}_3\text{NO}_8\text{P}_2$. Розраховано, %: С 33.58; Н 5.64; Р 14.43.

Метильний естер 2-діетоксифосфориламіно-2-дифеноксифосфорил-3,3,3-трифлуоропропіонової кислоти (Зб). Суміш 0.22 г (0.75 ммоль) іміну 1 та 0.17 г (0.75

ммоль) дифенілфосфіту в діетиловому етері залишили при кімнатній температурі на дві доби. Розчинник випарили у вакуумі, залишок промили петролейним етером, отримали 0.31 г (79

%) маслоподібного продукту. ІЧ-спектр, в тонкому шарі, ν , cm^{-1} : 1040 (РОС), 1240, 1290 (P=O), 1780 (C=O), 3220 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.ч.): 1.31 т (6H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Гц), 3.81 с (3H, CH_3O), 4.03–4.19 м (4H, CH_2O), 6.84 (1H, NH), 7.18–7.24 м (6H, Ph), 7.31–7.36 м (4H, Ph). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3 , δ , м.ч.): –68.1 (д, $^3J_{\text{FP}} = 6$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ , м.ч.): 2.8 д (1P, $^3J_{\text{PAPB}} = 41$ Гц), 3.6 дд (1P, $^3J_{\text{PAPB}} = 41$ Гц, $^3J_{\text{PF}} = 6$ Гц).

Знайдено, %: С 46.03; Н 4.51; Р 11.54. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{F}_3\text{NO}_8\text{P}_2$. Розраховано, %: С 45.73; Н 4.60; Р 11.79..

Метилловий естер 2-діетоксифосфориламіно-2-етокси(феніл)-фосфорил-3,3,3-трифлуоропропіонової кислоти (3в). Суміш 0.25 г (0.85 ммоль) іміну 1 та 0.15 г (0.85 ммоль) етилфенілфосфіату в 5 мл діетилового етеру залишили на 2 год при кімнатній температурі. Розчинник випарили, залишок кристалізували з суміші діетиловий етер—петролейний етер (1:2), продукт утворюється у вигляді суміші двох діастереомерів (А і В) із співвідношенням (1:1); вихід 0.23 г (59 %). Т.топл. 84–85 °С. Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.ч.): 1.24–1.41 м (18 H, CH_3), 3.41 (с, 3H, CH_3O), 3.85 с (3H, CH_3O), 4.01–4.13 м (8H, CH_2O), 4.23–4.37 м (5H, CH_2O , NH), 4.45 дд ($^3J_{\text{HP}} = 8$ Гц, $^3J_{\text{HP}} = 12$ Гц, 1H, NH), 7.47–7.55 м (4H, Ph), 7.62–7.67 м (2H, Ph), 7.75–7.83 м (4H, Ph) (сигнали діастереомерів А і В перекриваються). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3 , δ , м.ч.): –66.79 та –66.60. Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ , м.ч.): 3.39 м і 3.65 м (NP, діастереомери А і В), 31.14 м і 31.82 м (CP, діастереомери А і В).

Знайдено, %: С 41.58; Н 5.41; Р 13.60. $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{F}_3\text{NO}_7\text{P}_2$. Розраховано, %: С 41.66; Н 5.24; Р 13.43.

Метилловий естер 2-діетоксифосфориламіно-2-дифенілфосфіноіл-3,3,3-трифлуоропропіонової кислоти (3г). До розчину 0.29 г (1 ммоль) іміну 1 в 5 мл діетилового етеру додали 0.2 г (1 ммоль) дифенілфосфіноксиду, через 1 год кристалічний продукт відфільтрували, промили петролейним етером. Вихід 0.35 г (72 %). Т.топл. 133–134 °С. Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.ч.): 1.25–1.32 м (6H, CH_3CH_2), 3.32 с (3H, CH_3O), 4.02–4.12 м (4H, CH_2O), 4.92 дд ($^3J_{\text{HP}} = 8$ Гц, $^3J_{\text{HP}} = 11$ Гц, 1H, NH), 7.49–7.67 м (6H, Ph), 7.90–8.03 м (4H, Ph).

Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3 , δ , м.ч.): –65.4. Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ , м.ч.): 4.0 д ($^3J_{\text{PP}} = 21$ Гц, 1 P, NP), 30.9 д ($^3J_{\text{PP}} = 21$ Гц, 1 P, CP).

Знайдено, %: С 48.76; Н 4.69; Р 12.42. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{F}_3\text{NO}_6\text{P}_2$. Розраховано, %: С 48.69; Н 4.90; Р 12.56.

Метилловий естер 2-[біс(діетоксифосфорил)-аміно]-3,3,3-трифлуоропропіонової кислоти (5). До розчину 0.29 г (1 ммоль) іміну 1 в 10 мл діетилового етеру додали 0.18 г (1 ммоль) діетилсілілфосфіту. Через 1 год до реакційної суміші додали 1 мл абсолютного метанолу. Розчинник випарили у вакуумі, залишок промили петролейним етером. Вихід 0.29 г (45 %). ІЧ-спектр, CCl_4 , ν , cm^{-1} : 1080 (РОС), 1280 (P=O), 1740 (C=O) cm^{-1} . Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.ч.): 1.33–1.39 м (12 H, CH_3), 3.85 с (3H, CH_3O), 4.05–4.28 м (8H, CH_2O), 5.15 дк ($^3J_{\text{HP}} = 19.5$ Гц, $^3J_{\text{HF}} = 8$ Гц, 1 H, CH). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3 , δ , м.ч.): –68.2 д ($^3J_{\text{FH}} = 8$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ , м.ч.): 2.9. Знайдено, %: С 33.48; Н 5.71; Р 14.29. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{F}_3\text{NO}_8\text{P}_2$. Розраховано, %: С 33.58; Н 5.63; Р 14.43.

ВИСНОВКИ. Регіо- та хемоселективність реакцій N-фосфориліміну трифлуоропірувату з фосфорними нуклеофілами суттєво залежать від природи замісників у фосфорному реагенті. Реакція N-фосфориліміну трифлуоропірувату з гідрофосфорильними сполуками є зручним підходом до C-фосфорильованих похідних трифлуороаланіну. Взаємодія N-фосфориліміну трифлуоропірувату з діетилтриметилсілілфосфітом супроводжується відновленням зв'язку C=N і приводить до N,N-дифосфорильованого похідного трифлуороаланіну.

РЕЗЮМЕ. Изучены реакции N-фосфорилимина трифторпирувата с нуклеофильными производными фосфора. Показано, что хемоселективность процесса определяется природой фосфорного реагента: реакции с гидрофосфорильными соединениями приводят к C-фосфорилированию, а взаимодействие с диетилтриметилсилилфосфитом – к N,N-дифосфорилированному производному трифтораланина.

SUMMARY. Reactions of trifluoropyruvate N-phosphorylimine with nucleophilic phosphorus derivatives were studied. It was shown that chemoselectivity is controlled by the nature of phosphorus reagent: reactions

with hydrophosphoryl compounds lead to C-phosphorylation, whereas diethyltrimethylsilylphosphite gives trifluoroalanine N,N-diphosphoryl derivative.

ЛІТЕРАТУРА

1. Онысько П.П., Рассукана Ю.В., Синица А.Д. // Журн. орган. химии. -2002. -72, вып. 11. -С. 1802—1806.
2. Rassukana Yu.V., Onys'ko P.P., Arkhypchuk A.I., Sinitsa A.D. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. -2009. -184, № 4. -Р. 992—997.
3. Кобельков Н.М., Осипов С.Н., Коломиец А.Ф. // Изв. АН. Сер. хим. -2002. -№ 7. -С. 1199—1203.
4. Соколов В.Б., Аксиненко А.Ю. // Изв. АН. Сер. хим. -2007. -№ 11. -С. 2176—2178.
5. Onys'ko P.P., Rassukana Yu.V., Sinitsa A.D. // Curr. Org. Chem. -2008. -12, № 1. -Р. 2—24.
6. Коренченко О.В., Аксиненко А.Ю., Соколов В.Б., Пушин А.Н. // Изв. АН. Сер. хим. -1998. -№ 7. -С. 1408—1412.
7. Onys'ko P.P., Suvalova O.A., Rassukana Yu.V., et al. // Tetrahedron Lett. -2003. -44. -№ 9. -Р. 1855—1857.

Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 04.05.2012

УДК 547.551 : 541.128.1 : 542.951.1

Л.Я.Штейнберг, С.М.Шейн

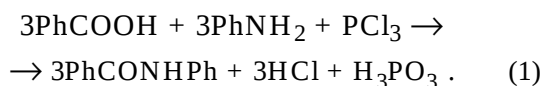
ТРЕХХЛОРИСТЫЙ ФОСФОР — КАТАЛИЗАТОР И КОНДЕНСИРУЮЩИЙ АГЕНТ В СИНТЕЗЕ БЕНЗАНИЛИДА

Изучено влияние концентрации треххлористого фосфора в реакции бензойной кислоты с анилином. Найдено, что синтез бензанилида при этом протекает по двум маршрутам. Сначала треххлористый фосфор играет роль конденсирующего агента, что сопровождается быстрым получением бензанилида в соотношении 3 моль последнего на 1 моль треххлористого фосфора. После чего *in situ* образуются фосфорсодержащие кислоты, которые являются истинными катализаторами синтеза бензанилида. Для достижения высоких значений выхода бензанилида достаточно использовать 2–4 % мол. от бензойной кислоты треххлористого фосфора.

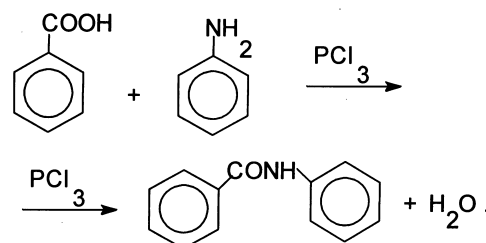
ВВЕДЕНИЕ. Ранее [1, 2] показано, что треххлористый фосфор (PCl_3), используемый в количестве всего лишь 2 % мол. по отношению к карбоновой кислоте, катализирует образование с высоким выходом бензанилида и анилида 2,3-оксинафтойной кислоты реакцией, соответственно, бензойной или 2,3-оксинафтойной кислот с анилином. Установлено [1, 3], что продукты возможных превращений PCl_3 в реакционной массе при проведении амидирования (фосфористая и метафосфористая кислоты, N-фенилфосфазилид, монофосфит анилина) также катализируют ацилирование анилина бензойной кислотой.

Изучено влияние концентрации одного из этих продуктов — фосфористой кислоты — на выход бензанилида [3]. Показано, что имеется узкий интервал концентраций H_3PO_3 (2–5 % мол. от бензойной кислоты), в котором катализ наиболее эффективен и бензанилид образуется с высоким выходом. При применении катализатора в большем количестве часть анилина связывается с ним в монофосфит анилина, являющийся, по-видимому, малореакционноспособным по отношению к бензойной кислоте, что сопровождается замедлением процесса каталитического амидирования.

В то же время известно [4, 5], что PCl_3 традиционно используется в синтезе амидов карбоновых кислот реакцией карбоновых кислот с аминами как конденсирующий агент в количестве, близком к стехиометрическому или в избытке (~33–50 % мол. от взятой для синтеза карбоновой кислоты), формально, согласно приведенному уравнению:



Поэтому представлялось целесообразным изучить синтез бензанилида в широком интервале концентраций треххлористого фосфора, оценить его действие как катализатора и/или конденсирующего агента.



Последнее важно и с точки зрения практического использования, так как применение больших количеств PCl_3 при ацилировании аминов карбоновыми кислотами приводит к значительной коррозии оборудования, загрязнению окружающей среды, усложнению всего технологического процесса получения амидов.

Зачастую очень реакционноспособные галогениды фосфора, используемые при получении амидов в относительно больших количествах, вызывают протекание побочных реакций. Так, например, показано [6], что применение в синтезе анилида салициловой кислоты PCl_3 в количестве более 40 % мол. по отношению к салициловой кислоте приводит к его взаимодействию с целевым продуктом и вызывает уменьшение выхода последнего.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Бензойную кислоту, *орто*-ксилол, анилин, *n*-декан, солянокислый анилин, PCl_3 очищали и использовали, как в работах [1–3, 7]. ИК-спектры выделенных твердых продуктов записывали на приборе UR-20 в таблетках KBr.

Получение бензанилида, а также анализ смесей и определение чистоты синтезированных веществ проводили согласно работам [1, 3]. Ацилирование анилина бензойной кислотой в присутствии PCl_3 осуществляли в воздушной атмосфере только при интенсивном кипении с отгонкой образующейся воды и без остановки.

При проведении кинетических измерений в колбу, снабженную насадкой Дина–Старка и обратным холодильником, загружали 3.90 г бензойной кислоты, 2.98 г анилина, 20 мл растворителя. Реакционную массу нагревали до 80 °С, затем добавляли раствор PCl_3 в растворителе, продолжали нагрев в течение 2–3 мин до 145 или 174 °С (растворитель, соответственно, *орто*-ксилол или *n*-декан) и выдерживали при кипении определенное время.

Выход бензанилида определяли весовым способом [1] и с помощью методики потенциометрического неводного титрования, описанной в работе [5]. Точность кинетических измерений составляла $\pm 2\%$ абс.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Влияние количества PCl_3 на выход бензанилида изучали в интервале 0–20 % мол. от бензойной кислоты, в котором уже были получены близкие к количественным значения выхода целевого продукта.

Для синтеза использовали свежеочищенный PCl_3 , хранимый не более одного месяца в виде герметично закрытых, но периодически открываемых (для отбора проб) растворов в *орто*-ксилоле или *n*-декане. При длительном хранении (более 1 мес) активность PCl_3 в синтезе бензанилида изменялась на 10–15 % от первоначальной (об активности катализатора судили по выходу бензанилида за 1 ч в сопоставимых условиях). Ранее для другого производного трехвалентного фосфора — фосфористой кислоты, подобное уменьшение каталитической активности в синтезе бензанилида при хранении связывали с ее склонностью к окислению и полимеризации [1, 8].

Установлено, что проведение ацилирования

при разных концентрациях PCl_3 приводило к превращению бензойной кислоты только в бензанилид. В предварительных опытах найдено время протекания реакции (0.3 ч в *орто*-ксилоле и 0.1 ч в *n*-декане), при котором быстро получается бензанилид в количестве, соответствующем образованию целевого продукта по уравнению (1).

Оказалось, что хранение после этого реакционной смеси при комнатной температуре не приводит к дальнейшему увеличению выхода бензанилида. Это позволило выделять его из конечной реакционной массы или анализировать ее состав без дополнительного прерывания реакции, просто быстро охладив реакционный раствор до комнатной температуры.

Во всех случаях при проведении реакции и добавлении в колбу PCl_3 сразу же наблюдалось выпадение белого осадка, который по мере кипячения реакционной массы частично возгонялся в насадку Дина–Старка и обратный холодильник.

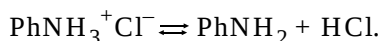
Выделенный и высушенный осадок оказался хлористоводородной солью анилина, идентифицированной по отсутствию депрессии температуры плавления в пробе смешения ($T_{\text{пл}} = 197\text{--}198\text{ }^\circ\text{C}$) и ИК-спектру в сравнении со спектром заведомо известного продукта.

Ранее показано [1, 7], что хлоргидрат анилина, взятый в количестве 2–6 % мол. от бензойной кислоты, практически не катализирует образование бензанилида при ацилировании анилина бензойной кислотой. Поскольку при высоких концентрациях PCl_3 солянокислый анилин может образовываться в относительно больших количествах, было интересно оценить его реакционную способность при каталитическом аминировании.

Установлено, что хлористоводородный анилин практически не подвергается аминированию в отсутствие PCl_3 . Реакция бензойной кислоты с этой солью в кипящем *орто*-ксилоле протекает с низким выходом бензанилида: 0.5–1 % за 1 ч.

В присутствии всего лишь 2 % мол. PCl_3 хлоргидрат анилина успешно взаимодействует с бензойной кислотой в *орто*-ксилоле, образуя бензанилид с более высоким выходом (55–60 % за 6 ч), чем при реакции бензойной кислоты с анилином в присутствии такого же количества PCl_3 (40–42 % за 6 ч).

Не исключено, что в каталитическую реакцию при этом вступает все-таки анилин, а не хлоргидрат анилина. Известно [5], что последний при нагревании в малополярных растворителях медленно разлагается на анилин и хлористый водород, десорбирующийся из жидкой фазы:



При этом в массе все время присутствует анилин, медленно образующийся по уравнению (3) и превращающийся далее в бензанилид.

Более высокий выход целевого продукта при использовании вместо анилина его хлористоводородной соли может быть связан с ее дополнительным кислотно-каталитическим действием на одной из стадий процесса. Так, например, известно [9, 10], что амиды кислот трехвалентного фосфора при взаимодействии с хлорангидридами карбоновых кислот (в том числе и с бензоилхлоридом) образуют преимущественно α -кетофосфонаты по реакции Арбузова, а в присутствии хлоргидратов аминов (в том числе и хлоргидрата анилина) — амиды карбоновых кислот.

На рис. 1 представлены кинетические кривые накопления бензанилида во времени в зависимости от количества используемого PCl_3 (здесь и далее его выражали в % мол. от бензойной кислоты).

Как видим из рис. 1, а, б (кривые 1), в отсутствие PCl_3 бензанилид образуется с относительно низким выходом, который все же возрастает при повышении температуры и проведении реакции в *n*-декане. Добавка даже небольшого количества PCl_3 (0.25–1 %) существенно повышает выход целевого продукта (рис. 1, а, кривая 2; рис. 1, б, кривые 2, 3).

В *орто*-ксилоле при увеличении концентрации PCl_3 до 6 % мол. и до высокой степени превращения происходит монотонный рост выхода бензанилида (рис. 1, а, кривые 2–6) во всем временном интервале. Однако при концентрации PCl_3 более 6 % мол. (кривые 7–9) и времени протекания реакции 8–13 ч такая симбатность отсутствует.

Подобные закономерности наблюдаются и при проведении амидирования в *n*-декане. При увеличении концентрации PCl_3 до 5 % мол. и до высокой степени превращения происходит монотонный рост выхода бензанилида (рис. 1, б,

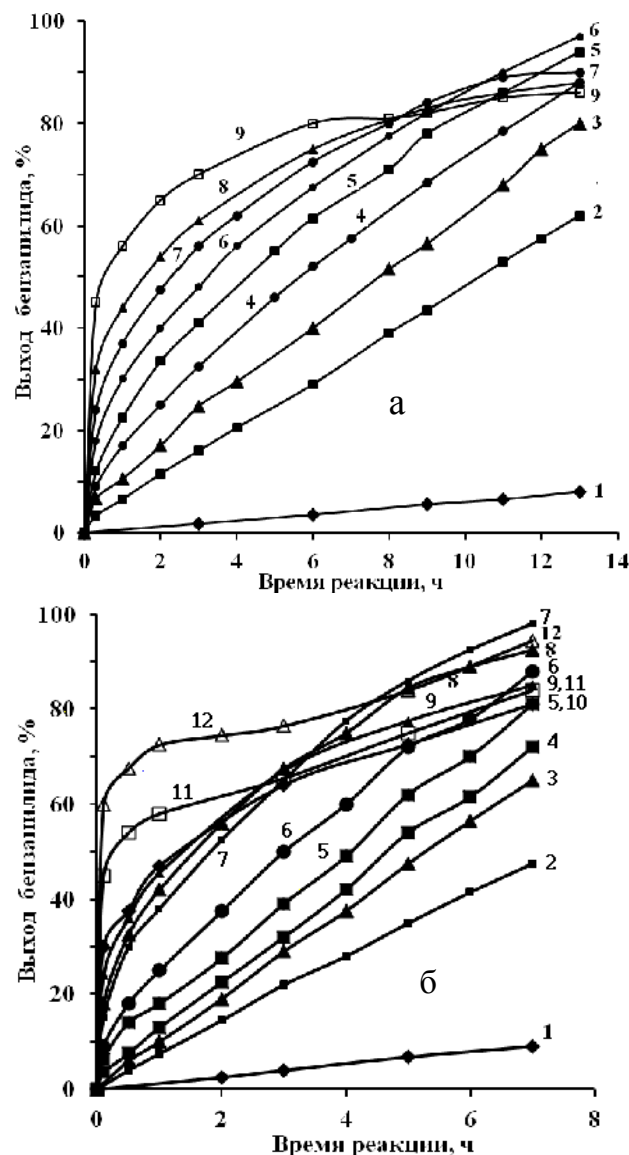


Рис. 1. Кривые накопления бензанилида во времени: 1 – 0, 2 – 1, 3 – 2, 4 – 3, 5 – 4, 6 – 6, 7 – 8, 8 – 10, 9 – 15 (а); 1 – 0, 2 – 0.25, 3 – 0.5, 4 – 1, 5 – 2, 6 – 3, 7 – 5, 8 – 6, 9 – 8, 10 – 10, 11 – 15, 12 – 20 (б) $[\text{PCl}_3]_0$, % мол. от PhCOOH . *Орто*-ксилол, 145 °С (а), *n*-декан, 174 °С (б); $[\text{PhCOOH}]_0 = [\text{PhNH}_2]_0 = 1.6$ моль/л.

кривые 1–7) во всем временном интервале. Однако при концентрации PCl_3 более 5 % мол. (кривые 8–12) и времени протекания реакции 3–7 ч такая симбатность также отсутствует.

Более наглядно влияние PCl_3 показано на рис. 2, где на основании данных рис. 1 построена зависимость выхода бензанилида за опреде-

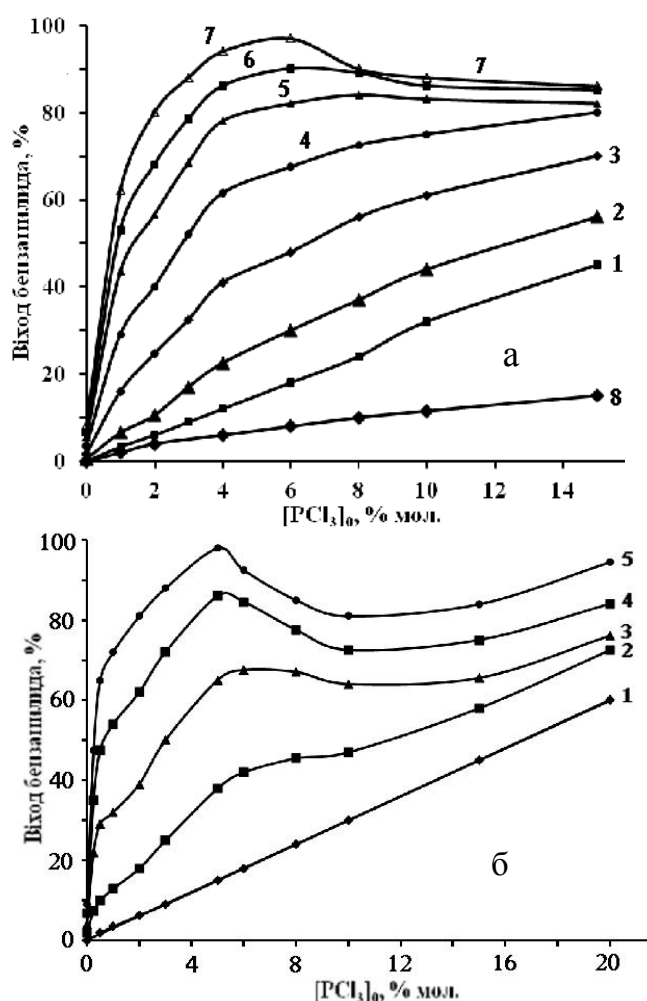


Рис. 2. Зависимость выхода бензамидида при проведении реакции в *орто*-ксилоле (а) и в *н*-декане (б) от концентрации треххлористого фосфора ($[PCl_3]_0$), % мол. от бензойной кислоты, за определенное время, ч: 1 – 0.3; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 6; 5 – 9; 6 – 11; 7 – 13; 8 – 0.3 (вместо PCl_3 использована H_3PO_3 , данные взяты из работы [3]) (а); 1 – 0.1; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 7 (б).

ленное время от начальной концентрации $[PCl_3]_0$.

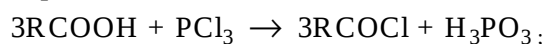
Как видим из рис. 2, а, б (кривые 1), при проведении реакции в *орто*-ксилоле или в *н*-декане в течение, соответственно, 0.3 и 0.1 ч имеется линейная зависимость между ростом $[PCl_3]_0$ и значений выхода бензамидида.

При увеличении времени реакции от 0.3 до 6 ч в *орто*-ксилоле (рис. 2, а кривые 2–4) и от 0.1 до 1 ч в *н*-декане (рис. 2, б кривая 2) выход бензамидида изменяется симбатно $[PCl_3]_0$, все более по нелинейному закону. При возрастании

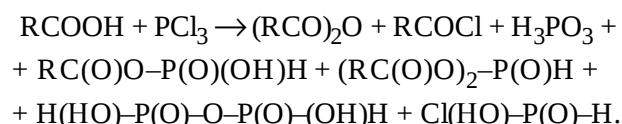
времени амидирования свыше 6 ч в *орто*-ксилоле (рис. 2, а, кривые 5–7) и от 1 до 3 ч в *н*-декане (рис. 2, б, кривые 3–5) форма кривых зависимости выхода бензамидида от количества использованного PCl_3 меняется до “куполаобразных”.

Проведение ацилирования в *н*-декане свыше 3 ч приводит снова к росту выхода бензамидида даже после “купола” (рис. 2, б, кривые 3–5).

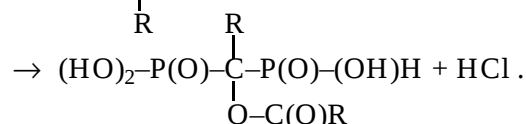
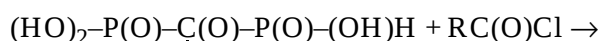
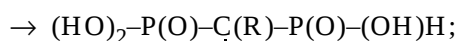
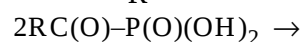
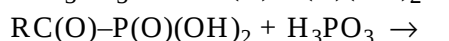
Известен ряд маршрутов протекания реакции амидирования в присутствии PCl_3 , связанных с его возможными превращениями. Так, он способствует переводу карбоновой кислоты ($RCOOH$) в ее более реакционноспособный хлорангидрид [4, 5]:



Установлено [11], что при взаимодействии PCl_3 с карбоновыми кислотами в зависимости от соотношения $PCl_3 : RCOOH$, температуры реакции, природы $RCOOH$ образуется смесь продуктов, в которой, кроме хлорангидрида карбоновой кислоты, наблюдают ее ангидрид; моно- и диацилфосфиты; фосфористую и пиррофосфористую кислоты; хлорангидрид фосфористой кислоты:



Хлорангидриды карбоновых кислот ($RCOCl$) также могут взаимодействовать с фосфористой кислотой, давая целый ряд продуктов:



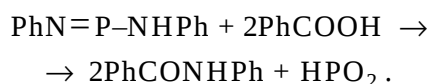
Образующиеся ацилфосфиты легко переходят

дят в амиды карбоновых кислот в реакциях с аминами [12].

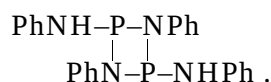
Известно также, что различные фосфорсодержащие кислоты и их амиды являются эффективными катализаторами ацилирования ароматических аминов хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот [13–15].

Показано [16], что взаимодействие анилина с PCl_3 приводит к получению фосфазосоединения:

$2\text{PhNH}_2 + \text{PCl}_3 \rightarrow \text{PhN}=\text{P}-\text{NHPh} + 3\text{HCl}$,
которое легко вступает в реакцию с бензойной кислотой, давая бензанилид:

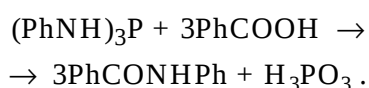


В более поздних работах установлено [17, 18], что, кроме фосфазосоединений, возможно образование трианилида фосфористой кислоты $(\text{PhNH})_3\text{P}$ и 1,3-дифенил-2,4-дианилидоциклодифосф (III) азана:



Оба этих соединения очень чувствительны к воде и кислороду воздуха — быстро гидролизуются и окисляются, поэтому их трудно получить и выделить.

С бензойной кислотой в относительно мягких условиях трианилид фосфористой кислоты также образует бензанилид [17]:



Таким образом, в реакционной массе, содержащей анилин, бензойную кислоту и PCl_3 , первоначально возможно протекание ряда реакций, которые трудно различить. Общими чертами таких процессов являются: наличие в молекуле соединения фосфора легко замещаемого хлора, по мере расходования которого амидирование сильно замедляется; быстрое образование амида карбоновой кислоты, протекающее, в ряде случаев, даже при комнатной температуре, за небольшой промежуток времени (0.3 ч в *орто*-ксилоле и 0.1 в *н*-декане при синтезе бензанилида); стехиометрическое взаимодействие реагентов с треххлористым фосфором с получением на 1 моль последнего 3 моль амида карбоновой кислоты.

На рис. 2, а для сравнения приведена кривая изменения выхода бензанилида в зависимости от начальной концентрации фосфористой кислоты (H_3PO_3) в течение 0.3 ч (кривая 8), построенная по данным работы [3]. Как видим из рисунка (кривые 2, 8), при времени реакции 0.3 ч выход бензанилида в присутствии PCl_3 значительно выше, чем при использовании H_3PO_3 , не имеющей в молекуле активного хлора.

Назовем такой маршрут “амидирование с использованием конденсирующих агентов”, который протекает со скоростью $W_{\text{тка}}$.

По мере быстрого расходования треххлористого фосфора в массе образуются *in situ* фосфорсодержащие кислоты, являющиеся, по-видимому, истинными катализаторами образования бензанилида.

С учетом проявляемой каталитической активности это могут быть, например, упомянутые выше фосфористая и метафосфористая кислоты. Каталитическая реакция, протекающая со скоростью $W_{\text{ткат}}$, преобладает при времени реакции более 0.3 ч в *орто*-ксилоле и 0.1 ч — в *н*-декане.

В целом, с учетом полученных экспериментальных данных, можно выделить кинетически три потока образования бензанилида со скоростью $W_{\text{тнабл}}$ при времени реакции t :

$$W_{\text{тнабл}} = W_{\text{тнекат}} + W_{\text{тка}} + W_{\text{ткат}},$$

поскольку $W_{0\text{ка}} > W_{0\text{кат}} > W_{0\text{некат}}$.

$W_{\text{тнекат}}$ отражает протекание медленной некаталитической реакции, и ею можно пренебречь.

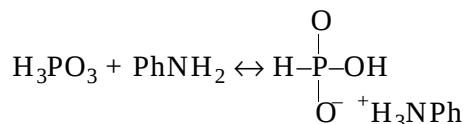
С учетом этих изменений наблюдаемую начальную скорость образования бензанилида ($W_{0\text{набл}}$) можно представить как:

$$W_{0\text{набл}} = W_{0\text{некат}} + W_{0\text{ка}} + W_{0\text{кат}} = W_{0\text{ка}}.$$

При увеличении времени реакции свыше 0.3 ч в *орто*-ксилоле и 0.1 в *н*-декане, когда весь PCl_3 израсходован, наблюдаемую скорость реакции $W_{\text{тнабл}}$ можно представить как $W_{\text{тнабл}} = W_{\text{ткат}}$.

С точки зрения практики важна возможность достижения максимального выхода бензанилида. Как видим из рис. 2, а, в *орто*-ксилоле это происходит в области “купола”. Можно допустить, так же, как и ранее для фосфористой кислоты [3], что при относительно высоких концентрациях PCl_3 и, соответственно, образующейся из него H_3PO_3 , в массе накапливается боль-

шое количество монофосфита анилина, который далее не реагирует с бензойной кислотой:



При проведении реакции в декане максимальные значения выхода бензанилида наблюдаются в области “купола”, а также при высокой $[\text{PCl}_3]_0$ (20 %) и большой длительности реакции (рис. 2, б, кривые 3–5).

Для объяснения таких закономерностей воспользуемся следующей моделью. Допустим, что максимальный выход бензанилида по маршруту $W_{\text{тка}}$ изменяется прямо пропорционально увеличению $[\text{PCl}_3]_0$ и составит, согласно уравнению (1) и полученным экспериментальным данным, $3 \cdot [\text{PCl}_3]_0$.

Максимальный выход бензанилида, с учетом уравнений (1, 16), по маршруту $W_{\text{ткат}}$ равен: $100 - [\text{H}_3\text{PO}_3] - 3 \cdot [\text{PCl}_3]_0 = 100 - 4 \cdot [\text{PCl}_3]_0$, где 100 — это относительная начальная концентрация анилина в % мол.

Суммарный максимальный выход бензанилида по этим маршрутам при условии, что некаталитической реакцией можно пренебречь, равен: $100 - 4 \cdot [\text{PCl}_3]_0 + 3 \cdot [\text{PCl}_3]_0 = 100 - [\text{PCl}_3]_0$.

На рис. 3 построены кривые, иллюстрирующие эти изменения максимального выхода бензанилида при длительном проведении амидирования.

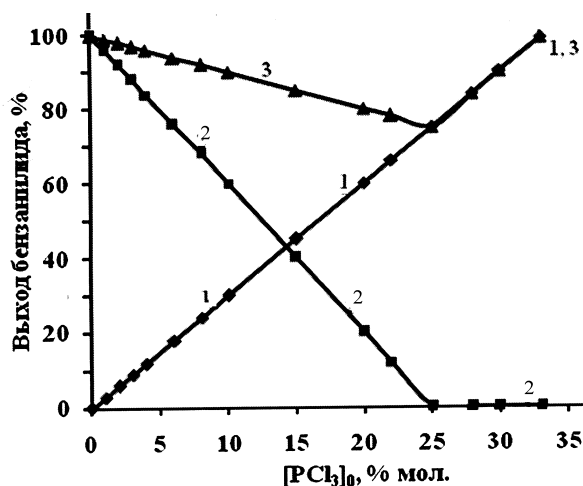
В отсутствие PCl_3 возможно протекание только некаталитической реакции $W_{\text{тнекат}}$ с максимальным выходом бензанилида 100 % (точка, лежащая на оси абсцисс).

Как видим из рис. 3 (кривая 1), выход целевого продукта по маршруту $W_{\text{тка}}$ растет линейно практически до 100 % при увеличении $[\text{PCl}_3]_0$ от 0 до 33 %.

Выход бензанилида по маршруту $W_{\text{ткат}}$ монотонно снижается до 0, уже при $[\text{PCl}_3]_0 = 25$ % (рис. 3, кривая 2). При более высокой $[\text{PCl}_3]_0$ бензанилид образуется только по маршруту $W_{\text{тка}}$.

Таким образом, построенная модель позволяет объяснить экспериментальные данные и четко различить два интервала $[\text{PCl}_3]_0$, в которых протекает синтез бензанилида по маршрутам $W_{\text{тка}}$ и $W_{\text{ткат}}$ с высоким выходом.

С учетом этой модели и полученных ре-



ис. 3. Модельная зависимость максимального выхода бензанилида от концентрации треххлористого фосфора ($[\text{PCl}_3]_0$), % мол. от бензойной кислоты: 1 — маршрут $W_{\text{тка}}$; 2 — маршрут $W_{\text{ткат}}$; 3 — суммарно маршруты $W_{\text{тка}} + W_{\text{ткат}}$.

зультатов (рис. 2) для успешного синтеза бензанилида на практике лучше использовать 2–4 % PCl_3 . Это дает возможность избавиться от указанных выше недостатков технологических процессов синтеза амидов в присутствии относительно больших количеств треххлористого фосфора.

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив концентрації трьоххлористого фосфору в реакції бензойної кислоти з аніліном. Знайдено, що синтез бензаніліду при цьому протікає за двома маршрутами. Спочатку трьоххлористий фосфор грає роль конденсуючого агента, що супроводжується швидким отриманням бензаніліду у співвідношенні 3 моль останнього на 1 моль трьоххлористого фосфору. Після чого *in situ* утворюються фосфорвміщуючі кислоти, які є істинними каталізаторами синтезу бензаніліду. Для досягнення високих значень виходу бензаніліду достатньо використовувати 2–4 % мол. від бензойної кислоти трьоххлористого фосфору.

SUMMARY. The effect of the concentration of phosphorous trichloride in the reaction of benzoic acid with aniline was investigated. It was found that the synthesis of benz-anilide proceeds along two routes. First, phosphorus trichloride acts as a condensing agent, which is accompanied by rapid benzanilides obtaining with a ratio of 3 moles of the last per 1mole of phosphorus trichloride. Then *in situ* the phosphorus-containing acids are formed, which are the true catalysts for the synthesis of benzanilide. In order to achieve high values of output

benzanilide the using of phosphorus trichloride in a narrow range of 2–4 % mol. of benzoic acid is enough.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штейнберг Л.Я., Бойко В.Д., Кондратов С.А. и др. // Журн. орган. химии. -1992. -**28**, № 5. -С. 1034—1038.
2. Кондратов С.А., Штейнберг Л.Я., Шейн С.М. и др. // Там же. -1994. -**30**, № 2. -С. 284—285.
3. Штейнберг Л.Я., Диброва В.М., Шейн С.М. // Укр. хим. журн. -2012. -**78**, № 2. -С. 110—115.
4. Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. -М.: ГОНТИ ХЛ, 1955.
5. Эфрос Л.С., Горелик М.В. Химия и технология промежуточных продуктов. -Л.: Химия, 1980.
6. Liu Z., Ho H. // Huihong Shifan Daxue. Xuebao Ziran Kexueban. -1987. -**21**, № 3. -Р. 360—366.
7. Штейнберг Л.Я., Кондратов С.А., Шейн С.М. // Журн. орган. химии. -1988. -**24**, № 9. -С. 1968—1972.
8. Ван Везер. Фосфор и его соединения. -М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
9. Батыева Э.С., Альфонсов В.А., Нестеренко В.Д., Пудовик А.Н. // Журн. орган. химии. -1977. -**47**, № 3. -С. 550—555.
10. Пудовик М.А., Кибардина Л.К., Батыева Э.С., Пудовик А.Н. // Там же. -1979. -**49**, № 8. -С. 1698—1705.
11. Валитова Л.А., Попова Е.Б., Ибрагимов Ш.Н., Иванов Б.Е. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1990. -№ 2. -С. 428—432.
12. Четверкина Л.В., Хохлов П.С., Миронов В.Ф. // Успехи химии. -1992. -**61**, № 10. -С. 1839—1863.
13. Литвиненко Л.М., Тицкий Г.Д., Степко О.П. // Докл. АН СССР. -1972. -**202**, № 5. -С. 1127—1130.
14. Тицкий Г.Д., Литвиненко Л.М., Степко О.П. // Журн. орган. химии. -1974. -**44**, № 8. -С. 1688—1694.
15. Тицкий Г.Д., Степко О.П., Литвиненко Л.М. // Там же. -1975. -**11**, № 5. -С. 1021—1026.
16. Grimm G.A., Morgan J.F. // J. Amer. Chem. Soc. -1946. -**68**, № 4. -Р. 539—543.
17. Тришин Ю.Г., Чистоклетов В.Н., Петров А.А., Косовцев В.В. // Журн. орган. химии. -1975. -**11**, № 8. -С. 1749—1752.
18. Тришин Ю.Г., Чистоклетов В.Н., Косовцев В.В., Петров А.А. // Там же. -1975. -**11**, № 8. -С. 1752—1755.

НТУ “Институт химической технологии и промышленной экологии”, Рубежное

Поступила 31.05.2012