

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧЕСЬКИЙ ЖУРНАЛ

№ 6

Том 77
іюнь
2011

Научний журнал

Основа в январі 1925 года

Виходить 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

ТИТОВ Ю.О., СЛОБОДЯНИК М.С., КРАЄВСЬКА Я.А. Особливості механізмів утворення шаруватих індатів $A^{II}La_nIn_nO_{3n+1}$ ($A^{II} = Sr, Ba$) із систем спільнозакристалізованих нітратів	73
ЧЕБОТАРЬОВ А.М., РАХЛИЦЬКА О.М. Масоперенос у гетерогенній системі диметилхлорсиланаеросил—дипольний розчинник—водний розчин легкогідролізуємих катіонів	77
ТОКМЕНКО І.І., МИРНА Т.А., ЯРЕМЧУК Г.Г. Фазова діаграма і оптичні властивості рідкокристалічної системи $Na_2Co C_7H_{15}COO$	82
ЕГОРОВА Л.М., ЛАРІН В.І., ХОВОТОВА Е.Б., ДАЦЕНКО В.В., ЮРЧЕНКО О.І., ДОБРІЯН М.О. Енергія активації розчинення α -латуні в хлоридних розчинах	88
ЯЦЕНКО Т.В., МАЛЬЦЕВА Т.В. Вплив пористої структури і рН нульового заряду оксигідратів $M_xMn_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ на рухливість адсорбованих іонів $Cu(II)$	93
ПОТАПЕНКО Е.В., АНДРЕСВ П.Ю., ПОГОРЕЛОВА І.П. Каталітичне окиснення етилбензену озоном у розчині оцтової кислоти	96
ГАЛСТЯН А.Г. Каталітичне окиснення ацетокситолуєнів озоном у рідкій фазі	99

Органічна хімія

КОРЖЕНЕВСЬКА Н.Г., РИБАЧЕНКО В.І., СМОЛЯР М.М., АБРАМЯНЦ М.Г. Структура і основні властивості похідних імідазо[4,5- <i>b</i>]піридину	105
КРАВЧЕНКО В.В., КОТЕНКО А.А., ЛУЦЮК А.Ф. Вплив ефектів структури та середовища на швидкість амінолізу 2-(β -галогено, β -метилвініл)-5-нітрофуранів	111

Хімія високомолекулярних сполук

САВЕЛЬСВ Ю.В., МІЩУК О.А., ТРАВИНСЬКА Т.В., БАБКІНА Н.В., ШТОМПЕЛЬ В.І., УСЕНКО А.А. Структура крохмальвмісних йономірних поліуретанів	115
МАЛИШЕВА Т.Л., ГОЛОВАНЬ С.В., НОВІЧЕНКО В.М. Особливості надмолекулярної структури сумішей поліуретановий еластомер—полівінілхлорид	119
ЛЕВИЦЬКИЙ В.Є., ГАНЧО А.В., МОРАВСЬКИЙ В.С., СУБЕРЛЯК О.В. Вплив природи розчинника на структурні параметри макромолекул полівінілпіролідону	124

Содержание

Неорганическая и физическая химия

ТИТОВ Ю.А., СЛОБОДЯНИК Н.С., КРАЕВСКАЯ Я.А. Особенности механизмов образования слоистых индатов $A^{II}La_nIn_nO_{3n+1}$ ($A^{II} = Sr, Ba$) из систем совместнокристаллизованных нитратов	73
ЧЕБОТАРЕВ А.Н., РАХЛИЦКАЯ Е.М. Массоперенос в гетерогенной системе диметилхлорсиланаэросил—диполярный растворитель—водный раствор легкогидролизуемых катионов	77
ТОКМЕНКО И.И., МИРНАЯ Т.А., ЯРЕМЧУК Г.Г. Фазовая диаграмма и оптические свойства жидкокристаллической системы $Na_2Co C_7H_{15}COO$	82
ЕГОРОВА Л.М., ЛАРИН В.И., ХОБОТОВА Э.Б., ДАЦЕНКО В.В., ЮРЧЕНКО О.И., ДОБРИЯН М.А. Энергия активации растворения α -латуни в хлоридных растворах	88
ЯЦЕНКО Т.В., МАЛЫЦЕВА Т.В. Влияние пористой структуры и pH нулевого заряда оксигидратов $M_xM_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ на подвижность адсорбированных ионов $Cu(II)$	93
ПОТАПЕНКО Э.В., АНДРЕЕВ П.Ю., ПОГОРЕЛОВА И.П. Каталитическое окисление этилбензена озонном в растворе уксусной кислоты	96
ГАЛСТЯН А.Г. Каталитическое окисление ацетокситолуенов озонном в жидкой фазе	99

Органическая химия

КОРЖЕНЕВСКАЯ Н.Г., РЫБАЧЕНКО В.И., СМОЛЯР Н.Н., АБРАМЯНЦ М.Г. Структура и основные свойства производных имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридина	105
КРАВЧЕНКО В.В., КОТЕНКО А.А., ЛУЦЮК А.Ф. Влияние эффектов структуры и среды на скорость аминолита 2-(β -галогено, β -метилвинил)-5-нитрофуранов	111

Химия высокомолекулярных соединений

САВЕЛЬЕВ Ю.В., МИЩУК Е.А., ТРАВИНСКАЯ Т.В., БАБКИНА Н.В., ШТОМПЕЛЬ В.И., УСЕНКО А.А. Структура крахмалсодержащих иономерных полиуретанов	115
МАЛЫШЕВА Т.Л., ГОЛОВАНЬ С.В., НОВИЧЕНКО В.М. Особенности надмолекулярной структуры смесей полиуретановый эластомер—поливинилхлорид	119
ЛЕВИЦКИЙ В.Е., ГАНЧО А.В., МОРАВСКИЙ В.С., СУБЕРЛЯК О.В. Влияние природы растворителя на структурные параметры макромолекул поливинилпирролидона	124

УДК 546.42'431'5'682

Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська

ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМІВ УТВОРЕННЯ ШАРУВАТИХ ІНДАТИВ $A^{II}La_nIn_nO_{3n+1}$ ($A^{II} = Sr, Ba$) ІЗ СИСТЕМ СПІЛЬНОЗАКРИСТАЛІЗОВАНИХ НІТРАТИВ

Визначено особливості багатостадійних механізмів утворення одно- та двошарових індатів $A^{II}LaInO_4$ ($A^{II} = Sr, Ba$), $BaLa_2In_2O_7$ із систем спільнозакристалізованих нітратів, які включають стадії утворення та твердофазної взаємодії проміжних кристалічних продуктів. Показано зв'язок будови шаруватих сполук $A^{II}La_nB_n^{III}O_{3n+1}$ із механізмами їх утворення.

Сполуки Руддлсдена–Поппера типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ із шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) володіють рядом цінних фізико-хімічних властивостей, який включає фотокаталіз, іонообмінні властивості, надпровідність та інші [1–3]. Підвищений інтерес до шаруватих індатів $A^{II}La_nIn_nO_{3n+1}$ обумовлений наявністю у них іонопровідних властивостей [4, 5] та перспективою їх застосування в якості твердих електролітів.

На сьогодні одержані наступні шаруваті індати $A^{II}La_nIn_nO_{3n+1}$ із ШПС: $SrLnInO_4$ ($Ln = La, Pr$), $BaLaInO_4$, $BaLn_2In_2O_7$ ($Ln = La, Pr, Nd$) [4, 6–8], однак механізми утворення цих сполук досі не досліджені, що суттєво ускладнює розробку технологій одержання нових оксидних матеріалів на основі шаруватих індатів $A^{II}La_nIn_nO_{3n+1}$.

Мета даної роботи — дослідження послідовності фазових перетворень при синтезі шаруватих індатів $A^{II}LaInO_4$ ($A^{II} = Sr, Ba$) та $BaLa_2In_2O_7$ із систем спільнозакристалізованих нітратів (СЗН) та співставлення особливостей механізмів утворення шаруватих сполук $A^{II}La_nB_n^{III}O_{3n+1}$.

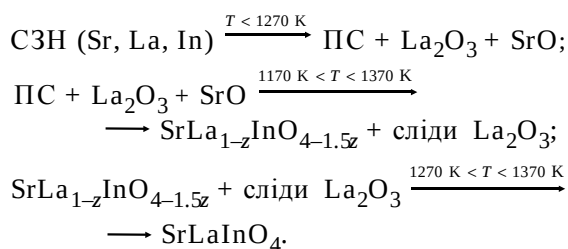
ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Визначення послідовності фазових перетворень при одержанні індатів $A^{II}La_nIn_nO_{3n+1}$ ($A^{II} = Sr, Ba$) проводили шляхом спільної кристалізації (упарювання при інтенсивному перемішуванні) суміші водних розчинів нітратів A^{II} , La та In ($A^{II}:La:In = 1:n:n$) з наступною термообробкою одержаної шихти СЗН на газовому пальнику для видалення основної маси оксидів азоту. Отримані таким чином продукти запресовувалися в диски і подавалися послідовному ізотермічному (крок 100 К, $\tau = 2$ год) прожарюванню з перетиранням та перепресовкою зразків після кожної стадії термообробки. За вихідні у роботі використані нітрати

Sr, Ba, La та In марок х.ч. Рентгенографічне дослідження зразків проводилося на дифрактометрі ДРОН-3 (CuK_{α} -випромінювання, Ni -фільтр, швидкість зйомки 1 град/хв).

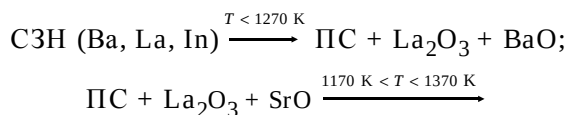
Результати рентгенографічного дослідження послідовно термооброблених в інтервалі температур 870–1570 К зразків СЗН Ba, Sr, La і In наведені в таблиці. Враховуючи дуже слабку ($b_p/c_p < 1.006$) орторомбічну деформацію ШПС $A^{II}LaInO_4$ [4, 6], індексування відбиттів індивідуальних сполук $A^{II}LaInO_4$ ($A^{II} = Sr, Ba$) проведено нами у тетрагональній сингонії з $a_T = (b_p + c_p)/2$ та $c_T = a_p$.

На підставі даних таблиці, а також враховуючи співвідношення елементів у вихідній шихті та особливості заповнення кристалографічних позицій у структурах перовськіту та ШПС, визначено послідовності утворення $A^{II}LaInO_4$ ($A^{II} = Sr, Ba$) та $BaLa_2In_2O_7$ із шихти СЗН, які наведені на схемах 1–3.

Послідовність утворення $SrLaInO_4$ із СЗН зі співвідношенням $Sr : La : In = 1:1:1$ (схема 1):



Послідовність утворення $BaLaInO_4$ із СЗН зі співвідношенням $Ba : La : In = 1:1:1$ (схема 2):



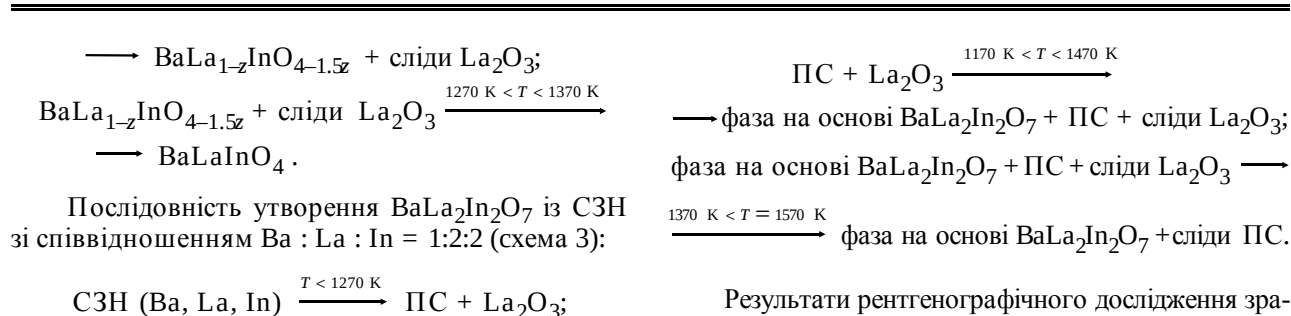
© Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, 2011

Фазовий склад кристалічних продуктів послідовної (крок 100 К, $\tau = 2$ год) термообробки шихти СЗН з різним співвідношенням компонентів та періоди кристалічної ґратки утворених фаз

T, K	Фазовий склад* і періоди кристалічної ґратки (нм)
$Sr : La : In = 1:1:1$	
870	Перовськіт (ПС) на основі $LaInO_3$ ($a=1.148(2)$, $b=0.823(2)$, $c=1.182(3)$) + $La(OH)_3^{**}$ + $SrCO_3^{***}$
970	ПС на основі $LaInO_3$ ($a=1.149(1)$, $b=0.822(1)$, $c=1.182(1)$) + $La(OH)_3^{**}$ + $SrCO_3^{***}$
1070	ПС на основі $LaInO_3$ ($a=1.147(2)$, $b=0.824(2)$, $c=1.181(2)$) + $La(OH)_3^{**}$ + $SrCO_3^{***}$
1170	ПС на основі $LaInO_3$ ($a=1.146(1)$, $b=0.822(1)$, $c=1.180(1)$) + домішки $La(OH)_3^{**}$ та $SrCO_3^{***}$
1270	Фаза на основі $SrLa_{1-z}InO_{4-1.5z}$ ($a=0.5850(5)$, $c=1.2591(4)$) + сліди $La(OH)_3^{**}$
1370	$SrLaInO_4$ ($a=0.5859(4)$, $c=1.2597(4)$)
1470	$SrLaInO_4$ ($a=0.5855(7)$, $c=1.2591(3)$)
$Ba : La : In = 1:1:1$	
870	ПС на основі $LaInO_3$ ($a=1.149(2)$, $b=0.827(1)$, $c=1.179(1)$) + $La(OH)_3^{**}$ + $BaCO_3^{****}$
970	ПС на основі $LaInO_3$ ($a=1.150(2)$, $b=0.830(2)$, $c=1.182(1)$) + $La(OH)_3^{**}$ + $BaCO_3^{****}$
1070	ПС на основі $LaInO_3$ ($a=1.149(1)$, $b=0.826(1)$, $c=1.182(1)$) + $La(OH)_3^{**}$ + $BaCO_3^{****}$
1170	ПС на основі $LaInO_3$ ($a=1.148(1)$, $b=0.826(1)$, $c=1.184(1)$) + домішки $La(OH)_3^{**}$ та $BaCO_3^{****}$
1270	Фаза на основі $BaLa_{1-z}InO_{4-1.5z}$ ($a=0.5896(1)$, $c=1.259(2)$) + сліди $La(OH)_3^{**}$
1370	$BaLaInO_4$ ($a=0.5907(3)$, $c=1.296(2)$)
1470	$BaLaInO_4$ ($a=0.5906(2)$, $c=1.2924(6)$)
$Ba : La : In = 1:2:2$	
870	ПС на основі $LaInO_3$ ($a=1.148(1)$, $b=0.826(1)$, $c=1.182(1)$) + $La(OH)_3^{**}$
970	ПС на основі $LaInO_3$ ($a=1.1499(6)$, $b=0.8266(5)$, $c=1.1836(5)$) + $La(OH)_3^{**}$
1070	ПС на основі $LaInO_3$ ($a=1.154(2)$, $b=0.822(1)$, $c=1.183(1)$) + $La(OH)_3^{**}$
1170	ПС на основі $LaInO_3$ ($a=1.1482(2)$, $b=0.8228(4)$, $c=1.1852(2)$) + $La(OH)_3^{**}$
1270	Фаза на основі $BaLa_2In_2O_7$ ($a=0.58974(2)$, $c=2.0842(5)$) + ПС на основі $LaInO_3$ ($a=1.150(2)$, $b=0.825(2)$, $c=1.181(2)$) + сліди $La(OH)_3^{**}$
1370	Фаза на основі $BaLa_2In_2O_7$ ($a=0.58923(9)$, $c=2.085(2)$) + домішка ПС на основі $LaInO_3$ ($a=1.150(2)$, $b=0.824(5)$, $c=1.181(3)$) + сліди $La(OH)_3^{**}$
1470	Фаза на основі $BaLa_2In_2O_7$ ($a=0.5896(2)$, $c=2.085(4)$) + сліди ПС на основі $LaInO_3$ ($a=1.149(2)$, $b=0.821(4)$, $c=1.178(2)$)
1570	Фаза на основі $BaLa_2In_2O_7$ ($a=0.5901(2)$, $c=2.087(2)$) + сліди ПС на основі $LaInO_3$ ($a=1.146(2)$, $b=0.822(4)$, $c=1.178(2)$)
1570	$BaLa_2In_2O_7$ ($a=0.5910(3)$, $c=2.085(2)$)

(„ударна” термообробка)

* На першому місці вказана основна фаза, інші — в порядку зменшення їх вмісту; ** гідратований на повітрі La_2O_3 ; *** карбонізований на повітрі SrO ; **** карбонізований на повітрі BaO .



зків шихти СЗН із співвідношенням $A^{II} : La : In = 1:1:1$ ($A^{II} = Sr, Ba$), що пройшли послідовну ізотермічну (крок 100 К, $\tau = 2$ год) термообробку в інтервалі температур 870—1570 К (таблиця) показали, що первинний продукт термообробки шихти СЗН складається з основної фази зі структурою дефектного перовськіту на основі ромбічного $LaInO_3$ та La_2O_3 і $A^{II}CO_3$. Враховуючи наперед задане співвідношення елементів у шихті СЗН та особливості заповнення кристалографічних позицій у структурі перовськіту, склад цієї перовськітної фази відповідає формулі $(La_xA_y^{II})InO_{3-\delta}$. Відсутність на її дифрактограмах надструктурних відбиттів вказує на статистичний розподіл атомів La, Sr або Ba та вакансій у відповідних позиціях її перовськітної структури, а також свідчить про відсутність впорядкування деформацій її кисневооктаедричного каркасу. Досить велика кількість дефектів по Шотткі викликає напруженість дефектної перовськітної структури фази складу $(La_xA_y^{II})InO_{3-\delta}$ і обумовлює її термічну нестійкість і високу реакційну здатність при $T > 1170$ К (таблиця).

Утворення первинної фази не із ШПС, а зі структурою перовськіту при одержанні найпростіших одношарових індатів $A^{II}LaInO_4$ ($A^{II} = Sr, Ba$) викликано, очевидно, труднощами безпосереднього формування при $T < 1270$ К складної високоупорядкованої ШПС із СЗН з початковим статистичним розподілом атомів A^{II} (Sr, Ba) та In.

Спосіб формування одношарової ШПС індатів $A^{II}LaInO_4$ ($A^{II} = Sr, Ba$) не залежить від типу атома A^{II} і виявився аналогічним такому для скандату $SrLaScO_4$ [9]. Так, при термообробці первинних кристалічних продуктів відбувається входження оксидів $A^{II}O$ і La_2O_3 у структуру дефектного перовськіту $(La_xA_y^{II})InO_{3-\delta}$, що призводить до впорядкування дефектів і розбивці структури перовськіту $(La_xA_y^{II})InO_{3-\delta}$ на одношарові перовськітоподібні блоки з утворенням фази $A^{II}La_{1-z}InO_{4-1.5z}$ з слабкодефектною ШПС (за даними рентгенофазового аналізу оціночна величина $z < 0.1$) (таблиця, схеми 1, 2). Утворення бездефектних $A^{II}LaInO_4$ ($A^{II} = Sr, Ba$) відбувається в інтервалі температур 1270—1370 К при твердофазній взаємодії $A^{II}La_{1-z}InO_{4-1.5z}$ із слідовими кількостями непрореагованого La_2O_3 шляхом заповнення атомами лантану та кисню відповідно катіонних та аніонних вакансій у дефектній одношаровій ШПС $A^{II}La_{1-z}InO_{4-1.5z}$ (схеми 1, 2). Слід відзначити, що хоча утворення $A^{II}La_{1-z}InO_{4-1.5z}$ і $SrLa_{1-z}ScO_{4-1.5z}$ [9] відбувається в одному температурному інтерва-

лі ($1170\text{ К} < T < 1270\text{ К}$), температури завершення синтезу одношарових $A^{II}LaInO_4$ значно нижчі (на ~ 200 К), ніж такі для $SrLaScO_4$. Це вказує на більшу реакційну здатність $A^{II}La_{1-z}InO_{4-1.5z}$ ($A^{II} = Sr, Ba$) у порівнянні з $SrLa_{1-z}ScO_{4-1.5z}$.

Якісний склад первинних кристалічних продуктів термообробки зразків шихти СЗН із співвідношенням $Ba : La : In = 1:2:2$ (фаза зі структурою ПС + La_2O_3) (таблиця) є аналогічним такому при синтезі із СЗН двошарового $BaLa_2Sc_2O_7$ [10].

Виходячи з результатів рентгенофазового аналізу та зі співвідношення елементів у шихті СЗН, можна зробити висновок, що структура первинної перовськітної кристалічної фази є аніондефіцитною, а її склад відповідає загальній формулі $(La_xBa_y)InO_{3-\delta}$. Відсутність у складі первинних продуктів термообробки СЗН неперовськітних бар'єр- та індійвмісних фаз вказує на те, що значення індексу $y=0.5$, тоді склад первинної перовськітної фази буде близький до $(Ba_{0.5}La_{0.5})InO_{2.75}$. Її термостабільність є невисокою і вже при $T > 1170$ К вона реагує з La_2O_3 з утворенням фази на основі $BaLa_2In_2O_7$ з двошаровою ШПС (таблиця, схема 3). Проте повністю позбутися слідових кількостей перовськітної фази в кінцевому продукті при використанні послідовного режиму термообробки шихти СЗН нам не вдалося. Вирішення цієї проблеми знайдено шляхом використання “ударного” режиму термообробки шихти СЗН (прокалка шихти СЗН одразу при 1570 К), при якому відбувається одночасне протікання процесів утворення та трансформації первинної перовськітної фази $(La_xBa_y)InO_{3-\delta}$, що дозволяє синтезувати однофазний $BaLa_2In_2O_7$ вже після двох годин термообробки при 1570 К (таблиця).

Співставлення результатів рентгенографічного дослідження послідовностей утворення із шихти СЗН двошарових сполук Руддлессена–Поппера $BaLa_2In_2O_7$, $BaLa_2Sc_2O_7$ [10], $SrEu_2Sc_2O_7$ та $SrNd_2Sc_2O_7$ [11] з особливостями будови їх ШПС показало подібність структурно-хімічних механізмів формування їх ШПС.

Перші три сполуки характеризуються повністю впорядкованим способом розподілу катіонів типу А в двошаровій ШПС із локалізацією катіонів РЗЕ виключно у міжблочних поліедрах LnO_9 , а ступінь заповнення катіонами неодиуму позицій у міжблочних поліедрах MeO_9 двошарової ШПС $SrNd_2Sc_2O_7$ складає 0.9 [10]. В той же час безпосереднє утворення ШПС вищенаведених двошарових сполук відбувається в результаті твердофазної взаємодії Ln_2O_3 із аніондефіцитним перовськітом

$(\text{Ln}_x\text{A}_y^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3-8})$ (таблиця, [10, 11]). Це дає підстави для висновку, що формування двошарової ШПС $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$, $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$, $\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ та $\text{SrNd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ відбувається шляхом входження Ln_2O_3 між кожними двома шарами октаєдрів BO_6 в структурі перовськіту та його наступної локалізації між новоутвореними перовськітоподібними блоками у вигляді полієдрів LnO_9 .

Слід відзначити, що механізм утворення $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$, $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [10], $\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ та $\text{SrNd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [11] відрізняється від механізму утворення двошарових лантанвмісних сполук ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Al, Fe, Sc}$), який включає формування на початковому етапі більш простої одношарової ШПС $\text{SrLaB}^{\text{III}}\text{O}_4$ та наступне “дорощування” перовськітом $\text{LaB}^{\text{III}}\text{O}_3$ другого шару октаєдрів $\text{B}^{\text{III}}\text{O}_6$ в одношаровій ШПС $\text{SrLaB}^{\text{III}}\text{O}_4$ [9, 12, 13]. Вірогідною причиною цієї відмінності може бути різниця у будові ШПС сполук $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_n\text{B}_n^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$, зокрема наближений до статистичного розподіл катіонів A^{2+} та La^{3+} по полієдрам MeO_9 і MeO_{12} у двошаровій ШПС $\text{SrLa}_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Al, Fe, Sc}$), який близький до повністю статистичного розподілу катіонів A^{2+} та Ln^{3+} в одношаровій ШПС $\text{SrLnB}^{\text{III}}\text{O}_4$.

Таким чином, одержані в цій роботі результати вперше дозволили встановити послідовність фазових перетворень при синтезі одно- і двошарових індатів $\text{A}^{\text{II}}\text{LaInO}_4$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr, Ba}$), $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ із систем спільнозакристалізованих нітратів. Співставлення одержаних в цій роботі та раніше відомих даних свідчить про вплив особливостей будови ШПС сполук типу $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_n\text{B}_n^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr, Ba}$; $\text{B}^{\text{III}} = \text{Al, Fe, Sc, In}$) на механізм їх утворення.

РЕЗЮМЕ. Определены особенности многостадийных механизмов образования одно- и двухслойных индатов $\text{A}^{\text{II}}\text{LaInO}_4$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr, Ba}$), $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ из систем совместнозакристаллизованных нитратов, включающих

стадии образования и твердофазного взаимодействия промежуточных кристаллических продуктов. Показано наличие связи строения слоистых соединений с механизмами их образования.

SUMMARY. The peculiarities of multi-stage mechanism formation of mono- and two-layered indates $\text{A}^{\text{II}}\text{LaInO}_4$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr, Ba}$), $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ from the systems of co-crystallized nitrates, including stages of formation and solid-phase interaction of intermediate crystalline product, have been determined. Existence of connection between structure of layered compounds and mechanisms of their formation is shown.

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. -Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
2. Schaak R.E., Mallouk T.E. // Chem. Mater. -2002. -14, № 4. -P. 1455—1471.
3. Rao C.N.R., Raveau B. Transition metal oxides: structure, properties and synthesis of ceramic oxides. -New York, Chichester, Wemheim, Brisbane, Singapore, Toronto: Villey-VCH, 1998.
4. Kato S., Ogasawara M., Sugai M., Nakata S. // Solid State Ionics. -2002. -149, № 1—2. -P. 53—57.
5. Zhen Y.S., Goodenough J.B. // Materials Res. Bull. -1990. -25, № 6. -P. 785—790.
6. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я. та ін. // Доп. НАН України. -2009. -№ 10. -С. 160—166.
7. Caldes M., Michel C., Rouillon T. et al. // J. Materials Chem. -2002. -12, № 3. -P. 473—476.
8. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я. та ін. // Доп. НАН України. -2010. -№ 1. -С. 148—154.
9. Тітов Ю.О., Слободяник М.С., Краєвська Я.А., Чумак В.В. // Укр. хим. журн. -2008. -74, № 9. -С. 34—39.
10. Краєвська Я.А. Дис. ... канд. хім. наук. -Київ, 2010.
11. Тітов Ю.О., Слободяник М.С., Краєвська Я.А., Чумак В.В. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 5. -С. 11—16.
12. Зверева И.А. Дис. ... докт. хим. наук. -СПб., 2005.
13. Тугова Е.А., Попова В.Ф., Зверева И.А., Гусаров В.В. // Журн. общ. химии. -2007. -77, № 6. -С. 887—889.

А.Н. Чеботарев, Е.М. Рахлицкая

**МАССОПЕРЕНОС В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ
ДИМЕТИЛХЛОРСИЛАНАЭРОСИЛ—ДИПОЛЯРНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ
—ВОДНЫЙ РАСТВОР ЛЕГКОГИДРОЛИЗУЕМЫХ КАТИОНОВ**

Проведен детальный анализ изотерм сорбции, полученных при изучении равновесных процессов массопереноса в гетерогенной системе диметилхлорсиланаэросил (ДМХСА)—диполярный растворитель—водный раствор легкогидролизуемых катионов (ЛГК) в зависимости от природы сорбата, pH среды и температуры. Распределение сорбата в указанной системе осуществляется по двум стадиям: экстракция нейтральных гидроксоформ ЛГК в объем закрепленной псевдожидкой фазы (ПЖФ) органического растворителя и собственно перенос сорбата с ПЖФ на кремнеземную поверхность ДМХСА. Установлено, что в целом массоперенос сорбата зависит от его кинетических и термодинамических характеристик, кислотно-основных свойств компонентов гетерогенной системы, а также условий проведения сорбции.

ВВЕДЕНИЕ. Одним из актуальных вопросов теории сорбции из водных растворов различных веществ остается исследование их ионно-молекулярных равновесий и поверхностных явлений, связанных с движением химических частиц в пограничных межфазных слоях. Известно [1], что в гетерогенной системе твердая фаза—раствор сорбата прилегающую непосредственно к твердой поверхности, так называемую сорбционную фазу можно рассматривать как двумерную, состоящую из стационарной фазы (тонкослойная жидкая фаза у поверхности сорбента) и сорбированного растворенного вещества, которое может быть непосредственно связано с поверхностью либо свободно диффундировать внутри тонкого приповерхностного слоя жидкой стационарной фазы. В случае алкилированных сорбентов свойства поверхности определяются природой носителя и привитых атомных группировок, а также плотностью их прививки [2—4]. В зависимости от плотности прививки алкильные фрагменты поверхностной фазы рассматриваются либо как псевдожидкость, либо как твердая поверхность типа твердой щетки (в случае если алкильные группы располагаются перпендикулярно к поверхности сорбента). В то же время необходимо учитывать, что алкилирование нельзя осуществить со 100 %-м выходом и, например, в случае кремнеземов, часть гидроксильных (силанольных) групп остаются свободными [5]. Так, методом спектроскопии ЯМР ^1H показано [6], что даже на гидрофобных поверхностях остаточные силанольные группы частично гидратированы и способны к взаимодействию с ионами и протоноакцепторными молекулами, то есть алкилирован-

ные кремнеземы сохраняют свойства как гидроксильной поверхности, так и углеводородного сорбента, оставаясь при этом гидрофобными. Считают [7], что поведение алкилированных кремнеземов определяется свойствами сорбента в сочетании с возможностями и “требованиями” сорбата. Такое явление характерно для наноматериалов [8], к которым можно отнести и поверхностную фазу алкилированных кремнеземов, состоящую из молекулярных слоев импрегнированного растворителя-гидрофилизатора, привитого алкильного радикала и гидратированных силанольных групп. Толщина этих слоев равна размеру соответствующих молекул и/или фрагментов атомных группировок.

Как показано нами ранее [9], при сорбции легкогидролизуемых катионов (ЛГК) металлов из водных растворов поверхностью гидрофобного аморфного кремнезема диметилхлорсиланаэросила (ДМХСА), его необходимо предварительно гидрофилизировать органическими молекулами диполярного характера, которые, закрепляясь по алкильным фрагментам, образуют так называемую псевдожидкую фазу — ПЖФ. Активно участвуя в сорбционном процессе, ПЖФ избирательно поглощает образованные в глубине водного раствора при определенных значениях pH нейтральные гидроксоформы ЛГК. Это находит свое отражение на геометрических формах и параметрах соответствующих изотерм, которые не имеют аналогов согласно известной классификации Джайлса [10].

В настоящей работе, с целью подтверждения и объяснения полученных в работе [9] результатов, нами предпринят поиск наиболее общих подходов к объяснению связи между геометрическими па-

Физико-химические свойства сорбатов и количественные характеристики отдельных участков комбинированных изотерм сорбции в системе ДМХСА—ацетон—водный раствор сорбата

Гипотетическая (комбинированная) изотерма	M^{n+}	$pK_{\text{гидр}} M^{n+}$ [14]	Лабильность аквакомплексов, с [13]	$C_p' \cdot 10^5$, моль/л	$a' \cdot 10^5$, моль/г	$\Delta C_p \cdot 10^5$, моль/л	D_c
	Sb^{3+}	-0.61	—	0.29	0.133	—	—
	Ti^{4+}	-0.70	—	0.08	0.503	0.03	5.3
	Bi^{3+}	1.30	—	0.36	0.103	0.06	0.9
	Ga^{3+}	2.90	$1 \cdot 10^{-1}$	0.46	0.145	0.11	0.5
	In^{3+}	3.50	$1 \cdot 10^{-2}$	0.28	0.087	0.11	0.9
	Al^{3+}	5.00	$1 \cdot 10^0$	0.69	0.569	0.31	1.9
	Fe^{3+}	2.58	$5 \cdot 10^{-1}$	0.50	0.190	0.05	2.6
	Cr^{3+}	4.20	$3 \cdot 10^4$	0.77	0.193	0.49	0.9
	Cu^{2+}	8.00	$1 \cdot 10^{-9}$	—	—	—	—
	Zn^{2+}	9.10	$5 \cdot 10^{-7}$	—	—	—	—

П р и м е ч а н и е. Значения C_p' , a получены из соответствующих экспериментальных изотерм, рассмотренных в работе [9].

параметрами отдельных участков изотерм сорбции в гетерогенной системе ДМХСА—диполярный растворитель—водный раствор ЛГК и количественными величинами, характеризующими межфазное распределение ионно-молекулярных форм ЛГК с учетом их кислотно-основных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Сорбцию вели в статических условиях при температурах 293, 303 и 323 К из растворов солей металлов, гидролизующихся при pH 6—8 (Zn^{2+} , Cu^{2+}); легкогидролизующихся в кислых областях: pH 0—2 (Sb^{3+} , Bi^{3+} , Ti^{4+}) и 3—6 (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}). Растворы солей готовили из стандартных образцов, с концентрацией 10^{-6} — 10^{-4} моль/дм³. В качестве сорбента использовали ДМХСА, физико-химические характеристики которого представлены в работе [9]. Так как ДМХСА гидрофобен на 99.9 %, то процесс сорбции проводили после предварительного нанесения (импрегнирования) на поверхность диполярного растворителя — ацетона. Сорбцию осуществляли в статическом режиме по методике, подробно описанной в работе [9]. Равновесную концентрацию ионов металлов в жидкой фазе определяли спектрофотометрически согласно методикам [9, 11]. Равновесность в исследуемых химических системах подтверждена хорошей воспроизводимостью многократных определений величины сорбции в заранее установленных оптимальных условиях: соотношение твердой (Т) и жидкой (Ж) фаз Т:Ж=1:250, время сорбции — 40 мин. Величину сорбции (a , моль/г) рассчитыва-

ли из разности концентраций исходного раствора сорбата и раствора после сорбции по формуле: $a = (C_0 - C_p) \cdot V/m$, где C_0 — концентрация металла в исходном водном растворе, моль/л; C_p — равновесная концентрация металла после сорбции, моль/л; V — объем сорбционного раствора, л; m — масса сорбента, г. Значения коэффициентов распределения (D_c) рассчитаны по экспериментальным данным согласно формуле: $D_c = (C_0 - C_p')/C_p' = p/(V_{\text{отн}} - pV_{\text{отн}})$, где $p = (C_0 - C_p')V_{\text{орг}}/C_0V_{\text{вод}}$ — доля растворенного вещества в органической фазе после установления равновесия; $V_{\text{отн}} = V_{\text{орг}}/V_{\text{вод}}$ — соотношение объемов органической и водной фаз.

Сравнительный анализ изотерм сорбции, построенных для ЛГК по данным работы [9], позволил получить типичную (гипотетическую) для большинства указанных катионов изотерму (таблица). Данная изотерма является комбинированной, так как состоит из нескольких ветвей, количественные параметры которых представлены в таблице и соответствуют определенным процессам массопереноса в системе с участием ее отдельных компонентов. Участки I и II отвечают переходу молекулярных гидроксоформ исследуемых металлов из водной фазы в тонкий слой ацетона, который гидрофобно закреплен по диметилхлорсиланольным фрагментам с образованием ПЖФ. Смещение изотермы сорбции в сторону понижения равновесной концентрации при росте адсорбции в целом соответствует участку III, который характеризует переход сольватированных молекул сорбата из слоя ПЖФ,

при условии его насыщения, на кремнеземную матрицу ДМХСА. Участки IV и V с вертикально восходящей компонентой связаны с заполнением поверхности ДМХСА сорбатом по остаточным силанольным группам.

Если считать, что I участок ($0-C_p'$) изотерм сорбции ЛГК отвечает переносу молекул сорбата в объем ПЖФ растворителя по экстракционному механизму, то ее количественные параметры должны коррелировать с соответствующими характеристиками сорбата, в частности, с возможностью частичной замены гидратной оболочки нейтральных гидроксокомплексов металлов на сольватную. На наш взгляд, чем активнее идет образование нейтральной гидроксоформы катиона в водной фазе, характеризующееся таким кинетическим параметром как лабильность (v) аквакомплексов ионов металлов (v — скорость обмена лигандов воды в аквакомплексах), тем быстрее происходит насыщение слоя органического растворителя. Это наглядно демонстрирует линейная зависимость величины C_p' от логарифма скорости обмена молекул воды в аквакомплексах исследуемых катионов (рис. 1).

Как видно из таблицы, ПЖФ органического растворителя характеризуется сравнительно небольшой по отношению к ЛГК поглотительной емкостью (a'). Об этом свидетельствуют и малые значения коэффициентов распределения (D_c). Представленные в таблице значения D_c практически не меняются в интервале концентраций $0-C_p'$ в случае каждого из рассмотренных металлов, что указывает на отсутствие возможности полимеризации (ассоциации) сорбата в ПЖФ.

Известно, что доля растворенного вещества в органической фазе (p) или эффективность извлечения в эту фазу ($S\% = 100 \cdot p$) зависит от соотношения объемов органической и водной фаз. Для подтверждения участия ПЖФ в распределении сорбата проведен эксперимент, в котором объем водной фазы оставался постоянным — 25 мл, а заранее отмеренный объем органического растворителя для импрегнирования увеличивался с 1.5 до 6.25 мл. Тогда, зная величину D_c , можно рассчитать, во сколько раз повысится эффективность экстракционного извлечения сорбата органическим слоем заданного объема, то

есть $p_{6.25}/p_{1.5}$. Расчеты показали, что при увеличении объема ацетона до 6.25 мл эффективность извлечения, например, для ионов Al^{3+} , Ga^{3+} и In^{3+} должна повыситься в 3.7, 4.0 и 3.8 раз соответственно. Сравнение рассчитанных значений с полученными в ходе экспериментов при варьировании объема ацетона (рис. 2, а–в) показало их удовлетворительную сходимость (для Al^{3+} — $p_{6.25}/p_{1.5} = 3.2$; для Ga^{3+} — $p_{6.25}/p_{1.5} = 4.1$ и для In^{3+} — $p_{6.25}/p_{1.5} = 3.7$). Следует отметить, что величина C_p' несколько увеличивается с повышением содержания ацетона в системе (кривые 1, 2), а сорбционная емкость меняется незначительно.

Таким образом, представленные результаты свидетельствуют, что параметры извлечения микроколичеств исследуемых металлов в виде нейтральных гидроксоформ слоем ПЖФ зависят от лабильности аквакомплексов данных катионов, объема использованного растворителя и подтверждают активное участие ПЖФ в сорбционно-экстракционных процессах.

Наблюдаемое отрицательное отклонение рав-

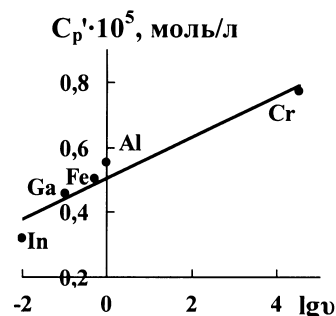


Рис. 1. Зависимость величины C_p' от логарифма скорости обмена молекул воды в аквакомплексах In^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} ($y = 0.063x + 0.503$, $R^2 = 0.94$).

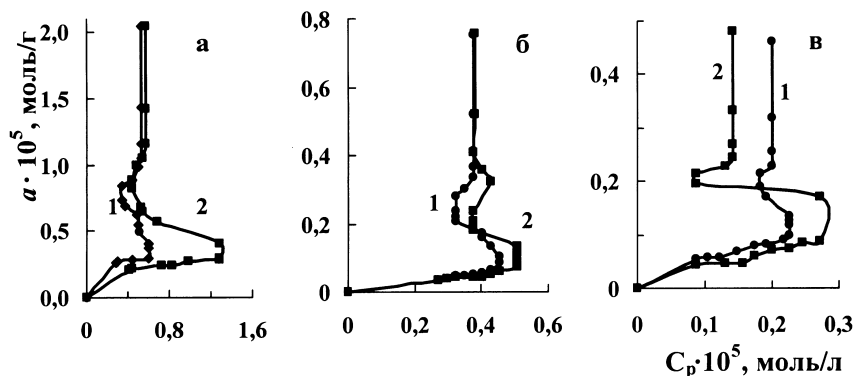


Рис. 2. Изотермы сорбции Al^{3+} (а), Ga^{3+} (б), In^{3+} (в) при различных объемах ацетона: 1 — 1.5, 2 — 6.25 мл. $m_H = 0.1$ г; $\tau = 60$ мин; pH 5; $T = 293$ К.

новесных концентраций сорбата (на гипотетической изотерме, участок III) при увеличении исходной концентрации сорбата свидетельствует о том, что перенос молекул сорбата из ПЖФ на силанольные группы кремнеземной матрицы кинетически более выгоден по сравнению с переносом из глубины водного раствора в тонкий слой ПЖФ растворителя. Поэтому общая сорбционная емкость резко увеличивается, наряду с уменьшением равновесной концентрации сорбата. Причем, чем меньше сродство молекул сорбата к силанольным группам согласно различию кислотно-основных свойств сорбата ($pK_{\text{гидр}} M^{n+}$ — таблица) и сорбента ($pK_1(\text{SiOH}) = 5.60$; $pK_2(\text{SiOH}) = 6.24$) [12]; $\Delta pK = |pK(\text{SiOH}) - pK_{\text{гидр}}(M^{n+})|$, тем больше смещение изотермы сорбции в сторону понижения равновесной концентрации (рис. 3), то есть глубина скачка равновесных концентраций коррелирует с кислотно-основными свойствами компонентов гетерогенной системы. Как следует из таблицы, в случае ионов Cr^{3+} и Al^{3+} значения ΔC_p наибольшие — 0.49 и 0.31 соответственно. Исходя из основности нейтральных гидроксоформ указанных металлов и в соответствии с представлениями о сорбции как о кислотно-основном процессе (ΔpK для Cr^{3+} — 1.4; Al^{3+} — 0.6), их закрепление по силанольным группам проходит менее активно по сравнению с другими исследуемыми катионами (ΔpK для Sb^{3+} — 5.0; Ti^{4+} — 4.9; Bi^{3+} — 4.3; Fe^{3+} — 3.4; Ga^{3+} — 2.7; In^{3+} — 2.1; Zn^{2+} — 2.1; Cu^{2+} — 1.9). При этом для аквакомплексов Cr^{3+} и Al^{3+} , как менее лабильных среди исследуемых ионов, перенос в слой ПЖФ затруднен, что отвечает резкому смещению их равновесных концентраций (рис. 3).

В случае Sb^{3+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} изотермы, как было показано [9], имеют типичный S-образный вид. Исходя из лабильности их аквакомплексов и значительного различия кислотно-основных характеристик сорбента и сорбата, можно констатировать, что в данном случае не представляется возможным разделить поверхностные процессы массопереноса на экстракционную и адсорбционную составляющие. Таким образом, сложный вид рассмотренных изотерм сорбции ЛГК связан с кинетическими особенностями массопереноса сорбата и его со-

става в момент установления равновесия в каждом поглощающем слое данной гетерогенной системы. Подтверждением этому могут быть результаты сравнения изотерм сорбции ЛГК, полученных при значении pH, отличном от оптимального значения ($\text{pH}_{\text{опт}}$). В этом случае сложный характер изотерм не наблюдается, что показано на примере сорбции Ti^{4+} , Bi^{3+} и Cr^{3+} (рис. 4, а–в). Увеличение доли сорбционно-активной формы металла в растворе при $\text{pH} > \text{pH}_{\text{опт}}$ (кривые 2) или уменьшение при $\text{pH} < \text{pH}_{\text{опт}}$ (кривые 3) ведет к тому, что ее концентрация во всех фазах гетерогенной системы ДМХСА — диполярный растворитель — водный раствор сорбата меняется мгновенно и не дает возможности зафиксировать поэтапный массоперенос сорбата в отдельных фазах указанной системы. При $\text{pH}_{\text{опт}}$ в системе согласуются термодинамические параметры реакции формирования сорбционно-активной формы с кинетическими возможностями массопереноса этой формы из глубины водной фазы в объем ПЖФ и далее к остаточным силанольным группам, что отражается на форме изотермы (кривые 1).

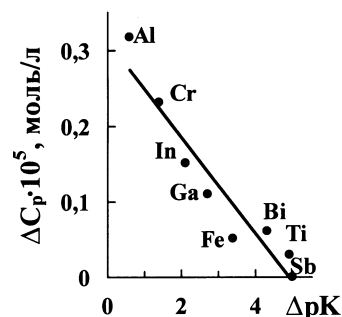


Рис. 3. Зависимость величины отрицательного смещения равновесных концентраций ($\Delta C_p = C_p' - C_p''$) от значения ΔpK ($y = -0.064x + 0.312$, $R^2 = 0.92$).

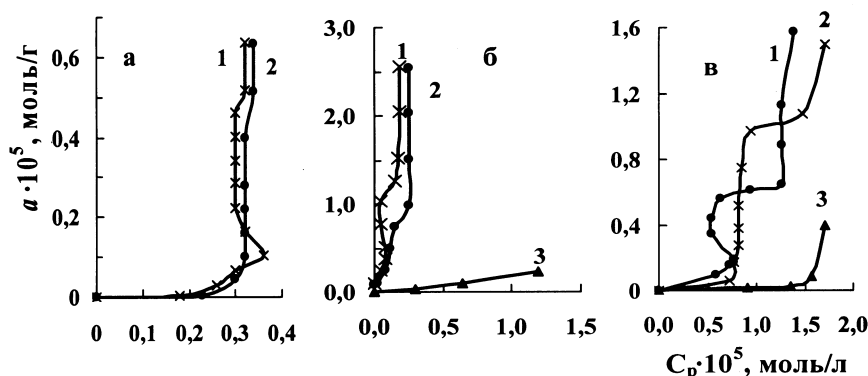


Рис. 4. Изотермы сорбции: а — Bi^{3+} при pH 3 и 5 (кривые 1 и 2); б — Ti^{4+} при pH 3, 4 и 1 (кривые 1, 2, 3); в — Cr^{3+} при pH 4, 6 и 3 (кривые 1, 2, 3).

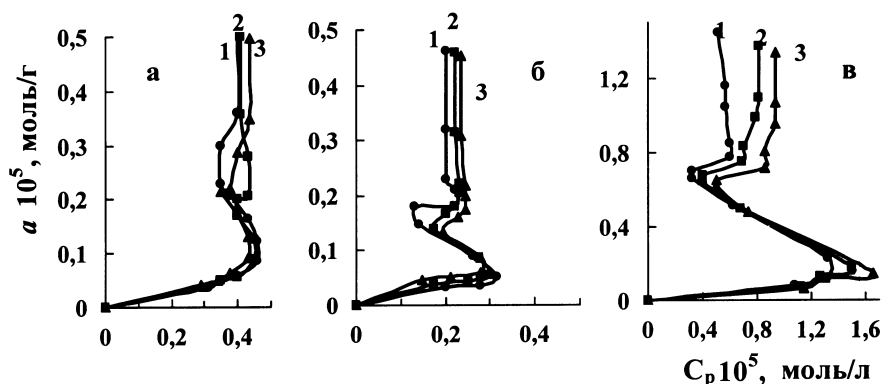


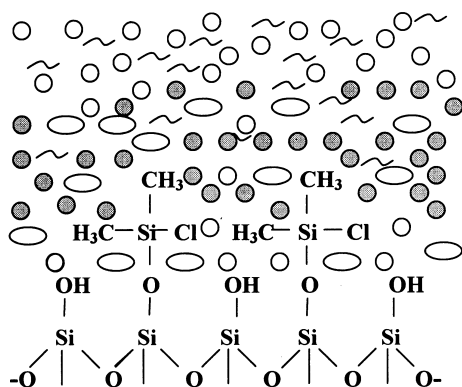
Рис. 5. Изотермы сорбции: *a* — Ga^{3+} ; *б* — In^{3+} ; *в* — Al^{3+} при температурах: 1 — 293; 2 — 303; 3 — 323 К. $m_{\text{H}} = 0.1$ г; $\tau = 60$ мин; pH 5; $V_{\text{ацетона}} = 1.5$ мл.

Многокомпонентность исследуемых гетерогенных систем затрудняет классические термодинамические исследования массопереноса и расчеты соответствующих функций. При повышении температуры происходят определенные изменения состава и состояния как сорбата в растворе, так и поверхностных фаз, что влияет на сорбционное равновесие между ними. На примере сорбции элементов-аналогов подгруппы алюминия нами предпринята попытка изучить влияние температуры на механизм и кинетику массопереноса в исследуемой системе. Полученные при 293, 303, 323 К изотермы представлены на рис. 5. Следует отметить, что в целом процесс массопереноса в системе — процесс экзотермический. При изменении температуры форма изотерм практически не меняется, однако изменяются размеры их отдельных участков. Наибольшие изменения претерпевают участки, характеризующие процесс экстракционно-

го переноса в слой ПЖФ, по сравнению с участками, отражающими сорбцию по силанольным группам. При этом с повышением температуры увеличиваются значения C_p' и C_p'' , однако величина ΔC_p изменяется незначительно. Это вполне закономерно, если иметь в виду, что процесс переноса вещества в ПЖФ физический, а распределение сорбата между ПЖФ и силанольными группами кремнеземной матрицы можно рассматривать как хемосорбцию. С учетом сказанного

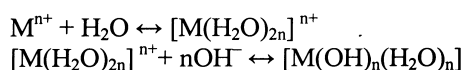
выше механизм сорбционно-экстракционных процессов в гетерогенной системе ДМХСА — дипольный растворитель (Р) — водный раствор ЛГК можно представить в виде приведенной ниже схемы.

ВЫВОДЫ. Таким образом, детальный анализ сложных, комбинированных изотерм сорбции, полученных при изучении равновесных процессов массопереноса в гетерогенной системе ДМХСА — дипольный растворитель — водный раствор ЛГК, свидетельствует о прохождении нескольких стадий распределения сорбата между фазами: экстракция нейтральных гидроксоформ ЛГК в слой ПЖФ растворителя и перенос сорбата с ПЖФ на кремнеземную матрицу ДМХСА. В целом массоперенос сорбата в данной системе связан с кинетическими и термодинамическими различиями в способности исследуемых ионов к гидролизу, с учетом кислотно-основных характеристик компонентов системы, формирующих ее фазы.

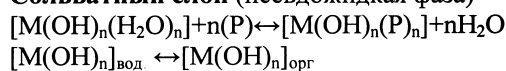


— молекулы воды; ○ — нейтральные гидроксоформы; ● — молекулы органического растворителя; ○ — сольватированные молекулы сорбата.

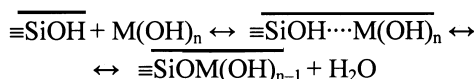
Водный раствор ЛГК (жидкая фаза)



Сольватный слой (псевдожидкая фаза)



Поверхность ДМХСА (твердая фаза)



РЕЗЮМЕ. Проведено детальний аналіз ізотерм сорбції, які отримані при вивченні рівноважних процесів масопереносу в гетерогенній системі диметилхлорсиланеоросил (ДМХСА)—дипольярний розчинник—водний розчин легкогідролізованих катіонів (ЛГК) у залежності від природи сорбату, рН середовища та температури. Розподілення сорбату в даній системі здійснюється за двома стадіями: екстракція нейтральних гідроксоформ ЛГК в об'єм закріпленої псевдорідинної фази (ПРФ) органічного розчинника та перенесення сорбату з ПРФ на кремнеземну поверхню ДМХСА. Встановлено, що в цілому масоперенос сорбату залежить від його кінетичних і термодинамічних характеристик, кислотно-основних властивостей компонентів гетерогенної системи, а також умов проведення сорбції.

SUMMARY. A detailed analysis of isotherms of sorption received when studying the processes in a heterogeneous system dimethylchlorsilane-aerosil (DMCSA)—organic layer hydrophilizer—aqueous solution hydrolyzed ions depending on the nature of sorbate, pH and temperature were been. Allocation of sorbate in the system is implemented in two stages: extracting neutral hydroxo forms of metal ions from the aqueous phase in the solvating layer of hydrophilizer and then to surface DMCSA. Found that, mass transfer of adsorbate depends on its kinetic and thermodynamic characteristics and acid-base properties of the components of heterogeneous systems and well as the modalities of the sorption.

1. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтьє Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. В двух кн. -Пер.с англ. / Под ред. П.К. Агасяна. -М.: Химия, 1978.

2. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. -Киев: Наук. думка, 1991.
3. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. -Киев: Наук. думка, 1992.
4. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхностях химически модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000.
5. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений. -М.: Физматлит, 2003.
6. Ying P.T., Dorsey J.G. // Talanta. -1991. -**38**. -Р. 237.
7. Петрухин О.М., Малофеева Г.И., Спиваков Б.Я., Потешкина Е.В. // Журн. аналит. химии. -2005. -**60**, № 9. -С. 909—916.
8. Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. -2003. -**72**, вып. 8. -С. 731—744.
9. Чеботарев А.Н., Рахлицкая Е.М. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 9. -С. 36—42.
10. Джэйлс Ч., Инграм Б., Кьюни Дж. и др. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: Пер. с англ. / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. -М.: Мир, 1986.
11. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. -М.: Химия, 1979.
12. Чеботарев А. Н., Маркова В. Г., Нгуен Данг Дык // Укр. хим. журн. -1991. -**57**, №10. -С. 1073—1077.
13. Скопенко В.В., Савранский Л.Л. Координаційна хімія: Підручник. -Київ: Либідь, 1997.
14. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. -М.: Атомиздат, 1979.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 21.10.2010

УДК 532.783 : 541.48

И.И. Токменко, Т.А. Мирная, Г.Г. Яремчук

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{Co}||\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$

Методами дифференциального термического анализа и поляризационной микроскопии исследованы фазовые равновесия и определен концентрационно-температурный интервал существования жидких кристаллов и стекол, а также исследованы электронные спектры поглощения жидкокристаллических расплавов и стекол в бинарной системе $\text{Na}_2\text{Co}||\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$.

ВВЕДЕНИЕ. Каприлаты металлов — представители нетрадиционного класса ионных жидких кристаллов алканоатов металлов — ионных металло-

мезогенов, характерными свойствами которых является широкий температурный интервал существования мезофазы, собственная ионная проводимость

© И.И. Токменко, Т.А. Мирная, Г.Г. Яремчук, 2011

и хорошая способность сольватировать как ионно-построенные, так и молекулярные соединения [1—3]. Кроме того, благодаря возможности получения в системах алканоатов металлов оптически анизотропных стекол со смектическим ионным упорядочением, они представляют особый интерес при создании новых фоторефрактивных материалов для оптоэлектроники, лазерной техники и голографии [4, 5]. Проблему создания низкоплавкой стеклующейся мезоморфной металл-алканоатной композиции можно решать, создавая многокомпонентные системы, а также синтезируя низкоплавкие стеклообразующие мезогенные алканоаты металлов. Известно, что среди каприлатов металлов наиболее устойчивые стекла образуются в системах на основе каприлатов кадмия и 3d-переходных металлов [6—8]. Исследования особенностей строения и свойств этих соединений в разных агрегатных средах (расплав, мезофаза, стекло) представляют несомненный интерес для развития как наук о стеклах и жидких кристаллах, так и для материаловедения.

Материалы, содержащие ионы Co^{2+} , интересны тем, что преобладание той или иной формы координации Co^{2+} зависит от многих факторов — от природы растворителя, используемого в системе [9], температуры [9—13], концентрации ионов Co^{2+} [7, 8, 4—15], природы внешнесферного катиона и способа его координации [7, 8, 16] и от других факторов. К сожалению, практически не проводились исследования о влиянии разных факторов на способ координации ионов Co^{2+} в жидкокристаллических системах. Известны только исследования оптических свойств в системах каприлата кобальта с каприлатами лития и цинка [7, 8].

В настоящей работе изучена фазовая диаграмма бинарной системы каприлата кобальта с каприлатом натрия. Также исследованы электронные спектры поглощения катиона Co(II) в мезофазах и стеклах этой бинарной системы в зависимости от температуры и концентрации компонентов для получения информации о взаимном расположении ионов в каприлатных мезофазах и стеклах и о координации ионов Co(II) в поле каприлатных лигандов.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Каприлат натрия ($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}$) синтезировали при взаимодействии карбоната металла с каприловой кислотой в метаноле, полученную соль несколько раз перекристаллизовывали из горячего метанола. Каприлат кобальта $((\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co})$

получали метатезисом при добавлении насыщенных водных растворов хлорида кобальта к раствору каприлата калия в воде. Полученный каприлат кобальта неоднократно промывали горячей водой. Все соли сушили в вакуумном нагревательном шкафу при $50\text{ }^\circ\text{C}$ в течение суток. Данные ИК-спектров синтезированных солей свидетельствуют об отсутствии в них воды и карбоновой кислоты. Взвешенные в нужном мольном соотношении компоненты тщательно механически перемешивали и сплавляли в атмосфере аргона для предотвращения возможного разложения образцов. Образцы хранили в атмосфере сухого аргона.

Температуры фазовых равновесий в бинарных системах изучали методами политермической поляризационной микроскопии и ДТА. Использовали дериватограф Паулик–Паулик–Эрдей Q-1500 D (Венгрия) с платина-платинородиевой термопарой, стандартное вещество — Al_2O_3 . Скорость нагрева во всех экспериментах составляла 2.5 град/мин .

Поляризационный микроскоп Ампливал с нагревательным столиком применяли для идентификации возможной мезофазы, а также для оценки температур фазовых равновесий кристалл—мезофаза ($T_{\text{пл}}$) и мезофаза—изотропная жидкость ($T_{\text{пр}}$).

Электронные спектры поглощения расплавов и стекол регистрировали в диапазоне $400\text{—}800\text{ нм}$ на спектрофотометре Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35 с нагревательным блоком до $200\text{ }^\circ\text{C}$. Использовали кварцевые кюветы с толщиной 10 мкм .

Температуры фазовых переходов синтезированных в данной работе индивидуальных солей (каприлатов кобальта и натрия) находятся в хорошем соответствии ($\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$) с литературными данными [17, 18]. Так, каприлат кобальта $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co}$ плавится при $95\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием смектической мезофазы, представляющей собой двулучепреломляющую жидкость с плохо выраженной микроскопической текстурой, видимо, из-за сильной тенденции к гомеотропной ориентации жидкокристаллических доменов. Температура просветления мезофазы каприлата кобальта, то есть его перехода в изотропную жидкость, определена при $164\text{ }^\circ\text{C}$. При охлаждении мезофаза каприлата кобальта стеклует. Каприлат натрия $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}$ имеет твердофазный переход при $123\text{ }^\circ\text{C}$, плавится с образованием смектической мезофазы при $220\text{ }^\circ\text{C}$ и переходит в изотропную жидкость при $332\text{ }^\circ\text{C}$.

На рис. 1 приведена диаграмма фазовых состояний бинарной системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100 - x)\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}\}$, которая свидетельствует

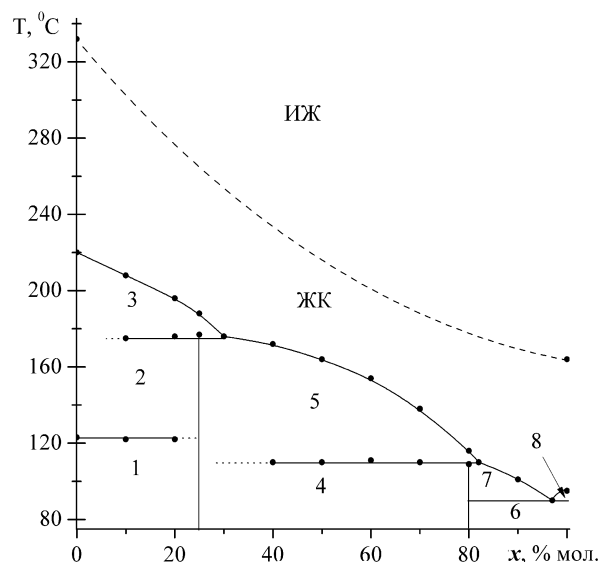


Рис. 1. Диаграмма фазовых состояний бинарной системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}\}$. ИЖ, ЖК — однофазные области изотропного расплава и жидкокристаллического раствора соответственно. 1 — $\text{K}_{\text{Na}1} + \text{K}_{\text{P}1}$; 2 — $\text{K}_{\text{Na}2} + \text{K}_{\text{P}1}$; 3 — $\text{K}_{\text{Na}2} + \text{ЖК}$; 4 — $\text{K}_{\text{P}1} + \text{K}_{\text{P}2}$; 5 — $\text{ЖК} + \text{K}_{\text{P}1}$; 6 — $\text{K}_{\text{P}2} + \text{K}_{\text{Co}}$; 7 — $\text{ЖК} + \text{K}_{\text{P}2}$; 8 — $\text{ЖК} + \text{K}_{\text{Co}}$, где K_{Na} , K_{Co} — твердые фазы каприлатов натрия и кобальта, $\text{K}_{\text{P}1}$, $\text{K}_{\text{P}2}$ — твердые фазы соединений P_1 и P_2 , плавящихся инконгруэнтно.

об образовании двух инконгруэнтно плавящихся соединений вероятного состава: $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} \cdot 3\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}$ (P_1) и $4(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} \cdot \text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}$ (P_2). Две ветви кривой плавкости пересекаются в эвтектической точке при 90°C , $x=97\%$ мол. Имеются две перитектические точки: при 180°C , $x=30\%$ мол. и при 110°C , $x=82\%$ мол. В системе образуются непрерывные жидкокристаллические растворы по эвтектической реакции между каприлатом кобальта и инконгруэнтно плавящимся соединением P_2 . Кривую температур просветления мезофазы в системе полностью построить не удалось, поскольку текстура мезофазы бинарных композиций при микроскопическом наблюдении в поляризованном свете была псевдоизотропной, видимо, из-за сильной тенденции к гомеотропной ориентации жидкокристаллических доменов.

Переохлаждение и образование оптически анизотропных (мезоморфных) стекол наблюдали в концентрационном интервале $30 < x \leq 100\%$ мол.

Для установления координационного состояния ионов $\text{Co}(\text{II})$, находящихся в окружении каприлатных лигандов в жидкокристаллических рас-

плавах и стеклах бинарных систем каприлатов кобальта и натрия, изучены электронные спектры поглощения.

Стекла, образующиеся в бинарной системе каприлатов кобальта и натрия, окрашены в фиолетовый цвет, причем с увеличением концентрации каприлата натрия и соответственно с уменьшением концентрации каприлата кобальта интенсивность окраски увеличивается. Для всех образцов наблюдался термохромный эффект, то есть изменение их окраски с изменением температуры. При температурах выше температур плавления цвет полученной мезофазы всегда был синий, а при охлаждении до комнатной температуры образцы становились фиолетовыми. Во всех случаях температурные изменения цвета были обратимыми.

Электронный спектр поглощения мезоморфного стекла каприлата кобальта (рис. 2) представляет собой широкую полосу в области 480–630 нм с максимумом при 562.7 нм и характеризуется наличием выраженного плеча при 535.7 нм. Присутствие широкой полосы поглощения с неразрешенной структурой в жидкокристаллическом расплаве или стекле с высокой концентрацией ионов кобальта свидетельствует о сосуществовании нескольких координационных форм ионов $\text{Co}(\text{II})$. Разделение электронного спектра поглощения на компоненты (рис. 2) свидетельствует о присутствии двух координационных форм ионов $\text{Co}(\text{II})$, полосы с

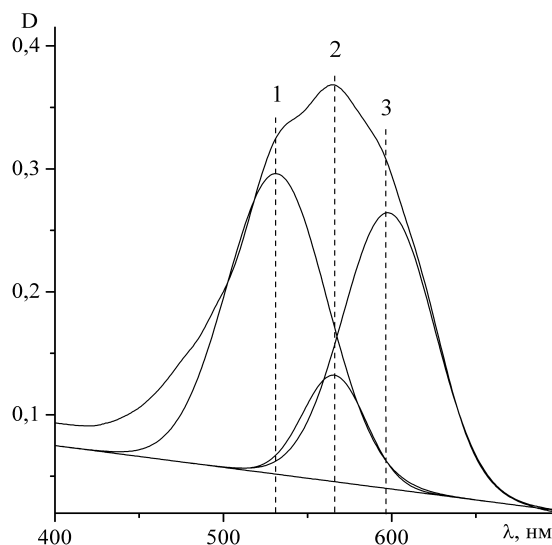


Рис. 2. Электронный спектр поглощения ионов Co^{2+} , разложенный на компоненты, в мезоморфном стекле каприлата кобальта, где 1 — соответствует переходу ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$, 2 — ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$, 3 — ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$.

максимумами при 531 нм (${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$) и 565 нм (${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$) характерны для октаэдрически координированных ионов Co(II) , а полоса с максимумом при 595 нм (${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$) — для тетраэдрических комплексов [16, 19]. Учитывая тот факт, что молярный коэффициент поглощения для тетраэдрических комплексов Co(II) намного больше, чем для октаэдрических комплексов, можно предположить, что в каприлате кобальта преобладающей формой координации ионов Co(II) является октаэдрическая, хотя тетраэдрическая форма координации также присутствует.

При наличии в каприлатной системе катионов натрия электронный спектр поглощения ионов Co(II) обнаруживает заметную зависимость от температуры в отличие от данных, полученных для индивидуального каприлата кобальта (оптический спектр поглощения каприлата кобальта практически не изменяется при увеличении температуры от 70 до 170 °C). На рис. 3 приведен электронный спектр поглощения ионов Co(II) для образца системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}\}$ эквимолярного состава, снятого в режиме охлаждения жидкокристаллического расплава. Как видно, с ростом температуры происходит уменьшение интенсивности поглощения. Уменьшение интенсивностей полос поглощения с ростом температуры ($\Delta D/\Delta T < 0$) может быть вызвано следующими причинами: существование в расплаве координационных частиц переходных металлов нецентросимметричного строения, термическое разбавление расплава (понижение плотности расплава и, как следствие, уменьшение концентрации хромофора), термическое и окислительно-восстановительное изменение концентрации хромофора [19]. В нашем случае наблюдаемый характер зависимости ($\Delta D/\Delta T < 0$) является, в основном, следствием преобладания нецентросимметричного окружения кобальта. В нецентросимметричных частицах вибранный механизм не оказывает значительного воздействия на изменение характеристик (D , ϵ , β) электронного спектра поглощения $d-d$ переходов, поскольку их проявление обусловлено причиной статического характера — нецентросимметричным строением комплекса. Для них отмечено понижение интенсивности переходов ($\Delta D/\Delta T < 0$) и постоянство полуширин полос поглощения с ростом температуры, то есть наблюдается уменьшение силы осциллятора перехода [11].

Как видно из рис. 4, в системе каприлата кобальта с каприлатом натрия при уменьшении кон-

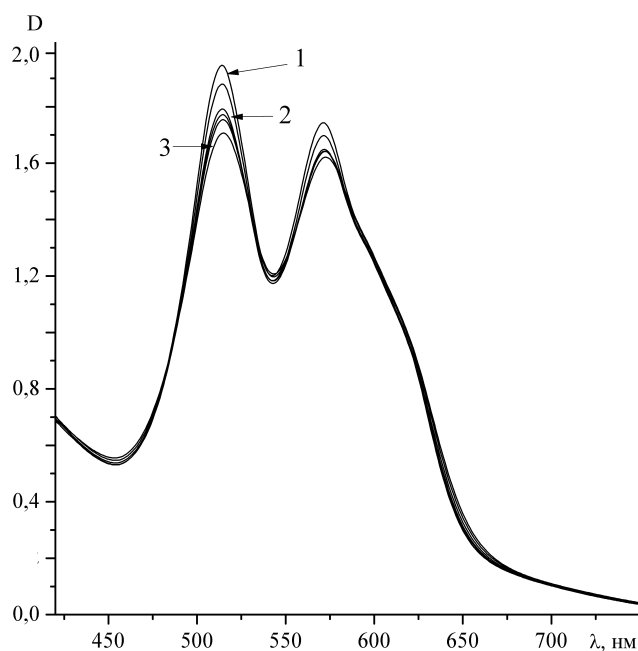


Рис. 3. Электронные спектры поглощения ионов Co(II) в расплавах системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}\}$ эквимолярных составов при разных температурах: 1 — 70, 2 — 130, 3 — 170 °C.

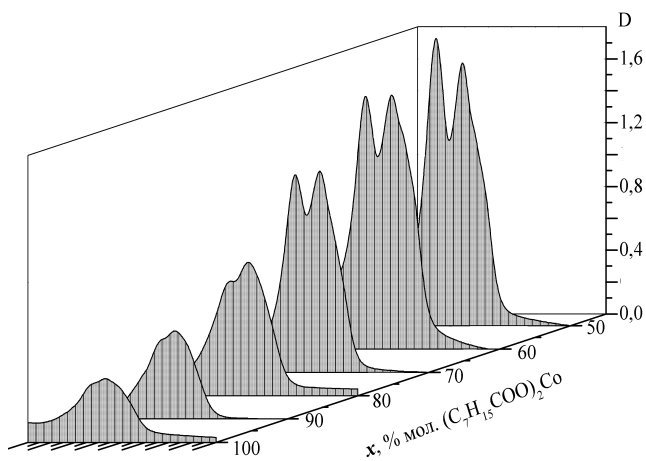


Рис. 4. Электронные спектры поглощения ионов Co(II) в мезоморфных стеклах бинарной системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}\}$ при разных концентрациях каприлата кобальта.

центрации каприлата кобальта наблюдается рост оптической плотности вплоть до $x=50$ % мол. В области $30 < x < 50$ % мол. исследование провести не удалось из-за плохого качества получаемых стекол. Во всех образцах с уменьшением концентрации каприлата кобальта при его разбавлении кап-

рилатом натрия максимум поглощения сдвигается в длинноволновую область вплоть до $x=80\%$ мол. При дальнейшем разбавлении каприлатом натрия происходит выделение коротковолнового плеча на основной полосе поглощения в отдельную полосу с максимумом поглощения при ≈ 515 нм с дальнейшим сдвигом основной полосы при 660—670 нм в более длинноволновую область, а второй полосы — в коротковолновую область (табл. 1). Причем наблюдается ситуация, когда значение оптической плотности коротковолнового максимума возрастает до такой степени (1.8 для эквимолярного состава), что становится больше, чем значение оптической плотности для длинноволнового максимума (1.6 для эквимолярного состава).

Т а б л и ц а 1

Максимумы поглощения иона Co(II) в оптически анизотропных мезоморфных стеклах бинарной системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}\}$

x , % мол.	λ , нм	x , % мол.	λ , нм
100	562.7	70	568.9; 516.1
90	564.6	60	570.1; 514.9
80	567.8	50	571.6; 514.1

Т а б л и ц а 2

Значения оптической плотности и положения пиков при разделении спектра электронного поглощения стекол эквимолярного состава бинарной системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}\}$ на компоненты

${}^4B_1 \rightarrow {}^4E$ (D_{2d})		${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow$ ${}^4T_{1g}({}^4P)$ (Oh)		${}^4B_1 \rightarrow {}^4A_2$ (D_{2d})		${}^4A_2({}^4F) \rightarrow$ ${}^4T_1({}^4P)$ (Td)	
λ , нм	D	λ , нм	D	λ , нм	D	λ , нм	D
508	1.4	531	0.3	569	1.5	616	0.7

Форма и вид электронных спектров поглощения полученных жидкокристаллических стекол на основе бинарной системы каприлата кобальта с каприлатом натрия свидетельствуют о сосуществовании нескольких координационных форм ионов Co(II) . Разделение электронного спектра поглощения жидкокристаллического стекла эквимолярного состава бинарной системы каприлата кобальта с каприлатом натрия на компоненты (рис. 5) свидетельствует о присутствии трех коор-

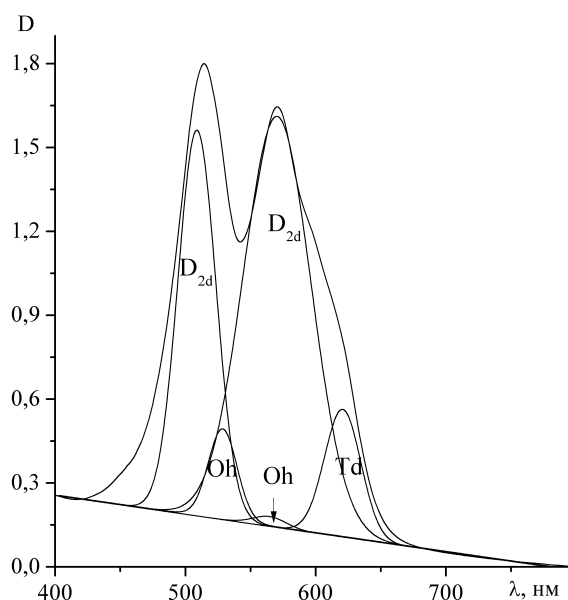


Рис. 5. Электронный спектр поглощения ионов Co^{2+} , разложенный на компоненты, в мезоморфном стекле бинарной системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}\}$ эквимолярного состава.

динационных форм ионов Co(II) , полосы с максимумами при 531 нм (${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$) и 568 нм (${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$), характерные для октаэдрически координированных ионов Co(II) , полоса с максимумом при 616 нм (${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$) — для тетраэдрических комплексов, а полосы с максимумами при 508 (${}^4B_1 \rightarrow {}^4E$) и 569 нм (${}^4B_1 \rightarrow {}^4A_2$) — для додекаэдрических комплексов. Додекаэдрические комплексы Co(II) образуются в случае использования бидентатных кислородсодержащих лигандов, таких как алканоат-анионы, когда концентрация “свободных” лигандов достаточно высока [12, 20—22]. Добавление каприлата натрия к каприлату кобальта приводит к увеличению степени ионности расплава и значительному росту количества “свободных” лигандов, вследствие чего становится возможным образование додекаэдрического окружения вокруг иона Co(II) . Поскольку коэффициент экстинкции для додекаэдрических комплексов больше, чем для тетраэдрических, и намного больше, чем для октаэдрических, то, исходя из данных табл. 2, можно предположить, что в данном образце преобладающими формами координации являются тетраэдрическая и додекаэдрическая, хотя присутствуют также и октаэдрически координированные ионы Co(II) .

Таким образом, изучение фазового равновесия бинарной системы каприлата кобальта с каприлатом натрия показало, что выраженная нерегулярность в распределении кулоновских зарядов при замене двухзарядного катиона кобальта на однозарядный катион натрия приводит к формированию в системе комплексных соединений, плавящихся инконгруэнтно. Мезогенный каприлат натрия имеет неограниченную растворимость в жидкокристаллической фазе каприлата кобальта. При охлаждении жидкокристаллического расплава наблюдается образование оптически анизотропных стекол в широком концентрационном диапазоне системы. Показано, что при увеличении концентрации каприлата натрия количество тетраэдрических комплексов ионов Co(II) увеличивается относительно октаэдрических комплексов. Также происходит образование додекаэдрического окружения вокруг ионов Co(II), причем при уменьшении концентрации каприлата кобальта количество додекаэдрических комплексов возрастает.

РЕЗЮМЕ. Методами диференційного термічного аналізу і поляризаційної мікроскопії досліджено фазові рівноваги і визначено концентраційно-температурний інтервал існування рідких кристалів і стекол, а також вивчено електронні спектри поглинання рідкокристалічних розплавів і стекол у бінарній системі $\text{Na,Co||C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$.

SUMMARY. Phase equilibriums in the binary system of $\text{Na,Co||C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$ have been investigated by differential thermal analysis and polythermal polarization microscopy. The temperature and concentration ranges of ionic crystal and glass formation in binary system have been established. Absorption spectra of Co(II) ions are investigated in the liquid crystalline melts and glasses in this binary system.

1. *Mirnaya T.A., Volkov S.V.* // Green Industrial Appl. of Ionic Liquids. NATO Science Ser. II (Mathematics, Physics and Chemistry) / Ed. R.D. Rogers et al. -Dordrecht: Kluwer Academ. Publ., 2002. -P. 439.

2. *Binnemans K.* // Chem. Rev. -2005. -**105**. -P. 4148—4204.
3. *Mishra S., Daniele S., Hubert-Pfalzgra L.G.* // Chem. Soc. Rev. -2007. -**36**. -P. 1770—1787.
4. *Klimusheva G.V., Bugaychuk S.A., Garbovskiy Yu.A. et al.* // Opt. Let. -2006. -**31**. -P. 235—237.
5. *Garbovskiy Yu.A., Gridyakina A.V., Klimusheva G.V. et al.* // Liq. Cryst. -2010. -**37**. -P. 1411—1418.
6. *Мирная Т.А., Судавацова Л.С., Яремчук Г.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. -2004. -**49**, № 9. -С. 1557—1561.
7. *Мирная Т.А., Токменко И.И., Яремчук Г.Г., Пономаренко А.А.* // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 7. -С. 40—44.
8. *Токменко И.И., Мирная Т.А., Яремчук Г.Г.* Там же. -2010. -**76**, № 5. -С. 20—25.
9. *Carmona N., Bouzasa V., Jimenez F. et al.* // Sensors and Actuators B. -2010. -**145**. -P. 139—145.
10. *Wilk N.R., Schreiber H.D.* // J. Non-Cryst. Sol. -1997. -**217**. -P. 189—198.
11. *Волков С.В., Буряк Н.И.* // Журн. неорган. химии. -1974. -**21**. -P. 2891—2895.
12. *Duffy J.A., Ingram M.D.* // J. Chem. Soc. (A) -1969. -**16**. -P. 2398—2402.
13. *Duan X.L., Yuan D.R., Cheng X.F et al.* // Opt. Mat. -2003. -**23**. -P. 327—330.
14. *Vranes M., Gadzuric S.B., Zsigrai I.J.* // J. Mol. Liq. -2007. -**135**. -P. 135—140.
15. *Matijevic B., Zsigrai I.J., Vranes M., Gadzuric S.B.* // Ibid. -2010. -**154**. -P. 82—87.
16. *Torres F.J., Rodriguez-Mendoza U.R., Lavin V. et al.* // J. Non-Cryst. Sol. -2007. -**353**. -P. 4093—4101.
17. *Corkey R.W.* PhD Thesis. -Australian National University, 1998.
18. *Sanesi M., Cingolani A., Tonelli P.L., Franzosini P.* // Thermodynamic and Transport Properties of Organic Salts. IUPAC Chemical Data Ser. № 28 / Eds. P. Franzosini, M. Sanesi. -Oxford: Pergamon Press, 1980.
19. *Лувер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Т. 2.
20. *Dickinson J.R., Johnson K.E.* // J. Mol. Spec. -1970. -**36**. -P. 1—7.
21. *Bergman J.G., Cotton F.A.* // Inorg. Chem. -1966. -**5**, № 8. -P. 1420—1424.
22. *Bergman J.G., Cotton F.A.* // Ibid. -1966. -**5**, № 7. -P. 1208—1213.

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

Поступила 30.11.2010

УДК 621.794.42:546.56

Л.М. Егорова, В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова, В.В. Даценко, О.И. Юрченко, М.А. Добриян

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ РАСТВОРЕНИЯ α -ЛАТУНИ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Показано, что определение механизма растворения α -латуни возможно при использовании величин E_a , определенных для отдельных участков зависимости $\lg v = 1/T$. Лимитирующей стадией растворения латуни Л-62 с ростом температуры становится диффузия, что более выражено для растворов с добавкой NH_4Cl . Снятие кинетических ограничений растворения латуни связано с облегчением ионизации медной компоненты сплава с ростом температуры.

ВВЕДЕНИЕ. Развитие учения о механизме химического растворения металлов и сплавов важно как с теоретической, так и с практической точки зрения. Для получения обоснованных представлений о процессах растворения металлов с целью познания их механизма, управления протеканием отдельных стадий и процессом в целом необходимы знания о кинетике процесса и природе элементарных актов. Это относится к исследованию физико-химических закономерностей химического растворения меди и ее сплавов. Изучение механизма и кинетики данных реакций имеет значение не только с позиций обогащения теоретических представлений о путях растворения меди и медных сплавов в различных средах, но и о поведении других многовалентных металлов в аналогичных условиях.

Важными параметрами процесса растворения металлов с позиций формальной кинетики являются скорость и энергия активации. В работах [1–3] изучена кинетика растворения меди в хлоридных растворах. Согласно температурным зависимостям констант скорости реакции ($\lg k = 1/T$) найдены энергии активации (E_a) растворения меди в различных хлоридных растворах: $\text{FeCl}_3 - E_a = 12.8 \pm 1.02 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\text{CuCl}_2 - E_a = 22.5 \pm 1.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [3]. Значения E_a для медно- и железохлоридных растворов свидетельствуют о диффузионном лимитировании процесса. Довольно высокое значение $E_a = 31.8 \pm 2.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ растворения меди в медно-аммиачных растворах свидетельствует о смешанном диффузионно-кинетическом контроле реакции [1, 2]. Однако в литературе мало сведений о кинетических параметрах химического растворения сплавов меди, в частности α -латуней. В то же время подобные данные могут быть полезными с практической точки зрения. Варьирование скорости реакции можно использовать как для ин-

тенсификации, так и для торможения процесса растворения латуней в различных технологиях, оптимизации процессов размерного травления латуней, нахождения методов их противокоррозионной защиты и разработки новых составов травильных растворов.

Цель работы — определение энергии активации химического растворения латуни Л-62 в растворах хлорида железа (III) с различными добавками и выяснение механизма гетерогенного процесса в зависимости от условий его протекания.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Кинетику растворения α -латуни изучали методом вращающегося дискового электрода (ВДЭ), позволившего получить хорошо воспроизводимые результаты. Диски изготавливали из латуни марки Л-62. Скорость вращения электрода варьировали в интервале $0-90 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$. Скорость вращения ВДЭ $\omega = 74 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$ позволяет имитировать гидродинамические условия струйного травления металлов в производственных условиях.

Концентрации ионов Cu(II) и Zn(II) определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Сатурн при длине волны для цинка 213.9, для меди — 324.8 нм.

Определение энергии активации растворения латуни Л-62 в хлоридных растворах возможно несколькими методами. Они могут использоваться при нормальном поведении скорости реакции (v) в зависимости от температуры, когда v увеличивается с ростом температуры, что характерно для большинства простых реакций. Подобные $v-T$ зависимости получены при растворении латуни Л-62 в растворах хлорида железа (III) с добавками NH_4Cl и HCl (рис. 1).

Нормальное температурное поведение v определяется зависимостью константы скорости реакции от температуры согласно уравнению Арре-

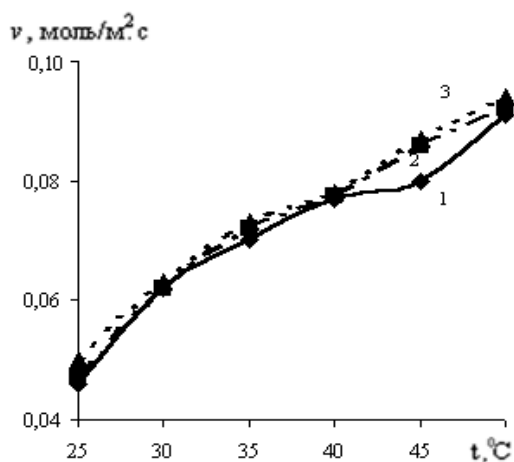


Рис. 1. Температурная зависимость скорости растворения латуни Л-62 в растворах 1.0 М FeCl₃ с добавкой NH₄Cl концентрации, моль/л: 1 — 0.75; 2 — 1.0; 3 — 1.55.

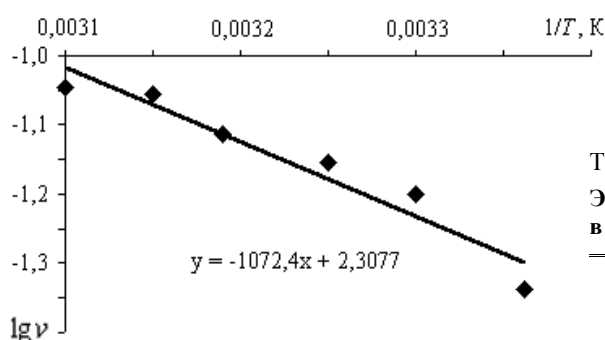


Рис. 2. Зависимость $\lg v$ — $1/T$ при растворении латуни Л-62 в растворе состава, моль/л: 1.0 FeCl₃ + 0.75 NH₄Cl.

ниуса. Для реакций, закон действующих масс которых неизвестен, может применяться закон Аррениуса в общей форме [4]:

$$v = A_c e^{-E_a/RT},$$

где множитель A_c не зависит от температуры. Поскольку для процесса ионизации латуни Л-62 вид закона действующих масс неизвестен, для определения E_a использовалась общая форма закона Аррениуса.

Первый метод определения E_a заключался в построении зависимостей $\lg v$ — $1/T$ и определении энергии активации по тангенсу угла наклона прямых. Пример построения прямой $\lg v$ — $1/T$ приведен на рис. 2. Согласно данной графической зависимости, $E_a =$

$= -\tan \alpha \cdot 2.3 \cdot R = -(-1072.4) \cdot 2.3 \cdot 8.31/1000 = 20.5$ кДж/моль. В табл. 1 (2-й столбец) приведены результаты расчетов E_a для всех исследованных растворов.

Второй подход в определении E_a основывается на том, что в гетерогенно-химических процессах, к которым относится ионизация латуни, выделяются отдельные стадии, среди которых обязательны: диффузия реагирующих веществ к поверхности раздела (или продуктов реакции от границы раздела фаз) и собственно химическая реакция. Протекание реакции в диффузионной или кинетической области зависит от нескольких факторов, среди которых выделяются температура и перемешивание раствора. Изменение лимитирующей стадии реакции с ростом температуры связано с различной температурной зависимостью скорости диффузии и скорости реакции. Как правило, энергия активации химической реакции (в рассматриваемом случае акта ионизации компонентов латуни) больше, чем энергии активации процесса диффузии. Поэтому с повышением температуры скорость реакции растет быстрее, при этом общая скорость процесса лимитируется диффузи-

Т а б л и ц а 1

Энергия активации растворения латуни Л-62 (E_a , кДж/моль) в хлоридных растворах, определенная различными методами

Состав раствора, моль/л	E_a , установленная по линиям тренда зависимости $\lg v$ — $1/T$			
	по всему температурному интервалу 298–323 К	для определенных температурных интервалов		
		T , К	E_a	$E_{a \text{ ср}}$
1.0 FeCl ₃ + 0.75 HCl	17.6	298–303	39.8	27.7
		303–323	15.6	
1.0 FeCl ₃ + 1.0 HCl	17.6	298–303	36.9	26.7
		303–323	16.4	
1.0 FeCl ₃ + 1.5 HCl	16.7	298–308	30.8	21.7
		308–323	12.5	
1.0 FeCl ₃ + 0.75 NH ₄ Cl	20.5	298–303	41.9	23.0
		303–318	23.4	
		318–323	3.7	
1.0 FeCl ₃ + 1.0 NH ₄ Cl	21.6	298–303	38.5	22.4
		303–318	25.1	
		318–323	3.7	
1.0 FeCl ₃ + 1.5 NH ₄ Cl	19.0	298–303	36.7	21.3
		303–318	21.7	
		318–323	5.4	

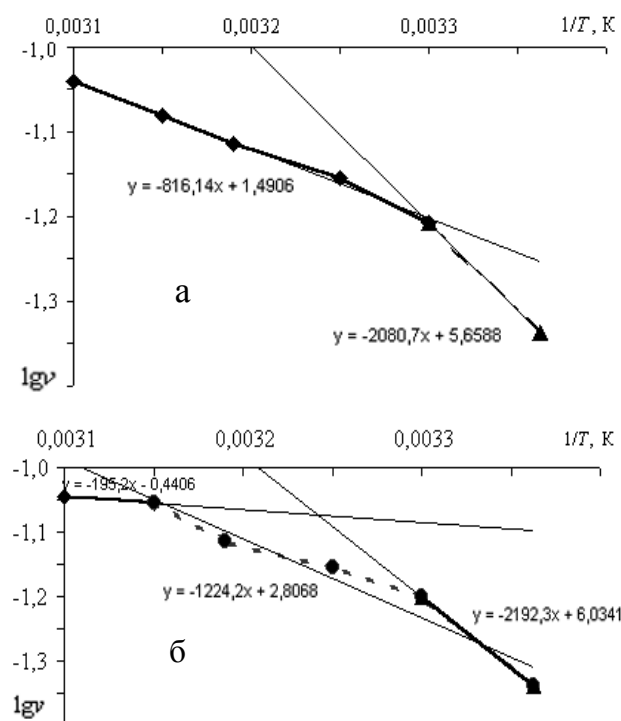


Рис. 3. Зависимость $\lg v$ — $1/T$ в кинетической и диффузионной области при растворении латуни Л-62 в растворах состава, моль/л: $1.0\text{FeCl}_3 + 0.75\text{HCl}$ (а) и $1.0\text{FeCl}_3 + 0.75\text{NH}_4\text{Cl}$ (б).

ей. В этом случае на зависимостях $\lg v$ — $1/T$ можно выделить участки с разными наклонами, что и наблюдается на рис. 2. Примеры графического определения E_a для различных областей процесса приведены на рис. 3. При травлении латуни в растворах с добавкой HCl наблюдаются два прямолинейных участка зависимостей $\lg v$ — $1/T$ (рис. 3, а), а для растворов с добавкой NH_4Cl — три прямолинейных участка (рис. 3, б), средний из которых соответствует области, переходной от кинетического к диффузионному ограничению процесса. Результаты расчетов E_a для различных областей процесса приведены в табл. 1 (4-й столбец). Более резкое падение E_a с ростом температуры свидетельствует о снятии кинетических затруднений и выраженности диффузионного лимитирования при растворении латуни в растворах с компонентом NH_4Cl .

Во всех экспериментах по растворению α -латуни скорость вращения ВДЭ, изготовленного из сплава Л-62, равнялась 74 об/с. При низких температурах данная скорость перемешивания раствора снимает ограничения диффузии, но при повышении температуры гидродинамические условия не могут обеспечить необходимого подвода реагентов к межфазной границе или отвода продуктов реакции от поверхности латуни.

В 5-м столбце табл. 1 показаны значения E_a , усредненные по отдельным температурным областям. Сравнение с первым методом определения E_a (2-й столбец) показывает превышение $E_{a\text{ ср}}$, что особенно выражено для растворов с добавкой соляной кислоты. Для хлоридных растворов с добавкой NH_4Cl данные значения E_a практически одинаковы.

Энергию активации также можно рассчитать (третий метод) по уравнению

$$E_a = \frac{\ln v_{T_2} / v_{T_1} \cdot R T_1 T_2}{T_2 - T_1},$$

используя значения скорости растворения α -латуни для двух известных температур. Исходные данные для расчета и расчетные величины E_a приведены в табл. 2. С увеличением температуры отмечается уменьшение энергии активации растворения латуни. Среднее значение E_a (табл. 2) близко

Т а б л и ц а 2

Расчетные значения энергии активации растворения латуни Л-62 в хлоридных растворах

T, K	1.0FeCl ₃ + 0.75HCl			1.0FeCl ₃ + 0.75NH ₄ Cl		
	v, моль/м ² ·с	E_a , кДж/моль	γ_5	v, моль/м ² ·с	E_a , кДж/моль	γ_5
298	3.02	46.8	1.32	3.02	50.6	1.36
303	4.0	—	—	4.1	—	—
303	4.0	20.2	1.14	4.1	14.7	1.11
308	4.56	—	—	4.55	—	—
308	4.56	15.2	1.1	4.55	16.7	1.11
313	5.0	—	—	5.03	—	—
313	—	—	—	5.03	19.6	1.14
318	—	—	—	5.73	—	—
318	—	—	—	5.73	3.3	1.02
323	—	—	—	5.82	—	—
$E_{a\text{ ср}}$	—	27.4	—	—	21.0	—

к $E_{a\text{ ср}}$ (5-й столбец табл. 1) для растворов одинаковых составов.

В табл. 2 приведены температурные коэффициенты скорости реакции γ_5 . Величина γ_5 должна изменяться в зависимости от E_a согласно уравнению [4]:

$$\gamma_5 \approx 1 + \frac{\Delta T \cdot E_a}{RT_1^2}.$$

В интервале $E_a = 10\text{--}50$ кДж/моль это соответствует изменению γ_5 от 1.06 до 1.35. Величина γ_5 изучаемой реакции практически укладывается в данный интервал.

С ростом температуры механизм растворения латуни Л-62 меняется. Определенные величины энергии активации достаточно малы. Для большинства химических процессов E_a лежит в интервале $50\text{--}250$ кДж/моль [5]. Если $E_a < 40$ кДж/моль, то реакция идет очень быстро [6]. Малые величины E_a свидетельствуют об участии в реакции не молекул, а атомов или радикалов. Для взаимодействия ионов E_a близка к нулю. В изучаемой реакции растворения α -латуни принимают участие атомы и ионы, что проявляется в невысоком значении E_a в кинетической области. Показателем большого числа активных частиц является отношение E_a/T [7]. Если отношение $E_a/T < 50$ кал/К ($T = 300$ К), то доля активных частиц больше 10^{-10} , чему соответствует очень высокая скорость взаимодействия. В рассматриваемом случае отношение E_a/T для кинетической области протекания процесса изменяется в пределах $24.5\text{--}33$ кал/К.

Причиной изменения природы лимитирующей стадии растворения латуни Л-62 с ростом температуры является изменение коэффициентов селективности (Z) растворения компонентов сплава (рис. 4). Коэффициент селективности растворения цинка больше Z_{Cu} практически по всему температурному интервалу. Максимальная разница между Z_{Zn} и Z_{Cu} наблюдается в области температур $30\text{--}35^\circ\text{C}$ (добавки NH_4Cl) и 30°C (добавки HCl). Для растворов с добавкой HCl температурный интервал, в котором выражена селективность растворения Zn , уже, чем для растворов с добавкой NH_4Cl . Кроме того, для солянокислых растворов характерно волнообразное изменение коэффициентов селективности компонентов сплава (рис. 4, б). При растворении латуни в растворах с добав-

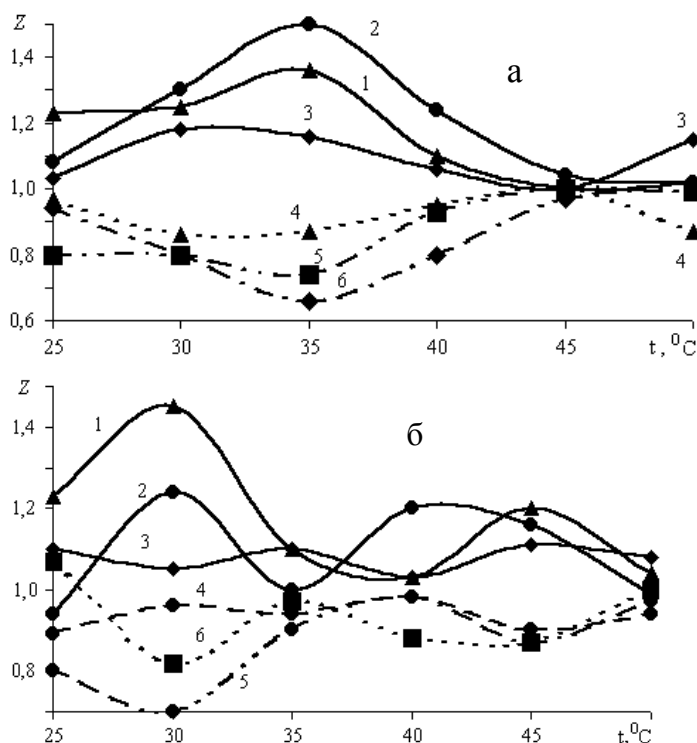


Рис. 4. Зависимость коэффициентов селективности растворения компонентов латуни Л-62: 1–3 — Z_{Zn} , 4–6 — Z_{Cu} в растворах состава, моль/л: 1, 5 — $1.0\text{FeCl}_3 + 0.75\text{NH}_4\text{Cl}$; 2, 6 — $1.0\text{FeCl}_3 + 1.0\text{NH}_4\text{Cl}$; 3, 4 — $1.0\text{FeCl}_3 + 1.5\text{NH}_4\text{Cl}$ (а); 1, 5 — $1.0\text{FeCl}_3 + 0.75\text{HCl}$; 2, 6 — $1.0\text{FeCl}_3 + 1.0\text{HCl}$; 3, 4 — $1.0\text{FeCl}_3 + 1.5\text{HCl}$ (б).

кой NH_4Cl селективность растворения Zn уменьшается в порядке изменения $C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$: $1.0 > 0.75 > 1.5$ (рис. 4, а). Для растворов с добавкой HCl при возрастании C_{HCl} селективность растворения цинка уменьшается только в интервале температур до 35°C .

Сближение значений Z_{Zn} и Z_{Cu} при растворении латуни в растворах с компонентом NH_4Cl начинается с температуры 35°C , а для растворов с HCl — с 30°C . Именно при этих температурах существенно уменьшается величина E_a . Равномерность растворения сплава достигается при 50°C при концентрациях NH_4Cl $0.75\text{--}1.0$ М и при 45°C — при $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 1.5$ М (рис. 4, а). Высокая концентрация хлоридных добавок NH_4Cl и HCl при 50°C вызывает некоторое расхождение Z_{Zn} и Z_{Cu} .

Для растворов с добавкой NH_4Cl прослеживается корреляция: уменьшение E_a с температурой сопровождается уменьшением Z_{Zn} и возрастанием Z_{Cu} . Таким образом, кинетические затруднения уменьшаются при облегчении растворения медной компоненты сплава. Это подтверждается резуль-

татами по влиянию концентрации ионов хлора в растворе на энергию активации (4-й столбец табл. 1). При одинаковой температуре увеличение C_{Cl^-} вызывает уменьшение E_a независимо от вида хлоридной добавки. Однако для растворов с компонентом NH_4Cl уменьшение E_a более выражено. Таким образом, снижение pH растворов определяет более медленный переход от кинетических к диффузионным затруднениям растворения латуни. Кислотность же раствора более влияет на ионизацию цинкового компонента сплава.

В области диффузионного ограничения растворения латуни E_a выше для растворов с добавкой HCl , из чего можно сделать предположение, что решающее значение имеет отвод продуктов реакции от межфазной границы. Косвенно скорость диффузии можно оценить по коэффициентам диффузии ионов меди и цинка. При 25 °C $D_0 \cdot 10^9$, $m^2 \cdot s^{-1}$ соответственно равны: $\frac{1}{2}Cu^{2+}$ — 0.75, Zn^{2+} — 0.71 [8].

ВЫВОДЫ. Определение величины энергии активации гетерогенной реакции растворения α -латуни возможно любым из трех рассмотренных методов. Усредненные значения E_a дают возможность приблизительно судить о механизме процесса. Среднее значение E_a , определенное различными методами, в случае растворения латуни в растворах с компонентами $FeCl_3$ и NH_4Cl практически неизменно. Для растворов $FeCl_3 + HCl$ характерен больший разброс средних значений E_a , менее приемлемым является метод определения E_a по линиям тренда зависимости $lgv—1/T$ по всему исследованному температурному интервалу.

Обоснование механизма растворения α -латуни возможно при использовании величин E_a , определенных для участков зависимости $lgv—1/T$, имеющих различный наклон. Лимитирующей стадией растворения латуни Л-62 с ростом температуры становится диффузия, что более выражено для растворов с добавкой NH_4Cl .

Снятие кинетических ограничений растворения латуни связано с облегчением ионизации медной компоненты сплава с ростом температуры.

РЕЗЮМЕ. Показано, що визначення механізму розчинення α -латуні можливо при використанні величин E_a , які визначені для певних ділянок залежності ($lgv—1/T$). Стадією, яка лімітує розчинення латуні Л-62, з ростом температури становиться дифузія, що більш виражено для розчинів з добавкою NH_4Cl . Зняття кінетичних лімітувань розчинення латуні пов'язано з полегшенням іонізації мідної компоненти сплаву з ростом температури.

SUMMARY. It was shown that determination of α -brass dissolution mechanism is possible with the use of E_a values which were determined for certain sections of $lgv—1/T$ dependence. Under the temperature increasing diffusion becomes the limiting stage of Cu62 brass dissolution. It is more expressed for the solutions with NH_4Cl addition. The elimination of kinetics limitation of brass dissolution is bound with the promotion of copper component ionization with temperature increasing.

1. Хоботова Э.Б. Автореф. дис. ... докт. хим. наук: -Харьков, 2003.
2. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. // Вестн. Харьков. ун-та. -1993. -№ 377. -С. 92—95.
3. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Егорова Л.М., Добриян М.А. // Наук. праці Донецького нац.-техн. ун-ту. Сер. Хімія і хім. технолог. -2008. -№ 137 (11). -С. 52—61.
4. Ершов Ю.А., Попков В.А., Берлянд А.С. и др. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов / Под ред. Ю.А. Ершова. -М.: Высш. шк., 2002.
5. Каратетьяни М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. -М.: Химия, 1981.
6. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия / Под ред. К.И. Евстратовой. -М.: Высш. шк., 1990.
7. Киреев В.А. Курс физической химии. -М.: Химия, 1975.
8. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.

Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет
НИИ химии при Харьковском национальном университете им. В.Н. Каразина

Поступила 22.10.2010

ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И pH НУЛЕВОГО ЗАРЯДА ОКСИГИДРАТОВ $M_xMn_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ НА ПОДВИЖНОСТЬ АДсорБИРОВАННЫХ ИОНОВ Cu(II)

Для оксигидратов состава $M_xMn_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ изучено влияние свойств поверхности (pH нулевого заряда, микропористость) на подвижность адсорбированных ионов Cu(II). Найдено, что протонодонорная модификация оксигидратов Zr, Al, Sn и Ti с помощью введения гидроксида Mn позволяет направленно изменять соотношение положительно и отрицательно заряженных поверхностных OH-групп. Возрастание количества вводимого гидроксида Mn приводит к уменьшению подвижности адсорбированных ионов Cu(II) вследствие увеличения концентрации поверхностных комплексов с ионами Cu^{2+} . Увеличение микропористости образцов до 80 % и более также приводит к снижению величины подвижности адсорбированных ионов.

ВВЕДЕНИЕ. Неорганические нанопористые полимеры, к которым можно отнести получаемые золь-гель полимеризацией аморфные оксигидраты с высокой концентрацией формульной и хемосорбированной воды, характеризуются низкой энергией связи с ионным адсорбатом, и, как следствие, высокой скоростью сорбционно-десорбционных процессов [1]. Оксигидраты перспективны во многих областях современной науки и техники, в частности, в качестве сорбентов и катализаторов, ионообменных материалов, мембран и электролитов. Большинство изученных в настоящее время сорбентов этого типа построено из нейтральных составляющих, например, гидратированные оксиды Al, Ti, Zr, тогда как наиболее актуальные технологические задачи связаны с целевым извлечением из водных растворов либо катионов, либо анионов. Протонодонорная или протоноакцепторная модификация нейтральных каркасов создает возможность направленного изменения заряда поверхности, позволяющую регулировать соотношение концентраций положительно и отрицательно заряженных поверхностных групп и управлять зарядовой селективностью сорбентов и мембран на основе неорганических соединений [2, 3]. Ранее [3] нами было обнаружено влияние точки нулевого заряда оксигидратов на подвижность адсорбированных ионов Cu(II). Цель данной работы — изучение влияния текстуры поверхности двойных оксигидратов состава $M_xMn_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ на величину подвижности адсорбированных катионов Cu(II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Величины удельной поверхности и доли микропор (по методу Дубинина–Радушкевича) рассчитывали из изотерм термической десорбции азота (ТДА) с предваритель-

ным активированием поверхности в токе азота при 150 °С на протяжении 2 ч. Подвижность адсорбированных ионов Cu(II) определяли по коэффициенту диффузии при адсорбции из 0.5 М раствора $CuCl_2$ [4]. Эффективные величины концентрации положительно и отрицательно заряженных поверхностных групп рассчитывали на основании максимальных величин поглощения катионов Pb(II) и анионов Cl^- (по количеству выделившихся в раствор гидроксильных групп при исходном значении pH 1.7). При этом использовали долю удельной поверхности, приходящуюся на поры с радиусом, превышающим 1 нм, то есть так называемую внешнюю поверхность.

На рис. 1 представлены зависимости удельного объема пор от их радиуса некоторых индивидуальных и двойных оксигидратов. Индивидуальный оксигидрат $MnO(OH)_2$ характеризуется наименьшим удельным объемом пор во всем диапазоне значений радиуса пор. При этом для индивидуальных оксигидратов Ti и Al и двойных оксигидратов на их основе характерны выраженные пики в полученных зависимостях в диапазоне значений радиуса пор от 1.5 до 2.2 нм. Величины внешней удельной поверхности, эффективных концентраций поверхностных групп, а также преобладающего радиуса пор указаны в таблице, а зависимости доли микропор от количества введенного гидроксида марганца — на рис. 2, а.

Повышение количества вводимого при синтезе оксигидрата марганца приводит к снижению величины подвижности адсорбированных катионов, причем главной причиной этого нельзя считать повышение доли микропор, как следует из сопоставления рисунков 2, а и 2, б. В оксигидратах на

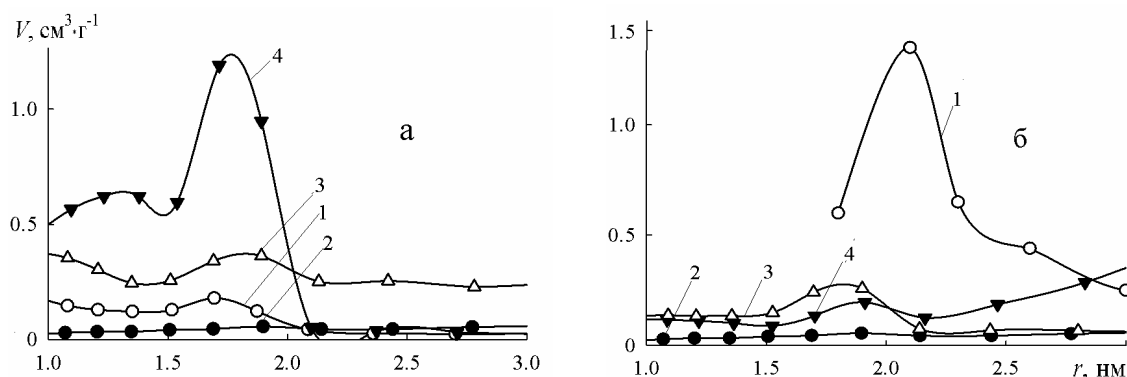


Рис. 1. Зависимости удельного объема пор от радиуса пор индивидуальных и двойных оксигидратов на основе Ti (а) и Al (б): 1 — $M_xO_y \cdot nH_2O$; 2 — $MnO(OH)_2$; 3 — $M_{0.8}Mn_{0.2}O_y \cdot nH_2O$; 4 — $M_{0.6}Mn_{0.4}O_y \cdot nH_2O$.

Величина "внешней" удельной поверхности, эффективные концентрации поверхностных групп, доля микропор, преобладающий и средний радиус пор оксигидратов

Оксигидрат	$S_{\text{вн}}, \pm 20 \%, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1} (150^\circ \text{C})$	$X(-SOH_2^+)/X(-SO_3^-), \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{r<1} \cdot V, \text{ 100, \%}$	$r_1; r_2, \text{ нм}$
$ZrO_2 \cdot nH_2O$	51	0.7/0.9	3	2.3; 3.8
$Zr_{0.8}Mn_{0.2}O_y \cdot nH_2O$	77	0.8/1.4	66	1.7; 1.8
$Zr_{0.6}Mn_{0.4}O_y \cdot nH_2O$	58	0.6/0.8	85	—
$TiO_2 \cdot nH_2O$	55	1.1/1.9	56	1.7; 2.2
$Ti_{0.8}Mn_{0.2}O_2 \cdot nH_2O$	144	0.5/1.4	36	1.8; 3.2
$Ti_{0.6}Mn_{0.4}O_2 \cdot nH_2O$	167	0.4/1.1	39	1.7; 1.5
$SnO_2 \cdot nH_2O$	68	0.2/1.0	38	—
$Sn_{0.8}Mn_{0.2}O_2 \cdot nH_2O$	43	0.5/1.0	57	1.6; 1.2
$Sn_{0.6}Mn_{0.4}O_2 \cdot nH_2O$	35	0.4/1.2	82	2.6; 2.2
$Al_2O_3 \cdot nH_2O$	77	1.1/1.3	15	2.1; 4.3
$A_{0.8}Mn_{0.2}O_y \cdot nH_2O$	64	0.7/1.2	24	3.5; 4.2
$A_{0.6}Mn_{0.4}O_y \cdot nH_2O$	150	1.0/1.7	25	1.9; 3.6
$MnO(OH)_2$	72	0.1/2.2	7	—; 16.6

основе оксидов Al и Ti при введении и увеличении количества введенного оксигидрата марганца доля микропор не достигает 40 %, что не может существенным образом сказываться на величине подвижности адсорбированных ионов. С наибольшей вероятностью снижение величины подвижности при увеличении введенного количества оксигидрата марганца вызвано перераспределением поверхностных групп с положительным и отрицательным зарядом в сторону увеличения доли последних и, соответственно, доли поверхностных

комплексов двухзарядных ионов меди, связанных с двумя отрицательно заряженными поверхностными центрами. В случае присутствия на поверхности оксигидратов положительно или нейтрально заряженных групп (при нейтральных значениях равновесного pH, что характерно для амфолитов) существенный вклад в величину подвижности вносят поверхностные комплексы гидролизных ионов [5]. Очевидно, что связанные с поверхностными группами водородной связью однозарядные ионные фрагменты MOH^+ более подвижны по сравнению с двухзарядными ионами.

На рис. 3 представлены зависимости эффективной поверхностной концентрации отрицательно и положительно заряженных групп оксигидратов, а также подвижности ионов Cu (II) от положения точки нулевого заряда.

Увеличение pH нулевого заряда приводит к возрастанию доли анионообменных реакций и поверхностного комплексобразования ионов Cu (II). Благодаря внешне-сферному характеру поверхностных комплексов оксигидратов величина подвижности ионов также возрастает.

Таким образом, проведенное исследование показало, что протонодонорная модификация оксигидратов позволяет направленно изменять соотношение положительно и отрицательно заряженных групп и зарядовую селективность оксигидратов. Увеличение количества вводимого гидроксида Mn приводит к снижению подвижности адсорбированных ионов Cu (II) вследствие уве-

tage of micro pores till 80 % and more lead to reduce a mobility of adsorbed ions of Cu (II) too.

1. Gleiter H. // Acta Materialia. -2000. -**48**, № 1. -Р. 1—29.
2. Беляков В.Н., Яценко Т.В., Мальцева Т.В., Пальчик А.В. // Журн. прикл. химии. -2009. -**82**,

вып. 5. -С. 753—756.

3. Мальцева Т.В., Куделко Е.О., Яценко Т.В., Беляков В.Н. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 3. -С. 28—33.
4. Helfferich F. Ion Exchange. -New York: Mc. Graw Hill, 1962.
5. Печенюк С.И. // Успехи химии. -1992. -**61**, вып. 4. -С. 711—733.

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

Поступила 30.12.2010

УДК 542.943:547.571

Е.В. Потапенко, П.Ю. Андреев, І.П. Погорелова

КАТАЛИТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ ЕТИЛБЕНЗЕНУ ОЗОНОМ У РОЗЧИНІ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

Досліджено реакцію озонування етилбензену в оцтовій кислоті в присутності ацетату Со(ІІ). Встановлено, що добавка CF_3COOH у каталітичну систему значною мірою підвищує активність окисненої форми кобальту в реакції з етилбенzenом. Визначено кінетичні параметри основних стадій каталітичного циклу.

ВСТУП. Озонування етилбензену в оцтовій кислоті супроводжується руйнуванням ароматичної системи (озонолізом), вихід продуктів окиснення етильної групи залежить від глибини окиснення і коливається в межах від 8.9 до 18 % [1]. Основним продуктом реакції зі збереженою ароматичною структурою є ацетофенон, в значно меншій кількості утворюється 1-фенілетанол, бензойна кислота з'являється в системі на глибоких стадіях окиснення. В той же час відомо [2], що селективне озонування метилбензенів в оцтовій кислоті можливе в присутності солей металів змінної валентності, найбільш ефективним з яких є ацетат Со(ІІ). Однак питання використання каталізаторів при окисненні етилбензену озоном у літературі не розглядалося. Тому в даній роботі наведено результати досліджень реакції окиснення етилбензену озоном в оцтовій кислоті в присутності ацетату Со(ІІ). Інтерес до цієї проблеми пов'язано з пошуком перспективних шляхів отримання ацетофенону.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Окиснення етилбензену проводили в скляному герметичному термостатованому реакторі, забезпеченому швидкісною турбінною мішалкою і барботером діаметром 3 мм. При працюючій мішалці в реактор завантажували 0.05 л льодяної оцтової кислоти, необхідну кількість етилбензену, ка-

талізатора і подавали озоноповітряну суміш. При швидкості обертання мішалки 29.2 с^{-1} і швидкості подачі озоноповітряної суміші $6.0 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$ окиснення перебігало в кінетичній області.

Концентрацію озону на виході з реактору у газовій фазі визначали спектрофотометрично по поглинанню в області 254—259 нм, концентрацію Со(ІІІ) у реакційній суміші — фотометричним методом, вимірюючи значення оптичної густини на приладі КФК-2 ($\lambda = 315 \text{ нм}$, кювета 30 мм).

Етилбензен та продукти його окиснення аналізували методом газорідинної хроматографії на хроматографі з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці довжиною 2 м, заповненої носієм (хроматон N-AW-DMCS), з нанесеною на нього нерухомою фазою поліетиленглікольадипінату в кількості 15 % від ваги носія. Бензойну кислоту аналізували у вигляді її метилового естеру [3].

Константу швидкості взаємодії озону з етилбенzenом та ацетатом Со(ІІ) визначали по методиці, яка описана в роботі [4]. Кінетику окиснення етилбензену Со(ІІІ) вивчали по зниженню концентрації Со(ІІІ). Значення констант швидкостей розраховували виходячи з рівняння:

$$-\frac{d[\text{Co}^{3+}]}{dt} = k_0[\text{Co}^{3+}] + k[\text{Co}^{3+}][\text{ArCH}_2\text{CH}_3],$$

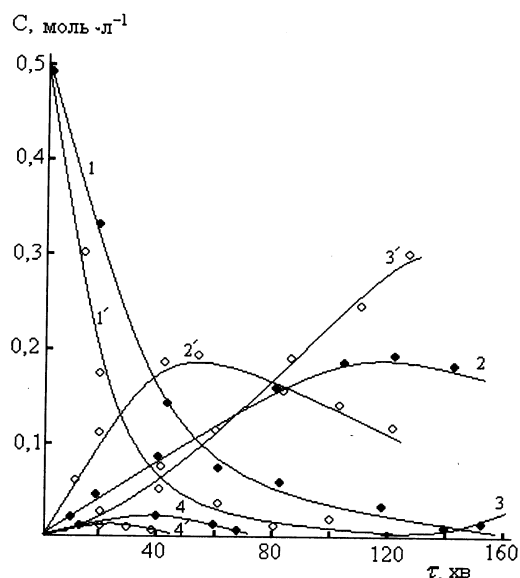
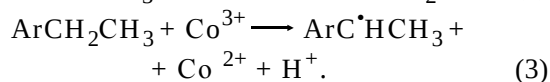
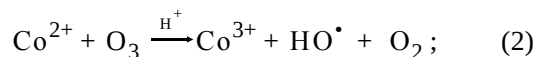
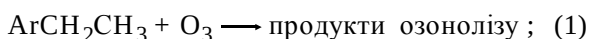


Рис. 1. Кінетичні криві витрачання етилбензену та накопичення продуктів реакції при 20 (1–4) та 100 °С (1'–4'): 1,1' — етилбензен; 2,2' — ацетофенон; 3,3' — бензойна кислота; 4,4' — 1-фенілетанол. $[ArCH_2CH_3] = 0.5$; $[O_3] = 4 \cdot 10^{-4}$; $[Co(II)] = 0.14$ моль·л⁻¹.

де $k_0[Co^{3+}]$ — доданок, який враховує відновлення $Co(III)$ в реакції з розчинником.

У присутності ацетату $Co(II)$ з перших хвилин подачі озонітної суміші колір розчину змінюється від рожевого, характерного для Co^{2+} , до темно-зеленого, характерного для Co^{3+} , і вже через 10 хв майже 95 % кобальту переходить у трохвалентний стан. Основним напрямком реакції є окиснення бокового ланцюга, серед одержаних продуктів ідентифіковано: 1-фенілетанол, ацетофенон та бензойну кислоту (рис. 1). Призупинення подачі озону приводить до гальмування реакції окиснення етилбензену і переходу Co^{3+} у Co^{2+} .

Отримані експериментальні дані свідчать, що в умовах дослідів озон в першу чергу реагує з каталізатором (реакція (2)), що дозволяє уникнути атаки озону на подвійні зв'язки алкілбензену (реакція (1)). Безпосереднє окиснення алкільної групи відбувається при взаємодії етилбензену з окисненою формою кобальту (реакція (3)):



Враховуючи, що константа швидкості взаємодії озону з етилбенzenом майже на два порядки вище константи швидкості взаємодії етилбензену з Co^{3+} (табл. 1), максимальна селективність можлива лише при близьких концентраціях каталізатора і субстрату та високій температурі, що і підтверджується експериментом (табл. 2).

Якщо при 20 °С основним продуктом реакції зі збереженою ароматичною структурою є ацетофенон (бензойна кислота з'являється на глибоких стадіях окиснення), то з ростом температури концентрація кетону проходить через максимум і він стає проміжним продуктом, а ароматична кислота — основним (рис. 1).

З метою пошуку каталітичної системи, яка б

Т а б л и ц я 1

Кінетичні параметри елементарних реакцій при каталітичному окисненні етилбензену озonom в оцтовій кислоті при 20 °С

Реакція	$[CF_3COOH]$, моль·л ⁻¹	k , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
(1)	—	0,93
	2.0	0,91
(2)	—	$9.3 \cdot 10^2$
	2.0	$4.9 \cdot 10^2$
(3)	—	$6.2 \cdot 10^{-4}$
	2.0	$6.8 \cdot 10^{-3}$

Т а б л и ц я 2

Вплив концентрації каталізатора та температури на вихід продуктів реакції і селективність (S) окиснення етилбензену по алкільній групі ($[ArCH_2CH_3] = 0.5$; $[O_3] = 4 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹)

T, °C	$[Co(II)]$, моль·л ⁻¹	$\tau_{окис}$, хв	Продукти окиснення, моль·л ⁻¹		S, %
			Ацетофенон	Бензойна кислота	
20	0.06	185	0.120	0.006	25.2
20	0.10	175	0.151	0.011	32.3
20	0.14	160	0.182	0.025	41.4
20	0.18	160	0.179	0.026	41.0
40	0.14	150	0.177	0.086	52.6
60	0.14	140	0.171	0.153	64.8
80	0.14	130	0.154	0.226	76.0
100	0.10	130	0.109	0.284	78.6
100	0.14	120	0.122	0.306	85.6
100	0.18	120	0.123	0.310	86.6

дозволила проводити селективне окиснення етилбензену при низьких температурах, було проведено дослідження процесу озонування етилбензену в оцтовій кислоті в присутності ацетату Co(II) та трифтороцтової кислоти [5, 6]. Отримані експериментальні дані свідчать, що введення в каталітичну систему трифтороцтової кислоти дозволяє вже при 20°C значною мірою підвищити селективність процесу (рис. 2), окиснення відбувається переважно з утворенням ацетофенону (71.3 %). Як і за відсутності CF_3COOH , з перших хвилин встановлюється стаціонарна концентрація Co^{3+} , що не змінюється впродовж всього часу окиснення.

Підвищення активності Co^{3+} у реакції з етилбенzenом у присутності сильної кислоти (табл. 1) пов'язано з деструкцією кластерних комплексів $[\text{Co}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{AcOH})_3]\text{OAc}$, утворенням мономерних частинок та підвищенням електрофільності атома металу [7].

Дослідження впливу CF_3COOH на каталітичне озонування етилбензену показало, що ефективність сильної кислоти проявляється у вузькому інтервалі концентрацій (табл. 3).

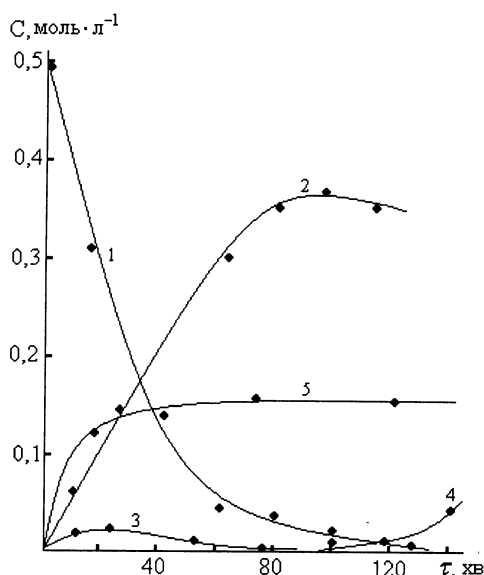


Рис. 2. Окиснення етилбензену озonom в оцтовій кислоті в присутності трифтороцтової кислоти і ацетату Co(II) при 20°C : 1 — етилбензен; 2 — ацетофенон; 3 — 1-фенілетанол; 4 — бензойна кислота; 5 — Co(III) . $[\text{ArCH}_2\text{CH}_3] = 0.5$; $[\text{O}_3] = 4 \cdot 10^{-4}$; $[\text{Co(II)}] = 0.14$; $[\text{CF}_3\text{COOH}] = 2.0$ моль·л $^{-1}$.

Т а б л и ц я 3

Вплив концентрації трифтороцтової кислоти і температури на вихід продуктів реакції, селективність (S) окиснення етилбензену по алкільній групі та початкову швидкість витрачання субстрату ($[\text{ArCH}_2\text{CH}_3] = 0.5$; $[\text{O}_3] = 4 \cdot 10^{-4}$; $[\text{Co(II)}] = 0.14$ моль·л $^{-1}$)

$T, ^\circ\text{C}$	$[\text{CF}_3\text{COOH}]$, моль·л $^{-1}$	$W_0 \cdot 10^4$, моль·л $^{-1}$ ·с $^{-1}$	$\tau_{\text{окис}},$ хв	Продукти окиснення, моль·л $^{-1}$		$S, \%$
				Ацето- фенон	Бензойна кислота	
20	1.0	1.4	155	0.284	0.043	65.3
20	1.5	1.8	145	0.312	0.047	71.8
20	2.0	2.1	130	0.334	0.051	77.0
20	2.5	1.7	150	0.325	0.081	81.1
20	3.0	1.3	160	0.321	0.102	84.6
40	2.0	2.4	120	0.287	0.129	83.2
60	2.0	2.6	110	0.247	0.202	89.8

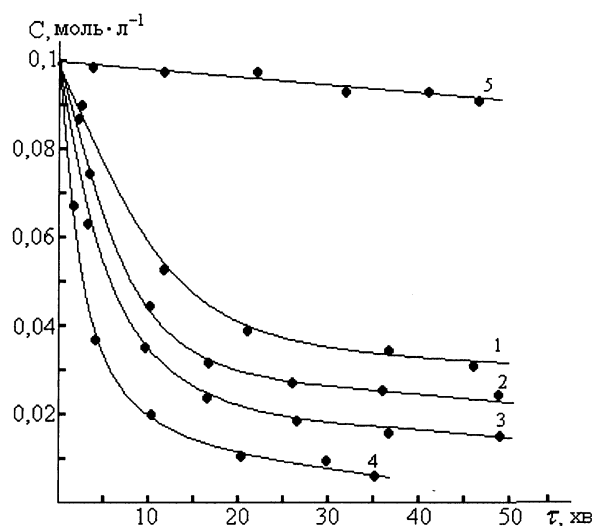


Рис. 3. Кінетика витрачання Co(III) в оцтовій кислоті при різних концентраціях трифтороцтової кислоти: 1 — 1.0; 2 — 1.5; 3 — 2.0; 4 — 2.5; 5 — 2.5 (за відсутності етилбензену). $[\text{ArCH}_2\text{CH}_3] = 0.5$ моль·л $^{-1}$; температура 20°C . $[\text{CF}_3\text{COOH}]$, моль·л $^{-1}$.

Зростання швидкості витрачання алкільбензену і селективності виходу продуктів окиснення бокового ланцюга зі збільшенням концентрації кислоти до 2.0 моль·л $^{-1}$ пов'язано з ростом активності окисненої форми каталізатора в реакції з етилбенzenом (рис. 3). Зменшення швидкості реакції при концентрації трифтороцтової кислоти 2.5 моль·л $^{-1}$ і вище пояснюється тим, що у цьому випадку настільки підвищується активність Co^{3+} , що наря-

ду з окисненням етилбензену є помітною тенденцією до відновлення трьохвалентного кобальту в реакції з розчинником (рис. 3, крива 5).

Підвищення температури також сприяє росту селективності окиснення (табл. 3), однак приводить до збільшення кількості бензойної кислоти в продуктах реакції.

Таким чином, проведені дослідження показали, що ефективність використання ацетату Со(II) при озонуванні етилбензену в оцтовій кислоті значною мірою підвищується в присутності CF_3COOH . У цьому випадку окиснення протікає з селективністю 77.4 % по алкільній групі вже при 20 °С.

РЕЗЮМЕ. Изучена реакция озонирования этилбензена в уксусной кислоте в присутствии ацетата Со(II). Установлено, что добавка CF_3COOH в каталитическую систему в значительной степени повышает активность окисленной формы кобальта в реакции с этилбенzenом. Определены кинетические параметры основных стадий каталитического цикла.

SUMMARY. Studied the reaction of ozonation of ethylbenzene in acetic acid in the presence of acetate Со(II). Found that the addition of CF_3COOH in the catalytic system greatly enhances the activity of the oxidized form of cobalt in the reaction with ethylbenzene. Determined the kinetic parameters of the main steps of the catalytic cycle.

1. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Разумовский С.Д. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе. -Луганск: ВНУ им. В. Даля, 2004.
2. Галстян Г. А., Галстян Т.М., Соколова С.М. // Кинетика и катализ. -1992. -**35**, № 4. -С. 779—787.
3. Юрьев Ю.К. Практические работы по органической химии. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1964.
4. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. -М.: Наука, 1974.
5. Мамчур О.В., Галстян Г.А., Потапенко Е.В. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 9. -С. 63—66.
6. Hanotier J., Hanotier-Bridoux M., de Radzitzky P. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. -1973. -№ 4. -Р. 381.
7. Белецкая И.П., Махоньков Д.И. // Успехи химии. -1981. -**50**, № 6. -С. 1007—1045.

Інститут хімічних технологій при Східноукраїнському національному університеті ім. В. Даля, Рубіжне

Надійшла 20.09.2010

УДК 547.563.13:542.943

А.Г. Галстян

КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ АЦЕТОКСИТОЛУЕНІВ ОЗОНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ

Вивчено рідкофазне окиснення ацетокситолуенів озonom у присутності солей перехідних металів (СПМ) і їх сумішей з калій бромідом. Показано, що в оцтовій кислоті при температурі 95 °С в присутності кобальт (II) ацетату озон реагує з ацетокситолуенами переважно за метильною групою з утворенням ацетоксибензойних кислот (55—88 %). Як проміжні продукти ідентифіковано бензилові спирти та бензальдегіди, але виділити їх в цих умовах неможливо. Якщо вести процес при 5 °С у розчині оцтового ангідриду в присутності сульфатної кислоти і манган (II) ацетату, основними продуктами реакції стають ацетоксибензилацетати (55—63 %) та ацетоксибензилідендіацетати (10—14 %). Введення у систему калій броміду підвищує глибину окиснення з отриманням ацетоксибензилідендіацетатів (63—68 %). Визначено роль кожного компонента окиснювальної системи, запропоновано схему окиснювально-відновного каталізу, яка пояснює утворення відповідних ацетоксибензилових спиртів, альдегідів і ацетоксибензойних кислот.

У попередніх роботах було показано [1, 2], що озонування ацетокситолуенів у рідкій фазі зазвичай перебігає за подвійними зв'язками ароматичного кільця (80—90 %), вихід продуктів окиснення за метильною групою не перевищує 20 %. У розчині оцтової кислоти серед ароматичних продуктів ідентифіковано переважно ацетоксибензойні

кислоти (до 12.5 %), а у розчині оцтового ангідриду — ацетоксибензилацетати (7—14 %) та ацетоксибензилідендіацетати (3—6 %).

З метою підвищення селективності окиснення ацетокситолуенів за метильною групою в даній роботі було досліджено кінетику і склад продуктів реакції ацетокситолуенів з озonom у рідкій фа-

© А.Г. Галстян, 2011

зі в присутності СПМ — типових каталізаторів процесів окиснення метилбензенів [3]. Методика проведення експериментів та аналізів описані у роботі [1].

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. При атмосферному тиску і температурі 5 °С окиснення 4-ацетокситолуену озonom у розчині оцтового ангідриду в присутності сульфатної кислоти та манган (II) ацетату перебігає, в основному, за метильною групою з переважним утворенням 4-ацетоксибензилацетату (63.2 %), значно менше знайдено 4-ацетоксибензилідендіацетату (14.0 %) (рис. 1). У реакційній масі також ідентифіковано 4-ацетоксибензиловий спирт та 4-ацетоксибензальдегід, концентрація яких у розчині не перевищує 10^{-4} моль·л⁻¹. При вичерпному окисненні субстрату у системі накопичується 4-ацетоксибензойна кислота (рис. 1). Аналогічні результати отримані

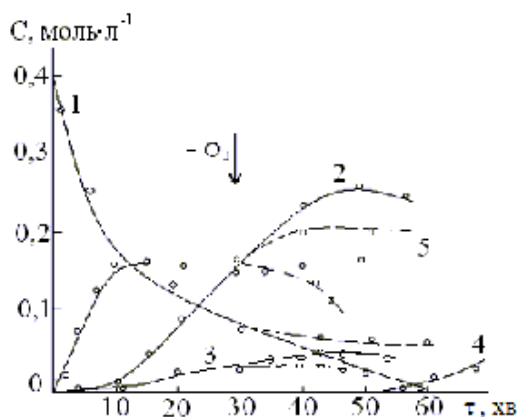


Рис. 1. Кінетика окиснення 4-ацетокситолуену озonom у розчині оцтового ангідриду в присутності сульфатної кислоти та манган (II) ацетату при температурі 5 °С. Зміна концентрації 4-ацетокситолуену (1), 4-ацетоксибензилацетату (2), 4-ацетоксибензилідендіацетату (3), 4-ацетоксибензойної кислоти (4); манган (III) ацетату (5); тут та на рис. 3, 4: C — концентрація субстрату і продуктів його перетворення, моль·л⁻¹; τ — час процесу, хв. $[ArCH_3]_0 = 0.4$, $[Mn^{2+}]_0 = 0.18$, $[H_2SO_4] = 0.8$, $[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; об'єм розчину 0.03 л; швидкість газового потоку $8.3 \cdot 10^{-3}$ л·с⁻¹.

при озонуванні 3-ацетокситолуолу (62.8 та 13.5 %). У випадку 2-ізомера селективність окиснення за метильною групою є нижчою, вихід ароматичного спирту та альдегіду дорівнює 55.3 та 10.0 % відповідно, що, вірогідно, пов'язано зі стеричним ефектом замісників.

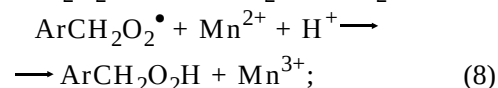
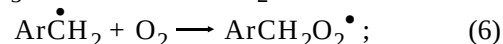
У присутності озону при температурі 5 °С двовалентний манган у середовищі оцтового ангідри-

ду та сульфатної кислоти в перші 10 хв переходить у тривалентний стан, рівноважна концентрація якого у розчині надалі не змінюється (рис. 1). Гальмування реакції до повної витрати субстрату не відбувається. У початковий момент часу 4-ацетоксибензилацетат і 4-ацетоксибензилідендіацетат накопичуються зі швидкістю нижче максимальної (криві 2, 3). Досягнення максимальної швидкості утворення 4-ацетоксибензилацетату і 4-ацетоксибензилідендіацетату збігається за часом з переходом Mn^{2+} у Mn^{3+} . Якщо субстрат вводиться в систему, в якій манган знаходиться в окисненій формі (Mn^{3+}), утворення продуктів реакції відбувається відразу з максимальною швидкістю. Подачу озону необхідно здійснювати безперервно, припинення подачі його в систему призводить до загасання процесу: окиснення 4-ацетокситолуену і накопичення продуктів реакції швидко припиняється, тривалентний манган переходить у двовалентний стан (рис. 1). Витрата озону в умовах дослідів складає 1.15 моль на моль субстрату.

Все це дає підстави вважати, що роль озону в умовах каталітичного окиснення ацетокситолуену, головним чином, полягає в генеруванні активних частинок Mn^{3+} , які, маючи високу субстратну селективність у реакціях окиснення метиларенів за метильною групою [4], залучають молекулу субстрату в процес селективного окиснення.

Для вивченої реакції початкова швидкість окиснення ацетокситолуенів лінійно залежить від концентрації реагентів, має перший порядок за каталізатором, субстратом та озonom (рис. 2).

На підставі експериментальних і літературних даних [4—6] запропоновано схему окиснювально-відновного каталізу реакції в оцтовому ангідриді, яка пояснює отримані кінетичні дані та передбачає озонування ацетокситолуенів за йонно-радикальним неланцюговим механізмом:



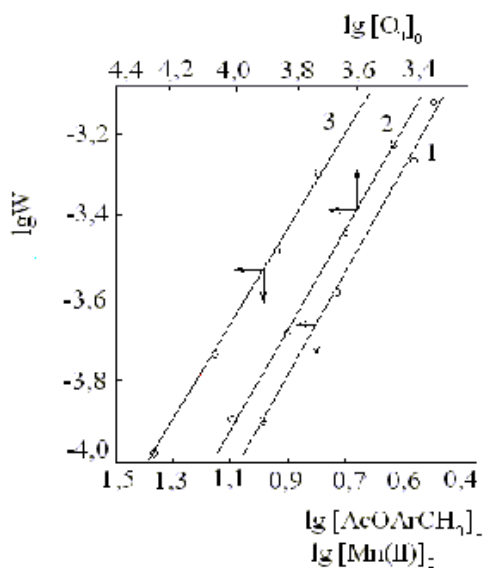
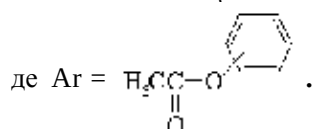
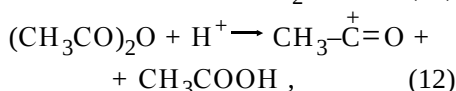
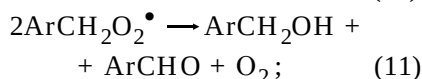
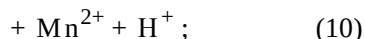
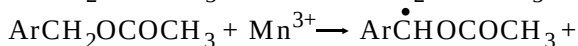
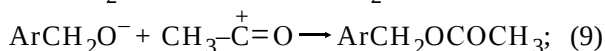


Рис. 2. Залежність швидкості окиснення 2-ацетокситолуєну від концентрації субстрату (1); озону (2); манган (II) ацетату (3).



У відсутності манган (II) ацетату при 5 °С окиснення озonom розвивається за неланцюговим механізмом переважно за реакцією (3) з утворенням аліфатичних пероксидних сполук і лише до 20 % ацетокситолуєнів окиснюються за метильною групою ((1), (2)) [1, 2]. В умовах каталізу озон, головним чином, витрачається за реакцією (4) з утворенням частинок Mn^{3+} (наприклад, для 3-ацетокситолуєну при $[\text{ArCH}_3]_0 = 0.4$; $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0 = 0.18$; $[\text{O}_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹, $t = 5$ °С; $K_3 = 0.56$; $K_4 = 10.2$ л·моль⁻¹·с⁻¹ (табл. 1); $W_3 = 0.56 \cdot 0.4 \cdot 4 \cdot 10^{-4} = 0.9 \cdot 10^{-4}$;

$W_4 = 10.2 \cdot 0.18 \cdot 4 \cdot 10^{-4} = 7.3 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹·с⁻¹; $W_4 : W_3 = 8:1$), які залучають молекулу субстрату в окиснення за метильною групою (5) з утворенням ацетоксибензильних радикалів. Концентрація кисню в системі майже у 20 разів вища, ніж озону, тому перебіг реакції (6) сприяє накопиченню ацетоксипероксидних радикалів, які далі рекомбінують (7) з утворенням алкоксильних радикалів [5]. Як сильні окиснювачі [6], вони, вірогідно, реагують з Mn^{2+} (8) з утворенням аніону, який за реакцією з ацилій-катіоном (9) перетворюється в ацетоксибензилацетат — більш стійку до дії озону сполуку (табл. 1). Внесок реакції (11), очевидно, незначний, оскільки згідно з експериментальними даними (рис. 1) у системі накопичується переважно ацетоксибензилацетат з виходом 55—63 %, вихід ацетоксибензилідендіацетатів не перевищує 14 %, що не відповідає паралельному утворенню за реакцією (11) спирту та альдегіду. В умовах, коли $t = 5$ °С, $[\text{ArCH}_3]_0 = 0.4$; $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0 = 0.18$; $[\text{ArCH}_2\text{OO}^\bullet] = 10^{-6}$ моль·л⁻¹; $K_8 = 10.0$ [7]; $K_{11} = 10^8$ [9] л·моль⁻¹·с⁻¹; $W_8 = 1.7 \cdot 10^{-6}$; $W_7 = W_{11} = 1.6 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ (розрахунок виконано для толуолу). Розраховані швидкості показують, що реакція продовження ланцюгу (8) протікає значно повільніше, ніж реакція ініціювання (4) і реакція рекомбінації радикалів (11),

Т а б л и ц я 1

Константи швидкості реакцій каталітичної схеми при окисненні ацетокситолуєнів та їх похідних у присутності сульфатної кислоти та манган (II) ацетату при 5 °С

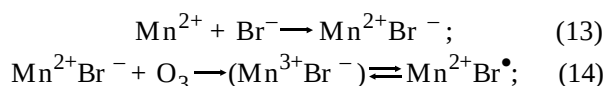
Реакція	Концентрація, моль·л ⁻¹		K , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
	$[\text{ArCH}_3]_0$	$[\text{O}_3]_0 \cdot 10^{-4}$	
2-Ацетокситолуєн + O_3	0.15–0.25	0.3–1.9	0.47
3-Ацетокситолуєн + O_3	0.15–0.25	0.3–1.9	0.56
4-Ацетокситолуєн + O_3	0.15–0.25	0.3–1.9	0.59
2-Ацетоксибензилацетат + O_3	0.05–0.15	0.5–2.0	0.20
3-Ацетоксибензилацетат + O_3	0.05–0.15	0.5–2.0	0.23
4-Ацетоксибензилацетат + O_3	0.05–0.15	0.5–2.0	0.24
2-Ацетоксибензилідендіацетат + O_3	0.02–0.10	1.5–2.0	0.23
3-Ацетоксибензилідендіацетат + O_3	0.02–0.10	1.5–2.0	0.26
4-Ацетоксибензилідендіацетат + O_3	0.02–0.10	1.5–2.0	0.27
$\text{Mn}(\text{II}) + \text{O}_3$		0.1–0.5	10.20
$\text{Co}(\text{II}) + \text{O}_3$		0.1–0.5	980*

* Константа швидкості визначена при 25 °С у відсутності сульфатної кислоти.

тобто окиснення за метильною групою здійснюється, мабуть, по іонно-радикальному неланцюговому механізму. Формальною ознакою неланцюгової реакції є довжина ланцюга $\nu = W_8/W_{11} \ll 1$. На користь неланцюгового механізму також свідчать наступні факти: селективність окиснення за метильною групою досягає свого максимального значення при порівнянних концентраціях субстрату і каталізатора; порядки за реагентами дорівнюють одиниці; припинення подачі озону в зону реакції приводить до повної зупинки процесу з переходом Mn^{3+} у Mn^{2+} .

В умовах каталізу манганбромідним каталізатором [7] у присутності мінеральної кислоти окиснення поглиблюється і зупиняється на стадії утворення відповідних ацетоксибензальдегідів у вигляді ацетоксибензилідендіацетатів. Поглиблення окиснення супроводжується підвищенням селективності процесу за метильною групою. Серед продуктів реакції знайдено ацетоксибензилідендіацетати (63.0—68.0 %), ацетоксибензилацетати (16.5—18.5 %), ацетоксибензилброміди (4.5 %) (табл. 2) і молекулярний бром; 4-ацетоксибензойна кислота з'являється на заключному етапі окиснення (рис. 3).

За запропонованою схемою реакцій (1)—(12) підвищення селективності та глибини окиснення субстрату в присутності манган (II) ацетату і калій броміду пов'язане з утворенням у системі більш активного в реакції з ацетокситолуенами манганбромідного комплексу ((13)—(14)) [7]. Утворення ацетоксибензилідендіацетатів можливе за схемою реакцій (16)—(19):



Т а б л и ц я 2

Окиснення ацетокситолуенів озоном у розчині оцтового ангідриду в присутності сульфатної кислоти, манган (II) ацетату та калій броміду (умови див. на рис. 3)

Сполука	Селективність окиснення за метильною групою, %		
	Ацетоксибензилбромід	Ацетоксибензилацетат	Ацетоксибензилідендіацетат
2-Ацетокситолуен	—	16.5	63.0
3-Ацетокситолуен	4.2	18.3	67.7
4-Ацетокситолуен	4.5	18.5	68.0

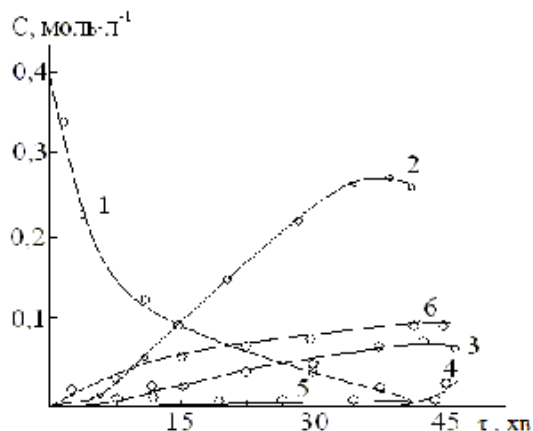
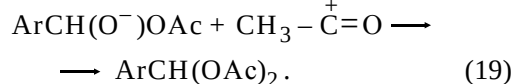
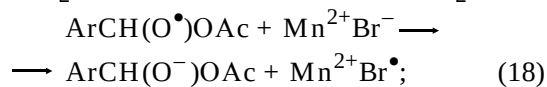
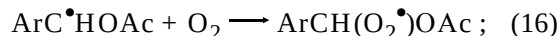
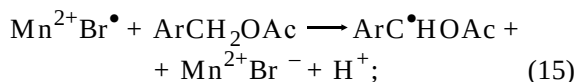
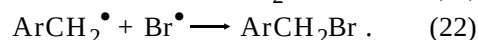
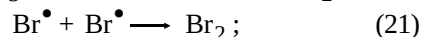


Рис. 3. Кінетика окиснення 3-ацетокситолуену озоном у розчині оцтового ангідриду в присутності сульфатної кислоти, манган (II) ацетату та калій броміду при температурі 5 °С. Зміна концентрації 3-ацетокситолуену (1), 3-ацетоксибензилідендіацетату (2), 3-ацетоксибензилацетату (3), 3-ацетоксибензойної кислоти (4); 3-ацетоксибензилброміду (5); манган (III) ацетату (6). $[ArCH_3]_0 = 0.4$, $[Mn^{2+}]_0 = 0.1$, $[H_2SO_4] = 0.8$, $[KBr]_0 = 0.1$, $[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; об'єм розчину 0.03 л; швидкість газового потоку $8.3 \cdot 10^{-3}$ л·с⁻¹.



Згідно з кінетичними даними, поява в системі ацетоксибензилбромідів (табл.2) та молекулярного бром, вірогідно, відповідає перебігу реакцій:



В умовах каталізу манганбромідним каталізатором можливе і подальше поглиблення окиснення з утворенням ацетоксибензойних кислот (рис. 3, крива 4), проте їх вихід в умовах дослідів складає для 2-ацетоксибензойної кислоти 26, 3-ацетоксибензойної — 32, 4-ацетоксибензойної — 38 %. Використання в цих умовах більш активного

каталізатора — кобальт (II) ацетату [3] — веде лише до зниження виходу ароматичних кислот до рівня некаталітичного окиснення [1], оскільки в розчині оцтового ангідриду в присутності сульфатної кислоти Co^{3+} миттєво відновлюється, про що свідчить зміна кольору розчину з темно-зеленого до рожевого, характерного для іонів Co^{2+} .

Якщо вести процес у середовищі оцтової кислоти при 95°C у відсутності сульфатної кислоти та в присутності кобальт (II) ацетату, в системі накопичуються 2-ацетоксибензойна кислота з виходом 55, 3-ацетоксибензойна — 82.9 та 4-ацетоксибензойна — 88 %, які, при необхідності, можуть бути легко гідролізовані до відповідних гідроксибензойних кислот. Ароматичні спирти та альдегіди визначаються на ранніх стадіях у межах чутливості приладу ($\sim 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$) (рис. 4). Слід зауважити, що використання в якості каталізатора в цих умовах манган (II) ацетату веде до утворення ацетоксибензойних кислот лише з виходом 32—54 %.

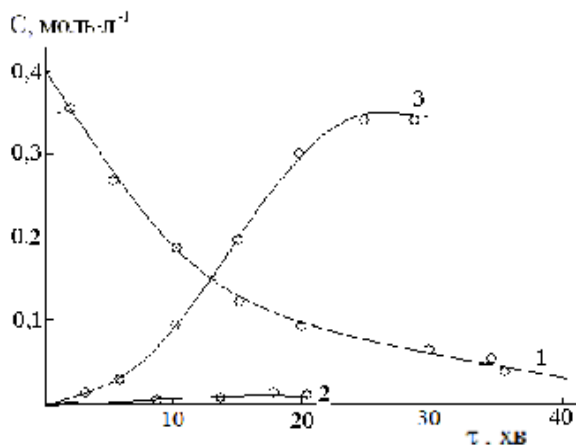
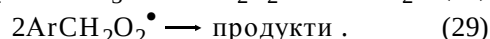
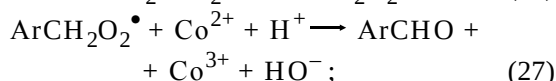
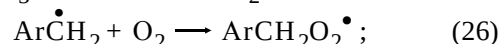
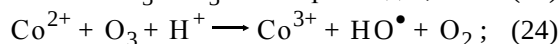


Рис. 4. Кінетика окиснення 4-ацетокситолуєну озonom в оцтовій кислоті в присутності кобальт (II) ацетату при температурі 95°C . Зміна концентрації 4-ацетокситолуєну (1), 4-ацетоксибензальдегіду (2), 4-ацетоксибензойної кислоти (3). $[\text{ArCH}_3]_0 = 0.4$, $[\text{Co}^{2+}]_0 = 0.18$, $[\text{O}_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$; об'єм розчину 0.03 л; швидкість газового потоку $8.3 \cdot 10^{-3}$ л·с $^{-1}$.

Для вивченої реакції початкова швидкість окиснення лінійно залежить від концентрації реагентів, має перший порядок за кобальт (II) ацетатом, ароматичним субстратом і озоном та не залежить від концентрації молекулярного кисню.

Відповідно до літературних [4, 5, 8] та отриманих експериментальних даних запропоновано схему реакцій, яка передбачає іонно-радикальний неланцюговий механізм окиснення ацетокситолуєнів:



У температурному інтервалі $25\text{--}95^\circ\text{C}$ за відсутності солі кобальту головним напрямом окиснення є озоноліз ароматичного кільця (реакція (23)). У присутності кобальт (II) ацетату озон витрачається за реакцією (24) з утворенням Co^{3+} (для 4-ацетокситолуєну, $T=95^\circ\text{C}$; при $[\text{ArCH}_3]_0 = 0.4$, $[\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 = 0.18$, $[\text{O}_3]_0 = 4.3 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$, $K_{23} = 56.2$, $K_{24} = 10^4$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$, $W_{23} = 56.2 \cdot 0.4 \cdot 4.3 \cdot 10^{-4} = 9.7 \cdot 10^{-3}$, $W_{24} = 10^4 \cdot 0.18 \cdot 4.3 \cdot 10^{-4} = 0.77$ моль·л $^{-1}$ ·с $^{-1}$, тобто $W_{24}/W_{23} = 8 \cdot 10^3$ (табл. 1)). Активні частки Co^{3+} , маючи високу субстратну селективність по метильній групі метилбензенів, залучають молекулу ацетокситолуєну до окиснення з утворенням ацетоксибензильного радикалу ((25)). В умовах дослідів при $[\text{O}_2]_0 \gg [\text{O}_3]_0$ утворюється ацетоксипероксидний радикал ((26)), який, імовірно, далі рекомбінує за реакцією ((27)) з утворенням продуктів окиснення зі збереженою ароматичною будовою. На користь такого механізму, як показали оціночні розрахунки, свідчать наступні кінетичні дані.

Швидкість реакції рекомбінації радикалів $\text{ArCH}_2\text{O}_2^\bullet$ ((29)) значно перевищує швидкість реакції імовірного продовження ланцюга (28) (наприклад, для толуєну при $[\text{ArCH}_3]_0 = 0.4$, $[\text{ArCH}_2\text{O}_2^\bullet] \approx 10^{-6}$ моль·л $^{-1}$, $K_{29} = 10^8$ [7], $K_{28} = 1.6$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ [7], $W_{29} : W_{28} \approx 156:1$). Враховуючи, що поява в системі активних частинок Co^{3+} , що залучають субстрат до селективного окиснення, зумовлена перебігом реакцій (24) та (27), зупинка процесу окиснення у відсутності озону можлива лише у тому випадку, коли реакція (27) грає другорядну роль, що і відбувається на практиці (для толуєну $K_{27} = 600$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ [7], $W_{27} = 600 \cdot 0.18 \cdot 10^{-6} = 1.1 \cdot 10^{-4}$, $W_{24} = 0.77$ моль·л $^{-1}$ ·с $^{-1}$, тобто $W_{24} : W_{27} = 7 \cdot 10^3$). Експериментально знайдені порядки за вихідними компонентами дорівнюють одиниці.

Таким чином, показано, що в оцтовій кислоті при температурі 95°C в присутності кобальт (II) ацетату озон реагує з ацетокситолуєнами переважно за метильною групою з утворенням ацетоксибен-

зойних кислот (55—88 %). Як проміжні продукти ідентифіковано бензилові спирти та бензальдегіди, але виділити їх в цих умовах неможливо. Якщо вести процес при 5 °С у розчині оцтового ангідриду в присутності сульфатної кислоти і манган (II) ацетату, основними продуктами реакції стають ацетоксибензилацетати (55—63 %) та ацетоксибензилидендіацетати (10—14 %). Введення у систему калій броміду підвищує глибину окиснення з формуванням ацетоксибензальдегідів, які утворюються у вигляді відповідних бензилидендіацетатів (63—68 %).

РЕЗЮМЕ. Изучено жидкофазное окисление ацетокситолуенов озоном в присутствии солей переходных металлов (СПМ) и их смесей с калий бромидом. Показано, что в уксусной кислоте при 95 °С в присутствии кобальт (II) ацетата озон реагирует с ацетокситолуенами преимущественно по метильной группе с образованием ацетоксибензойных кислот (55—88 %). В качестве промежуточных продуктов идентифицированы бензиловые спирты и бензальдегиды, но выделить их в этих условиях невозможно. Если вести процесс при 5 °С в растворе уксусного ангидрида в присутствии сульфатной кислоты и манган (II) ацетата, основными продуктами реакции становятся ацетоксибензилацетаты (55—63 %) и ацетоксибензилидендиацетаты (10—14 %). Введение в систему калий бромиды повышает степень окисления с образованием ацетоксибензилидендиацетатов (63—68 %). Определена роль каждого компонента окислительной системы, предложена схема окислительно-восстановительного катализа, которая объясняет образование соответствующих ацетоксибензиловых спиртов, альдегидов и ацетоксибензойных кислот.

SUMMARY. Studied liquid-phase oxidation acetoxytoluenes with ozone in the presence of transition metal salts (MS) and their mixtures with potassium bromide.

Shown that acetic acid at a temperature of 95 °С in the presence of cobalt acetate (II) reacts with ozone acetoxytoluenes mainly by methyl group with formation acetoxybenzoic acids (55—88 %). As intermediate products identified benzyl alcohol and benzaldehyde, but to highlight them in these conditions is impossible. If process at 5 °С in a solution of acetic anhydride in the presence of acid sulphate and manganese acetate (II) the main reaction products are acetoxybenzylacetates (55—63 %) and acetoxybenzylidendiacetates (10—14 %). Introduction of potassium bromide in the system increases the depth of oxidation and basic reaction products are acetoxybenzylidendiacetates (63—68 %). The role of each component of the oxidative system proposed scheme of redox catalysis, which explains the formation acetoxybenzyls alcohols, aldehydes and acetoxybenzoic acids.

1. Галстян А.Г., Седих Г.О., Галстян Г.А. // Укр. хим. журн. -2007. -73, № 6. -С. 104—109.
2. Галстян А.Г., Тарасенко А.И., Шумилова Ю.А. // Журн. прикл. химии. -2008. -81, Вып. 10. -С. 1745—1747.
3. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Галстян А.Г. Жидкофазное каталитическое окисление ароматических соединений озоном. -Луганск: ВНУ им. В. Даля, 2009.
4. Белецкая И.П., Махоньков Д.И. // Успехи химии. -1981. -50, № 6. -С. 1007—1045.
5. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус Э.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. -М.: Наука, 1965.
6. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. -М.: Наука, 1971.
7. Захаров И.В., Гелетий Ю.В. // Нефтехимия. -1978. -18, № 4. -С. 615—621.
8. Разумовский С.Д. Озон и его реакции с органическими соединениями -М.: Наука, 1974.
9. Денисов Е.Т., Мицкевич И.И., Агабеков В.Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. -Минск: Наука и техника, 1975.

УДК 547.832

Н.Г. Корженевская, В.И. Рыбаченко, Н.Н. Смоляр, М.Г. Абрамянц

СТРУКТУРА И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗО[4,5-*b*]ПИРИДИНА

Изучены основные свойства производных имидазо[4,5-*b*]пиридина. На основании полученных данных сделан вывод, что величины констант основности этих соединений определяются электронной природой и положением заместителей в имидазольном и пиридиновом циклах, центром протонирования, а также таутомерной формой, в которой находятся молекулы имидазо[4,5-*b*]пиридинов.

ВВЕДЕНИЕ. Имидазо[4,5-*b*]пиридины являются структурными аналогами пуринов, играющих важную роль в процессах жизнедеятельности живых организмов, как элементы нуклеиновых кислот, некоторых коферментов. Структурное подобие пурина и имидазо[4,5-*b*]пиридина находит отражение в биологических свойствах последнего. Производные этого гетероцикла используются для создания фармацевтических композиций [1].

Разносторонние биологические свойства производных имидазо[4,5-*b*]пиридина вызывают у исследователей интерес к дальнейшему изучению их свойств, в частности, кислотно-основных. Имеющиеся данные по основности некоторых замещенных имидазо[4,5-*b*]пиридина получены наряду с изучением их ИК- и УФ-спектров. Так, например, для доказательства строения 3-рибозильных производных имидазо[4,5-*b*]пиридина использовали константы основности N¹- и N³-метилзамещенных этого гетероцикла [2].

Цель настоящей работы — получить информацию о взаимосвязи между структурой и основностью производных имидазо[4,5-*b*]пиридина.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для решения поставленной задачи были измерены константы основности ряда производных имидазо[4,5-*b*]пиридина, содержащих различные по электронной природе заместители в разных положениях гетероцикла (табл. 1).

Анализ представленных данных показывает, что имидазо[4,5-*b*]пиридин (21) и его производные существенно менее основны (на 2—4 ед. pK_{BH}^+), чем их составляющие фрагменты (pK_{BH}^+ имидазола — 6.95 [3], пиридина — 5.26 [3]). Известно, что введение второго атома азота в положение 3 пиридинового цикла заметно уменьшает его основность (с 5.26 для пиридина и до 1.31 для пирими-

дина [3]). Отсюда следует, что низкую основность имидазо[4,5-*b*]пиридина (21) можно истолковать как следствие взаимного влияния двоевсвязанных атомов азота, входящих в конденсированные гетероциклические кольца.

Данные, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что влияние различных по электронной природе заместителей на величины pK_{BH}^+ подчиняется, в основном, общим закономерностям: электронодонорные заместители повышают основность соединений, электроноакцепторные — снижают. Из табл. 1 следует, что в одних случаях присутствие метильной группы характеризуется повышением значения pK_{BH}^+ (соединения 1—4, 24), в других — pK_{BH}^+ не изменяется (соединения 22, 25), в третьих — pK_{BH}^+ даже снижается (соединения 25 и 23, 25 и 26). Сравнение величин основности 3-метил-3*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридина (1) и 1-метил-1*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридина (3) с их 2-метилпроизводными (соединения 2 и 4 соответственно) показывает, что введение метильной группы в положение 2 соединения 1 повышает основность на 0.92 ед. pK_{BH}^+ (соединение 2), а во втором случае (от соединения 3 к 4) — только на 0.42 ед. pK_{BH}^+ . Этот эффект, по-видимому, обусловлен тем, что изменение положения метильной группы в имидазольном фрагменте влечет за собой и изменение места протонирования.

Центр протонирования 3-метил-3*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридина (1) находится на атоме N¹, о чем свидетельствует идентичность УФ-спектров его протонированной (растворы в 0.1—3.0 н. HCl) формы (1а) и четвертичной соли — 1,3-диметилимидазо[4,5-*b*]пиридинийхлорида (16) [4] (схема 1).

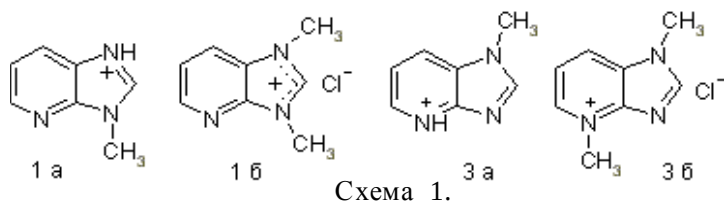
Тожественность УФ-спектров растворов 1-метил-1*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридина (3) в 0.1—3.0 н. соляной кислоте (протонированная форма 3а) и хло-

Т а б л и ц а 1

Величины констант основности (pK_{BH}^+) и кислотности (pK_a) производных имидазо[4,5-*b*]пиридина (1–30)

№	Соединение	pK_{BH}^+
1	3-Метил-3 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин	3.70
2	2,3-Диметил-3 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин	4.61
3	1-Метил-1 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин	4.10[2]
4	1,2-Диметил-1 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин	4.52
5	2-Метокси-3-метил-3 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин	2.53
6	3-Метил-2-хлор-3 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин	0.93
7	1-Метил-2-хлоримидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин	2.99
8	2-Амино-3-метил-3 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин	5.74
9	2-Нитрамино-3-метил-3 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин	–0.34
10	2-Диметиламино-3-метил-3 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин	5.41
11	2-Меркапто-3-метил-3 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин	0.65
12	2-Метилмеркапто-3-метил-3 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин	2.81
13	3-Фенил-3 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин	2.72
14	3-Фенил-2-хлор-3 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин	0.30
15	2-Меркапто-3-фенил-3 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин	0.28
16	3-Бензил-2-метилмеркапто-3 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин	2.24
17	3-Бензил-3 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин	3.22
18	1,3-Диметил-2-иминоимидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин	9.44
19	Имидазо[4,5- <i>c</i>]пиридин	6.22
20	2-Амино-3-метилбензимидазол	7.30
21	Имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин	3.58
22	1-Метил-1,3-дигидро-2 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин-2-он	2.20
23	3-Метил-1,3-дигидро-2 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин-2-он	1.80
24	1,4-Диметил-1,3-дигидро-2 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин-2-он	3.71
25	1,3-Дигидро-2 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин-2-он	2.21
26	1,3-Диметил-1,3-дигидро-2 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин-2-он	1.69
27	1,3-Диметил-1,3-дигидро-2 <i>H</i> -бензимидазол-2-он	–2.82
28	1,3-Диметил-6-нитро-1,3-дигидро-2 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин-2-он	–1.84
29	3-Метил-5-нитро-1,3-дигидро-2 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин-2-он	–6.04
30	1,3-Диметил-5-нитро-1,3-дигидро-2 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин-2-он	–5.79

П р и м е ч а н и е. pK_a соединений 9, 22, 23, 25 и 29 соответственно составляет 7.3, 10.32, 10.74, 10.11 и 8.83.



рида 1,4-диметил-1*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридиния (36) указывает на то, что 1-метил-1*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридин (3) протонируется по атому N⁴ [4] (схема 1).

дом атомами азота, причем они могут принадлежать даже различным циклам. Следовательно, 1,3-дигидро-2*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он (25) мо-

Если учесть, что центр протонирования 1,2-диметил-1*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридина (4) находится на атоме N⁴ пиридинового кольца, то уменьшение основности при переходе от соединения 2 к соединению 4 вполне естественно.

Изменение основности метилпроизводных 1,3-дигидро-2*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она (22–26) существенно зависит от положения метильной группы и, по-видимому, связано с характерными для него различными таутомерными формами.

Сопоставление УФ-спектров 1,3-дигидро-2*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она (25) и его 1-метил- (22), 3-метил- (23), 1,3-диметил- (26) замещенных показывает, что все они идентичны (рис. 1).

УФ-спектры 1,3-диметил-1,3-дигидро-2*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она (26) и 1,3-диметил-1,3-дигидро-2*H*-бензимидазол-2-она (27) также совпадают. В то же время УФ-спектры этих соединений отличаются от спектра фиксированной оксиформы — 2-метокси-3-метил-3*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридина (5). Эти данные свидетельствуют о том, что оксипроизводные имидазо[4,5-*b*]пиридина (22–26) находятся преимущественно в оксоформе. ИК-спектры подтверждают этот вывод. Об этом говорят данные по частотам валентных колебаний $\nu_{\text{C=O}}$ и $\nu_{\text{N-H}}$, приведенные в табл. 2.

Если в оксипроизводных гетероциклов с одним атомом азота протон может перемещаться только от заместителя, способного отдать протон, к кольцевому N-атому [3], то в 1,3-дигидро-2*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-оне (25), в молекуле которого содержится три кольцевых атома азота, переход протона возможен и между двумя расположенными рядом атомами азота, причем они могут принадлежать даже различным циклам. Следовательно, 1,3-дигидро-2*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он (25) мо-

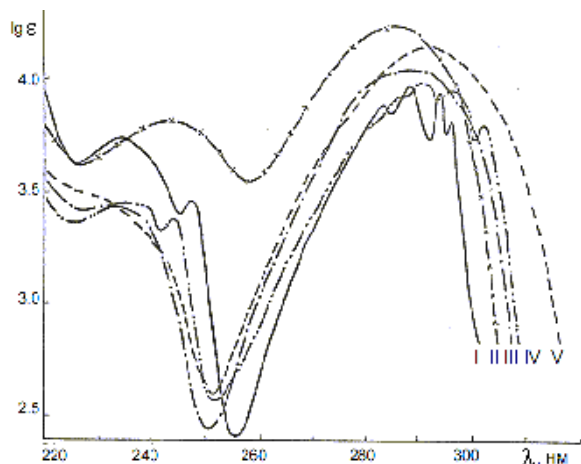


Рис. 1. УФ-спектры: 1,3-диметил-1,3-дигидро-2*H*-бенз-имидазол-2-она (27) в *n*-гексане (I); 2-метокси-3-метил-3*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридина (5) в этаноле (II); 1,3-диметил-1,3-дигидро-2*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она (26) в *n*-гексане (III) и в этаноле (IV); 3-метил-1,3-дигидро-2*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она (23) в этаноле (V).

жет существовать в нескольких таутомерных формах, что, очевидно, и необходимо учитывать при выяснении характера влияния метильной группы на константы основности его метилпроизводных.

Для 1-метил-1,3-дигидро-2*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она (22) наиболее характерным будет переход протона между атомом N³ имидазольного кольца и атомом N⁴ пиридинового цикла, то есть возможно образование таутомера 22а (схема 2), фиксированная форма которого — 1,4-диметил-1,3-ди-

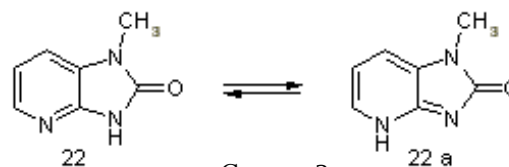


Схема 2.

Одни и те же значения pK_{BH}^+ соединений 25 и 22, вероятно, свидетельствуют о том, что они находятся в одинаковых 3*H*- и 4*H*-таутомерных формах.

В случае 3-метил-1,3-дигидро-2*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она (23) наиболее вероятен переход протона с образованием таутомера 23а (схема 3). Из близости величин констант основности соединения 23 и 1,3-диметилзамещенного 26 следует, что в таутомерной смеси превалирует имидазоловая структура 23:

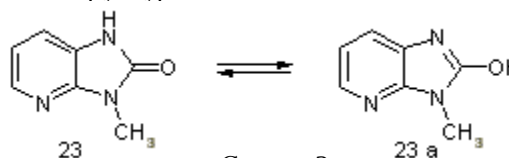


Схема 3.

Учитывая +*I*-эффект метильной группы, следует ожидать, что константа основности 1,3-диметилпроизводного 26 должна быть выше константы основности 1-метилзамещенного 22. В действительности же наблюдаем обратное. Несколько более высокое значение pK_{BH}^+ 1-метилпроизводного 22 по сравнению с 1,3-диметилпроизводным 26 свидетельствует, по-видимому, о наличии в равновесной смеси более основной оксиформы 23а (схема 3), поскольку константа основности ее фиксированной формы (соединение 5) выше. Определение константы таутомерного равновесия в этом случае осложнено тем, что фиксированные окси- (соединение 5) и оксоформы (соединение 26) дают раз-

Т а б л и ц а 2

Частоты валентных колебаний $\nu_{C=O}$ и ν_{N-H} имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-онов (22, 23, 26, 28, 30)

Соединение	$\nu_{C=O}$	ν_{N-H}
	см ⁻¹	
1-Метил-1,3-дигидро-2 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин-2-он (22)	1764	3477
3-Метил-1,3-дигидро-2 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин-2-он (23)	1766	3470
1,3-Диметил-1,3-дигидро-2 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин-2-он (26)	1748	—
1,3-Диметил-6-нитро-1,3-дигидро-2 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин-2-он (28)	1755	—
1,3-Диметил-5-нитро-1,3-дигидро-2 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин-2-он (30)	1767	—

ные сопряженные кислоты, поскольку протонирование 2-метокси-3-метил-3*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридина (5) идет по атому N¹ имидазольного кольца. Об этом свидетельствует тот факт, что все производные 3-метил-3*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридина (1, 2, 5, 6, 8, 10–12), содержащие в положении 2 различные по электронной природе заместители, протонируются по атому N¹ [4], а их константы основности ложатся на корреляционную прямую $pK_{\text{BH}}^+ = f(\sigma^0)$ (рис. 2, а), описываемую уравнением:

$$pK_{\text{BH}}^+ = (3.92 \pm 0.13) - (8.42 \pm 0.49)\sigma^0, \\ s = 0.24; \quad r = 0.983. \quad (1)$$

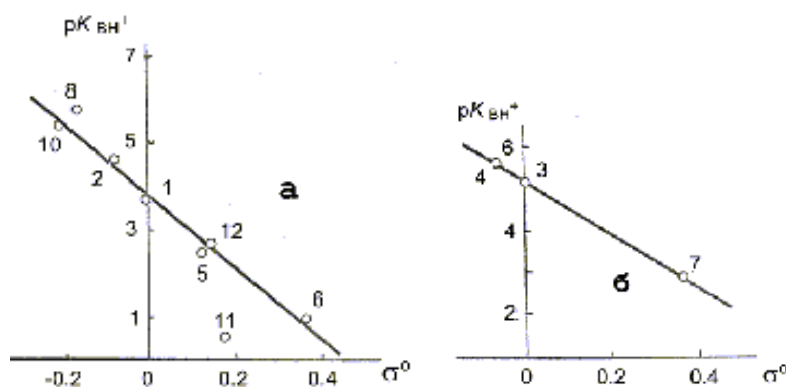


Рис. 2. Зависимость величин констант основности (pK_{BH}^+) 2-замещенных 3-метил-3*H*- (1, 2, 5, 6, 8, 10–12) (а) и 1-метил-1*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридина (3, 4, 7) (б) от σ^0 (номера точек на графике соответствуют нумерации соединений в табл. 1).

Протонирование же 1,3-диметил-1,3-дигидро-2*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она (26) идет по атому N⁴ пиридинового кольца, о чем можно судить по величинам констант основности. Так, pK_{BH}^+ 1,3-диметил-1,3-дигидро-2*H*-бензимидазол-2-она (27), протонирование которого идет по кислороду [7], на 4.5 ед. pK_{BH}^+ ниже константы основности 1,3-диметил-1,3-дигидро-2*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она (26). Если бы протонирование последнего протекало по атому кислорода, то и указанная разность величин констант pK_{BH}^+ должна была быть ниже, так как пиридиновый цикл является электроноакцептором, о чем свидетельствует снижение основности при переходе от соединения 20 к соединению 8. Отсюда следует, что влияние метильной группы на величины констант основности pK_{BH}^+ метилпроизводных имидазо[4,5-*b*]пиридина зависит не только от её электронодонорных свойств, но и от вклада различных таутомерных форм, а также от места протонирования.

Введение хлора в положение 2 соединения 1 приводит к снижению основности соединения 6 на 2.77 ед. pK_{BH}^+ , а основность 1-метил-2-хлор-1*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридина (7) изменяется только на 1.11 ед. pK_{BH}^+ относительно соединения 3 (табл. 1). Такое различие во влиянии хлора на величины pK_{BH}^+ , вероятно, легче всего объяснить тем, что 3-метил-3*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридин (1) протонируется по атому N¹ имидазольного кольца, а 1-метил-1*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридин (3) – по атому N⁴ пиридинового цикла. При введении хлора в положение 2 соединений 1 и 3 место протонирования, по-видимому, не изменяется, то есть 2-хлор-3-метил-3*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридин (6) протонируется по атому N¹ имидазольного кольца (точка 6, рис. 2, а), а 1-метил-2-хлор-1*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридин (7) — по атому N⁴ пиридинового цикла, что подтверждается существованием другой корреляционной зависимости $pK_{\text{BH}}^+ = f(\sigma^0)$ (рис. 2, б) для производных 1-метил-1*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридина (3, 4, 7), содержащих в положении 2 различные по электронной природе заместители, которая описывается уравнением:

$$pK_{\text{BH}}^+ = (4.20 \pm 0.09) - (3.32 \pm 0.40)\sigma^0; \\ s = 0.13; \quad r = 0.993. \quad (2)$$

Следовательно, влияние электроноакцепторного заместителя хлора на атом N¹ имидазольного кольца соединения 6 должно быть сильнее, чем на атом N⁴ пиридинового кольца соединения 7, что и наблюдается в действительности.

Поскольку изменение величин констант основности в ряду соединений 1, 13, 14 аналогично таковому для соответствующих производных бензимидазола [8], то можно считать, что в указанных N-замещенных имидазо[4,5-*b*]пиридина (1, 13, 14) центр протонирования находится на атоме N¹ имидазольного кольца. Об этом же свидетельствует и резкое снижение основности при введении атома хлора в положение 2 соединения 13, так как основность соединения 14 на 2.4 ед. pK_{BH}^+ ниже, чем соединения 13.

Замещение атома водорода в положении 2 имидазольного кольца 3-метил-3*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридина (1) амино- и диметиламиногруппами приводит к закономерному возрастанию основности со-

единений. Более высокое значение pK_{BH^+} для аминопроизводного 8 по сравнению с диметиламинопроизводным 10 можно, по-видимому, приписать вкладу небольших количеств иминоформы соединения 18, основность которого выше ($pK_{\text{BH}^+} = 9.44$), чем объясняется лишь незначительное отклонение точки 8 от корреляционной прямой на рис. 2, а. Сам же 2-амино-3-метил-3*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридин (8) находится преимущественно в аминотоме, о чем свидетельствуют данные УФ- и ИК- спектроскопии.

Так, при сравнении УФ-спектров водных растворов аминосоединения 8 (рис. 3, а) и модельных соединений 10, 18, отвечающих таутомерным аминотоме (рис. 3, б) и иминоформам (рис. 3, в), обнаруживается подобие в поглощении растворов соединений 8 и 10, в то время как УФ-спектр иминосоединения 18 совершенно другой.

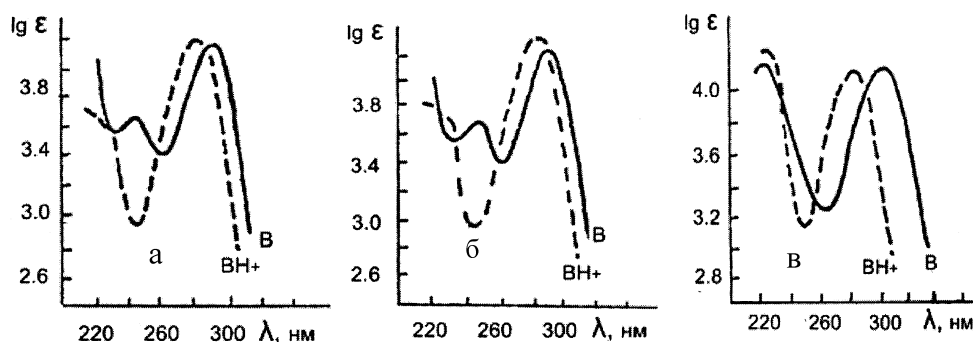


Рис. 3. УФ-спектры в воде нейтральной (B) и протонированной (BH^+) форм 2-амино-3-метил-3*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридина (8) (а), 2-диметиламино-3-метил-3*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридина (10) (б) и 1,3-диметил-2-иминоимидазо[4,5-*b*]пиридина (18) (в).

В ИК-спектре 2-амино-3-метил-3*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридина (8) в четыреххлористом углероде присутствуют полосы поглощения при 3394 и 3498 см^{-1} , типичные для первичной аминогруппы [9], что также свидетельствует в пользу аминотоме [3]. Поскольку основания 10 и 8 образуют в кислой среде однотипную сопряженную кислоту (подтверждением этому может служить близость вторых констант ионизации сопряженных кислот соединений 8 ($pK_{\text{BH}^+} = -0.90$) и 18 ($pK_{\text{BH}^+} = -1.03$), то для 2-амино-3-метил-3*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридина (8) можно легко вычислить константу таутомерного равновесия ($8 \rightleftharpoons 8\text{а}$) (схема 4):

$$pK_T = 9.44 - 5.21^* = 4.23; \quad K_T = 5.8 \cdot 10^{-4}.$$

Такое значение константы K_T является обыч-

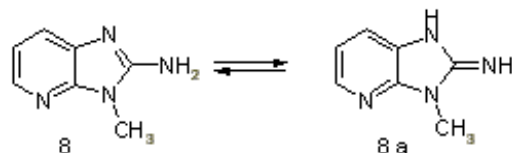


Схема 4.

ным для большинства аминогетероциклов [3].

Очень низкие значения pK_{BH^+} меркаптозамещенных имидазо[4,5-*b*]пиридина 11, 15 по сравнению с метилтиопроизводными 12, 16 указывают на существование для этих соединений тион-тиольной таутомерии. Анализ ИК-спектров [4] разбавленных растворов соединений 11 и 15 в четыреххлористом углероде позволяет уверенно приписать этим соединениям тионную форму. Действительно, при 3460 см^{-1} отчетливо регистрируется полоса валентных колебаний N—H, тогда как соответствующая полоса S—H (2500—2600 см^{-1}) в спектре отсутствует. Различие в УФ-спектрах (рис. 4) водных растворов соединений 11 и 12 — фиксированной тиольной формы — указывает на тиольное строение 2-меркапто-3-метил-3*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридина (11).

Столь большая разница в основности соединений 11, 15 и 12, 16, вероятно, связана с различным положением места присоединения протона. По аналогии с производными 3-метил-3*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридина (1) можно предположить, что соединения 12 и 16 протонируются по атому N^1 имидазольного кольца. Точка 12 ложится на корреляционную прямую зависимости $pK_{\text{BH}^+} = f(\sigma^0)$ (рис. 2, а). Отклонение же точки 11 от этой прямой указывает, по-видимому, на изменение места присоединения протона в 2-меркаптопроизводных, но для определения места протонирования в соединениях 11 и 15 необходимы дополнительные исследования. Введение фенильной группы в положение 3 имидазольного кольца имидазо[4,5-*b*]пиридина (21) приводит к снижению основности, что отражено на примере имидазопиридина 13 и его производных 14 и 15 (табл. 1).

Как видно из данных, приведенных в табл. 1,

* В величине pK_{BH^+} амина 10 учтен эффект одной метильной группы (0.2 ед. pK_{BH^+} [6]).

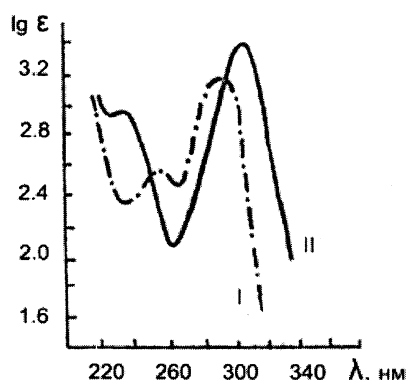


Рис. 4. УФ-спектры в воде нейтральных молекул 2-меркапто-3-метил-3*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридина (I) и 2-метилмеркапто-3-метил-3*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридина (II).

основность нитропроизводных имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она (28–30) очень низкая и зависит от положения нитрогруппы. Особенно резкое снижение (на 7 порядков) величины pK_{BH}^+ по отношению к таковой соединения 26 происходит, если нитрогруппа находится в α -положении пиридинового кольца соединения 30, что, очевидно, связано с близким расположением заместителя к центру протонирования — атому азота пиридинового кольца. Влияние нитрогруппы на имидазольное кольцо значительно ослабляется, о чем свидетельствует изменение константы кислотности (pK_a) только на 2 ед. pK при переходе от имидазолонна 23 к 29.

Таким образом, полученные данные показывают, что величины констант основности производных имидазо[4,5-*b*]пиридина зависят от электронной природы заместителя, от места протонирования, а также от таутомерной формы, в которой они находятся.

Исследованные имидазо[4,5-*b*]пиридины синтезированы по методикам, приведенным в работах [1, 2, 4, 7, 10]. Запись УФ-спектров имидазо[4,5-*b*]пиридинов (растворы в воде, этаноле, гексане) и измерение их констант основности (в водных растворах при температуре 298 К) проведены на спектрофотометрах Specord UV-Vis и Shimadzu UV-1650 PC. При измерении pK_{BH}^+ спектры нейтральных молекул имидазо[4,5-*b*]пиридинов запи-

сывали в 0.01 н. растворе гидроксида натрия, протонированных — в 0.01 н. растворе соляной кислоты и в растворах серной кислоты (для слабых оснований), смеси нейтральных и протонированных — в ацетатных буферах и в растворах соляной и серной кислот. Погрешности определения констант основности во всех случаях не превышали ± 0.05 ед. pK_{BH}^+ . ИК-спектры регистрировали (растворы в хлороформе) на спектрофотометрах Perkin-Elmer-180 и Specord IR-75. Использовали разборные кюветы из KBr. Точность определения табулированных частот $\pm 0.5 \text{ см}^{-1}$.

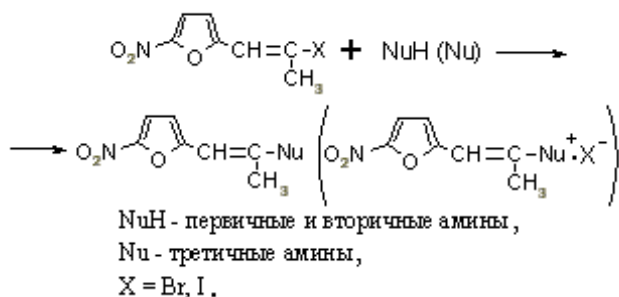
РЕЗЮМЕ. Вивчено основні властивості похідних імідазо[4,5-*b*]піридину. На підставі отриманих даних зроблено висновок, що величини констант основності цих сполук визначаються електронною природою та положенням замісників в імідазольному і піридиновому циклах, центром протонування, а також таутомерною формою, в якій знаходяться молекули імідазо[4,5-*b*]піридинів.

SUMMARY. The basic properties of imidazo[4,5-*b*]pyridine derivatives were studied. They are dependent on the electronic nature and position of the substituents in imidazole and pyridine cycles, the protonation centre and tautomer form of imidazo[4,5-*b*]pyridine molecule.

1. Yutilov Yu.M. // Adv. Heterocycl. Chem. -2005. -**89**. -P. 161—278.
2. Mizuno J., Jkehara M., Iton T., Saito K. // J. Org. Chem. -1963. -**28**. -P. 1837—1841.
3. Альберт А. Физические методы в химии гетероциклических соединений. -М.: Химия, 1966.
4. Корженевская Н.Г., Титов Е.В., Ютилов Ю.М., Быстрова Р.М. // Химия гетероцикл. соединений. -1975. -№ 1. -С. 90—92.
5. Albert A., Phillips J.N. // J. Chem. Soc. -1956. -№ 6. -P. 1294—1304.
6. Angial S.J., Angial C.L. // Ibid. -1952. -№ 4. -P. 1461—1466.
7. Ютилов Ю.М. Дис. ... канд. хим. наук. -Ростов-на-Дону, 1966.
8. Пожарский А.Ф., Симонов А.М. Аминирование гетероциклов по Чичибабину. -Ростов-на-Дону: Изд-во Ростов. ун-та, 1971.
9. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. -М.: Мир, 1971.
10. Wright J.B. // Chem. Rev. -1951. -**74**. -P. 279—314.

Исследована кинетика реакций аминолиза 2-(β-галогено, β-метилвинил)-5-нитрофуранов первичными, вторичными и третичными аминами в ряде неспецифически сольватирующих растворителей при 25—55 °С. На основании анализа полученных данных о характере изменения реакционной способности галогенвинильных соединений в зависимости от природы уходящей группы (галогена) и знака энтропии активации сделан вывод о реализации в рассматриваемых процессах $S_N Vin$ -замещения механизма присоединения-отщепления с определяющей скоростью стадией образования продукта присоединения амина к β-углеродному атому активированной винильной системы. На основании проведенной количественной оценки влияния полярности среды на скорость протекания процессов с протонсодержащими аминами показано, что структура переходного состояния для них различна в малополярных и полярных средах. В первом случае переходное состояние является малополярным циклическим за счет образования внутримолекулярной водородной связи между протонном аминогруппы и атомом кислорода фуранового кольца, во втором — в переходном состоянии водородная связь не образуется и оно более полярно.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В продолжение исследований по выяснению механизма реакций 2-(β-галогено, β-метилвинил)-5-нитрофуранов с аминами и оптимизации условий получения их аминovinильных производных в настоящей работе изучено влияние природы уходящей группы, температуры и полярности среды на скорость протекания указанных процессов с аминами разных классов (первичными, вторичными и третичными) в ряде неспецифически сольватирующих растворителей:



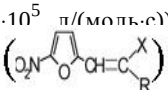
рядка (первого по каждому из реагентов) приведены в табл. 1 и 2. Кроме того, в этих же таблицах для сравнения представлены аналогичные данные для взаимодействия *транс*-2-(β-бромвинил)-5-нитрофурана.

Малое влияние природы уходящей группы на скорость замещения галогена аминогруппы в субстрате, наблюдаемое для всех рассмотренных аминов (первичных, вторичных и третичных), и высокое отрицательное значение энтропии активации процесса (см. отношения k_1/k_{Bg} и величину $\Delta S^\ddagger$ в табл. 1) свидетельствуют о том, что независимо от класса аминов данные реакции протекают по двухстадийному механизму нуклеофильного замещения [4]. В соответствии с этим механизмом их скорость определяется первой, медленной стадией образования продукта присоединения амина к винильному β -углеродному атому, а разрыв связи углерод-галоген происходит в быстрой, не определяющей скорость стадии.

В случае же реализации альтернативного механизма отщепления-присоединения с разрывом связи углерод-галоген в скорость определяющей стадии следовало бы ожидать положительных значений энтропии активации и отношений $k_{\text{ВГ}}/k_{\text{Г}}$, равных 3—5, как это мы наблюдали ранее для реакций 2-(β,β-дигалогенвинил)-5-нитротииофенов с метилатом натрия в метаноле [5], протекающих через образование промежуточных ацетиленовых соединений.

Сопоставление данных по реакционной спо-

Т а б л и ц а 1

Константы скорости ($k \cdot 10^5$ л/(моль·с)) и активационные параметры реакций аминолита галогенвинильных производных 5-нитрофурана () в ацетонитриле

Амин	T, °C	R = CH ₃			R = H	
		X = Br	X = I	k_I/k_{Br}	X = Br [3]	k_H/k_{CH_3}
Метиламин	25	1.54 ± 0.07	0.731 ± 0.027	0.47	107	69
Пиперидин	25	49.9 ± 0.9	21.5 ± 0.8	0.43	3290	66
Триэтиламин	25	0.402 ± 0.013	0.386 ± 0.017	0.96	21.2	53
Диизобутиламин	25	0.551 ± 0.017	0.661 ± 0.009	1.20	22.9	42
	35	0.984 ± 0.033				
	45	1.91 ± 0.06				
	55	3.21 ± 0.07				

П р и м е ч а н и е. $\Delta H^\ddagger = 46 \pm 2$ кДж·моль⁻¹; $\Delta S^\ddagger = -201 \pm 11$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Т а б л и ц а 2

Константы скорости реакций 2-(β-бром-β-алкилвинил)-5-нитрофуранов ($k \cdot 10^5$, л/(моль·с)) с пиперидином в различных растворителях при 55 °C

№ п/п	Растворитель	ε [7]	X = Br		k_H/k_{CH_3}
			R = H [3]	R = CH ₃	
1	Ацетонитрил	37.4	4650	107 ± 11	43
2	Ацетонитрил—хлорбензол (1:1, по объему)	20.5 [3]	2930	44.5 ± 1.3	66
3	Ацетонитрил—хлорбензол (1:2, по объему)	15.14 [3]	1309	37.4 ± 0.4	35
4	о-Дихлорбензол	9.93	489	16.9 ± 0.6	29
5	Хлорбензол	5.62	254	5.32	48
6	Хлорбензол—циклогексан (1:1, по объему)	3.68 [3]	83.4	3.73 ± 0.09	22
7	Циклогексан	2.02	9.40	1.32 ± 0.04	7.12

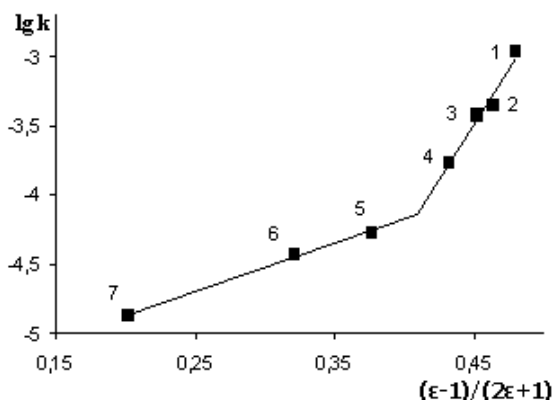
способности 2-(β-бром, β-метилвинил)-5-нитрофурана и *цис*-2-(β-бромвинил)-5-нитрофурана (см. отношение k_H/k_{CH_3} в табл. 1 и 2) показывает, что введение метильного заместителя — метильной группы — в α-положение к уходящей группе существенно замедляет процесс. Этот результат обусловлен тем, что метильная группа, во-первых, будет создавать стерические препятствия нуклеофильной атаке, и, во-вторых, будет за счет электронодонорного сопряжения приводить к уменьшению положительного заряда на винильном β-углеродном атоме.

В то же время следует отметить тот факт, что в малополярном циклогексане отношение $k_H/k_{CH_3} = 7.12$ заметно ниже, чем в случае более полярных сред (см. табл. 2). Это явление, на наш взгляд, может быть обусловлено проявлением в реакциях

2-(β-галогено, β-метилвинил)-5-нитрофуранов с протонсодержащими аминами, так же, как и в случае аналогичных реакций с участием 2-(β-галогенвинил)-5-нитрофуранов, внутримолекулярного катализа, особенно эффективного в растворителях с низким ε [6]. На этот тип катализа для процесса аминолита 2-(β-бром, β-метилвинил)-5-нитрофурана пиперидином указывают данные табл. 2.

Для исследуемых процессов, как и для реакций с участием 2-(β-галогенвинил)-5-нитрофуранов [6], зависимость скорости рассматриваемых реакций от полярности среды не является линейной во всем диапазоне изменения диэлектрической проницаемости растворителя (рисунок).

Количественное влияние неспецифически сольватирующих растворителей на скорость исследуе-



Влияние полярности среды на скорость реакции 2-(β-бром-β-метилвинил)-5-нитрофурана с пиперидином. Обозначение точек указано в табл. 2.

мого процесса оценивали при помощи уравнения Кирквуда:

$$\lg k = \lg k_0 + yY, \quad (2)$$

где k и k_0 — соответственно константы скорости в среде с диэлектрической постоянной ϵ и в газовой фазе ($\epsilon = 1.0$); $Y = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ — функция Кирквуда, характеризующая полярность среды, и y — мера чувствительности реакции к этому эффекту ([7], гл. III). Исследуемый процесс обладает различной чувствительностью к полярности растворителей в полярных ($\epsilon > 10$) и неполярных ($\epsilon < 10$) средах.

В первом случае прямая, проведенная по точкам 5–7, описывается уравнением (3), а во втором (по точкам 1–4) — уравнением (4):

$$\lg k = -(5.58 \pm 0.27) + (3.51 \pm 0.21)Y, \quad (3)$$

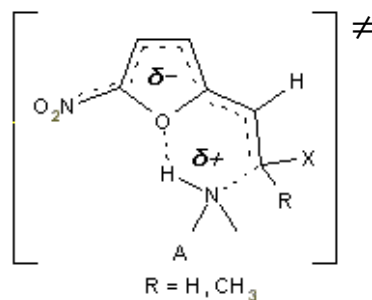
$$s = 0.03, \quad r = 0.995;$$

$$\lg k = -(10.7 \pm 0.8) + (16.0 \pm 1.2)Y, \quad (4)$$

$$s = 0.06, \quad r = 0.970.$$

Сопоставление полученных величин y в полярных (16.0) и неполярных (3.5) средах с аналогичными характеристиками, определенными ранее [3] для реакций *цис*- и *транс*-2-(β-бромвинил)-5-нитрофуранов (12—18 и 3.5—4.8 соответственно), переходное состояние для которых в полярных средах является полярным ациклическим, а в неполярных — неполярным циклическим [6], показывает, что эти значения практически совпадают. Последнее обстоятельство позволяет сделать вывод о том, что и для исследуемого процесса в средах с низким ϵ в переходном состоянии реализуется внутримолекулярная водородная связь ме-

жду кислородом фуранового кольца и атомом водорода аминогруппы. Такая внутримолекулярная сольватация (см. структуру А), естественно, понижает полярность переходного состояния и чувствительность реакции к полярным свойствам растворителя. Поскольку прочность указанной внутримолекулярной водородной связи сравнительно невысока [6], в более полярных растворителях она не образуется и переходное состояние в них является ациклическим полярным.



При протекании реакции через циклическое переходное состояние типа А, где реагенты расположены в выгодных для химического акта положениях, стерические препятствия радикала R нуклеофильной атаки на винильный β-углеродный атом будут проявляться менее существенно. Кроме того, замена в молекуле 2-(β-галогенвинил)-5-нитрофурана атома водорода алкильным заместителем, приводящая к уменьшению положительного заряда на β-углеродном атоме активированного винилгалогенида вследствие его электронодонорного сопряжения с реакционным центром, должна в заметной мере способствовать замедлению процесса только при его протекании по ациклическому пути (полярные среды). В неполярных же средах при протекании исследуемого процесса через циклическое переходное состояние типа А, наблюдаемое вследствие указанного выше эффекта, снижение разделения зарядов в нем будет также одновременно существенно понижать энергетический барьер реакции [8], вследствие чего процесс будет уже ускоряться. Наложение всех этих эффектов и обуславливает наблюдаемый результат.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что в зависимости от природы растворителя реакции аминолитиза 2-(β-галогено, β-метилвинил)-5-нитрофуранов могут протекать через различные переходные состояния.

2-(β-Галогено, β-метилвинил)-5-нитрофураны синтезировали по известной методике [8]. Очистку аминов и растворителей проводили обычными

способами. Контроль за ходом процесса осуществляли спектрофотометрически (спектрофотометр СФ-26) по методике, описанной ранее [6]. Константы скорости второго порядка рассчитывали обычными методами [6] с учетом стехиометрии уравнения исследуемого процесса. В кинетических условиях был выделен продукт реакции 2-(β-бром, β-метилвинил)-5-нитрофурана с пиперидином из реакционных смесей в ацетонитриле, хлорбензоле и циклогексане с выходом 85—90 %, который имел характеристики, соответствующие описанным в работе [4].

РЕЗЮМЕ. Досліджено кінетику реакцій амінолізу 2-(β-галогено, β-метилвініл)-5-нітрофуранів первинними, вторинними і третинними амінами в ряді неспецифічно сольватуючих розчинників при 25—55 °С. На підставі аналізу отриманих даних про характер зміни реакційної здатності галогенвінільних сполук у залежності від природи відхідної групи (галогену) і знаку ентропії активації процесу зроблено висновок про реалізацію в розглянутих процесах S_NVin -заміщення механізму приєднання-відщиплення із швидкість-визначальним етапом утворення продукту приєднання аміну до β-вуглецевого атома активованої вінільної системи. На підставі проведеної кількісної оцінки впливу полярності середовища на швидкість протікання процесів із протонвмісними амінами показано, що структура перехідного стану для них різна в малополярних та полярних середовищах. У першому випадку перехідний стан є малополярним циклічним за рахунок утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку між протоном аміногрупи та атомом кисню фуранового кільця, у другому — водневий зв'язок не утворюється і перехідний стан є більш полярним.

SUMMARY. Kinetics reactions aminolysis of 2-(β-halogeno-β-methylvinyl)-5-nitrofurane primary, secondary and tertiary amines in a number unspecified solvents at

25—55 °C have been studied. On the basis of the analysis of the received data about character of change of reaction ability halogenovinyl connections depending on the nature of leaving group (halogen) and a sign on entropy of activation the conclusion is drawn on realizations in considered processes of S_NVin -substitution of the mechanism of addition-elimination with a rate-determining step of formation of a product of addition amine to β-carbon atom activated vinylic systems. On the basis of the spent quantitative estimation of influence of polarity of environment for speed of course of processes with proton-containing amines, it is shown that the structure of a transition state for them is various in low-polarity and polar mediums. In the first case the transition state is a low-polarity cyclical due to the formation of intramolecular hydrogen bond between the protons of amine and the oxygen of furan ring. In the second case in the transition state the hydrogen bond is not formed, and the transition state is more polar.

1. Kovac J. // Collection of lectures third int. symp. of furan chemistry. -Smolenice. -1979. -P. 57—79.
2. Muller T.J.J., Robert J.P., Schmalzlin E. et. al. // Org. Lett. -2000. -2, № 16. -P. 2419—2421.
3. Кравченко В.В. Автореф. дисс. ... докт. хим. наук, 1992.
4. Кравченко В.В., Попов А.Ф., Вегх Д. // Укр. хим. журн. -1991. -57, № 8. -С. 859—863.
5. Попов А.Ф., Кравченко В.В., Луцук А.Ф., Котенко А.А. // Там же. -1997. -63, № 3. -С. 42—45.
6. Литвиненко Л.М., Попов А.Ф., Костенко Л.И. и др. // Докл. АН СССР. -1978. -238, № 3. -С. 622—625.
7. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. -Л.: Химия, 1977. -С. 332.
8. Литвиненко Л.М., Олейник Н.М. Органические катализаторы и гомогенный катализ. -Киев: Наук. думка, 1981.
9. Пат. 4024161 США, С 07 Д 307/70. -Опубл. 17.05.77.

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

Поступила 19.10.2010