

Учредитель – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет)

Редакционная коллегия серии:

д.х.н., проф. **Ким Д.Г.**

(отв. редактор);

д.х.н., проф. **Авдин В.В.**

(зам. отв. редактора);

к.х.н., доцент **Мосунова Т.В.**

(отв. секретарь);

д.х.н., проф., чл.-корр. РАН

Бамбуров В.Г.;

д.х.н., проф. **Голованов В.И.;**

д.х.н., проф. **Лыкасов А.А.;**

д.т.н., проф. **Михайлов Г.Г.;**

д.х.н., проф. **Рябухин А.Г.**

Серия основана в 2009 году.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-26455 выдано 13 декабря 2006 г. Федеральной службой по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия.

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНТИ. Сведения о журнале ежегодно публикуются в международной справочной системе по периодическим и продолжающимся изданиям «Ulrich's Periodicals Directory».

Решением Президиума Высшей аттестационной комиссии Министерства образования и науки Российской Федерации от 19 февраля 2010 г. № 6/6 журнал включен в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук».

Подписной индекс 29414 в объединенном каталоге «Пресса России».

Периодичность выхода – 4 номера в год.

СОДЕРЖАНИЕ

Неорганическая химия

ПЕЧЕНЮК С.И., ГОСТЕВА А.Н., ДОМОНОВ Д.П., МАКАРОВА Т.И. Синтез и термическое разложение двойных комплексных соединений, содержащих медь и 1,3-диаминопропан	4
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---

Органическая химия

КИМ Д.Г., БЕРДНИКОВА Е.В. Синтезы 1-аллил-2-пиридона	13
ШАРУТИН В.В., ШАРУТИНА О.К. Пентафенилсурьма и пентафенилвисмут как фенилирующие агенты в реакциях с органическими соединениями элементов (обзор)	18
ЛЕВЕНЕЦ Т.В., КОЗЬМИНЫХ В.О., ТОЛСТИКОВА А.О. Конденсация ацетона с диэтилоксалатом и арилдиазониевыми солями	32
КАРМАНОВА О.Г., КОЗЬМИНЫХ В.О., МУКОВОЗ П.П., КОЗЬМИНЫХ Е.Н. Особенности структурного разнообразия 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений, их аналогов и азотсодержащих производных (обзор)	39
ШАРУТИН В.В., СЕНЧУРИН В.С., ШАРУТИНА О.К. Дигидросульфид бис(диметилсульфоксидо)платины (DMSO) ₂ Pt(SH) ₂	46

Аналитическая химия

ГОЛОВАНОВ В.И. Моделирование дисперсионного анализа в электронных таблицах и оценка мощности критерия при разложении ошибок на составляющие	51
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Физическая химия

МОСТАЛЫГИНА Л.В., ЧЕРНОВА Е.А., БУХТОЯРОВ О.И. Кислотная активация бентонитовой глины	57
МИХАЙЛОВ Г.Г., ЛОНЗИНГЕР Т.М., МОРОЗОВА А.Г., СКОТНИКОВ В.А. Химические и технологические приемы получения фотокаталитического покрытия	62
САМОЙЛОВА О.В., МАКРОВЕЦ Л.А., МИХАЙЛОВ Г.Г., ТРОФИМОВ Е.А. Термодинамическое моделирование линии ликвидус системы Ni–Si	69
ШАРЛАЙ Е.В., МАРКОВ Б.А., РЯБУХИН А.Г. Особенности анодного поведения медной микроповерхности в растворе гидроксида калия при температуре 22...48 °С	74

Краткие сообщения

ШМАНИНА Е.А., БАРТАШЕВИЧ Е.В., КИМ Д.Г. Конформационные эффекты аллилзамещенных тио(окси)хинолинов	85
ЮШИНА И.Д., БАРТАШЕВИЧ Е.В., КИМ Д.Г. Индексы порядков связей в комплексах аллилтио(окси)хинолинов с йодом	89
КРИВЦОВ И.В., ИЛЬКАЕВА М.В., ХАЙНАКОВ С.А., АВДИН В.В. Синтез монодисперсных порошков аморфного циркона	93

CONTENTS

Inorganic Chemistry

- PECHENYUK S.I., GOSTEVA A.N., DOMONOV D.P., MAKAROVA T.I. Synthesis and thermal decomposition of double complex containing copper and 1,3-diaminopropane 4

Organic Chemistry

- KIM D.G., BERDNIKOVA E.V. The synthesis of 1-allyl-2-pyridone 13
- SHARUTIN V.V., SHARUTINA O.K. Pentaphenylantimony and pentaphenylbismuth as phenylation agents in the reactions with organic compounds of elements (review) 18
- LEVENETS T.V., KOZ'MINYKH V.O., TOLSTIKOVA A.O. The condensation of acetone with diethyl oxalate and aryl diazonium salts 32
- KARMANOVA O.G., KOZMINYKH V.O., MUKOVOZ P.P., KOZMINYKH E.N. Structural diversity of 1,3,4,6-tetracarbonyl compounds, their analogues and nitrogen containing derivatives (review) 39
- SHARUTIN V.V., SHARUTINA O.K., SENCHURIN V.S. Dihydrosulfide bis(dimethylsulfoxide)platinum (DMSO)₂Pt(SH)₂ 46

Analytical Chemistry

- GOLOVANOV V.I. Simulation dispersion analysis in spreadsheets and power test evaluation for components errors decomposition 51

Physical Chemistry

- MOSTALYGINA L.V., CHERNOVA E.A., BUKHTOYAROV O.I. Acid activation of bentonite clay 57
- MIKHAILOV G.G., LONZINGER T.M., MORZOVA A.G., SKOTNIKOV V.A. Chemical and technological means of photocatalytic coating production 62
- SAMOYLOVA O.V., MAKROVETS L.A., MIKHAILOV G.G., TROFIMOV E.A. Thermodynamic modeling of liquidus line of Ni–Si system 69
- SHARLAY E.V., MARKOV B.A., RYABUKHIN A.G. Features of copper microsurface's anodic behaviour in potassium hydroxide solution at 22...48 °C 74

Short Communications

- SHMANINA E.A., BARTASHEVICH E.V., KIM D.G. Conformational effects in allyl-substituted thio- and oxyquinolines 85
- YUSHINA I.D., BARTASHEVICH E.V., KIM D.G. Bond orders indexes in allyl-thio(oxy)quinoline complexes with iodine 89
- KRIVTSOV I.V., ILKAEVA M.V., KHAYNAKOV S., AVDIN V.V. Synthesis of the monodispersed amorphous zircon powders 93

Неорганическая химия

УДК 546.56+546.72

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ МЕДЬ И 1,3-ДИАМИНОПРОПАН

С.И. Печенюк, А.Н. Гостева, Д.П. Домонов, Т.И. Макарова

Изучены синтез, свойства и продукты термолитического разложения двойных комплексных соединений состава $[\text{Cu}(\text{pn})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Cu}(\text{pn})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (II) и $[\text{Cu}(\text{pn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{KCl}$ (III) (pn – 1,3-диаминопропан) в атмосфере воздуха, H_2 и Ar в области 150–900 °С. При термолитическом разложении на воздухе образуются оксиды металлов. Термолитическое разложение I и II в атмосфере H_2 и Ar приводит к образованию Cu^0 и Fe^0 с примесью их оксидов и FeS. При термолитическом разложении III в атмосфере H_2 и Ar в области 200–500 °С образуется $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а при ≥ 500 °С – Cu^0 , FeS и KCl, в атмосфере Ar – с примесью оксидов Cu и Fe.

Ключевые слова: двойное комплексное соединение, синтез, термолитическое разложение, состав, продукт, температура.

Введение

Двойные комплексные соединения (ДКС) представляют большой интерес для получения биметаллических порошков строго стехиометрического состава путем их термического разложения [1]. Многомерные цианомостикивые соединения $[\text{Cu}(\text{pn})_x]\text{-M}(\text{CN})_6^{n-}$ (pn – 1,3-диаминопропан $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_6$, M = Fe, Co), синтез и структура которых описаны в работах [2, 3], совершенно не изучены в отношении их термического разложения.

Целью настоящей работы является изучение термолитического разложения ДКС $[\text{Cu}(\text{pn})_x]\text{-Fe}(\text{CN})_6^{n-}$ в атмосфере воздуха, водорода и аргона и получение биметаллических порошков Cu + Fe различного стехиометрического состава (Cu : Fe = 2 : 1 и 3 : 2).

Из числа соединений, которые рассматриваются в данной работе, ранее было синтезировано $[\text{Cu}(\text{pn})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I) [2], о котором известно следующее. I является продуктом взаимодействия катионов $[\text{Cu}(\text{pn})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ и анионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Реакция включает восстановление $\text{Fe}(\text{III}) \rightarrow \text{Fe}(\text{II})$. Согласно [2], I кристаллизуется в моноклинной системе и состоит из асимметрических ячеек, составленных одним анионом $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, одним ионом $[\text{Cu}(\text{pn})]^{2+}$ и двумя молекулами H_2O . Атомы меди существуют в координации CuN_5 , создаваемой двумя атомами азота двух равноценных мостиговых молекул pn и тремя атомами азота цианогрупп, в виде искаженной квадратной пирамиды. Ион Fe^{2+} имеет почти правильную октаэдрическую координацию и связан с 6 ионами меди шестью цианомостиками, тогда как каждый ион меди связан с 3 эквивалентными ионами железа. Структура является трехмерной (3D). В работах [2, 3] описаны также близкие по составу к полученным нами ДКС $[\text{Cu}(\text{pn})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{KCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cu}(\text{pn})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, по структуре аналогичные I. Все они содержат бесконечные слои $[\text{Cu}(\text{pn})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]$, образующие дефектные кубические единицы Cu_4Fe_3 , включающие мостики Cu–CN–Fe. Межслоевое пространство занято примесными ионами и молекулами воды.

Синтезированное нами соединение II имеет формулу $[\text{Cu}(\text{pn})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, где pn, вероятно, также является мостиковым лигандом, что согласно [3] должно приводить к образованию такой же слоистой структуры. Третий изученный здесь комплекс $[\text{Cu}(\text{pn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{KCl}$ (III) синтезирован взаимодействием заранее полученного согласно [4] $[\text{Cu}(\text{pn})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с раствором $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и имеет предположительно островную структуру, образованную изолированными катионами и анионами.

Экспериментальная часть

Синтез соединений

[Cu(pn)₂]₂[Fe(CN)₆]·4(3)H₂O (I). Согласно [3] к 0,024 моля (4,09 г) CuCl₂·2H₂O(х.ч.) в 70 мл дистиллированной воды добавили 0,048 моля рп (фирма «Вектон», пл. 0,888 г/см³) в 20 мл воды и 100 мл воды дополнительно. К полученному темно-фиолетовому раствору при перемешивании добавили 0,016 моля (5,27 г) K₃[Fe(CN)₆] (ч.д.а.) в 24 мл воды. Чернильно-синий раствор оставили упариваться на воздухе при комнатной температуре. Получено 6,04 г темно-синего, почти черного вещества. При кристаллооптическом исследовании кристаллы были охарактеризованы как зеленовато-коричневые плеохроичные. Выход составил 93 % от теоретически возможного.

Для I найдено, %: С – 25,70 ± 0,05; Cu – 23,80 ± 0,26; Fe – 10,77 ± 0,23.

Для C₁₂H₂₆N₁₀O₃Cu₂Fe:

вычислено, %: С – 26,62; Cu – 23,49; Fe – 10,32;

внешний вид – темно-синие кристаллы неправильной формы.

[Cu(pn)₃]₂[Fe(CN)₆]·8H₂O (II). К 0,024 моля (4,09 г) CuCl₂·2H₂O в 60 мл воды добавили 0,048 моля рп в 20 мл воды и 100 мл воды дополнительно. К полученному темно-фиолетовому раствору добавили 0,016 моля (6,76 г) K₄[Fe(CN)₆]·3H₂O в 54 мл воды. Образовавшийся темно-зеленый раствор оставили упариваться на воздухе при комнатной температуре. Получено 4,67 г темно-зеленого (в массе) вещества. При кристаллооптическом исследовании кристаллы были охарактеризованы как темно-фиолетовые плеохроичные. Выход составил 60 % от теоретически возможного. После дальнейшего упаривания фильтрата выделяется вторая фракция вещества, по составу отличающаяся от первой. Повторные синтезы иногда приводят к получению более обводненного продукта (11 молекул H₂O).

Для II найдено, %: С – 25,02 ± 0,03; Cu – 19,37 ± 0,18; Fe – 11,61 ± 0,20.

Для C₂₁H₄₆N₁₈O₈Cu₃Fe₂:

вычислено, %: С – 25,70; Cu – 19,45; Fe – 11,40;

внешний вид – темно-зеленые кристаллы неправильной формы.

[Cu(pn)₂]₃[Fe(CN)₆]₂·5H₂O·KCl (III). Для получения этого соединения предварительно был синтезирован [Cu(pn)₂]₂Cl₂·2H₂O по прописи, данной Хоузом и Кертисом [4]. 0,05 моля (15,23 г) этого комплекса растворили в 150 мл этанола и прибавили к этому раствору 0,033 моля (10,86 г) K₃[Fe(CN)₆] + 1 мл рп, растворенных в смеси 40 мл воды и 40 мл ацетона, при перемешивании. Был получен темно-зеленый раствор, из которого сразу же выпал темно-коричневый осадок. Осадок промыт спиртом и высушен на воздухе. Получено 14,25 г ДКС, что составляет 70 % от теоретически возможного. При кристаллооптическом исследовании вещество охарактеризовано как сростки коричневатозеленых столбчатых кристаллов.

Для III найдено, %: С – 29,63 ± 0,26; Cu – 15,70 ± 0,17; Fe – 9,24 ± 0,18.

Для C₃₀H₇₀N₂₄O₅ClCu₃Fe₂K:

вычислено, %: С – 29,44; Cu – 15,59; Fe – 9,13;

внешний вид – темно-коричневые игольчатые кристаллы.

Идентификация ДКС

Для идентификации соединений использовали элементный анализ, рентгенодифракционный анализ (РДА), ИК-спектроскопию и кристаллооптический анализ. Для определения содержания металлов навески комплексов и продуктов их термолиты растворяли в HCl или ее смесях с H₂SO₄ или HNO₃. Полученные растворы анализировали атомно-абсорбционным методом на спектрометре «Квант-АФА» или на «АAnalyst 400». Анализ веществ на содержание углерода проводили методом автоматического кулонометрического титрования на экспресс-анализаторе «CS-2000». РДА проводили на дифрактометре ДРОН-2 с использованием Cu-Kα-излучения (монохроматор – графит). Приводим наиболее интенсивные рефлексы с межплоскостными расстояниями. Аналогичные данные для этих соединений в литературе не приводились.

I, (d/n, нм)/I: 0,56/100; 0,445/45; 0,41/70; 0,38/50; 0,24/50; 0,22/25.

II, (d/n, нм)/I: 0,55/90; 0,43/100; 0,41/70; 0,38/75; 0,35/60; 0,276/50; 0,24/60; 0,226/50; 0,20/30.

III, (d/n, нм)/I: 0,77/100; 0,485/90; 0,45/37; 0,39/29; 0,32/31; 0,28/35; 0,22/41.

ИК-спектры получали на спектрометре Nicolet 6700 FT-IR в таблетках с KBr. Для идентификации полос поглощения в ИК-спектре пользовались источниками [2, 3, 5]. В ИК-спектрах присутствуют следующие характеристические полосы поглощения (см⁻¹).

I: $\nu(\text{OH})$ 3587; 3512; $\nu(\text{OH}_2)$ 3382; 3324; $\nu(\text{NH})$ 3285; 3249; 3168; $\nu(\text{CH})$ 2950; 2883; $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2083; 2054; $\delta(\text{OH}_2)$ 1606; $\delta(\text{CH}_2)$ 1470; $\nu(\text{C}-\text{C})$ 1068; $\rho_r(\text{NH}_2)$ 1030; $\rho_r(\text{CH}_2)$ 878; $\delta(\text{MCN})$ 583; $\delta(\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N})$ 460.

II: $\nu(\text{OH}_2)$ 3403; $\nu(\text{NH})$ 3305; 3262; 3146; $\nu(\text{CH})$ 2937; 2886; $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2071; $\delta(\text{NH}_2)$ 1592; $\delta(\text{CH}_2)$ 1463; 1438; $\rho_w(\text{NH}_2)$ 1163; $\rho_r(\text{NH}_2)$ 1024; $\rho_r(\text{CH}_2)$ 908; $\delta(\text{MCN})$ 589; $\delta(\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N})$ 495.

III: $\nu(\text{OH})$ 3563; $\nu(\text{OH}_2)$ 3424; 3371; 3305; $\nu(\text{NH})$ 3273; 3252; 3150; $\nu(\text{CH})$ 2964; 2933; 2888; $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2108; $\delta(\text{OH}_2)$ 1596; $\delta(\text{CH}_2)$ 1464; 1439; $\rho_w(\text{NH}_2)$ 1323; 1169; $\rho_r(\text{CH}_2)$ 1288; $\nu(\text{C}-\text{C})$ 1062; $\rho_r(\text{NH}_2)$ 1022; $\rho_r(\text{CH}_2)$ 908; 881; $\delta(\text{MCN})$ 588; $\delta(\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N})$ 488.

Кристаллооптический анализ выполняли с помощью микроскопа Leica DM 2500 и стандартного набора иммерсионных жидкостей. Кроме того, определяли плотности ДКС пикнометрическим методом, используя в качестве пикнометрических жидкостей CHCl_3 и этилацетат. Получено, г/см^3 : **I** – $2,05 \pm 0,05$; **II** – $2,02 \pm 0,02$; **III** – $2,11 \pm 0,04$. Исходя из плотностей, вычислены мольные объемы ДКС, $\text{см}^3/\text{моль}$: **I** – 264; **II** – 485; **III** – 579.

Изучение термического разложения

Термический анализ ДКС на воздухе проводили на приборе НТР-70 в комплекте с ПРТ-1000 и Pt-PtRh-термопарой и потенциометром ПП-74 в комплекте с торсионными весами ВТ-1000 при скорости нагревания $10^\circ/\text{мин}$ и навесках около 0,2 г. Для обработки результатов пользовались пособием [6]. Термический анализ в атмосфере аргона проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG. Примеры кривых термического анализа приведены на рисунке. В обоих случаях кривые ДТА и ТГ снимали синхронно.

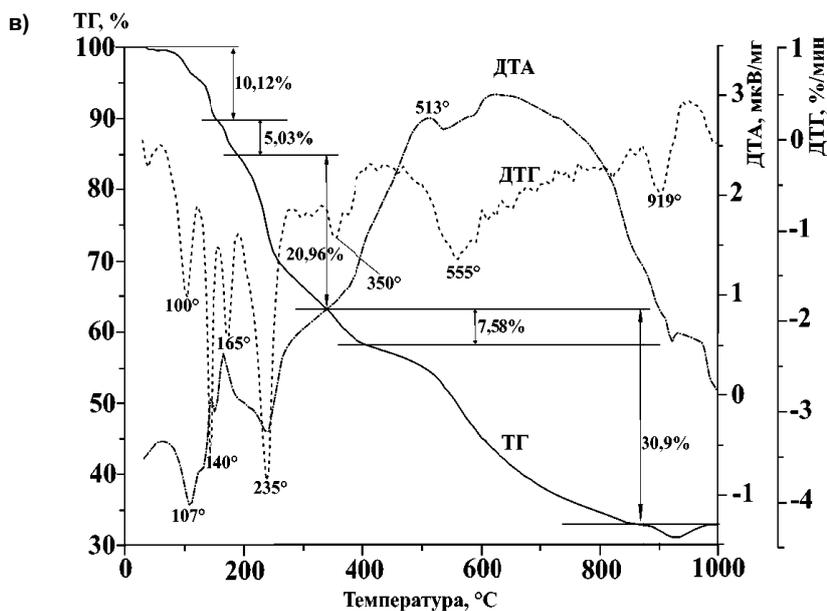
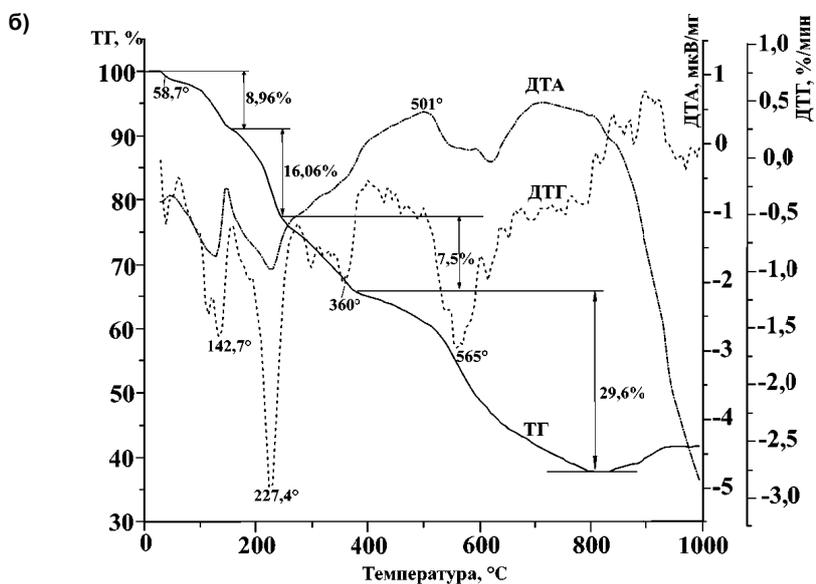
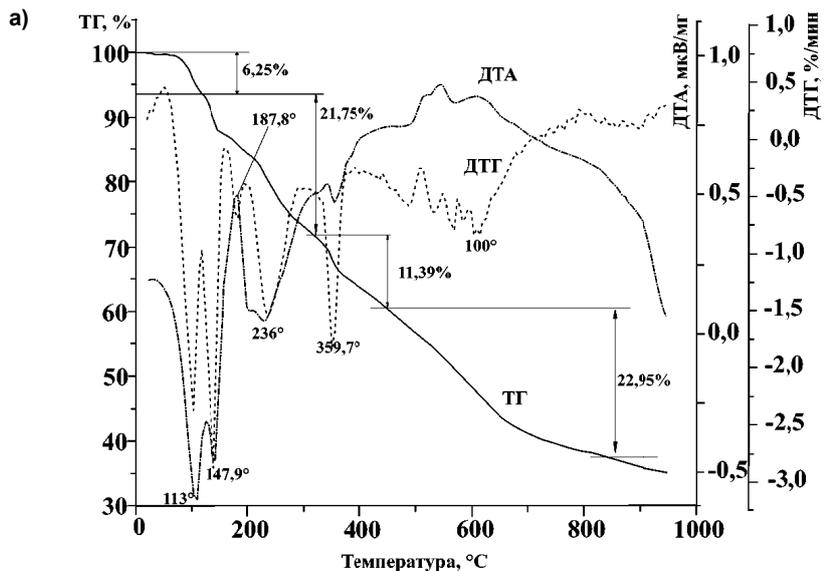
Выбор фиксированных температур для изучения состава продуктов термолитиза производили следующим образом. Для термолитиза в атмосфере воздуха и аргона выбирали температуры в середине интервала, соответствующего наиболее четко выраженным стадиям разложения, и конечной стадии разложения. Для термолитиза в атмосфере водорода температуры выбирали ~ на 50°C выше, чем для атмосферы воздуха, поскольку ранее [7] было установлено, что ДКС металлов I переходного ряда разлагаются в атмосфере водорода при более высоких температурах, чем на воздухе. Комплексы выдерживали при этих температурах в течение 1 часа. Методика, условия и установка для изучения термолитиза в токе газа (проточный реактор) подробно описаны в предыдущих работах [7, 8].

Твердые продукты термолитиза идентифицировали методом РДА, используя базу данных [9]; все продукты термического разложения ДКС анализировали на содержание металлов и углерода. Как и в работах [7, 8], анализировали газообразные продукты термолитиза в атмосфере водорода и аргона. Газообразные продукты кислотного характера отсутствовали. Одним из газообразных продуктов был NH_3 , как и в случае термического восстановления других ранее изученных ДКС, содержащих анионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3(4)-}$ [8]. Наблюдалось также выделение высококипящих органических продуктов, которые конденсировались в холодном выходном конце реакторной трубки. На основании их ИК-спектров (полосы поглощения валентных колебаний CN -групп в области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ и деформационных колебаний NH_2 - и CH_2 -групп в области $1700\text{--}1500$ и $1460\text{--}1360\text{ см}^{-1}$ соответственно [5]) эти вещества можно считать рп и продуктами его термической деструкции. Результаты изучения продуктов термолитиза представлены в табл. 1–3.

Данные элементного анализа являлись усредненными из нескольких измерений разных синтезов одного и того же ДКС, средние квадратичные отклонения не превышали 0,5 %. В табл. 1–3 приведены средние элементные составы твердых продуктов термолитиза, рассчитанные из результатов элементного анализа твердых и газообразных продуктов (брутто-составы), с учетом данных РДА.

Обсуждение результатов

Результаты идентификации исходных ДКС были удовлетворительны. Следует отметить различия, которые имели место между методикой синтеза, использованной нами, и методиками, приведенными в работах [2, 3], и в полученных результатах синтеза. В работах [2, 3] при использовании таких же реактивов, как у нас, было получено только соединение с присоединенной молекулой $\text{KCl} - [\text{Cupn}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{KCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а $[\text{Cupn}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4(3)\text{H}_2\text{O}$ получили только тогда, когда катион K^+ во всех реактивах заменили на Et_4N^+ (тетраэтиламмоний) [3]. Однако полученное нами соединение **III** также содержит присоединенную молекулу KCl . При синтезе **III** необходимо выполнять все операции как можно быстрее и при как можно более низкой температуре.



Кривые термического анализа в аргоне ДКС: а – I; б – II; в – III

Продукты термического разложения I ($C_{12}H_{26}N_{10}O_3Cu_2Fe$)

Условия получения, °C	Брутто-состав	Остаток от прокаливания, %	Данные РДА	Содержание С, %		N в виде NH ₃ , % от исходного	С в твердой фазе, % от исходного	
				Расчетное	Экспериментальное			
В атмосфере воздуха	220	$C_{10}H_{16}N_9Cu_2Fe$	75,2	CuO, Fe ₂ O ₃ , аморфная фаза	26,97	27,44	–	80,30
	360	O_4Cu_2Fe	43,77	CuO, Fe ₃ O ₄ , аморфная фаза	–	0,29	–	0,05
	550	$O_{3,5}Cu_2Fe$	43,90	CuO, Fe ₃ O ₄ , CuFe ₂ O ₄	–	0,01	–	0,02
В атмосфере водорода	300	$C_{7,3}H_4N_{6,4}Cu_2Fe$	62,80	Cu, FeC, Fe ₃ O ₄ , аморфная фаза	24,06	24,28	19	59,33
		$C_6N_6Cu_2Fe$	57,90		21,24	20,44		46,05
	400	$C_{3,5}N_{3,5}OCu_2Fe$	53,60	Cu, FeC, Fe ₃ O ₄ , CuFe ₂ O ₄	14,49	14,00	25	29,20
	600	$C_{0,33}OCu_2Fe$	50,17	Cu, Fe, Fe ₃ O ₄ , CuFe ₂ O ₄	1,97	2,02	35	3,90
В атмосфере Ar	430	$C_5N_5O_{1,5}Cu_2Fe$	57,11	Cu, FeC, Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , CuFe ₂ O ₄	17,81	18,08	37	40,18
	950	$C_{0,9}N_{0,9}O_2Cu_2Fe$	42,00	Cu, FeC, Fe ₃ O ₄	4,53	4,84	34	7,91

Таблица 2

Продукты термического разложения II ($C_{21}H_{46}N_{18}O_8Cu_3Fe_2$)

Условия получения, °C	Брутто-состав	Остаток от прокаливания, %	Данные РДА	Содержание С, %		N в виде NH ₃ , % от исходного	С в твердой фазе, % от исходного	
				Расчетное	Экспериментальное			
В атмосфере воздуха	220	$C_6N_6O_4Cu_3Fe_2$	50,25	CuO, Fe ₂ O ₃ , аморфная фаза	13,79	13,29	–	27,22
	300	$C_{0,3}N_{0,3}O_{8,5}Cu_3Fe_2$	39,61	CuO, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , CuFe ₂ O ₄ , аморфная фаза	0,82	0,81	–	1,28
	500	$O_{3,65}Cu_3Fe_2$	39,73	CuO, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , CuFe ₂ O ₄	–	<0,01	–	<0,02
В атмосфере водорода	200	$C_{19}H_{21}N_{15}Cu_3Fe_2$	69,69	Кристаллический*	29,96	29,10	18	81,05
	300	$C_{10}N_{10}Cu_3Fe_2$ или $C_{10}N_9OCu_3Fe_2$	54,78	Cu, Fe, FeC, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	21,34	22,15	22	48,50
		400	$C_5N_5O_2Cu_3Fe_2$	42,94	Cu, FeC, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , CuFe ₂ O ₄	12,93	13,23	37,5
	600	$C_{0,4}O_2Cu_3Fe_2$	31,50	Cu, Fe, примесь Fe ₃ O ₄	1,41	1,41	48,2	3,47
В атмосфере Ar	480	$C_{5,5}N_{5,5}O_2Cu_3Fe_2$	45,46	Cu, FeC, Fe ₃ O ₄	13,83	13,73	42	24,95
	800	$C_{1,5}O_3Cu_3Fe_2$	36,23	Cu, FeC, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	4,89	4,70	44	6,80

*Неидентифицированный.

В противном случае получаются неоднородные смеси или продукты, близкие по составу к $K[Cu(pn)_2][Fe(CN)_6] \cdot nH_2O$. По-видимому, 1,3-диаминопропан, образующий во внутренней сфере шестичленные циклы, более склонен выполнять роль мостикового лиганда, чем находиться при одном ц.и.

При термическом разложении **I** в атмосфере воздуха на интегральной кривой ТГ видны только 2 стадии: от 85 до 250 и от 340 до 540 °С, когда разложение заканчивается. В остатке от прокаливания при 550 °С РДА фиксирует оксиды меди и железа (см. табл. 1); расчетный остаток от прокаливания 43,86 %. экспериментальный – 44,32 %.

Кривая ТГ для **I** в атмосфере аргона содержит несколько нечетко выраженных стадий, из которых первая при 80–125 °С соответствует удалению двух молекул воды, вторая, от 125 до 240 °С, приблизительно соответствует удалению оставшейся воды + одной молекулы рп, третья, от 240 до 360 °С – удалению второй молекулы рп и части CN-групп, и четвертая (> 430 °С) – удалению оставшихся CN-групп. Остаток от прокаливания в аргоне при 950 °С соответствует смеси металлических железа и меди (34,17 мас. %, расчетное 33,82 мас. %). Восстановление металлов происходит, очевидно, за счет внутримолекулярного окисления лигандов центральным ионом.

На интегральной кривой ТГ **II** на воздухе отчетливо просматриваются 2 основные стадии разложения, соответствующие остатку от прокаливания 78 и 48 мас. % при 210–250 и > 425 °С соответственно. Конечным продуктом разложения, по данным РДА, является сумма $3CuO + Fe_2O_3$, которая соответствует остатку от прокаливания, равному 40,64 мас. %, но даже при 960 °С остаток составлял 44 %. Вероятно, это завышение связано с неполным выгоранием углерода и азота. Небольшое плато на кривой ТГ имеется в области 180–190 °С для остатка от прокаливания 86 %, что соответствует полному удалению кристаллизационной воды. 78 %-ный остаток соответствует потере всей воды + одной молекулы рп.

Кривая ТГ **II** в атмосфере аргона содержит 4 четко определяемые стадии:

- 1) отщепление пяти молекул воды (8,96 %, расчетные 9,17 %) до 150 °С (кислород трех остаточных молекул воды, по-видимому, входит в состав оксидов в остатке от прокаливания);
- 2) отщепление двух молекул рп (16,08 %, расчетные 15,1 %) до 230 °С;
- 3) отщепление третьей молекулы рп (7,5 %) до 350 °С;
- 4) отщепление CN-групп до 800 °С. Остаток от прокаливания при 800 °С составляет 37,87 %, что соответствует $1,5Cu_2O + 2/3Fe_3O_4$. При дальнейшем нагревании до 930 °С этот остаток согласно РДА частично превращается в $3CuO + Fe_2O_3$.

Интегральные и дифференциальные кривые ТГ для соединения **III** в атмосфере воздуха и аргона очень сходны, за исключением ширины температурного интервала: экзотермический пик в атмосфере аргона гораздо шире и сдвинут в область высоких температур (450–900 °С). В атмосфере воздуха от 80 до 190 °С удаляются пять молекул воды и приблизительно одна молекула рп, в интервале 190–350 °С – еще 2 молекулы рп, затем от 350 до 900 °С происходит одновременное разложение рп, удаление CN-групп и выгорание углерода. Остаток от прокаливания составляет 35,50 % (расчетный для $3CuO + 2/3Fe_3O_4 + KCl$ равен 35,95 %). В атмосфере аргона также от 80 до 190 °С удаляются 5 молекул воды и приблизительно одна молекула рп, от 190 до 330 °С – еще 3,5–4 рп и до 450 °С – остальной рп, и до 925 °С – все остатки лигандов. Остаток от прокаливания при 925 °С составляет 30,93 % (расчетный для $3Cu + 3Fe + KCl$ равен 30,81 %). В остатке высушенного при 150 °С **III** зафиксированы (по данным РДА) оксиды и $Cu_2[Fe(CN)_6]$. Следовательно, ДКС **III** очень неустойчив к нагреванию.

Анализ продуктов термического разложения ДКС при фиксированных температурах дает следующие результаты (см. табл. 1–3). При нагревании в атмосфере воздуха все три соединения при температуре < 200 °С образуют смеси оксидов ц.и. с аморфными фазами, содержащие еще 80–90 % от исходного содержания С (см. табл. 1–3), что согласуется с данными ТГ. В наибольшей степени С удаляется при этом из соединения **II**. При более высоких температурах (300–500 °С) все три ДКС превращаются в сумму оксидов Cu и Fe.

ДКС **II** и **III** при 200 °С в атмосфере H_2 и 240 °С в атмосфере Ag соответственно образуют кристаллические фазы очень близкого состава со сходными дифрактограммами, причем эти дифрактограммы не соответствуют $Cu_2[Fe(CN)_6]$, основные рефлексы этой фазы (d/n , нм): 0,6/30; 0,45/100; 0,37/80; 0,26/30; 0,21/20.

Неорганическая химия

Обращает на себя внимание факт, что в атмосфере водорода для **I** и **II** наряду со свободными медью и железом при всех температурах образуется значительная примесь оксидов ц.и. и карбида железа, а для **III** оксиды не образуются. Уже при 300 °С **I** и **II** теряют ~ 50 % содержащегося в них углерода; основываясь на ранее полученных данных [7, 8], можно утверждать, что остаточный углерод при 300 °С принадлежит цианогруппам, которые всегда удаляются при ≥ 400 °С. При 300 °С ≈ 20 % содержащегося в **I** и **II** азота удаляется в виде аммиака; поскольку цианидный углерод в основном остается в твердом остатке, можно считать, что частично своим происхождением этот аммиак обязан гидрированию рп, но потеря углерода и азота при этой температуре происходит главным образом из-за удаления самого рп и высококипящих продуктов его деструкции (**I** содержит в составе аниона 50 % всего С и 60 % всего N, а **II** – 57 и 66,67 % соответственно). При 600 °С восстановление **I** и **II** водородом приводит к образованию смеси Cu+Fe с небольшой примесью оксида железа (магнетита). Образование примесей оксидов при термоллизе в атмосфере как водорода, так и аргона, по-видимому, связано с присутствием в структуре ДКС значительного количества кристаллизационной воды.

Поведение **III** при термоллизе в атмосфере водорода значительно отличается от поведения **I** и **II** (табл. 3). В результате одночасовой выдержки при 200 °С в продуктах термоллиза **III** РДА четко фиксирует $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а остаточное содержание С соответствует почти полному удалению рп. При 350 и 400 °С удаляется и значительная часть цианогрупп (**III** содержит в составе аниона 40 % всего С и 50 % всего N). Это различие можно объяснить тем, что **I** и **II** имеют слоистую структуру, а **III** – островную. Практически те же продукты, что в атмосфере водорода, получают для **III** и в атмосфере аргона (см. табл. 3), за исключением того, что в последнем случае присутствует примесь оксидов, преимущественно магнетита. В остатках от прокаливания **III** содержание остаточного С несколько выше, чем в остатках **I** и **II** в аналогичных условиях.

Таблица 3

Продукты термического разложения **III** ($\text{C}_{30}\text{H}_{70}\text{N}_{24}\text{O}_5\text{ClCu}_3\text{Fe}_2\text{K}$)

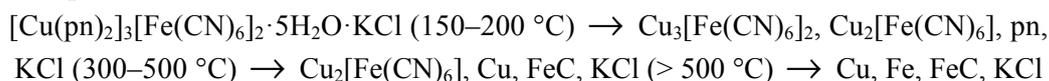
Условия получения, °С	Брутто-состав	Остаток от прокаливания, %	Данные РДА	Содержание С, %		N в виде NH_3 , % от исходного	С в твердой фазе, % от исходного	
				Расчетное	Экспериментальное			
В атмосфере воздуха	150	$\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{N}_{22}\text{ClCu}_3\text{Fe}_2\text{K}$	84,73	Fe_2O_3 , аморфная фаза	31,26	31,09	–	88,90
	325	$\text{C}_4\text{N}_4\text{O}_{7,5}\text{ClCu}_3\text{Fe}_2\text{K}$	47,70	CuO (тенарит), Fe_3O_4 , KCl, $\text{Cu}_{0,32}\text{Fe}_{2,68}\text{O}_4$	7,99	7,52	–	12,11
	750	$\text{O}_{11}\text{ClCu}_3\text{Fe}_2\text{K}$	41,75	CuO , Fe_3O_4 , KCl, $\text{Cu}_{0,32}\text{Fe}_{2,68}\text{O}_4$, $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$	–	0,50	–	0,70
В атмосфере водорода	200	$\text{C}_{16,5}\text{H}_{10}\text{N}_{14}\text{O}_2\text{ClCu}_3\text{Fe}_2\text{K}$	67,60	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	24,36	24,75	14,4	56,47
	350	$\text{C}_{6,5}\text{N}_{6,5}\text{ClCu}_3\text{Fe}_2\text{K}$	50,23	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Cu, FeC, KCl	14,29	13,53	14,8	22,94
	400	$\text{C}_4\text{N}_4\text{OClCu}_3\text{Fe}_2\text{K}$	40,7	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Cu, KCl	10,03	9,98	25,6	13,70
	500	$\text{C}_4\text{N}_4\text{ClCu}_3\text{Fe}_2\text{K}$	43,1	Cu, FeC, KCl	9,98	9,83	35,5	14,30
В атмосфере Ar	240	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_{16}\text{ClCu}_3\text{Fe}_2\text{K}$	65,94	Кристаллический*	26,71	26,50	12	58,97
	350	$\text{C}_{14}\text{H}_5\text{N}_{13}\text{O}_{1,5}\text{ClCu}_3\text{Fe}_2\text{K}$	57,50	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Cu, FeC, Fe_3O_4 , KCl	22,23	21,86	22	42,42
	500	$\text{C}_8\text{N}_8\text{O}_2\text{ClCu}_3\text{Fe}_2\text{K}$	48,20	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Cu, FeC, Fe_3O_4 , KCl	15,56	14,94	22,5	24,30
	900	$\text{C}_3\text{O}_3\text{ClCu}_3\text{Fe}_2\text{K}$ или $\text{C}_3\text{NO}_{2,5}\text{ClCu}_3\text{Fe}_2\text{K}$	35,50	Cu, Fe, FeC, Fe_3O_4 , Cu_2O , KCl	7,72	7,45	32,6	8,92

*Неидентифицированный.

Интересно сравнить данные по потере С и азота для **III** с соответствующими данными для комплексов островной структуры с en – $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{en})_3]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ [10]. В атмосфере водорода в остатках от обоих этих ДКС при 500 °С содержится $\leq 1\%$ С, а в атмосфере аргона при 900 °С – до 25 % С. В случае **III** содержание С в соответствующих продуктах одного порядка ~ 14 и $\sim 9\%$ соответственно.

Сравнение состава продуктов термолитиза в атмосфере водорода и аргона показывает, что при близких температурах содержание углерода в продуктах термолитиза в атмосфере аргона значительно выше. Состав образующихся продуктов близок к составу при соответствующих температурах на термограммах (например, для **I** $\text{C}_{5,5}\text{N}_{5,5}\text{OCu}_2\text{Fe}$ по термограмме и $\text{C}_5\text{N}_5\text{O}_{1,5}\text{Cu}_2\text{Fe}$ при 430 °С в атмосфере аргона), хотя содержание С при часовой выдержке несколько снижено. Особенно хорошо это соблюдается для соединения **III**.

Полученные результаты позволяют записать ход термического разложения **III** в атмосфере водорода и аргона в виде следующей схемы:



Заключение

Итак, при термическом разложении ДКС, содержащих медь, 1,3-диаминопропан, железо и цианогруппы, в атмосфере воздуха образуются смешанные оксиды ц.и., а в атмосфере водорода и аргона – медь и карбид железа или железо, с примесью оксидов железа. При термолитизе в атмосфере водорода цианогруппы аниона подвергаются гидрированию с образованием аммиака, а большая часть 1,3-диаминопропана выделяется в неизменном виде или в виде продуктов термической деструкции. Можно считать, что различия в структуре ДКС являются причиной несколько различающейся природы твердых продуктов термолитиза **I**, **II** и **III**. Наконец, при термолитизе в нейтральной атмосфере (аргон) происходит восстановление ц.и. за счет координированных лигандов, сопровождаемое также выделением аммиака, происхождение которого может быть связано как с 1,3-диаминопропаном, так и с цианогруппами.

Работа выполнена при финансовой поддержке научной школы В.Т. Калининкова НШ – 1937.2012.3.

Литература

1. Синтез и структура двойных комплексов платиновых металлов – предшественников металлических материалов / С.В. Коренев, А.Б. Венедиктов, Ю.В. Шубин и др. // Журн. структ. химии. – 2003. – Т. 44, №1. – С. 58–73.
2. New, multi-dimensional $\text{Cu}(\text{tn})\text{-}[\text{M}(\text{CN})_6]^{n-}$ cyano-bridged, bimetallic coordination materials ($\text{M} = \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{III}}$ and $\text{tn} = 1,3\text{-diaminopropane}$) / S. Triki, J. Sala-Pala, F. Thetiot et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2006. – P. 185–199.
3. Two bimetallic layered materials with $\text{Cu}[4]\text{Fe}[3]$ defective cubane units: syntheses, structures and magnetic properties of $\{[\text{Cu}^{2+}(\text{tn})_2][\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]\}_3 \cdot [\text{Na}_3\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (1) and $\{[\text{Cu}^{2+}(\text{tn})_2][\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]\}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2) / F. Thetiot, S. Triki, J. Sala-Pala, C.J. Gomez-Garcia // Synthetic Metals. – 2005. – Vol. 153. – P. 477–480.
4. House, D.A. Transitional metal complex with aliphatic Schiff bases. V. Copper(II) and nickel(II) complex of 1,3-propanediamine and their reactions with acetone / D.A. House, N.F. Curtis // J. Amer. Chem. Soc. – 1964. – Vol. 86, no. 2. – P. 223–225.
5. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
6. Atlas of thermoanalytical curves. – Budapest: Acad. Kiado, 1976.
7. О влиянии природы аниона на процесс термолитиза двойных комплексов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, Д.Л. Рогачев, А.Т. Беляевский // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52, № 7. – С. 1110–1115.
8. Превращения координированных лигандов при восстановительном термолитизе некоторых двойных комплексных соединений / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, А.А. Аведисян, С.В. Икорский // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 5. – С. 788–792.

9. Картоотека JCPDS-ICDD. – 2002.

10. Синтез, свойства и термическое разложение соединений $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{en})_3]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, А.Н. Гостева и др. // Коорд. химия. – 2012. – (в печати).

Поступила в редакцию 27 февраля 2012 г.

SYNTHESIS AND THERMAL DECOMPOSITION OF DOUBLE COMPLEX CONTAINING COPPER AND 1,3-DIAMINOPROPANE

The synthesis, properties and thermolysis products of double complex compounds with composition $[\text{Cu}(\text{pn})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Cu}(\text{pn})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (II) and $[\text{Cu}(\text{pn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{KCl}$ (III) (pn – 1,3-diaminopropane) in air, H_2 and Ar atmosphere in range of 150–900 °C have been studied. The products of oxidative thermolysis were metal oxides. By I and II thermolysis in H_2 and Ar obtained Cu^0 and Fe^0 , with admixture of their oxides and FeC. By III thermolysis in H_2 and Ar atmosphere at 200–500 °C the product was $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, but at ≥ 500 °C the products were Cu^0 , FeC and KCl (in Ar atmosphere with Fe and Cu oxides admixture).

Key words: double complex compound, synthesis, thermolysis, composition, product, temperature.

Pechenyuk Sofia Ivanovna – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, ICTREMRM KSC RAS. 26a, «Academic town», Apatity, 184209.

Печенюк София Ивановна – доктор химических наук, профессор, ИХТРЭМС КНЦ РАН. 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а.

E-mail: pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

Gosteva Alevtina Nikolaevna – Postgraduate student, ICTREMRM KSC RAS. 26a, «Academic town», Apatity, 184209.

Гостева Алевтина Николаевна – аспирант, ИХТРЭМС КНЦ РАН. 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а.

E-mail: pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

Domonov Denis Petrovich – PhD (Chemistry), ICTREMRM KSC RAS. 26a, «Academic town», Apatity, 184209.

Домонов Денис Петрович – кандидат химических наук, ИХТРЭМС КНЦ РАН. 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а.

E-mail: domonov@chemy.kolasc.net.ru

Макарова Tat'yana Iosifovna – leading engineer, ICTREMRM KSC RAS. 26a, «Academic town», Apatity, 184209.

Макарова Татьяна Иосифовна – ведущий инженер, ИХТРЭМС КНЦ РАН. 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а.

E-mail: pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

Органическая химия

УДК 547.824

СИНТЕЗЫ 1-АЛЛИЛ-2-ПИРИДОНА

Д.Г. Ким, Е.В. Бердникова

Осуществлены синтезы 1-аллил-2-пиридона аллилизированием 2-пиридона, гидролизом бромида 1-аллил-2-аминопиридиния и иодида 1-аллил-2-бромпиридиния, одnoreакторными синтезами из 2-аминопиридина и из иодида 1-аллипиридиния.

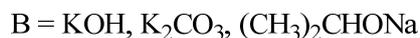
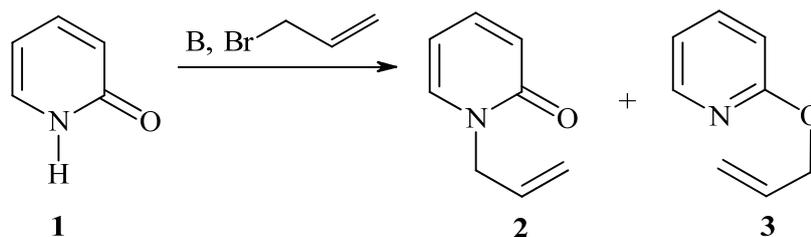
Ключевые слова: 2-пиридон, 2-аминопиридин, 1-аллил-2-пиридон, одnoreакторный синтез, межфазный катализ, аллилизирование, масс-спектры.

Введение

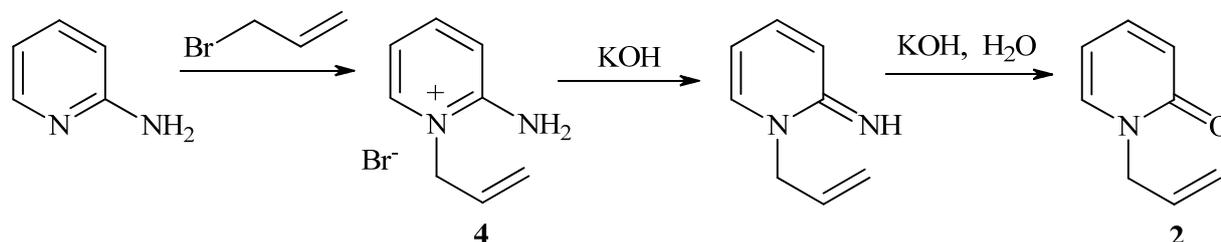
Ранее [1] было показано, что натриевая соль 2-пиридона, полученная из 2-пиридона (**1**), реагирует с хлористым аллилом в этаноле с образованием 1-аллил-2-пиридона (**2**) с выходом 64 %. В более поздней работе [2] показано, что 2-пиридон реагирует с аллилгалогенидами в присутствии фторида цезия в диметилформамиде (ДМФА) с образованием смеси соединения **2** и 2-аллилоксипиридина (**3**). Основным продуктом является соединение **2**, для которого наиболее высокий выход (85 %) наблюдается в случае аллилхлорида. Соотношение 1-аллил-2-пиридона к 2-аллилоксипиридину составляет для аллилхлорида 91:9, для аллилбромида 89:11 и для аллилиоидида 87:13.

Обсуждение результатов

В настоящей работе нами разработаны различные методы получения соединения **2**. Найдено, что 2-пиридон реагирует с бромистым аллилом в системе спирт – вода – КОН, ДМФА- K_2CO_3 или в присутствии изопрропилата натрия в изопрропиловом спирте с образованием соединения **2**. Методом хроматомасс-спектрометрии в реакционной смеси нами помимо соединения **2** обнаружен 2-аллилоксипиридин.

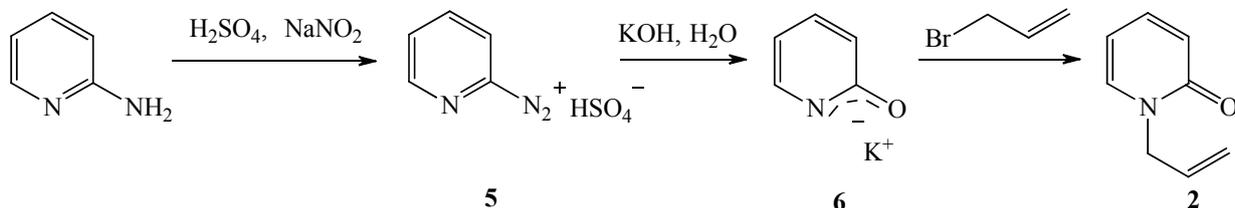


Соединение **2** получено нами щелочным гидролизом бромида 1-аллил-2-аминопиридиния (**4**), который в свою очередь получен реакцией 2-аминопиридина с аллилбромидом в ацетоне по методу [3]:

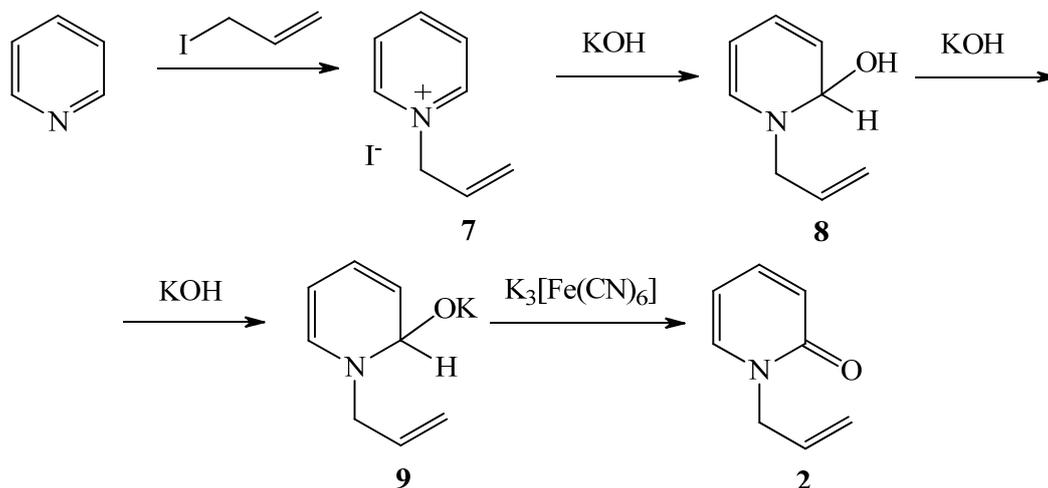


Органическая химия

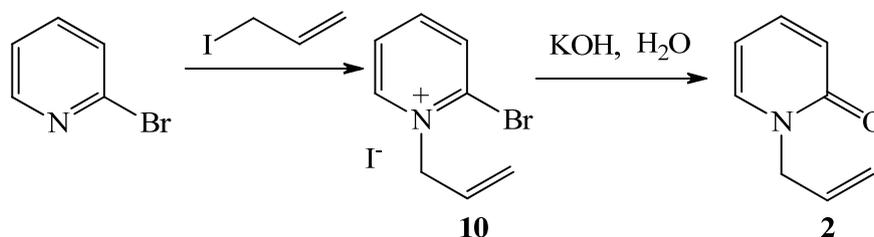
Из 2-аминопиридина соединение **2** получено нами также одnoreакторным синтезом. Сущность данного способа заключается в том, что по методу Чичибабина – Розанцева [4] через соль диазония (**5**) была получена калиевая соль 2-оксипиридина (**6**), которая без выделения подвергалась реакции с аллилбромидом в присутствии межфазного катализатора тетрабутиламмоний бромида (ТБАБ):



Другой метод заключается во взаимодействии иодида 1-аллилпиридиния (**7**) с KOH с образованием псевдооснования (**8**) и калиевой соли псевдооснования (**9**) и последующим окислением гексацианоферратом калия (III) до 1-аллил-2-пиридона. Ранее [5] аналогичное окисление осуществлено для галогенида 1-метилпиридиния, протекающее с образованием 1-метил-2-пиридона. По литературным данным [6] окислению подвергается анион псевдооснования.

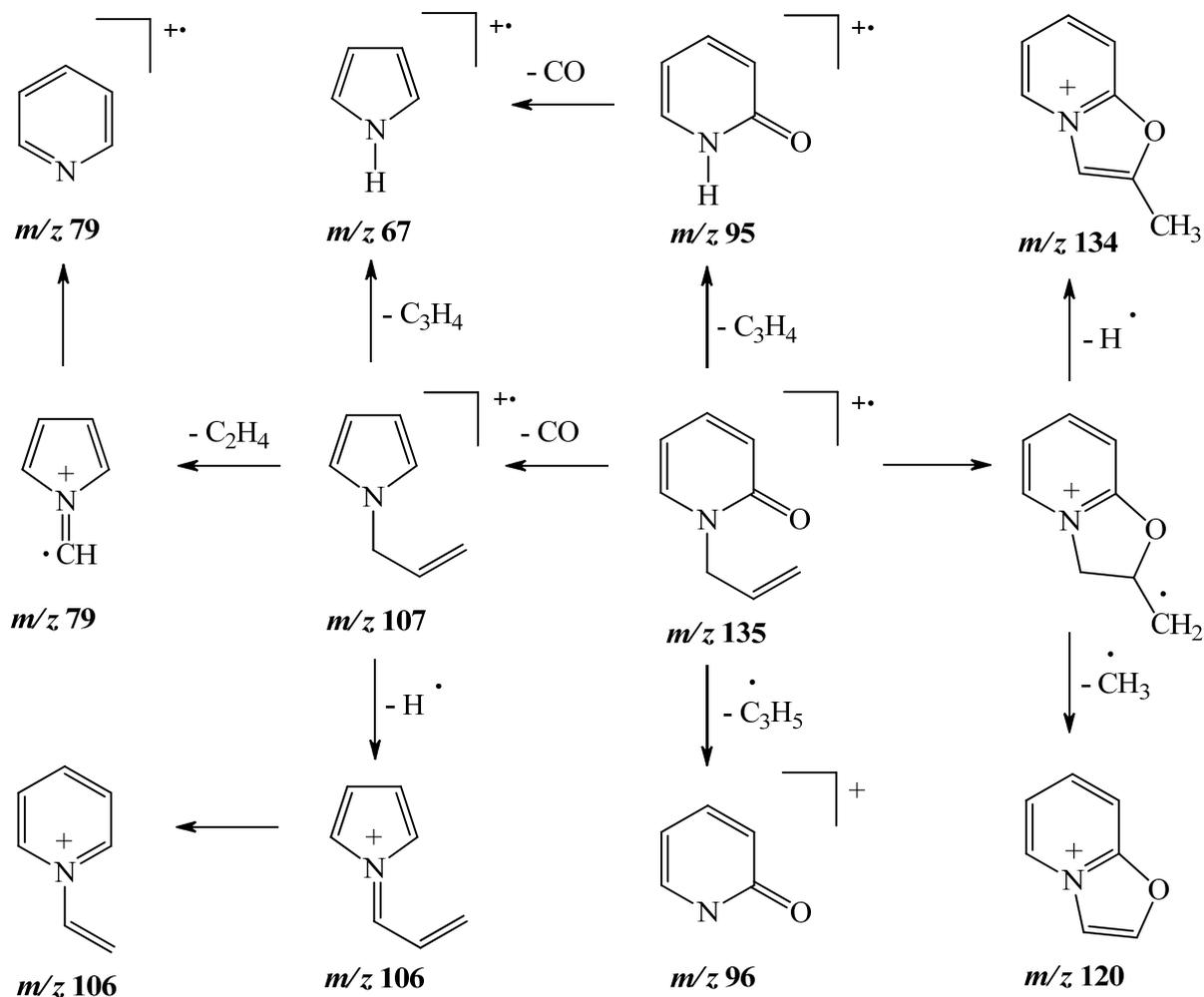


Следующий метод основан на щелочном гидролизе иодида 1-аллил-2-бромпиридиния (**10**), который получен реакцией 2-бромпиридина с аллилиодидом. Сравнительно легкое замещение атома брома обусловлено влиянием пиридиниевого атома азота, обладающего электроакцепторными свойствами.



Методом масс-спектрометрии [7] нами исследован 1-аллил-2-пиридон. В масс-спектре его (рис. 1) имеется пик молекулярного иона, интенсивность которого меньше, чем пик $[\text{M}-\text{H}]^+$ и пик $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$. По-видимому, это обусловлено тем, что при элиминировании H и CH_3 радикалов образуются оксазоло[3,2-*a*]пиридиниевые системы (m/z 134 и m/z 120), которые обладают ароматичностью. При фрагментации молекулярного иона $[\text{M}]^{++}$ также происходит элиминирование CO

с образованием катион-радикала N-аллилпиррола (m/z 107), элиминирование аллена с образованием катион-радикала 2-пиридона (m/z 95). В свою очередь катион-радикал N-аллилпиррола распадается с образованием катион-радикалов пиридина (m/z 79) и пиррола (m/z 67). Основные процессы фрагментации 1-аллил-2-пиридона приведены на схеме:



Масс-спектры изомеров **2** и **3** (рис. 2) очень близки, но есть и различия. Так, пик молекулярного иона в соединении **2** составляет 31 %, а в соединении **3** – 69 % от максимального пика, а пик с m/z 79 в соединении **2** составляет 31 %, а в соединении **3** – 82 %.

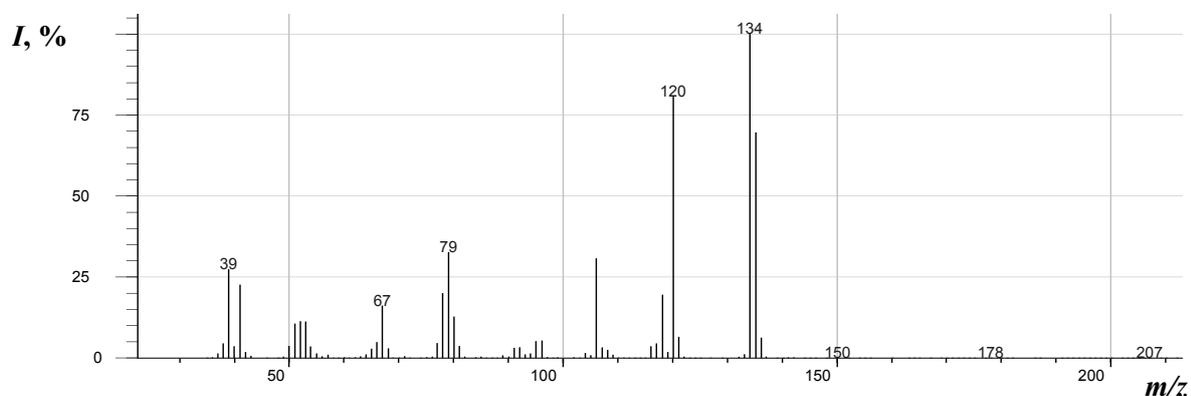


Рис. 1. Масс-спектр 1-аллил-2-пиридона

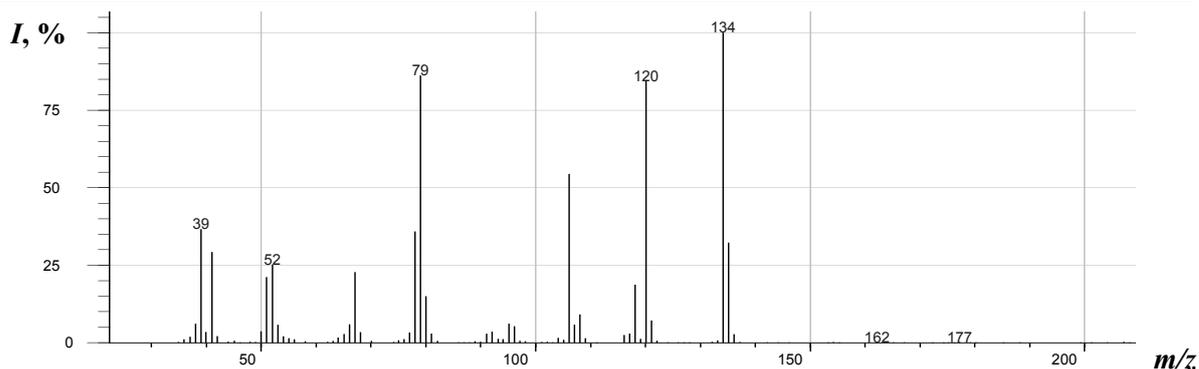


Рис. 2. Масс-спектр 2-аллилоксипиридина

Следует отметить, что время удерживания на хроматограмме 1-аллил-2-пиридона (5,28 мин) больше, чем 2-аллилоксипиридина (4,56 мин). Такое отнесение сделано путем сравнения с индивидуальным 1-аллил-2-пиридоном, который был выделен вакуумной перегонкой. По литературным данным [8] О-аллильные производные 2-хинолонов также имеют меньшее время удерживания, чем N-аллильные производные.

Экспериментальная часть

Спектр ЯМР ^1H записан на спектрометре Tesla (80 МГц), внутренний стандарт ТМС, растворитель ДМСО-*d*₆. Масс-спектры электронного удара сняты на хроматомасс-спектрометре ГХ/МС-ЭВМ фирмы Hewlett Packard, газовый хроматограф HP-5890, серия II, масс-селективный детектор MSD-5972 при энергии ионизации 70 эВ, а также на хроматомасс-спектрометре GCMS-QP2010 Ultra фирмы Shimadzu при энергии ионизации 70 эВ.

1-Аллил-2-пиридон

Метод А. В круглодонную колбу помещают 9,51 г (0,1 моль) 2-пиридона в 50 мл 2-пропанола, раствор 8,55 г (0,15 моль) КОН в 5 мл воды, 12,98 г (0,15 моль) бромистого аллила и кипятят с обратным холодильником в течение 3 ч. После охлаждения отфильтровывают КВг, отгоняют 2-пропанол, остаток подвергают вакуумной перегонке. Выход 10,75 г (79 %). Т. кип. 124°C (5 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4,51 (дт, J=5,50; 1,50; NCH₂); 5,10 (м, =CH₂); 5,90 (м, CH=); 6,20 (тд, J=6,60; 1,10; H-5); 6,40 (д, J=9,10; H-3); 7,40 (м, H-4); 7,60 (дд, J=6,80; 1,10; H-6).

Метод Б. Смесь 2,07 г (15 ммоль) K₂CO₃, 7 мл ДМФА и 0,95 г (10 ммоль) 2-пиридона нагревают на водяной бане в течение 15 мин. Затем добавляют раствор 1,3 мл (15 ммоль) бромистого аллила в 2 мл ДМФА и нагревают на водяной бане в течение 2 ч. После охлаждения фильтруют, фильтрат испаряют, остаток обрабатывают CH₂Cl₂ и отфильтровывают. После испарения CH₂Cl₂ остается вещество в виде масла. Выход 1,24 г (92 %).

Метод В. В колбу помещают 2,62 г (0,01 моль) гидроиодида 1-аллил-2-иминопиридина в 10 мл воды. Добавляют 3 мл 20 %-ного раствора NaOH и нагревают с обратным холодильником в течение 13 ч (до исчезновения 1-аллил-2-иминопиридина, контроль ТСХ). Экстрагируют диэтиловым эфиром. Выход 1,02 г (76 %).

Метод Г. К раствору 0,94 г (0,01 моль) 2-аминопиридина в 5 мл воды прибавляют 1 мл (0,18 моль) концентрированной серной кислоты. Смесь охлаждают до 0–5 °С. Затем при перемешивании приливают раствор 0,725 г (0,18 моль) NaNO₂ в 5 мл воды в течение 20 мин. К полученному раствору при комнатной температуре добавляют раствор 1,6 г (0,04 моль) NaOH в 5 мл воды, 0,1 г тетрабутиламмоний бромида и раствор 0,91 мл (0,01 моль) бромистого аллила в 10 мл CH₂Cl₂ и перемешивают в течение 30 мин. Отделяют органический слой, сушат хлористым кальцием, фильтруют, отгоняют CH₂Cl₂. Выход 0,78 г (51 %).

Метод Д. В колбу помещают раствор 25 г (0,1 моль) иодида 1-аллилпиридина в 70 мл воды и при 0°C добавляют раствор 16,8 г (0,3 моль) КОН в 30 мл воды, а затем раствор 65,8 г (0,2 моль) K₃[Fe(CN)₆] в 150 мл воды. Реакционную смесь перемешивают в течение 3 ч. Через сутки проводят экстракцию хлороформом (160 мл), сушат хлористым кальцием. Хлороформ отгоняют, а остаток подвергают вакуумной перегонке. Выход 13,50 г (40 %).

Метод Е. В колбе растворяют 0,48 г (0,0015 моль) иодида 1-аллил-2-бромпиридиния в 20 мл воды. Добавляют 5 мл 20 %-ного раствора NaOH и перемешивают в течение 1 ч. К раствору добавляют 20 мл диэтилового эфира, перемешивают и через 1 ч отделяют эфирный слой, который сушат CaCl₂. Эфир отгоняют. Выход 84 %.

Заключение

1-Аллил-2-пиридон получен аллилизацией 2-пиридона аллилбромидом в системе спирт – вода – КОН, ДМФА – K₂CO₃ или в присутствии изопропилата натрия в изопропиловом спирте, щелочным гидролизом бромида 1-аллил-2-аминопиридиния и иодида 1-аллил-2-бромпиридиния, одnoreакторными синтезами из 2-аминопиридина и иодида 1-аллипиридиния.

Литература

1. N-Аллилпиридон-2 и 2-аллоксипиридин и продукты их гидрирования / Б.И. Михантьев, Е.И. Федоров, А.И. Кучерова, В.И. Потапова // Журнал общей химии. – 1959. – Т. 29. – С. 1874-1875.
2. Sato, T. CsF in Organic Synthesis. Tuning of N- or O-Alkylation of 2-Pyridone / T. Sato, K. Yoshimatsu, J. Otera // SYNLETT. – 1995. – P. 845-846.
3. Ким, Д.Г. Взаимодействие гидрогалогенидов 1-аллил-2-имино-1,2-дигидропиридина с галогенами / Д.Г. Ким, С.Е. Успенская // Известия вузов. Химия и хим. технол. – 1993. – Вып. 9. – С. 121-123.
4. Чичибабин, А.Е. Натриевая соль α-пиридона / А.Е. Чичибабин, М.Д. Розанцев // Журнал русского физико-химического общества. – 1915. – Т. 47. – С. 1571-1572.
5. Mohrle, H. Oxidation von 1-methyl- und 1,3-dimethylpyridinimsalzen / H. Mohrle, H. Weber // Tetrahedron. – 1970. – Vol. 26. – P. 2953-2958.
6. Пожарский, А.Ф. Теоретические основы химии гетероциклов / А.Ф. Пожарский. – М.: Химия, 1985. – 255 с.
7. Лебедев, А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А.Т. Лебедев. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2003. – 496 с.
8. Вершинина, Е.А. Синтез и исследование свойств производных 2-хинолона / Е.А. Вершинина, Д.Г. Ким // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2010. – Вып. 4. – № 31 (207). – С. 10-17.

Поступила в редакцию 3 мая 2012 г.

THE SYNTHESIS OF 1-ALLYL-2-PYRIDONE

1-Allyl-2-pyridone has been synthesized by allylation of 2-pyridone, by hydrolysis of 1-allyl-2-aminopyridinium bromide and 1-allyl-2-bromopyridinium iodide, and by one-pot synthesis from 2-aminopyridine and 1-allylpyridinium iodide.

Keywords: 2-pyridone, 2-aminopyridine, 1-allyl-2-pyridone, one-pot synthesis, phase transfer catalysis, allylation, mass spectrum.

Kim Dmitriy Gymnanovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Organic Chemistry Subdepartment, Chemistry Department, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Ким Дмитрий Гымнанович – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: kim_dg48@mail.ru

Berdnikova Elena Vladimirovna – fifth-year Student, Chemistry Department, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Бердникова Елена Владимировна – студентка 5 курса, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: berdnik_lena@mail.ru

ПЕНТАФЕНИЛСУРЬМА И ПЕНТАФЕНИЛВИСМУТ КАК ФЕНИЛИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ В РЕАКЦИЯХ С ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ЭЛЕМЕНТОВ (ОБЗОР)

В.В. Шарутин, О.К. Шарутина

Представлены результаты по фенилированию органических производных элементов пентафенильными соединениями сурьмы и висмута. Большое внимание уделено реакциям перераспределения лигандов с участием производных сурьмы (V) и висмута (V) общей формулы Ph_3EX_2 (E = Sb, Bi; X – электроотрицательный лиганд). Обсуждено влияние условий проведения реакций на строение и выход целевого продукта.

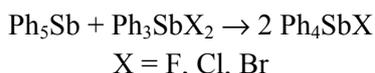
Ключевые слова: пентафенилсурьма, пентафенилвисмут, перераспределение, лиганд.

Введение

Реакции перераспределения лигандов известны для органических соединений некоторых элементов, например, именно по этой схеме можно осуществить синтез органилмеркургалогенида (из диорганилртути и дигалогенидов ртути) [1]. Подобные реакции обмена лигандами с участием органических производных сурьмы (V) или висмута (V) до 1996 года были неизвестны.

Фенилирование органических соединений сурьмы (V)

Из сполна замещенных производных пятивалентных элементов 15 группы наиболее известными являются пентаарилные соединения сурьмы и висмута. Поскольку в указанных соединениях концентрация органических радикалов при центральном атоме максимальна, то перераспределения лигандов следовало ожидать более всего в реакциях с их участием. Такая реакция была впервые осуществлена на примере взаимодействия пентафенилсурьмы с дигалогенидами трифенилсурьмы, при этом имело место образование единственного продукта – галогенида тетрафенилсурьмы с выходом до 99 % [2]:



Взаимодействие реагентов протекает в ароматическом углеводороде при комнатной температуре в течение суток, при нагревании (90–100 °С) полнота превращения достигается за 1–2 ч.

Возможность фенилирования пентафенилсурьмой других производных пятивалентной сурьмы общей формулы Ph_3SbX_2 (X – электроотрицательный лиганд) была исследована в работах [2–21]. Установлено, что взаимодействие пентафенилсурьмы с диороданидом трифенилсурьмы [2], динитратом трифенилсурьмы (толуол, 90 °С, 2 ч) [3] и дитиоцианатом трифенилсурьмы (толуол, 90 °С, 1 ч) [4] происходит по той же схеме. Подобные превращения осуществляются с пентаарилсурьмой и дикарбоксилатами [5–12], дисульфонатами [13–17], диоксиматами [18–23], дифенолятами триарилсурьмы [24–26], динитритом трифенилсурьмы [27] и диперренатом трифенилсурьмы [28]:



В зависимости от природы лиганда X исчезновение пентаарилсурьмы из реакционной смеси происходило при нагревании (90 °С) через 0,25–2 ч. Единственным продуктом реакции являлись производные общей формулы Ph_4SbX с высоким, а иногда с количественным выходом.

Взаимодействие пентафенилсурьмы с *бис*(бензилокси)трифенилсурьмой и *бис*(трифенилсилокси)трифенилсурьмой, проведенное в аналогичных условиях, приводило к образованию бензилокситетрафенилсурьмы и трифенилсилокситетрафенилсурьмы соответственно [29].

Усложнение радикала X в производных сурьмы общей формулы Ph_3SbX_2 не приводило к изменению схемы реакции перераспределения лигандов. Так, показано, что пентафенилсурьма реагирует с *бис*(дифенацилфосфинатом) трифенилсурьмы в растворе ароматического углеводорода при комнатной температуре с образованием дифенацилфосфината тетрафенилсурьмы с выходом 76 % [30].

Установлено, что наличие потенциальных координирующих центров в электроотрицательных заместителях X не меняет схемы реакции перераспределения лигандов [31, 22]. Однако увеличение объема электроотрицательного заместителя уменьшает выход целевого продукта, а *бис*(2-нафталинсульфонат) трифенилсурьмы не реагирует с пентафенилсурьмой даже при многочасовом нагревании. Это можно объяснить тем, что объемные заместители затрудняют образование промежуточного лабильного ионного комплекса, через который, как предполагается, протекает образование соединения Ph_4SbX :

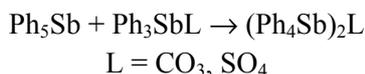


Однако выделить указанные промежуточные соединения авторам не удалось. В то же время несколько иные комплексы типа $[\text{R}_4\text{Sb}]^+[\text{RSbHal}_5]^-$ или $[\text{R}_4\text{Sb}]^+[\text{R}_2\text{SbHal}_4]^-$, в которых анион имеет шестикоординированный атом сурьмы с пятью или четырьмя электроотрицательными заместителями были охарактеризованы [33, 34]. Очевидно, что комплексы, образующиеся в реакции перераспределения на первой стадии, являются неустойчивыми из-за нестабильности аниона, содержащего объемные заместители при атоме сурьмы.

Способ синтеза соединений общей формулы Ph_4SbX по реакции перераспределения лигандов весьма привлекателен из-за высокого выхода конечного продукта, количество которого достигает двух молей из расчета на один моль исходной пентафенилсурьмы.

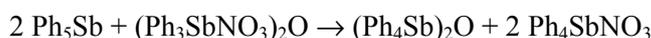
Использование в реакциях перераспределения радикалов соединений общей формулы Ph_3SbX_2 , в которых лиганды X имеют столь различную природу, позволяет сделать вывод о том, что реакция перераспределения радикалов с участием пентафенилсурьмы имеет общий характер, т. е. является универсальной для фенильных соединений пятивалентной сурьмы.

Установлено, что реакция перераспределения радикалов успешно протекает между пентафенилсурьмой и производным сурьмы, содержащим бидентатный лиганд [35, 36]:

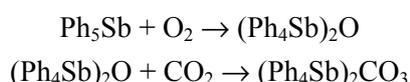


По мере нагревания реакционной смеси количество исходного карбоната или сульфата трифенилсурьмы, плохо растворимых в толуоле, уменьшалось; при охлаждении раствора наблюдалось образование кристаллов карбоната и сульфата тетрафенилсурьмы соответственно.

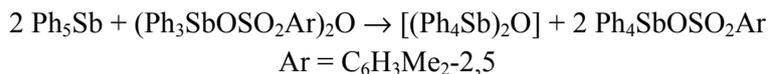
Перераспределение лигандов происходит и при взаимодействии пентафенилсурьмы с μ -оксобис[(нитрато)трифенилсурьмой], в результате которого имеет место образование μ -оксобис(тетрафенилсурьмы) и нитрата тетрафенилсурьмы [37]:



Нитрат тетрафенилсурьмы был выделен из реакционной смеси с выходом 98 %. Однако при проведении реакции в присутствии кислорода воздуха вместо μ -оксобис(тетрафенилсурьмы) был получен с высоким выходом карбонат тетрафенилсурьмы. Специальным опытом подтверждено, что в растворе ароматического углеводорода $(\text{Ph}_4\text{Sb})_2\text{O}$ количественно превращается в карбонат тетрафенилсурьмы [38]:

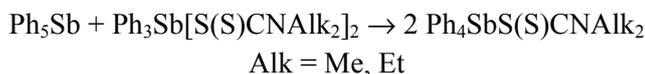


Установлено, что реакция пентафенилсурьмы с μ -оксобис[(аренсульфонато)-трифенилсурьмой] в толуоле (20 °С, 24 ч) приводит к перераспределению фенильных и аренсульфонатных групп при атомах сурьмы [39]:

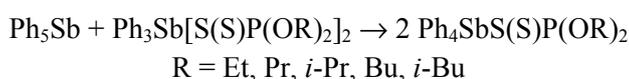


Из реакционной смеси были выделены аренсульфонат тетрафенилсурьмы и μ -оксобис(тетрафенилсурьма) с выходами 71 и 70 % соответственно.

Показано, что по аналогичной схеме пентафенилсурьма реагирует с бис(N,N-диалкилдитиокарбаматами) трифенилсурьмы [40]:

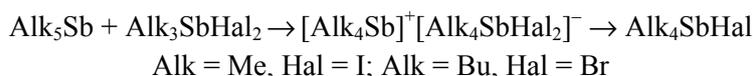


Пентафенилсурьма и бис(O,O-диалкилдитиофосфаты трифенилсурьмы реагируют при нагревании в растворе ароматического углеводорода с образованием O,O-диалкилдитиофосфата тетрафенилсурьмы [41]:

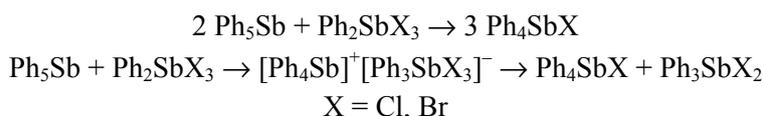


ИК спектр и температура плавления полученного O,O-диалкилдитиофосфата тетрафенилсурьмы совпадали с аналогичными характеристиками вещества, синтезированного из хлорида тетрафенилсурьмы и O,O-диалкилдитиофосфата калия [42].

Пентаалкильные соединения сурьмы являются донорами алкильных групп в подобных реакциях перераспределения лигандов. Так, пентаалкилсурьма реагирует с дигалогенидами триалкилсурьмы с образованием с высоким выходом (до 93 %) галогенидов тетраалкилсурьмы [42]:



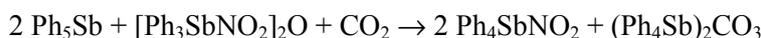
Способность пентафенилсурьмы фенилировать тригалогениды дифенилсурьмы общей формулы Ph₂SbX₃ (X = Cl, Br) установлена в работах [40, 43]. Показано, что при мольном соотношении пентафенилсурьмы и тригалогенида дифенилсурьмы 2:1 (толуол, 90 °C, 1 ч) образуется галогенид тетрафенилсурьмы с выходом до 95 %. При мольном соотношении реагентов 1:1 была получена смесь галогенида тетрафенилсурьмы (до 98 %) и дигалогенида трифенилсурьмы (до 99 %), которую разделяли, пользуясь их различной растворимостью в органических растворителях:



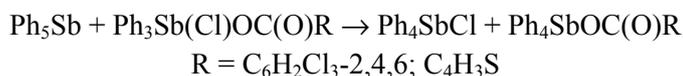
Перераспределение лигандов происходит и при взаимодействии пентафенилсурьмы с μ -оксобис[(2,4,6-трибромфеноксо)трифенилсурьмой], однако в присутствии углекислого газа образуются ароксид тетрафенилсурьмы и карбонат тетрафенилсурьмы [40]:



По аналогичной схеме реагирует пентафенилсурьма с μ -оксобис[(нитрито)-трифенилсурьмой] [40]:

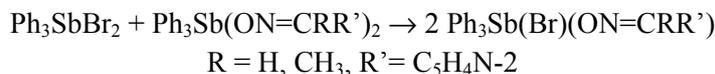


Найдено, что взаимодействие пентафенилсурьмы с хлоркарбоксилатами трифенилсурьмы приводит к образованию хлорида тетрафенилсурьмы и карбоксилата тетрафенилсурьмы [44]:

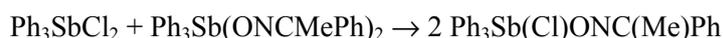


Ранее указанные карбоксилаты тетрафенилсурьмы получали по реакции замещения из бромида тетрафенилсурьмы и натриевой соли карбоновой кислоты в толуоле (кипячение с обратным холодильником, 8 ч) [45].

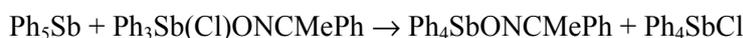
Авторы работы [46] синтезировали соединения пентавалентной сурьмы общей формулы Ph_3SbYX из диоксимата трифенилсурьмы и дибромида трифенилсурьмы в растворе бензола:



Несколько позже из *бис*(ацетофеноноксимата) трифенилсурьмы и дихлорида трифенилсурьмы в толуоле (90 °С, 1 ч) был получен хлороацетофеноноксимат трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{Cl})\text{ONC}(\text{Me})\text{Ph}$ с выходом 92 % [47]:

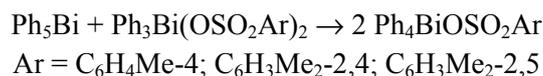


Показано, что пентафенилсурьма реагирует с хлороацетофеноноксиматом трифенилсурьмы в аналогичных условиях с образованием хлорида тетрафенилсурьмы и ацетофеноноксимата тетрафенилсурьмы, которые разделяли дробной кристаллизацией:



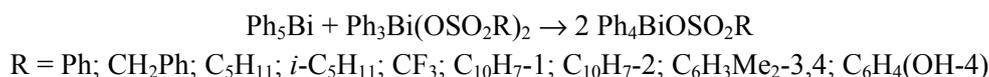
Фенилирование органических соединений висмута (V)

Реакции пентафенилвисмута с *бис*(аренсульфонатами) трифенилвисмута приводили к образованию аренсульфонатов тетрафенилвисмута с выходом 75–82 % [48–50]:



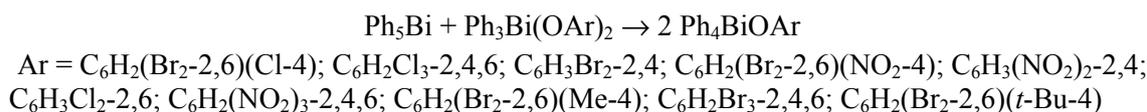
Реакции проводили в растворе толуола при 20 °С (нагревание недопустимо в связи с термической нестабильностью пентафенилвисмута), при этом наблюдалось исчезновение фиолетовой окраски раствора, характерной для пентафенилвисмута, и образование крупных кристаллов целевого продукта.

Введение в реакцию с пентафенилвисмутом *бис*(алкансульфонатов), *бис*(нафталинсульфонатов) и *бис*(4-оксибензолсульфоната) трифенилвисмута не оказывает влияния на схему протекания реакции [51]; увеличение объема аренсульфонатного лиганда в случае сульфонафтильных производных несколько снижает выход (до 53 %) целевого продукта [52]:



Общий характер реакций перераспределения лигандов в ряду арильных соединений пентавалентного висмута был доказан на примерах реакций пентафенилвисмута с диароксидами, *бис*(трихлорацетатом), диперренатом, динитритом и дифторидом трифенилвисмута.

Так, взаимодействие пентафенилвисмута с диароксидами трифенилвисмута (толуол, 20 °С) протекает с образованием ароксидов тетрафенилвисмута [53–56]:

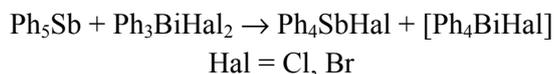


Взаимодействие дихлорида и дибромида трифенилвисмута с пентафенилвисмутом протекает с количественным образованием трифенилвисмута и галоидбензола, являющихся продуктами разложения неустойчивых при обычных условиях галогенидов тетрафенилвисмута.

Следует отметить, что реакции перераспределения радикалов с участием пентафенилвисмута протекают в более мягких условиях, чем подобные реакции соединений пентавалентной сурьмы, что можно объяснить меньшей прочностью связи $\text{Bi}-\text{C}$ по сравнению со связью $\text{Sb}-\text{C}$.

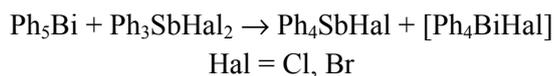
Таким образом, пентафенилвисмут в указанных выше реакциях проявляет себя в качестве более эффективного, чем пентафенилсурьма, фенилирующего агента, конвертирующего с высоким выходом производные общей формулы Ph_3BiX_2 в соединения висмута общей формулы Ph_4BiX .

Возможность перехода органического радикала с атома сурьмы на атом висмута и наоборот была исследована в немногих работах. Найдено, например, что пентафенилсурьма реагирует с производными висмута общей формулы Ph_3BiX_2 с образованием ониевых соединений сурьмы [57, 58]:



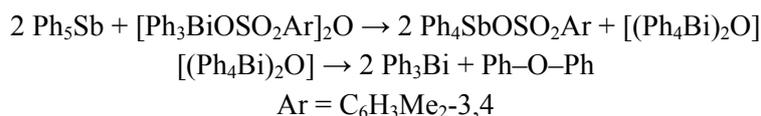
Реакции проводили в растворе бензола или толуола при комнатной температуре в течение 24 ч или на кипящей водяной бане в течение 1 ч. Во всех реакциях выход сурьмаорганического соединения был практически количественным. Хлорид и бромид тетрафенилвисмута неустойчивы даже при комнатной температуре и из реакционной смеси выделяли лишь продукты их разложения – трифенилвисмут и галоидбензол. Карбоксилаты тетрафенилвисмута также не были выделены из продуктов реакции пентафенилвисмута с дикарбоксилатами трифенилвисмута; из реакционной смеси были выделены лишь трифенилвисмут и фениловые эфиры карбоновых кислот.

В свою очередь, пентафенилвисмут фенилирует дигалогениды трифенилсурьмы до галогенида тетрафенилсурьмы [57]:

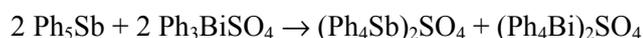


Реакции протекают в растворе ароматического углеводорода при комнатной температуре в течение нескольких минут. При этом образуются галогенид тетрафенилсурьмы, трифенилвисмут и галоидбензол с практически количественными выходами.

Взаимодействие пентафенилсурьмы с μ -оксобис(3,4-диметилбензолсульфонатотрифенилвисмут) исследовано в работе [59]. Установлено, что продуктами реакции (толуол, 20 °С, 24 ч) являются 3,4-диметилбензолсульфонат тетрафенилсурьмы (82 %) и трифенилвисмут (79 %). Образование последнего, по мнению авторов, можно объяснить разложением неустойчивого μ -оксобис(тетрафенилвисмута), получающегося в результате реакции перераспределения лигандов:



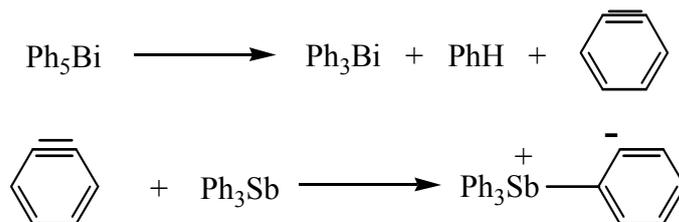
Найдено, что взаимодействие пентафенилсурьмы и сульфата трифенилвисмута (толуол, 90 °С, 1 ч) сопровождается образованием крупных кристаллов сульфата *бис*(тетрафенилсурьмы) [60]:



Таким образом, в указанных реакциях пентафенилсурьма и пентафенилвисмут ведут себя как фенилирующие агенты, с помощью которых происходит конверсия органических соединений сурьмы и висмута общей формулы Ph_3MX_2 (M = Sb, Bi) в производные Ph_4MX . К достоинствам способа синтеза производных сурьмы и висмута общей формулы Ph_4MX следует отнести легкость выполнения синтеза и высокий выход целевого продукта.

Арилирование органических соединений сурьмы (III) и висмута (III) арильными соединениями сурьмы (V) и висмута (V)

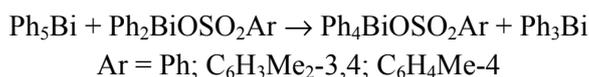
Впервые реакция фенилирования трифенилстибина пентафенилвисмутом была описана в работе [61]. Продуктом указанной реакции является цвиттер-ион, образование которого авторы объясняют взаимодействием трифенилстибина с дегидробензолом, выделяющимся при разложении неустойчивого пентафенилвисмута:



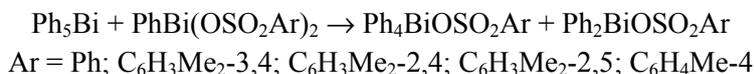
Полученный биполярный ион представляет собой бесцветное вещество, разлагающееся при нагревании свыше 250 °С. Его строение доказано реакциями с хлороводородом, бензиловым спиртом, галоидными алкилами. Например, при взаимодействии биполярного иона с хлороводородом образуется хлорид тетрафенилсурьмы.

Позднее было установлено, что продуктом окисления трифенилстибина избыточным количеством пентафенилвисмута является пентафенилсурьма [62]. Однако, пентафенилвисмут не фенилирует стибины с объемными заместителями, такие как тринифтил- и трицимантренилстибин.

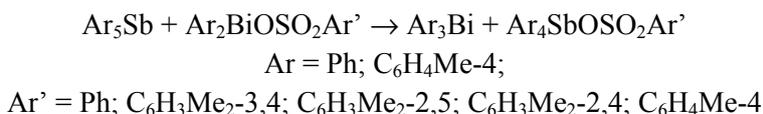
Интерес представляло исследование реакций перераспределения лигандов между соединениями висмута разных степеней окисления. Установлено, что в результате взаимодействия пентафенилвисмута с аренсульфонатами дифенилвисмута (эфир, 20 °С, 1 ч) происходит фенилирование производного трехвалентного висмута и образование аренсульфонатов тетрафенилвисмута (65–74 %) и трифенилвисмута (68–95 %) [63, 64]:



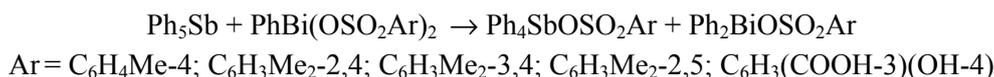
Синтез аренсульфонатов тетрафенилвисмута (68–72 %) и аренсульфонатов дифенилвисмута (78–98 %) наблюдается при взаимодействии пентафенилвисмута с *бис*(аренсульфонатами) фенилвисмута (эфир, 20 °С, 1 ч) [65]:



В результате взаимодействия пентафенилсурьмы с аренсульфонатом дифенилвисмута (или пента-*n*-толилсурьмы с аренсульфонатом ди-*n*-толилвисмута) (эфир, 20 °С, 48 ч) происходит перераспределение лигандов между атомами сурьмы и висмута и образование триарилвисмута (88–97 %) и аренсульфоната тетраарилсурьмы с выходом до 99 % [66, 67]:



По аналогичной схеме реагируют пентафенилсурьма и *бис*(аренсульфонаты) фенилвисмута (эфир, 20 °С, 48 ч), при этом образуются аренсульфонаты тетрафенилсурьмы (95–99 %) и аренсульфонаты дифенилвисмута (73–78 %) [60, 68, 69]:



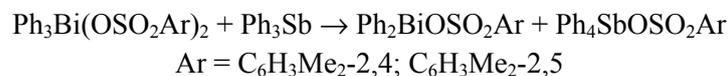
При взаимодействии пентафенилсурьмы с дибензоатом трифенилвисмута в растворе толуола наблюдалось образование бензоата тетрафенилсурьмы, при этом из реакционной смеси были выделены трифенилвисмут (50 %) и фениловый эфир бензойной кислоты (48 %), являющиеся, по-видимому, продуктами разложения промежуточно образующегося бензоата тетрафенилвисмута [70]:



Органическая химия

Аналогичная реакция пентафенилсурьмы с *бис*(трихлорацетатом) трифенилвисмута привела к образованию трихлорацетата тетрафенилсурьмы с выходом 85 %.

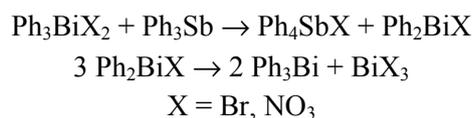
Реакция *бис*(аренсульфонатов) трифенилвисмута с трифенилсурьмой (толуол, 25 °С, 12–18 ч) сопровождается изменением степеней окисления атомов сурьмы и висмута, при этом с атома висмута на атом сурьмы переходят одновременно и фенильный, и аренсульфонатный лиганды [71]:



Выходы аренсульфонатов тетрафенилсурьмы составили 91 и 89 % соответственно. Аренсульфонаты дифенилвисмута были выделены с выходами 64 и 58 % соответственно [71, 72].

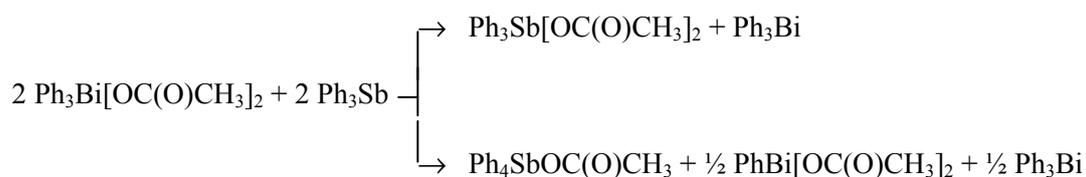
При мольном соотношении реагентов 1:2 в этих же условиях образуются *бис*(аренсульфонаты) фенилвисмута – мелкокристаллические вещества с высокими температурами плавления, плохо растворимые в органических растворителях.

В реакциях дибромидов и динитратов трифенилвисмута с трифенилсурьмой (толуол, 100 °С, 4 ч) соединение висмута является одновременно и фенилирующим и окисляющим агентом [60]. Образование трифенилвисмута в этих реакциях, как считают авторы, можно объяснить диспропорционированием в условиях реакции производных трехвалентного висмута несимметричного строения:

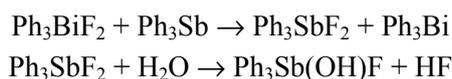


Бромид и нитрат тетрафенилсурьмы были выделены с выходами 90 и 86 % соответственно, трифенилвисмут – с выходом до 95 %.

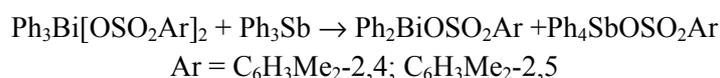
Иначе реагирует трифенилсурьма с диацетатом и дифторидом трифенилвисмута. Так, взаимодействие трифенилсурьмы с диацетатом трифенилвисмута привело к образованию трифенилвисмута (39 %) и диацетата трифенилсурьмы (24 %). Среди других продуктов реакции были идентифицированы ацетат тетрафенилсурьмы (36 %) и диацетат фенилвисмута (35 %) [65]:



Взаимодействие дифторида трифенилвисмута с трифенилсурьмой приводит к образованию трифенилвисмута и дифторида трифенилсурьмы. Однако при разделении продуктов реакции методом колоночной хроматографии вместо дифторида трифенилсурьмы был выделен оксифторид трифенилсурьмы (82 %), который, как показано специальным опытом, количественно образовывался при хроматографировании на оксиде алюминия или силикагеле дифторида трифенилсурьмы [73, 74]:



Показано, что трифенилсурьма реагирует с *бис*(аренсульфонатами) трифенилвисмута с образованием аренсульфоната тетрафенилсурьмы и аренсульфоната дифенилвисмута [75]:



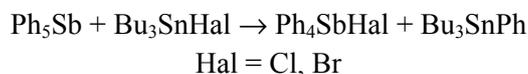
Таким образом, показано, что соединения пятивалентного висмута окисляют производные сурьмы(III), при этом происходит переход на атом сурьмы с атома висмута либо органического и электроотрицательного лигандов, либо двух электроотрицательных лигандов.

**Фенилирование органических соединений олова, германия, кремния и ртути
пентафенилсурьмой и пентафенилвисмутом**

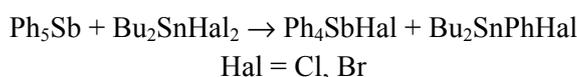
Элементоорганические соединения получают, как правило, с помощью реакций алкилирования и арилирования галогенидов элементов. В качестве арилирующих и алкилирующих агентов чаще всего используют органические соединения металлов I, II групп, реже другие элементоорганические соединения. Например, трифенилвисмут можно применять для получения фенильных производных четырехвалентного германия [76, 77].

В монографии [78] приведены всего несколько примеров алкилирования (арилирования) органических соединений Al, B, Sn пентаорганилсурьмой. В зависимости от типа взятого алюминийорганического соединения и соотношения реагентов образуются комплексные стибониевые соли различного состава, например $[(C_2H_5)_4Sb]^+[Al(C_2H_5)_nCl_{4-n}]^-$ (где $n = 0-3$) или $[(C_2H_5)_4Sb]^+[(C_2H_5)_4Al]^-$. С трифенилбором пентаорганилсурьма также дает устойчивый комплекс ионного строения $[R_4Sb]^+[RBPh_3]^-$ ($R = CH_3, C_6H_5$). Взаимодействие $(CH_3)_5Sb$ с $(CH_3)_3SnF$ или $(CH_3)_3SnOH$ приводит к образованию тетраметилолова и фторида или гидроксида тетраметилсурьмы соответственно.

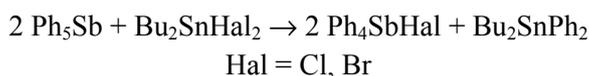
Найдено, что пентафенилсурьма способна фенилировать галогениды трибутилолова до фенилбутильных соединений олова, образующихся с выходом до 94 % [79, 80]:



В подобной реакции с дигалогенидами дибутилолова при мольном соотношении исходных реагентов 1:1 имеет место замена одного атома галогена на фенильную группу и образование фенилдибутилгалогенида олова с выходом до 82 %; в реакционной смеси также присутствует в качестве побочного продукта дифенилдибутилово (по данным ПМР-спектров не более 2–3 %) [81]:



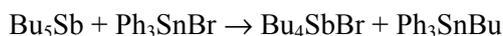
Взаимодействие указанных выше реагентов в соотношении 2:1 приводило к синтезу только дифенилдибутильных соединений олова с выходом до 87 %:



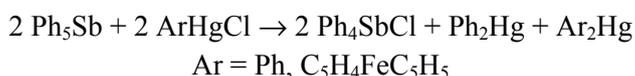
Реакции протекают в растворе толуола уже при комнатной температуре, при этом наблюдается образование крупных кристаллов галогенида тетрафенилсурьмы.

Показано, что пентафенилсурьма фенилирует хлорид трифенилолова или дихлорид дифенилолова по аналогичным схемам. Установлено, что фенилирование алкилгалогенидов германия протекает аналогичным образом, но в более жестких условиях (100 °С, 2 ч). Хлорид трифенилкремния реагирует с пентафенилсурьмой с образованием тетрафенилсилана (83 %) при нагревании (100 °С) в течение 3 ч. Введение электроотрицательных атомов фтора в фенильные кольца при атоме кремния способствует успешному взаимодействию пентафенилсурьмы с бромидом *трис*(пентафторфенил)кремния, которое в этом случае протекает в течение 1 ч при 90 °С с образованием тетраарилкремния несимметричного строения (61 %) [81].

Взаимодействие пентабутилсурьмы с бромидом трифенилолова в растворе толуола приводит к образованию бутилтрифенилолова с выходом 87 % [82]:



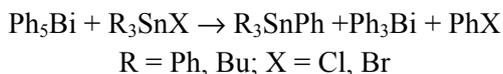
По сходной схеме пентафенилсурьма фенилирует соединения ртути: фенилмеркурхлорид и ферроценилмеркурхлорид [83]:



Органическая химия

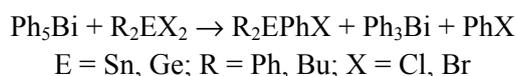
Образование в последнем случае диферроценилртути и дифенилртути можно объяснить реакциями диспропорционирования образующихся ртутьорганических соединений.

Пентафенилвисмут, также как и пентафенилсурьма, фенилирует галогениды триорганилолова (толуол, 20 °С, 1 ч) до фенилорганильных соединений олова, образующихся с выходом до 94 % [84]:

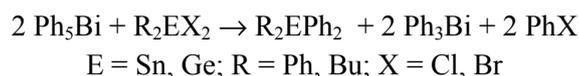


Пентафенилвисмут фенилирует хлорид трифенилкремния и бромид трифенилкремния (толуол, 20 °С, 1 ч) до тетрафенилкремния (25 и 27 % соответственно), а бромид *трис*(пентафторфенил)кремния до *трис*(пентафторфенил)фенилкремния с выходом 65 %.

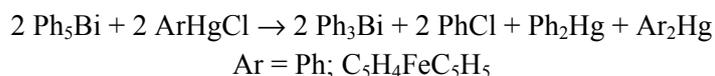
В подобной реакции пентафенилвисмута с дигалогенидами диорганилолова или германия при мольном соотношении реагентов 1:1 имеет место замена одного атома галогена на фенильную группу и образование фенилдиорганилгалогенида олова или германия с выходом до 85 %:



Взаимодействие указанных выше реагентов при соотношении 2:1 (мольн.) приводило к синтезу дифенилдиорганильных соединений олова или германия с выходом до 87 %:



Пентафенилвисмут фенилирует и фенилртутихлорид, и ферроценилртутихлорид (толуол, 20 °С, 1 ч):



Заключение

Пентафенилсурьма и пентафенилвисмут являются удобными фенилирующими агентами в реакциях с элементоорганическими соединениями. Применение указанных реагентов для получения фенильных соединений элементов IV, V групп как симметричного, так и несимметричного строения представляет большой интерес.

К достоинствам пентафенилсурьмы как фенилирующего агента следует отнести ее устойчивость к влаге воздуха, термо- и фотостойчивость, хорошую растворимость в органических растворителях, высокий выход получаемых фенилсодержащих элементоорганических соединений. Фенилирование органических соединений элементов пентафенилвисмутом протекает в более мягких условиях, чем при использовании пентафенилсурьмы, с более высокими выходами целевых продуктов, при этом окончание реакции легко определяется по изменению цвета реакционной среды.

Литература

1. Шарутин, В.В. Именные реакции в химии элементоорганических соединений / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин. – Челябинск.: Издат. центр ЮУрГУ, 2011. – 427 с.
2. Способ получения солей тетрафенилстибония общей формулы Ph₄SbX [X = Cl, Br, OS(O)Ph, SCN] / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. – 1996. – Т. 66, вып. 10. – С. 1755–1756.
3. Синтез и строение нитрата тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова и др. // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, вып. 1. – С. 45–48.
4. Строение галогенидов тетраарилсурьмы и изотиоцианата тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакусина и др. // Коорд. химия. – 2005. – Т. 31, № 2. – С. 117–124.
5. Реакции пентаарилсурьмы с диацилатами триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакусина, В.К. Бельский // Журн. общ. химии. – 1997. – Т. 67, вып. 9. – С. 1536–1541.

6. Синтез фторбензоатов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь и др. // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, вып. 3. – С. 419–420.
7. Синтез и строение пентафторбензоата тетрафенилсурьмы и нитрата тетра-*n*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь и др. // Коорд. химия. – 2001. – Т. 27, № 6. – С. 423–427.
8. Синтез и строение фторбензоатов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь, А.П. Пакулина и др. // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 5. – С. 356–363.
9. Синтез и строение бензоата тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, Г.К. Фукин, Л.Н. Захаров и др. // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, вып. 12. – С. 1997–1999.
10. Синтез и строение ниацината тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, Т.П. Платонова и др. // Журн. общ. химии. – 2003. – Т. 73, вып. 2. – С. 234–237.
11. Синтез и строение феноксиацетата и этилмалоната тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{R}$ [$\text{R} = \text{CH}_2\text{OPh}, \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$] / В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, О.П. Задача и др. // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 6. – С. 426–431.
12. Синтез и строение 1-адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы и бис(1-адамантанкарбоксилата) трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. – 2009. – Т. 79, вып. 10. – С. 1636–1643.
13. Сульфонаты тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова, В.К. Бельский // Журн. общ. химии. – 1997. – Т. 67, вып. 9. – С. 1531–1535.
14. Синтез и строение 4-метилбензолсульфоната тетра-*n*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.А. Тарасова и др. // Журн. общ. химии. – 1999. – Т. 69, вып. 12. – С. 1979–1981.
15. Синтез и строение органосульфонов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакулина и др. // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 1. – С. 15–24.
16. Синтез и строение 2,4-диметилбензолсульфоната тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.А. Тарасова и др. // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, вып. 8. – С. 1311–1314.
17. Синтез и строение сурьма- и висмуторганических производных 4-сульфофенола и 2,4-дисульфофенола / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, А.П. Пакулина и др. // Коорд. химия. – 2007. – Т. 33, № 3. – С. 176–183.
18. Синтез и строение оксиматов тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, № 12. – С. 1990–1996.
19. Синтез и строение оксиматов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // Журн. общ. химии. – 2001. – Т. 71, вып. 8. – С. 1317–1321.
20. Синтез и строение оксиматов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, № 6. – С. 956–961.
21. Синтез и строение оксиматов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 8. – С. 581–590.
22. Оксиматы тетра- и триарилсурьмы. Синтез и строение / О.В. Молокова, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2004. – Т. 5, № 3. – С. 28–33.
23. Шарутин, В.В. Синтез и строение салицилальдоксиматов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т. 57, № 6. – С. 902–907.
24. Новый метод синтеза арокситетраарильных соединений сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, П.Е. Осипов, О.В. Субачева // Журн. общ. химии. – 2001. – Т. 71, вып. 6. – С. 1045–1046.
25. Арокситетраарильные соединения сурьмы. Синтез, строение и термическое разложение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, П.Е. Осипов и др. // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, вып. 6. – С. 931–936.
26. Сурьмаорганические производные 2,4,6-трибромфенола / В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, М.А. Пушили и др. // Журн. общ. химии. – 2003. – Т. 73, вып. 4. – С. 573–577.
27. Синтез и строение нитрита тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, И.В. Егорова и др. // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 12. – С. 883–886.
28. Синтез и строение перрената тетрафенилсурьмы и хлората тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.А. Фастовец и др. // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 3. – С. 436–442.

29. Шарутин, В.В. Реакции пентафенилсурьмы с бис(бензилокси)трифенилсурьмой и бис(трифенилсилокси)трифенилсурьмой / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 29, № 2. – С. 31–32.
30. Синтез и строение дифенацилфосфината тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, С.А. Смирнова, Г.К. Фукин // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 6. – С. 421–425.
31. Синтез и строение дикарбоксилатов триарилсурьмы $Ar_3Sb[OC(O)R]_2$ ($Ar = Ph, n-Tol$; $R = 2-C_4H_3O, 3-C_5H_4N$) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакусина и др. // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 10. – С. 750–759.
32. Синтез и строение 2-фуруината и бензоата тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, Т.П. Платонова и др. // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 11. – С. 803–808.
33. Wieber, M. Darstellung von Pentahalogenomethyl- und -phenylantimonaten (V), Trihalogenomethylantimonaten (III) und Tetrahalogenophenylstiboranen / M. Wieber, J. Walz // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1990. – Bd. 583. – S. 102–112.
34. Dehnicke, K. Darstellung und Schwingungsspektren der Komplexe $(Cl_5Sb)_2F$, $(Cl_5Sb)_2CN$ und $CH_3SbCl_4N_3$ / K. Dehnicke, H.G. Nadler // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1976. – Bd. 426, N. 3. – S. 253–259.
35. Карбонат тетрафенилсурьмы. Синтез и строение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова и др. // Журн. общ. химии. – 2001. – Т. 71, вып. 10. – С. 1637–1640.
36. Платонова, Т.П. Синтез, строение и некоторые реакции арильных соединений сурьмы (V): дис. ... канд. хим. наук / Т.П. Платонова; ДВГУ. – Владивосток. 2002. – 124 с.
37. Синтез и строение соединений сурьмы $(Ar_3SbX)_2O$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Н.В. Насонова и др. // Металлоорганическая химия на рубеже XXI века: тез. докл. молодеж. шк.-конф. – М., 1999. – С. 117.
38. Синтез, строение и реакции μ -оксо-бис(тетрафенилсурьмы) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчуринов и др. // Коорд. химия. – 2001. – Т. 27, № 9. – С. 710–716.
39. Синтез, строение и реакции соединений сурьмы $(Ar_3SbX)_2O$, $X = Hal, NO_2, NO_3, OSO_2R, OC(O)R', OAr'$ / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, Н.В. Насонова и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2002. – № 11. – С. 13–22.
40. Шарутин, В.В. Пентафенилсурьма в реакциях фенилирования органических соединений пятивалентной сурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 28, № 17. – С. 60–63.
41. Шарутин, В.В. О,О-Диалкилдитиофосфаты тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, М.А. Иванов // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 28, № 19. – С. 51–53.
42. Пакусина А.П. Особенности химического поведения и строения арильных соединений сурьмы: дис. ... д-ра хим. наук / А.П. Пакусина; Иркут. ин-т химии. – Иркутск, 2006. – 323 с.
43. Фенилирование органических соединений сурьмы пентафенилсурьмой. Строение хлорида тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакусина и др. // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 2. – С. 95–98.
44. Шарутин, В.В. Пентафенилсурьма в реакциях фенилирования хлоркарбоксилатов трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, М.В. Васильева // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 28, № 17. – С. 70–72.
45. Synthesis, characterization and crystal structures of tri- and tetraphenylantimony (V) compounds containing arylcarbonyloxy moiety / Quan Li, Yin Han-dong, Cui Ji-chun et al. // J. Organomet. Chem. – 2009. – Vol. 694. – P. 3708–3717.
46. Synthetic, spectroscopic and structural aspects of Triphenylantimony (V) complexes with internally functionalized oximes: Crystal and molecular structure of $[Ph_3Sb\{ON=C(Me)C_5H_4N-2\}_2]$ / A. Gupta, R.K. Sharma, R. Bohra et al. // Polyhedron. – 2002. – Vol. 21. – P. 2387–2392.
47. Шарутин, В.В. Хлороацетофеноноксимат трифенилсурьмы: синтез, молекулярная и кристаллическая структуры, взаимодействие с пентафенилсурьмой / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 28, № 19. – С. 45–50.
48. Синтез и строение аренсульфонатов тетрафенилвисмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.В. Егорова и др. // Журн. общ. химии. – 1999. – Т. 69, вып. 9. – С. 1470–1473.
49. Аренсульфонаты тетра- и трифенилвисмута. Синтез и строение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.В. Егорова и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 1999. – № 12. – С. 2350–2354.

50. Синтез и кристаллическая структура гидрата бензолсульфоната и 3,4-диметилбензолсульфоната тетрафенилвисмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Т.К. Иваненко и др. // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 7. – С. 502–507.
51. Синтез и строение арильных соединений висмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2004. – № 1. – С. 16–25.
52. Синтез и строение сульфонов тетрафенилвисмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Т.К. Иваненко и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2003. – № 2. – С. 13–17.
53. Синтез и строение 2,4,6-трибромфенокситетрафенилвисмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.В. Егорова и др. // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 12. – С. 935–938.
54. Шарутин, В.В. Новый способ синтеза ароксидов тетрафенилвисмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Т.В. Циплухина // Журн. общ. химии. – 2004. – Т. 74, вып. 2. – С. 343–344.
55. Новый способ синтеза ароксидов тетрафенилвисмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Т.В. Циплухина и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2004. – № 1. – С. 28.
56. Синтез и строение ароксидов тетрафенилвисмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2008. – Т. 34, № 2. – С. 89–96.
57. Реакции пентафенилвисмута и -сурьмы с элементоорганическими соединениями $\text{Ph}_3\text{E}\text{X}_2$ (E = Sb, Bi; X = F, Cl, Br, NO_3) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.В. Егорова, Л.П. Панова // Журн. общ. химии. – 1998. – Т. 68. – Вып. 2. – С. 345–346.
58. Синтез и строение 4-метилбензолсульфоната тетра-*n*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, И.В. Егорова и др. // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 5. – С. 336–340.
59. Шарутин, В.В. Пентафенилвисмут как фенилирующий агент в реакциях с производными пятивалентного висмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{Br})\text{OAr}$, $(\text{Ph}_3\text{BiOAr})_2\text{O}$ (Ar = $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ -2,4,6) и $(\text{Ph}_3\text{BiOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ -2,4) $_2\text{O}$ / В.В. Шарутин, Т.В. Циплухина, М.В. Васильева // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 28, № 17. – С. 64–66.
60. Новый метод синтеза сульфата бис(тетрафенилсурьмы) / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина, Т.К. Иваненко // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2002. – № 9. – С. 65–66.
61. Разуваев, Г.А. Исследование реакций пентафенилвисмута и пентафенилсурьмы / Г.А. Разуваев, Н.А. Осанова, В.В. Шарутин // Докл. АН СССР. – 1978. – Т. 238, № 2. – С. 361–363.
62. Шарутин, В.В. Роль стерических факторов в процессах термического разложения пентафенильных соединений фосфора, сурьмы и висмута / В.В. Шарутин // Журн. общ. химии. – 1988. – Т. 58, вып. 10. – С. 2305–2311.
63. Шарутин, В.В. Пентафенильные соединения висмута, сурьмы и фосфора в реакциях фенилирования висмуторганических соединений / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Т.К. Иваненко // Ученые записки БГПУ. – Благовещенск: Изд-во БГПУ – 2001. – Т. 19. – С. 38–42.
64. Синтез и строение 2,4-метилбензолсульфоната тетрафенилвисмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Т.К. Иваненко и др. // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 5. – С. 341–345.
65. Егорова, И.В. Арильные соединения висмута. Синтез, строение, применение: дис. ... д-ра хим. наук / И.В. Егорова; Нижегородский ун-т. – Нижний Новгород, 2008. – 298 с.
66. Реакции арилирования соединениями сурьмы (V) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.В. Егорова, В.С. Сенчурин // Ученые записки БГПУ. – Благовещенск: Изд-во БГПУ. – 1999. – Т. 18. – С. 19–22.
67. Арилирование аренсульфонатов арил- и диарилвисмута пентаарилсурьмой / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, И.В. Павлушкина, Т.К. Иваненко // Химия органических соединений кремния и серы: тез. докл. всерос. симп. – Иркутск: Изд-во ИрИХ, 2001. – С. 175.
68. Арилирование аренсульфонатов арил- и диарилвисмута пентаарилсурьмой / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, И.И. Павлушкина, Т.К. Иваненко // Химия органических соединений кремния и серы: тез. докл. всерос. симп. – Иркутск: Изд-во ИрИХ, 2001. – С. 175.
69. Шарутин, В.В. Арилирование аренсульфонатов арил- и диарилвисмута пентаарилсурьмой / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, И.И. Павлушкина, Т.К. Иваненко // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, вып. 12. – С. 2033–2034.

70. Взаимодействие пентафенилсурьмы с диацилатами трифенилвисмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.В. Егорова и др. // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, вып. 6. – С. 937–939.
71. Взаимодействие бис(аренсульфонатов) трифенилвисмута с трифенилстибином / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.И. Павлушкина и др. // Химия и химическое образование: тез. докл. II Междунар. симп. – Владивосток. – 2000. – С. 193–194.
72. Аренсульфонаты дифенилвисмута. Синтез и строение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, М.В. Житкевич и др. // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, вып. 5. – С. 737–739.
73. Синтез и строение арильных соединений висмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2004. – Т. 5, №1. – С. 16–25.
74. Синтез фтор(окси)трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2002. – № 9. – С. 62.
75. Взаимодействие бис(аренсульфонатов) трифенилвисмута с трифенилстибином / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.И. Павлушкина и др. // Журн. общ. химии. – 2001. – Т. 71, вып. 1. – С. 87–90.
76. Получение диарилгалогенидов германия из триарилвисмута и диоксанатов дигалогенгермания / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, К.В. Павлов, В.В. Щербинин // Журн. общ. химии. – 1994. – Т. 64, вып. 4. – С. 4101.
77. Шарутин, В.В. Взаимодействие дигалогенидов триарилсурьмы и -висмута с дигалогенидами германия / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Н.А. Викторов // Журн. общ. химии. – 1995. – Т. 65, вып. 2. – С. 345.
78. Кочешков, К.А. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут / К.А. Кочешков, А.П. Сколдинов, Н.Н. Землянский. – М.: Наука, 1976. – 483 с.
79. Арилирование оловоорганических галогенидов пентаарилсурьмой и пентафенилвисмутом / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин, Т.А. Ковалева // Металлоорганическая химия на рубеже XXI века: тез. докл. молодеж. шк.-конф. – М., 1999. – С. 118.
80. Арилирование оловоорганических галогенидов пентаарилсурьмой и пентафенилвисмутом / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин и др. // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, вып. 1. – С. 69–70.
81. Шарутина, О.К. Арильные соединения сурьмы. Синтез, строение, реакционная способность: дис. ... д-ра хим. наук / О.К. Шарутина; Иркут. ин-т химии. – Иркутск, 2001. – 287 с.
82. Шарутин, В.В. Реакции пентабутилсурьмы с органилгалогенидами олова и сурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, В.С. Сенчурин // Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений: тез. докл. V Всерос. симп. – Иркутск, 2001. – С. 80.
83. Реакции пентафенилсурьмы и пентафенилфосфора с арилмеркурхлоридами / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, Б.И. Петров, О.К. Шарутина // Журн. общ. химии. – 2003. – Т. 73, вып. 8. – С. 1398.
84. Пентафенилсурьма и -фосфор в реакциях фенилирования органических соединений ртути, кремния, олова и висмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин и др. // Журн. общ. химии. – 2003. – Т. 73, вып. 2. – С. 222–223.

Поступила в редакцию 11 мая 2012 г.

PENTAPHENYLANTIMONY AND PENTAPHENYLBISMUTH AS PHENYLATION AGENTS IN THE REACTIONS WITH ORGANIC COMPOUNDS OF ELEMENTS (REVIEW)

The results for the phenylation of organoelement derivatives by pentaphenylantimony and pentaphenylbismuth are represented. Much attention is paid to the ligand redistribution reactions involving the derivatives of antimony(V) and bismuth(V) of the general formula Ph_3EX_2 (E = Sb, Bi; X – electronegative ligand). The influence of reaction conditions on the structure and yield of the desired product.

Keywords: pentaphenylantimony, pentaphenylbismuth, redistribution, ligand.

Sharutin Vladimir Viktorovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Organic Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.
E-mail: vvsharutin@rambler.ru

Sharutina Olga Konstantinovna – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Organic Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.
E-mail: sharutinao@mail.ru

КОНДЕНСАЦИЯ АЦЕТОНА С ДИЭТИЛОКСАЛАТОМ И АРИЛДИАЗОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ

Т.В. Левенец, В.О. Козьминых, А.О. Толстикова

Реакцией 1-этокси-1,4-диоксо-2-пентен-2-олята натрия с арилдиазониевыми солями получены этиловые эфиры 3-арилгидразоно-2,4-диоксопентановых кислот. Изучена однореакторная трехкомпонентная конденсация ацетона с диэтилоксалатом и солями арилдиазония, приводящая к образованию этиловых эфиров 3-арилгидразоно-2,4-диоксопентановых кислот. Обсуждаются особенности строения синтезированных соединений на основании данных УФ-, ИК-, ЯМР ¹H-спектроскопии и РСА. Исследована антимикробная активность полученных соединений.

Ключевые слова: трехкомпонентная конденсация, однореакторный метод, этиловые эфиры 3-арилгидразоно-2,4-диоксопентановых кислот, E- и Z-изомеры.

Введение

Известно, что гидразоны α-оксосистем образуются при азосочетании β-дикарбонильных соединений с арилдиазониевыми солями [1]. Наличие активированной метиленовой группы у соединений, содержащих β-дикетонное звено – центра атаки электрофила – позволяет широко использовать эти соединения в тонком органическом и комбинаторном синтезе. В частности, 1,3-диоксосоединения и их производные легко вступают в азосочетание с хлоридом арилдиазония, приводящее к получению соответствующих 2-арилгидразонов (рис. 1) [2].

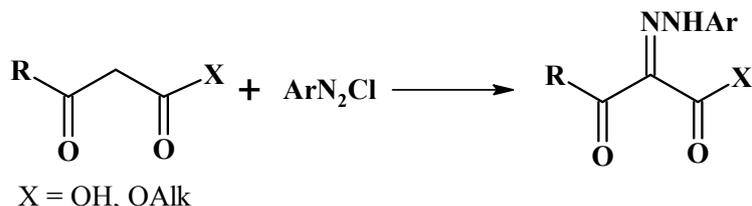


Рис. 1. Схема синтеза 2-арилгидразонов 1,3-диоксосоединений

В последнее время стали появляться работы по синтезу гидразонов на основе реакции азосочетания активированных карбоксильными акцепторами 1,3-диоксосоединений с хлоридом арилдиазония [3, 4]. В литературе описаны реакции ароилпирувеновых кислот и их производных с хлоридом арилдиазония, приводящие к образованию 3-арилгидразонов 4-арил-2,3,4-триоксобутановых кислот и их производных (рис. 2) [4], которые обладают более широким кругом синтетических возможностей, нежели их простые предшественники.

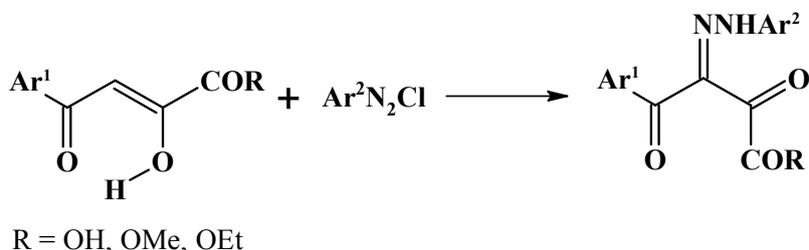
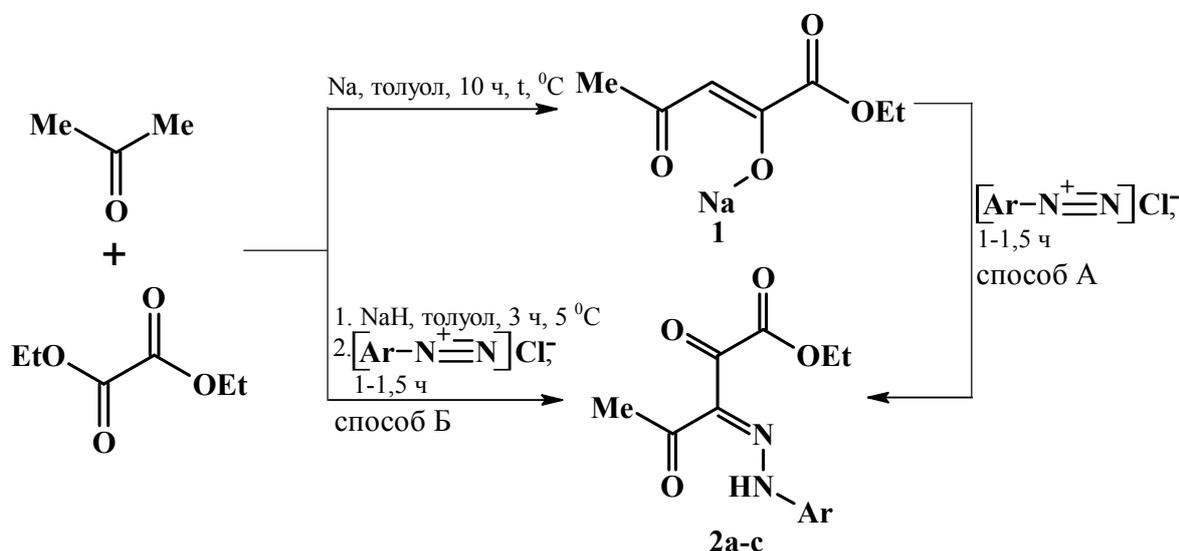


Рис. 2. Схема синтеза 3-арилгидразонов 4-арил-2,3,4-триоксобутановых кислот и их производных

В связи со значительным структурным разнообразием и широкими реакционными возможностями азопроизводных ацилпируватов (2-гидрокси-4-оксо-2-бутеноатов) актуальным является исследование поведения разнообразных производных ацилпирувеновых кислот, в первую очередь алканоилпируватов, в реакциях азосочетания. Взаимодействие алканоилпируватов с диазореагентами до наших исследований не изучались.

Известно, что конденсация Клайзена метилкетонов с диэтилоксалатом и гидридом натрия (или натрием) приводит к образованию натриевых енолятов оксопроизводных 1,3-дикарбонильных соединений [6]. Нами изучено взаимодействие 1-этокси-1,4-диоксо-2-пентен-2-олята натрия (**1**) [6] с арилдiazониевыми солями, образующимися *in situ* из соответствующих ароматических аминов и нитрита натрия в кислой среде (способ А). В результате реакции с препаративными выходами выделены ожидаемые новые биологически активные этиловые эфиры 3-арилгидразоно-2,4-диоксопентановых кислот (**2a–c**) (рис. 3). С целью усовершенствования указанного способа получения соединений **2a–c**, сокращения числа стадий проведения реакции нами исследовано протекание трёхкомпонентной одnoreакторной постадийной конденсации с участием ацетона, диэтилоксалата и diaзореагентов (способ Б). Предложенный способ Б характеризуется простотой и удобством и в отличие от способа А и известных методов получения структурных аналогов [3] исключает стадию выделения 1-этокси-1,4-диоксо-2-пентен-2-олята натрия (**1**) и эфиров 2,4-диоксобутановых кислот с последующим вовлечением их в реакцию азосочетания с diaзореагентами. Выход соединений **2a–c**, полученных способом А, больше, что связано с чистотой используемого 1-этокси-1,4-диоксо-2-пентен-2-олята натрия (**1**) по сравнению со способом Б, где в реакции используется суспензия соединения **1** в толуоле.

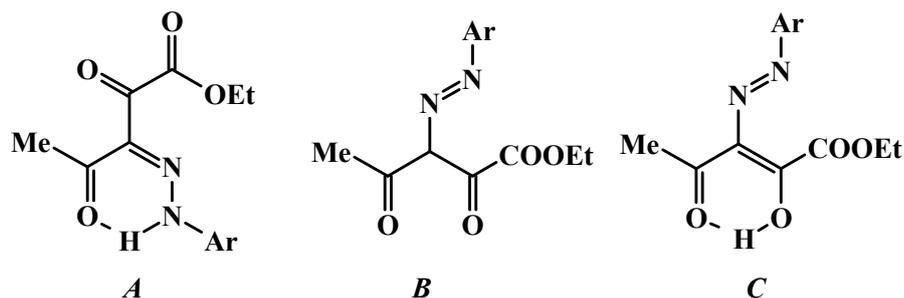


Ar = C₆H₅ (**2a**), 45*, 39**; *p*-CH₃C₆H₄ (**2b**), 52*, 47**; *p*-NO₂C₆H₄ (**2c**), 59*, 42**
выход (%): *способ А, **способ Б

Рис. 3. Схема синтеза этиловых эфиров 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалкановых кислот

Синтезированные этиловые эфиры **2a–c** – кристаллические соединения желтого цвета, растворимые в хлороформе, диметилсульфоксиде, при нагревании растворимые в этаноле, этилацетате, не растворимые в воде.

Соединения **2a–c** могут существовать в арилгидразонной форме **A**, в которой возможно образование внутримолекулярной водородной связи (ВВС) между атомом водорода гидразонного фрагмента и атомом кислорода карбонильной группы, а также в азодикетонной форме **B** и азокетонной форме **C**, в которой также возможно образование ВВС [2]:



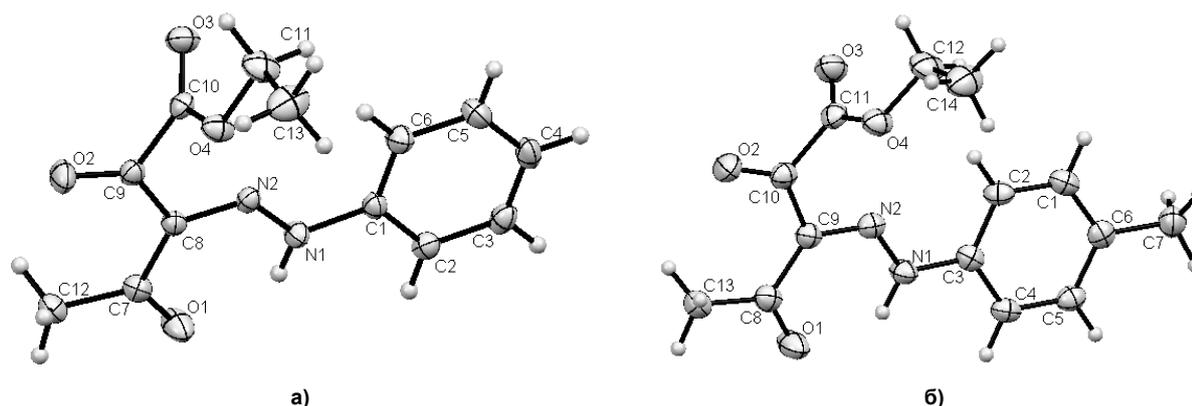


Рис. 4. Структуры молекул: а – этилового эфира 3-фенилгидразоно-2,4-диоксопентановой кислоты (2а); б – этилового эфира 3-(4-толил)гидразоно-2,4-диоксопентановой кислоты (2б)

Антимикробная активность полученных соединений была исследована методом последовательных разведений в отношении модельных грамположительных (*S. aureus*) и грамотрицательных (*E. coli*) микроорганизмов. Терапевтическую активность синтезированные соединения проявляют в отношении модельных тест-культур при разведении 1:8 – 1:16, что отвечает значениям рабочих концентраций действующего вещества – 125–62,5 мкг/мл.

Установлено, что раствор соединения **2с** в этаноле изменяет цвет в зависимости от рН среды. Так, в кислой среде раствор окрашен в желтый цвет, в основной – в красный. Интервал перехода для 1 %-ного спиртового раствора соединения **2с** составил 8,7–9,5 рН [8].

Заключение

В результате реакции азосочетания 1-этокси-1,4-диоксо-2-пентен-2-олята натрия с диазо-реагентами, а также на основе одnoreакторной трехкомпонентной конденсации ацетона с диэтилоксалатом и солями арилдiazония получены новые этиловые эфиры 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалкановых кислот. Строение синтезированных соединений установлено с помощью спектральных методов анализа. Совокупность спектральных данных, их сопоставление с литературными позволяет исключить для продуктов азосочетания возможные арилдiazониевые структуры (форма **B** и **C**), и сделать вывод о том, что синтезированные соединения **2а–с** имеют гидразонное строение. Соединение **2с** представлено пространственными *Z*- и *E*-изомерами.

Следует отметить, что полученные соединения проявляют антибактериальную активность в отношении модельных грамположительных (*S. aureus*) и грамотрицательных (*E. coli*) микроорганизмов. Соединение **2с** обладает свойствами кислотно-основного индикатора.

Экспериментальная химическая часть

ИК-спектры полученных соединений записаны на спектрофотометре «Инфралюм ФТ-02» в пасте твёрдого вещества в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H соединений получены на приборе «MERCURYplus-300» (300,05 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт – ТМС. УФ-спектры полученных соединений записаны на спектрофлуориметре СМ 2203 в метаноле с 10^{-5} – 10^{-6} моль/дм 3 . Протекание реакций контролируют, а индивидуальность полученных веществ подтверждают методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе бензол – диэтиловый эфир – гексан 1:2:3, хроматограммы проявляют парами йода. Исходные реактивы перед использованием очищают перегонкой.

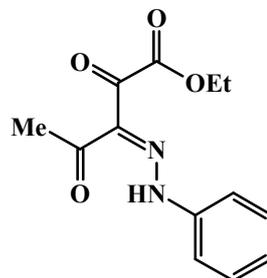
Синтез этиловых эфиров 3-арилгидразоно-2,4-диоксопентановых кислот (2а–с). Общая методика. Способ А. 1,8 г (10 ммоль) 1-этокси-1,4-диоксо-2-пентен-2-олята натрия (**1**) [6] растворяют в воде. К образующемуся раствору добавляют смесь 10 ммоль ароматического амина, 2 мл концентрированной соляной кислоты и 0,69 г (10 ммоль) нитрита натрия в 20 мл воды (контроль рН = 5–7, $t = 0$ – 5 °С). Спустя 1–1,5 часа интенсивного перемешивания осадок отфильтровывают, сушат на воздухе и перекристаллизовывают из этанола.

Способ Б. К смеси 0,73 мл (10 ммоль) ацетона, 1,36 мл (10 ммоль) диэтилоксалата и 80 мл абсолютного толуола добавляют при перемешивании 0,24 г (10 ммоль) гидроксида натрия, охлаждают до 5 °С. К образующейся суспензии добавляют смесь 10 ммоль ароматического амина,

Органическая химия

2 мл концентрированной соляной кислоты и 0,69 г (10 ммоль) нитрита натрия в 20 мл воды (контроль pH = 5–7, $t = 0–5$ °C). Через 1–1,5 часа интенсивного перемешивания верхний органический слой отделяют, растворитель испаряют, остаток перекристаллизовывают из этанола.

Этиловый эфир 3-фенилгидразоно-2,4-диоксопентановой кислоты (2a)



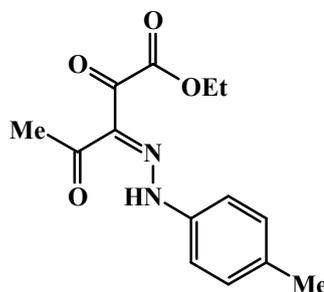
Выход: **способ А** – 1,17 г (45 %), **способ Б** – 1,02 г (39 %), т. пл. 105–107 °C.

ИК-спектр, ν , cm^{-1} (ваз. масло): 1728 $\nu_{\text{C=O}}$, 1676 $\nu_{\text{C=O}}$, 1632 $\nu_{\text{C=O}}$, 1590, 1538, 1520, 1508 $\nu_{\text{CH}} + \nu_{\text{C=N}}$, 1160, 1113 $\delta_{\text{пл CH}}$, 1109 $\nu_{\text{C-O-C}}$, 836, 815, 788, 755 $\delta_{\text{непл CH}}$.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (CDCl_3): 1,39 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, J 7,2 Гц), 2,64 с (3H, CH_3), 4,41 к (2H, CH_2O , J 7,2 Гц), 7,22–7,29 м (1H, C_6H_5), 7,32–7,47 м (4H, C_6H_5), 15,00 уш. с. (1H, NH).

Кристаллографические параметры: хорошо ограненные кристаллы $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ ромбической сингонии: $a = 18,1323$ (17) Å, $b = 7,7173$ (5) Å, $c = 18,8516$ (14) Å, $\alpha = 90,00$ град, $\beta = 90,00$ (11) град, $\gamma = 90,00$ град, $V = 2637,95$ Å³, $M = 262,28$, $Z = 8$, пространственная группа *Pbca*. Основные длины связей, d , Å: O(1)–C(7) 1,231(2), O(2)–C(9) 1,217(2), O(3)–C(10) 1,203(2), O(4)–C(10) 1,316 (2), O(4)–C(11) 1,461(2), N(1)–N(2) 1,296(2), N(1)–C(1) 1,413(2), N(1)–H–N(1) 0,87(2), N(2)–C(8) 1,325(2), C(1)–C(2) 1,386(2), C(1)–C(6) 1,388(2), C(2)–C(3) 1,389(2), C(3)–C(4) 1,378(2), C(4)–C(5) 1,388(2), C(5)–C(6) 1,383(2), C(7)–C(8) 1,469(2), C(7)–C(12) 1,488(2), C(8)–C(9) 1,462(2), C(9)–C(10) 1,530(2), C(11)–C(13) 1,486(2); основные валентные углы, ω , град: C(10)O(4)C(11) 115,5(1), N(2)N(1)C(1) 119,5(1), N(2)N(1)H–N(1) 118(1), C(1)N(1)H–N(1) 122(1), N(1)N(2)C(8) 122,0(1), N(1)C(1)C(2) 118,2(1), N(1)C(1)C(6) 120,9(1), C(2)C(1)C(6) 120,9(1), C(1)C(2)C(3) 119,3(1), C(2)C(3)C(4) 120,4(1), C(3)C(4)C(5) 119,8(1), C(4)C(5)C(6) 120,6(1), C(1)C(6)C(5) 119,0(1), O(1)C(7)C(8) 118,7(1), O(1)C(7)C(12) 121,3(1), C(8)C(7)C(12) 120,0(1), N(2)C(8)C(7) 124,8(1), N(2)C(8)C(9) 110,7(1), C(7)C(8)C(9) 124,4(1), O(2)C(9)C(8) 126,8(1), O(2)C(9)C(10) 118,0(1), C(8)C(9)C(10) 115,2(1), O(3)C(10)O(4) 125,8(1), O(3)C(10)C(9) 122,8(1), O(4)C(10)C(9) 111,3(1). Полная таблица координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 873481).

Этиловый эфир 3-(4-метилфенил)гидразоно-2,4-диоксопентановой кислоты (2b)



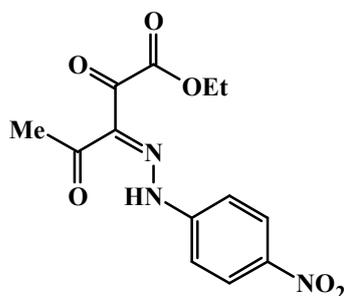
Выход: **способ А** – 1,43 г (52 %), **способ Б** – 1,29 г (47 %), т. пл. 110–112 °C.

ИК-спектр, ν , cm^{-1} (ваз. масло): 1734 $\nu_{\text{C=O}}$, 1682 $\nu_{\text{C=O}}$, 1628 $\nu_{\text{C=O}}$, 1587, 1538, 1520, 1508 $\nu_{\text{CH}} + \nu_{\text{C=N}}$, 1172, 1112 $\delta_{\text{пл CH}}$, 1109 $\nu_{\text{C-O-C}}$, 823, 798, 785 $\delta_{\text{непл CH}}$.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (CDCl_3): 1,39 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, J 7,2 Гц), 2,36 с (3H, CH_3), 2,64 с (3H, CH_3), 4,40 к (2H, CH_2O , J 7,2 Гц), 7,20 д (2H, C_6H_4 , J 8,4 Гц), 7,25 д (2H, C_6H_4 , J 8,4 Гц), 15,08 уш. с. (1H, NH).

Кристаллографические параметры: хорошо ограненные кристаллы $C_{14}H_{16}N_2O_4$ моноклинной сингонии: $a = 10,4868$ (12) Å, $b = 7,6448$ (10) Å, $c = 17,588$ (2) Å, $\alpha = 90,00$ град, $\beta = 96,936$ (11) град, $\gamma = 90,00$ град, $V = 1399,7$ Å³, $M = 276,28$, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1,311$ г/см³, пространственная группа $P 2_1/n$. Основные длины связей, d , Å: O(1)–C(8) 1,235(2), O(2)–C(10) 1,219(2), O(3)–C(11) 1,199(2), O(4)–C(11) 1,330 (2), O(4)–C(12) 1,463(3), N(1)–N(2) 1,293(2), N(1)–C(3) 1,416(2), N(1)–H–N(1) 0,90(2), N(2)–C(9) 1,329(2), C(1)–C(2) 1,383(2), C(1)–C(6) 1,392(2), C(2)–C(3) 1,391(2), C(4)–C(5) 1,386(2), C(5)–C(6) 1,391(2), C(6)–C(7) 1,509(2), C(8)–C(9) 1,472(2), C(8)–C(13) 1,486(2), C(9)–C(10) 1,457(2), C(10)–C(11) 1,534(2), C(12)–C(14) 1,498(3); основные валентные углы, ω , град: C(11)O(4)C(12) 115,8(1), N(2)N(1)C(3) 119,5(1), N(2)N(1)H–N(1) 118(1), C(3)N(1)H–N(1) 122(1), N(1)N(2)C(9) 121,7(1), C(2)C(1)C(6) 121,7(1), C(1)C(2)C(3) 118,9(1), N(1)C(3)C(2) 121,4(1), N(1)C(3)C(4) 118,0(1), C(2)C(3)C(4) 120,6(1), C(3)C(4)C(5) 119,4(1), C(4)C(5)C(6) 121,4(1), C(1)C(6)C(5) 117,9(1), C(1)C(6)C(7) 121,3(1), C(5)C(6)C(7) 120,8(1), O(1)C(8)C(9) 118,8(1), O(1)C(8)C(13) 121,1(1), C(9)C(8)C(13) 120,1(1), N(2)C(9)C(8) 124,7(1), N(2)C(9)C(10) 110,6(1), C(8)C(9)C(10) 124,7(1), O(2)C(10)C(9) 127,1(2), O(2)C(10)C(11) 118,0(1), C(9)C(10)C(11) 114,9(1), O(3)C(11)O(4) 126,1(2), O(3)C(11)C(10) 123,2(1), O(4)C(11)C(10) 110,6(1), O(4)C(12)C(14) 106,3(2). Полная таблица координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 872885).

Этиловый эфир 3-(4-нитрофенил)гидразоно-2,4-диоксопентановой кислоты (2с)



Выход: **способ А** – 1,81 г (59 %), **способ Б** – 1,28 г (42 %), т. пл. 128–130 °С.

ИК-спектр, ν , см⁻¹ (ваз. масло): 1735 $\nu_{C=O}$, 1681 $\nu_{C=O}$, 1642 $\nu_{C=O}$, 1596, 1538, 1520, 1509 $\nu_{CH} + \nu_{C=N}$, 1338 ν_{NO_2} , 1164, 1099 $\delta_{\text{пл}} CH$, 1100 ν_{C-O-C} , 848 (NO_2), 822, 792, 733 $\delta_{\text{нелл}} CH$.

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. (CDCl₃): 1,41 т (3H, CH₃CH₂O, J 6,9 Гц, Z-изомер), 1,41 т (3H, CH₃CH₂O, J 6,9 Гц, E-изомер), 2,52 с (3H, CH₃, E-изомер 10 %), 2,68 с (3H, CH₃, Z-изомер 90 %), 4,44 к (2H, CH₃CH₂O, J 6,9 Гц, Z-изомер), 4,46 к (2H, CH₃CH₂O, J 6,9 Гц, E-изомер), 7,45 д (2H, C₆H₄, J 9,0 Гц, Z-изомер), 7,57 д (2H, C₆H₄, J 9,0 Гц, E-изомер), 8,30 д (2H, C₆H₄, J 9,0 Гц, Z-изомер), 8,32 д (2H, C₆H₄, J 9,0 Гц, E-изомер), 14,05 уш. с. (1H, NH, E-изомер), 14,84 уш. с. (1H, NH, Z-изомер).

Работа выполнена в рамках проекта № 1.2.11 «Синтез и исследование свойств высокоспиновых фрустрированных молекулярных магнетиков» Федерального агентства по образованию РФ на 2011–2013 гг.

Литература

1. Реутов, О.А. Органическая химия / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. – 2-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. – Ч. 3. – 544 с.
2. Китаев, Ю.П. Гидразоны / Ю.П. Китаев, Б.И. Бузыкин. – М.: Наука, 1974. – 415 с.
3. Пименова, Е.В. Взаимодействие ароилпировиноградных кислот и их производных с алифатическими и ароматическими диазосоединениями: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Е.В. Пименова. – Пермь, 1994. – 17 с.
4. (Гет)ароилпировиноградные кислоты и их производные как перспективные «строительные блоки» для органического синтеза / С.Г. Первалов, Я.В. Бургарт, В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин // Успехи химии. – 2001. – № 70 (11). – С. 1039–1058.

5. Синтез и антимикробная активность замещенных 4-арил-3-фенилгидразоно-2,4-диоксоалкановых кислот / Е.В. Пименова, Р.А. Хаматгалеев, Е.В. Воронина, Ю.С. Андрейчиков // Химико-фармацевтический журнал. – 1999. – Т. 33, вып. 8. – С. 22–23.

6. Металлопроизводные *p*- π -электроноизбыточных поликарбонильных систем с сочленёнными α - и β -диоксофрагментами. Сообщение 2. Синтез и строение натриевых енолятов оксопроизводных 1,3-дикарбонильных соединений / В.О. Козьминых, П.П. Муковоз, Е.А. Кириллова и др. // Вестник Оренбургского гос. ун-та. – 2009. – № 1 (95). – С. 128–140.

7. Belskaya, N.P. Synthesis and properties of hydrazones bearing amide, thioamide and amidine functions / N. P. Belskaya, W. Dehaen, V.A. Bakulev // Special Issue Reviews and Accounts. – Arkivoc, 2010. – P. 275–332.

8. Синтез, строение и рН-индикаторные свойства этилового эфира 3-(4-нитрофенил)гидразоно-2,4-диоксопентановой кислоты / Т.В. Левенец, Е.В. Листопад, В.О. Козьминых // Актуальные проблемы биологии, химии, физики: материалы Междунар. заочной науч.-практ. конф. – Новосибирск, 2011. – С. 126–129.

Поступила в редакцию 24 апреля 2012 г.

THE CONDENSATION OF ACETON WITH DIETHYL OXALATE AND ARYL DIAZONIUM SALTS

Ethyl 3-arylhydrazono-2,4-dioxopentanoates are obtained by the reaction 1-ethoxy-1,4-dioxo-2-penten-2-olylat sodium with aryl diazonium salts. «One-pot» three-component condensation of acetone with diethyl oxalate and aryl diazonium salts leading to formation ethyl 3-arylhydrazono-2,4-dioxopentanoates is studied. Structure peculiarities of the synthesized compounds are discussed in terms of UV, IR, NMR spectroscopy, and X-Ray diffraction. Antimicrobial activity of the synthesized compounds is investigated.

Keywords: three-component condensation, «one-pot» method, ethyl 3-arylhydrazono-2,4-dioxopentanoates, E- and Z-isomers.

Levenets Tatyana Vasilevna – Postgraduate Student, Chemistry Subdepartment, Orenburg State University. 13, Pobedy Prospect, Orenburg, 460018.

Левенец Татьяна Васильевна – аспирант, кафедра химии, Оренбургский государственный университет. 460018, г. Оренбург, пр. Победы, 13.

E-mail: ltv.2009@yandex.ru

Koz'minykh Vladislav Olegovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Chemistry Subdepartment, Orenburg State University. 13, Pobedy Prospect, Orenburg, 460018.

Козьминых Владислав Олегович – доктор химических наук, профессор, кафедра химии, Оренбургский государственный университет. 460018, г. Оренбург, пр. Победы, 13.

E-mail: kvoncstu@yahoo.com

Tolstikova Alexandra Olegovna – Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences. 2 Academician Osipyan str., Chernogolovka, Moscow District, 142432.

Толстикова Александра Олеговна – сотрудник, Институт физики твёрдого тела РАН. 142432, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2, ИФТТ РАН.

E-mail: zaqwееer@gmail.com

STRUCTURAL DIVERSITY OF 1,3,4,6-TETRACARBONYL COMPOUNDS, THEIR ANALOGUES AND NITROGEN CONTAINING DERIVATIVES (REVIEW)

O.G. Karmanova, V.O. Kozminykh, P.P. Mukovoz, E.N. Kozminykh

The article summarizes published data and provides new information concerning the synthesis, structural diversity and properties of 1,3,4,6-tetracarbonyl compounds. *Bis*-1,3-diketones are presented in solid state by (*E,E*)-isomer, and in solutions by dominant (*E,E*)- and minor (*Z,Z*)-isomers. Structure peculiarities and mass fragmentation of 1,6-dialkyl-3,4-dihydroxy-2,4-hexadiene-1,6-diones are investigated. Condensation of alkyl methyl ketones with diethyl oxalates and 1,2-diaminobenzene results in 2,3-*bis*-(2-oxoalkylidene)tetrahydro-1,2,3,4-quinoxalines. With the help of spectral methods isomeric forms of synthesized compounds are found. Compounds containing contiguous 1,2- and 1,3-dioxo fragments look promising for fine organic synthesis and structural chemical analysis.

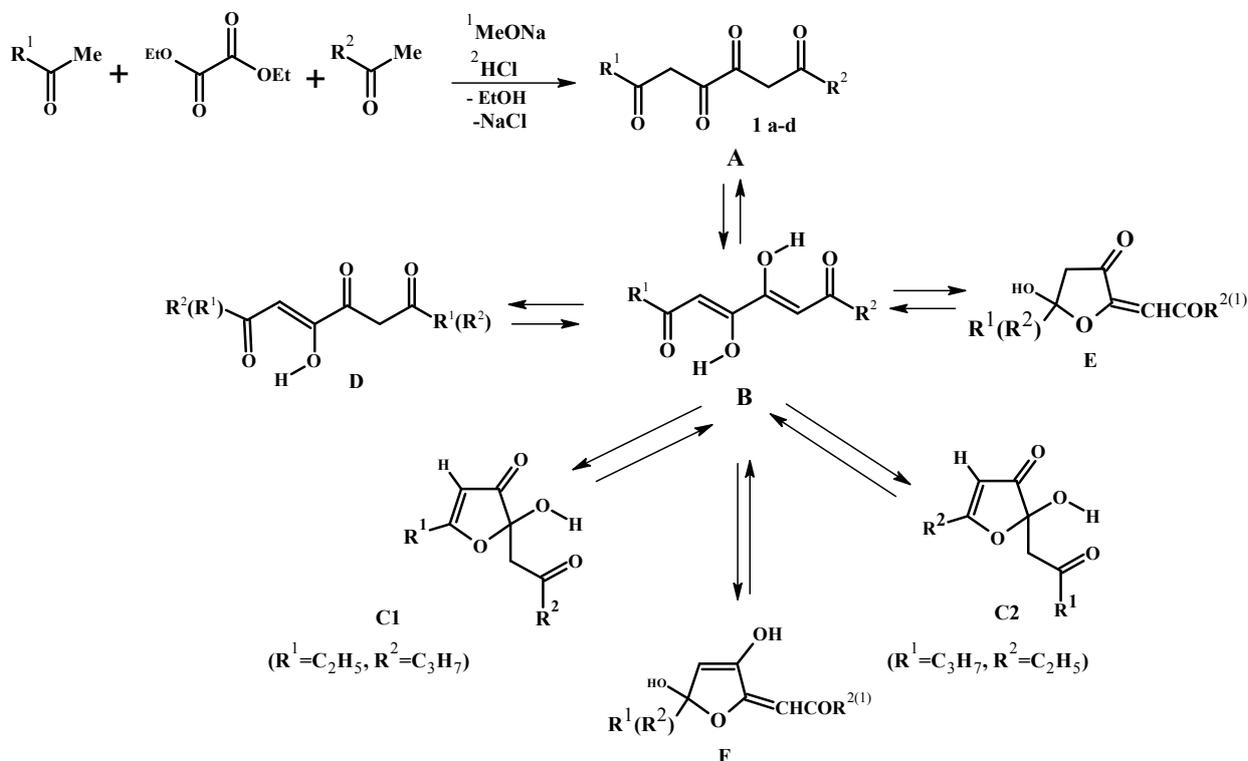
Ключевые слова: alkyl methyl ketones, oxalic condensation, 1,6-dialkyl-3,4-dihydroxy-2,4-hexadiene-1,6-diones, tautomeric forms, 2,3-*bis*-oxoalkylidene-1,3,4,6-tetrahydroquinoxalines.

For a long time the chemistry of 1,3,4,6-tetracarbonyl compounds (TCC) has remained virtually unexplored. Until recently, there has been a small number of papers concerning TCC that described the synthesis of some 1,6-disubstituted 1,3,4,6-hexanetetraones [1, 2]. TCC and their derivatives are noted for their diverse structure and high reactivity and are convenient to be used as structural blocks for the synthesis of various heterocyclic compounds. TCC (**1**) are unique *bis*- β -diketone molecules of which contain maximum contiguous 1,3-dicarbonyl units and are characterized by various physicochemical properties. Certain results of TCC (**1**) study are given in the papers [3, 4]. In the review of the current state of research into TCC we present the results of our own work. Scheme 1 shows the basic method of TCC (**1**) preparation used for compound preparative synthesis. The least studied 1,3,4,6-tetracarbonyl systems are 1,6-dialkyl derivatives, structural features of which have not been known before our research.

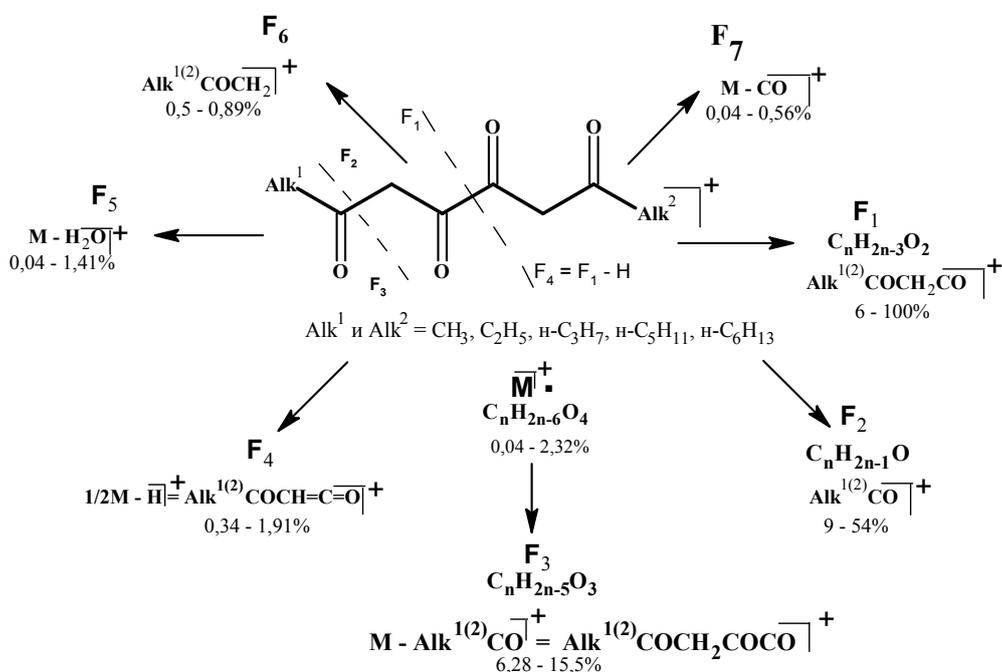
Published data on 1,6-dialkyl-1,3,4,6-tetraoxohexanes provide concise data on the synthesis of compounds having identical alkyl substituents [5]. TCC (**1**) (Scheme 1 shows the basic equilibrium structures **1A**, **1B**, **1C** which we take into account) in the solid state are marked by a stabilized intramolecular hydrogen bond (IHB) $OH \cdots O=C-$ inside two contiguous six-membered *OH*-chelates [3, 4, 6–12] in the linear 1,6-dioxo-3,4-dienol form **1B**. Thus, tetraketones (**1**) should in fact be regarded as a 1,6-disubstituted 3,4-dihydroxy-2,4-hexadiene-1,6-diones. TCC solutions contain not only tautomer **1B** but also appreciable amounts of ring oxofuran equilibrium form **1C** [13–15] (Scheme 1). Minor isomers (rated **1A** and its derivatives **1D**, **1E**, **1F**) were also found in the NMR 1H spectra, but their amount not exceed 3–5 % [3, 4, 14, 15]. In nonpolar solutions compounds (**1**) are mainly represented by dioxodienol tautomer **1B**, the amount of which always exceeds the sum of the remaining forms if any, and often reaches 100 % [3, 14, 9–12]. In polar solutions tetraketones (**1**) usually have much larger amount of cyclic tautomer **1C**, stabilized by IHB of *OH*-chelate type [3, 4, 10, 11]. The qualitative dynamic prototropic ring-chain transformations and ring-ring interconversions were thoroughly studied (for compounds (**1**) with different substituents R^1 and R^2) in TCC solutions [3, 4, 10, 11]. Operational databases were formed on the basis of NMR 1H and mass spectra of 1,3,4,6-tetraoxo systems, some of the results are presented in the publications dated by 2011–2012 [3, 4, 16–18]. The mass-decay processes of tetracarbonyl compounds with aliphatic substituents induced by electron impact using a chromatomass spectrometry (Scheme 2) have been studied. The two main dominant directions of fragmentation prevail for 1,6-dialkyl-3,4-dihydroxy-2,4-hexadiene-1,6-diones (**1**). The first direction F_1 involves C(3)O–C(4)O rupture which results in the formation of two equivalent alkanoylacetyl units. The second important trend of the fragmentation is the alkanoyl ion elimination along with the simultaneous formation of ion

Органическая химия

$F_3 [M-Alk^{1(2)}CO]^+$. The most intense peaks are $[RCOCH_2CO]^+$ and $[RCO]^+$, formed by the α -cleavage of bonds in the molecule. The molecular ion in spectra of compounds (1) is always present, its intensity increases notably on transition from lower to higher alkyl substituents.



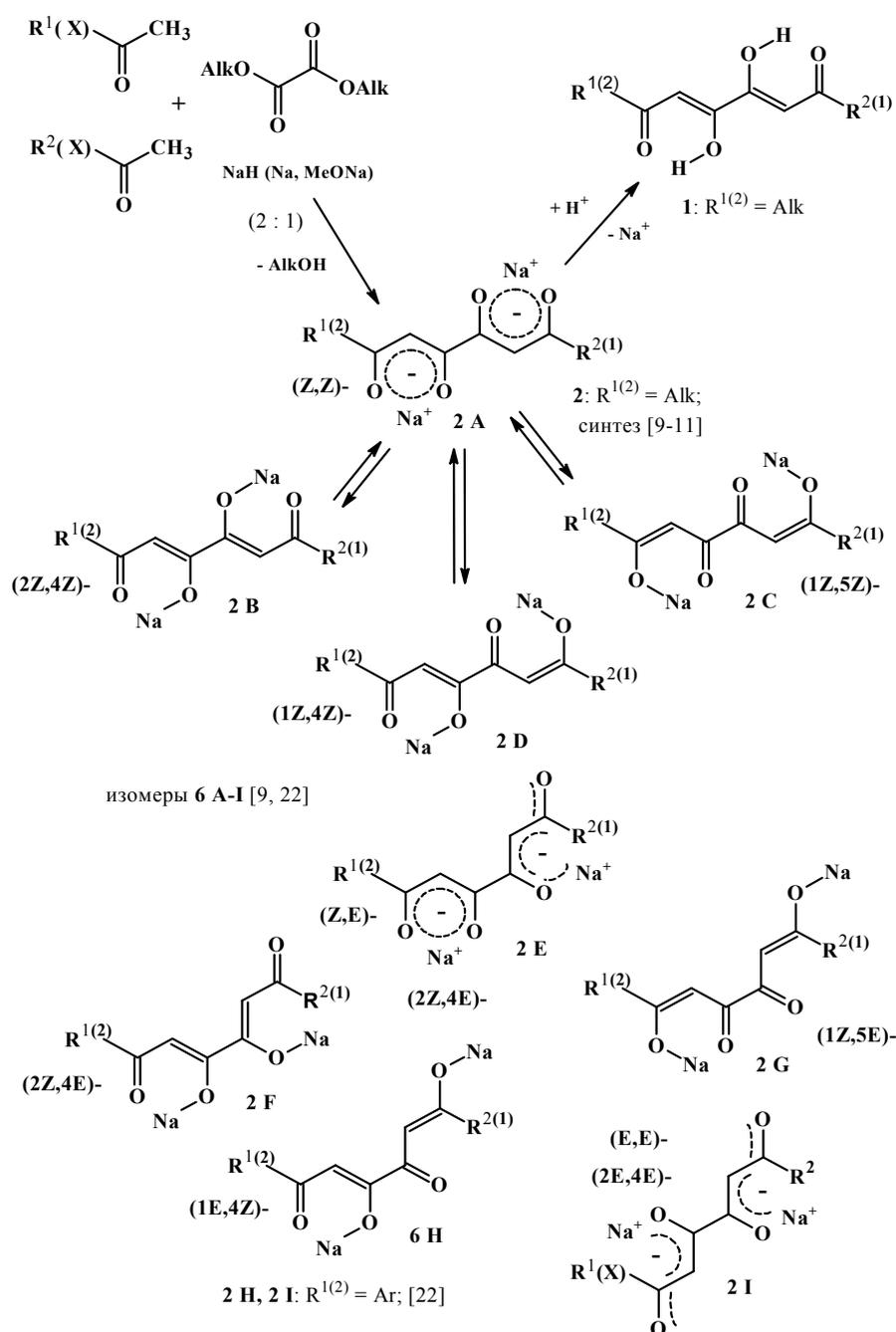
Scheme 1. Synthesis and structural diversity of 1,3,4,6-hexantetraones (1)



Scheme 2. Mass fragmentation of compounds (1)

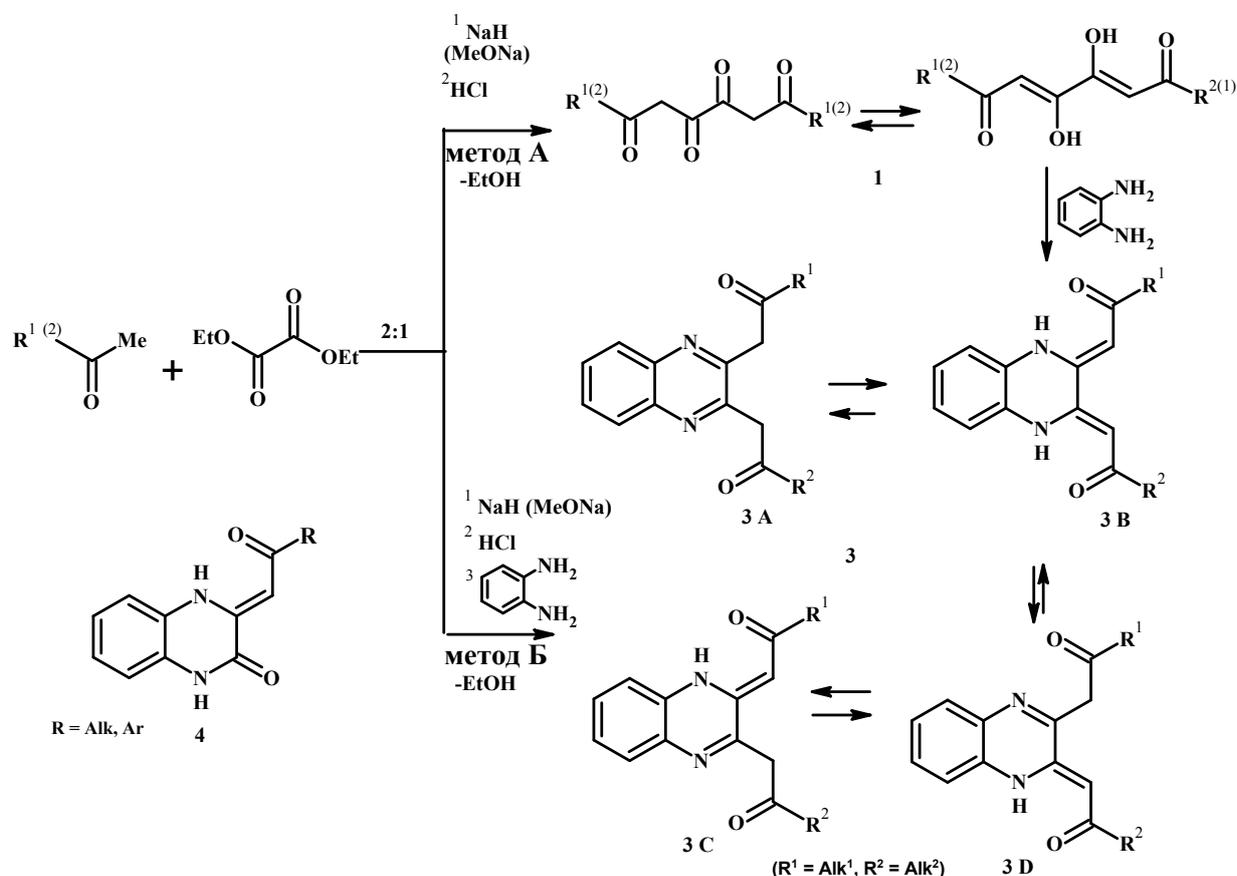
During the one-pot or performed stepwise oxalyl condensation of oxalates with a twofold excess of the similar methyl ketones or equimolar amounts of different methyl ketone substituents R^1 and R^2 in the presence of bases easily extracted and fairly steady *bis*-sodium-1,3-diketonates are formed first [9–11, 19–22] (Scheme 3). The latter if acidified easily turn into the designated dioxo dienols (1). Spectral data

(IR, NMR) indicate the presence of (*Z,Z*)-isomer structure **2A** with the “aligned” π -bonds in enolates (**2**) due to the delocalization of electron density in the solution solvation. Solid-state *bis*-enolates (**2**) exist in the form of (*E,E*)-isomer **2B** with delocalized double bonds, as evidenced by the intense, broad, relatively low-frequency absorption band in the region at 1605–1655 cm^{-1} in the IR spectra of compounds (**2**). Solid-state compounds (**2**) have an axisymmetric structure along the 3,4-dienolate (*2Z,4Z*)-**2B** bond of C (3)–C(4) and possibly along the isomeric 1,6-dienolate (*1Z,5Z*)-**2C** bond. In some cases, the presence of 1,4-*ONa*-dienolate (*1Z,4Z*)-**2D** is possible in the solutions [9, 20–22]. Solutions of compounds (**2**) were recorded to have additional equilibria with (*Z,E*)- and (*E,E*)-isomers. For example, the source of such equilibria is isomeric structure (*Z,E*)-**2E** with delocalized double bonds. The most likely (*2Z,4E*)-**2F**-isomer, as well as possible (*1Z,5E*)-**2G**- and (*1E,4Z*)-**2H**-geometric forms here serve as specific structures [9, 20, 21]. The final individual choice in favor of a particular dienolate isomer is now quite difficult, since the amorphous compounds (**2**) can not be cleaned sufficiently with the desired result, and their dissolution is accompanied by side reactions such as solvolysis.



Scheme 3. Synthesis and structure of *bis*-sodium 1,3-diketonates (dienolates) (**2**)

TCC and ringed oxotautomers (**1**) are widely used in organic synthesis as highly reactive substrates that are easy to get into a variety of nucleophilic transformations. Thus, the reaction of TCC (**1**) with 1,2-diaminobenzene leads to the formation of 2,3-bis-oxoylidene derivatives of 1,3,4,6-tetrahydroquinoxalines (**3**) [13, 15] (Scheme 4).



Scheme 4. Synthesis of 2,3-bis-(2-oxoylidene)-1,2,3,4-tetrahydroquinoxalines (**3**)

One-pot alkyl methyl ketone condensation with diethyl oxalate in the presence of sodium methylate in a 2:1 ratio, followed by neutralization and the 1,2-diaminobenzene action was first successfully carried out, as a result of which new bis-(oxoylidene)quinoxalines (**3**) were extracted (method **B**). The main advantage of method **B** is the fact that the process of 2,3-bis-(2-oxoylidene)-1,2,3,4-tetrahydroquinoxaline (**3**) extraction is more technologically advanced than in method **A** and it is the one-stage reaction. The structure of the synthesized quinoxaline derivatives (**3**) of 1,6-dialkyl-3,4-dihydroxy-2,4-hexadiene-1,6-diones (**1**) is determined on the basis of IR and NMR ^1H spectroscopy. In polar solvents of the compounds (**3**) **2B** is the dominant and most stable form, stabilized by two *NH*-chelate cycles. The presence of **3B** form is also confirmed by the presence of the signals of two magnetically equivalent *N(1,4)H*-protons of the predominant isomer **3B** bis-chelate fragments in the δ 13.95–14.03 ppm in the NMR ^1H spectra of compounds (**3**).

There are signals of equal integral intensity of the two magnetically nonequivalent *NH* protons of predominant isomer **3B** in the NMR ^1H spectrum of compound (**3**) which has various alkyl substituents at the acyl units ($\text{R}^1 = \text{Alk}^1$, $\text{R}^2 = \text{Alk}^2$), which is caused by the fact that these units propyl and ethyl fragments have different influences. Maximum *NH*-proton deshielding should be observed when the carbonyl group *NH*-chelate fragment carbon atom has maximum positive charge and, therefore, when acyl-unit alkyl substituent has minimum positive inductive effect. The chemical shift of *N(1,4)H*-proton of the compound (**3**) isomer **3B** is much more high field (δ 0.7 ppm), compared with a chemical shift of *N(4)H*-proton of minor isomers of **3D** and **3C**. The reason probably lies in larger coupling of the aromatic heterocycle with *NH*-monochelate fragment of isomers **3C** and **3D** due to the presence of *N(1)=C(2)-endocyclic* double bond in comparison with bis-chelate isomers **3B**. The greater coupling of *NH*-chelate

and the aromatic ring leads to the anisotropic deshielding effect increase and to the lower field shift of the *NH* proton signal.

Thus, 1,3,4,6-tetracarboxyl compounds resulting from the Claisen ester condensation, their analogues and nitrogen-containing derivatives, look promising and are accessible for further study of their physicochemical properties and structural diversity.

References

1. Schmidt, P. F. Reduktionsprodukte des Oxalyldiacetophenons / P.F. Schmidt // *Berichte*. – 1895. – Bd. 28. – P. 1206–1212.
2. Claisen, L. Über die Einwirkung des Oxaläthers auf Acetophe / L. Claisen // *Berichte*. – 1887. – Bd. 20. – P. 2188–2189.
- 3 Synthesis and structural diversity of 1,6-dialkyl-3,4-dihydroxy-2,4-hexadiene-1,6-diones / O.G. Karmanova, V.O. Kozminykh, P.P. Mukovoz, E.N. Kozminykh // *Vestnik Ūžno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriâ, Himiâ*. – 2012. – in press. (in Russian)
4. Synthesis and structural diversity of 1,6-dialkyl-3,4-dihydroxy-2,4-hexadiene-1,6-diones / O.G. Karmanova, V.O. Kozminykh, P.P. Mukovoz, E.N. Kozminykh // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* – 2012. – in press, Registry Number 4413. (in Russian)
5. Kozminykh, V.O. Claisen condensation of methyl ketones with dialkyloxalates in the synthesis of biologically active carbonyl compounds (review, part 3) / V.O. Kozminykh, V.I. Goncharov, E.N. Kozminykh // *Vestnik. Orenburg State University*. – 2007. – No. 5 (69). – P. 138–148. (in Russian)
6. Synthesis and antimicrobial activity of 2-substituted 5-aryl-2,3-dihydro-3-furanones and 1,6-diaryl-3,4-dihydroxy-2,4-hexadiene-1,6-diones / V.O. Kozminykh, N.M. Igidov, E.N. Kozminykh et al. // *Journal of Pharmaceutical Chemistry*. – 1991. – Vol. 25, No. 12. – P. 43–47. (in Russian)
7. Kozminykh, V.O. 1,3,4,6-Tetracarboxyl compounds. A. The novel synthesis of 1,6-diaryl-3,4-dihydroxy-2,4-hexadiene-1,6-diones from 5-aryl-2,3-furandiones / V.O. Kozminykh, L.O. Konshina, N.M. Igidov // *J. prakt. Chem. (Chem.-Ztg.)*. – 1993. – Vol. 335, No. 8. – P. 714–716.
8. 1,3,4,6-tetracarboxyl compounds. 3. Synthesis, structural features and antimicrobial activity of 1,6-diaryl-3,4-dihydroxy-2,4-hexadiene-1,6-diones / N.M. Igidov, E.N. Kozminykh, O.A. Sofyina et al. // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 1999. – No. 11. – P. 1466–1475. (in Russian)
9. Kozminykh, V.O. 1,3,4,6-Tetracarboxyl systems. Part 9. Diethyl ketipinate: synthesis, structural features and reaction with 1,2-diaminobenzene / V.O. Kozminykh, P.P. Mukovoz, E.A. Kirillova // *Vestnik. Orenburg State University*. – 2009. – No. 5. – P. 155–166. (in Russian)
10. Kirillova, E.A. Synthesis, chain tautomerism and ring-chain interconversion of substituted 3,4-dihydroxy-2,4-alkadiene-1,6-diones / E.A. Kirillova, V.O. Kozminykh // *Vestnik Ūžno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriâ, Himiâ*. – 2009. – No. 23 (156). – P. 9–15. (in Russian)
11. Synthesis, structural features and tautomerism of 1,6-disubstituted 3,4-dihydroxy-2,4-hexadiene-1,6-diones / E.A. Kirillova, P.P. Mukovoz, A.N. Vinogradov et al. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* – 2011. – Vol. 54, No. 4. – P. 18–22. (in Russian)
12. Mukovoz, P.P. Synthesis and structural features of the 3,4-dihydroxy-1,6-hexanedione acid esters / P.P. Mukovoz, O.N. Dvorskaya, V.O. Kozminykh // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* – 2011. – Vol. 54, No. 5. – P. 96–100. (in Russian)
13. 1,3,4,6-Tetracarboxyl compounds. IV. The interaction of 3,4-dihydroxy-2,4-hexadiene-1,6-diones with hydrazine and arylhydrazines / T.M. Shironina, N.M. Igidov, E.N. Kozminykh et al. // *Journal of Organic Chemistry*. – 2001. – Vol. 37, No. 10. – P. 1555–1563. (in Russian)
14. Kozminykh, V.O. 1,3,4,6-Tetracarboxyl compounds. VI. Synthesis of esters and amides of 2-substituted 6-aryl-3,4-dihydroxy-6-oxo-2,4-hexadiene acids / V.O. Kozminykh, N.M. Igidov, Y.S. Kasatkina // *Journal of Organic Chemistry*. – 2001. – Vol. 37, No. 11. – P. 1604–1609. (in Russian)
15. Kozminykh, V.O. Claisen condensation of methyl ketone with dialkyl oxalates in the synthesis of biologically active carbonyl compounds (review, part 3) / V.O. Kozminykh, V.I. Goncharov, E.N. Kozminykh // *Vestnik. Orenburg State University*. – 2007. – No. 5 (69). – P. 138–148. (in Russian)
16. New modified method of synthesis of 1,6-dialkyl substituted 3,4-dihydroxy-1,6-hexadiene-1,6-diones / O.G. Karmanova, S.S. Zykova, P.P. Mukovoz, V.O. Kozminykh // *International Scientific Periodical «Modern Fundamental And Applied Researches»*. – 2011. – No. 3. – P. 106–109. (in Russian)

17. Synthesis and structural features of 1,6-dialkyl substituted 1,3,4,6-tetraoxohexanes / O.G. Karmanova, S.S. Zykova, V.O. Kozminykh, P.P. Mukovoz // Collected works of the V International scientific practical conference «Nauchnoye tvorchestvo XXI veka». Krasnoyarsk. – 2012. – Vol. 3. – P. 264–269. (in Russian)

18. Karmanova, O.G. Synthesis and chromato-mass spectrometry of 1,6-dialkyl-3,4-dihydroxy-2,4-hexadiene-1,6-diones / O.G. Karmanova, V.O. Kozminykh, P.P. Mukovoz // Collected works of the International scientific practical conference «Voprosy estestvennykh nauk: biologiya, khimiya, fizika», Novosibirsk. – 2012. – P. 95–102. (in Russian)

19. Metal derivatives of p- π -electron-donating polycarbonyl systems with close α - and β -dioxofragments. Part 1. Reference review / V.O. Kozminykh, E.A. Kirillova, Y.V. Shcherbakov et al. // Vestnik. Orenburg State University. – 2008. – No. 9 (91). – P. 185–198. (in Russian)

20. Metal derivatives of p- π -electron-donating polycarbonyl systems with segmented α - and β -dioxofragments. Part 2. Synthesis and structure of the sodium enolates of 1,3-dicarbonyl compound oxyderivatives / V.O. Kozminykh, P.P. Mukovoz, E.A. Kirillova et al. // Vestnik. Orenburg State University. – 2009. – No. 1 (95). – P. 128–140. (in Russian)

21. Kirillova, E.A. Synthesis and structural features of the aryl-substituted sodium oxo enolates and bis-1,3-diketones / E.A. Kirillova, V.O. Kozminykh // The proceedings of the All-Russian scientific practical conference with international participation «Aktual'nye problemy khimii i metodiki eyo prepodavaniya». Nizhny Novgorod. – 2009. – P. 157–160. (in Russian)

22. Kirillova, E.A. Synthesis and structure of sodium enol derivatives with activated mono- and bis-1,3-dicarbonyl unit / E.A. Kirillova, V.O. Kozminykh // Collected works of the 10th International conference «Aktual'nye problemy sovremennoy nauki. Estestvennye nauki. Chast 8. Organicheskaya khimiya». Samara. – 2009. – P. 15–19. (in Russian)

Received 19 June 2012

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОГО РАЗНООБРАЗИЯ 1,3,4,6–ТЕТРАКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ИХ АНАЛОГОВ И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ (ОБЗОР)

Обобщены литературные данные и приводятся новые сведения, касающиеся синтеза, структурного разнообразия и свойств 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений. Бис-1,3-дикетонаты в твердом состоянии представлены (*E,E*)-изомером, а в растворе преобладающим (*E,E*)- и минорным (*Z,Z*)-изомерами. Обсуждаются структурные особенности и масс-фрагментация 1,6-диалкил-3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-дионов. Конденсацией алкилметилкетонов с диэтилоксалатом и 1,2-диаминобензолом получены 2,3-бис-(2-оксоалкилиден)тетрагидро-1,2,3,4-тетрагидрохиноксалины. С помощью спектральных методов выявлены изомерные формы полученных соединений. Соединения, содержащие сближенные 1,2- и 1,3-диоксофрагменты, являются перспективными для тонкого органического синтеза и структурного химического анализа.

Ключевые слова: алкилметилкетоны; оксалильная конденсация; 1,6-диалкил-3,4-дигидрокси-1,6-гексадиен-1,6-дионы; таутомерные формы; бис-1,3-дикетонаты; 2,3-бис-оксоилиден-1,3,4,6-тетрагидрохиноксалины

Karmanova Olga Gennadyevna – Postgraduate Student, Chemistry Subdepartment, Orenburg State University. 13, Pobedy Prospect, Orenburg, 460018.

Карманова Ольга Геннадьевна – аспирант, кафедра химии, ГОУ ВПО «Оренбургский государственный университет». 460018, г. Оренбург, пр. Победы, 13.

E-mail: mozungova_em@mail.ru

Mukovoz Petr Petrovich – PhD (Chemistry), researcher. FSI State Centre of agrochemical service “Orenburgskii”. 1, Kima st., Orenburg.

Муковоз Петр Петрович – кандидат химических наук, научный сотрудник, ФГУ «Государственный центр агрохимической службы «Оренбургский». г. Оренбург, ул. Кима, 1.

E-mail: mpp27@mail.ru

Koz'minykh Vladislav Olegovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Chemistry Subdepartment, Perm State Pedagogical University. 24, Sibirskaya, Perm, 614990.

Козьминых Владислав Олегович – доктор химических наук, профессор, кафедра химии, ГОУ ВПО «Пермский государственный педагогический университет». 614990, г. Пермь, ул. Сибирская, 24.

E-mail: kvoncstu@yahoo.com

Koz'minykh Elena Nikolaevna – Dr. of Pharmaceutical Sciences, Professor Chemistry Subdepartment, Perm State Pedagogical University. 24, Sibirskaya, Perm, 614990.

Козьминых Елена Николаевна – доктор фармацевтических наук, профессор, кафедра химии, ГОУ ВПО «Пермский государственный педагогический университет». 614990, г. Пермь, ул. Сибирская, 24.

E-mail: kvoncstu@yahoo.com

ДИГИДРОСУЛЬФИД БИС(ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДО)ПЛАТИНЫ (DMSO)₂Pt(SH)₂

В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина

Растворением гексаиодоплатината калия в диметилсульфоксиде синтезирован дигидросульфид бис(диметилсульфоксидо)платины (DMSO)₂Pt(SH)₂ (I). В кристалле молекулярного комплекса I присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул, *цис*-диметилсульфоксидные лиганды координируются с атомом Pt атомом серы (Pt–S_{DMSO} 2,227(2); 2,274(2) Å), длины связей Pt–S(H) составляют 2,300(2); 2,330(2) Å.

Ключевые слова: гексаиодоплатинат калия, растворение, диметилсульфоксид.

Введение

При дальнейшем исследовании реакций неорганических солей платины [1–7] нами получен перекристаллизацией гексаиодоплатината калия в диметилсульфоксиде дигидросульфид бис(диметилсульфоксидо)платины (DMSO)₂Pt(SH)₂ (I) и исследовано его строение.

Экспериментальная часть

Синтез (DMSO)₂Pt(SH)₂ (I). 0,10 г (0,10 ммоль) гексаиодоплатината калия растворяли при перемешивании в 5 мл диметилсульфоксида. Раствор концентрировали, образовавшиеся неокрашенные игольчатые кристаллы фильтровали и сушили. Получили 0,03 г (75 %) комплекса I с температурой разлива 228 °С. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3036, 3008, 2994, 2989, 2925, 2916, 2905, 2602, 2298, 2239, 1399, 1384, 1314, 1304, 1298, 1156, 1131, 1019, 981, 951, 919, 736, 690, 431.

ИК-спектр I снимали на ИК-Фурье-спектрометре 1201 в таблетках KBr.

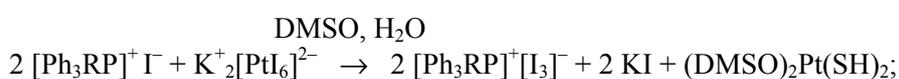
РСА кристаллов I проводили на дифрактометре Xcalibur, Sapphire3, Gemini S (Mo K α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, режим работы трубки 50/40 кВ/мА, графитовый монохроматор). Поглощение учтено численно по форме кристалла [8]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении (SHELX-97, WinGX) [9, 10]. Положения атомов водорода определялись геометрически по модели «наездника». Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры I приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Координаты атомов, тепловые параметры и полные данные о связях и валентных углах депонированы в Кембриджском банке структурных данных (номер CCDC депозита 821575) [11] и могут быть бесплатно получены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (or from the CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; fax: +44 1223 335 033; or deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Обсуждение результатов

Строение комплексных иодсодержащих соединений четырехвалентной платины с моноядерными [PtI₆]²⁻ и биядерными [Pt₂I₆]²⁻ анионами описано на единичных примерах [11], поэтому одной из целей настоящей работы являлось получение новых соединений платины с комплексными иодсодержащими анионами и исследование их строения.

Ранее было показано, что взаимодействие иодидов трифенилэтилфосфония, трифенилпропилфосфония, трифениламинфосфония, трифенил(*изо*-амил)фосфония, тетрафенилфосфония, трифенилбензилфосфония с гексаиодоплатинатом калия при мольном соотношении реагентов 2 : 1 в диметилсульфоксиде приводит к образованию дигидросульфида бис(диметилсульфоксидо)платины (DMSO)₂Pt(SH)₂ (I) и комплексов [Ph₃AlkP]⁺[I₃]⁻ [7]:



R = Et (I), Pr (II), *n*-Am (III), *i*-Am (IV), Ph (V), Bz (VI), CH₂CH₂PPh₃ (VII).

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры комплекса I

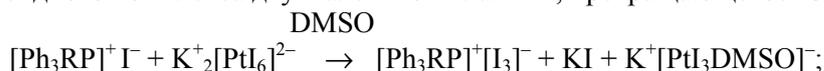
Параметр	Значение
T, К	298(2)
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> , Å	8,67967(16)
<i>b</i> , Å	13,6026(2)
<i>c</i> , Å	9,50525(18)
α, град	90
β, град	106,1762(19)
γ, град	90
<i>V</i> , Å ³	1077,81(3)
<i>Z</i>	4
ρ(выч.), г/см ³	2,56
μ, мм ⁻¹	13,749
<i>F</i> (000)	776
Размер кристалла, мм	0,25×0,20×0,13
Область сбора данных по θ, град	3,74–30,5
Интервалы индексов отражений	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 8
Измерено отражений	9207
Независимых отражений	3277
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2883
Переменных уточнения	101
<i>GOOF</i>	1,178
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)	<i>R</i> ₁ = 0,0276 <i>wR</i> ₁ = 0,0751
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,0322 <i>wR</i> ₁ = 0,0759
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-2,654/1,305

Таблица 2

Основные длины связей (*d*) и валентные углы (ω) в структуре I

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град
Pt(1)–S(2)	2,2308(16)	S(2)Pt(1)S(1)	91,02(6)
Pt(1)–S(1)	2,2511(15)	S(2)Pt(1)S(3)	88,79(7)
Pt(1)–S(3)	2,3129(16)	S(1)Pt(1)S(3)	174,91(7)
Pt(1)–S(4)	2,3169(17)	S(2)Pt(1)S(4)	176,24(6)
S(1)–O(2)	1,465(5)	S(1)Pt(1)S(4)	92,65(6)
S(1)–C(3)	1,756(8)	S(3)Pt(1)S(4)	87,48(7)
S(1)–C(4)	1,771(7)	O(2)S(1)C(3)	109,5(4)
S(2)–O(1)	1,459(6)	O(2)S(1)C(4)	107,7(4)
S(2)–C(1)	1,763(8)	C(3)S(1)C(4)	100,0(4)
Pt(2)–S(6)	2,2271(16)	S(6)Pt(2)S(5)	93,1(2)
Pt(2)–S(7)	2,2287(15)	S(6)Pt(2)S(7)	91,0(6)
Pt(2)–S(8)	2,3007(17)	S(5)Pt(2)S(8)	87,2(6)
Pt(2)–S(4)	2,3305(17)	S(7)Pt(2)S(8)	88,6(7)
S(6)–O(3)	1,4789(5)	S(6)Pt(2)S(8)	175,01(6)
S(6)–C(7)	1,751(5)	S(7)Pt(2)S(5)	175,82(7)
S(6)–C(6)	1,822(7)	O(3)S(6)C(7)	108,5(5)
S(7)–O(2)	1,456(7)	O(3)S(6)C(6)	106,6(5)
S(7)–C(5)	1,804(7)	C(7)S(6)C(6)	94,24(5)
S(7)–C(3)	1,769(6)		

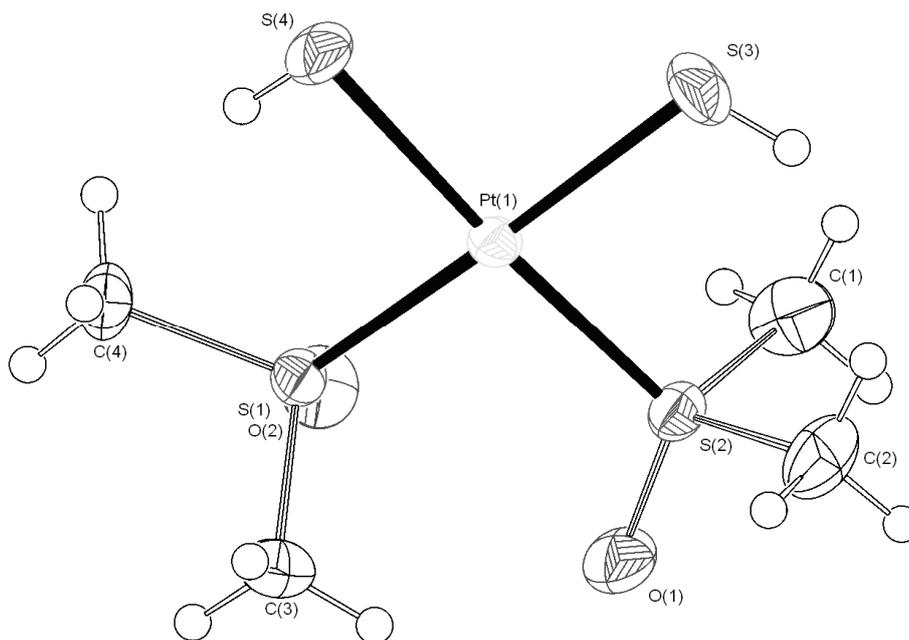
Предложена схема реакции, протекающей через промежуточное образование диметилсульфоксидного комплекса двухвалентной платины, превращающегося затем в комплекс I:



Мы нашли, что комплекс I образуется также и при растворении гексаиодоплатината калия в водном диметилсульфоксиде:



По данным PCA, в кристалле молекулярного комплекса I присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул (А, Б), в которых *цис*-диметилсульфоксидные лиганды координируются с атомом Pt атомом серы (см. рисунок). Длины координационных связей Pt–S_{DMSO} составляют 2,227(2)–2,274(2) Å и согласуются с соответствующими длинами связей в других диметилсульфоксидхлоридных комплексах платины (II) [12–14]. О S-координации сульфоксидного лиганда свидетельствуют данные его ИК-спектра, в котором, наряду с полосой поглощения при 431 см⁻¹, характерной для валентных колебаний Pt–S, присутствует полоса при 1131 см⁻¹, которую относят к валентным колебаниям S=O в координированной молекуле диметилсульфоксида [12]. Такой сдвиг частоты ν(SO) в результате координации обычно связывают с образованием связи металл–сера [15]. На присутствие тиольных групп в комплексе I указывает полоса поглощения при 2602 см⁻¹, относящаяся к валентным колебаниям S–H.



Строение молекулы А комплекса I

Атомы серы в координированных молекулах диметилсульфоксида имеют конфигурацию, близкую к тетраэдрической, с углами между связями в интервале ~104–118° (см. табл. 2). Геометрия диметилсульфоксидных лигандов мало изменяется при координации. Средняя величина значения углов OSC (108,14(11)°) несколько выше наблюдаемой в свободной молекуле диметилсульфоксида, что характерно для всех структурно охарактеризованных диметилсульфоксидных комплексов платины [11].

Длины связей Pt–S(H) (2,3007(16)–2,3305(17) Å) несколько больше расстояний Pt–S координированной молекулы диметилсульфоксида (2,2271(16), 2,2511(15) Å) и меньше суммы ковалентных радиусов указанных атомов (2,35 Å [16]).

Выводы

Растворением гексаиодоплатината калия в диметилсульфоксиде синтезирован молекулярный комплекс – дигидросульфид бис(диметилсульфоксидо)платины (DMSO)₂Pt(SH)₂ и определена его кристаллическая структура.

Литература

1. Синтез и кристаллические структуры гексахлороплатината, тетрахлоороурата и гексахлороанната тетрафенилсурьмы (V) [Ph₄Sb]⁺₂[PtCl₆]²⁻, [Ph₄Sb]⁺[AuCl₄]⁻, [Ph₄Sb]⁺₂[SnCl₆]²⁻ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.А. Фастовец и др. // Коорд. химия. – 2008. – Т. 34, № 5. – С. 373–379.
2. Синтез и строение *цис*-дихлоро(трифенилстибин)диметилсульфоксид)платины(II) / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, А.П. Пакусина и др. // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 1. – С. 64–67.
3. Шарутин, В.В. Реакции хлоридов трифенилбензилфосфония и тетрафенилстибония с тетрахлоороплатинатом калия в диметилсульфоксиде / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, А.П. Пакусина и др. // Журн. общ. химии. – 2010. – Т. 80, № 9. – С. 1434–1438.
4. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплекса [Ph₃PrP]⁺₂[PtBr₆]²⁻_{0,83}[PtBr₄]²⁻_{0,17} / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 28, № 17. – С. 67–69.
5. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплекса платины [Ph₄Sb(dmsO)][PtCl₅(dmsO)] / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 28. – № 20. – С. 35–39.
6. Взаимодействие хлорида тетрафенилфосфония с тетрахлоороплатинатом калия в диметилсульфоксиде / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, Л.А. Винокурова // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 27, № 16. – С. 65–67.
7. Трииодиды тетраорганилфосфония [Ph₃RP]⁺[I₃]⁻ (R = Et, Pr, Am, *i*-Am, Ph, CH₂Ph) и [Ph₃PCH₂CH₂PPh₃]²⁺[I₃]⁻₂·DMSO. Синтез и строение / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, А.В. Гушин // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 30, № 5. – С. 81–87.
8. CrysAlisPro, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.66 (release 28-04-2010 CrysAlis171.NET) (compiled Apr 28 2010, 14:27:37) Numerical absorption correction based on gaussian integration over a multifaceted crystal model.
9. Sheldrick G.M., SHELX-97 Release 97-2. University of Goettingen, Germany, 1998.
10. Farrugia, L.J. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography / L.J. Farrugia // J. Appl. Cryst. – 1999. – Vol. 32, No. 4. – P. 837–838.
11. Cambridge Crystallographic Data Center. 2011.
12. Кукушкин, Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений / Ю.Н. Кукушкин. – Л.: Химия. – 1987. – 237 с.
13. Шиббаева, Р.П. Кристаллическая структура комплекса *цис*-дихлоро-*бис*-диметилсульфоксида платины (II) / Р.П. Шиббаева // Коорд. химия. – 1985. – Т. 11, № 1. – С. 129–131.
14. Окислительно-восстановительные превращения комплексов Pt(IV) с координированными молекулами диметилсульфоксида. Кристаллическая и молекулярная структуры трифенилбензилфосфоний трихлоро(диметилсульфоксид)-платината (II) / С.С. Сотман, В.С. Фундаменский, В.Ю. Кукушкин, Е.Ю. Панькова // Журн. общ. химии. – 1988. – Т. 58, № 10. – С. 2297–2304.
15. Кукушкин, Ю.Н. Химия координационных соединений / Ю.Н. Кукушкин. – М.: Высшая школа. – 1985. – 456 с.
16. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорган. химии. – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.

Поступила в редакцию 12 июня 2012 г.

DIHYDROSULFIDE BIS(DIMETHYLSULFOXIDE)PLATINUM (DMSO)₂Pt(SH)₂

Dissolving hexaiodoplatinate potassium in dimethylsulfoxide was synthesized dihydrosulfide bis(dimethylsulfoxide)platinum (DMSO)₂Pt(SH)₂ (I). In the molecular crystal of complex I, there are two types of crystallographically independent molecules of *cis*-dimethylsulfoxide ligands are coordinated to the Pt atom a sulfur atom (Pt–S_{DMSO} 2.227(2), 2.274(2) Å, Pt–S(H) 2.300(2), 2.330(2) Å).

Keywords: hexaiodoplatinate potassium, solution, dimethylsulfoxide.

Органическая химия

Sharutin Vladimir Viktorovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Organic Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: vvsharutin@rambler.ru

Sharutina Olga Konstantinovna – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Organic Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: sharutinao@mail.ru

Senchurin Vladislav Stanislavovich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Organic Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Сенчурин Владислав Станиславович – кандидат химических наук, доцент, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИСПЕРСИОННОГО АНАЛИЗА В ЭЛЕКТРОННЫХ ТАБЛИЦАХ И ОЦЕНКА МОЩНОСТИ КРИТЕРИЯ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ОШИБОК НА СОСТАВЛЯЮЩИЕ

В.И. Голованов

Предложены принципы стохастического моделирования матриц плана для дисперсионного анализа. Обсуждаются перспективы использования стохастического моделирования при решении учебных и исследовательских задач химической метрологии.

Ключевые слова: дисперсионный анализ, метод Монте-Карло, статистический тест, мощность критерия, компьютерные технологии в аналитической химии, химическая метрология.

Сравнительно недавно опубликован национальный стандарт Российской Федерации [1], в котором впервые вводится понятие и способы применения мощности критерия (теста) при проверке статистических гипотез о средних и дисперсиях. Эти методики предназначены, в первую очередь, для статистической оценки качества. Показатели качества ряда продуктов во многом определяются показателями качества химического анализа [2, с. 107]. Однако в учебной и методической литературе по химической метрологии [2–4] раскрытию понятия и количественной оценке мощности критерия уделяется, с нашей точки зрения, недостаточно внимания. Так в [4, гл. 12.1.2] при раскрытии темы по статистическим тестам в качестве основных этапов теста называют: 1) выбор подходящего критерия, 2) выбор уровня значимости, 3) формулирование нуль-гипотезы (H_0) и альтернативной гипотезы (H_a), 4) вычисление тестовой статистики и ее сравнение с критическим значением. В этой последовательности не хватает заключительного этапа – не хватает оценки мощности теста, характеризующего надежность статистического вывода вероятностью непринятия H_0 , когда верна H_a . Как считают авторы [5]: «Мощность критерия позволяет углубить выводы, полученные при испытании гипотез». Применительно к алгоритмам дисперсионного анализа, которые описаны в [6], аналогичные рекомендации высказывают авторы работ [7]. Критикуя ГОСТ Р ИСО 5725-2–2002, авторы [7] приходят к выводу: «Поэтому чтобы стандарты и информационные технологии «заработали» корректно, необходимо, прежде всего, преодолеть статистическую безграмотность специалистов, практиков».

Компьютерные технологии обучения при их реализации в электронных таблицах, содержащих богатый набор средств тестовой статистики и стохастического моделирования, должны эффективно использоваться при преподавании вузовских курсов химической метрологии (и не только...). Это, в свою очередь, ставит задачи по разработке нового инструментария для моделирования различных ситуаций (сценариев) при химическом анализе и обработке его результатов. Данная работа является продолжением серии публикаций [8, 9] по этой тематике.

Принципы и технологию построения стохастических моделей рассмотрим на примере построения матрицы плана однофакторного дисперсионного анализа. План включает измерения результирующего признака X_{ij} (концентрации) в аналитических сериях $j = \overline{1, n}$, в каждой из которых выполняют $i = \overline{1, m}$ параллельных измерений. Модель строим исходя из основных предположений дисперсионного анализа: выборки получены из нормальных совокупностей с математическими ожиданиями $\mathbf{M}(X_1) \dots \mathbf{M}(X_n)$ и одинаковой дисперсией σ^2 . Эти положения записывают уравнением:

$$X_{ij} = \mathbf{M}(X) + e_j + e_{ij}. \quad (1)$$

Аналитическая химия

Случайную величину e_j называют факторным эффектом, e_{ij} – остаточным эффектом. С учетом принципа, который называют методом обратных функций Монте-Карло [10, с. 321] уравнение (1) перепишем в виде:

$$X_{ij} = \mathbf{M}(X) + N^{-1}(r) \cdot \sigma^* + N^{-1}(r) \cdot \sigma_1 \quad \text{или} \quad (2)$$

$$X_{ij} = N^{-1}(r, 0, \sigma^*) + N^{-1}(r, \mathbf{M}(X), \sigma_1),$$

где r – равномерно распределенные на интервале (0, 1) случайные числа. Уравнения (2) являются основой для генерирования выборочных матриц плана однофакторного дисперсионного анализа. Заметим, что метод обратной функции является универсальным методом генерации псевдослучайных чисел по любому закону распределения.

Для наглядности изложения нашего метода возьмем в качестве примера результаты, полученные в [2, с. 140]. Решается задача о вкладе погрешности пробоотбора антифрикционного сплава в общую погрешность определения массовой концентрации сурьмы. Для шести кернов сплава выполняют определение сурьмы (% Sb) в двойной повторности для каждого керна:

14,72	15,51	14,60	15,10	14,70	14,74
15,05	15,23	14,35	15,23	14,95	14,50

В результате дисперсионного анализа найдены характеристики разброса между сериями, внутри серий и дисперсию пробоотбора: $s^2_1 = s^2_2 + ns^{2*} = 0,2219$; $s^2_2 = 0,0326$; $s^{2*} = (s^2_1 - s^2_2)/n = 0,0942$ соответственно.

Воспользуемся результатом [2] для оценки параметров уравнений (2). Среднее значение результата анализа примем в качестве оценки $\mathbf{M}(X) = 14,89$. В качестве оценок σ_1 и σ^* примем s_1 и s^* . При вычислениях мощности критерия будем использовать параметр $\lambda^2 = \sigma^2_1/\sigma^2_2 = 6,81$.

На рис. 1 показана форма листа электронной таблицы, которая содержит массив ячеек, связанных формулами. Расчетные формулы в нотациях MS Excel приведены в табл. 1. Особенностью вычислений является то, что, во-первых, факторные эффекты генерируют независимые датчики вида НОРМОБР(СЛЧИС();0;\$C\$5^0.5), число которых равно числу уровней фактора, а остаточные эффекты генерируют датчики вида НОРМОБР(СЛЧИС();\$C\$3;\$C\$4^0.5)+B\$8, число которых равно размерности матрицы плана. Во-вторых, факторные эффекты передаются по ссылке из массива погрешностей B8:G8 в ячейки матрицы плана B10:G11. В данном примере гипотеза об однородности дисперсий не проверяется, поскольку ее справедливость изначально заложена в модели. Правильность результатов дисперсионного анализа с использованием формы на рис. 1 проверяли расчетами с использованием утилиты Excel «Однофакторный дисперсионный анализ» из надстройки «Анализ данных». Результаты совершенно идентичны.

	A	B	C	D	E	F	G	H	
1	Стохастическая модель дисперсионного анализа								
2	Параметры модели								
3	x(Sb), масс. %	14.89							
4	σ^2_2 (анализа)=	0.0326							
5	σ^{2*} (пробоотбора)=	0.0942							
6	Генерирование матрицы плана однофакторного дисперсионного анализа:								
7	1) погрешностей пробоотбора шести кернов баббита								
8		0.0963	-0.1378	0.1827	0.5947	-0.2541	-0.2923		
9	2) погрешностей анализа и их смешивания с погрешностями пробоотбора								
10		14.83	15.07	14.82	15.39	14.62	14.13		
11		14.87	14.70	15.02	15.40	14.56	14.59		
12	Разложение ошибок (дисп. анализ)								
13	СрЗнач	14.85	14.89	14.92	15.40	14.59	14.36		
14	Дисперсия	0.0006	0.0699	0.0204	0.0001	0.0019	0.1081		
15		$s^2_1 = 0.2434$		$s^2_2 = 0.0335$		$s^{2*} = 0.1049$			
16		F= 7.27	>больше>	4.39	= F(α, f_1, f_2)				
17	Мощность критерия								
18	ЧислИсп=	498							
19	ЧислУдач=	160						Мощность = 68%	

Рис. 1. Форма листа Excel для моделирования мощности критерия

Формулы в ячейках на рис. 1

Ячейки	Функции
B8:G8	НОРМОБР(СЛЧИС();0;\$C\$5^0.5)
B10:G10	НОРМОБР(СЛЧИС();\$C\$3;\$C\$4^0.5)+B\$8
B11:G11	НОРМОБР(СЛЧИС();\$C\$3;\$C\$4^0.5)+B\$8
B13:G13	СРЗНАЧ(B10:B11)
B14:G14	ДИСП(B10:B11)
B15	СЧЁТ(B10:B11)*ДИСП(B13:G13)
D15	СРЗНАЧ(B14:G14)
G15	ЕСЛИ(B16>D16;(B15-D15)/СЧЁТ(B13:B14);0)
B16	B15/D15
C16	ЕСЛИ(B16<D16;"<меньше<";">больше>")
D16	ФРАСПОБР(0.05;СЧЁТ(B10:G10)-1;СЧЁТ(B10:G10)*(СЧЁТ(B10:B11)-1))
B18	(B18+1)
B19	ЕСЛИ(B16>D16;B19;B19+1)
E19	1-B19/(B18-1)

Удобство использования нашего алгоритма состоит, во-первых, в возможности многократно прогона процедур анализа и, во-вторых, в автоматизации стадии статистического вывода. (Обратим внимание на блок ячеек A16:G16.) Предложенный нами алгоритм обладает достаточной гибкостью для того, чтобы перестраивать форму под задачи с матрицами плана большего или меньшего размера. В учебных целях можно легко изменять сценарий. Например, факторными эффектами могут быть погрешности при анализе в условиях внутрилабораторной прецизионности или межлабораторная ошибка.

Многие особенности дисперсионного анализа можно исследовать, не прибегая к эксперименту, например, исследовать его основные предположения. Апостериорное использование рассмотренного подхода может способствовать углублению обоснованности статистических выводов из лабораторных экспериментов.

Дополнительно к традиционному представлению результатов дисперсионного анализа разработанная нами вычислительная форма позволяет исследовать, с использованием техники Монте-Карло, эффективность разложения погрешностей. При многократных прогонах программы и подсчете процента случаев успешной дискриминации ошибки пробоотбора получаем оценку мощности (эффективности) теста Фишера. Мощность принято обозначать как дополнение к ошибке второго рода: $1 - \beta$.

Подсчет числа случаев, когда принимается альтернатива $H_a: \sigma_1^2 \geq \sigma_2^2$ против $H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$, осуществляется с помощью сконструированного нами счетчика, который работает в итерационном режиме и изменяет показания при пересчете листа. Причем встроенный в Excel датчик случайных чисел $R(r|0,1)$ также обновляет значения при пересчете листа. Для того чтобы создать счетчик, пользователю следует установить на вкладке «Вычисления» переключатель «вручную», активировать флаг «итерации» и назначить предельное число итераций равное 1. Итерационный процесс осуществляется с использованием формул, записанных в ячейках B18; B19; E19 (см. табл. 1). Для запуска счетчика следует нажимать/удерживать клавишу F9. Чтобы после завершения серии испытаний привести счетчик к исходному состоянию, следует установить фокус на ячейке B18 и двойным щелчком войти в формулу. Последующий ввод формулы клавишей «Enter» приведет к отображению числа 1. Аналогичная процедура установит в ячейке B19 число 0/1, в зависимости от сообщения «больше/меньше» в ячейке C16.

Вероятность отвергнуть H_0 , когда верна альтернативная гипотеза H_a , вычисляется как относительная частота события «ЧислУдач» по формуле, записанной в ячейке E19. На рис. 1 видим, что потребовалось около 500 испытаний модели, при которых показатель мощности в ячейке E19 перестает изменяться. Для получения такого результата требуется не более 30 секунд.

Результаты испытания эффективности F-теста с данными [2] приведены на рис. 1 в ячейке E19. Заметим, что специалисты фирмы StatSoft [11] считают приемлемой мощность теста не меньшую чем 80 %. Мощность теста следует усилить. Есть четыре основные стратегии повыше-

ния мощности: выбор более высокого уровня ошибки первого рода α , формулирование направленных гипотез, увеличение объема выборки и усиление эффекта. Для нашего случая наиболее важным представляется увеличение размерности матрицы плана, а также осуществление мероприятий по усилению изучаемого эффекта. Очевидно, что эффект будет усилен при повышении точности измерения результирующего признака, т. е. при уменьшении величины σ_2 . В вычислительной среде нашего алгоритма доступным остается только увеличение размерности матрицы плана. Априори не ясно следует ли увеличить число параллельных опытов m или более эффективным будет увеличение числа проб n ? (Хороший вопрос для проблемного обучения.) Однако имеется иной способ решения задачи, который следует из теории статистических тестов. Мощность критерия можно вычислить [1, 5], не используя технику Монте-Карло.

Исходя из принципов, которые обосновываются в руководствах по математической статистике, для нашей задачи запишем:

$$F_{1-\beta}(f_1, f_2) = \frac{F_\alpha(f_1, f_2)}{\lambda^2}. \quad (3)$$

То есть квантиль распределения Фишера – Снедекора для вероятности $1 - \beta$ можно вычислить с использованием таблиц F-распределения. Поскольку уровень значимости в задачах химического анализа обычно принимают равным 5 %, то соответствующая ему квантиль известна. Известен также параметр $\lambda^2 = \sigma_1^2/\sigma_2^2$. Тогда искомое значение мощности можно найти по тем же таблицам, исходя из выражения:

$$1 - \beta = P\left(F(f_1, f_2) > \frac{F_\alpha(f_1, f_2)}{\lambda^2}\right). \quad (4)$$

Встроенные в электронные таблицы библиотеки статистических функций, существенно облегчают задачу обращения к статистическим функциям. Поэтому уравнения (3) и (4) для работы в среде Excel можно записать одной формулой:

$$=FRACП(FRACПОБР(\alpha; f_1; f_2)/\lambda^2; f_1; f_2), \quad (5)$$

которая сразу возвращает значение мощности критерия. В этой формуле в отличие от предыдущих вместо адресов ячеек целесообразнее использовать их имена.

	A	B	C	D
1	Вычисления функции мощности			
2	Параметры функции:		$\alpha =$	0.05
3	$f_1 =$	5	$f_2 =$	6
4	Результат			
5	λ^2	$1 - \beta$		
6	1.0	0.050		
7	1.5	0.112		
8	2.0	0.183		
9	2.5	0.256		
10	3.0	0.326		
11	3.5	0.390		
12	4.0	0.448		
13	4.5	0.501		
14	5.0	0.547		
15	5.5	0.589		
16	6.0	0.626		
17	6.5	0.658		
18	7.0	0.688		

Рис. 2. Фрагмент формы для вычислений функции мощности

С использованием нашей функции (5) весьма просто вычислить так называемые функции мощности, которые в виде графиков проводят в [1]. Пример организации вычислений таких функций показан на рис. 2.

При создании этой формы в B6 записывают формулу $FRACП(FRACПОБР(\$D\$2; \$B\$3; \$D\$3)/A6; \$B\$3; \$D\$3)$, которую затем копируют ниже по столбцу с помощью функции автозаполнения. Посредством формы на рис. 2 можно генерировать всевозможные графики для испытаний Фишера и не только при равенстве $f_1 = f_2$, как это делается в [1]. Более того, для отыскания параметров функции мощности практически отпадает необходимость в утомительной процедуре графической интерполяции.

Подставляя в ячейки на рис. 2 значения параметров для задачи с кернами, получаем $1 - \beta = 68 \%$, что не отличается от результата метода Монте-Карло на рис. 1. Согласие в результатах, с одной стороны, указывает на справедливость формулы (5), и, с другой стороны, говорит о надежности нашего алгоритма статистических испытаний. Этот результат также косвенно указывает на качество использованного нами генератора случайных величин. Мы использовали самый простой генератор нормально распределенных величин без цифровой фильтрации «промахов» по правилу 3σ , и округления данных для учета дискретности измерительных шкал.

Теперь решим задачу по оптимизации матрицы плана дисперсионного анализа в задаче с кернами. Для этого используем технику сценариев «Что если?» и вычисления по уравнению (5). Испытанные нами сценарии приведены в табл. 2. Видим, что увеличение числа проб по Сцена-

рию 2 на две единицы, против базового Сценария 1, позволяет удовлетворить требованиям эффективности теста: $1 - \beta \geq 80\%$. Такого же результата достигаем в Сценарии 3. Здесь число проб меньше чем в Сценарии 2, но число опытов больше из-за увеличения числа параллелей до 3. Пожалуй, наиболее оптимален Сценарий 4, при котором число измерений не многим больше числа измерений по Сценарию 2, но трудозатраты на пробоотбор и пробоподготовку меньше (при очевидном выигрыше в надежности статистического вывода).

Таблица 2

Результаты испытаний «Что если?» ($\lambda^2 = 6,81$, $\alpha = 0,05$)

Сценарий	m	n	$m \times n$	f_1	f_2	$1 - \beta$
1	2	6	12	5	6	0,68
2	2	8	16	7	8	0,80
3	3	6	18	5	12	0,80
4	3	7	21	6	14	0,85
5	3	8	24	7	16	0,89

Рис. 3 иллюстрирует возможности алгоритма генератора «Вычисления функции мощности» для визуализации результатов его работы. На рис. 3 показаны функции мощности для сценариев в табл. 2. Пунктирная линия соответствует $\lambda^2 = 6,81$.

Очевидно, что исследования мощности критерия методом Монте-Карло и методами тестовой статистики взаимно дополняют друг друга. Чем больше методов для решения одной и той же аналитической задачи, тем надежнее не только обработка результатов, но и выводы из результатов химического анализа. Сочетание названных методов особенно полезно при преподавании химической метрологии и хемотрики, поскольку это отвечает требованиям современной дидактики, приоритетами которой являются компьютерные технологии, активные формы обучения, проблемное обучение, наглядные методы и повышение уровня мотивации к обучению.

Результаты работы могут быть востребованы при реализации концепции открытого образования и научных вычислительных веб-сервисов.

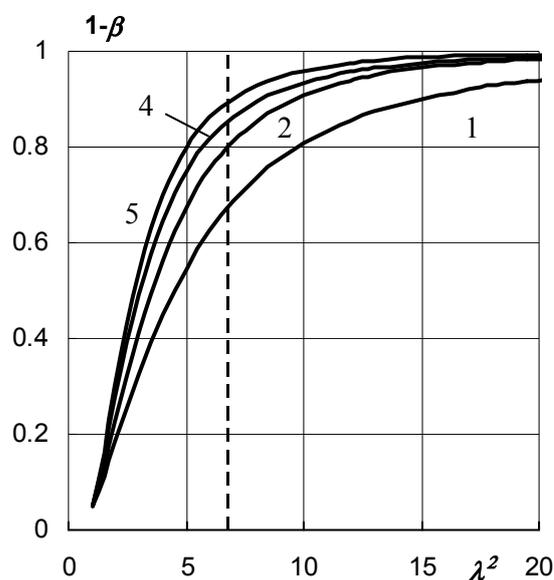


Рис. 3. Функции мощности для сценариев (номера на рисунке соответствуют номеру сценария в табл. 2)

Литература

- ГОСТ Р 50779.25–2005. Статистические методы. Статистическое представление данных. Мощность тестов для средних и дисперсий. – М., 2005. – 47 с.
- Дерффель, К. Статистика в аналитической химии / К. Дерффель – М.: Мир, – 1984. – 268 с.
- Дворкин, В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа / В.И. Дворкин. – М.: Химия, 2001. – 263 с.
- Аналитическая химия. Проблемы и подходы: пер. с англ. / под ред. Р. Кельнера, Ж-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера. – М.: Из-во АСТ, 2004. – Т. 2. – 728 с.
- Головач, А.В. Критерии математической статистики в экономических исследованиях / А.В. Головач, А.М. Ерина, В.П. Трофимов. – М.: Статистика, 1973. – 135 с.
- ГОСТ Р ИСО 5725-2–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. – М., 2002. – Ч. 2. – 43 с.
- Александровская, Л.Н. Использование ГОСТ требует бдительности / Л.Н. Александровская, О.М. Розенталь. – <http://metrob.ru/HTML/Stati/gost-bdit.html> (дата обращения 14.12.2012).
- Голованов, В.И. Прогнозирование погрешностей фотометрии с использованием закона на-

копления ошибок и метода Монте-Карло / В.И. Голованов, Е.И. Данилина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2010. – Вып. 3. – № 11 (187). – С. 20–26.

9. Голованов, В.И. Прогнозирование метрологических характеристик в титриметрии с использованием метода Монте-Карло / В.И. Голованов, Е.И. Данилина, Ю.С. Дворяшина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2010. – Вып. 3. – № 11 (187). – С. 27–33.

10. Гмурман, В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика / В.Е. Гмурман. – М.: Высшая школа, 1977. – 470 с.

11. Электронный учебник StatSoft. – <http://www.statsoft.ru/home/textbook> (дата обращения 14.12.2012).

Поступила в редакцию 12 июня 2012 г.

SIMULATION DISPERSION ANALYSIS IN SPREADSHEETS AND POWER TEST EVALUATION FOR COMPONENTS ERRORS DECOMPOSITION

The principles of stochastic simulation of the plan matrix for the dispersion analysis are proposed. The prospects for the use of stochastic modeling to solve problems of teaching and research in chemical metrology are discussed.

Key words: dispersion analysis, Monte Carlo method, statistical test, power test, computer technology in analytical chemistry, chemical metrology.

Golovanov Vladimir Ivanovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of Analytical Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Голованов Владимир Иванович – доктор химический наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. Ленина, 76.

E-mail: golovanov-viv@yandex.ru

Физическая химия

УДК 544.02+546.05

КИСЛОТНАЯ АКТИВАЦИЯ БЕНТОНитОВОЙ ГЛИНЫ

Л.В. Мосталыгина, Е.А. Чернова, О.И. Бухтояров

Проведена активация бентонитовой глины растворами 0,1 М и 1,8 М соляной кислоты. С помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа и сканирующей электронной микроскопии установлен химический состав и морфология частиц полученных образцов. Выяснено, что минерал монтмориллонит, основной компонент исследуемой бентонитовой глины, представлен кальциевой формой (СаМ). В результате обработки бентонитовой глины растворами разбавленных кислот происходит удаление обменных катионов с сохранением основных структурных ионов монтмориллонита.

Ключевые слова: монтмориллонит, кислотная активация, обменные катионы.

Введение

Бентонитовые глины представляют собой хорошие недорогие сорбенты для различных веществ, таких как ионы тяжелых металлов [1], органические красители [2]. Сорбция происходит благодаря наличию в составе глин слоистых силикатов (филлосиликатов, смектитов), таких как монтмориллонит, палыгорскит, иллит.

Основным порообразующим минералом бентонитовых глин является монтмориллонит, структура которого включает в себя слои кремнийкислородных тетраэдров, между которыми заключены алюминийкислородные октаэдры. Частичное изоморфное замещение ионов Al^{3+} ионами Mg^{2+} , а также ионами Fe^{2+}/Fe^{3+} и в меньшей мере ионов Si^{4+} ионами Al^{3+} приводит к возникновению структурного отрицательного заряда, который компенсируется межслоевыми (обменными) катионами. Как правило, обменными катионами являются Ca^{2+} и Na^+ . Монтмориллонит является наиболее изученным минералом [3]. Особенностью структуры монтмориллонита является расширяющаяся кристаллическая решетка, благодаря которой минерал может быть модифицирован крупными органическими молекулами [4], в результате чего область практических приложений бентонитовых глин резко расширяется.

Кислотная активация бентонитовой глины является распространенным способом получения пористых сорбентов для органических и неорганических веществ [5, 6], кислотных катализаторов [4, 7]. Кроме того, кислотная активация с сохранением слоистой структуры необходима как начальный этап химического модифицирования филлосиликатов [8].

Основные параметры кислотной активации, такие как природа и концентрация кислоты, температура и время активации, соотношение глина/раствор кислоты варьируют в зависимости от дальнейшего применения целевого продукта. Известно, что на начальном этапе кислотной активации обменные катионы замещаются на ионы водорода, получается так называемый Н-бентонит. Далее, в зависимости от концентрации кислоты, происходит вымывание структурных катионов в следующей последовательности: $Mg^{2+} > Fe^{2+} > Fe^{3+} > Al^{3+}$ [9]. Таким образом, глинистые минералы, структура которых содержит значительное количество ионов магния, быстрее разрушаются при воздействии кислот.

Следует отметить, что активация должна быть экономически эффективной. Предпочтение отдается, по возможности, разбавленным растворам кислот, сравнительно невысоким температурам и времени активации. Необходимо также учесть, что промывание глины от избытка кислоты является довольно трудоемким процессом, поэтому в большинстве случаев желательно заранее рассчитать оптимальную концентрацию кислоты, учитывая особенности химического состава природной глины, наличие примесей. Исследованию физико-химических параметров глин различных месторождений, активированных различными кислотами, посвящено достаточно работ [9–14]. Изучены особенности изменения химического состава и структуры глинистых минералов в результате воздействия растворов фосфорной, серной, соляной кислот в диапазоне concentra-

ций от 0,5 М до 6 М при различных температурах (от 80 до 100 °С). Так, например, в работе [12] с помощью рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии изучены образцы бентонитовой глины месторождения Тулант (Монголия), подвергшиеся кислотной активации 2 М соляной кислотой при температуре 80 °С в течение 0,5–12 часов. Установлено, что в течение 2 часов кислотной активации происходит удаление ионов Ca^{2+} на 82,2 %, одновременно уменьшается количество ионов Mg^{2+} на 30,6 % и ионов Fe^{3+} – на 30,1 %. Авторы работы заключают, что уже на ранних этапах активации удаляется значительное количество обменных ионов, а также начинается высвобождение структурных катионов из кристаллической решетки смектита. Авторы отмечают также, что наличие примесей, таких как полевой шпат, кальцит затрудняет полное удаление ионов Ca^{2+} и K^+ из образцов глины.

Интересным направлением является кислотная активация органоимодифицированных глин [4, 13]. Так, в исследовании [13] проведена интеркаляция глинистых минералов различных месторождений с помощью солей тетраалкиламмония с последующей кислотной активацией соляной кислотой. В результате получены гидрофобные кислотные катализаторы для органического синтеза.

Следует отметить, что выбор кислоты зависит от химического состава нативной глины и дальнейшего применения активированных образцов. Азотная и серная кислоты легко окисляют органические компоненты, которые присутствуют в образцах глин. Эти кислоты часто применяют на стадии очистки бентонитовых глин. Соляная кислота способствует переводу смектитов в Н-форму без побочных процессов окисления. Поэтому наиболее часто для кислотной активации глины применяется соляная кислота.

Условия кислотной обработки бентонитовых глин различных месторождений индивидуальны, поэтому актуальным является исследование кислотной активации глины каждого месторождения. Особенно актуальной является проблема поиска оптимальных условий кислотной активации глины с сохранением структуры глинистых минералов. В настоящей работе проведено исследование влияния воздействия разбавленных растворов соляной кислоты на химический состав и структуру бентонитовой глины Зырянского месторождения Курганской области.

Результаты и их обсуждение

Для работы использовали обогащенную фракцию глины, которую получали следующим образом: готовили суспензию 30 г нативной глины в 300 мл дистиллированной воды при тщательном перемешивании; при этом частицы всех минералов, входящих в состав глины, делились на фракции. Полученную суспензию оставляли на сутки. Далее обогащенную фракцию глины отделяли центрифугированием при 7000 об/мин в течение 5 мин. Полученную фракцию высушивали на воздухе в течение 12 часов, затем при температуре 65 °С – в течение 12 часов.

Активацию проводили соляной кислотой концентрации 0,1 М и 1,8 М при температуре 88 °С в течение двух часов. После активации суспензию глины немедленно остужали, приливая к 200 мл дистиллированной воды. Далее глину промывали несколько раз дистиллированной водой, центрифугировали и высушивали в течение 12 часов при комнатной температуре, затем в течение 12 часов – при температуре 65 °С, растирали в ступке и хранили в полиэтиленовых емкостях.

Химический анализ образцов бентонитовой глины проведен на энергодисперсионном спектрометре «Oxford INCA X-max 80», установленном на сканирующем электронном микроскопе «JEOL JSM 7001 F». Химический состав образцов глины приведен в таблице.

Химический состав образцов бентонитовой глины

Образец	Нативная глина	Обогащенная глина	Активированная 0,1М HCl глина	Активированная 1,8М HCl глина
Вещественный состав	Содержание, %			
SiO ₂	53,61	50,08	50,66	51,11
Al ₂ O ₃	11,38	12,40	13,41	12,46
Fe ₂ O ₃	7,59	7,63	8,09	6,38
TiO ₂	1,05	1,00	1,03	0,88
Na ₂ O	0,43	0,40	0,13	0,03
K ₂ O	1,2	0,89	0,89	0,82
CaO	0,91	0,84	0,27	0,07
MgO	1,33	1,40	0,85	0,71
SO ₂	0,0749	0,015	0,015	0,04

Из таблицы можно заключить, что обработка соляной кислотой концентрацией 0,1 М приводит к снижению содержания катионов кальция и натрия, причем соотношение Ca/Na стабильно сохраняется как 2 : 1. Снижение концентрации ионов кальция и натрия происходит на 67,9 и 67,5 % соответственно. Одновременно на 39,2 % уменьшается количество ионов магния, что свидетельствует, возможно, о начале вымывания структурных катионов. Количество ионов калия остается неизменным, и можно предположить, что данный катион входит в состав полевого шпата, устойчивого к воздействию кислот [12]. После обработки 1,8 М соляной кислотой содержание ионов кальция приближается к минимальному уровню. Содержание ионов кальция и натрия уменьшается на 91,7 и 92,5 % соответственно; количество ионов магния снижается на 49 %. Содержание катионов алюминия и кремния остается неизменным, следовательно, в целом сохраняется структура глинистых минералов.

По данным сканирующей электронной микроскопии и химического анализа минерал монтмориллонит, входящий в состав бентонитовой глины Зырянского месторождения, относится к Са-типу (рис. 1, а, б) [15].

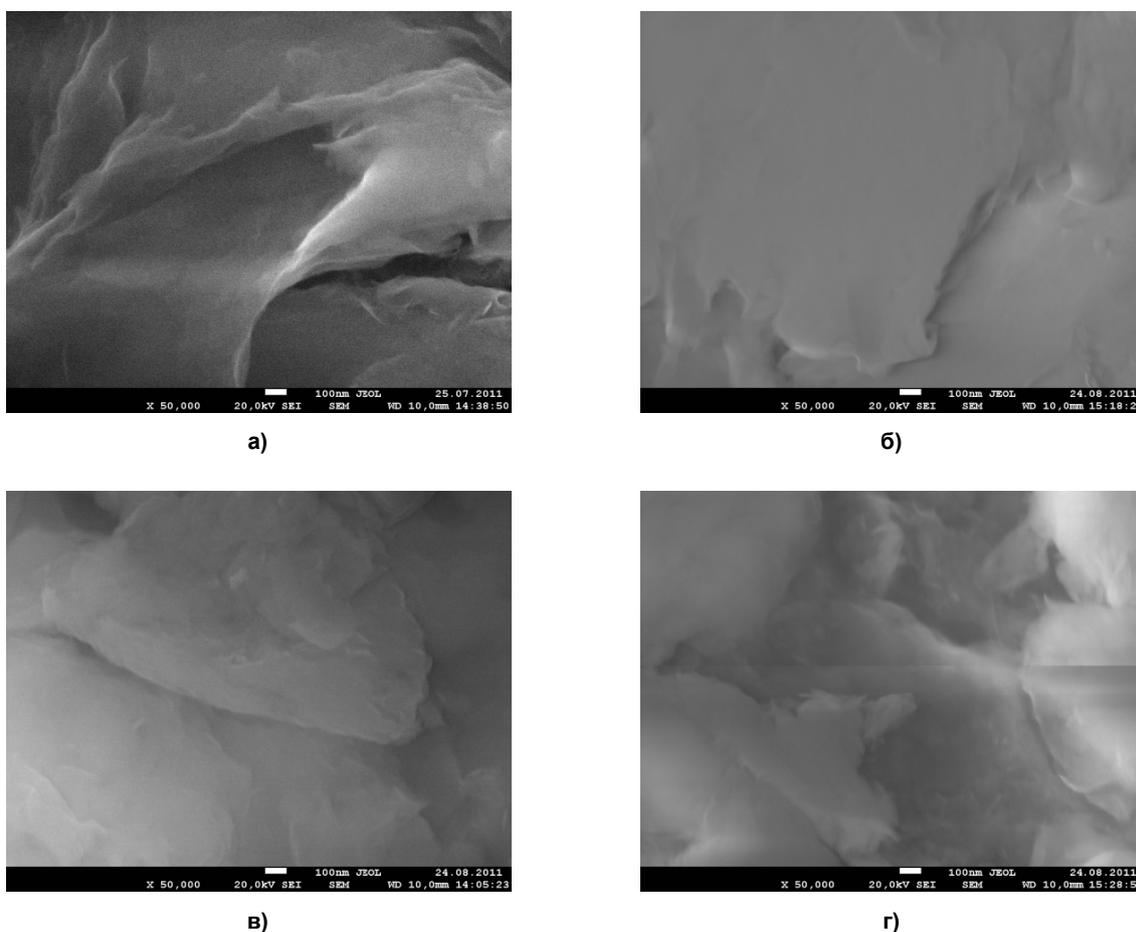


Рис. 1. Электронные микрофотографии образцов бентонитовой глины: а – нативная глина; б – обогащенная глина; в – образец кислотноактивированный 0,1М HCl; г – образец кислотноактивированный 1,8М HCl

В отличие от Na-монтмориллонитов, частицы которых зачастую обладают вытянутой брусковидной формой [16], частички Са-монтмориллонита формируют слои, плотно прилегающие друг к другу. При кислотной активации происходит разделение плотноупакованных слоев монтмориллонита на отдельные листочки (рис. 1, в, г).

Заключение

Монтмориллонит, входящий в состав бентонитовой глины Зырянского месторождения, представлен Са-формой.

Кислотная активация бентонитовой глины 0,1 М раствором соляной кислоты приводит к удалению ионов кальция и натрия на 67,9 и 67,5 % соответственно, вымывание ионов магния происходит на 39,2 %.

Активация бентонитовой глины раствором 1,8 М соляной кислоты приводит к снижению концентрации ионов кальция на 91,7 %, ионов натрия на 92,5 %, удаление ионов магния происходит на 49 %.

Таким образом, для практически полного удаления обменных катионов Ca^{2+} и Na^{+} из межслоевого пространства исследуемой бентонитовой глины рекомендуется активация 1,8 М соляной кислотой в течение 2 часов при температуре 88 °С. В результате активации сохраняется слоистая структура глинистых минералов, что очень важно для дальнейшего модифицирования поверхности полученных образцов.

Литература

1. Naseem, R. Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as adsorbent / R. Naseem, S.S. Tahir // *Wat. Res.* – 2001. – Vol. 35, № 16. – P. 3982–3986.
2. Eren, E. Removal of basic dyes using raw and acid-activated bentonite samples / E. Eren, B. Afşin // *J. of Hazard. Mat.* – 2009. – Vol. 166, № 2. – P. 830–835.
3. Meunier, A. *Clays* / A. Meunier. – Heidelberg: Springer, 2005. – 472 p.
4. Breen, C. Acid-activated organoclays: preparation, characterization and catalytic activity of poly-cation-treated bentonites / C. Breen, R. Watson // *Appl. Clay Sci.* – 1998. – Vol. 12, № 6. – P. 479–494.
5. Christidis, G.E. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands Milos and Chios, Aegean, Greece / G.E. Christidis, P.W. Scott, A.C. Dunham // *Appl. Clay Sci.* – 1997. – Vol. 12, № 4. – P. 329–347.
6. Eloussaief, M. Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb (II) from aqueous solutions / M. Eloussaief, M. Benzina // *J. of Hazard. Mat.* – 2010. – Vol. 178, № 1–3. – P. 753–757.
7. Hart, M.P. Surface acidities and catalytic activities of acid-activated clays / M.P. Hart, D.R. Brown // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical.* – 2004. – Vol. 212, № 1–2. – P. 315–321.
8. Suarya, R. Interkalasi tetraetil ortosilikat (TEOS) para lempung teraktifasi asam sulfat dan pemanfaatannya sebagai adsorben warna limbah garmen / R. Suarya, A.A. Bawa Putra, dan Devi Wisudawan // *Jurnal Kimia.* – 2010. – Vol. 1, № 4. – P. 43–48.
9. Novaković, T. Synthesis and characterization of acid-activated Serbian smectite clays obtained by statistically designed experiments / T. Novaković, L. Rozić, S. Petrović et al. // *J. Chem. Eng.* – 2008. – Vol. 137, № 2. – P. 436–442.
10. Адсорбционные характеристики нанопористого монтмориллонита, активированного фосфорной кислотой / Л.И. Бельчинская, К.А. Козлов, С.С. Читечан и др. // *Физикохимия поверхности и защита металлов.* – 2008. – Т. 44, № 3. – С. 295–299.
11. Salem, A. Physicochemical variation in bentonite by sulfuric acid activation / A. Salem, L. Karimi // *Korean J. Chem. Eng.* – 2009. – Vol. 26, № 4. – P. 980–984.
12. Characterization of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia) / J. Temuujin, Ts. Jadambaa, J. Burmaa et al. // *Ceramics International.* – 2004. – Vol. 30, № 2. – P. 251–255.
13. Breen, C. Acid activated organoclays: preparation, characterization and catalytic activity of acid treated tetraalkylammonium exchanged smectites / Breen C., Watson R., Madejová J. et al. // *Langmuir.* – 1997. – Vol. 13, № 24. – P. 6473–6479.
14. Heyding, R.D. Acid activation of montmorillonite / R.D. Heyding, R. Ironside, A.R. Norris // *Can. J. Chem.* – 1960. – Vol. 38, № 4. – P. 1003–1015.
15. Sadek, O.M. Ca-montmorillonite clay as thermal energy storage material // O.M. Sadek, W.K. Makhamer // *Thermohim. Acta.* – 2000. – Vol. 363, № 1–2. – P. 47–54.
16. Композиционные наноматериалы на основе кислотно-активированных монтмориллонитов / В.П. Финевич, Н.А. Аллерт, В.К. Карпова и др. // *Рос. хим. журнал.* – 2007. – Т. LI, № 4. – С. 69–74.

Поступила в редакцию 17 мая 2012 г.

ACID ACTIVATION OF BENTONITE CLAY

The activation of bentonite clay with 0,1 M and 1,8 M hydrochloric acid solution was carried out. The EDS analysis and scanning electron microscopy were used to determine the chemical composition and morphology of the particles of obtained samples. Montmorillonite, the main component of the examined clay is represented by Ca-form (CaM). The treatment of clay samples with diluted acid solutions results in the interlayer cations removal while the structural ions of montmorillonite were preserved.

Keywords: montmorillonite, acid activation, exchangeable cations.

Mostalgina Lydia Vitaljevna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Physical and Applied Chemistry Subdepartment. Kurgan State University. 25, Gogol avenue, Kurgan, 640669.

Мостальгина Лидия Витальевна – кандидат химических наук, доцент, кафедра физической и прикладной химии, Курганский государственный университет. 640669, г. Курган, ул. Гоголя, 25.

E-mail: mlida59@rambler.ru

Chernova Ekaterina Alexandrovna – postgraduate student Physical and Applied Chemistry Subdepartment. Kurgan State University. 25, Gogol avenue, Kurgan, 640669.

Чернова Екатерина Александровна – аспирант, кафедра физической и прикладной химии, Курганский государственный университет. 640669, г. Курган, ул. Гоголя, 25.

Bukhtoyarov Oleg Ivanovith – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Physical and Applied Chemistry Subdepartment. Kurgan State University. 25, Gogol avenue, Kurgan, 640669

Бухтояров Олег Иванович – доктор химических наук, профессор, кафедра физической и прикладной химии, Курганский государственный университет. 640669, г. Курган, ул. Гоголя, 25.

ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ

Г.Г. Михайлов, Т.М. Лонзингер, А.Г. Морозова, В.А. Скотников

Разработаны методы получения фотокаталитического покрытия на основе оксидов титана на ценосферах с использованием активированного пирогидролиза хлорида титана на поверхности, аппретированной неорганическими полимерами. Показано, что эффективность фотокаталитического воздействия на органические загрязнители воды опытных образцов ценосфер превосходит известные решения при уменьшенной в четыре раза по сравнению с используемыми концентрациями ценосфер. Присутствие на поверхности воды ценосфер с фотокаталитическим покрытием существенно ускоряет процесс минерализации нефтепродуктов под воздействием ультрафиолетового излучения.

Ключевые слова: фотокаталитическое покрытие, ценосферы, аппретирование, неорганические полимеры, минерализация нефтепродуктов, очистка воды.

Введение

Фотокаталитическое окисление – один из наиболее новых методов, используемых для удаления органических загрязнителей из воды и ее обеззараживания. Метод относится к деструктивным способам очистки, но не требует специально приготовленных окислителей. Окисление происходит за счет растворенного в воде кислорода воздуха. В отличие от существующих в настоящее время деструктивных методов очистки воды с применением сильных и нежелательных для выброса в окружающую среду окислителей типа хлора и озона фотокаталитический подход оказывается более безопасным. Используемые в технологии водоподготовки сорбция, фильтрация, осмос, флотация и т.д. главным образом перемещают загрязнители с одного объекта на другой, а не удаляют их полностью. Фотокатализ является экологически чистым, так как при его использовании не остается требующих захоронения, обезвреживания или утилизации отходов, отсутствуют выделение в атмосферу токсичных газов, таких как хлор и озон [1, 2]. С экономической точки зрения фотокатализ практически на равных может конкурировать с самыми дешевыми сорбционными методами очистки [3, 4].

В зарубежной практике известно использование ценосфер в качестве носителей фотокаталитического покрытия в установках для очистки воды от органических загрязнений [5, 6]. В процессах очистки воды и воздуха от органических примесей в качестве фотокатализатора используются исключительно оксиды титана. На поверхности оксида титана могут быть окислены (минерализованы) до CO_2 и H_2O практически любые органические соединения.

В гетерогенном фотокатализе давно признана важность роли координационной ненасыщенности поверхностных атомов (центров) [7]. Существует огромное множество примеров тому, что нанесенные системы значительно более активны, нежели массивные оксиды. Как правило, нанесенные оксидные системы представляют собой инертные или малоактивные подложки (SiO_2 , MgO , Al_2O_3 и др.), содержащие частицы или отдельные ионы переходных металлов. В нанесенных системах примесные атомы (ионы) обычно хорошо диспергированы на поверхности носителя и не образуют поверхностной фазы оксида. Одними из первых на пути моделирования фотокатализаторов с помощью нанесенных оксидных систем были работы Ляшенко [8]. В этих экспериментах использовали реакцию взаимодействия силановых групп кремнезема (силикагеля) с растворами в четыреххлористом углероде хлоридами титана и олова, после чего следовала обработка парами воды. Примененный способ синтеза назвали методом химической прививки титана (или олова) к силикагелю. Из результатов проведенных работ был сделан важный вывод, что нанесенные оксидные системы проявляют активность в фотокаталитических реакциях окисления углеводородов. При этом предполагалось, что нанесенные ионы переходных металлов находятся на поверхности в весьма малых количествах (0,1–2 мас. %) и что их фотокаталитическая актив-

ность в реакциях окисления углеводородов определяется процессами поглощения и обмена энергией в пределах одного локального каталитического центра.

В работах [5–13] рассматриваются способы получения пленок TiO_2 на поверхности полых ценосфер, представляющих собой золу-унос, образующуюся при сжигании топлива. Общепринятым способом получения пленок фотокатализатора являются золь-гель технологии. Золь TiO_2 на поверхности ценосфер получают путем частичного гидролиза и поликонденсации спиртового раствора тетрабутила титана. Для получения прочных пленок поверхность ценосфер, как правило, аппретируют этилсиликатом. Полученные пленки подвергают сушке и обжигу при температурах, не превышающих 650°C . Золь-гель технология является трудоемкой, сопряжена с использованием токсичных органических реагентов. Другие способы получения фотокатализатора с использованием ценосфер в качестве носителя в мировой практике не используются.

Цель работы: исследование и разработка химических и технологических приёмов получения гранулированного фотокатализатора для очистки сточных и питьевых вод от органических загрязнений.

Задачи работы: исследование химических и технологических приёмов, позволяющих нанести фотокатализатор на гладкую стекловидную поверхность ценосфер; разработка составов аппретирующих покрытий, прочно удерживающих фотокатализатор на поверхности ценосфер с сохранением низкой плотности товарного продукта ($0,7\text{--}0,8\text{ кг/м}^3$); проведение исследований физико-химических характеристик фотокаталитического покрытия на ценосферах, исследование эксплуатационных показателей ценосфер с фотокаталитическим покрытием при очистке воды от нефтепродуктов.

Методика исследования

Исследование структуры и состава фотокаталитического покрытия на ценосферах проводили методами электронно-микроскопического и микрорентгеноспектрального анализа на микроскопе JEOL JSM 6460 LV. Фотокаталитический эффект оценивали на лабораторной установке с лампой ДРБ 841 (ТУ 16535659), позволяющей получать ультрафиолетовое излучение с длиной волны $203\text{--}315\text{ нм}$ на примере разложения редокс-индикатора метиленового голубого ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) с концентрацией $0,15\%$.

Методика проведения эксперимента включала в себя приготовление рабочего раствора метиленового голубого, который в количестве 50 мл помещали в чашки Петри. Затем в раствор добавляли $1,44\text{ мас. \%}$ опытных образцов ценосфер с фотокаталитическим покрытием. Количество ценосфер было снижено в 4 раза по сравнению с аналогичными методиками, где обычно используется 6% -ная концентрация катализатора, то есть испытания проводились в более жёстких условиях. Для изучения кинетики разложения метиленового голубого через определённые промежутки времени отбирали пробы раствора из чашек Петри и анализировали интенсивность окраски методом фотоколориметрического анализа на фотоэлектроколориметре КФК-2-УХЛ 4.2.

Эксплуатационные свойства опытных образцов ценосфер с фотокаталитическим покрытием исследовали при разложении сложных органических соединений, которые являются наиболее трудноудаляемыми загрязнителями сточных и питьевых вод. В качестве объекта исследования использовали плёнку дизельного топлива на поверхности воды. В чашки Петри заливали 50 мл воды и $0,5\text{ мл}$ топлива, которое в начале эксперимента плёнкой темно-коричневого цвета покрывало всю поверхность воды. Плёнку облучали в течение заданных промежутков времени ультрафиолетовым излучением с длиной волны $203\text{--}315\text{ нм}$ на лабораторной установке. В качестве контролируемого параметра использовали результаты измерения площади плёнок топлива на поверхности воды, рассчитанные в программе Universal desktop ruler v.3.6.3481 (trial version).

Результаты и обсуждение

Анализ литературных источников показал, что основные затруднения при нанесении фотокаталитического покрытия связаны с подготовкой поверхности образца.

На рис. 1 приведён внешний вид исходной и покрытой ценосферы, а в табл. 1 химический состав её поверхности.

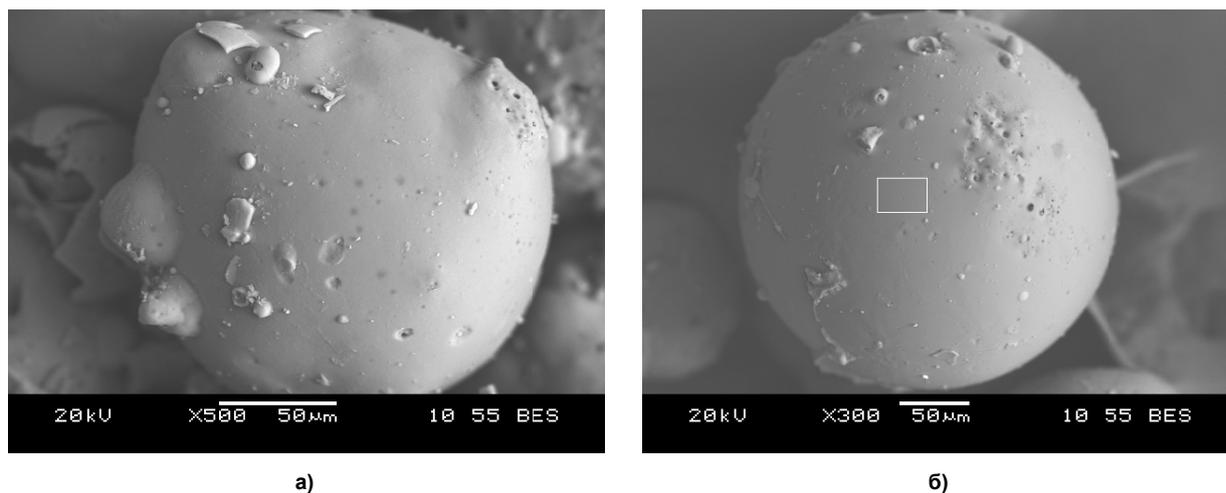


Рис. 1. Внешний вид «чистой» поверхности ценосфер (а) и внешний вид поверхности ценосфер при прямом нанесении анатаза на поверхность (б)

Таблица 1

Результаты микрорентгеноспектрального анализа

Элемент	O	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Сумма
Содержание элемента, мас. % (рис. 1, а)	47,02	23,53	27,87	0,43	–	0,64	0,50	100,00
Содержание элемента, мас. % (рис. 1, б)	51,02	17,20	28,80	1,08	0,65	1,25	–	100,00

Из данных табл. 1 видно, что ценосфера состоит из алюмосиликатов с незначительными примесями оксидов титана и железа. Особенностью структуры ценосфер является твёрдая стекловидная оплавленная поверхность и высокая преимущественно закрытая пористость, поэтому насыпной вес сфер не превышает 0,6–0,7 кг/м³. Данные ранее проведённых исследований показали, что для достижения фотокаталитического эффекта на поверхности материала должно содержаться не менее 1,5–2,0 % оксида титана в форме анатаза. Прямое нанесение покрытия анатаза из растворов на водной и органической основе на поверхность ценосфер неэффективно из-за особенностей структуры поверхности. На рис. 1, а представлен внешний вид ценосферы после прямого нанесения на поверхность суспензии анатаза и результаты микрорентгеноспектрального анализа состава поверхности (см. табл. 1). На поверхности сферы при прямом нанесении закреплены отдельные частицы анатаза, поэтому общее содержание титана на поверхности сферы только в 2 раза превышает исходное значение.

Увеличение и варьирование содержания анатаза на поверхности ценосфер возможно при применении специальных приёмов по активированию поверхности. Основой нового подхода к нанесению фотокатализатора на поверхность ценосфер является использование доступных и нетоксичных материалов – неорганических полимеров (силикатов и фосфатов) для создания аппретированного слоя, который при затвердевании под воздействием температурной и химической обработки закрепляется на остеклованной поверхности ценосфер и удерживает оксиды титана, полученные методом активированного пирогидролита.

Для исследования эксплуатационных свойств ценосфер с фотокаталитическим покрытием были изготовлены опытные образцы с использованием следующих химических и технологических приёмов. Первый вариант технологии основан на нанесении аппретировочного слоя силиката и последующего получения на нём анатаза методом пирогидролита из раствора солей титана. Во втором варианте в качестве аппрета использован алюмофосфат. Для сравнения выбран широко известный способ получения фотокаталитического покрытия из тетрабутилтитана по золь-гель технологии.

Методами электронно-микроскопического и микрорентгеноспектрального анализа исследовали состав и структуру фотокаталитического покрытия на поверхности опытных образцов ценосфер. На рис. 2 и в табл. 2 показан внешний вид сфер и состав фотокаталитического покрытия на их поверхности.

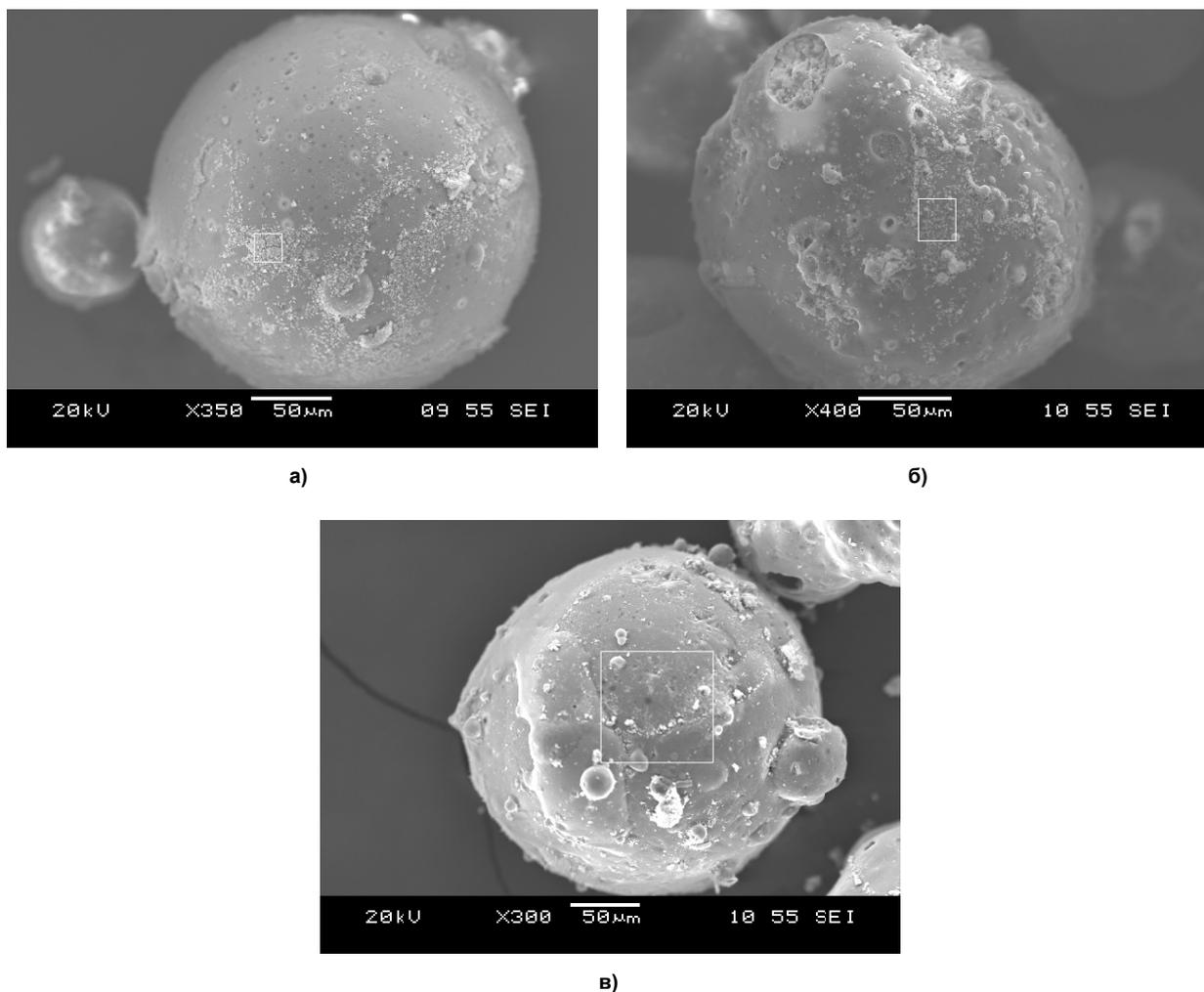


Рис. 2. Внешний вид образца ценосферы с двуслойным фотокаталитическим покрытием, изготовленного при нанесении аппретирующего слоя силиката и последующего пирогидролита анатаза из раствора солей титана (а), с фотокаталитическим покрытием, изготовленного с использованием алюмофосфатного аппрета (б), и с фотокаталитическим покрытием, изготовленным по известной золь-гель технологии (в)

Таблица 2

Результаты микрорентгеноспектрального анализа

Элемент	O	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Fe	Сумма
Содержание элемента, мас. % (рис. 2, а)	44,10	–	16,52	17,02	–	–	0,25	–	22,11	–	100,00
Содержание элемента, мас. % (рис. 2, б)	38,10	–	17,90	24,74	3,17	0,50	1,32	3,39	9,67	1,13	100,00
Содержание элемента, мас. % (рис. 2, в)	50,47	0,53	17,54	20,16	–	–	–	2,49	4,93	3,88	100,00

В табл. 3 приведена сравнительная характеристика фотокаталитического покрытия, полученного на ценосферах при использовании различных технологических приёмов активации поверхности.

Экспериментальные данные показывают, что содержание титана в составе оксида на поверхности ценосфер, изготовленных с использованием разработанных методов активации поверхности, соответствует или несколько превосходит результаты, полученные по известной золь-гель технологии. В фотокаталитических покрытиях анатаз сосредоточен на активных участках поверхности ценосфер, где содержание титана колеблется для первого варианта технологии в пре-

делах от 22,11 до 35,13 %, для второго 9,67–10,1 %, и для варианта сравнения 15,85–42,53 % по этому можно ожидать у опытных образцов высоких эксплуатационных характеристик.

Таблица 3

Характеристика фотокаталитического покрытия, полученного на ценосферах при использовании различных технологических приёмов

Технологические приёмы получения фотокаталитического покрытия	Содержание титана в составе оксида, мас. %		
	на поверхности ценосфер	в новообразованиях на поверхности ценосфер	на поверхности ценосфер, свободных от новообразований
Нанесение аппретирующего слоя силиката и получение на нём анатаза методом пирогидролиза из раствора солей	5,11	22,11–35,13	0,34
Использование аппарата из алюмофосфата с последующим нанесением покрытия из анатаза	4,67	9,67–10,1	0,62
Нанесение анатаза по золь-гель технологии из тетрабутилтитана	4,93	15,85–42,53	1,10

Эффективность разложения органических соединений в воде фотокатализаторами наиболее наглядно можно оценить на примере редокс-индикатора метиленового голубого. На рис. 3 представлены результаты исследования разложения метиленового голубого образцами ценосфер с фотокаталитическим покрытием. Снижение концентрации индикатора метиленового голубого при облучении ультрафиолетовым излучением складывается из суммарного воздействия ультрафиолетовых лучей и фотокаталитического воздействия ценосфер, поэтому в экспериментах для выделения влияния излучения на разложение метиленового голубого проводили измерения оптической плотности (A) исходного раствора без фотокатализатора.

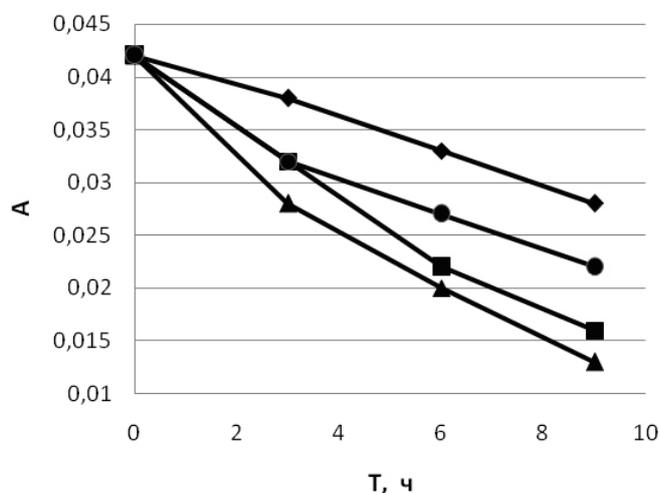


Рис. 3. Кинетика разложения метиленового голубого: 1 – нанесение аппретирующего слоя силиката и получение на нём анатаза методом пирогидролиза из раствора солей; 2 – использование аппарата из алюмофосфата с последующим нанесением покрытия из анатаза; 3 – нанесение анатаза по золь-гель технологии из тетрабутилтитана

Полученные экспериментальные данные (см. рис. 3) показывают, что фотокаталитическое покрытие на ценосферах, нанесённое с использованием разработанных приёмов, снижает оптическую плотность (A) и связанную прямо пропорционально с ней концентрацию органического индикатора – метиленового голубого на 62,5 %, что в 2 раза больше, чем для варианта ультрафиолетового облучения без фотокатализатора (снижение на 31,25 %). При воздействии контрольного образца ценосфер, изготовленного по золь-гель технологии, за 9 часов ультрафиолетового облучения достигнуто уменьшение концентрации метиленового голубого на 46,2 %, что значительно меньше, чем в присутствии на поверхности раствора опытных ценосфер.

Загрязнение питьевой и сточных вод нефтепродуктами вызывает губительные экологические последствия для живых организмов. Кинетику минерализации нефтепродуктов изучали с использованием образцов ценосфер с фотокаталитическим покрытием, наиболее интенсивно разлагающим редокс-индикатор. Экспериментальные данные, характеризующие эффективность фотокатализатора на поверхности ценосфер, по минерализации нефтепродуктов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Кинетика минерализации нефтепродуктов ценосферами с фотокаталитическим покрытием

Время работы установки, ч	Площадь плёнки топлива на поверхности воды, %		
	Образец без ценосфер	Ценосферы (вариант 1) на поверхности воды	Ценосферы (вариант 2) на поверхности воды
0	100	100	100
3	59,22	46,19	38,28
12	55,73	37,96	31,07

Данные табл. 4 позволяют сделать вывод, что фотокаталитическое покрытие на ценосферах, нанесённое по разработанной технологии, существенно ускоряет процесс минерализации нефтепродуктов под воздействием ультрафиолетового излучения.

Выводы

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что эффективность фотокаталитического воздействия на органические загрязнители воды ценосфер, покрытие на которые нанесено с использованием новых разработанных авторами технологических приёмов, соответствует, а в некоторых вариантах и превосходит известные, при этом количество ценосфер в водном растворе в 4 раза меньше общепринятых концентраций. Получено фотокаталитическое покрытие на основе оксидов титана на поверхности ценосфер, применены новые методы активированного пиролиза хлорида титана на аппретированной неорганическими полимерами поверхности. Новые технологические приёмы в отличие от известных золь-гель технологий менее трудоёмки и не требуют использования дефицитных материалов.

Научная новизна разработки подтверждена патентом на полезную модель «Фотокаталитический элемент» №115686 от 02.11.2011г.

Литература

1. Артемьев, Ю.М. Введение в гетерогенный фотокатализ / Ю.М. Артемьев, В.К. Рябчук. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 1999. – 304 с.
2. Воронов, А.В. Гетерогенная фотокаталитическая окислительная деструкция углеродсодержащих соединений на чистом и платинированном диоксиде титана: дис. ... д-ра хим. наук / А.В. Воронов. – Новосибирск: ИК СО РАН, 2009.
3. Ollis, D.F. Photocatalysis Fundamentals and Applications / D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone. – New York: Wiley, 1989.
4. Mills, A. Water Purification by Semiconductor Photocatalysis / A. Mills, R.H. Davies, D. Worsley // Chem Soc. Rv. – 1993. – P. 417.
5. Chen, Shufu. Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using floating photocatalyst TiO₂-SiO₂ beads by sunlight / Shufu Chen, Gengyu Cao // Solar Energy. – July 2005. – Vol. 79, iss. 1. – P. 1–9.
6. Novel photocatalytic reactor for degradation of DDT in water and its optimization model / Weihai Pang, Nai-yun Gao, Yang Deng, Yu-lin Tang // Journal of Zhejiang University. Science A. – Springer Journals – may 1, 2009. – Vol. 10, No. 5.
7. Савинов, Е.Н. Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха / Е.Н. Савинов // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 11. – С. 52–56.
8. Шелимов, Б.Н. Фотохимические процессы на поверхности нанесенных оксидных систем / Б.Н. Шелимов, В.Б. Казанский. – Новосибирск: Наука, 1991. – С. 109–137.
9. Surolia, Praveen K. TiO₂-Coated Cenospheres as Catalysts for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue, *p*-Nitroaniline, *n*-Decane, and *n*-Tridecane under Solar Irradiation / Praveen K. Surolia, Rajesh J. Tayade, and Raksh V. Jasra // Ind. Eng. Chem. Res. – 2010. – Vol. 49, iss. 19. – P. 8908–8919.
10. Photocatalytic thin films of TiO₂ formed by a sol-gel process using titanium tetraisopropoxide as the precursor / M. Addamo, V. Augugliaro, A. Di Paolo et al. // Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 516. – P. 3802–3807.
11. Preparatio and characterization of Fe³⁺-doped TiO₂ on fly ash cenosphere for photocatalytic application / Wang Bing, Li Qin, Wang Wei et al. // Applied Surface Science. – February 2011. – Vol. 257, iss. 8. – P. 3473–3479.

12. Chen, Shufu. Study on the photocatalytic oxidation of NO_2^- ions using TiO_2 beads as a photocatalyst / Shufu Chen, Gengyu Cao // *Desalination*. – 2006. – Vol. 194. – P. 127–134.

13. Chen, Shufu. Photocatalytic oxidation of nitrite by sunlight using TiO_2 supported on hollow glass microbeads / Shufu Chen, Gengyu Cao // *Solar Energy*. – July 2002. – Vol. 73, iss. 1. – P. 15–21.

Поступила в редакцию 11 июля 2012 г.

CHEMICAL AND TECHNOLOGICAL MEANS OF PHOTOCATALYTIC COATING PRODUCTION

Methods of producing titanium oxide based photocatalytic coating for cenospheres have been developed using activated pyrohydrolysis of titanium chloride on a surface glazed with inorganic polymers. It has been proven that the efficiency of photocatalytic impact on organic water pollutants in prototype cenosphere models is greater than that of the known models while the prototype cenospheres concentration is four times less than that of the models currently in use. The presence of cenospheres with photocatalytic coating on the water surface substantially accelerates the process of petroleum products mineralization under ultraviolet radiation.

Keywords: photocatalytic coating, cenospheres, glazing, inorganic polymers, petroleum products mineralization, water purification.

Mikhailov Gennady Georgievich – Dr. Sc. (Technical), Professor, Physical Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Михайлов Геннадий Георгиевич – профессор, доктор технических наук, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: l2g@mail.ru

Lonzinger Tatyana Moprovna – PhD (Technical), Physical Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Лонзингер Татьяна Мопровна – кандидат технических наук, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: l2g@mail.ru

Morozova Alla Georgievna – PhD (Chemistry), Physical Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Морозова Алла Георгиевна – кандидат химических наук, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: labchim@mail.ru

Skotnikov Vadim Anatolievich – junior researcher, Physical Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Скотников Вадим Анатольевич – младший научный сотрудник, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: v7690@mail.ru

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛИНИИ ЛИКВИДУС СИСТЕМЫ Ni–Si

О.В. Самойлова, Л.А. Макровец, Г.Г. Михайлов, Е.А. Трофимов

Используя модели регулярных и субрегулярных растворов, рассчитана линия ликвидус диаграммы состояния Ni–Si. Показано, что модель регулярных растворов неудовлетворительно описывает данную систему. Результаты расчета по теории субрегулярных растворов хорошо согласуются с литературными данными. Полученные значения энергетических параметров теории могут быть использованы для термодинамического моделирования более сложных систем.

Ключевые слова: теория регулярных растворов, теория субрегулярных растворов, диаграмма состояния системы Ni–Si.

Введение

Интерес к системе Ni–Si обусловлен большим количеством образующихся в ней силицидов. Известно, что силициды никеля в сплавах системы Cu–Si–Ni существенно упрочняют их [1]. С другой стороны, одной из рекомендуемых [2] методик повышения эффективности удаления никеля из меди при окислительном рафинировании является использование кремния при раскислении меди (так называемое «силицирование»). В работе [3] содержатся данные о возможности отделения силицидов никеля при электрохимическом растворении медного анода. Указывается, что скорость растворения основного материала анода на 2,5–3 порядка больше скорости растворения силицидных фаз.

Ключевой для понимания процессов, реализующихся в системе Cu–Si–Ni, является система Ni–Si, адекватная термодинамическая модель которой откроет путь к моделированию более сложных систем.

Методика исследования

Для моделирования фазовых равновесий, реализующихся в системе Ni–Si, опробовано два подхода: посредством модели регулярных растворов и с помощью модели субрегулярных растворов.

Активность компонентов бинарной системы в приближении теории регулярных растворов описывается выражением [4]:

$$a_i = N_i e^{\frac{(1-N_i)Q}{RT}} \quad (1)$$

В соответствии с приближением теории субрегулярных растворов [5] активность компонентов для бинарной системы будет равна

$$a_i = N_i e^{\frac{N_j^2(N_i Q_{ij} + N_j Q_{ji})}{RT}} \quad (2)$$

В этих формулах N – атомные доли компонентов раствора; Q – энергии смешения его компонентов; T – температура; R – универсальная газовая постоянная.

Методика моделирования состоит в следующем. На первом этапе расчета определяются значения энергий смешения Q . Для этого используются данные по температурам и теплотам плавления чистых простых веществ, а также литературные данные о положении некоторых (реперных) точек на линии ликвидус диаграммы состояния. Далее, зная параметры Q и задаваясь значением атомной доли компонентов раствора, рассчитывается вся линия ликвидус для выбранной системы. Следует отметить, что для систем с интерметаллидами, силицидами и т. п. на стадии определения Q требуются данные по константам плавления соединений. Если литературных данных нет, то методика расчета позволяет их оценить.

Согласно диаграмме состояния системы Ni–Si [6] в ходе взаимодействия никеля с кремнием могут образовываться следующие соединения: Ni₃Si, Ni₅Si₂, Ni₂Si, Ni₃Si₂, NiSi и NiSi₂. В некоторых источниках указывается на существование еще и фаз Ni₃₁Si₁₂ и Ni₂₅Si₉ [7, 8] (рис. 1).

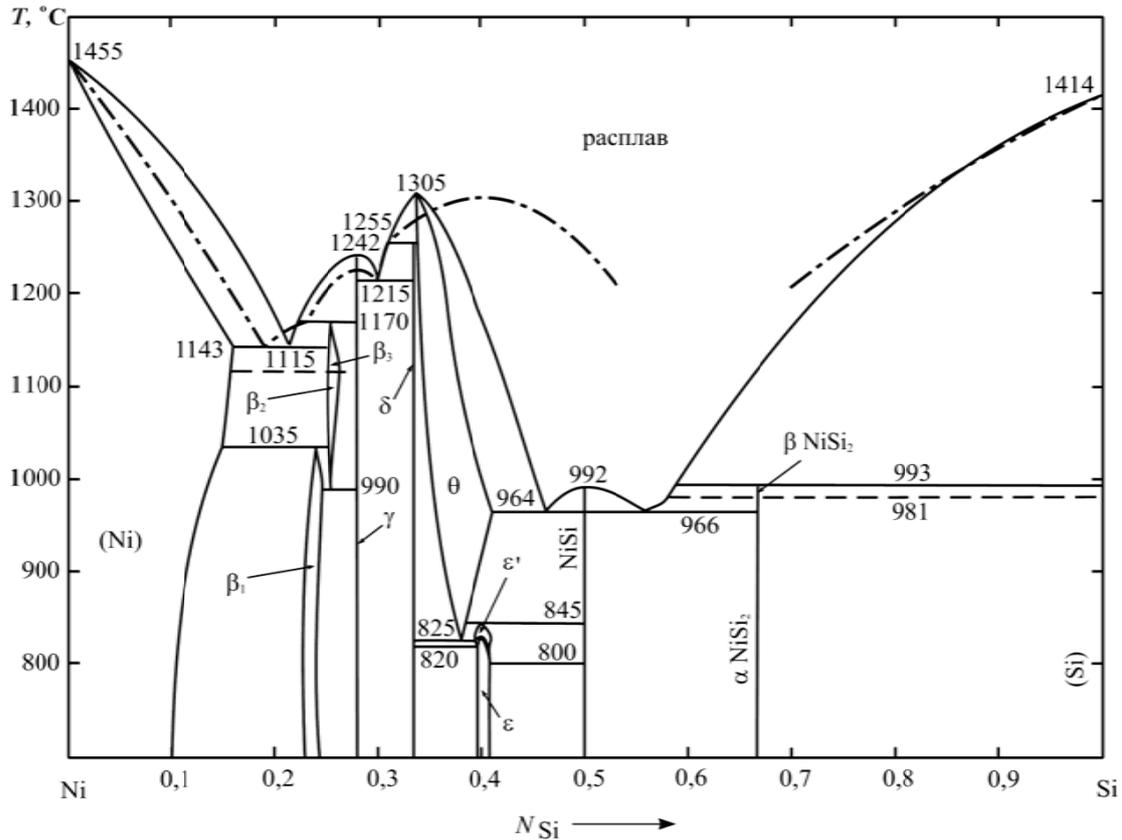


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Ni-Si: сплошные линии – литературная диаграмма [8]; пунктир – результат расчета по теории регулярных растворов

Данная диаграмма состояния характеризуется большим количеством двойных соединений. Процесс перехода соединения в жидкое состояние будем описывать следующей реакцией:



Здесь $[M_mN_n]$ – чистое твердое соединение; $[M]$ и $[N]$ – компоненты металлического расплава.

Для реакции (3) закон действующих масс (активность соединения равна 1)

$$K = a_{[M]}^m a_{[N]}^n. \tag{4}$$

Если температурную зависимость константы равновесия реакции (3) записать в виде

$$\lg K = -\frac{A}{T} + B, \tag{5}$$

то с учетом соотношений (4), (5) можно получить

$$m \lg a_{[M]} + n \lg a_{[N]} + \frac{A}{T} - B = 0. \tag{6}$$

Используя выбранные опорные точки диаграммы, а также значения теплот плавления для никеля и кремния, можно определить значения энергий смешения компонентов расплава системы Ni-Si, а также величины A и B для реакций образования из компонентов расплава силицидов этой системы.

Термодинамические характеристики плавления чистых веществ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Температуры и теплоты плавления веществ по данным справочника [9]

Вещество	$T_m^{\circ}, ^{\circ}\text{C}$	$\Delta_m H_{T_m}^{\circ}, \text{Дж/моль}$
Si	1414	49789
Ni	1455	17489

Обсуждение результатов

Помимо литературных данных, обобщенных в справочнике [8], на рис. 1 приведена диаграмма состояния, рассчитанная по теории регулярных растворов. Значение энергетического параметра, использованное в ходе расчета, $Q = -18741$ Дж/моль. Расчет по теории регулярных растворов недостаточно корректно описывает линию ликвидус, а для некоторого интервала значений атомной доли кремния полученные данные не имеют физического смысла и на рис. 1 этот участок линии ликвидус не представлен.

На рис. 2 представлены результаты расчета по теории субрегулярных растворов. Полученные результаты вполне согласуются с литературной диаграммой состояния. Однако есть и ряд отличий расчетной диаграммы состояния от литературной. Прежде всего, в избранном нами приближении не учитывалась нестехиометричность состава некоторых силицидов. Допустимость такого упрощения связана с тем, что нас, прежде всего, интересовало положение линии ликвидус. Фаза Ni_2Si на расчетной диаграмме конгруэнтно плавится при $1305\text{ }^\circ\text{C}$, в то время как по литературным данным это соединение распадается по перитектической реакции. Также пришлось сделать некоторые допущения при описании равновесия расплава с силицидом $NiSi_2$. При расчете учитывалась только одна из его кристаллографических модификаций. Полученные в работе значения энергетических параметров для теории субрегулярных растворов приведены в табл. 2, 3. Константы, характеризующие процесс перехода вещества в жидкое состояние, приведены в табл. 4.

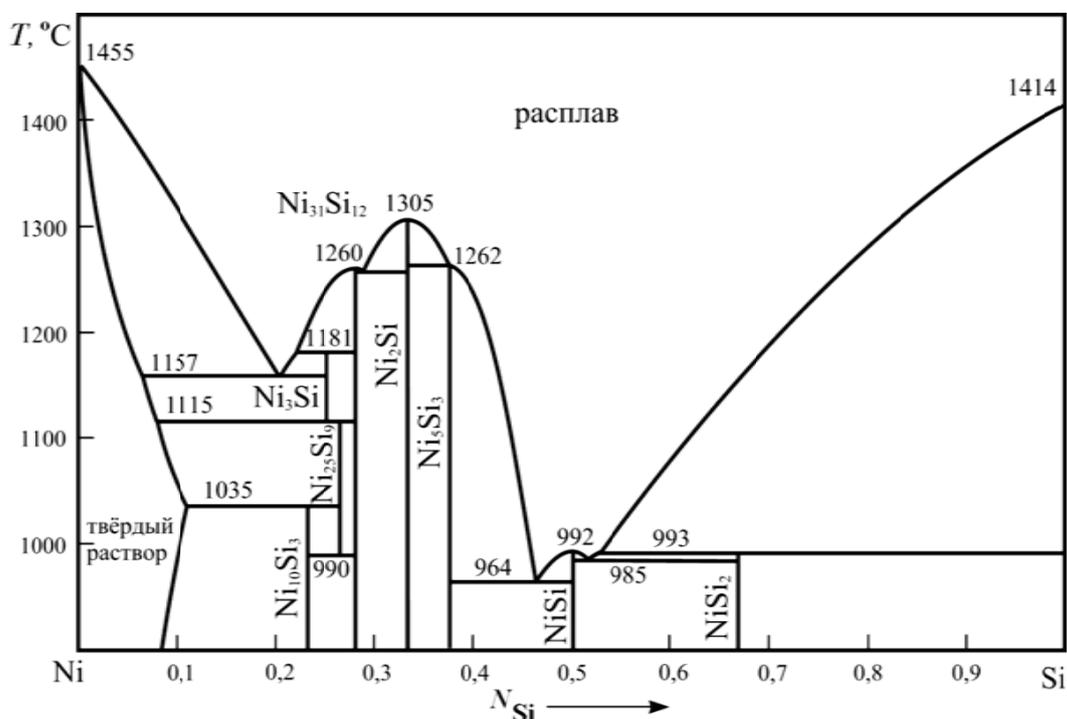


Рис. 2. Диаграмма состояния системы Ni–Si, рассчитанная в приближении теории субрегулярных растворов

Таблица 2

Параметры модели субрегулярного раствора для расплава (Дж/моль)

1 \ 2	Si	Ni
Si	0	-26269
Ni	-25970	0

Таблица 3

Параметры модели субрегулярного раствора для твёрдого раствора (Дж/моль)

1 \ 2	Si	Ni
Si	0	0
Ni	6000	0

Константы, характеризующие процесс перехода вещества в жидкое состояние

Фаза на литературной диаграмме	Вещество	Температура плавления, °С	Характер плавления	lg K, A/T + B	
				A	B
β_1^*	Ni ₁₀ Si ₃ *	1035		-18536	8,280
β_2^*	Ni ₂₅ Si ₉ *	1115		-25712	3,073
β_3	Ni ₃ Si	1181	Инконгруэнтно	-2052	-0,275
γ	Ni ₃₁ Si ₁₂	1260	Конгруэнтно	-20430	-5,412
δ	Ni ₂ Si	1305	Конгруэнтно	-1491	-0,460
θ	Ni ₅ Si ₃	1262	Инконгруэнтно	-3354	-1,779
NiSi	NiSi	992	Конгруэнтно	-972	-0,374
NiSi ₂	NiSi ₂	993	Инконгруэнтно	-6170	3,215

*Указаны температуры фазовых переходов.

Заключение

Проведен термодинамический анализ системы Ni–Si. С использованием модели субрегулярных растворов рассчитана линия ликвидус диаграммы состояния этой системы. Полученный набор термодинамических характеристик может быть использован в ходе моделирования фазовых равновесий, реализующихся в более сложных системах.

Работа выполнена в рамках реализации научной программы Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2011 годы)», код проекта – 10955), а также при финансовой поддержке РФФИ, грант № 11-08-12046-офи-м-2011.

Литература

1. Dynamics of phase transformation of Cu–Ni–Si alloy with super-high strength and high conductivity during aging / L. Qian, L. Zhou, P. Zhi-yong et al. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2010. – Vol. 20 – P. 1006–1011.
2. Вольхин, А.И. Анодная и катодная медь / А.И. Вольхин, Е.И. Елисеев, В.П. Жуков. – Челябинск: ЮУКИ, 2001. – 431 с.
3. Киткина, М.Г. Физико-химический фазовый анализ литых и термически обработанных сплавов системы Cu–Ni–Si / М.Г. Киткина, Р.В. Седлецкий, Н.П. Капитонова // Заводская лаборатория. – 1980. – Т. 46, № 11. – С. 995–998.
4. Бурылев, Б.П. О применении теории регулярных растворов к жидким сплавам кремния с элементами II–V периодов / Б.П. Бурылев // Известия вузов. Черная металлургия. – 1963. – № 8. – С. 35–40.
5. Hardy, H.K. A «sub-regular» solution model and its application to some binary alloy systems / H.K. Hardy // Acta metallurgica. – 1953. – Vol. 1. – P. 202–209.
6. Хансен, М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М.: Металлургиздат, 1962. – Т. 2. – 880 с.
7. Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition / Ed. T.B. Massalski. – ASM International, Materials Park, Ohio. – 1990. – Vol. 3. – P. 2859–2861.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справ.: в 3 т. / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1999. – Т. 3, кн. I. – 880 с.
9. Глушко, В.П. Термические константы веществ. База данных / В.П. Глушко. – <http://www.chem.msu.su/>

Поступила в редакцию 21 июня 2012 г.

THERMODYNAMIC MODELING OF LIQUIDUS LINE OF Ni–Si SYSTEM

Liquidus line of Ni–Si system has been calculated, using theories of regular and subregular solutions. Theory of regular solutions does not describe the diagram satisfactorily. Results of calculations using theory of subregular solutions are in good agreement with literature data. Energy parameters of the theory of subregular solutions have been defined. These data may be used for thermodynamic modeling of more complicated systems.

Keywords: theory of regular solutions, theory of subregular solutions, phase diagram of Ni–Si system.

Samoylova Olga Vladimirovna – Engineer, Department of Physical Chemistry, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Самойлова Ольга Владимировна – инженер, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: samoylova_o@mail.ru

Makrovets Larisa Aleksandrovna – Programmer, Department of Physical Chemistry, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Макровец Лариса Александровна – программист, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: samoylova_o@mail.ru

Mikhailov Gennady Georgievich – Dr. Sc. (Technical), Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Михайлов Геннадий Георгиевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: samoylova_o@mail.ru

Trofimov Evgeny Alekseevich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Department of General Metallurgy, South Ural State University, Zlatoust Branch. 16 Turgenev street, Zlatoust, Chelyabinsk region, 456209.

Трофимов Евгений Алексеевич – кандидат химических наук, доцент, кафедра общей металлургии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456209, Челябинская обл., г. Златоуст., ул. Тургенева, 16.

E-mail: tea7510@rambler.ru

ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ МЕДНОЙ МИКРОПОВЕРХНОСТИ В РАСТВОРЕ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 22...48 °С

Е.В. Шарлай, Б.А. Марков, А.Г. Рябухин

Потенциодинамическим методом исследовано влияние температуры на параметры электрохимического окисления медной поверхности кольцевого микроэлектрода и химическое взаимодействие анодных продуктов с компонентами щелочного электролита. Показано, что вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала может быть использована для изучения структурно-динамических свойств растворов электролитов.

Ключевые слова: анодное окисление меди, кольцевой микроэлектрод, структурно-динамические свойства раствора.

Введение

В методе вольтамперометрии в качестве рабочих используются медные электроды различных конструкций, наиболее перспективными из которых являются микроэлектроды, характеризующиеся быстрым установлением стационарного двойного электрического слоя, малым омическим вкладом в измеряемые токи и другими преимуществами перед обычными электродами.

Поведение меди в кислых электролитах изучено широко и подробно, сведения же по анодному окислению меди в щелочных электролитах малочисленны и противоречивы. Недостаточно сведений, освещающих вопрос влияния температуры на параметры окисления меди, что и обусловило направленность данной работы. Кроме того, так как молекулы воды в двойном электрическом слое принимают непосредственное участие в процессах окисления меди, структурные преобразования водного каркаса должны повлиять на ход электрохимических зависимостей. Этот факт проверяется в данной работе сопоставлением экспериментальных данных по анодному окислению с литературными данными по известным температурным точкам конформационных переходов в структуре воды, среди которых наиболее известны следующие: максимум плотности при 4 °С; вязкость воды до 30 °С возрастает с повышением давления, минимум теплоемкости наблюдается при 35 °С, минимум отношения объемной и сдвиговой вязкостей находится при 40 °С, изотермическая сжимаемость имеет минимум при 45 °С.

Методика эксперимента

Для исследования электрохимического поведения меди в щелочи применялась трехэлектродная ячейка, описанная в [1]. Потенциал измерен относительно нормального водородного электрода (НВЭ). При снятии I , φ -кривых температура поддерживалась с помощью жидкостного циркуляционного термостата УН8 и дополнительно контролировалась термометром с точностью $\pm 0,1$ °С. Потенциодинамический режим обеспечивался потенциостатом ПИ-50-1 (погрешность регулирования потенциала $\pm 0,5$ мВ) и программатором ПР-8. Вольтамперограммы регистрировались двухкоординатным самописцем ЛКД4-003. Изучен интервал температур 22...48 °С с шагом в 1–2 °С. Деаэрирование перед опытом не производилось.

Электролит (КОН, $C_m = 4$ моль/л) готовился из реактива фирмы LACHEMA (Чехословакия) марки ч.д.а. на дистиллированной воде. Воспроизводимость данных по анодной максимальной силе тока подтверждается согласием трех I , φ -кривых для каждой температуры и скорости развертки потенциала. Интервал скоростей составлял от 0,001 до 0,1 В/с.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлен общий вид кривой, полученной в 4 М КОН на кольцевом медном микроэлектроде в интервале потенциалов от выделения кислорода до выделения водорода (путь развертки потенциала: $\varphi_{ст} \rightarrow$ анодная область \rightarrow катодная область $\rightarrow \varphi_{ст}$). Анодный пик А и катодный К примерно одинаковы по высоте с небольшим преобладанием анодного пика, что может

свидетельствовать о химическом распаде (растворении) продуктов окисления в прилегающем слое электролита.

Максимумы с увеличением скорости развертки потенциала раздвигаются по оси потенциалов дальше друг от друга (увеличивается степень необратимости процесса), максимальные токи закономерно увеличиваются, изменяется форма кривой.

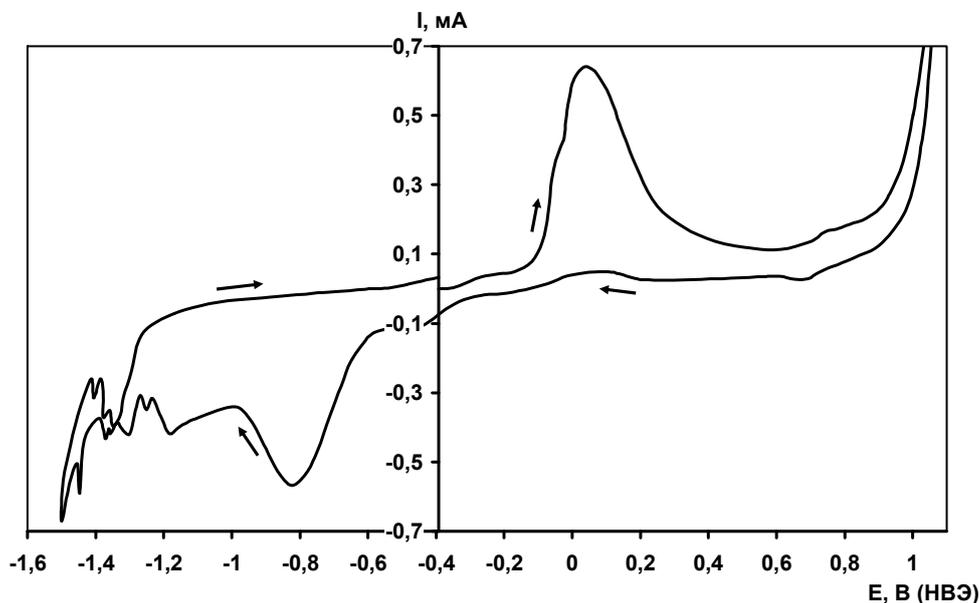


Рис. 1. Вольтамперограмма, зафиксированная на кольцевом медном электроде в 4 М КОН (20 °С, 0,05 В/с)

Область вольтамперограммы, соответствующая основному окислению меди со всеми особенностями, выделена на рис.2. Кривые при средних скоростях развертки потенциала (0,005...0,02 В/с) представляют собой три четко выраженных перекрывающихся пика. Кроме того, в области потенциалов $-0,35...-0,2$ В (НВЭ) регистрируется слабо выраженный пик (см. рис. 1), практически независимый от скорости развертки потенциала, относимый по литературным данным [2] к образованию Cu_2O по реакции:

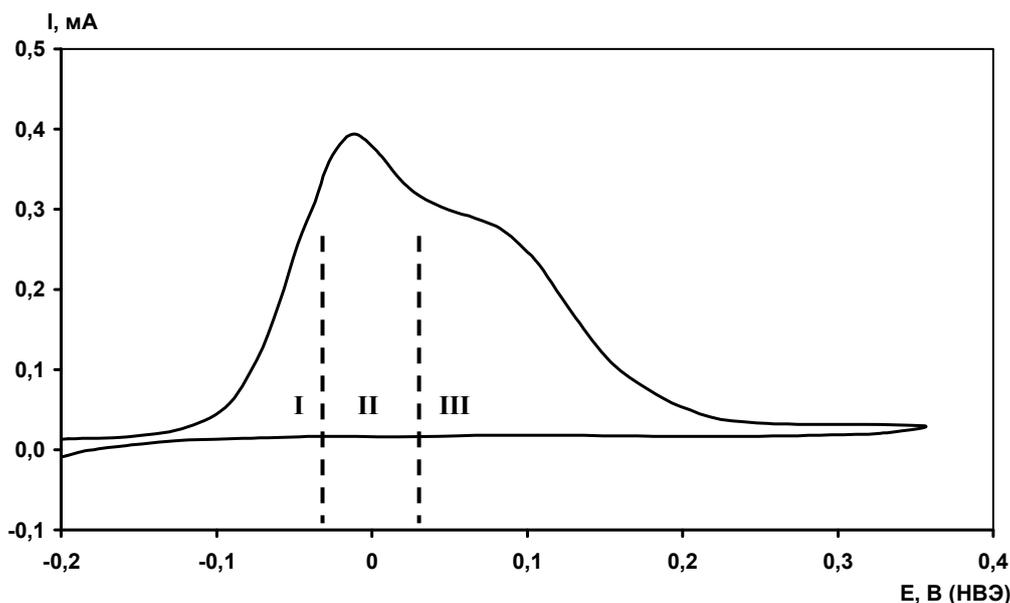
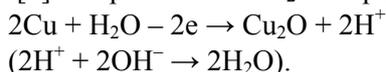


Рис. 2. Вольтамперограмма окисления меди в 4 М КОН (25 °С, 0,01 В/с)

Потенциалы двух последних пиков (области II, III) по литературным данным соответствуют процессам окисления меди до CuO (основа) и Cu(OH)₂ по реакциям [3]:



Потенциал процесса, соответствующего области III, достигается уже после начала пассивации.

Для исследования связи анодных и катодных максимумов с помощью метода циклической вольтамперометрии варьировалась глубина анодной поляризации с последующим катодным восстановлением. Результаты говорят о том что, возможно, появление плеча в области I связано с образованием особой фазы, сходной по строению и составу с фазой в области II (CuO), но отличающейся энергетически (менее стабильной, если исходить из смещения соответствующего катодного пика в более положительную область потенциалов). Не исключён вариант появления здесь «размерных эффектов»; точно на данном этапе работы сказать затруднительно. Циклическая вольтамперометрия показала, что все анодные процессы на меди в щелочной среде, кроме соответствующего анодному пику в области 0,7...0,8 В (см. рис. 1) (образование Cu₂O₃ [4]), являются необратимыми, поскольку отвечающие им катодные пики смещены более чем на 0,2 В от потенциала анодного максимума.

Определение лимитирующей стадии процесса при потенциалах вплоть до максимума тремя способами показало, что во всем использованном интервале температур 22...48 °С окисление меди проходит в диффузионно-кинетической области.

1. Аппроксимация зависимости силы тока максимума от корня квадратного из скорости развертки логарифмической функцией дала лучшие по коэффициентам корреляции результаты, чем линейная, что соответствует кинетическому (либо смешанному) контролю процесса.

2. С.В. Горбачевым показано, что разнообразные электрохимические реакции удовлетворительно выражаются уравнением, сходным по смыслу с уравнением для скорости химических реакций Аррениуса:

$$i = K \cdot \exp(-E_a/(RT)),$$

где i – плотность тока процесса; K – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; E_a – эффективная энергия активации. Построив логарифмическую зависимость силы тока (перенапряжения) от обратной абсолютной температуры ($\ln I - 1/T$), можно судить о природе контроля процесса по расчетной величине E_a (табл. 1) (термокинетический метод).

Величина эффективной энергии активации E_a при концентрационной поляризации близка к энергии активации диффузии и энергии активации вязкости растворителя (14...18 кДж/моль), при химической поляризации E_a электрохимических реакций имеет значения, близкие к обычным значениям энергии активации реакций в растворах (80...125 кДж/моль). Таким образом, полученные значения эффективной энергии активации анодного процесса при перенапряжениях 0,32, 0,38 и 0,40 В (восходящая ветвь вольтамперограммы) также указывают на прохождение его в области смешанной кинетики, причём, с уменьшением развертки потенциала и увеличением перенапряжения вклад диффузионных ограничений увеличивается (15,2 кДж/моль при 0,4 В).

Таблица 1
Эффективная энергия активации реакции окисления меди при перенапряжениях 0,32, 0,38 и 0,40 В (восходящая анодная ветвь)

V_p , мВ/с	E_a , кДж/моль		
	0,32 В (подъем кривой)	0,38 В	0,40 В (область максимума)
0,100	45,0	38,4	36,2
0,050	45,6	35,7	31,1
0,020	37,7	28,8	15,2

3. Для применения третьего способа определения природы поляризации были собраны данные по координатам (перенапряжение, сила тока) девяти точек, расположенных на восходящей ветви анодной кривой. Данные обрабатывались в аррениусовских координатах, после чего были получены зависимости расчётной энергии активации процесса от перенапряжения (рис. 3).

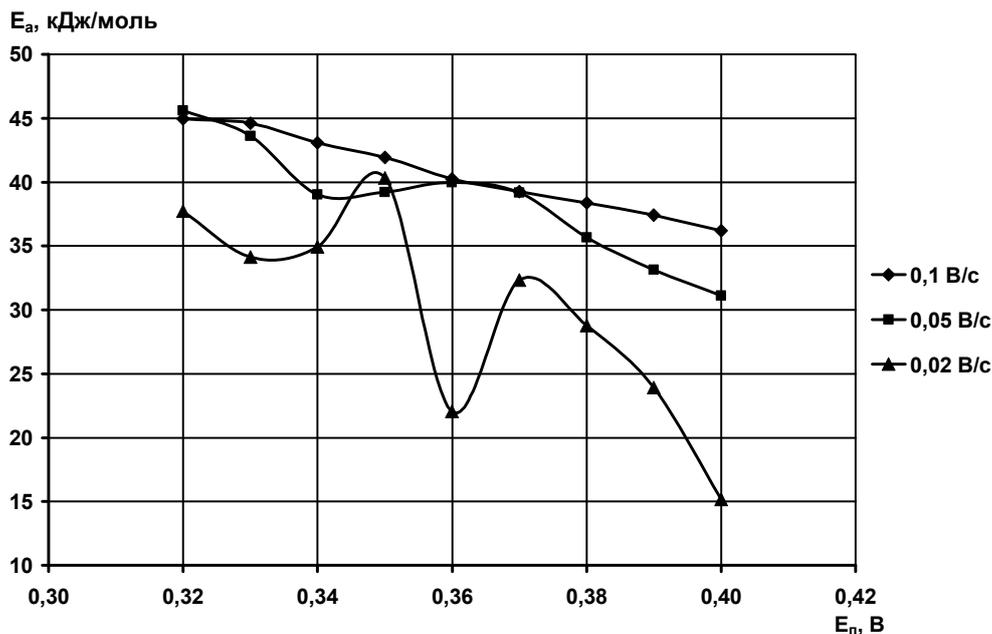


Рис. 3. Зависимость эффективной энергии активации процесса анодного окисления меди в 4 М KOH от перенапряжения

Из рис. 3 видно, что величины E_a (14...46 Дж/моль) говорят о прохождении анодного процесса для малых перенапряжений (0,32...0,39 В) в области смешанной кинетики, при перенапряжениях выше 0,39 В процесс окисления начинает контролировать в значительной степени диффузия электроактивных частиц. При этом кинетическая составляющая скорости процесса выражается в уменьшении эффективной энергии активации с ростом поляризации – параметра, связанного с энергией электрического поля.

Данная зависимость практически линейна только при максимальной применяемой скорости развертки потенциала, когда получаемые вольтамперограммы сглажены до одного анодного пика. При меньших скоростях развертки она экстремальна в области 0,34... 0,37 В, что совпадает с появлением на вольтамперограммах дополнительного пика в области I (см. рис. 2). Это может также указывать на прохождение при этих потенциалах отличного от проходящего при потенциале максимума окислительного процесса.

Механизм образования осадка (фазовый, адсорбционный), образующегося на электроде, оценивали по зависимостям потенциала максимума вольтамперограммы от корня квадратного, либо логарифма скорости развертки потенциала. Если зависимость потенциала от корня квадратного линейна – осадок имеет фазовую природу. Линейная зависимость потенциала от логарифма скорости развертки указывает на адсорбционный характер осадка. Как было установлено с учётом коэффициентов корреляции аппроксимирующих зависимостей, получающийся осадок имеет фазовую природу при температурах 22...28, 32, 38, 44, 46...48 °С, при 30, 33...37, 40...43, 45 °С образуется адсорбционный осадок.

Количество электронов, участвующих в процессе, проходящем при потенциале максимума, рассчитывалось по формуле, предложенной А.Г. Рябухиным для необратимых процессов:

$$I_m/I_\Delta = (2,9951(\alpha n_e)^{1/2}) / (1,545 - 2,01 \cdot \Delta E).$$

Здесь I_m – максимальный ток вольтамперограммы; I_Δ – ток, отстоящий на расстоянии Δ от максимального тока; ΔE – разность потенциалов максимума и потенциала Δ ; $\alpha = 0,5$ для растворов.

При этом расчёт вели по кривым, полученным при наименьшей использованной скорости развертки, ближайшей к стационарным условиям (0,001 В/с). За потенциал Δ принимали потенциал перегиба восходящей ветви вольтамперограммы окисления меди, соответствующий первому значительному максимуму дифференциальной кривой, т. е. точке перегиба вольтамперограммы. Результаты расчётов представлены в табл. 2. Как видно из таблицы, при всех температурах количество электронов близко к единице, что соответствует литературным данным и учитывалось в расчётах.

Таблица 2
Количество электронов, участвующих в процессе, соответствующем максимуму кривой окисления меди ($V_p = 0,001$ В/с)

$t, ^\circ\text{C}$	n_e
24	1,03
30	1,01
33	0,83
34	0,94
35	0,87
36	0,74
37	0,86
40	0,86
43	0,91
45	0,82

Полученные в графической форме температурные зависимости силы тока и потенциала анодного максимума вольтамперограмм имеют сложный экстремальный вид (рис. 4 и 5), воспроизводимый при всех скоростях развертки, хотя в литературе широко распространено мнение о монотонности температурной зависимости силы тока и потенциала процесса как характеристик его скорости. Соответственно представленным данным расчёт эффективной энергии активации электрохимического процесса окисления возможен только в приближенном варианте.

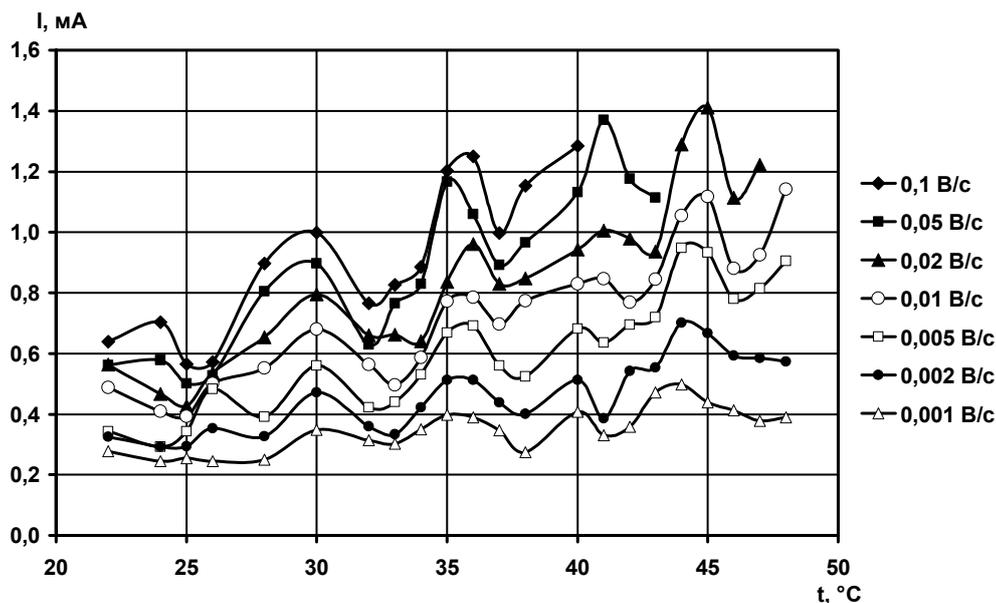


Рис. 4. Температурная зависимость силы тока анодных максимумов окисления меди в 4 М КОН при различных скоростях развертки потенциала

Сила тока процесса имеет общую тенденцию – с повышением температуры увеличиваться, а потенциал сдвигается в отрицательную область. Максимумы по силе тока располагаются при температурах: 30, 35–36, 40–41, 44–45 °C. Очевидна корреляция с вышеприведенными данными по механизму образования осадка: в этих точках анодный осадок охарактеризован как адсорбционный. Интересно то, что явно выделяется область 35–36 °C, коррелирующая со значением нормальной температуры тела человека, а интервал 30...45 °C является диапазоном возможности существования теплокровных организмов. На основании этого выдвинута гипотеза о связи экстремальных температурных точек полученных зависимостей с конформационными переходами в структуре воды и водных растворах электролита, происходящими при повышении температуры, поскольку в литературе содержатся многочисленные указания на соответствие величин обнаруженных нами экстремальных температур изменениям физических свойств воды и водных растворов.

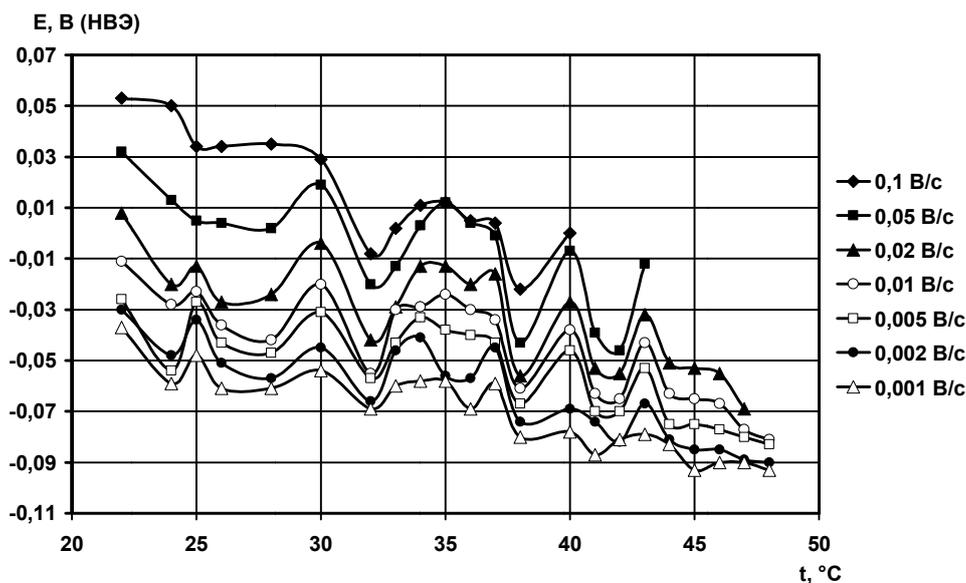


Рис. 5. Температурная зависимость потенциала анодных максимумов окисления меди в 4 М КОН при различных скоростях развертки потенциала

Предложенная гипотеза объясняет полученные данные по температурным зависимостям электрохимических характеристик окисления меди, поскольку конформационные переходы в водном каркасе электролита закономерно должны приводить к отличному строению двойного электрического слоя на границе раздела фаз электрод/электролит, изменению энергии гидратации/дегидратации участвующих в процессе ионов, а следовательно, и другим величинам параметров вольтамперных кривых.

Установлено, что полученные температурные зависимости силы тока процесса окисления аппроксимируются следующим уравнением:

$$I = At + B + A_1 \sin(\omega_1 t + \varphi_1) + A_2 \sin(\omega_2 t + \varphi_2),$$

где $A, B, A_1, A_2, \omega_1, \omega_2, \varphi_1$ и φ_2 – эмпирические константы.

В результате подбора коэффициентов по данной формуле методом наименьших квадратов получены следующие результаты для усредненных по скоростям значений силы тока максимума (рис. 6). Кружками указаны усредненные экспериментально полученные точки. Пунктирная линия – результат аппроксимации по формуле. Уравнение описывает поведение отклика изучаемой системы медь/водный раствор гидроксида калия во всем использованном интервале температур при любой применявшейся скорости развертки.

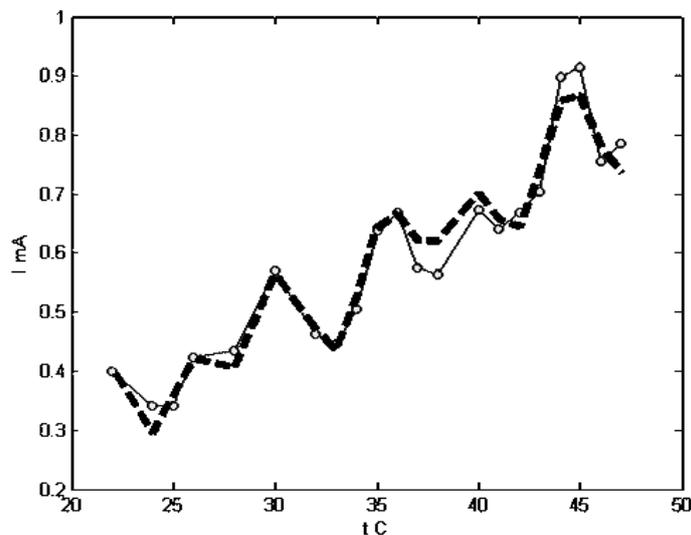


Рис. 6. Аппроксимирующая кривая для усредненных значений силы тока максимума анодного окисления меди в 4 М КОН

Физическая химия

Далее был проведен подбор коэффициентов аппроксимирующей зависимости для реальных значений силы тока максимумов, полученных при двух скоростях разверток потенциала: 0,002 и 0,02 В/с.

Результат для потенциала, возрастающего на 0,002 вольта в секунду, представлен на рис. 7 (обозначения те же, что и на рис. 6). Аппроксимирующая зависимость адекватно описывает полученные данные. Отметим, что в интервале 25...36 °С экспериментальные точки практически точно ложатся на подобранную кривую.

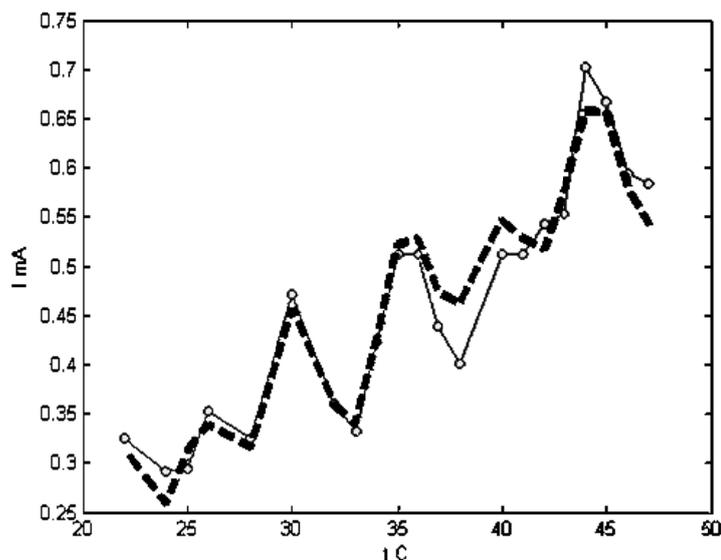


Рис. 7. Аппроксимирующая кривая для значений силы тока максимума анодного окисления меди в 4 М КОН ($V_p = 0,002$ В/с)

Совокупность коэффициентов подобранного уравнения, полученных для двух скоростей наложения потенциала и усредненных данных, представлена в табл. 3.

Таблица 3

Коэффициенты аппроксимирующего уравнения температурной зависимости силы тока максимума анодного окисления меди

V_p	A	B	A_1	ω_1	φ_1	A_2	ω_2	φ_2
0,02 В/с	0,0315	-0,2691	1,4082	-1,4583	-0,0807	0,8291	-1,1034	-0,0642
0,002 В/с	0,0147	-0,0569	1,3308	1,9152	-0,0539	0,8845	-2,3173	-0,0358
Средн.	0,0201	-0,1197	1,3588	0,8719	-0,0614	0,8354	-0,9292	-0,0466

Таким образом, результаты моделирования показали возможность аппроксимации получаемых температурных зависимостей анодной силы тока простым выражением, представляющим собой сумму двух синусоид, которое описывает получаемые в опытах данные при различных применяемых скоростях наложения потенциала на систему.

Суммарное количество электричества, прошедшее через систему к потенциалу максимума вольтамперограммы, вычисляли графическим интегрированием соответствующего участка экспериментальной кривой. Пример зависимости суммарного количества электричества от применяемой скорости развертки представлен на рис. 8, откуда можно сделать вывод о том, что весь использованный диапазон скоростей разверток потенциала делится на два поддиагона: 0,001...0,01 В/с, где величина количества электричества уменьшается в 5 раз с увеличением скорости, и на область 0,01...0,1 В/с, где количество электричества уменьшается в 4 раза. Зависимости с высокой точностью аппроксимируются степенными функциями (коэффициент корреляции не ниже 0,99, показатель степени колеблется в районе -0,65...-0,75).

Температурные зависимости суммарного Q симбатны описанным выше зависимостям силы тока анодного окисления меди (рис. 9).

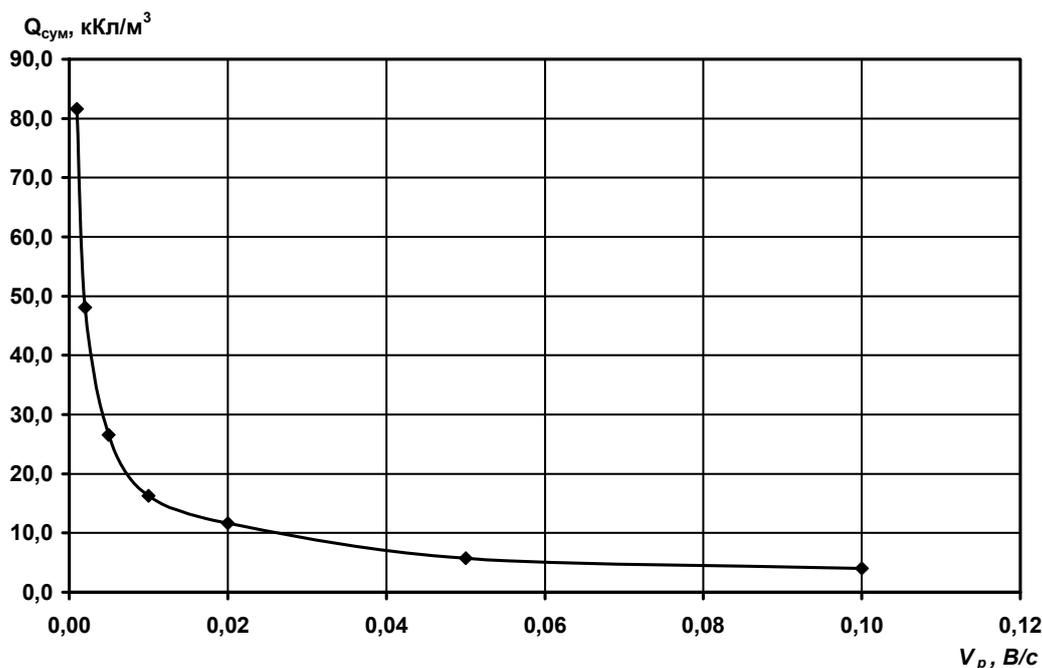


Рис. 8. Зависимость суммарного количества электричества, прошедшего через систему, от скорости развертки потенциала при 22 °С

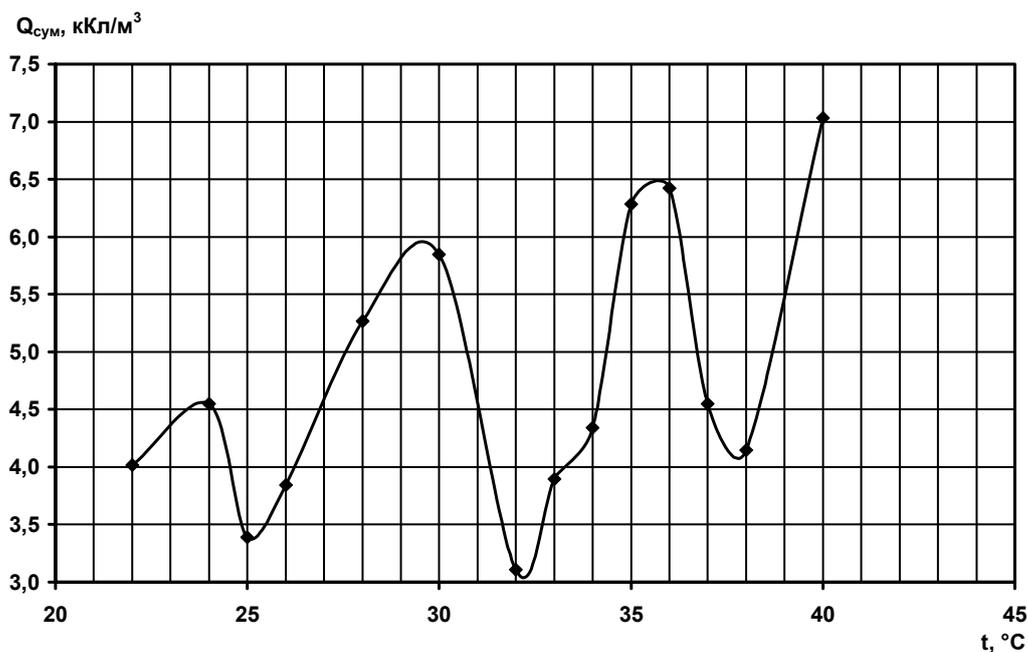


Рис. 9. Температурная зависимость суммарного количества электричества, прошедшего через систему

Фактически, приведённые факты являются доказательством того, что экстремальные температурные зависимости электрохимических параметров анодного окисления меди в щелочном электролите характерны для любой точки вольтамперограммы.

Хорошо известно, что образование пассивирующего слоя может происходить необратимо при параллельном протекании реакций ионизации металла и химического разложения пассивирующего слоя. Коллективом авторов под руководством Е.П. Гришиной (Институт химии растворов РАН) [5] разработана нелинейная модель, описывающая зависимость максимального тока от скорости развертки потенциала, которая основана на предположении об омическом контроле процессов окисления, и учитывающая химический распад первичного анодного продукта.

Физическая химия

Данная модель учитывает тот факт, что изменение сопротивления раствора в порах пассивирующей пленки в процессе образования анодных продуктов происходит благодаря изменению степени заполнения поверхности веществом плёнки. При этом считается, что толщина плёнки постоянна (двумерный рост). Изменение связано с прохождением анодной реакции и его связь с силой тока I выражается как $I = Q(d\theta/dt)$, где Q – количество электричества, необходимое для полного покрытия поверхности веществом плёнки. Однако степень заполнения поверхности изменяется не только с прохождением анодного процесса, но и в результате химического распада компонента плёнки при её взаимодействии с раствором. Поэтому выражение для силы тока переходит в следующее: $(d\theta/dt) = (I/Q - H(t,\theta))$, где $H(t,\theta) = k\theta$ (уравнение Аврами первого порядка для простейшего случая); k – константа скорости реакции разложения анодного продукта.

Данные уравнения были положены в основу выражения для зависимости тока в максимуме поляризационной кривой от скорости развертки потенциала:

$$I_m = (b V_p + a^2)^{1/2} + a,$$

где $b = (n_e F \rho \chi S^2 (1 - \theta_m)^2) / M$, $a = (H(t_m, \theta_m) Q) / 2$. Здесь n_e – количество электронов, участвующих в процессе, соответствующем максимуму вольтамперограммы (в данном случае, образование CuO); F – число Фарадея; ρ – плотность вещества пленки; χ – удельная электропроводность электролита в порах (с учетом ее температурной зависимости); S – геометрическая поверхность электрода; M – молекулярная масса вещества пленки.

Описанная модель была применена к части полученных экспериментальных данных по анодному окислению меди в растворе гидроксида калия. Для расчётов были выбраны координаты максимумов вольтамперограмм, полученных в пяти экстремальных и трёх промежуточных температурных точках (25, 28, 30, 32, 34, 35, 36, 38 °C) в диапазоне разворотов потенциала 0,01...0,1 В/с как наиболее употребляемом исследователями. Полученные результаты сведены в табл. 4.

Таблица 4

Коэффициенты уравнения и расчётные характеристики нелинейной модели процесса химического распада анодных продуктов на меди в 4 М КОН при потенциале максимума и различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	$a, \text{A}/\text{m}^2$	$b, (\text{A}^2 \cdot \text{c}) / (\text{В} \cdot \text{m}^4)$	θ_m	k, c^{-1}	$Q_0, \text{Кл}/\text{m}^2$	$\delta, \text{м}$
25	1160,66	4,49E+07	0,990	1,1	2091,4	2,7E-07
28	1614,20	1,47E+08	0,982	0,7	4603,5	6,0E-07
30	2088,21	1,39E+08	0,983	0,8	5102,8	6,6E-07
32	1760,06	5,56E+07	0,990	1,5	2349,4	3,0E-07
34	1707,58	1,34E+08	0,984	1,0	3395,7	4,4E-07
35	2208,73	2,76E+08	0,977	0,7	6306,8	8,2E-07
36	2371,75	2,48E+08	0,978	0,8	6057,6	7,9E-07
38	2242,70	1,93E+08	0,981	2,3	1957,6	2,5E-07

В графической форме данные расчётов представлены на рис. 10–12.

Судя по графику (рис. 10), величина степени заполнения поверхности электрода анодным осадком с температурой меняется немонотонно в интервале значений 0,97...0,99, что в целом близко к единице и указывает на значительную степень пассивации поверхности электрода. При температурах 28...30 и 35 °C степень пассивации поверхности электрода минимальна, что явно соответствует увеличенному анодному току при потенциале максимума вольтамперограммы в этих температурных точках.

Температурная зависимость константы скорости химического распада CuO на границе раздела фаз при его взаимодействии с компонентами раствора щелочного электролита также носит экстремальный характер (рис. 11). При температурах 28...30 и 35 °C константа имеет минимальное значение, следовательно, в данных условиях скорость химического распада оксидов меди ниже, из чего можно сделать вывод о том, что образующаяся оксидно-гидроксидная масса не мешает дальнейшему окислению меди.

Толщина анодного осадка с увеличением температуры также меняется неравномерно. Ход зависимости на рис. 12 говорит о том, что при температурах 30 и 35 °C анодный осадок максимален по толщине, скорее всего имеет рыхлую трехмерную структуру, которая не обеспечивает эффективную пассивацию рабочей поверхности электрода, что и выражается в увеличенном анодном токе.

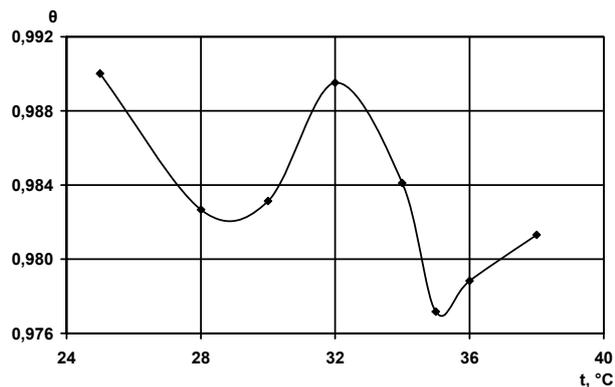


Рис. 10. Температурная зависимость величины степени заполнения поверхности электрода осадком при потенциале анодного максимума

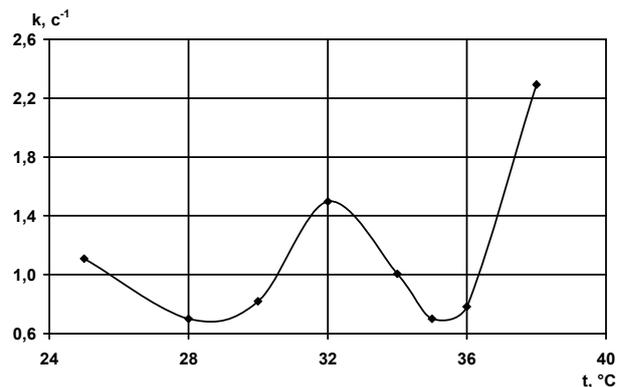


Рис. 11. Температурная зависимость константы скорости химического распада анодного осадка при потенциале анодного максимума

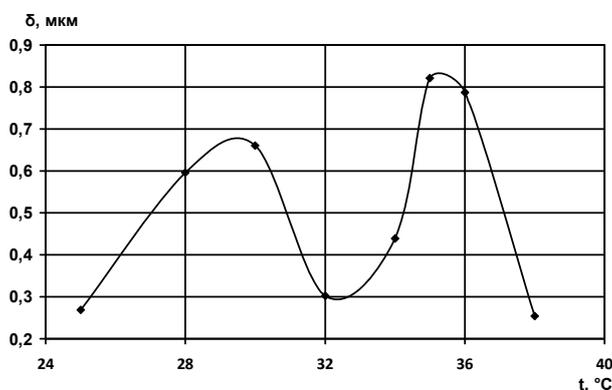


Рис. 12. Температурная зависимость толщины осадка, образующегося при потенциале анодного максимума

Полученные результаты коррелируют с данными по природе образования анодного осадка, так как было установлено, что именно при температурах 30 и 35 °С образуется адсорбционный осадок, для которого характерна развитая в значительной степени (пористая) поверхность.

Выводы

1. Исследование кинетики анодного растворения медной микроповерхности выявило диффузионно-кинетическое лимитирование процесса при потенциале токового максимума вольтамперограммы.

2. Механизм образования анодных продуктов зависит от температуры в системе.

3. Экспериментально на примере системы медь – водный раствор гидроксида калия обнаружены описанные в литературе точки смены структуры электролита (для использованного интервала температур), что говорит о реальной возможности использования электрохимических методов исследования, в частности вольтамперометрии, с линейной разверткой потенциала для изучения структурно-динамических свойств растворов.

Литература

1. Рябухин, А.Г. Вольтамперометрическое исследование электрохимических характеристик анодного процесса на кольцевом медном микроэлектроде в щелочной среде / А.Г. Рябухин, Е.В. Шарлай // Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-10): доклады Десятой междунар. конф., 10–12 окт. 2007 г.: в 2 т. – Кемерово: Кузбассвузиздат, 2007. – Т. 2. – С. 159–162.

2. Оксидные пленки и электрокапиллярное поведение окисленной меди в растворах КОН / В.И. Наумов, Н.В. Салина, И.В. Китаев, Е.А. Федорова // Электрохимия. –1993.– Т. 29, № 8. – С. 1003–1007.

3. Abd El Haleem, S.M. Electrochemical behavior of copper in alkaline-sulfide solutions / S.M. Abd El Haleem, E.E. Abd El Aal // Corrosion. – 2006. – Vol. 62. – № 2. – P. 121–128.

4. Ланина, С.Я. О реакциях выделения водорода на медном катоде и анодном окислении меди в кислых и щелочных растворах / С.Я. Ланина, З.А. Иофа // Электрохимия. – 1969. – Т.5, № 3. – С. 359.

5. Носков, А.В. Кинетика анодного окисления металлов в сернокислых электролитных средах в условиях нестабильности продуктов электрохимической реакции / А.В. Носков, Е.П. Гришина // Химия растворов и технология жидкофазных материалов. Достижения и перспективы: сб. науч. тр. – Иваново, 2006. – С. 64–71.

Поступила в редакцию 4 июля 2012 г.

FEATURES OF COPPER MICROSURFACE'S ANODIC BEHAVIOUR IN POTASSIUM HYDROXIDE SOLUTION AT 22...48 °C

The temperature influence on electrochemical oxidation's parameters of the copper ring microelectrode's surface and temperature influence on chemical interaction of anodic products with alkaline electrolyte's components were investigated by potentiodynamic method. It is shown that the linear sweep voltammetry can be used for studying of structural-dynamic properties of electrolyte's solutions.

Keywords: copper anode oxidation, ring microelectrode, structural-dynamic solution properties.

Sharlay Ekaterina Valerevna – PhD (Chemistry), Associate professor, Inorganic Chemistry Subdepartment, South Ural state university. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Шарлай Екатерина Валерьевна – кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.
E-mail: sharlayev@rambler.ru

Markov Boris Anatolevich – PhD (Physics and Mathematics), Associate professor, Mathematical Analysis Subdepartment, South Ural state university. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Марков Борис Анатольевич – кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра математического анализа, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.
E-mail: smrx1969@mail.ru

Ryabukhin Aleksandr Grigorevich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Physical Chemistry Subdepartment, South Ural state university. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Рябухин Александр Григорьевич – доктор химических наук, профессор, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.
E-mail: ryabukhin@inbox.ru

Краткие сообщения

УДК 547.831, 547.831.7, 547.831.78

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ АЛЛИЛЗАМЕЩЕННЫХ ТИО(ОКСИ)ХИНОЛИНОВ

Е.А. Шманина, Е.В. Барташевич, Д.Г. Ким

Выполнен конформационный анализ молекулярных структур замещенных в положении 2 и 8 аллилтио- и аллилоксихинолинов. Показано, что конформационные состояния, включающие внутримолекулярные водородные связи N...H–S, могут препятствовать образованию межмолекулярных взаимодействий по основному центру – атому азота хинолинового кольца. Данные состояния способствуют стабилизации геометрии со сближенными реакционными центрами, ведущими к продуктам йодциклизации, наблюдаемым в эксперименте.

Ключевые слова: тιο(окси)хинолины, внутримолекулярная водородная связь, конформационный анализ.

Введение

Теоретическое исследование строения молекулярных систем, включающее конформационный анализ, позволяет выявить весь набор пространственных форм молекул и определить порядок их расположения в энергетической шкале согласно внутримолекулярным взаимодействиям [1, 2]. Необходимость проведения конформационного анализа при изучении реакционной способности новых органических соединений продиктована тем, что форма молекулы, наличие и сила сопряжения, возможность возникновения стерических препятствий, экранирующих доступность реакционных центров, выступают прямыми факторами, количественный учет которых может позволить контролировать условия эффективного синтеза полезных соединений.

Важным этапом исследования условий протекания реакции йодциклизации [3] является выявление конформационных структурных факторов, определяющих особенности электронного строения 2- и 8-аллилтио(окси)хинолинов, имеющих разнообразные донорные центры, которые могут активно вступать во взаимодействие с молекулами растворителей и реагентов. Например, в реакции йодциклизации, протекающей в избытке йода [4, 5], на первой стадии высока вероятность образования галогенных связей D...I–I, где D = N, O, S, C – основные центры, выступающие донорами электронов в структурах аллилтио-(окси)хинолинов.

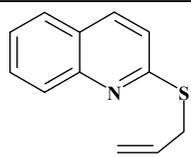
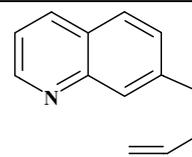
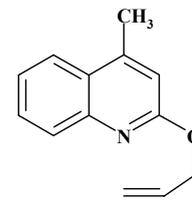
Цель данной работы – установление влияния конформационной подвижности S-аллильного и O-аллильного заместителя в положениях 2 и 8 тιο(окси)хинолинола на предпочтительность формирования комплексов с йодом, выступающих интермедиатами в реакции йодциклизации. Сформулированы следующие задачи: выполнить конформационный анализ аллилзамещенных тιο(окси)хинолинов; сравнить стерическую доступность электронодонорных центров, которые имеют потенциальную возможность связывать молекулярный йод за счет образования галогенных связей.

Экспериментальная часть

Конформационный анализ для изолированных молекулярных структур соединений (см. таблицу) проводился с использованием алгоритма Balloon [6, 7]. На стадии отбора наиболее вероятных конформационных состояний последовательно привлекались программы для полуэмпирических (RM1) квантово-химических расчетов МОРАС [8] и Conformers [9].

В процессе генерирования конформационных изомеров для каждой структуры получено от шести (для тιοхинолинов) до восьми (для 8-аллилоксихинолина) наиболее вероятных структур с диапазоном полных энергий (ΔE_{total}): 1,2 ккал/моль – для 8-аллилтиохинолина; 1,4 ккал/моль – для 8-аллилоксихинолина; 4,3 ккал/моль – для 2-аллилтиохинолина; 7,2 ккал/моль – для 2-аллил-4-метилоксихинолина (см. таблицу).

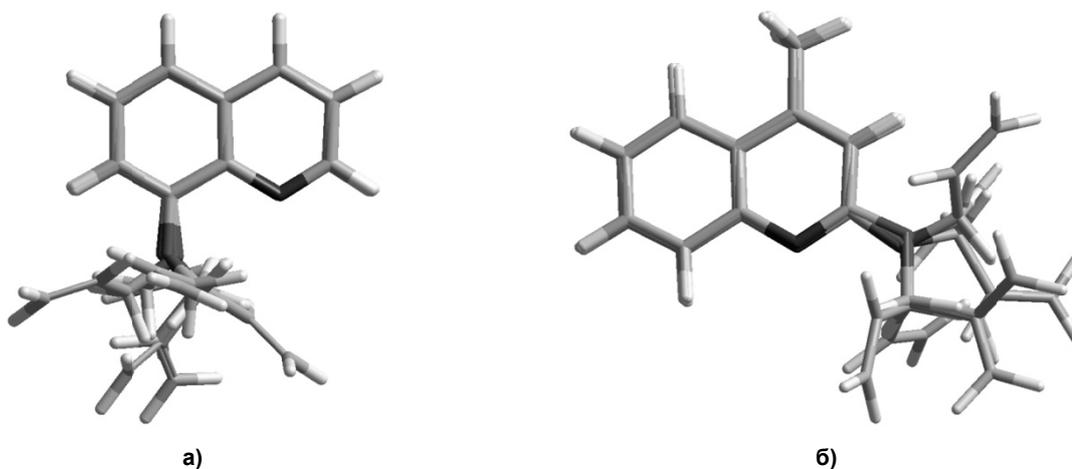
Теплоты образования и типы конформационных изомеров

Объект исследования	Тип изомера	$\Delta H_{обр}$, ккал/моль	Объект исследования	Тип изомера	$\Delta H_{обр}$, ккал/моль
 2-аллилтиохинолин	1	60,28	 8-аллилтиохинолин	2	27,14
	3	60,46		1	27,71
	5	60,61		3	27,94
	6	63,97		1	28,21
	6	64,14		4	28,30
	6	64,57		3	28,55
 8-аллилоксихинолин	2	27,14	 2-аллил-4-метилоксихинолин	1	13,41
	6	27,72		1	13,73
	3	27,94		2	14,44
	4	28,21		2	14,92
	6	28,26		6	18,61
	4	28,30		5	19,03
	6	29,81		6	20,60
	5	30,29			

Обсуждение результатов

Исходя из полученных результатов выделяются общие структурные особенности конформационных изомеров. Конформационные состояния могут быть объединены в группы, в которых структура стабилизирована одной или несколькими внутримолекулярными водородными связями типа C–H...N:

- взаимодействие атома азота с двумя атомами водорода заместителя, принадлежащим разным атомам углерода одинарной C–C-связи аллильного заместителя (тип 1);
- взаимодействие атома азота с двумя атомами водорода заместителя, принадлежащим одному атому углерода одинарной C–C-связи аллильного заместителя (тип 2);
- взаимодействие атома азота с одним атомом водорода при атоме углерода, связанным с атомом серы или кислорода (тип 3);
- взаимодействие атома азота с атомом водорода заместителя, связанного с атомом углерода при двойной связи, не являющимся концевым (тип 4);
- взаимодействие атома азота с атомом водорода, связанного с концевым атомом углерода при двойной связи аллильного заместителя (тип 5);
- отсутствие близко расположенных к атому азота атомов водорода аллильного заместителя (тип 6).



Суперпозиции конформеров: а – 8-аллилоксихинолина; б – 2-аллил-4-метилоксихинолина

Разнообразие положений аллильного заместителя по отношению к хинолиновому кольцу показано на рисунке. Однако к энергетически более выгодным конформационным состояниям приводит одновременное образование двух водородных связей азота: либо с водородом при двойной

связи и метиленовой группы, либо с двумя атомами водорода метиленовой группы аллильного заместителя.

При анализе полных энергий конформационных изомеров очевидно, что аллильный заместитель в наиболее энергетически низких конформациях ориентирован таким образом, что экранирует самый сильный в молекуле нуклеофильный центр – атом азота хинолинового кольца.

Выводы

Для энергетически предпочтительных конформационных состояний тии(окси)хинолинов, имеющих аллильные заместители в положении 2 и 8, характерно экранирование атома азота хинолинового кольца, что приводит к стабилизации геометрии молекулы со сближенными реакционными центрами – атомов азота и углерода аллильной группы.

Такое конформационное состояние может выступать существенным препятствием к образованию взаимодействий с молекулярным йодом по атому азота, являющемуся самым сильным основным центром в молекуле. Этот фактор способствует образованию взаимодействий с реагентом по альтернативным донорным центрам – атому серы или кислорода, а также атому углерода аллильной группы, что способствует протеканию очередной стадии реакции галогенциклизации.

Литература

1. Дашевский, В.Г. Конформационный анализ органических молекул / В.Г. Дашевский. – М.: Химия. – 1982. – 272 с.
2. Comparative conformational analysis of isolated rotamers in methylamides of n-acetyl- α -L-amino acids / M.S. Kondratiev, A.A. Samchenko, V.M. Komarov, A.V. Kabanov // *Mathematical models in biology, ecology and chemistry*. – 2006. – Vol. 2. – P. 444–454.
3. Ким, Д.Г. О механизме галогенциклизации 8-аллилтиохинолинов / Д.Г. Ким // *Известия Челябинского научного центра*. – 2001. – Вып. 3, №12. – С. 56–59.
4. Ким, Д.Г. Галогенциклизация 8-аллилтиохинолина / Д.Г. Ким // *Химия гетероциклических соединений*. – 1997. – № 8. – С. 1133–1135.
5. Ким, Д. Г. Синтез и галогенциклизация 2-алкенилтиохинолинов / Д. Г. Ким // *Химия гетероциклических соединений*. – 2008. – № 11. – С. 1664–1668.
6. Mikko, J. Generating conformer ensembles using a multiobjective genetic algorithm / J. Mikko, Mark S. Vainio and // *Journal of chemical information and modeling*. – 2007. – Vol. 47. – P. 2462–2474.
7. Puranen, J.S. Accurate conformation-dependent molecular electrostatic potentials for high-throughput in silico drug discovery / J.S. Puranen, M.J. Vainio, M.S. Johnson // *Journal of Computational Chemistry*. – 2009. – Vol. 31, No. 8. – P. 1722–1731.
8. MOPAC2009, James J.P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA.
9. Kolossvary, I. Compare-Conformer: a program for the rapid comparison of molecular conformers based on interatomic distances and torsion angles / I. Kolossváry, W.C. Guida // *Journal Chemical Computational Science*. – 1992. – Vol. 32, No. 3. – P. 191–199.

Поступила в редакцию 10 июля 2012 г.

CONFORMATIONAL EFFECTS IN ALLYL-SUBSTITUTED THIO- AND OXYQUINOLINES

The conformational analysis of allylthio- and allyloxyquinolines with substitution in 2 or 8 position was carried out. Conformational states with intramolecular hydrogen bond N...H-C prevent the formation of intermolecular interactions upon the nitrogen atom in the quinoline. These conformations states promote to stabilization molecular geometry with closely spaced reaction centers in accordance with experimental data about iodocyclisation process.

Keywords: thio- and oxyquinolins, intramolecular hydrogen bond, conformational analysis.

Краткие сообщения

Shmanina Elena Alexandrovna – Postgraduate Student, Physical Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia, 454080.

Шманина Елена Александровна – аспирант, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. Россия, 454080, Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: elenashmanina@gmail.ru

Bartashevich Ekaterina Vladimirovna – PhD, Associate Professor, Organic Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia, 454080.

Барташевич Екатерина Владимировна – кандидат химических наук, доцент, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. Россия, 454080, Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: kbartash@yandex.ru

Kim Dmitriy Gynnanovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of Organic Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia, 454080

Ким Дмитрий Гымнанович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии, Южно-Уральский государственный университет. Россия, 454080, Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: kim_dg48@mail.ru

ИНДЕКСЫ ПОРЯДКОВ СВЯЗЕЙ В КОМПЛЕКСАХ АЛЛИЛТИО(ОКСИ)ХИНОЛИНОВ С ЙОДОМ

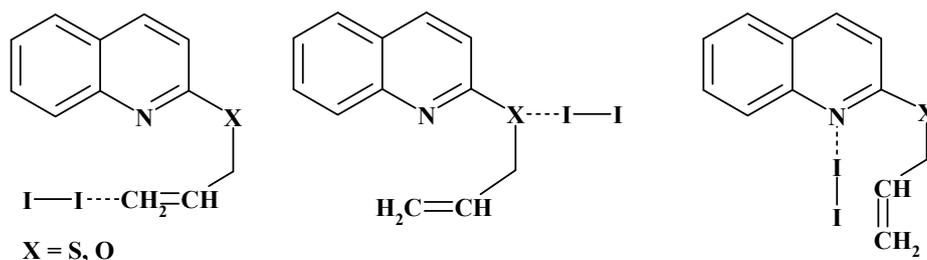
И.Д. Юшина, Е.В. Барташевич, Д.Г. Ким

Выполнен анализ изменений индексов порядков ковалентных связей, происходящих в замещенных хинолиновых системах при их участии в образовании комплексов с переносом заряда с молекулярным йодом. Вычислены индексы порядков галогенных связей $D...I$, ($D = N, O, S, C$), формируемых электронодонорными центрами аллилзамещенных тио(окси)хинолинов. Квантово-химические расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности, оценка электронных характеристик произведена на основе теории QТАИМ.

Ключевые слова: тио(окси)хинолины, йод, индексы порядков связей, галогенные связи, комплекс с переносом заряда.

Введение

Известно, что тио(окси)хинолины, замещенные в положение 2 и 8, активно вступают в реакцию йодциклизации с избытком йода, образуя полийодиды циклических производных [1, 2]. Протеканию такой реакции в растворах может предшествовать динамическое образование комплексов с переносом заряда с молекулярным йодом, формируемых электронодонорными центрами аллилзамещенных тио(окси)хинолинов. Такие комплексы могут выступать как интермедиаты в реакции циклизации, а молекулярный йод в них связан посредством образования галогенной связи [3] $D...I-I$, где $D = N, O, S, C$ – центры, выступающие донором электронов. Электронная структура таких интермедиатов может служить полезным источником химической информации, объясняющей предпочтительность направлений реакции йодциклизации и позволяющей прогнозировать условия (подбор растворителя, введение новых заместителей) для эффективного синтеза новых соединений:



Одной из информативных электронных характеристик химической связи, позволяющей априори оценивать направление атаки реагентов [4], являются индексы порядков связей, предложенные Числовски – Миксоном [5]. Их вычисление опирается на данные об электронной плотности и базируется на представлениях теории QТАИМ [6, 7]. Полезность оценки данных величин для ковалентных и водородных связей продемонстрирована в работах [8, 9].

Влияние образования комплекса с переносом заряда на изменения в электронной структуре аллилзамещенных тио(окси)хинолинов до сих пор не были изучены. Основная цель данной работы – установить, является ли значимым изменение индексов порядков ковалентных связей в замещенных хинолиновых системах при их участии в образовании комплексов с I_2 . Поставлены следующие задачи: установить, какие ковалентные связи претерпевают значимое изменение, сравнить изменения индексов порядков ковалентных связей при комплексообразовании по различным донорным центрам; оценить влияние конформационных эффектов, рассчитать индексы галогенных связей.

Экспериментальная часть

Структура молекулярных комплексов с йодом уточнялась на основе неэмпирических квантово-химических расчетов. Локализация равновесной геометрии комплексов и расчет волновых функций выполнялись методом Кона – Шэма с использованием функционала B3LYP и базисного набора 6-311G* в программе Firefly [10]. В ходе процедуры оптимизации осуществлялся контроль отсутствия мнимых частот в получаемых структурах, отвечающих стационарным точкам.

Расчет порядков связей проводился по методу Чиословски – Миксона [5]. В этом подходе для каждого атома вычислялись элементы матрицы перекрывания:

$$\langle \varphi_i | \varphi_k \rangle_A = \int_{\Omega_A} \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1)$$

где φ_i – локализованные молекулярные орбитали, определенные из принципа их максимальной электронной заселенности. Для каждого атома A интегрирование велось по атомным бассейнам Ω_A , ограниченным поверхностью нулевого потока вектора градиента электронной плотности. Для рассматриваемой пары атомов A и B вычислялись и суммировались произведения соответствующих диагональных элементов матрицы атомных перекрываний с учетом заселенности соответствующих локализованных орбиталей атомов A и B , которая принималась равной двум:

$$n_{CM} = \sum_i n_i^2 \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle_A \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle_B. \quad (2)$$

Сравнение изменений значений индексов порядков ковалентных связей в комплексе (n_{CM}^{com}) с таковыми в изолированных молекулах аллилтио(окси)хинолинов (n_{CM}) осуществлялось посредством величины Δn_{CM} :

$$\Delta n_{CM} = (n_{CM}^{com} - n_{CM}) / n_{CM}^{com} \cdot 100 \%. \quad (3)$$

Обсуждение результатов

Если из величин порядков ковалентных связей в комплексе (n_{CM}^{com}) вычесть порядки связей в изолированной молекуле замещенной хинолиновой системы (n_{CM}), наблюдается преимущественно отрицательный суммарный эффект: $\sum_i (n_{CM}^{com} - n_{CM}) < 0$. Таким образом, большинство порядков ковалентных связей при комплексообразовании понижается.

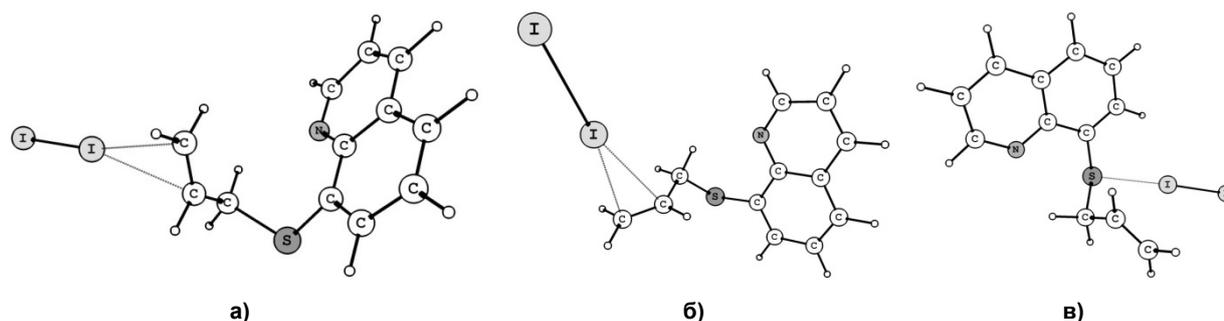
В таблице представлены сравнительные значения средних изменений индексов порядков связей при комплексообразовании по различным центрам. Были рассчитаны Δn_{CM}^* и Δn_{CM}^0 , полученные путем усреднения величин Δn_{CM} по структурам, в которых в одном случае один из атомов рассматриваемой ковалентной связи участвует в галогенной связи (Δn_{CM}^*), а в другом – нет (Δn_{CM}^0). Если атомы участвуют в комплексообразовании, то порядок образуемой ими связи существенно падает, а если связь находится далеко от взаимодействующих центров, то изменение ее порядка пренебрежимо мало. В таблице также приведены средние значения индексов порядков галогенных связей с йодом, рассчитанные в рамках того же подхода.

Средние значения индексов порядков связей и их изменение при комплексообразовании

Тип связи	n_{CM}	Тип связи	n_{CM}	$\Delta n_{CM}^*, \%$	$\Delta n_{CM}^0, \%$
C...I	0,15	C=C	1,72	-5,44	-0,89
N...I	0,21	C-N	1,28	-2,50	-0,01
O...I	0,16	C-O	0,86	-2,43	0,07
S...I	0,35	C-S	1,07	-3,39	-0,03

Определенный эффект в изменении порядков связей испытывают аллильные заместители. Если комплекс образован с участием атома углерода двойной связи, её порядок связи значимо падает (не меньше, чем на 5 %), но если комплекс образован, например, по атому кислорода или серы, то порядок двойной связи C=C в комплексе понижается незначительно. Такой эффект согласуется с высокой вероятностью образования дополнительной галогенной связи по углероду аллильной группы в условиях избытка йода.

Для оценки влияния конформационных эффектов на порядки связи при комплексообразовании были выбраны два конформера 8-аллилтиохинолина в комплексе с йодом, в которых реакционные центры йодциклизации были максимально сближены в одной структуре и удалены в другой (см. рисунок).



Структуры комплексов 8-аллилтиохинолина с молекулярным йодом, отличающиеся конформациями аллильных групп (а, б) и комплекс со связью S...I (в)

Индексы порядков соответствующих связей в двух конформерах 8-аллилтиохинолина до комплексообразования практически не отличаются друг от друга. Различие в суммарном изменении индексов порядков одинаковых связей в комплексах для разных конформеров составляет 0,32 %. В то время как различие, вызванное комплексообразованием по разным донорным центрам (S...I и C=C...I), составляет всегда более 1,0 %. С учетом того, что сравнение производилось для изоэлектронных структур, изменение порядков связей, вызванное комплексообразованием, является более значимым, чем изменение, связанное с конформационными эффектами.

Выводы

Индексы порядков ковалентных связей аллилзамещенных тио(окси)хинолинов претерпевают малые, но значимые изменения в долях от собственной величины при формировании комплексов с переносом заряда с молекулярным йодом.

Непосредственное вовлечение атома-донора в галогенную связь с йодом всегда приводит к значимо большим изменениям порядков ковалентных связей с его участием.

Литература

1. Ким, Д.Г. Галогенциклизация 8-аллилтиохинолина / Д.Г. Ким // Химия гетероцикл. соединений. – 1997. – № 8. – С. 1133–1135.
2. Ким, Д.Г. Синтез и галогенциклизация 2-алкенилтиохинолинов / Д.Г. Ким // Химия гетероцикл. соединений. – 2008. – № 11. – С. 1664–1668.
3. Metrangolo, P. Halogen bonding and other noncovalent interactions involving halogens: a terminology issue / P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati // CrystEngComm. – 2006. – Vol. 8. – P. 946–947.
4. Майер, И. Избранные главы квантовой химии / И. Майер. – М.: Бином. – 2006. – 384 с.
5. Cioslowski, J. Covalent bond orders in the topological theory of atoms in molecules / J. Cioslowski, S.T. Mixon // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – Vol. 113. – P. 4142–4145.
6. Бейдер, Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория / Р. Бейдер. – М.: Мир. – 2001. – 532 с.
7. Цирельсон, В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В.Г. Цирельсон. – М.: Бином. – 2010. – 496 с.
8. Determination of the Covalent Bond Orders and Atomic Valence Indices using Topological Features of the Experimental Electron Density / V.G. Tsirelson, E.V. Bartashevich, A.I. Stash, V.A. Potemkin // Acta crystallografica. – 2007. – Vol. B63. – P. 142.
9. QTAIMC study of the X–H/H...O bond order indices (X = O, N, C) in molecular systems / E.V. Bartashevich, D.K. Nikulov, M.V. Vener, V.G. Tsirelson // Computational and Theoretical Chemistry. – Vol. 973, iss. 1–3. – 15 Oct. 2011. – P. 33–39.
10. Granovsky, A. Firefly 7.1.G. – [www.http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)

Поступила в редакцию 3 июля 2012 г.

BOND ORDERS INDEXES IN ALLYLTHIO(OXY)QUINOLINE COMPLEXES WITH IODINE

An analysis of bond orders indexes changes in substituted quinoline systems during formation of charge transfer complexes with iodine was performed. Bond orders for Halogen bonding D...I, (D = N, O, S, C) between electron-donor centers in allyl-substituted thio(oxy)quinolines and iodine were calculated. Quantum-chemical calculations with Density Functional Theory were carried out; electron density characteristics were estimated with QTAIM theory.

Key words: thio(oxy)quinoline derivative, iodine, bond orders indexes, Halogen bonding, charge transfer complexes.

Yushina Irina Dmitrievna – Postgraduate Student, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia, 454080.

Юшина Ирина Дмитриевна – аспирант, кафедра экологии и природопользования, Южно-Уральский государственный университет. Россия, 454080, Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: idu-xda@mail.ru

Bartashevich Ekaterina Vladimirovna – PhD, Associate Professor, Organic Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia, 454080.

Барташевич Екатерина Владимировна – кандидат химических наук, доцент, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. Россия, 454080, Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: kbartash@yandex.ru

Kim Dmitriy Gymnanovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of Organic Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia, 454080.

Ким Дмитрий Гымнанович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии, Южно-Уральский государственный университет. Россия, 454080, Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: kim_dg48@mail.ru

СИНТЕЗ МОНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ АМОРФНОГО ЦИРКОНА

И.В. Кривцов, М.В. Илькаева, С.А. Хайнаков, В.В. Авдин

Золь-гель методом с последующей обработкой в гидротермальных условиях получены образцы аморфного циркония. Фазовый состав и морфология синтезированных образцов изучены методами порошковой дифракции рентгеновских лучей, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Обнаружено, что гидротермальная обработка позволяет получать аморфный циркон со средним размером частиц 240 нм.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, золь-гель метод, силикагель, цирконогель, циркон, композитные гели.

Введение

Интерес к аморфным и кристаллическим силикатам циркония обусловлен возможностью их применения в катализе, в качестве адсорбентов и при производстве керамики. Основными методами их получения являются гидротермальный синтез и золь-гель процесс. В данном сообщении представлено исследование влияния условий золь-гель синтеза прекурсора на формирование аморфного циркония, заключенного в матрицу диоксида кремния, в гидротермальных условиях.

Экспериментальная часть

Наиболее распространенными методами получения аморфных и кристаллических силикатов циркония является золь-гель процесс и гидротермальный синтез. Контроль дисперсности в золь-гель процессе является не простой задачей даже с применением структуронаправляющих агентов [1, 2]. Несмотря на всестороннее исследование кристаллических силикатов циркония [3–5], в проанализированной литературе не было обнаружено исследования влияния дисперсного состояния прекурсора (разбавленный золь, золь, гель) на образование силикатов циркония в гидротермальных условиях в кислой области pH.

К 0,1 М раствору оксихлорида циркония при постоянном перемешивании приливали 0,3 М раствор силиката натрия. Коррекцию pH осуществляли введением растворов соляной кислоты или едкого натра. После достижения требуемого pH реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа и выдерживали в маточном растворе в течение суток. Полученный разбавленный золь, золь или гель переносили в автоклав, в котором осуществляли гидротермальную обработку при 180 °С в течение определённого времени, при саморегулирующемся давлении. Наполняемость автоклава составила 70 %. Прекурсор отделяли центрифугированием, отмывали от примесей солей и сушили в течение 72 часов при 50 °С. Условия синтеза приведены в таблице. Рентгеновский анализ выполняли на дифрактометре PAN analytical X'Pert Pro. СЭМ изображения и микроанализ выполнен на электронном микроскопе JEOL-6610LV с приставкой EDX. ПЭМ изображения получены на электронном микроскопе JEOL 1011.

Условия синтеза

Наименование образца	pH синтеза	Дисперсное состояние	Продолжительность гидротермальной обработки, ч
ГЦК-Г	>3,5	Гель	120
ГЦК-Р	<1,5	Разбавленный золь	120
1ГЦК-З	2,0–2,7	Слабоопалесцирующий золь	24
3ГЦК-З	2,0–2,7	Слабоопалесцирующий золь	72
5ГЦК-З	2,0–2,7	Слабоопалесцирующий золь	120

Краткие сообщения

Обсуждение результатов

Рентгеновский анализ позволил обнаружить зачатки кристаллических фаз в синтезированных материалах. Из рис. 1, а видно, что при гидротермальной обработке геля силиката циркония (ГЦК-Г) не происходит формирование фазы циркона. При низких значениях pH, как в случае с образцом ГЦК-Р, кремниевая кислота имеет низкую скорость полимеризации и слабую реакционную активность, что препятствует образованию связей с полиядерными фрагментами гидратированного циркония, таким образом, не препятствуя его кристаллизации. В итоге, после 120 часов гидротермальной обработки образуются зачатки моноклинной модификации диоксида циркония (рис. 1, б). Зачатки фазы циркона наблюдались у образцов, для синтеза которых в качестве прекурсоров использован стабильный золь силиката циркония. Интенсивность пика, отвечающего фазе циркона, растёт с увеличением времени гидротермальной обработки в ряду 24, 72, 120 ч (рис. 1, в-д). Дальнейшее увеличение продолжительности выдержки в гидротермальных условиях или повышение температуры не привели к повышению кристалличности.

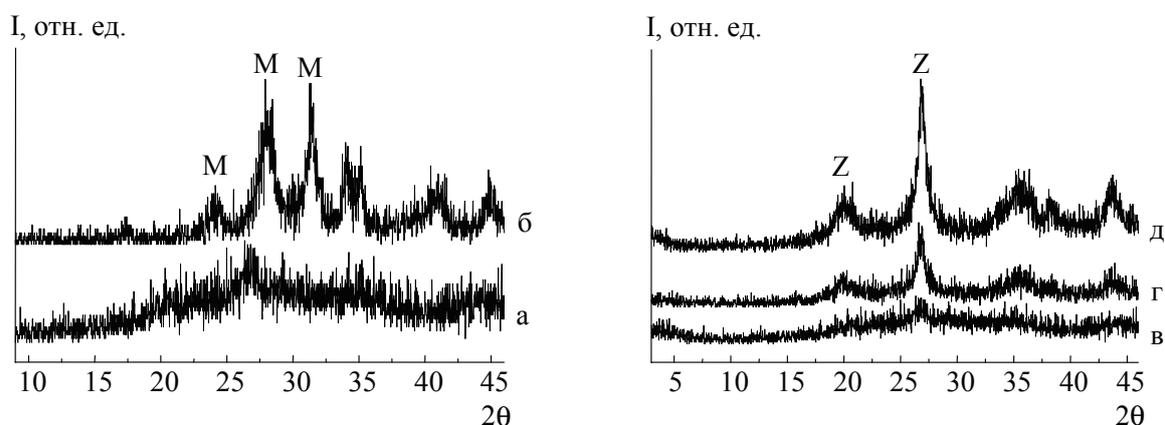


Рис. 1. Дифрактограммы образцов: а – ГЦК-Г, б – ГЦК-Р, в – 1ГЦК-З, г – 3ГЦК-З, д – 5ГЦК-З; М, Z – моноклинная фаза диоксида циркония и фаза циркона соответственно

Микроанализ выявил незначительное отклонение рассчитанного соотношения Si/Zr от экспериментального, которое составило 2,8. Вероятно, это является следствием низкой скорости полимеризации кремниевой кислоты в кислой среде и дальнейшего удаления мономерных и олигомерных фрагментов кремнезёма в процессе отмывки.

Исследование образцов на электронных микроскопах показало, что при 120 ч обработки образуется гель, который обладает высокой степенью монодисперсности. На рис. 2 приведены СЭМ и ПЭМ изображения образца 5ГЦК-З. Данный материал в основном состоит из частиц со средним размером 240 нм (рис. 2, б).

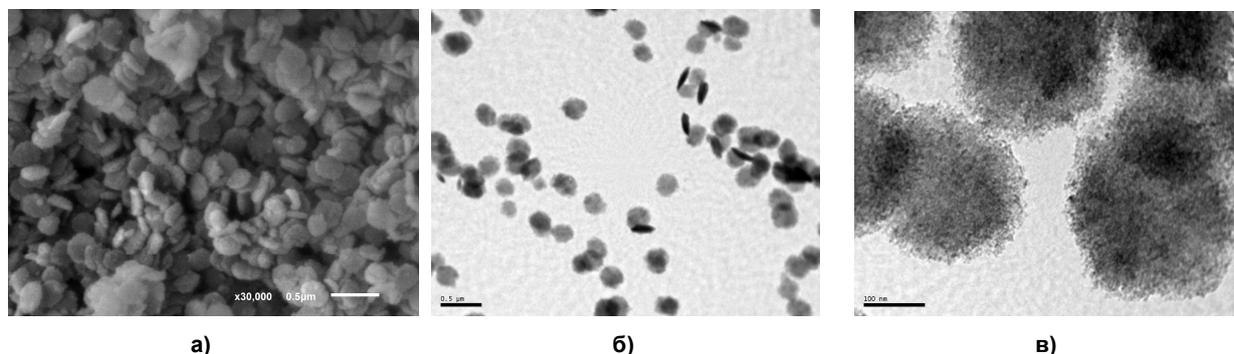


Рис. 2. СЭМ (а) и ПЭМ (б, в) изображения образца 5ГЦКЗ

Заключение

Метод гидротермального синтеза порошков аморфного циркона позволяет получать в отсутствие структуронаправляющих агентов (комплексобразователей, органических полимеров, ПАВ) материал, обладающий высокой степенью монодисперсности, со средним размером частиц 240 нм.

Экспериментальный материал получен в период стажировки в Университете Овьедо (Испания) в рамках реализации проекта развития Южно-Уральского государственного университета (национального исследовательского университета).

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, г/к № 16.740.11.0332.

Литература

1. Chen, X-R. Direct Synthesis of Mesoporous Sulfated Silica-Zirconia Catalyst with High Catalytic Activity for Biodiesel via Esterification / X-R. Chen, Y-H. Ju, C-Y. Mou // J. Phys. Chem. C. – 2007. – Vol. 111. – P. 18731–18737.
2. Tartaj, P. Preparation of Nanospherical Amorphous Zircon Powders by a Microemulsion-Mediated Process / P. Tartaj, L.C. De Longhe // J. Mater. Chem. – 2000. – Vol. 10. – P. 2786–2790.
3. Fewox, C.S. Structural and Mechanistic Investigation of Rubidium Ion Exchange in Potassium Zirconium Trisilicate / C.S. Fewox, S.R. Kirumakki, A. Clearfield // Chem. Mater. – 2007. – Vol. 19. – P. 384–392.
4. Bortun, A.I. Hydrothermal Synthesis of Sodium Zirconium Silicates and Characterization of Their Properties / A.I. Bortun, L.N. Bortun, A. Clearfield // Chem. Mater. – 1997. – Vol. 9. – P. 1854–1864.
5. Synthesis and Structural Characterization of Microporous Framework Zirconium Silicates / Z. Lin, J. Rocha, P. Ferreira et al. // J. Phys. Chem. B. – 1999. – Vol. 103. – P. 957–963.

Поступила в редакцию 27 мая 2012 г.

SYNTHESIS OF THE MONODISPERSED AMORPHOUS ZIRCON POWDERS

Amorphous zircon samples have been prepared via sol-gel method with a consecutive hydrothermal treatment. Phase composition and morphology of the synthesized materials have been studied by means of X-ray powder diffractational analysis, scanning and transmission electron microscopy. It has been found that hydrothermal treatment favours the formation of the amorphous zircon with the mean particle diameter 240 nm.

Key words: hydrothermal synthesis, sol-gel, silica, zirconia, zircon, composite xerogels.

Krivtsov Igor Vladimirovich – PhD (Chemistry), Engineer of Scientific-Educational Center for Nanotechnology, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Кривцов Игорь Владимирович – кандидат химических наук, инженер научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: zapasoul@gmail.com

Шкаева Marina Victorovna – Researcher, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Илькаева Марина Викторовна – лаборант-исследователь, кафедра экологии и природопользования, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: mylegenda@gmail.com

Khaynakov Sergiy – PhD (Chemistry), Researcher, University of Oviedo, Spain.

E-mail: khaynakovsergiy@uniovi.es

Хайнаков Сергей Андреевич – кандидат химических наук, исследователь, Университет Овьедо, Испания.

Avdin Vyacheslav Victorovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Авдин Вячеслав Викторович – доктор химических наук, профессор, кафедра экологии и природопользования, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: avdin@susu.ru

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. В редакцию предоставляется электронная (MS Word 2000) и печатная версии статьи на русском языке, экспертное заключение о возможности опубликования работы в открытой печати, сведения об авторах (Ф.И.О., место работы и должность для всех авторов на русском и английском языках), контактная информация. В случае необходимости редакция оставляет за собой право запросить разрешение на опубликование статьи из организации, в которой выполнена работа или работает первый автор.

2. Структура статьи: УДК, название, инициалы и фамилии авторов, аннотацию на русском и английском языках (не более 1000 символов на каждом языке) и ключевые слова/словосочетания на русском и английском языках (не более 10 на каждом языке), Ф.И.О. авторов, текст рукописи. Текст должен содержать: введение, экспериментальную часть или методику исследования, обсуждение результатов, заключение, литературу. Список литературы оформляется в порядке цитирования в соответствии с ГОСТ 7.1–2003; названия статей в периодических изданиях указывать не обязательно.

3. Рисунки должны быть чёрно-белыми, вставлены в текст статьи. Графики должны быть выполнены в редакторах Excel, Origin или Corel Draw, структурные формулы – в редакторе ChemWin, математические формулы – средствами редакторов, встроенных в MS Word. Фотографии и графики должны быть присланы в виде отдельных файлов, имя которых содержит фамилию первого автора и номер рисунка в статье; файлы графиков должны быть в формате редакторов, в которых они были созданы. Разрешение фотографий – не менее 300 dpi.

4. Параметры документа MS Word: поля: зеркальные, верхнее – 23 мм, нижнее – 23 мм, внутри – 22 мм, снаружи – 25 мм. Межстрочный интервал – одинарный. Шрифты: Times New Roman (для аннотации Arial), кегль 11 пт (для аннотации – 10 пт), масштаб 100 %, абзацный отступ 0,7 см. Нумерация страниц – отсутствует. Рекомендуемый объём статьи (включая таблицы и рисунки) 5–10 страниц.

5. Адрес редакции Вестника ЮУрГУ серии «Химия»: 454080, Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ, Химический факультет, корпус 1а, Авдину Вячеславу Викторовичу. Адрес электронной почты: avdin@susu.ru.

6. Полную версию правил подготовки рукописей и пример оформления можно найти на сайте ЮУрГУ (www.susu.ac.ru), следуя ссылкой: «Наука», «Вестник ЮУрГУ», «Серии».

7. Плата за публикацию не взимается.

ВЕСТНИК ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 24 (283) 2012

Серия
«ХИМИЯ»
Выпуск 9

Редактор Н.М. Лезина
Компьютерная верстка С.В. Буновой, В.Г. Харитоновой

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 16.07.2012. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 11,16. Тираж 500 экз. Заказ 187/423.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.