



ВЕСТНИК

**ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

**2014
Т. 6, № 4**

ISSN 2076-0493

СЕРИЯ

«ХИМИЯ»

Решением ВАК России включен в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий

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

Журнал публикует рецензированные статьи по научным исследованиям, выполненным в различных отраслях химической науки: неорганическая химия, органическая химия, аналитическая химия, физическая химия и химия твёрдого тела. Приветствуется публикация статей по смежным отраслям. Редакционная коллегия поддерживает высокий уровень публикаций, строго придерживаясь политики независимой сторонней экспертизы, выполненной специалистами в соответствующей области, квалификация которых подтверждена общепризнанными наукометрическими показателями.

Основной целью журнала является пропаганда актуальных научных исследований и содействие формированию наиболее перспективных направлений.

Редакционная коллегия

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., чл.-корр. РАН **Русинов В.Л.**;

д.х.н., проф. **Шарутина О.К.**;

PhD, Full Professor (Spain) **Garcia J.R.**;

PhD (Spain) **Khainakov S.A.**



BULLETIN

OF THE SOUTH URAL
STATE UNIVERSITY

SERIES

“CHEMISTRY”

2014
Vol. 6, no. 4

ISSN 2076-0493

Vestnik Yuzhno-Ural'skogo Gosudarstvennogo Universiteta.
Seriya “Khimiya”

South Ural State University

The journal publishes peer-reviewed papers on scientific research in various branches of chemical science: inorganic chemistry, organic chemistry, analytical chemistry, physical chemistry and solid-state chemistry. The papers in related branches are welcome. The editorial board keeps the high quality of publications, strictly adhering to the policy of independent third-party expert opinion, expressed by specialists in the corresponding branches, whose qualification is confirmed by generally recognized scientometrical indicators.

The main aim of the journal is the promotion of actual scientific research and assistance in formation of the most advanced directions.

Editorial board

D.G. Kim, Doctor of Science (Chemistry), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

V.V. Avdin, Doctor of Science (Chemistry), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

T.V. Mosunova, PhD (Chemistry), Associate professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

V.G. Bamburov, Doctor of Science (Chemistry), Full Professor, corresponding member of the Russian Academy of Sciences, The Institute of Solid State Chemistry, Ekaterinburg, Russian Federation

V.L. Rusinov, Doctor of Science (Chemistry), Full Professor, corresponding member of the Russian Academy of Sciences, The Institute of Organic Synthesis, Ekaterinburg, Russian Federation

O.K. Sharutina, Doctor of Science (Chemistry), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

J.R. García, PhD, Full Professor, University of Oviedo, Oviedo, Spain

S.A. Khainakov, PhD, Researcher, University of Oviedo, Mieres, Spain

СОДЕРЖАНИЕ

Органическая химия

КИМ Д.Г., БЕРДНИКОВА Е.В., СЛЕПУХИН П.А. Алкилирование 2-аминопиридина аллилбромидом и металлilhлоридом	5
ШАРУТИН В.В., ШАРУТИНА О.К., СЕНЧУРИН В.С., НЕУДАЧИНА А.Н., ЩЕЛОКОВ А.О. Синтез и строение 2,4,6-тринитрофеноксида тетрафенилсурьмы и μ -оксобис[(2,4,6-тринитрофеноксо)трифенилсурьмы]	14

Неорганическая химия

БУЛАТОВА Л.М., ЮШИНА И.Д., БАРТАШЕВИЧ Е.В. Локальные свойства электронной плотности и Раман-спектры комплексов молекулярного йода	21
ПЕЧЕНЮК С.И., ШИМКИН А.А., КРИВЦОВ И.В., ГОСТЕВА А.Н., АВДИН В.В. Масс-спектрометрическое и ИК-спектроскопическое изучение газообразных продуктов термолитза двойных комплексных соединений, содержащих катион $[\text{Cr}(\text{urea})_6]^{3+}$	29

Физическая химия

<u>РЯБУХИН А.Г.</u> , ГРУБА О.Н., GERMAHIOK H.B. Энтальпия гидратации халькогенидов	41
---	----

Краткие сообщения

DANILINA E.I., IBRAGIMOVA Yu.D. Application of methyl orange oxidation in the presence of hydrazine to kinetic determination of periodate ion	47
---	----

CONTENTS

Organic Chemistry

KIM D.G., BERDNIKOVA E.V. SLEPUKHIN P.A. Alkylation of 2-aminopyridine with allyl bromide and methallyl chloride	5
SHARUTIN V.V., SHARUTINA O.K., SENCHURIN V.S., NEUDACHINA A.N., SCHELOKOV A.O. Synthesis and structure of 2,4,6-trinitrophenoxide tetraphenylantimony and μ -oxobis[(2,4,6-trinitrophenoxy)triphenylantimony]	14

Inorganic Chemistry

BULATOVA L.M., YUSHINA I.D., BARTASHEVICH E.V. Local properties of electronic density and Raman spectra of the complexes of molecular iodine	21
PECHENYUK S.I., SHIMKIN A.A., KRIVTSOV I.V., GOSTEVA A.N., AVDIN V.V. Mass spectrometry and IR-spectroscopic study of the gaseous products of thermolysis double complex compounds containing the cation $[\text{Cr}(\text{urea})_6]^{3+}$	29

Physical Chemistry

<u>RYABUKHIN A.G.</u> , GRUBA O.N., GERMANYUK N.V. Hydration enthalpy of chalcogenides ..	41
---	----

Brief reports

DANILINA E.I., IBRAGIMOVA Yu.D. Application of methyl orange oxidation in the presence of hydrazine to kinetic determination of periodate ion	47
---	----

АЛКИЛИРОВАНИЕ 2-АМИНОПИРИДИНА АЛЛИЛБРОМИДОМ И МЕТАЛЛИЛХЛОРИДОМ

Д.Г. Ким, Е.В. Бердникова, П.А. Слепухин

Изучено взаимодействие 2-аминопиридина с аллилбромидом и металлilhлоридом в нейтральной и щелочной средах. Методом масс-спектрометрии найдено, что в 2-пропанолe в присутствии KOH аллилирование протекает как по экзоциклическому, так и по эндоциклическому атомам азота с образованием смеси моно- и диаллильных производных.

Ключевые слова: 2-аминопиридин, 2-аллиламинопиридин, 1-аллил-2-иминопиридин, 1-аллил-2-аллилиминопиридин, 2-диаллиламинопиридин, 1-металлил-2-иминопиридин, 1-металлил-2-металлилиминопиридин, рентгеноструктурный анализ, хроматомасс-спектрометрия.

Введение

2-Аминопиридин (1) является ценным исходным реагентом для создания самых разных гетероциклических систем. Одним из приемов построения таких систем является введение алкенильных заместителей с последующей их функционализацией. По литературным данным 2-аминопиридин алкилируется в ацетоне по эндоциклическому атому азота [1–3]. Чтобы осуществить алкилирование по экзоциклическому атому азота необходимо проведение реакции с натриевым производным 2-аминопиридина в отсутствии воды [4]. При алкилировании 2-аминопиридина хлористым аллилом в присутствии щелочи образуется 2-аллиламинопиридин (2) и 1-аллил-2-иминопиридин (3) [5]. 2-Циклогексиламинопиридин и 2-изопропиламинопиридин получены реакцией 2-аминопиридина с циклогексанолюм и изопропиловым спиртом в присутствии 80–85 % H₂SO₄ [6]. В то же время в литературе нет данных о диаллильных производных 2-аминопиридина, представляющих интерес для синтеза полифункциональных гетероциклических систем. В настоящей работе нами методом хроматомасс-спектрометрии (ХМС) проведено детальное исследование взаимодействия 2-аминопиридина с аллилбромидом и металлilhлоридом в различных условиях.

Обсуждение результатов

При взаимодействии 2-аминопиридина с аллилбромидом в ацетоне образуется бромид 1-аллил-2-аминопиридиния (4), структура которого доказана методом ЯМР ¹H, ¹³C [3, 7].

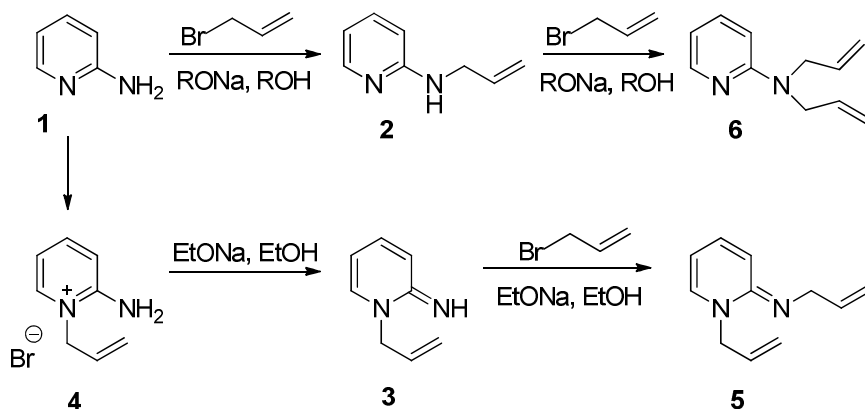


Схема 1. Синтез аллильных производных 2-аминопиридина

Нами найдено, что бромид **4** реагирует с этилатом натрия в этаноле с образованием имина **3** (схема 1). В масс-спектре имина **3** (рис. 1, табл. 1) максимальным является пик с m/z 119, соответствующий отщеплению метильного радикала с образованием ароматического 1*H*-имидазо[1,2-*a*]пиридинового катиона (схема 2).

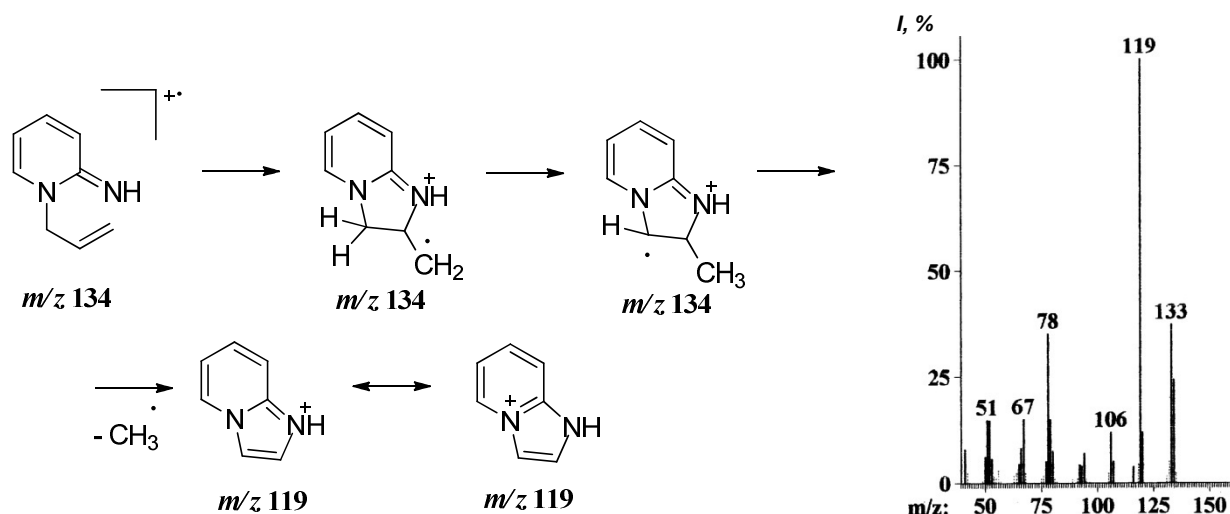


Схема 2. Фрагментация 1-аллил-2-иминопиридина

Рис. 1. Масс-спектр

При взаимодействии бромида **4** с аллилбромидом в этаноле в присутствии двукратного избытка этилата натрия образуется 1-аллил-2-аллилиминопиридин (**5**). В его масс-спектре (рис. 2) имеется пик молекулярного иона $[M]^{++}$, а максимальным является пик с m/z 159, соответствующий катиону $[M-CH_3]^+$.

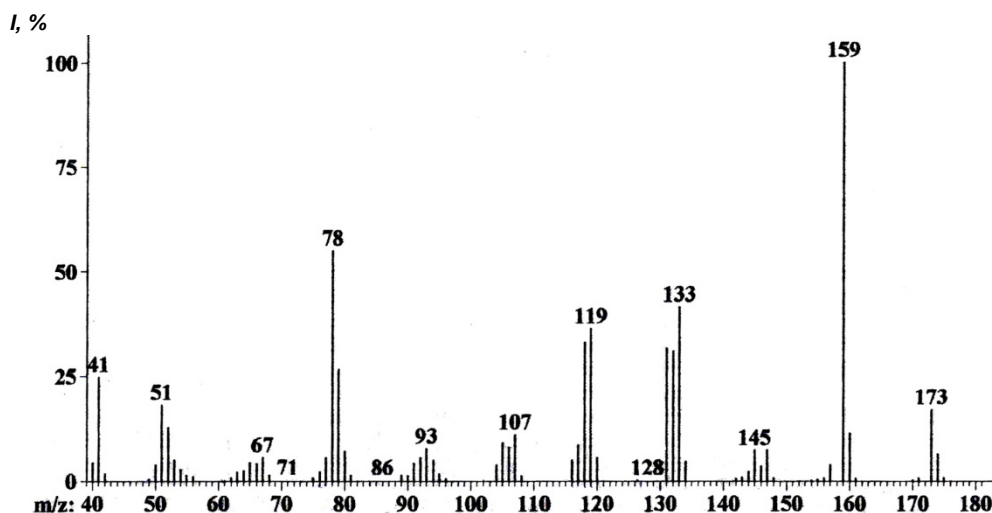


Рис. 2. Масс-спектр 1-аллил-2-аллилиминопиридина

При проведении реакции 2-аминопиридина с аллилбромидом в 2-пропанол в присутствии КОН методом ХМС обнаружены аллил **2**, диаллил **5** и 2-диаллиаминопиридин (**6**). Диаллил **5** может образоваться только при дальнейшем аллилировании аллила **3**. Таким образом, аллилирование 2-аминопиридина в щелочной среде протекает как по экзоциклическому, так и по эндоциклическому атому азота.

Масс-спектры соединений **2** (рис. 3) и **3** практически похожи, но есть и различия. В масс-спектре аллила **2** пик молекулярного иона $[M]^{++}$ интенсивнее пика $[M-H]^+$, а в спектре аллила **3** наоборот интенсивнее пик $[M-H]^+$. В масс-спектре аллила **2**, так же, как и в аллиле **3**, максимальным является пик с m/z 119, соответствующий отщеплению метильного радикала по схеме 3.

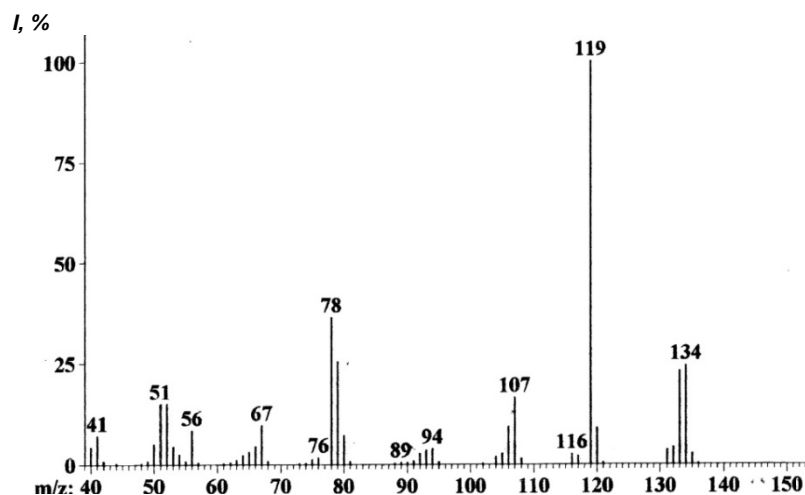


Рис. 3. Масс-спектр 2-аллиламинопиридина

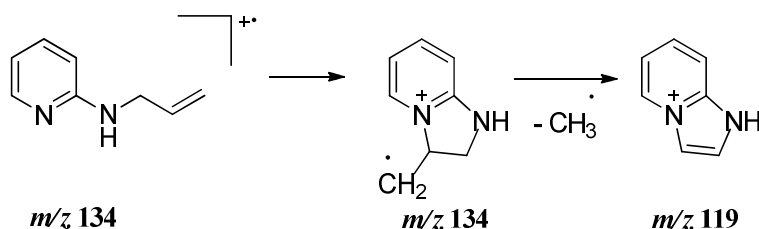


Схема 3. Фрагментация 2-аллиламинопиридина

В масс-спектрах диаллильных соединений **5** и **6** (рис. 4) есть различия. Так, в спектре соединения **5** максимальным является пик с m/z 159 (отщепление метильного радикала), а соединения **6** – m/z 133 (отщепление аллильного радикала). В масс-спектре диаллила **5** интенсивность пика молекулярного иона $[M]^{+ \cdot}$ меньше, чем пика $[M-H]^+$, а в диаллиле **6** наоборот.

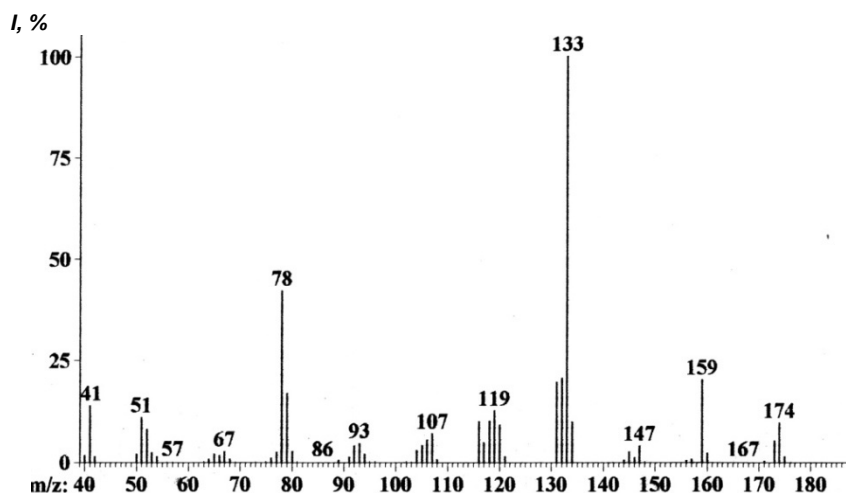


Рис. 4. Масс-спектр 2-диаллиламинопиридина

Более селективно протекает аллилирование 2-аминопиридина в изопропиловом спирте в присутствии изопропилата натрия, при этом образуются аллильное соединение **2** и незначительное количество диаллильного производного **6**.

В двухфазной системе $KOH + H_2O + CH_2Cl_2$ в присутствии межфазного катализатора ТБАБ (тетрабутиламмоний бромид) основным продуктом неожиданно оказался диаллил **5**. Это возможно при условии, что в двухфазной системе аллилирование протекает по эндоциклическому атому азота.

Данные масс-спектров исследованных соединений

Соединение	Характеристики ионов: m/z (I , %)
2 ($C_8H_{10}N_2$)	134 $[M]^{++}$ (24), 133 $[M-H]^+$ (23), 120 (9), 119 $[M-CH_3]^+$ (100), 107 $[M-C_2H_3]^+$ (17), 106 (9), 93 $[M-C_3H_5]^+$ (5), 80 (7), 79 (26), 78 $[M-C_3H_6N]^+$ (30), 67 (10), 56 (9), 52 (15), 51 (15), 50 (6), 41 (7)
3 ($C_8H_{10}N_2$)	134 $[M]^{++}$ (26), 133 $[M-H]^+$ (39), 132 (7), 120 (9), 119 $[M-CH_3]^+$ (100), 107 $[M-C_2H_3]^+$ (7), 106 (11), 93 $[M-C_3H_5]^+$ (6), 80 (9), 79 (16), 78 $[M-C_3H_6N]^+$ (36), 77 (6), 67 (19), 66 (7), 53 (7), 52 (15), 51 (16), 43 (13)
5 ($C_{11}H_{14}N_2$)	174 $[M]^{++}$ (7), 173 $[M-H]^+$ (17), 160 (11), 159 $[M-CH_3]^+$ (100), 147 $[M-C_2H_3]^+$ (7), 145 (7), 134 (5), 133 $[M-C_3H_5]^+$ (42), 132 (31), 131 (32), 120 (6), 119 $[M-C_3H_6N]^+$ (37), 118 (33), 117 (9), 116 (5), 107 (11), 106 (8), 105 (9), 94 (6), 93 (8), 92 (6), 80 (7), 79 (27), 78 (44), 77 (6), 67 (6), 53 (5), 52 (14), 51 (19), 41 (26), 40 (5)
6 ($C_{11}H_{14}N_2$)	174 $[M]^{++}$ (10), 173 $[M-H]^+$ (6), 159 $[M-CH_3]^+$ (21), 134 (10), 133 $[M-C_3H_5]^+$ (100), 132 (21), 131 (20), 120 (10), 119 $[M-C_3H_6N]^+$ (13), 118 (6), 117 (6), 116 (10), 107 (7), 106 (6), 93 (5), 79 (17), 78 (42), 52 (9), 51 (11), 41 (14)
8 ($C_9H_{12}N_2$)	148 $[M]^{++}$ (37), 147 $[M-H]^+$ (23), 134 (10), 133 $[M-CH_3]^+$ (100), 132 (12), 131 (5), 107 (37), 80 (8), 79 (16), 78 (35), 70 (7), 53 (5), 52 (9), 51 (11), 39 (8)
9 ($C_{13}H_{18}N_2$)	202 $[M]^{++}$ (17), 201 $[M-H]^+$ (11), 188 (11), 187 $[M-CH_3]^+$ (73), 161 (8), 159 (5), 148 (12), 147 (100), 146 $[M-C_3H_6N]^+$ (14), 145 (20), 134 (26), 133 (45), 132 (38), 131 (21), 119 (5), 118 (6), 107 (13), 105 (9), 95 (9), 93 (5), 80 (6), 79 (13), 78 (39), 55 (9), 53 (5), 52 (7), 51 (9)

Примечание. Пики с интенсивностью менее 5 % не учитывались.

При взаимодействии 2-аминопиридина с металилхлоридом в 2-пропаноле образуется хлорид 1-металил-2-аминопиридиния (**7**) (схема 4), который кристаллизуется из реакционного раствора. Его структура подтверждается данными РСА (рис. 5, табл. 2).

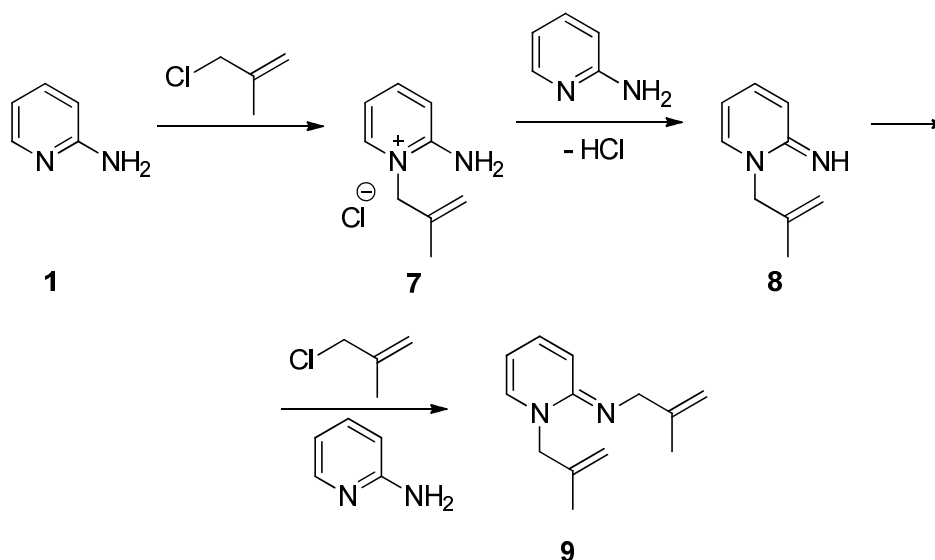


Схема 4. Взаимодействие 2-аминопиридина с металилхлоридом

По данным РСА, две кристаллографически независимые молекулы кристаллизуются в виде хлорида состава Net^+Cl^- . Молекулы имеют близкие геометрические параметры. Общий вид и принятая в структурном эксперименте нумерация атомов соединения представлены на рис. 5 на примере одной из молекул, номера атомов второй молекулы несут дополнительный индекс «А». Сравнение геометрических параметров приводится в табл. 2. Согласно полученным данным, длины связей и валентные углы соединений близки к стандартным, а наблюдаемые отклонения

от стандартных величин вполне ожидаемы и объяснимы. В частности, эффект гиперконъюгации приводит к заметному укорочению формально одинарных связей C(6)–C(7) и C(9)–C(7) в металлильной группировке, а делокализация заряда гетероцикла – к существенному укорочению связи C–NH₂ до величины 1,32(1) Å. Такое значение длины связи, даже более короткой, чем связи C–N в гетероцикле (1,36(1) Å), а также плоская геометрия C_{Ar}-NH₂-группы указывают на нахождение катиона преимущественно в иминиевой форме C=NH₂⁺.

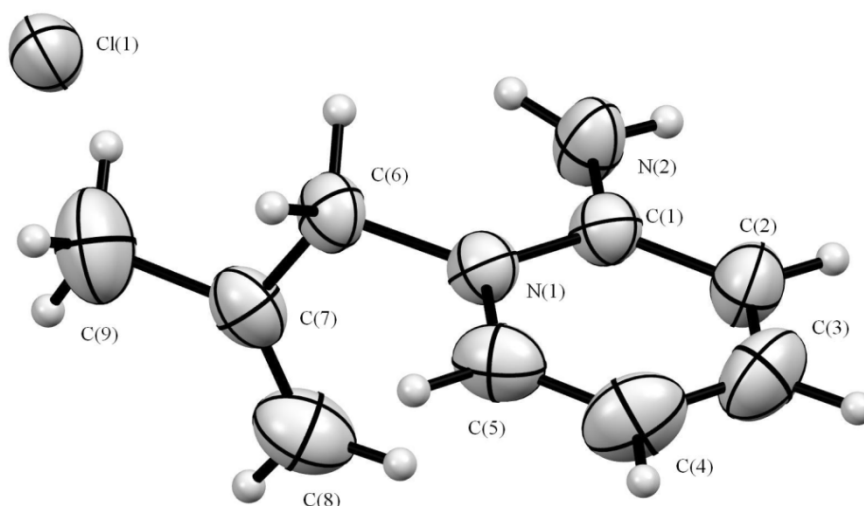


Рис. 5. Соединение 7 в тепловых эллипсоидах 50 % вероятности

Аллильный заместитель при N(1) располагается в плоскости, практически перпендикулярной плоскости гетероцикла, что, очевидно, обусловлено стерическими факторами (требованием отсутствия контактов между атомами заместителя, гетероцикла, и связанными межмолекулярными водородными связями (ММВС) с NH₂-группами атомами хлора, располагающимися в плоскости гетероцикла). Данные ММВС, в которых каждый атом хлора связан с двумя аминогруппами, а каждая аминогруппа – с двумя атомами хлора, приводят к формированию молекулярной упаковки в виде бесконечных лент молекул. Иные значимо укороченные межмолекулярные контакты в кристалле отсутствуют.

Таблица 2

Избранные длины связей, валентные и торсионные углы соединения

Молекула 1		Молекула 2	
Связь/угол	Длина, Å/угол, °	Связь/угол	Длина, Å/угол, °
N(1)–C(1)	1,3619(17)	N(1A)–C(1A)	1,3510(16)
N(1)–C(5)	1,3670(18)	N(1A)–C(5A)	1,3694(18)
N(1)–C(6)	1,4643(18)	N(1A)–C(6A)	1,4706(18)
C(1)–N(2)	1,3237(18)	C(1A)–N(2A)	1,3263(18)
C(1)–C(2)	1,399(2)	C(1A)–C(2A)	1,400(2)
C(6)–C(7)	1,499(2)	C(6A)–C(7A)	1,494(2)
C(7)–C(8)	1,313(2)	C(7A)–C(8A)	1,309(2)
C(7)–C(9)	1,498(2)	C(7A)–C(9A)	1,487(2)
C(8)–C(7)–C(9)	123,76(16)	C(8A)–C(7A)–C(9A)	122,39(18)
C(8)–C(7)–C(6)	123,04(16)	C(8A)–C(7A)–C(6A)	123,63(16)
C(9)–C(7)–C(6)	113,21(15)	C(9A)–C(7A)–C(6A)	113,98(16)
N(2)–C(1)–N(1)	120,13(14)	N(2A)–C(1A)–N(1A)	120,92(14)
C(5)–N(1)–C(6)–C(7)	-92,38(15)	C(5A)–N(1A)–C(6A)–C(7A)	82,61(16)
C(1)–N(1)–C(6)–C(7)	86,34(16)	C(1A)–N(1A)–C(6A)–C(7A)	-92,39(16)

Нами методом ХМС исследован раствор после отделения хлорида **7**, при этом обнаружены исходный 2-аминопиридин, 1-металлил-2-иминопиридин (рис. 6) (**8**) и следы 1-металлил-2-металлилиминопиридина (**9**) (рис. 7). Диаллил **9**, очевидно, образуется за счет дальнейшего алкилирования по иминогруппе соединения **8**, а катализатором реакции служит 2-аминопиридин, обладающий основными свойствами.

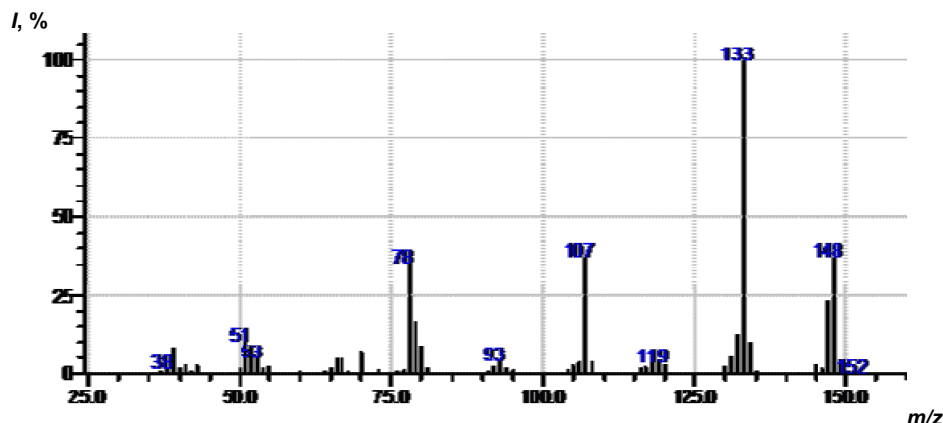


Рис. 6. Масс-спектр 1-металлил-2-иминопиридина

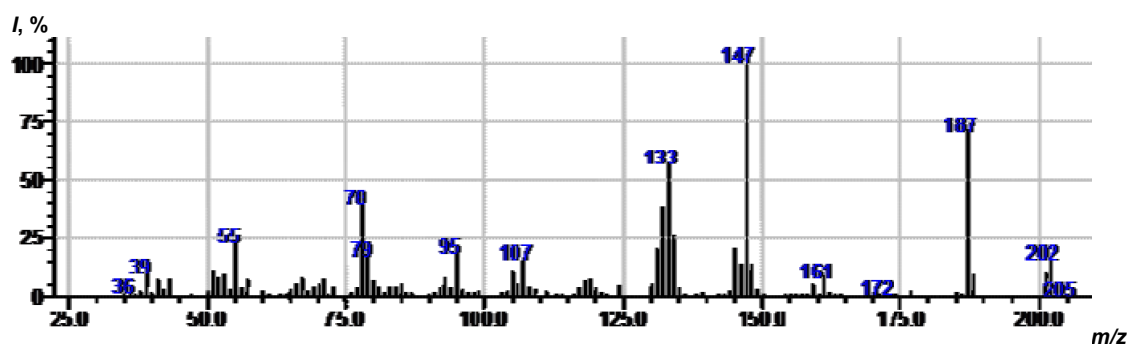


Рис. 7. Масс-спектр 1-металлил-2-металлилиминопиридина

В масс-спектре соединения **8** имеется пик молекулярного иона $[M]^+$ с m/z 148, а максимальным является пик с m/z 133, соответствующий отщеплению метильного радикала.

Экспериментальная часть

Масс-спектры электронного удара сняты на газовом хроматомасс-спектрометре GCMS-QP2010 Ultra фирмы Shimadzu при энергии ионизации 70 эВ, а также 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.

РСА проведён для обломка бесцветного кристалла размером 0,43×0,34×0,21 мм на автоматическом монокристалльном четырёхкружном дифрактометре «Xcalibur S» по стандартной процедуре (МоК-излучение, графитовый монохроматор, $T = 295(2)$ К, ω -сканирование с шагом 1°). Поправка на поглощение не вводилась ($\mu = 0,325 \text{ мм}^{-1}$). На углах отражений $2,68 < \theta < 28,29^\circ$ собрано 9371 отражений, из них независимых 4924 ($R_{\text{int}} = 0,0268$), в том числе 2274 с $I > 2\sigma(I)$. Кристалл моноклинный, $a = 15,524(2) \text{ \AA}$; $b = 8,8113(11) \text{ \AA}$; $c = 15,794(2) \text{ \AA}$; $\beta = 109,072(12)^\circ$; $V = 2041,9(5) \text{ \AA}^3$; пр.гр. $P2_1/n$, комплектность для $\theta = 28,29^\circ$ – 97,2 %. Для $Z = 8$ брутто-состав $C_9H_{13}ClN_2$, $M = 184,66$, $D_{\text{calc}} = 1,201 \text{ г/см}^3$. Структура решалась прямым методом и уточнялась полноматричным МНК по F^2 с использованием программного пакета SHELXTL [8]. Неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении, атомы водорода С–Н-связей добавлены в рассчитанные положения и включены в уточнение в модели «наездника», протоны N–H-групп уточнялись независимо в изотропном приближении. Окончательные параметры уточнения: $R_1 = 0,0337$; $wR_2 = 0,0602$ (по отражениям с $I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0,0826$, $wR_2 = 0,0626$ (по всем отражениям) при факторе доброт-

ности $\text{Goof} = 1,000$. Пики максимума и минимума остаточной электронной плотности $\Delta\rho_e = 0,217/-0,179 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Результаты РСА депонированы в Кембриджском банке структурных данных под номером CCDC 1025201. Эти данные находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk.

Бромид 1-аллил-2-аминопиридиния (2). Получен по методу [5]. Т. пл. 142°C . Выход 85 %.

1-Аллил-2-аминопиридий (3). К 1,07 г (5 ммоль) бромида **2** добавляют раствор 0,115 г (5 ммоль) натрия в 5 мл этанола и перемешивают 30 минут. Отгоняют этанол, остаток экстрагируют 3 мл дихлорметана, фильтруют и испаряют CH_2Cl_2 . Остаток исследуют методом ХМС.

1-Аллил-2-аллиламинопиридин (5). Растворяют 0,23 г (10 ммоль) натрия в 6 мл этилового спирта, добавляют 1,07 г (5 ммоль) бромида **2**, затем 0,65 мл (7,5 ммоль) аллилбромида и перемешивают в течение 1 ч. Через 24 ч отгоняют растворитель. Остаток обрабатывают 4 мл CH_2Cl_2 , фильтруют, испаряют CH_2Cl_2 . Остаток исследуют методом ХМС.

Взаимодействие 2-аминопиридина с аллилбромидом

а) **В присутствии КОН.** Растворяют 0,56 г (10 ммоль) КОН в 7 мл изопропилового спирта, добавляют 0,47 г (5 ммоль) 2-аминопиридина, затем 0,65 мл (7,5 ммоль) аллилбромида, перемешивают при комнатной температуре 1 ч. Через 24 ч отфильтровывают, испаряют изопропиловый спирт. Остаток обрабатывают 5 мл CH_2Cl_2 , фильтруют, испаряют CH_2Cl_2 . Остаток исследуют методом ХМС.

б) **В присутствии изопропилата натрия.** Растворяют 0,115 г (5 ммоль) натрия в 6 мл изопропилового спирта, добавляют 0,47 г (5 ммоль) 2-аминопиридина, затем 0,65 мл (7,5 ммоль) аллилбромида, перемешивают при комнатной температуре 1 ч. Через 24 ч отфильтровывают, испаряют спирт. Остаток обрабатывают 4 мл CH_2Cl_2 .

в) **В двухфазной системе в присутствии межфазного катализатора.** В 7 мл воды растворяют 0,47 г (5 ммоль) 2-аминопиридина, добавляют 1,61 г (5 ммоль) ТБАБ (тетрабутиламмоний бромид). К смеси добавляют раствор 0,65 мл (7,5 ммоль) аллилбромида в 3 мл CH_2Cl_2 , сушат 2 г CaCl_2 , фильтруют, испаряют CH_2Cl_2 . Остаток исследуют методом ХМС.

Хлорид 1-металлил-2-аминопиридиния (8). Растворяют 0,47 г (5 ммоль) 2-аминопиридина в 5 мл изопропилового спирта, добавляют 0,59 мл (6 ммоль) металлилхлорида. Через 24 ч отфильтровывают выпавшие кристаллы и прекристаллизовывают из ацетонитрила. Выход 0,395 г (43 %) Т. пл. 215°C .

Заключение

При взаимодействии 2-аминопиридина с металлилхлоридом в отсутствие основания образуется хлорид 1-металлил-2-аминопиридиния, структура которого подтверждена методом РСА. При взаимодействии бромида 1-аллил-2-аминопиридиния с этилатом натрия образуется 1-аллил-2-иминопиридин, а с аллилбромидом в присутствии этилата натрия — 1-аллил-2-аллилиминопиридин. Методом хроматомасс-спектрометрии найдено, что алкилирование 2-аминопиридина в 2-пропанол в присутствии КОН протекает как по экзоциклическому, так по эндоциклическому атомам азота с образованием смеси моно- и диаллильных производных.

Литература

1. Пожарский, А.Ф. Теоретические основы химии гетероциклов / А.Ф. Пожарский. — М.: Химия, 1985. — 280 с.
2. Джилкрист, Т. Химия гетероциклических соединений / Т. Джилкрист. — М.: Мир, 1996. — 464 с.
3. Джоуль, Дж. Химия гетероциклических соединений / Дж. Джоуль, К. Миллс. — М.: Мир, 2009. — 728 с.
4. Соколов, В.И. Алкилирование N-анионов 2- и 4-аминопиридинов / В.И. Соколов, А.Ф. Пожарский, Б.И. Ардашев // Химия гетероцикл. соед. — 1973. — № 7. — С. 967–971.
5. Ким, Д.Г. Взаимодействие гидрогалогенидов 1-аллил-2-имино-1,2-дигидропиридина с галогенами / Д.Г. Ким, С.Е. Успенская // Изв. вузов. Химия и хим. технол. — 1993. — Вып. 9. — С. 121–123.

6. Burmistrov, S.I. Alkylation of 2-aminopyridine / S.I. Burmistrov, V.A. Krasovskii // *Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii*. – 1967. – V. 3, №. 1. – P. 173–174.
7. Synthesis, characterization and biological evaluation of allyl, benzyl and 4-nitrobenzyl derivatives of aminopyridinium bromides / C. Muthukumar, M. Nallu, T. Arunachalam et al. // *Indian Journal of Chemistry*. – 2012. – V. 51B. – P. 388–392.
8. Sheldrick, G.M. A short history of SHELX / G.M. Sheldrick // *Acta Cryst.* – 2008. – A64. P. 112–122.

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

Бердникова Елена Владимировна – аспирант кафедры органической химии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: berdnikovaev@susu.ac.ru

Слепухин Павел Александрович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского. 620041, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая 22/20. E-mail: slepukhin@ios.uran.ru

Поступила в редакцию 20 сентября 2014 г.

**Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2014, vol. 6, no. 4, pp. 5–13**

ALKYLATION OF 2-AMINOPYRIDINE WITH ALLYL BROMIDE AND METHALLYL CHLORIDE

D.G. Kim, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, kim_dg48@mail.ru

E.V. Berdnikova, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, berdnikovaev@susu.ac.ru

P.A. Slepukhin, I. Postovsky Institute of organic synthesis, Ekaterinburg, Russian Federation, slepukhin@ios.uran.ru

The interaction of 2-aminopyridine with allyl bromide and methallyl chloride in neutral and alkaline media. By mass spectrometry found that 2-propanol in the presence of KOH allylation flows both exocyclic so on endocyclic nitrogen atoms to form a mixture of mono- and diallyl derivatives.

Keywords: 2-aminopyridine, 2-allylaminopyridine, 1-allyl-2-iminopyridine, 1-allyl-2-allyliminopyridine, 2-diallylaminopyridine, 1-methallyl-2-iminopyridine, 1-methallyl-2-methallyliminopyridine, X-ray analysis, chromatography mass spectrometry.

References

1. Pozharskiy A.F. *Teoreticheskie osnovy khimii geterotsiklov* [Theoretical Bases of Heterocyclic Chemistry]. Moscow, Chemistry, 1985. 280 p.
2. Dzhilkrist T. *Khimiya geterotsiklicheskikh soedineniy* [Chemistry of Heterocyclic Compounds]. Moscow, World, 1996. 464 p.
3. Dzhol' Dzh., Mills K. *Khimiya geterotsiklicheskikh soedineniy* [Chemistry of Heterocyclic Compounds]. Moscow, World, 2009. 728 p.

4. Sokolov V.I., Pozharskiy A.F., Ardashev B.I. N-Alkylation of the Anions 2- and 4-Aminopyridines [Alkilirovanie N-anionov 2- i 4-aminopiridinov]. *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, 1973, no. 7, pp. 967–971.
5. Kim D.G., Uspenskaya S.E. Interaction Hydrohalides 1-Allyl-2-imino-1,2-dihydropyridine Halogens [Vzaimodeystvie Gidrogalogenidov 1-Alil-2-imino-1,2-digidropiridina s Galogenami]. *Izv.Vuzov. Khimiya i khim. tehnol. [Proceedings of Higher Education. Chemistry and Chemical Technology]*, 1993, vol. 9, pp. 121–123.
6. Burmistrov S.I., Krasovskii V.A. Alkylation of 2-aminopyridine. *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, 1967, vol. 3, no. 1, pp. 173–174.
7. Muthukumar C., Nallu M., Arunachalam T., Subramanian M., Balamurugan C. Synthesis, Characterization and Biological Evaluation of Allyl, Benzyl and 4-Nitrobenzyl Derivatives of Aminopyridinium Bromides. *Indian Journal of Chemistry*, 2012, vol. 51B, pp. 388–392.
8. Sheldrick G.M. A short history of SHELX. *Acta Cryst.* 2008, A64, pp. 112–122.

Received 20 September 2014

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ 2,4,6-ТРИНИТРОФЕНОКСИДА ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ И μ -ОКСОБИС[(2,4,6-ТРИНИТРОФЕНОКСО)ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ]

В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин, А.Н. Неудачина, А.О. Щелоков

μ -Оксобис[(2,4,6-тринитрофеноксо)трифенилсурьма] (1) синтезирована из трифенилсурьмы и 2,4,6-тринитрофенола в эфире в присутствии пероксида водорода. Взаимодействием пентафенилсурьмы с 1 или 2,4,6-тринитрофенолом в толуоле получен 2,4,6-тринитрофеноксид тетрафенилсурьмы (2). В молекулярном комплексе 1 координация атомов сурьмы тригонально-бипирамидальная с мостиковым атомом кислорода (Sb–O 1,956(3), 1,965(3) Å) и атомами кислорода пикратных групп в аксиальных положениях (Sb–O 2,287(4), 2,268(3) Å). В кристалле комплекса 2 присутствуют по два типа кристаллографически независимых катионов [Ph₄Sb]⁺ и пикрат-анионов, связанных между собой слабыми водородными связями C–H $\cdots$ O(Ar) (2,34, 2,44 Å).

Ключевые слова: пентафенилсурьма, трифенилсурьма, пероксид водорода, 2,4,6-тринитрофенол, 2,4,6-тринитрофеноксид тетрафенилсурьмы, μ -оксобис[(2,4,6-тринитрофеноксо)трифенилсурьма], молекулярные структуры.

Введение

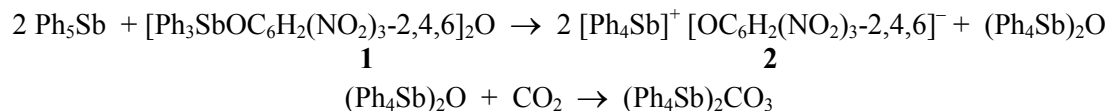
Известно, что взаимодействие пентафенилсурьмы с фенолами приводит к образованию ароксидов тетрафенилсурьмы [1–4], которые могут быть получены также по реакции перераспределения лигандов из пентафенилсурьмы и диароксидов трифенилсурьмы, где пентафенилсурьма выступает в качестве эффективного фенилирующего агента [3, 5]. Фенилирующая способность пентафенилсурьмы в реакциях с μ -оксобис[(ароксо)трифенилсурьмой] ранее не исследовалась.

Анализ структур ароксидов тетраарилсурьмы показывает, что введение электроноакцепторных заместителей в ароксильный лиганд приводит к искажению тригонально-бипирамидальной координации атома сурьмы и удлинению связи Sb–O [6].

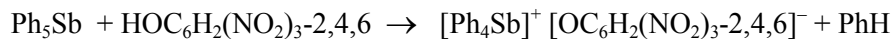
Целью настоящей работы является изучение реакции пентафенилсурьмы с μ -оксобис[(2,4,6-тринитрофеноксо)трифенилсурьмой] и установление влияния электроноакцепторных нитрогрупп на структуру полученных соединений.

Обсуждение результатов

Найдено, что пентафенилсурьма реагирует при комнатной температуре в толуоле с μ -оксобис[(2,4,6-тринитрофеноксо)трифенилсурьмой] (1) с образованием 2,4,6-тринитрофеноксида тетрафенилсурьмы (2) с выходом 97 %. Вторым продуктом реакции являлся карбонат тетрафенилсурьмы, образование которого легко протекает при контакте промежуточно образующегося оксида тетрафенилсурьмы с углекислым газом воздуха в растворе ароматического углеводорода [7].



ИК-спектр и температура плавления соединения 2 совпадали с аналогичными характеристиками продукта, полученного из пентафенилсурьмы и 2,4,6-тринитрофенола.



По данным рентгеноструктурного анализа (РСА), в кристаллах 2 присутствуют два типа кристаллографически независимых катионов [Ph₄Sb]⁺ и пикрат-анионов с близкими геометрическими параметрами (рис. 1). Валентные углы CSbC в катионах (106,7(5)°–114,8(1)°) мало отли-

чаются от значения тетраэдрического угла, длины связей Sb–C изменяются в интервале 2,088(3)–2,103(3) Å.

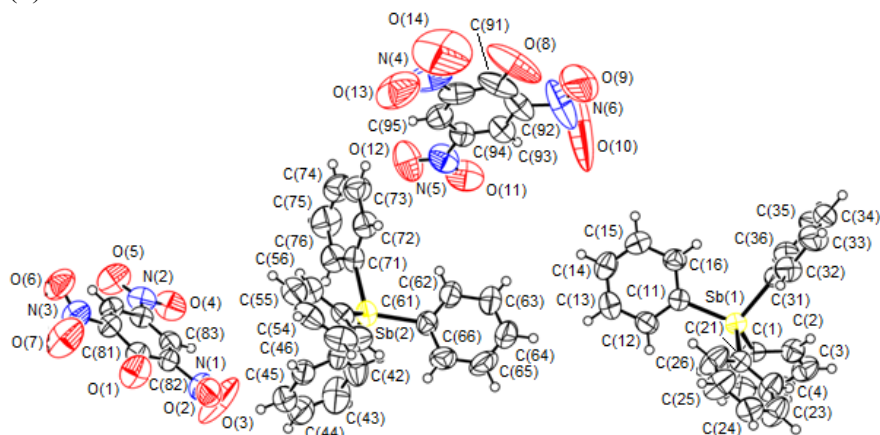


Рис. 1. Строение соединения 2

Отметим, что соединение **2** среди структурно охарактеризованных ароксидов тетрафенилсурьмы является единственным производным, имеющим ионное строение [8]. Молекулы других ароксидов тетрафенилсурьмы имеют конфигурацию тригональной бипирамиды, длина связи Sb–O в которых изменяется в широком диапазоне и возрастает с введением в ароксильную группу электроноакцепторных заместителей, достигая максимального значения в 2,4,6-трибромфеноксида тетрафенилсурьмы [9]. Три нитрогруппы в ароматическом кольце фенола стабилизируют ароксид-анион и уменьшают его основность, при этом фрагмент Ph₄Sb переходит в тетраэдрическую конфигурацию. В кристалле **2** катионы и анионы взаимодействуют посредством водородных связей, наиболее прочные из которых показаны на рис. 2.

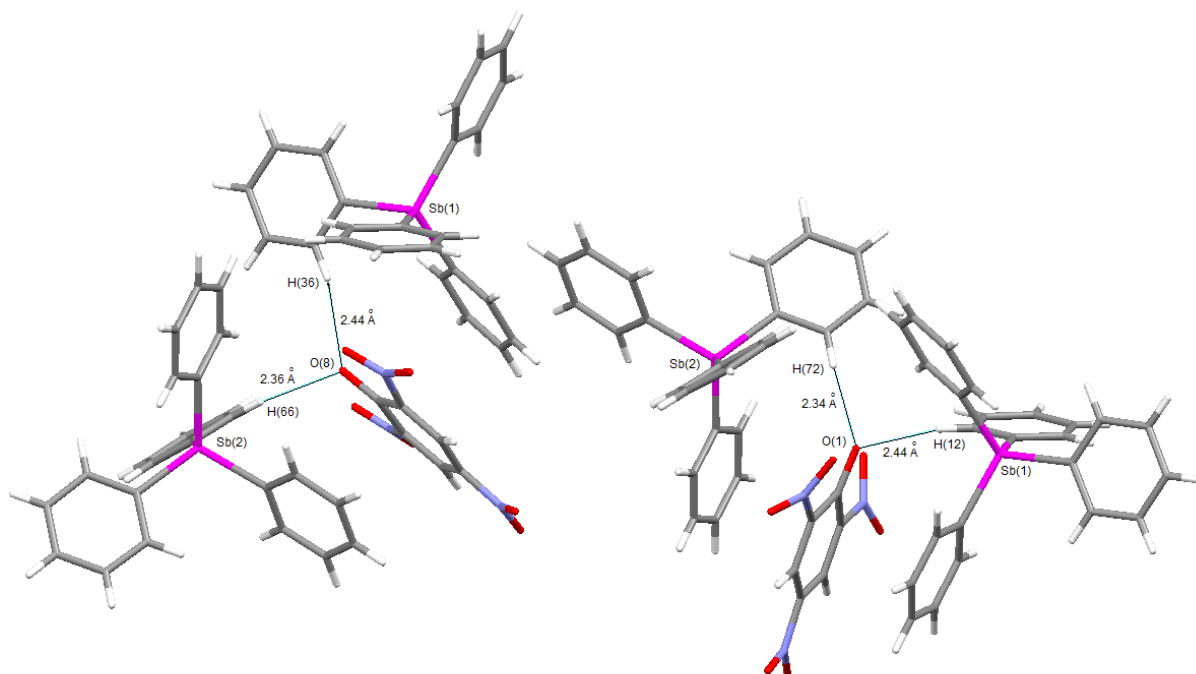
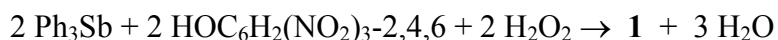


Рис. 2. Водородные связи в кристалле 2

μ-Оксобис[(2,4,6-тринитрофеноксо)трифенилсурьма] (**1**) была синтезирована по реакции окислительного присоединения из трифенилсурьмы, 2,4,6-тринитрофенола и пероксида водорода в эфире по методике, описанной в [10].

Установлено, что независимо от мольного соотношения (1:2:1 или 1:1:1) трифенилсурьма реагирует с пикриновой кислотой в присутствии пероксида водорода с образованием **1**.



По данным РСА, в кристалле **1** атомы сурьмы имеют малоискаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях (рис. 3).

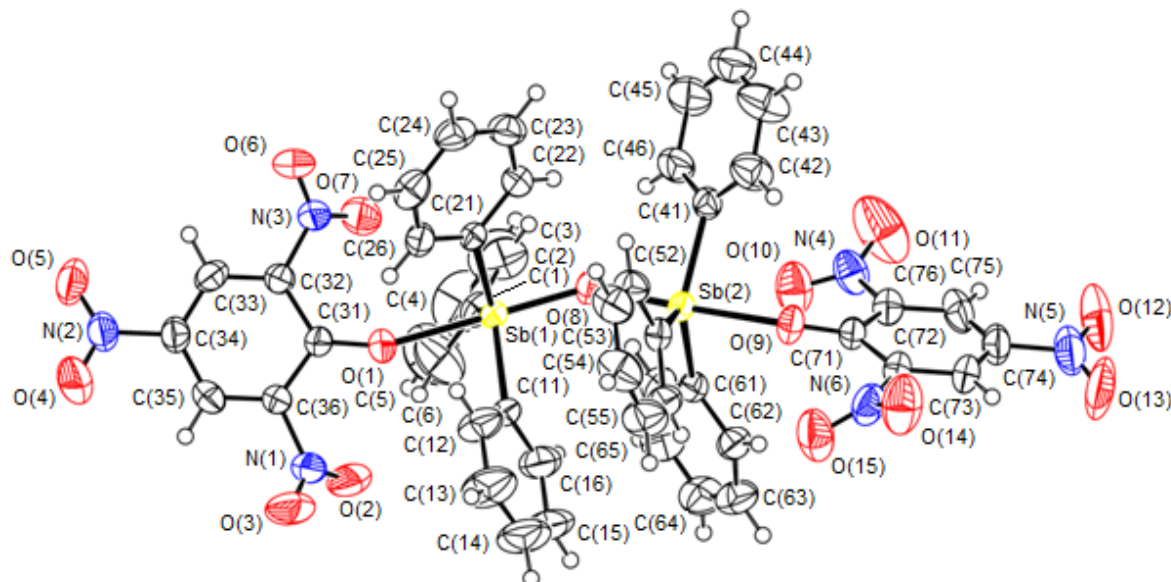


Рис. 3. Структура молекулы соединения **1**

Значения аксиальных углов O(1)Sb(1)O(8) 176,65(14)° и O(8)Sb(2)O(9) 176,30(12)° практически совпадают между собой. Суммы углов CSbC в экваториальных плоскостях составляют 357,7° и 358,76°. Угол при мостиковом атоме кислорода Sb(1)O(8)Sb(2) равен 142,5(8)°, что близко к величинам аналогичных углов в μ -оксобис[(4-бром,2-формилфенолято)трифенилсурьме], μ -оксобис[(4-ацетил,3-гидроксифенолято)трифенилсурьме] и μ -оксобис[(2,4,6-трибромфенолято)трифенилсурьме] (142,4(1)°, 143,1(9)° и 143,9(9)° соответственно) [10]. Расстояния Sb(1)–O(8) и Sb(2)–O(8) составляют 1,956(3) и 1,965(3) Å соответственно. В структуре **1** расстояния Sb(1)–O(1) (2,287(4) Å) и Sb(2)–O(9) (2,268(3) Å) значительно длиннее, чем в других оксоароксидах трифенилсурьмы (2,129–2,185 Å). Длины связей C–O в пикратных группах составляют 1,258(6) и 1,260(6) Å и больше таковых для изолированных пикрат-анионов комплекса **2** (1,231(5) и 1,234(4) Å). Структурная организация кристалла **1** обусловлена межмолекулярными водородными связями типа N–O $\cdots$ H–C.

Экспериментальная часть

*μ -Оксобис[(2,4,6-тринитрофеноксо)трифенилсурьма] (**1**)*. Смесь 0,300 г (0,85 ммоль) трифенилсурьмы, 0,195 г (0,85 ммоль) 2,4,6-тринитрофенола, 0,09 мл 30%-ного водного раствора пероксида водорода и 20 мл диэтилового эфира выдерживали 24 ч при комнатной температуре. Получили 0,46 г (92 %) желтых кристаллов I с т. разл. 225 °С. Найдено, %: С 48,83, Н 2,96. Для C₄₈H₃₄O₁₅N₆Sb₂ вычислено, %: С 48,92, Н 2,89. ИК-спектр (ν , см^{–1}): 3055, 1608, 1575, 1539, 1475, 1437, 1348, 1283, 1169, 1084, 1021, 996, 942, 915, 845, 757, 722, 712, 689, 458.

*2,4,6-Тринитрофеноксид тетрафенилсурьмы (**2**)*. а) Смесь 0,215 г (0,42 ммоль) пентафенилсурьмы, 0,250 г (0,21 ммоль) μ -оксобис[(2,4,6-тринитрофеноксо)трифенилсурьмы] и 2 мл толуола нагревали 1 час на кипящей водяной бане в запаянной стеклянной ампуле. После вскрытия ампулы и испарения растворителя наблюдали образование кристаллов двух типов: желтых – 2,4,6-тринитрофеноксид тетрафенилсурьмы массой 0,271 г (97 %) с т.пл. 194 °С и неокрашенных – карбоната тетрафенилсурьмы массой 0,185 г (95 %) с т.пл. 221–222 °С. Найдено, %: С 54,55, Н 3,48. Для C₃₀H₂₂O₇N₃Sb вычислено, %: С 54,73, Н 3,34. ИК-спектр (ν , см^{–1}): 3053, 1628, 1605, 1559,

1479, 1436, 1385, 1364, 1333, 1305, 1288, 1262, 1160, 1070, 995, 924, 904, 788, 744, 731, 705, 688, 454, 441.

б) Смесь 0,250 г (0,49 ммоль) пентафенилсурьмы, 0,113 г (0,49 ммоль) 2,4,6-тринитрофенола и 2 мл толуола выдерживали при комнатной температуре в запаянной стеклянной ампуле 24 часа. Удаляли растворитель. Получили 0,305 г (94 %) желтых кристаллов, ИК-спектр и температура плавления которых совпадали с аналогичными для 2,4,6-тринитрофеноксида тетрафенилсурьмы, полученного способом а).

ИК-спектры снимали на ИК-спектрометре Bruker Tensor 27 в таблетке KBr.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов **1** и **2** проведен на автоматическом четырех-кружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [11]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [12]. Структуры **1** и **2** определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов.

Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1**, **2**

Параметр	Значение	
	1	2
Формула	C ₄₈ H ₃₄ N ₆ O ₁₅ Sb ₂	C ₆₀ H ₄₄ N ₆ O ₁₄ Sb ₂
М	1178,31	1316,51
T, К	296(2)	296(2)
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	P2 ₁ /c	P1
a, Å	11,9168(3)	12,6194(5)
b, Å	19,2970(5)	13,5558(5)
c, Å	20,7034(6)	17,3616(7)
α , град	90,00	100,3400(10)
β , град	90,00	98,443(2)
γ , град	90,00	102,7180(10)
V, Å ³	4760,9(2)	2795,81(19)
Z	4	2
ρ (выч.), г/см ³	1,644	1,564
μ , мм ⁻¹	1,211	1,039
F(000)	2344,0	1320,0
Форма кристалла (размер, мм)	обломок (0,32 × 0,17 × 0,14)	обломок (0,75 × 0,38 × 0,15)
Область сбора данных по θ , град	5,78–52,16	6,1–57,44
Интервалы индексов отражений	$-14 \leq h \leq 14$	$-17 \leq h \leq 17$
	$-23 \leq k \leq 23$	$-18 \leq k \leq 17$
	$-25 \leq l \leq 25$	$-23 \leq l \leq 23$
Измерено отражений	43833	109543
Независимых отражений	6644	14427
Переменных уточнения	640	747
GOOF	1,004	1,021
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0379$, $wR_2 = 0,0874$	$R_1 = 0,0375$, $wR_2 = 0,0894$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0631$, $wR_2 = 0,0948$	$R_1 = 0,0587$, $wR_2 = 0,1033$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	–0,33/0,69	–0,77/0,93

Длины связей и валентные углы в структурах 1, 2

Связь d , Å		Угол ω , град	
1			
Sb(1)–O(1)	2,287(4)	Sb(1)O(8)Sb(2)	142,59(16)
Sb(1)–O(8)	1,956(3)	O(1)Sb(1)O(8)	176,65(14)
Sb(2)–O(9)	2,268(3)	O(8)Sb(2)O(9)	176,30(12)
Sb(2)–O(8)	1,965(3)	C(1)Sb(1)C(11)	117,0(2)
Sb(1)–C(1)	2,092(5)	C(11)Sb(1)C(21)	115,33(18)
Sb(1)–C(11)	2,100(4)	C(1)Sb(1)C(11)	125,36(18)
Sb(1)–C(21)	2,102(5)	C(41)Sb(2)C(51)	114,05(19)
Sb(2)–C(41)	2,107(5)	C(51)Sb(2)C(61)	116,09(18)
Sb(2)–C(51)	2,100(4)	C(41)Sb(2)C(61)	128,62(19)
Sb(2)–C(61)	2,095(5)		
2			
Sb(1)–C(1)	2,096(3)	C(1)Sb(1)C(11)	113,82(11)
Sb(1)–C(11)	2,103(3)	C(1)Sb(1)C(21)	110,56(10)
Sb(1)–C(21)	2,099(3)	C(1)Sb(1)C(31)	106,74(11)
Sb(1)–C(31)	2,095(3)	C(11)Sb(1)C(21)	110,31(11)
Sb(2)–C(41)	2,101(3)	C(11)Sb(1)C(31)	107,51(11)
Sb(2)–C(51)	2,088(3)	C(21)Sb(1)C(31)	107,61(11)
Sb(2)–C(61)	2,091(3)	C(41)Sb(2)C(51)	108,98(12)
Sb(2)–C(71)	2,100(3)	C(41)Sb(2)C(61)	108,10(13)
O(1)–C(81)	1,234(4)	C(41)Sb(2)C(71)	107,20(13)
O(1)–C(91)	1,231(5)	C(51)Sb(2)C(61)	114,80(13)
		C(51)Sb(2)C(71)	108,62(12)
		C(61)Sb(2)C(71)	108,88(12)

Заключение

Таким образом, установлено, что пентафенилсурьма фенилирует μ -оксобис[(ароксо)трифенилсурьму] до 2,4,6-тринитрофеноксида тетрафенилсурьмы, кристалл которого образован катионами тетрафенилстибония и фенолят-анионами. Ионное строение 2,4,6-тринитрофеноксида тетрафенилсурьмы можно объяснить устойчивостью пикрат-аниона, обусловленной электронными эффектами нитрогрупп. Акцепторные свойства ароксо-группы способствуют удлинению связей Sb–O в молекуле μ -оксобис[(2,4,6-тринитрофеноксо)трифенилсурьмы], которые существенно превышают сумму ковалентных радиусов атомов.

Литература

1. Синтез, строение и термическое разложение арикситетрафенилстиборанов / В.В. Шарутин, В.В. Жидков, Д.В. Муслин и др. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1995. – Т. 44. – № 5. – С. 958–964.
2. Реакции пентаарилсурьмы с орто-замещенными фенолами / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, П.Е. Осипов и др. // Журнал общей химии. – 1997. – Т. 67. – № 9. – С. 1528–1530.
3. Арокситетраарильные соединения сурьмы. Синтез строение и термическое разложение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, П.Е. Осипов и др. // Журнал общей химии. – 2000. – Т. 70. – № 6. – С. 931–936.
4. Сурьмаорганические производные 2,4,6-трибромфенола / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, М.А. Пушилин и др. // Журнал общей химии. – 2003. – Т. 73. – № 4. – С. 573–577.
5. Шарутин, В.В. Пентафенилсурьма и пентафенилвисмут как фенилирующие реагенты в реакциях с органическими соединениями элементов (обзор) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2012. – № 24. – С. 18–31.
6. Шарутина, О.К. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V) / О.К. Шарутина, В.В. Шарутин. – Челябинск: Издат. центр ЮУрГУ, 2012. – 395 с.

7. Синтез, строение и реакции μ -оксо-бис(тетрафенилсурьмы) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчури и др. // Коорд. химия. – 2001. – Т. 27. – № 9. – С. 710–716.
8. Cambridge Crystallographic Database. Release 2014, Cambridge.
9. Особенности строения арильных соединений сурьмы Ar_4SbX ($\text{X} \neq \text{Alk}, \text{Ar}$) / А.П. Пакукина, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2003. – Т. 4. – № 1. – С. 22–30.
10. Синтез, строение и реакции соединений сурьмы $(\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$, $\text{X}=\text{Hal}, \text{NO}_2, \text{NO}_3, \text{OSO}_2\text{R}, \text{OC(O)R}'$, OAr' / В.В. Шарутин, А.П. Пакукина, О.К. Шарутина и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2002. – Т. 3. – № 11. – С. 13–22.
11. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. – Bruker AXS Inc. – 1998. – Madison, Wisconsin, USA.
12. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. – Bruker AXS Inc. – 1998. – Madison, Wisconsin, USA.

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.

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.

Сенчури Владислав Станиславович – кандидат химических наук, доцент, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: senvl@rambler.ru.

Неудачина Анастасия Николаевна – студент, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: neudachka@gmail.com.

Щелоков Артем Олегович – студент, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: Artyom.Shchelokov@yandex.ru.

Поступила в редакцию 20 июня 2014 г.

Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2014, vol. 6, no. 4, pp. 14–20

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF 2,4,6-TRINITROPHENOXIDE TETRAPHENYLANTIMONY AND μ -OXOBIS[(2,4,6-TRINITROPHENOXY)TRIPHENYLANTIMONY]

V.V. Sharutin, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, vvsharutin@rambler.ru

O.K. Sharutina, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, sharutinao@mail.ru

V.S. Senchurin, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, senvl@rambler.ru

A.N. Neudachina, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,
neudachka@gmail.com

A.O. Schelokov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,
Artyom.Shchelokov@yandex.ru

μ -Oxobis[(2,4,6-trinitrophenolate)triphenylantimony (I) is synthesized by the oxidative addition reaction of triphenylantimony and 2,4,6-trinitrophenol in ether, in the presence of 30% aqueous hydrogen peroxide solution. 2,4,6-Trinitrophenoxide tetraphenylantimony (II) were obtained by interaction of pentaphenylantimony with I or 2,4,6-trinitrophenol in toluene. X-ray diffraction analysis of I and II. In the molecular complex I antimony atoms has trigonal-bipyramidal coordination, with the bridging oxygen atom

(Sb–O 1.956(3) and 1.965(3) Å), and oxygen atoms picrate groups in the axial positions (Sb–O 2.287 (4) and 2.268(3) Å). The crystal of complex II present cations [Ph₄Sb]⁺ and picrate anions interconnected by weak C–H···O(Ar)-bonds (2.34, 2.44 Å).

Keywords: pentaphenylantimony, triphenylantimony, hydrogen peroxide, 2,4,6-trinitrophenol, 2,4,6-trinitrophenoxide tetraphenylantimony, μ -oxobis[(2,4,6-trinitrophenolate)triphenylantimony, molecular structures.

References

1. Sharutin V.V., Zhidkov V.V., Muslin D.V., Ljapina N.S., Fukin G.K., Zaharov L.N., Janovskij A.I., Struchkov Ju.T. Synthesis, Structure, and Thermal Destruction of Aroxytetraphenylstiboranes. *Russian Chemical Bulletin*, 1995, vol. 44, no. 5, pp. 931–936.
2. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Osipov P.E., Pushilin M.A., Muslin D.V., Ljapina N.Sh., Zhidkov V.V., Bel'skij V.K. Reactions of Pentaarylantimony with Ortho-Substituted Phenols. *Russian Journal of General Chemistry*, 1997, vol. 67, no. 9, pp. 1435–1437.
3. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Osipov P.E., Vorob'eva E.B., Muslin D.V., Bel'skii V.K. Aroxytetraaryl Antimony Compounds. Synthesis, Structure, and Thermolysis. *Russian Journal of General Chemistry*, 2000, vol. 70, no. 6, pp. 867–872.
4. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Pushilin M.A., Subacheva O.V., Gerasimenko A.V., Gerasimenko E.A. Organoantimony Derivatives of 2,4,6-Tribromophenol. *Russian Journal of General Chemistry*, 2003, vol. 73, no. 4, pp. 541–545.
5. Sharutin V.V., Sharutina O.K. [Pentaphenylantimony and Pentaphenylbismuth as Phenylation Agents in the Reaction with Organic Compounds of Elements (review)]. *Bulletin of the South Ural State University, Ser. Chemistry*, 2012, no. 24, pp. 18–31. (in Russ.)
6. Sharutina O.K., Sharutin V.V. *Molekulyarnye struktury organicheskikh soedineniy sur'my* (V) [The molecular structure of organic compounds of antimony (V)]. Chelyabinsk, South Ural St. Univ. Publ, 2012, 395 p.
7. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Platonova T.P., Nasonova N.V., Pakusina A.P., Gerasimenko A.V., Sergienko S.S. μ -Oxo-Bis(Tetraphenylantimony): Synthesis, Structure, and Reactions. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2001, vol. 27, no. 9, pp. 669–675.
8. Cambridge Crystallographic Database. Release 2014, Cambridge.
9. Pakusina A.P., Sharutina O.K., Platonova T.P., Smirnova S.A., Gerasimenko A.V., Pushilin M.A. [Structural Features of Aryl Compounds of Antimony Ar₄SbX (X $\neq$ Alk, Ar)]. *Butlerovskie soobshhenija [Butlerov communications]*, 2003, vol. 4, no. 1, pp. 22–30.
10. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Sharutina O.K., Nasonova N.V., Gerasimenko A.V., Pushilin M.A. [Synthesis, Structure, and Reactions Compounds of Antimony (Ar₃SbX)₂O, X=Hal, NO₂, NO₃, OSO₂R, OC(O)R', OAr']. *Butlerovskie soobshhenija [Butlerov communications]*, 2002, vol. 3, no. 11, pp. 13–22.
11. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc. 1998. Madison, Wisconsin, USA.
12. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. – Bruker AXS Inc. 1998. Madison, Wisconsin, USA.

Received 20 June 2014

ЛОКАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ И РАМАН-СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСОВ МОЛЕКУЛЯРНОГО ЙОДА

Л.М. Булатова, И.Д. Юшина, Е.В. Барташевич

Для молекулярных комплексов, содержащих тиокарбонильную группу, участвующую в галогенной связи $S...I$, выполнен теоретический квантово-топологический анализ электронной плотности с позиций теории QTAIM и проведен расчет Раман-активных волновых чисел. Обнаружено, что колебание, отвечающее галогенной связи $S...I$, носит составной характер. Установлена количественная взаимосвязь между волновыми числами, соответствующими валентным колебаниям связей $I-I$ в комплексах, и электронной плотностью и плотностью кинетической энергии электронов в критических точках связей $I-I$.

Ключевые слова: галогенные связи, молекулярные комплексы йода, Раман-спектроскопия, электронная плотность, QTAIM.

Введение

Комплексы молекулярного йода с органическими лигандами отличаются структурным многообразием и имеют широкое практическое применение [1]. Соединения молекулярного йода, олиго- и полийодиды представляют немалый интерес при разработке новых материалов, обладающих пластичностью [2], низкотемпературными проводящими свойствами [3]. Комплексы йода с органическими лигандами, такими как тетратиофульвален, феназин, представляют повышенный интерес как органические полупроводники с интересными оптическими и магнитными свойствами [4]. Неоспоримым преимуществом медицинских препаратов молекулярного йода является широчайший спектр их противомикробного действия, а также отсутствие развития резистентности микроорганизмов к элементарному йоду [5]. Комплексы йода могут выступать как интермедиаты в реакции циклизации, а молекулярный йод в них может быть связан с центрами, выступающими донорами электронов. Электронная структура таких интермедиатов может служить полезным источником химической информации, объясняющей предпочтительность направлений реакции. Отличительной особенностью межмолекулярных взаимодействий с участием йода и других галогенов является их способность образовывать направленные галогенные связи.

Галогенная связь представляет огромный интерес в области фундаментальных исследований. Она формируется между атомами – донорами электронов: азотом, кислородом, серой и атомами галогенов. Простое и исчерпывающее определение галогенной связи как нековалентного взаимодействия, в котором атом галогена выступает акцептором электронной плотности, дано в [6].

Свойства галогенных связей с успехом могут изучаться с позиций QTAIM (квантовой теории атомов в молекулах) [7]. Данный подход включает топологический анализ функции электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, полученной с помощью квантово-химических расчетов или в ходе прецизионного дифракционного эксперимента.

Объектами исследования в данной работе являются электронные характеристики ковалентной связи $I-I$ в молекулярных комплексах йода с гетероциклами, содержащими тиокарбонильную группу [8–17]. Также мы рассмотрим электронные и структурные изменения, которые происходят при вовлечении молекулы йода в галогенную связь $S...I$ [18–19] с тиокарбонильной серой, находящейся в составе гетероцикла.

Спектроскопия комбинационного рассеяния, или Раман-спектроскопия [20–21] позволяет исследовать колебательные и вращательные переходы. Поскольку правила отбора отличаются от принятых в ИК-спектроскопии, информация, получаемая с помощью Раман-спектров, часто

бывает полезной при оценке структурных данных. Слабые аддукты молекулярного йода обычно бывают представлены только одним пиком в Раман-спектре в диапазоне значений $160\text{--}180\text{ см}^{-1}$ [22]. При этом наблюдаемые волновые числа могут мало отличаться от значений, зафиксированных для асимметричных трийодид-анионов [11]. Кроме того, группы $\text{Se}\dots\text{I}-\text{I}$, $\text{S}\dots\text{I}-\text{I}$ и $\text{Г}\dots\text{I}-\text{I}$ дают очень похожие Раман-спектры. Этот факт может приводить к путанице при идентификации трийодид-аниона в присутствии нейтрального продукта присоединения и наоборот. Таким образом, задача отнесения Раман-активных колебаний и идентификации относительно сильных галогенных связей $\text{C}=\text{S}\dots\text{I}-\text{I}$ по данным Раман-спектров в комплексах галогенов, содержащих тиокарбонильную группу, остается актуальной задачей.

Целью данной работы явилось исследование взаимосвязи между Раман-активными колебаниями в молекулярных комплексах йода и гетероциклов с тиокарбонильной группой и расчетными характеристиками электронной плотности в области ковалентных $\text{I}-\text{I}$ и галогенных связей $\text{S}\dots\text{I}$. Для достижения цели были поставлены следующие задачи: выполнить моделирование геометрии молекулярных комплексов с галогенными связями, произвести расчет Раман-активных волновых чисел; выполнить квантово-топологический анализ электронной плотности; исследовать взаимосвязь между спектральными данными и вычисленными локальными свойствами электронной плотности в критических точках связей $\text{I}-\text{I}$ и $\text{S}\dots\text{I}$.

Расчетная часть

Была сформирована выборка молекулярных комплексов йода с тиокарбонильными гетероциклами из кристаллографической базы данных CSD V.5.33 [23]. Обязательным условием отбора комплексов выступало наличие галогенной связи $\text{C}=\text{S}\dots\text{I}-\text{I}$, которая характеризуется определенными геометрическими параметрами [24]. Для ряда выбранных кристаллических соединений, имеющих описанные в литературе значения экспериментально установленных Раман-активных волновых чисел для связей $\text{I}-\text{I}$, было проведено моделирование молекулярных комплексов с галогенными связями.

Оптимизация геометрии комплексов с йодом производилась методом Кона-Шэма в приближении B3LYP/6-311G**с помощью программного пакета Firefly 8.0.0 [25]. Провели вычисления мод колебаний, активных в Раман-спектре, и соответствующих им волновых чисел. Для этого использовали полученную равновесную геометрию комплексов. С помощью программы Chemcraft [26] произвели визуализацию направлений атомных смещений для Раман-активных колебаний связей с участием серы и йода.

В том же приближении, в котором производилась оптимизация геометрии, для всех рассматриваемых структур комплексов были выполнены расчеты волновых функций, которые использовались для вычисления квантово-топологических характеристик электронной плотности (см. таблицу), согласно теории Бейдера QTAIM [27]. Для этой процедуры использовали программу Multiwfn 2.3 [28].

Обсуждение результатов

В молекулярных комплексах йода с серосодержащими гетероциклами (рис. 1, а) обнаруживаются критические точки электронной плотности (BCP), характеризующие межмолекулярные взаимодействия в области галогенных связей $\text{S}\dots\text{I}$, а также контактов $\text{I}\dots\text{H}$, которые определяются как взаимодействия по типу закрытых электронных оболочек. На рис. 1, б проиллюстрировано кратное для йода химическое взаимодействие $\text{S}\dots\text{I}\dots\text{H}$, где йод выступает как акцептором ($\text{S}\dots\text{I}$), так и донором электронов ($\text{I}\dots\text{H}$). Кроме того, в ряду рассматриваемых нами соединений встречаются комплексы с бифуркатными [29] галогенными связями $\text{S}\dots\text{I}\dots\text{S}$: $\text{S,S-(1-сульфанил)-1,3-дителиол-4,5-диил)-дибензокарботионат}\cdot 2\text{I}_2$, $2\text{-тио-1,3-дителиол-4-карбоновая кислота}\cdot \text{I}_2$, $1,3\text{-дителиол-2-тион}\cdot \text{I}_2$, $\text{тиомочевина}\cdot \text{I}_2$, $\text{бензотиазол-2-тион}\cdot \text{I}_2$, $\text{дителиолдителион}\cdot \text{I}_2$, $5\text{-метил-1,3,4-тиодиазолиден-2(3Н)сульфонил}\cdot 2\text{I}_2$, $\text{N-метилбензо-тиазол-2-тион}\cdot \text{I}_2$, $\text{N-метилдиазолиден-2-тион}\cdot \text{I}_2$. Такое разнообразие структур комплексов позволяет нам наблюдать варьирующуюся прочность взаимодействий $\text{S}\dots\text{I}$ в значимом диапазоне. В свою очередь, прочность галогенной связи сказывается непосредственно на изменении длины ковалентной связи $\text{I}-\text{I}$ в комплексе. В результате мы наблюдаем (см. таблицу) слабые смещения полос валентных колебаний йода в комплексах по сравнению с колебанием в чистом веществе кристаллического йода (180 см^{-1}) [30]. Такая картина характерна как для экспериментальных, так

и для модельных спектров комбинационного рассеяния. Наибольшее отклонение рассчитанных значений волновых чисел от экспериментально наблюдаемых [8, 11, 13–18] не превышает 14 см^{-1} по абсолютной величине. Коэффициент корреляции между экспериментальными и расчетными волновыми числами для связей I–I в комплексах составляет 0,95.

Расчетные и экспериментальные характеристики связи I–I

Соединение	$\rho(r_b)$, ат. ед.	$g(r_b)$, ат. ед.	Расчётные волновые числа ν_{calc}	Экспери- ментальные волновые числа ν_{exp}	Дополнительные сведения о кристаллической структуре	Лите- ра- тура
Бензимидазол-2-тион·I ₂	0,058	0,014	164,6	160,5	Присутствует I ₃ [–]	[8]
S,S-(1-сульфанил)-1,3- дитиол-4,5-диил)-ди- бензокарботионат·2I ₂ *)	0,060	0,016	169,4	177,0	–	[9]
2-Тио-1,3-дитиол-4- карбоновая кислота·I ₂	0,062	0,017	174,4	–	Присутствует I ₂	[10]
1,3-Дитиол-2-тион·I ₂	0,061	0,017	172,9	180,0	–	[11]
Тиомочевина·I ₂	0,057	0,014	162,4	–	Присутствует I ₂	[12]
Бензотиазол-2-тион·I ₂	0,060	0,016	170,9	172,8	–	[13]
Дитиолдитион·I ₂	0,061	0,016	172,0	–	–	[14]
5-Метил-1,3,4- тиодиазолиден- 2(3Н)сульфонил·2I ₂ *)	0,055	0,013	152,7	167,9	–	[15]
N-Метилбензотиазол-2- тион·I ₂	0,060	0,016	169,9	160,5	–	[16]
N-Метилдиазолиден-2- тион·I ₂	0,060	0,016	168,9	157,6	–	[17]
6-Пропилтиоурацил·I ₂	0,058	0,015	166,1	153,0	–	[18]
2-(3Н)- Тиобензоксазол·2I ₂ *)	0,052	0,012	176,1	179,0	Присутствует I ₂	[19]

Примечание. *) Расчетные данные приведены для связи, непосредственно входящей во фрагмент C=S...I–I.

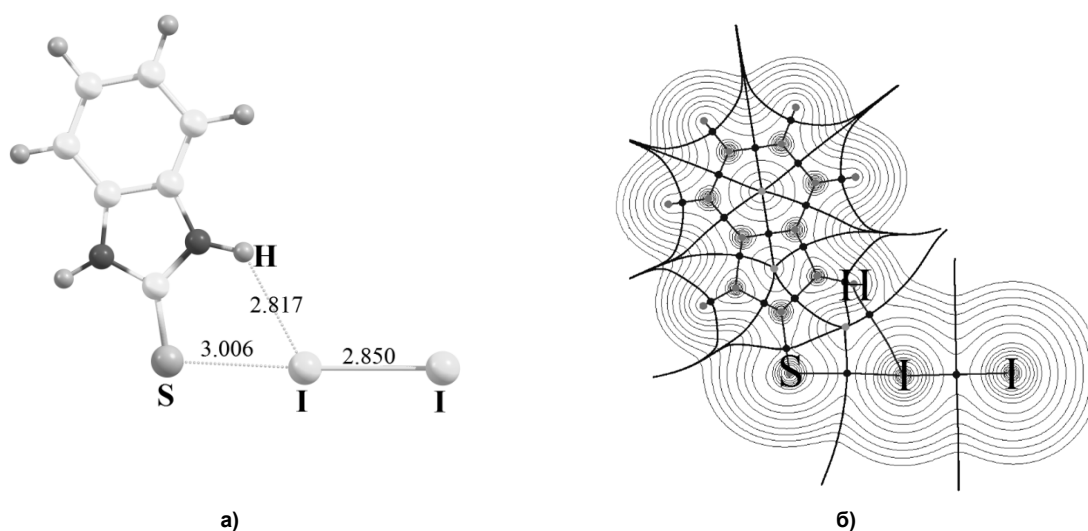


Рис. 1. а) Молекулярный комплекс бензимидазол-2-тиона с йодом, где наблюдаются галогенная связь S...I и межмолекулярное взаимодействие I...H; б) Распределение электронной плотности для комплекса бензимидазол-2-тиона с йодом

Как известно [24], для связей S...I нет систематизированных данных о характеристиках Раман-активных колебаний, что связано со сложностью отнесения частот в соответствующем диапазоне. Мы убедились, что в исследуемых комплексах колебания связи S...I носят составной характер. Для соединений нашей выборки в расчетных спектрах наблюдаются три Раман-активных колебания, которые укладываются в следующие диапазоны частот. Первый диапазон составляет от 48 до 98 см⁻¹, второй от 102 до 188 см⁻¹, третий от 216 до 359 см⁻¹. Например, для комплекса N-метилбензотиазол-2-тион·I₂ мы наблюдаем три Раман-активных колебания, моды которых показаны на рис. 2. Волновые числа 80,2 см⁻¹ и 243,3 см⁻¹ соответствуют растяжению и сокращению связи S...I под некоторым углом. При 308,6 см⁻¹ молекула йода остается зафиксированной, но изменяется величина угла S–I–S в молекуле гетероцикла, при этом изменяется расстояние S...I (рис. 2, в).

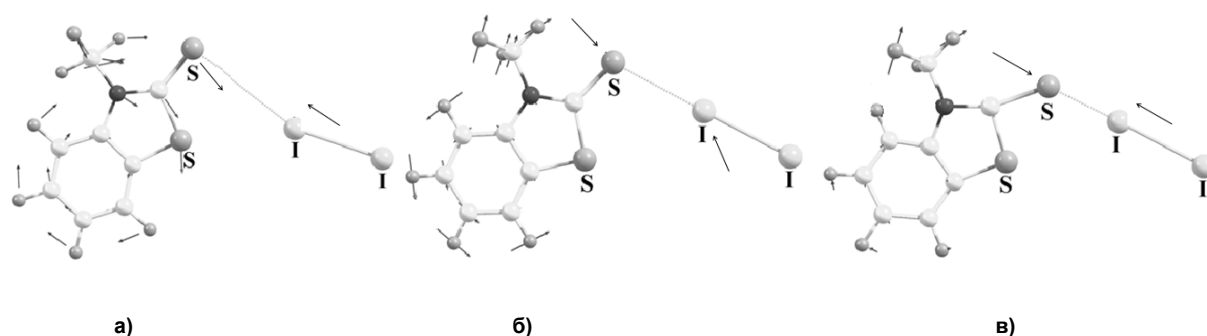


Рис. 2. Направления мод колебаний связи S...I, соответствующих волновым числам: а) 80,2 см⁻¹; б) 243,3 см⁻¹; в) 308,6 см⁻¹ для комплекса N-метилбензотиазол-2-тион·I₂

Таким образом, поскольку отнесение колебаний S...I невозможно произвести однозначно даже для расчетных Раман-спектров, мы сосредоточились на описании характеристик связи I–I, которая испытывает на себе непосредственное влияние галогенной связи в молекулярных комплексах.

Проведен анализ взаимосвязи между спектральными характеристиками нековалентных взаимодействий S...I–I и топологическими свойствами электронной плотности, отражающими прочность связывания молекулы йода в комплексах. Поскольку электронная плотность – это физическая величина, имеющая некоторое значение в каждой точке пространства и представляющая скалярное поле [9, 27], то топологические свойства такого поля рассматривают в терминах его седловых точек. Мы сосредоточились на свойствах критических точек электронной плотности (3, –1), определяющих связывающие взаимодействия [9, 27].

Нами была обнаружена количественная взаимосвязь между рассчитанными Раман-активными волновыми числами ν_{calc} и электронной плотностью $\rho(\mathbf{r}_b)$ (рис. 3, б) и плотностью кинетической ($\mathbf{r}_b$) энергии электронов (рис. 3, а) в критических точках связей I–I. Линейная зависимость этих величин отражена в уравнениях:

$$\nu_{\text{calc}} = -0,0006 + 0,0779 g(\mathbf{r}_b); \quad (1)$$

$$\nu_{\text{calc}} = 0,0001 + 0,0122 \rho(\mathbf{r}_b). \quad (2)$$

Параметры в уравнениях (1), (2) определены для случая, когда отклик и фактор выражены в атомных единицах энергии.

Сравнительно низкие значения расчетных волновых чисел ν_{calc} и электронной плотности $\rho(\mathbf{r}_b)$ в критических точках связей I–I наблюдаются у таких комплексов, как тиомочевина·I₂, 6-пропилтиоурацил·I₂, бензимидазол-2-тион·I₂, высокие значения характерны для 2-тиоксо-1,3-дителиол-4-карбоновая кислота·I₂, 1,3-дителиолан-2-тион·I₂, дителиолодителиол·I₂. Для этих соединений мы наблюдаем кратное химическое взаимодействие S...I...H, а для соединений со сравнительно высокими значениями вычисленных волновых чисел (выше 170 см⁻¹) – бифуркатные галогенные связи S...I...S.

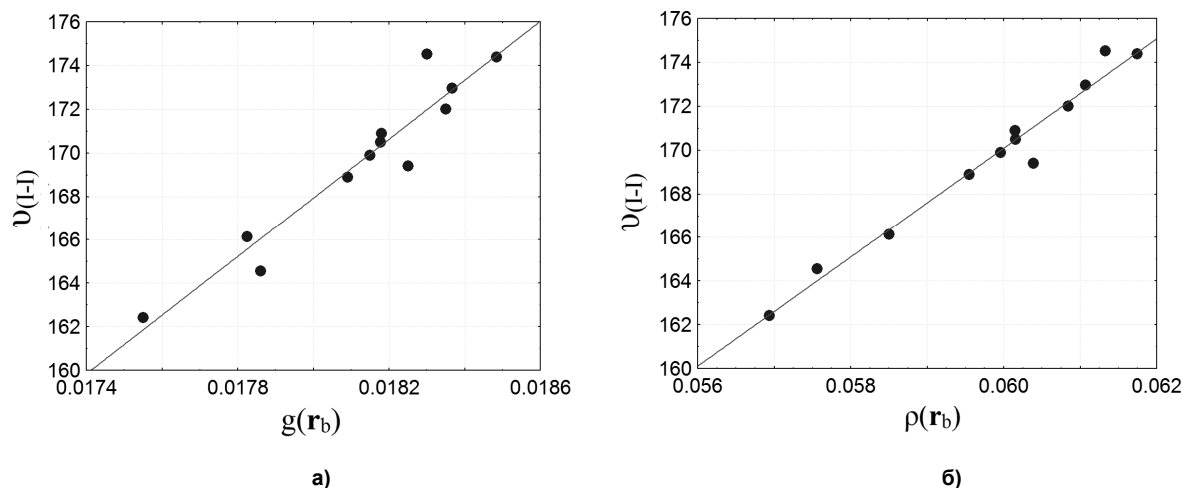


Рис. 3. а) Взаимосвязь между рассчитанными Раман-активными волновыми числами (см^{-1}) и плотностью кинетической энергии электронов в критических точках связей I-I (ат. ед.); б) линейная зависимость между рассчитанными Раман-активными волновыми числами (см^{-1}) и электронной плотностью в критических точках связей I-I (ат. ед.)

При сравнении прочности комплексов, образованных с помощью ординарных, кратных и бифуркатных галогенных связей, оказывается, что комплексы с обычной ординарной галогенной связью $S \dots I$ в целом более прочные, чем комплексы с бифуркатными взаимодействиями атома галогена с атомами серы $S \dots I \dots S$. Данное наблюдение согласуется с результатами, обобщенными в работе [29]. Если оценивать смещение волновых чисел для валентных колебаний связи I-I относительно экспериментально наблюдаемой полосы для кристаллического йода, то оказывается, что кратные химические взаимодействия прочнее бифуркатных галогенных связей, при этом происходит большее смещение в сторону меньших волновых чисел. Таким образом, при изучении экспериментальных Раман-спектров новых соединений молекулярного йода становится возможным использовать предложенные уравнения (1, 2) для прогноза направления и величины смещения валентных колебаний связи I-I, что позволяет облегчить процедуру отнесения колебаний в данном диапазоне спектра.

Заключение

Согласно расчетным данным, Раман-активное колебание галогенной связи $S \dots I$ в молекулярных комплексах йода с тиокарбонильными соединениями носит составной характер, в котором участвуют другие атомы гетероциклической системы. Это колебание может быть представлено тремя наборами волновых чисел в диапазоне от 48 до 359 см^{-1} .

Для ковалентных связей I-I сравнение расчетных волновых чисел (B3LYP/6-311G**) с экспериментальными спектральными данными показало, что они воспроизводятся с хорошей точностью: $|v_{\text{calc}} - v_{\text{exp}}|$ не превышает 14 см^{-1} .

Обнаруженная линейная зависимость между Раман-активными волновыми числами и плотностью кинетической $g(r_b)$ энергии электронов в критических точках связей I-I может быть полезна для количественной оценки спектральных характеристик, а также в процедурах отнесения экспериментально наблюдаемых полос в Раман-спектрах.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации ГЗ 729, на суперкомпьютере «ТОРНАДО», ЮУрГУ.

Литература

1. Kupper, F.C. Iodine, with Its Characteristic Purple Vapours, has Myriad Applications – From the Familiar Disinfectant to Innovative Solar Cells / F.C. Kupper, M.C. Feiters, B. Olofsson // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – P. 50.

2. Mukherjee, A. Halogen Bonds in Some Dihalogenated Phenols: Applications to Crystal Engineering / A. Mukherjee, G.R. Desiraju // *IUCrJ.* – 2014. – Vol. 1. – P. 49.
3. Rimma, P. Molecular Conductors and Superconductors Based on Trihalides of BEDT-TTF and Some of Its Analogues / P. Rimma, B. Yagubskii // *Chem. Rev.* – 2004. – Vol. 104. – P. 5347–5378.
4. Wu, P. Crystal Structure and Physical Properties of (TTM-TTF)-I₂, / P. Wu, T. Mori, T. Enoki // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1986. – Vol. 59. – P. 127–132.
5. Berkelman, R.L. Increased Bactericidal Activity of Dilute Preparations of Povidone-iodine Solutions / R.L. Berkelman, B.W. Holland, R.L. Anderson // *Journal of clinical microbiology.* – 1982. – Vol. 15, no. 4. – P. 635–639.
6. Using Molecular Modelling to Study Interactions Between Molecules with Biological Activity / I. Alkorta, I.F. Blanco, P.M. Deya // *Theor. Chem. Acc.* – 2010. – P. 126.
7. Бейдер, Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория / Р. Бейдер. – М.: Мир, 2001. – 532 с.
8. Ghada, J. Synthesis, Structural Characterization, and Computational Studies of Novel Diiodine Adducts with the Heterocyclic Thioamides / J. Ghada // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 44. – P. 8617–8627.
9. Annalisa, M. Structural and DFT Studies of Dibromine and Diiodine Adducts of a Sulfur-Rich Thiocarbonyl Donor / M. Annalisa // *Chem. Phys. Lett.* – 2012. – P. 2373–2380.
10. Peter, J. Self-assembly of Halogen Adducts of Ester and Carboxylic Acid Functionalised 1,3-dithiole-2-thiones / J. Peter // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – P. 989–995.
11. Massimiliano, A. Reactions Between Chalcogen Donors and Dihalogens Interhalogens: Typology of Products and Their Characterization by FT-Raman Spectroscopy / A. Massimiliano, M. Carla Aragoni // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – P. 134.
12. Constantinos, D. Synthesis and Characterization of (PTU)I₂ (PTU . 6-n-propyl-2-thiouracil) and (CMBZT)I₂ (CMBZT . 5-chloro-2 mercaptobenzothiazole) / D. Constantinos // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – P. 1635–1640.
13. Philip, D. B. Further Structural Motifs from the Reactions of Thioamides with Diiodine and the Interhalogens Iodine Monobromide / D. B. Philip // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – P. 3106–3112.
14. Vasiliki, D. Synthesis, Spectroscopic and Structural Characterization of Novel Diiodine Adducts with the Heterocyclic Thioamides / D. Vasiliki, K. Sotiris // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – P. 1718–1728.
15. Lu, F. L. New Preparation of 5-(Alkylthio)-1,2-dithiole-3-thiones and a Highly Functionalized 1,3-Dithiole-2-thione / F. L. Lu, M. Keshavarz-K // *Chem. Phys. Lett.* – 1967. – Vol. 100. – P. 1413.
16. Tamilselvi, A. Interaction of Heterocyclic Thiols-thiones Eliminated from Cephalosporins with Iodine and its Biological Implications / A. Tamilselvi, M. Govindasamy // *Chem. Phys. Lett.* – 2010. – P. 3692–3697.
17. Cristiani, F. Charge Transfer Complexes of Benzoxazole- 2(3h)-Thione and Benzoxazole-2(3h)-Selone With Diiodine: X-Ray Crystal Structure Of Benzoxazole-2(3h)-ThioneBis(Diiodine) / F. Cristiani, F. A. Devillanova // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – P. 2937– 2943.
18. Definition of the Halogen Bond (IUPAC Recommendation 2013) / G.R. Desiraju, P.S. Ho, L. Kloo // *Pure Appl. Chem.* – 2013. – Vol. 85. – P. 1711.
19. Metrangolo, P. Halogen Bonding in Anion Coordination and Anion-templated Assembly / P. Metrangolo, G. Resnati // *Science.* – 2008. – Vol. 321. – P. 918.
20. Драго, Р. Физические методы в химии / Р. Драго. – М.: Мир, 1981. – 424 с.
21. Колесов, В.П. Основы термохимии / В.П. Колесов. – М.: Изд-во МГУ, 1996. – 152 с.
22. Deplano, P. Structural and Raman Spectroscopic Studies as Complementary Tools in Elucidating the Nature of the Bonding in Polyiodides and in Donor-I₂ Adducts. Coordination Chemistry Reviews / P. Deplano. – 1999. – P. 71–95.
23. Cambridge Structural Database. Version 5.35. University of Cambridge, UK. – <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx>
24. Metrangolo, P. Azobenzene-based Difunctional Halogen-bond Donor: Towards the Engineering of Photoresponsive Co-crystals / P. Metrangolo, G. Resnati // *IUCrJ.* – 2014. – P. 5–7.
25. Granovsky, Alex A. Firefly version 8.0. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
26. Г. Журко, Д. Журко. Программа Chemcraft. – www.chemcraftprog.com
27. Цирельсон, В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учебное пособие для вузов / В.Г. Цирельсон. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 496 с.
28. Lu, T. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer / T. Lu, F. Chen // *Journal of Computational Chemistry.* – 2012. – Vol. 33. – P. 580–592.

29. Барташевич, Е.В. Взаимное влияние нековалентных взаимодействий в комплексах и кристаллах с галогенными связями / Е.В. Барташевич, В.Г. Цирельсон // Успехи химии. – 2014. – 12 с.

30. Daga, V. Synthesis, Spectroscopic and Structural Characterization of Novel Diiodine Adducts with the Heterocyclic Thioamides, Thiazolidine-2-thione (tzdtH), Benzothiazole-2-thione (bztzdtH) and Benzimidazole-2-thione (bzimthH) / V. Daga, S.K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, M. Kubicki, I.S. Butler. – European Journal of Inorganic Chemistry. – 2002. – Vol. 7. – P. 1718–1728.

Булатова Люция Марсельевна – студентка химического факультета, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: lyfik-@mail.ru

Юшина Ирина Дмитриевна – аспирант, кафедра экологии и природопользования, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: idu-xda@mail.ru

Барташевич Екатерина Владимировна – кандидат химических наук, доцент, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: kbartash@yandex.ru

Поступила в редакцию 2 октября 2014 г.

Bulletin of the South Ural State University
Series “Chemistry”
2014, vol. 6, no. 4, pp. 21–28

LOCAL PROPERTIES OF ELECTRONIC DENSITY AND RAMAN SPECTRA OF THE COMPLEXES OF MOLECULAR IODINE

L.M. Bulatova, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, lyfik-@mail.ru

I.D. Yushina, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, idu-xda@mail.ru

E.V. Bartashevich, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, kbartash@yandex.ru

For molecular complexes containing the thiocarbonyl group, which participates in the halogen bond S...I-I, the theoretical quantum-topological analysis of electron density (QTAIM) has been performed. RAMAN active wave numbers have been calculated. It has been found that the oscillation of the halogen S...I bond is of composite character. Quantitative relationships between the wave numbers corresponding to the valence vibrations of the I-I bonds in the complexes and the electron density, as well as the density of the electron kinetic energy, at the I-I bond critical points have been determined.

Keywords: halogen bonds, molecular complexes of iodine, Raman spectroscopy, electron density, QTAIM.

References

1. Kupper F.C., Feiters M.C., Olofsson B. Iodine, with Its Characteristic Purple Vapours, has Myriad Applications – From the Familiar Disinfectant to Innovative Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, p. 50.
2. Mukherjee A., Desiraju G.R. Halogen Bonds in Some Dihalogenated Phenols: Applications to Crystal Engineering. *IUCrJ.*, 2014, vol. 1, p. 49.
3. Rimma P., Yagubskii B. Molecular Conductors and Superconductors Based on Trihalides of BEDT-TTF and Some of Its Analogues. *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, pp. 5347–5378.
4. Wu P., Mori T., Enoki T. Crystal Structure and Physical Properties of (TTM-TTF)-I₂. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, vol. 59, pp. 127–132.
5. Berkelman R.L., Holland B.W., Anderson R.L. Increased Bactericidal Activity of Dilute Preparations of Povidone-iodine Solutions. *Journal of clinical microbiology*, 1982, vol. 15, no. 4, pp. 635–639.

6. Alkorta I., Blanco F., Deya P.M. Using Molecular Modelling to Study Interactions between Molecules with Biological Activity. *Theor. Chem. Acc.*, 2010, p. 126.
7. Bader R. Atom in Molecules. Quantum theory. Moscow, Mir, 2001, 532 p.
8. Ghada J. Synthesis, Structural Characterization, and Computational Studies of Novel Diiodine Adducts with the Heterocyclic Thioamides. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, vol. 44, pp. 8617–8627.
9. Annalisa M. Structural and DFT Studies of Dibromine and Diiodine Adducts of a Sulfur-Rich Thiocarbonyl Donor. *Chem. Phys. Lett.*, 2012, pp. 2373–2380.
10. Peter J. Self-assembly of Halogen Adducts of Ester and Carboxylic Acid Functionalised 1,3-dithiole-2-thiones. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, pp. 989–995.
11. Massimiliano A., Carla Aragoni M. Reactions Between Chalcogen Donors and Dihalogens Interhalogens: Typology of Products and Their Characterization by FT-Raman Spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, p. 134.
12. Constantinou D. Synthesis and Characterization of (PTU)I₂ (PTU . 6-n-propyl-2-thiouracil) and (CMBZT)I₂ (CMBZT . 5-chloro-2 mercaptobenzothiazole). *Chem. Phys. Lett.*, 2003, pp. 1635–1640.
13. Philip D.B. Further Structural Motifs From the Reactions of Thioamides with Diiodine and the Interhalogens Iodine Monobromide. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, pp. 3106–3112.
14. Vasiliki D., Sotiris K. Synthesis, Spectroscopic and Structural Characterization of Novel Diiodine Adducts with the Heterocyclic Thioamides. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, pp. 1718–1728.
15. Lu F.L., Keshavarz-K M. New Preparation of 5-(Alkylthio)-1,2-dithiole-3-thiones and a Highly Functionalized 1,3-Dithiole-2-thione. *Chem. Phys. Lett.*, 1967, vol. 100, p. 1413.
16. Tamilselvi A., Govindasamy M. Interaction of Heterocyclic Thiols-thiones Eliminated from Cephalosporins with Iodine and its Biological Implications. *Chem. Phys. Lett.*, 2010, pp. 3692–3697.
17. Cristiani F., Devillanova F.A. Charge Transfer Complexes of Benzoxazole- 2(3h)-Thione and Benzoxazole-2(3h)-Selone with Diiodine: X-Ray Crystal Structure Of Benzoxazole-2(3h)-ThioneBis(Diiodine). *Chem. Phys. Lett.*, 1995, pp. 2937– 2943.
18. Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L. Definition of the Halogen Bond (IUPAC Recommendation 2013). *Pure Appl. Chem.*, 2013, vol. 85, p. 1711.
19. Metrangolo P., Resnati G. Halogen Bonding in Anion Coordination and Anion-templated Assembly. *Science*, 2008, vol. 321, p. 918.
20. Drago R. *Fizicheskiye metody v khimii* [Physical methods in chemistry]. Moscow, Mir, 1981. 424 p.
21. Kolesov V.P. *Osnovy termokhimii* [Fundamentals of thermochemistry]. Moscow, MGU, 1996. 152 p.
22. Deplano P. Structural and Raman Spectroscopic Studies as Complementary Tools in Elucidating the Nature of the Bonding in Polyiodides and in Donor-I₂ Adducts. *Coordination Chemistry Reviews*, 1999, vol. 188, pp. 71–95.
23. Cambridge Structural Database. Version 5.35. University of Cambridge, UK <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx>
24. Metrangolo P., Resnati G. Azobenzene-based Difunctional Halogen-bond Donor: Towards the Engineering of Photoresponsive Co-crystals. *IUCrJ*, 2014, pp. 5–7.
25. Granovsky A. 2013. Available at: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
26. Zhurko G., Zhurko D. www.chemcraftprog.com
27. Tsirelson V.G. A Quantum Chemistry. *Kvantovaya khimiya. Molekuly, molekulyarnyye sistemy i tverdye tela* [The Molecules, Molecular Systems and Solids]. Moscow, Binom, 2010. 496 p.
28. Lu T., Chen F. Multiwfn: a Multifunctional Wavefunction Analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, vol. 33, pp. 580–592.
29. Bartashevich E.V., Tsirel'son V.G. Mutual influence of non-covalent interactions in complexes and crystals with halogen bonds Halogen Bond in Complexes and Crystals [Vzaimnoye vliyaniye nekovalentnykh vzaimodeystvii v kompleksakh i kristallakh s galogennymi svyazyami]. *Uspekhi Khimii*, 2014, p. 12.
30. Daga V., Hadjikakou S.K., Hadjiliadis N., Kubicki M., Butler I.S. Synthesis, Spectroscopic and Structural Characterization of Novel Diiodine Adducts with the Heterocyclic Thioamides, Thiazolidine-2-thione (tzdtH), Benzothiazole-2-thione (bztzdtH) and Benzimidazole-2-thione (bzimztH). *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2002, vol. 7, pp. 1718–1728.

Received 2 October 2014

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ КАТИОН $[\text{Cr}(\text{urea})_6]^{3+}$

С.И. Печенюк, А.А. Шимкин, И.В. Кривцов, А.Н. Гостева, В.В. Авдин

Методами масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, газового и химического анализа в сочетании с термическим анализом изучены газообразные продукты термического разложения двойных комплексных соединений состава $[\text{Cr}(\text{urea})_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Cr}(\text{urea})_6][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{Cr}(\text{urea})_6]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (3) и $[\text{Cr}(\text{urea})_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (4) в атмосфере воздуха и инертных атмосферах азота и аргона. Показано, что для комплексов 1–3 характер разложения мочевины, входящей в их состав, сходен с разложением свободной мочевины: основными газообразными продуктами являются изоциановая кислота и аммиак, а значительная часть координированной мочевины возгоняется. Также в числе газообразных продуктов найдены радикал NH_2 , вода, углекислый газ, CO , NO , N_2O и циановодород (для соединений 2 и 3). Значительная часть координированной мочевины возгоняется. Комплекс 4 практически одинаково ведет себя при термоллизе вне зависимости от природы атмосферы, так как разлагается за счет внутрисферной окислительно-восстановительной реакции между мочевиной и нитрит-ионами с выделением CO_2 , CO , NO , NH_3 и H_2O .

Ключевые слова: термический анализ, масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия, газовый анализ, двойное комплексное соединение, продукты термоллиза.

Введение

Природа газообразных продуктов термического разложения (ГПТР) веществ очень важна. Не зная ее, невозможно составить полное представление о механизме процесса. Чем более сложны изучаемые соединения, тем большее значение имеет качественное и количественное определение ГПТР комплексных соединений, особенно двойных комплексных соединений (ДКС), т. е. состоящих из комплексного катиона и комплексного аниона. ДКС обладают замечательными структурными и магнитными свойствами и являются прекурсорами для получения высокодисперсных металлических порошков, находящих разнообразное применение. Современное состояние и основные тенденции изучения ДКС проанализированы нами в обзоре [1].

Известен ряд работ [2–7], посвященных термоллизу катионных [2–5] и анионных [6, 7] комплексных соединений. Как установлено для катионных комплексов $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ [2], $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{C}_2\text{O}_4$ и $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ [3], $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ [4], $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ [5], при нагревании они разлагаются в 2 или 3 отчетливо различимых стадии. На первой стадии отщепляются 3 или 4 молекулы аммиака или 1–2 молекулы этилендиамина *en*, на следующей стадии – остатки лигандов, а затем происходит разложение оставшейся простой соли с выделением хлора [2], CO_2 [3], газообразных оксидов серы [3] или азота [4, 5] и образованием твердых оксидов центральных атомов (на воздухе). Если соединение содержит кристаллизационную воду, ее отщепление предшествует отщеплению лигандов [1]. Термическое разложение анионных комплексов [6, 7] происходит путем отщепления части лигандов с образованием смеси простых солей, и дальнейшие превращения происходят, как указано выше.

Для ДКС, в которых и катион и анион являются комплексными, такой путь термоллиза невозможен. Нам удалось найти небольшое количество публикаций, относящихся к термоллизу ДКС, содержащих только 3d-металлы [8–10], причем в качестве анионов они содержали гексацианометаллаты, например $[\text{M}(\text{NH}_3)_6][\text{M}'(\text{CN})_6]$, где M – Co [8], Co , Cr , Ru , Rh [9], а M' – Co , Cr , Fe , Mn [8, 9], Fe [9], и $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [10]. В качестве газообразных продуктов термоллиза были най-

дены аммиак и дициан [8], аммиак и HCN [9], а также продукты взаимодействия этилендиамина (en) с циановодородом [10]. Мы сами исследовали термоллиз ряда ДКС, содержащих в качестве центральных ионов только 3d-металлы, а в качестве лигандов цианид, тиоцианат, оксалат, нитрит, мочевины, 1,2-диаминоэтан (этилендиамин, en) и 1,3-диаминопропан (пропилендиамин) [11–18]. Однако до сих пор не были изучены газообразные продукты термоллиза этих ДКС в атмосфере воздуха и инертного газа.

Предметом настоящего исследования является идентификация газообразных продуктов термического разложения ДКС, состоящих из комплексного катиона $[\text{Cr}(\text{urea})_6]^{3+}$ и комплексных анионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3(4)-}$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$. В нашей работе [17] уже было описано термическое разложение этих ДКС в атмосфере воздуха и водорода. Было установлено, что во всех случаях кривые ТГ–ДТГ имеют сложный вид, по которому можно лишь отчасти догадываться о превращениях, протекающих на различных стадиях термоллиза. Пытаясь внести ясность в этот вопрос, мы прокаливали отдельные навески ДКС при температурах, соответствующих экстремальным точкам кривых ДТГ, и, помимо анализа твердого остатка, собирали и анализировали продукты, выделяющиеся в газовую фазу [17]. Таким образом мы установили, что в числе ГПТР в инертной среде присутствуют аммиак, вода и CO_2 . С целью определить природу остальных газообразных продуктов, их соотношение и области температур, в которых они выделяются, был проведен избирательный ТГ–МС- и ИКС-анализ ГПТР некоторых ДКС, исследованных в работе [17], в атмосфере воздуха, аргона и азота.

Экспериментальная часть

Синтез и свойства изучаемых соединений подробно описаны в работе [17]. МС-исследования ГПТР проводили при помощи синхронного термического анализатора Netzsch STA 449C Jupiter, совмещенного с масс-спектрометром Aeolos QMS 403, в атмосфере воздуха и аргона, продуваемых со скоростью 40 мл/мин, при использовании держателя для ТГ/ДСК измерений с термопарой типа S. Навеску образца массой 9–11 мг помещали в корундовый тигель и в течение 2 часов выдерживали в атмосфере продувочного газа с целью удаления адсорбированных газов и стабилизации состава атмосферы. Затем образец нагревали со скоростью 10 °С/мин от 25 до 800 °С, при этом регистрировали кривые ТГ и ДСК. Кривая ДТГ была получена численным дифференцированием кривой ТГ. Регистрировали массовые числа (м.ч.) в диапазоне 10–80 а.е.м. Полученные результаты представлены на рис. 1, 2.

ИК-спектроскопическое исследование ГПТР проводили на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 449 F3 Jupiter, совмещенном с ИК–Фурье спектрометром Bruker Tensor 27. Образцы массой 17–25 мг нагревали в атмосфере азота 99,999 % или синтетического воздуха со скоростью потока 50 мл/мин, защитный газ – азот 99,999 %, 20 мл/мин, в области температур от 40 до 1000 °С. Скорость нагрева – 10 °С/мин. ИК-спектры получали в диапазоне 550–4000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} и усреднением по 32 сканам. Полученные данные иллюстрируют рис. 3, 4.

Кроме того, исследовали ГПТР этих ДКС в токе воздуха и аргона с помощью проточного газоанализатора «МАГ» производства ООО «Мониторинг» (Россия, Санкт-Петербург). Прибор определяет содержание в газовой фазе CO , CO_2 и органического вещества в пересчете на метан. Для эксперимента брали навеску ДКС около 0,2 г в кварцевую лодочку, которую помещали в проточный трубчатый кварцевый реактор, вставленный в трубчатую печь SNOL–0.2/1250. Скорость нагрева печи – 5 °С/мин, скорость газового потока – 1 л/мин. По площади выходных кривых зависимостей концентрации от объема находили выход компонентов газового потока в % от общего содержания углерода. Площадь кривых рассчитывали с помощью программы MATHCAD–15.

Феноменологические детали термоллиза в атмосфере воздуха и аргона, т. е. температуры начала разложения T_n , экстремумов T_e , конца разложения T_k и данные о потерях массы и брутто- и фазовом составе остатка от прокаливания при разных температурах термоллиза представлены в табл. 1 и 2, результаты газового анализа – в табл. 3.

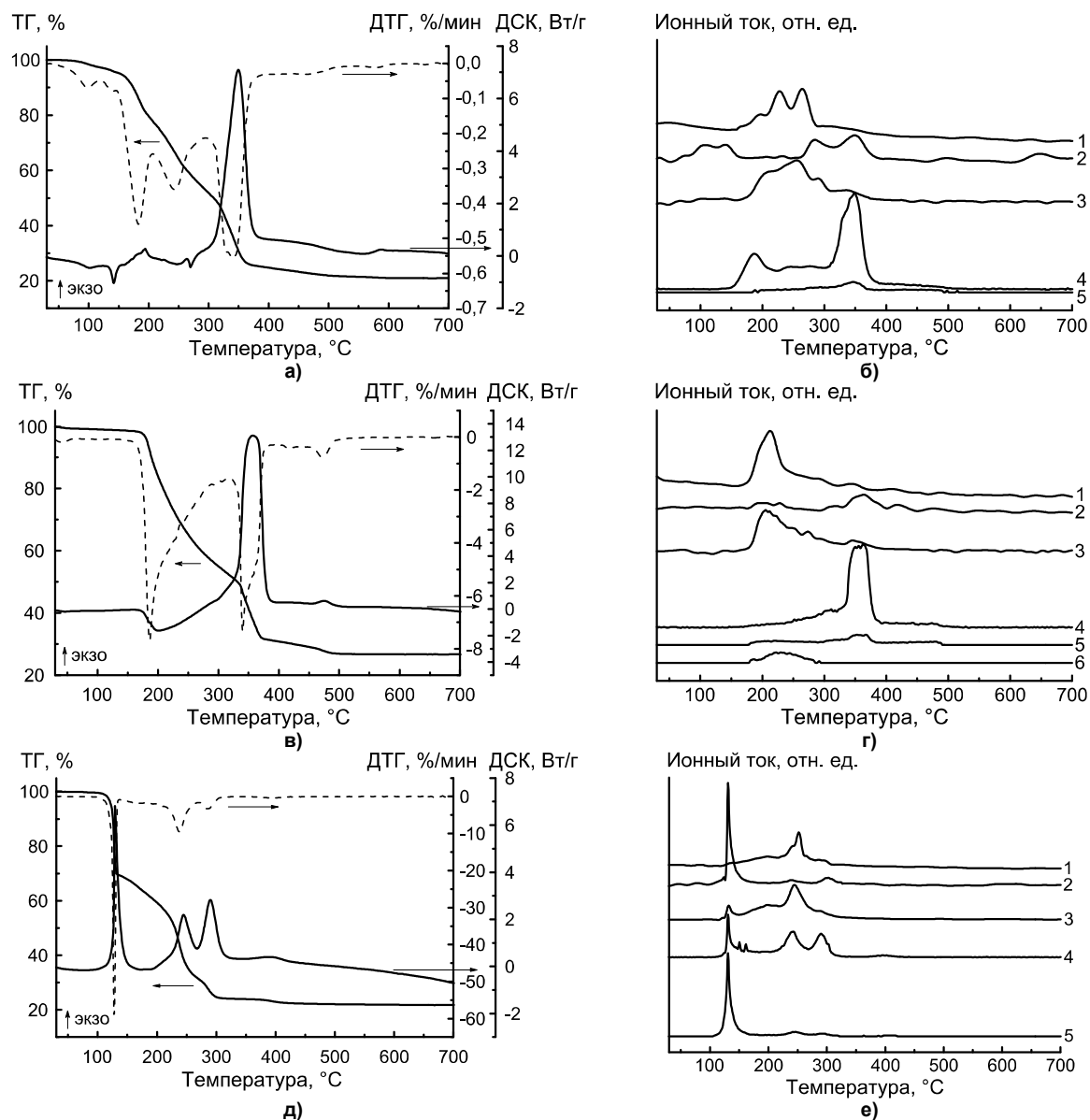


Рис. 1. Термоаналитические кривые и масс-спектрометрический анализ образцов 1 (а, б), 2 (в, г), 4 (д, е), проведенный в атмосфере воздуха. На масс-спектрах кривые обозначены следующим образом, м.ч.: 1 – 16, 2 – 18, 3 – 17, 4 – 44, 5 – 30, 6 – 43

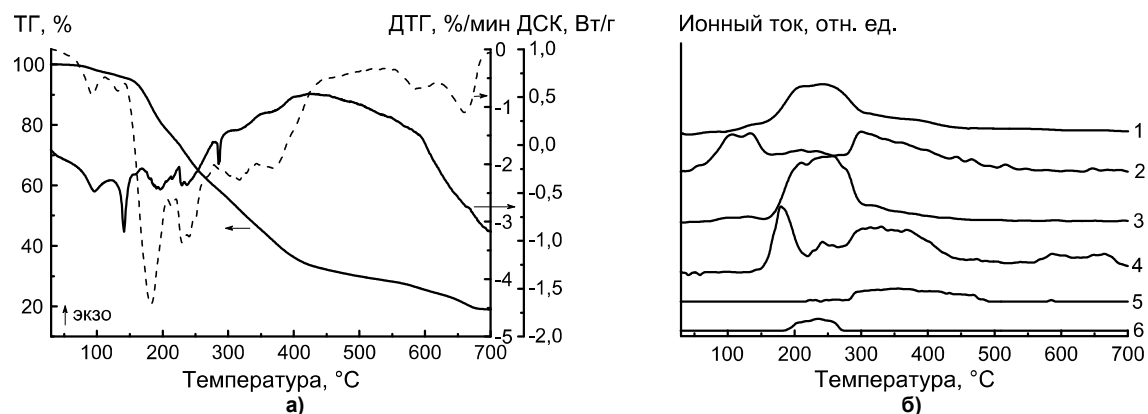


Рис. 2. Термоаналитические кривые и масс-спектрометрический анализ образцов 1 (а, б), 2 (в, г), 4 (д, е), проведенный в атмосфере аргона. На масс-спектрах кривые обозначены следующим образом, м.ч.: 1 – 16, 2 – 18, 3 – 17, 4 – 44, 5 – 30, 6 – 43

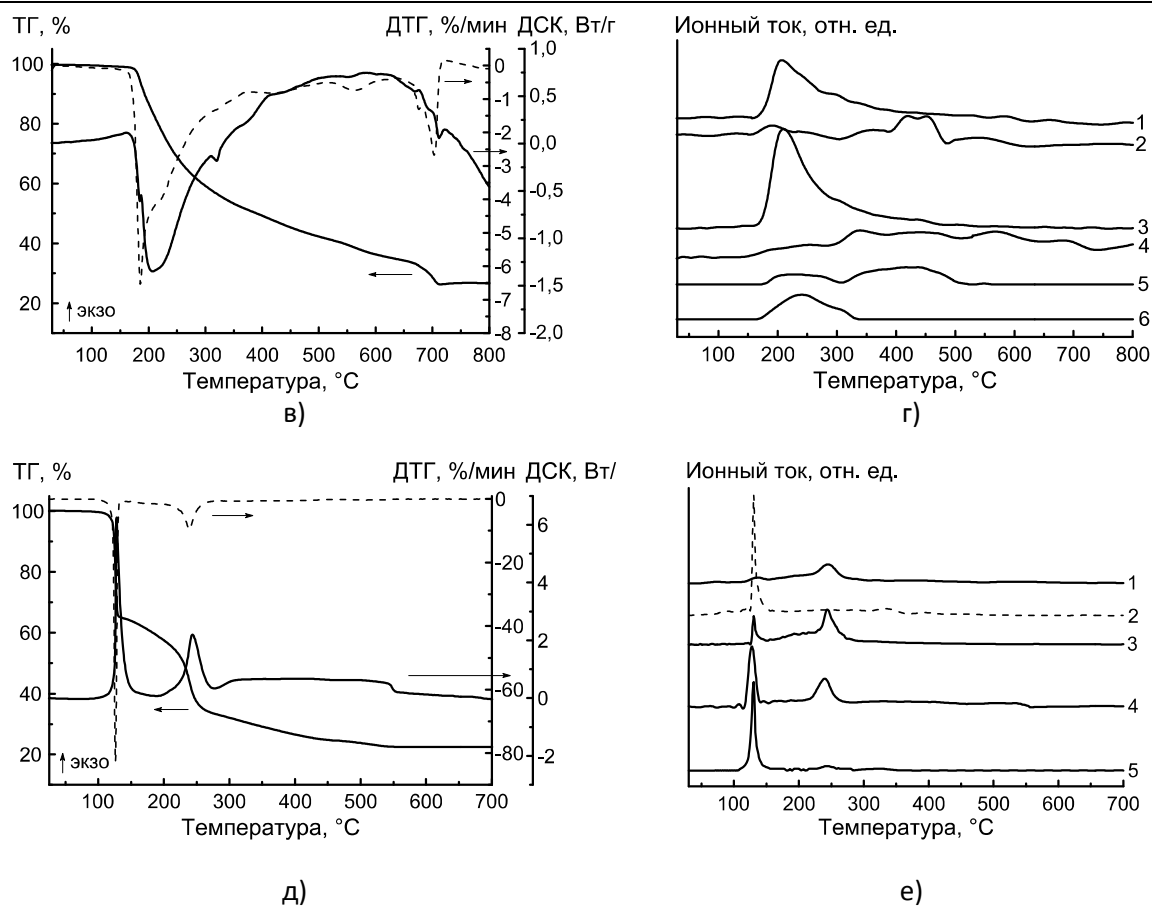


Рис. 2. Окончание

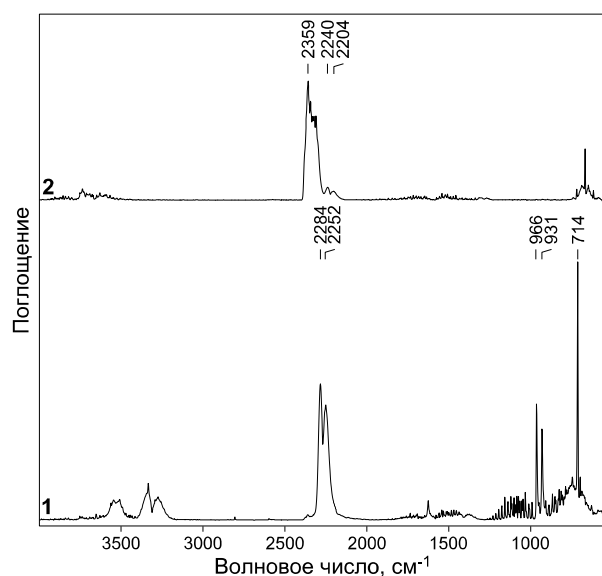


Рис. 3. ИК-спектры ГПТР комплекса 2 при температурах 200 (1, H₂O, CO₂, HNCO, NH₃, HCN) и 415 °C (2, CO₂, HNCO, HCN, N₂O) в атмосфере воздуха

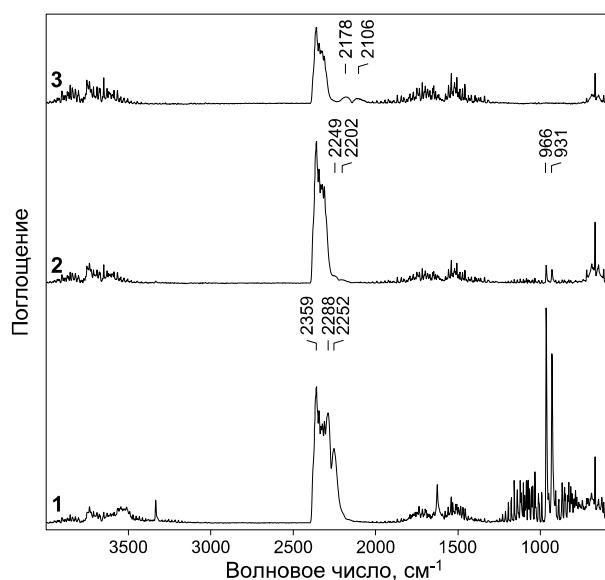


Рис. 4. ИК-спектры ГПТР комплекса 1 при температурах 240 (1), 375 (2) и 675 (3) °C в атмосфере азота: H₂O, CO₂, HNCO, NH₃, CO

Таблица 1
Феноменологические данные термического разложения изучаемых комплексов в атмосфере воздуха [17]

ДКС	Стадия	Результаты ТГ, °С			Потеря массы, %	Остаток, масс. %	Брутто-состав остатка (при °С)	Фазовый состав остатка
		T _н	T _з	T _к				
1	1	75	110	159	6,76	93,24	—	—
	2	159	184	219	21,17	72,07	C ₈ H ₈ N ₄ O ₁₄ CrFe (185)	Аморфный
	3	219	245	270	15,76	56,31	C ₇ H ₅ N ₂ O ₁₄ CrFe (240)	Аморфный
	4	270	350	340	33,79	22,52	O ₄ CrFe (400)	Аморфный
2	1	59	—	154	1,61	98,39	—	—
	2	154	192	267	33,16	65,23	C ₈ H ₁₀ N ₁₁ O ₄ CrFe (200)	Аморфный
	3	267	330	460	41,39	23,84	C _{0,1} O _{3,6} CrFe (330)	FeCr ₂ O ₄
3	1	50	120	140	9,66	90,34	C ₃₈ H ₈₀ N ₅₈ O ₂₀ Cr ₄ Fe ₃ (130)	Аморфный
	2	140	225	300	30,88	59,46	—	—
	3	300	—	355	12,59	46,87	C _{0,5} NO ₁₃ Cr ₄ Fe ₃ (350)	Аморфный
	4	355	380	480	22,89	23,98	O _{12,5} Cr ₄ Fe ₃ (450)	FeCr ₂ O ₄ + аморфная фаза
4	1	139	140	154	37,71	62,29	C _{3,8} H ₁₄ N ₆ O ₉ CrCo (150)	Аморфный
	2	171	—	197	9,83	52,46	—	—
	3	197	257	273	19,67	32,79	O _{3,5} CrCo (250)	Аморфный
	4	279	—	396	9,84	22,95	—	—

Таблица 2
Феноменологические данные термического разложения изучаемых комплексов в атмосфере аргона

ДКС	Стадия	Результаты ТГ, °С			Потеря массы, %	Остаток, масс. %	Брутто-состав остатка (при °С)	Фазовый состав остатка	С в виде CO ₂ , % от исходного	N в виде NH ₃ , % от исходного
		T _н	T _з	T _к						
1	1	84	113	144	4,65	95,45	—	—	—	—
	2	144	186	210	18,23	77,22	—	—	—	—
	3	210	237	280	19,33	57,89	C ₇ H ₁₃ N ₆ O ₁₂ CrFe (240)	Аморфный	19,5	30
	4	280	—	615	37,70	20,19	CNO ₃ CrFe (600)	(Fe), FeCr ₂ O ₄	67	54
2	1	20	74	100	1,53	98,47	—	—	—	—
	2	100	210	380	50,63	47,84	C ₈ H ₈ N ₁₅ O ₄ CrFe (200)	Аморфный	5,4	14
	3	380	—	545	11,40	36,44	C _{2,5} N _{3,4} O _{3,7} CrFe (500)	Аморфный	38,5	28
	4	545	675	685	14,01	22,43	C ₂ O ₃ CrFe (700)	FeCr ₂ O ₄ , Fe ₃ O ₄	59,6	28
3	1	50	115	150	10,23	89,77	—	—	—	—
	2	150	230	290	28,11	61,66	C ₃₀ H ₄₈ N ₄₂ O _{18,5} Cr ₄ Fe ₃ (210)	Аморфный	—	—
	3	290	—	510	26,94	34,72	C _{1,4} N _{1,6} O _{1,4} Cr ₄ Fe ₃ (400)	Аморфный	—	—
	4	510	590	630	4,26	30,46	—	—	—	—
4	5	630	900	1000	10,12	20,24	C ₃ O ₁₀ Cr ₄ Fe ₃ (750)	FeCr ₂ O ₄ , Fe ₂ O ₃	—	—
	1	120	132,5	180	46,38	53,62	C ₃ H ₁₂ N ₉ O ₉ CrCo (130)	Аморфный	23,5	32,4
	2	180	237	267	23,00	30,62	CNO ₆ CrCo (235)	Аморфный	54,5	22,7
	3	267	291	365	10,76	19,86	O _{3,5} CrCo (350)	CoCrO ₄ , Co ₃ O ₄	81,2	23,5

Таблица 3

Результаты газового анализа при термоллизе ДКС 1–4

ДКС	Навеска, г (моль · 10 ³)	С, г-атом · 10 ³	СО, моль · 10 ⁶ , в температурном интервале, °С	Σ СО, %	СО ₂ , моль · 10 ⁴ , в температурном интервале, °С	Σ СО ₂ , %
В атмосфере воздуха						
1	0,1867 (0,2376)	2,85	5,8 (236–242)	0,3 (259–262)	80,1 (363–375)	3,02
2	0,2355 (0,3474)	4,17	18 (282–292)	6 (293–309)	335 (365–376)	4,64 (241–311)
4	0,2303 (0,3084)	1,85	15 (195–199)	330 (270–329)	–	0,06 (282–292)
В атмосфере аргона						
1	0,1018 (0,1295)	1,55	354 (646–758)	–	–	4,45 (193–199)
2	0,2056 (0,3033)	3,64	0,03 (~255)	0,15 (~540)	205 (597–723)	0,04 (~130)
4	0,2415 (0,3233)	1,94	19,3 (199–209)	333 (242–326)	–	5,97 (235–303)
					Отсутствует	60,35
					6,11 (199–210)	52,68
					6,69 (299–326)	56,32
						3,68
						66,85

Обсуждение результатов

Результаты термического анализа ранее [17] показали, что процесс термического разложения изучаемых ДКС протекает очень сложно и в каждом случае состоит из трех, четырех или более стадий, нечетко отделяющихся одна от другой. Также было совершенно определенно установлено, что одним из газообразных продуктов для всех рассматриваемых здесь ДКС при термолитическом разложении в атмосфере аргона является аммиак. Поскольку все изучаемые здесь ДКС содержат координированную мочевины, необходимо рассмотреть, как протекает термическое разложение свободной мочевины.

В работе [19] описаны все стадии и продукты термического разложения мочевины при доступе воздуха (в открытом сосуде). Показано, что вплоть до температуры плавления 133 °C окисления, разложения и испарения мочевины не происходит. Выше 140 °C начинается испарение, а от 152 °C – и разложение мочевины. При этом в газовую фазу выделяется аммиак (м.ч. 17) и некоторое количество изоциановой кислоты HNCO (м.ч. 43). При дальнейшем повышении температуры в области 160–190 °C в расплаве происходит образование биурета, а затем циануровой кислоты, причем последнее сопровождается выделением аммиака. При дальнейшем взаимодействии компонентов расплава образуются нелетучие в области 190–250 °C аммелид и аммелин, образование которых сопровождается выделением воды. В области > 275 °C начинается разложение циануровой кислоты до изоциановой, и за счет взаимодействия последней с водой происходит выделение значительного количества CO₂.

В результате МС-исследования газообразных продуктов термолитического разложения ДКС **1**, **2**, **4** в атмосфере воздуха (рис. 1) обнаружены продукты с м.ч. 16, 17, 18, 30 и 44, а в случае **2** – также 43. Очевидно, что продукт с м.ч. 17 – это аммиак, 18 – вода, 44 – CO₂ (возможно, N₂O), продукт с м.ч. 43 – несомненно, изоциановая кислота. Идентификация продуктов термолитического разложения с м.ч., равными 16 и 30, вызвала затруднения. М.ч. 30 может быть приписано этану, формальдегиду и оксиду азота (II); м.ч. 16 могут соответствовать метану, атомарный кислород, а также некоторые радикалы, образующиеся в процессах разложения подобных комплексов. Так, например, в работе [2] зарегистрировано образование радикала NH₂ с м.ч. 16 в качестве продукта пиролитического разложения аммиака. Данный продукт является наиболее вероятным, принимая во внимание, что профили масс-спектров, соответствующих м.ч. 16 и 17, совпадают для всех образцов и различных условий термического разложения (рис. 1 и 2), то есть, образование NH₂ сопровождается выделением аммиака. Наиболее вероятным соединением с м.ч. 30 для атмосферы воздуха является NO, тем более, что выделение этого продукта происходит синхронно с максимальным выделением CO₂, то есть в момент наиболее интенсивного окисления.

Газовый анализ регистрирует выделение заметных количеств CO, который не определяется МС-анализом в присутствии атмосферного азота. Для соединения **1** до 400 °C в виде CO₂ выделяется ~60 % углерода, что сопровождается незначительным выделением CO (табл. 4). Для соединения **2** наблюдается одновременный всплеск концентраций CO и CO₂ в области 330–380 °C; по МС-данным главный пик выделения CO₂ находится около 370 °C. Концентрации летучей органики в газовом потоке не превышают 10⁻⁵ моль/л, но наблюдаются значительные количества конденсата мочевины в холодном конце реакторной трубки. По всем полученным данным видно, что для соединений **1–3** при термолитическом разложении в атмосфере воздуха 30–40 % углерода выделяется в виде мочевины. Данные МС и газового анализа для атмосферы воздуха хорошо согласуются.

ИКС-исследование ГПТР в атмосфере воздуха было проведено только для комплексов **1–3** (рис. 3, 4). Найдены ГПТР одинаковой природы для обоих комплексов: H₂O, CO₂, HNCO (для **2** и **3**), NH₃, HCN и незначительное выделение (слабый сигнал) N₂O для ДКС **2**. Идентификацию соединений H₂O, CO₂, NH₃ и N₂O проводили сравнительным анализом с ИК-спектрами из базы данных NIST. Соединения HNCO и HCN, отсутствующие в базе данных, были идентифицированы по литературным данным: спектр HNCO характеризуется интенсивной полосой при 2259–2274 см⁻¹ [20, 21], а спектр HCN – интенсивной полосой при 712–714 см⁻¹ [22, 23]. Как и было показано раньше, термическое разложение **1** заканчивается в основном при 380, **2** – при ~420, а **3** – при 480 °C. В области 380–600 °C для **1**, 400–700 °C для **2** и 480–770 °C для **3** наблюдается небольшая дополнительная потеря массы (2–4 %). Температурные интервалы выделения CO₂, HNCO и NH₃ по МС- и ИКС-данным совпадают (рис. 1 и 2). HCN МС-методом обнаружен не

был. HCN выделяется в области температур 140–350 °С с максимумом сигнала при 200–220 °С, окисление его начинается выше 320 °С.

В атмосфере аргона выделяются те же продукты, что и в атмосфере воздуха, но их количественное соотношение иное, и они образуются в области более высоких температур. Так, в случае **1**, по данным МС, выделение CO₂ происходит в 2 стадии и продолжается до 450 °С (рис. 2, а, б). По данным же газового анализа в этой области выделяется также СО. Второй максимум выделения CO₂ следует, по-видимому, отнести к разложению аниона с координированным оксалатом. Основная масса аммиака выделяется в области 160–300 °С, и в этой же области происходит незначительное выделение изоциановой кислоты, что согласуется с данными работы [19]. Первый максимум выделения воды в области 50–150 °С следует, по-видимому, отнести к кристаллизационной воде комплекса, а второй, в области 280–400 °С, – к превращениям продуктов разложения мочевины, согласно [19]. Эти наблюдения хорошо согласуются с данными табл. 3. Вполне аналогичная картина для ДКС **1** наблюдается и при ИКС-исследовании в атмосфере азота – те же продукты и те же области температур. Однако в отличие от МС-исследования, этим методом также зарегистрировано выделение СО (слабый сигнал).

В случае термолитза **2** и **3** в аргоне наблюдаются те же продукты: H₂O, CO₂, HNCO, NH₃, NH₂, но выделение аммиака происходит в одну стадию около 200 °С одновременно с образованием изоциановой кислоты, а слабое выделение CO₂ происходит постепенно в интервале температур 350–750 °С (рис. 2, в, г). По данным газового анализа, наблюдается выделение только СО в области 600–750 °С, и его количество составляет ~6 % от общего содержания углерода в соединении (табл. 3). Для комплексов **1–3** в аргоне образуется большое количество белого кристаллического конденсата в выходном конце реакторной трубки и в переходниках; конденсат идентифицирован как мочевина согласно виду его ИК-спектра [19]. В остатках от прокаливания в аргоне содержится 10–15 % от исходного количества углерода (табл. 3), все эти данные хорошо согласуются друг с другом.

ИКС-исследование ГПТР в атмосфере азота было проведено для комплексов **1–3**. Для **1** наблюдается одновременное выделение аммиака, изоциановой кислоты и CO₂ в области температур 150–300 °С, выделение CO₂ продолжается до ~800 °С (Рис. 4). Исходя из природы ГПТР, можно считать, что в первой области температур происходит разложение мочевины, а во второй – разложение остатков координированного оксалата. Для **2** и **3** наблюдается практически одинаковая картина, продукты: H₂O, CO₂, HNCO, NH₃, HCN (последний также не был обнаружен МС-методом). Для обоих ДКС HCN выделяется в интервале температур от 150 до 450 °С с максимумом выделения около 200–230 °С. Аммиак и HNCO выделяются в той же области, что HCN. Выделение CO₂ и HCN при термолитзе комплексов **2** и **3** в инертной атмосфере можно объяснить взаимодействием с кристаллизационной водой, мочевиной и конденсированной на стенках прибора влагой [24].

Комплекс **4** резко отличается от **1–3**: газовая среда, в которой происходит его термолитз, не играет такой определяющей роли, как для трех других, потому что его поведение определяется внутрисферной окислительно-восстановительной реакцией между координированными мочевиной и нитрит-ионами (нитрогруппами). Эта реакция в обеих атмосферах взрывообразно происходит в области 120–160 °С с резким максимумом выделения воды, производного с м.ч. 30, (по-видимому, NO), и CO₂. Вторая область интенсивных превращений, 200–300 °С, характеризуется выделением только аммиака и CO₂, которые, скорее всего, выделяются здесь из высокодисперсного продукта первого превращения (рис. 1, 2, табл. 2–4). В обоих случаях ~18 % углерода выделяется в виде СО и ~60 % – в виде CO₂. При 300 °С все реакции заканчиваются. Состав остатка одинаков для окислительной и инертной атмосферы и соответствует смеси CoO и Cr₂O₃. По данным газового анализа первый пик выделения СО и CO₂ находится при 190 °С, а второй – при 290, тогда как на МС-кривых они находятся при 160 и ~230 °С. Возможно, это объясняется большей навеской в первом случае. Эти результаты согласуются с табл.4. Значительных количеств конденсата мочевины в случае комплекса **4** не наблюдается.

Заключение

Итак, видно, что при отсутствии внутрисферных окислительно-восстановительных взаимодействий термическое разложение ДКС, содержащих координированную мочевину, даже на воз-

духе протекает довольно сложным образом, причем первоначально координированная мочеви́на проходит те же превращения, что и свободная, но в более широком температурном интервале. ДКС распадаются, по-видимому, уже при 150–200 °С, о чем говорит наличие конденсатов мочевины, так как известно, что разложение и испарение ее происходят при 150–250 °С одновременно [19]. Выделение воды и CO₂ в области 300–700 °С при термоллизе в инертной атмосфере следует, по-видимому, отнести к превращениям мочевины в аммелин и аммелид [19]. Несомненно, что в атмосфере воздуха происходит и непосредственное окисление органической составляющей ДКС кислородом воздуха, что очень хорошо видно на рис. 1. В инертной атмосфере происходят только те превращения, которые возможны без доступа кислорода, поэтому твердые остатки термоллиза в аргоне гораздо богаче углеродом, чем остатки от термоллиза на воздухе. Картины термических превращений **2** и **3** совершенно аналогичны, за исключением того, что для **3** выделение аммиака, HCN и изоциановой кислоты начинается при более низкой (120–140 °С), а заканчивается при более высокой (450–480 °С) температуре, чем для **2** (от 180 °С до 400 °С на воздухе). Сопоставление состава твердых остатков от прокаливания в атмосферах воздуха и аргона (табл. 1 и 2) при близких температурах показывает следующее. Образцы, полученные при 200 °С в атмосфере и воздуха и аргона, имеют очень близкий состав. По мере повышения температуры различия в составе увеличиваются, и около 400 °С на воздухе образуются практически чистые оксидные фазы (табл. 2), а в аргоне при той же температуре в твердой фазе еще очень велико содержание и углерода и азота, и только выше 700 °С азот исчезает. Углерод же остается даже при 1000 °С [13–20].

Литература

1. Печенюк, С.И. Свойства двойных комплексных соединений / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов // Журн. структ. химии. – 2011. – Т. 52. – № 2. – С. 419–435.
2. Rejitha, K.S. Thermal decomposition studies of [Ni(NH₃)₆]X₂ (X=Cl, Br) in the solid state using TG–MS and TR–XRD / K.S. Rejitha, T. Ishikawa, S. Mathew // J. Therm. Anal. Calorim. – 2011. – V. 103. – P. 515–523.
3. Rejitha, K.S. Thermoanalytical investigations of tris(ethylenediamine)nickel(II) oxalate and sulphate complexes / K.S. Rejitha, S. Mathew // J. Therm. Anal. Calorim. – 2010. – V. 102. – P. 931–939.
4. Thermal properties, phase transitions, vibrational and reorientational dynamics of [Mn(NH₃)₆](NO₃)₂ / E. Mikuli, M. Liszka-Scoszytas, J. Hetmanczyk et al. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2010. – V. 102. – P. 889–897.
5. Thermal behaviour, phase transition and molecular motions in [Co(NH₃)₆](NO₃)₂ / M. Liszka-Scoszytas, E. Mikuli, J. Szklarzewicz et al. // Thermochim. Acta. – 2009. – V. 496. – P. 38–44.
6. Tafesse, F. Determination of the structural formula of sodium tris-carbonatocobaltate(III), Na₃[Co(CO₃)₃]·3H₂O by thermogravimetry / F. Tafesse, E. Aphane, E. Mongadi // J. Therm. Anal. Calorim. – 2010. – V. 102. – P. 91–97.
7. Термическое разложение солей с анионами [ReCl₆]^{2–} и [ReBr₆]^{2–} / А.И. Губанов, С.В. Коренев, С.А. Громилов и др. // Журн. неорган. химии. – 2003. – Т. 48. – С. 407–412.
8. Mohai, Von B. Über die thermischen Zersetzungsreaktionen der Hexacyanokobalte(III); Ligandenumlagerungen bei der Thermolyse / Von B. Mohai // Z. anorg. Allg. Chem. – 1972. – V. 392. – P. 287–294.
9. Thermoanalytical Studies on the Double Complexes [M(NH₃)₆][M'(CN)₆] and [MCl(NH₃)₅][Ni(CN)₄] (M=Cr, Co, Ru, Rh; M'=Fe, Co) / S. Kohata, M. Asakawa, T. Maeda et al. // Anal. Sci. – 1986. – V. 2. – P. 325–330.
10. Thermal decomposition of [Co(en)₃][Fe(CN)₆]·2H₂O: Topotactic dehydration process, valence and spin exchange mechanism elucidation / Z. Travniček, R. Zbořil, M. Matikova-Malarova et al. // Chem. Central J. – 2013. – 7:28.
11. О влиянии природы аниона на процесс термоллиза двойных комплексов [Co(NH₃)₆][Fe(CN)₆] и [Co(NH₃)₆]₄[Fe(CN)₆]₃ / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, Д.Л. Рогачев и др. // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52. – № 7. – С. 1110–1115.

12. О влиянии природы лигандов на процесс термолитиза двойных комплексов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2\text{C}_2\text{O}_4[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_2]$. / Д.П. Домонов, С.И. Печенюк, Н.Л. Михайлова и др. // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52. – № 7. – С. 1104–1110.
13. Печенюк, С.И. Термическое разложение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, А.Т. Беляевский // Журн. неорган. химии. – 2008. – Т. 53. – №8. – С. 1313–1319.
14. Превращения координированных лигандов при восстановительном термолитизе некоторых двойных комплексных соединений / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, А.А. Аведисян и др. // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55. – № 5. – С. 788–792.
15. 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. – Т. 38. – № 9. – С. 618–625.
16. Синтез и термическое разложение двойных комплексных соединений, содержащих медь и 1,3-диаминопропан / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, А.Н. Гостева и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2012. – № 3(26). – С. 4–12.
17. Термическое разложение двойных комплексных соединений, содержащих катион $[\text{Cr}(\text{ur})_6]^{3+}$ / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, А.Н. Гостева и др. // Изв. СПбГТИ(ТУ). – 2012. – № 15(41). – С. 18–22.
18. Печенюк, С.И. Синтез и термическое разложение двойных комплексных соединений $[\text{Ni}_a(\text{Pn})_b]_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ ($\text{Pn} = 1,3\text{-диаминопропан}$) / С.И. Печенюк, А.Н. Гостева // Коорд. химия. – 2014. – Т. 40. – № 8. – С. 476–486.
19. Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel / P.M. Schaber, J. Colson, S. Higgins et al. // Thermochim. Acta. – 2004. – V. 424. – P. 131–142.
20. Synthesis, properties and dimerization study of isocyanic acid / G. Fischer, J. Geith, T.M. Klapötke et al. // Z. Naturforsch. – 2002. – V. 57b. – P. 19–24.
21. Herzberg, G. Infra-red spectrum and structure of the HNCO molecule/ G. Herzberg, C. Reid // Discuss. Faraday Soc. – 1950. – No. 9. – P. 92–99.
22. Keedy, C.R. The rotational-vibrational spectra of HCN and DCN: A physical chemistry experiment / C.R. Keedy // J. Chem. Educ. – 1992. – V. 69. – P. A296–A304.
23. TGA–FT-IR study of pyrolysis of poly(hydrogen cyanide) synthesized from thermal decomposition of formamide. Implications in cometary emissions / F. Cataldo, E. Lilla, O. Ursini et al. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2010. – V. 87. – P. 34–44.
24. Gases evolved in the thermal decomposition of potassium cobalt hexacyanoferrate(II) / J. Lehto, M. J. Pettersson, Hinkula et al. // Thermochim. Acta. – 1995. – V. 265. – P. 25–30.

Печенюк София Ивановна – доктор химических наук, профессор, ИХТРЭМС КНЦ РАН. 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26 а. E-mail: pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

Шимкин Алексей Алексеевич – кандидат химических наук, Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов. 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17. E-mail: alexshimkin@gmail.ru

Кривцов Игорь Владимирович – кандидат химических наук, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: zapasoul@gmail.com

Гостева Алевтина Николаевна – аспирант, ИХТРЭМС КНЦ РАН. 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а. E-mail: pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

Авдин Вячеслав Викторович – доктор химических наук, профессор, декан химического факультета, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: v.avdin@mail.ru

Поступила в редакцию 2 сентября 2014 г.

MASS SPECTROMETRY AND IR-SPECTROSCOPIC STUDY OF THE GASEOUS PRODUCTS OF THERMOLYSIS DOUBLE COMPLEX COMPOUNDS CONTAINING THE CATION [Cr(urea)₆]³⁺

S.I. Pechenyuk, ICTREMRM KSC RAS, Apatity, Russian Federation,
pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

A.A. Shimkin, VNIAM, Moscow, Russian Federation, alexshimkin@gmail.ru

I.V. Krivtsov, South Ural University, Chelyabinsk, Russian Federation, zapasoul@gmail.com

A.N. Gosteva, ICTREMRM KSC RAS, Apatity, Russian Federation, pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

V.V. Avdin, South Ural University, Chelyabinsk, Russian Federation, v.avdin@mail.ru

The gaseous products of thermal decomposition of the double complex compounds with the composition [Cr(urea)₆][Fe(CO)₃]·3H₂O (**1**), [Cr(urea)₆][Fe(CN)₆]·2H₂O (**2**), [Cr(urea)₆]₄[Fe(CP)₆]₃·18H₂O (**3**) and [Cr(urea)₆][Co(NO₂)₆] (**4**) have been studied in the atmosphere of air and the inert atmospheres of nitrogen and argon. The methods employed were mass- and infrared spectroscopy, chemical and gas analyses combined with thermal analysis. It has been shown that the decomposition nature of urea entering into the composition of complexes **1–3** is similar to that of free urea; namely, the main gaseous products are isocyanic acid and ammonia, while a significant part of coordinated urea is sublimated. The gaseous products have also been found to contain the NH₂ radical, water, carbon dioxide, CO, NO, N₂O, and hydrogen cyanide (for compounds **2** and **3**). Much of coordinated urea has been sublimated. Complex **4** behaves almost identically during thermolysis regardless of the atmosphere nature, as it decomposes due to the intrasphere redox reaction occurring between urea and nitrite ions with the emission of CO₂, CO, NO, NH₃ and H₂O.

Keywords: thermal analysis, mass spectrometry, IR spectroscopy, gas analysis, double complex compound, thermolysis products.

References

1. Pechenyuk S.I., Domonov D.P. Properties of Binary Complex Compounds. *J. of Structural Chemistry*, 2011, vol. 52, issue 2, pp. 412–427.
2. Rejitha K.S., Ishikawa T., Mathew S. Thermal decomposition studies of [Ni(NH₃)₆]X₂ (X=Cl, Br) in the solid state using TG-MS and TR-XRD. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2011, vol. 103, pp. 515–523.
3. Rejitha K.S., Mathew S. Thermoanalytical investigations of tris(ethylenediamine)nickel(II) oxalate and sulphate complexes. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2010, vol. 102, pp. 931–939.
4. Mikuli E., Liszka-Scoszytas M., Hetmanczyk J., Szklarzewicz J. Thermal properties, phase transitions, vibrational and reorientational dynamics of [Mn(NH₃)₆](NO₃)₂. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2010, vol. 102, pp. 889–897.
5. Liszka-Scoszytas M., Mikuli E., Szklarzewicz J., Hetmanczyk J. Thermal behaviour, phase transition and molecular motions in [Co(NH₃)₆](NO₃)₂. *Thermochim. Acta*, 2009, vol. 496, pp. 38–44.
6. Tafesse F., Aphane E., Mongadi E. Determination of the structural formula of sodium tris-carbonatocobaltate(III), Na₃[Co(CO₃)₃]·3H₂O by thermogravimetry. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2010, vol. 102, pp. 91–97.
7. Gubanov A.I., Korenev S.V., Gromilov S.A., Shubin Yu.V. Thermolysis of salts of [ReCl₆]²⁻ and [ReBr₆]²⁻-anions. *Russian J. Inorg. Chem.*, 2003, vol. 48, issue 3, pp. 342–346.
8. Mohai Von B. Über die thermischen Zersetzungsreaktionen der Hexacyanokobalte(III); Ligandenumlagerungen bei der Thermolyse. *Z. anorg. Allg. Chem.*, 1972, vol. 392, pp. 287–294.

9. Kohata S., Asakawa M., Maeda T., Shyo H., Ohyoshi A. Thermoanalytical Studies on the Double Complexes $[M(NH_3)_6][M'(CN)_6]$ and $[MCl(NH_3)_5][Ni(CN)_4]$ ($M=Cr, Co, Ru, Rh$; $M'=Fe, Co$). *Anal. Sci.*, 1986, vol. 2, pp. 325–330.
10. Travičnik Z., Zbořil R., Matikova-Malarova M., Drahoš B., Černák J. Thermal decomposition of $[Co(en)_3][Fe(CN)_6] \cdot 2H_2O$: Topotactic dehydration process, valence and spin exchange mechanism elucidation. *Chem. Central J.*, 2013, 7:28.
11. Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Rogachev D.L., Belyavskii A.T. Anion Effect on the Thermolysis of Double Complexes $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$ and $[Co(NH_3)_6]_4[Fe(CN)_6]_3$. *Russian J. Inorg. Chem.*, 2007, vol. 52, issue 7, pp. 1033–1038.
12. Domonov D.P., Pechenyuk S.I., Mikhailova N.L., Belyavskii A.T. Effect of Ligands on the Thermolysis of the Double Complexes $[Co(NH_3)_6]_2C_2O_4[Cu(C_2O_4)_2]_2$ and $[Co(NH_3)_6]Cl[Cu(C_7H_4O_3)_2]$. *Russian J. Inorg. Chem.*, 2007, vol. 52, issue 7, pp. 1027–1032.
13. Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Belyavskii A.T. Thermolysis of $[Co(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3]$. *Russian J. Inorg. Chem.*, 2008, vol. 53, issue 8, pp. 1221–1226.
14. Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Avedisyan A.A., Ikorskii S.V. Conversions of coordinated ligands by reducing thermolysis of some double complex compounds. *Russian J. Inorg. Chem.*, 2010, vol. 55, issue 5, pp. 734–738.
15. Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Gosteva A.N., Kadyrova G.I., Kalinnikov V.T. Synthesis, Properties, and Thermal Decomposition of Compounds $[Co(en)_3][Fe(CN)_6] \cdot 2H_2O$ and $[Co(en)_3]_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 15H_2O$. *Russian J. of Coord. Chem.*, 2012, vol. 38, issue 9, pp. 596–603.
16. Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Gosteva A.N., Makarova T.I. [Synthesis and Thermal Decomposition of Double Complex Compounds Containing Copper and 1,3-Diaminopropane]. *Bulletin of the South Ural State University, Ser. Chemistry*, 2012, no. 3(26), pp. 4–12. (in Russ.)
17. Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Gosteva A.N., Kadyrova G.I., Mikhailova N.L. Thermal Decomposition of Double Complex Compounds Containing Cation $[Cr(ur)_6]^{3+}$ [Termicheskoe razlozhenie dvoynykh kompleksnykh soedineniy soderzhashchikh kation $[Cr(ur)_6]^{3+}$]. *Izvestiya SPbGTI(TU)* [Bulletin of Saint-Petersburg State Institute of Technology], 2012, no. 15(41), pp. 18–22.
18. Pechenyuk S.I., Gosteva A.N. The Complexes $[Ni(Pn)_6][Fe(CN)_6]$ ($Pn = 1,3$ -Diaminopropane): Synthesis and Thermolysis. *Russian J. of Coord. Chem.*, 2014, vol. 40, issue 8, pp. 547–557.
19. Schaber P.M., Colson J., Higgins S., Thielen D., Anspach B., Brauer J. Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel. *Thermochim. Acta.*, 2004, vol. 424, pp. 131–142.
20. Fischer G., Geith J., Klapötke T.M., Krumm B. Synthesis, Properties and Dimerization Study of Isocyanic Acid. *Z. Naturforsch.*, 2002, vol. 57b, pp. 19–24.
21. Herzberg G., Reid C. Infra-red spectrum and structure of the HNCO molecule. *Discuss. Faraday Soc.*, 1950, no. 9, pp. 92–99.
22. Keedy C.R. The rotational-vibrational spectra of HCN and DCN: A physical chemistry experiment. *J. Chem. Educ.*, 1992, vol. 69, pp. A296–A304.
23. Cataldo F., Lilla E., Ursini O., Angelini G. TGA–FT-IR study of pyrolysis of poly(hydrogen cyanide) synthesized from thermal decomposition of formamide. Implications in cometary emissions. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2010, vol. 87, pp. 34–44.
24. Lehto J., Pettersson M. J., Räsänen M., Hinkula J., Elomaa M. Gases evolved in the thermal decomposition of potassium cobalt hexacyanoferrate(II). *Thermochim. Acta*, 1995, vol. 265, pp. 25–30.

Received 2 September 2014

Физическая химия

УДК 544.31.031 + 544.322

ЭНТАЛЬПИЯ ГИДРАТАЦИИ ХАЛЬКОГЕНИДОВ

А.Г. Рябухин, О.Н. Груба, Н.В. Германюк

В работе показана возможность применения модифицированной модели для расчета стандартной энтальпии образования анионов халькогенов в газовой фазе и в водном растворе, стандартной энтальпии гидратации халькогенид-ионов. Сделаны предсказательные расчеты термодинамических характеристик для аниона полония. Полученные величины энтальпий образования газообразных анионов позволили рассчитать для атомов халькогенов первые и вторые значения сродства к электрону.

Ключевые слова: анион, халькогены, энтальпия образования, энтальпия гидратации, радиус «водного» аниона, сродство к электрону.

Введение

Халькогенидам в природе принадлежит важная роль: это кислородсодержащие горные породы, составляющие большинство, это кислород- и серосодержащие руды – основные источники металлов и халькогенидов.

Разнообразным технологиям переработки руд требуются данные по различным свойствам веществ в разных фазовых состояниях: газы, расплавы, растворы и другие.

В работе [1] на примере галид-ионов (для которых приведены надежные справочные сведения) показано, что модифицированное уравнение расчета энтальпии кристаллической решетки позволяет вычислить энтальпию образования газообразного и гидратированного аниона. Сущность модификации заключается в замене в расчетном уравнении межструктурного расстояния в кристалле на радиус иона.

В расчетах используются следующие единицы измерения: для энтальпии – кДж·моль⁻¹, для расстояний – ангстремы (10⁻⁸ см).

Стандартная энтальпия образования газообразных анионов халькогенов

Уравнение для расчета энтальпии образования газообразных ионов имеет одинаковую форму для катионов и для анионов.

$$\Delta_f H^\circ = \Delta H_0 + \Delta H_{\text{вз}} = 83,581728 \cdot z^2 \cdot f_1 - 103,19053 \cdot A_M \cdot \text{кч} \cdot z \cdot f_2 \cdot (r^\circ)^{-1}. \quad (1)$$

Здесь кч = 6 и $A_M = 1,747565$ (NaCl).

Для полных электронных аналогов двухзарядных катионов и анионов, имеющих электронное строение $(n-1)s^2 p^6 ns^2 p^6$:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ &= 83,581728 \cdot z^2 \cdot f_1 + 103,19053 \cdot 1,747565 \cdot 6 \cdot z \cdot f_2 \cdot (r^\circ)^{-1} = \\ &= 83,581728 \cdot 4 \cdot f_1 + 1081,99295 \cdot 2 \cdot f_2 \cdot (r^\circ)^{-1}; \\ \Delta_f H^\circ &= -334,3269 \cdot f_1 + 2163,9859 \cdot f_2 \cdot (r^\circ)^{-1}. \end{aligned} \quad (2)$$

В работе [2] из расчетов по уравнениям модели энтальпий кристаллических решеток халькогенидов металлов подгруппы цинка вычислены $\Delta_f H^\circ (\text{Xg}^{2-}, \text{г})$ для S²⁻, Se²⁻, Te²⁻, Po²⁻.

В случае полных электронных аналогов (Se²⁻ – Po²⁻)

$$f_1 = f_{\text{ГЦК}} \cdot f_{\text{ОЦК}} = 2 \left(1 + \frac{3}{2} \right)^{-1} 3\sqrt{3} = 4,156922;$$

$$f_2 = f_{\text{ГЦК}} \cdot f_{\text{ОЦК}} = 2 \left(1 + \frac{3}{2} \right) \cdot \frac{3}{8} \left(1 + \frac{1}{9} \right)^{-1} = 1,68750.$$

После подстановки значений f_1 и f_2 в уравнение (2) получим

$$\Delta_f H^\circ \left(\text{Xr}^{2-}, \text{r} \right) = -1389,771_1 + 3651,7262 \left(r^\circ \right)^{-1}. \quad (3)$$

Исходные (справочные) данные и результаты расчетов по уравнению (3) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Энтальпия образования газообразных анионов халькогенов

№ п/п	Xr^{2-}	$r^\circ \left(\text{Xr}^{2-} \right), [2]$	$\Delta_f H^\circ \left(\text{Xr}^{2-}, \text{r} \right), [2]$	$\Delta H_{\text{вз}}, \text{ур. (3)}$	$\Delta_f H^\circ \left(\text{Xr}^{2-}, \text{r} \right), \text{ур. (3)}$
	1	2	3	4	5
1	S^{2-}	1,78064	619,315±0,167	2050,187	660,416
2	Se^{2-}	1,89371	537,935±0,430	1927,774	538,003
3	Te^{2-}	2,06104	381,555±0,667	1771,263	381,492
4	Po^{2-}	2,13724	318,174±0,753	1708,111	318,340

Из сравнения величин в колонках 3 и 5 следует хорошее согласие для ионов полных электронных аналогов – Se^{2-} , Te^{2-} и Po^{2-} . Для иона связующего элемента (S^{2-}) согласия нет (расхождение составляет 41,1). Для иона начального элемента (O^{2-}) расхождение между рассчитанной и экспериментальной величинами составило 188,3 ($\Delta_f H^\circ \left(\text{O}^{2-}, \text{r} \right) = 1069,218 [2]$).

Стандартная энтальпия образования анионов халькогенов в водном растворе

В работе [2] показано, что в таблицах ионных радиусов [3, 4] приводятся «водные» радиусы анионов. В основе расчетов ионных радиусов создатели таблиц использовали радиус иона кислорода O^{2-} в интервале от 1,32 до 1,46 Å (10^{-8} см). В 1923 г. индийский ученый Вазашерна из рефрактометрических измерений растворов солей вычислил радиус иона кислорода, составивший $1,32 \cdot 10^{-8}$ см. Поэтому нельзя считать радиусы, приведенные в [3, 4], «кристаллическими».

Водные радиусы $r_{\text{в}}$ можно вычислить по уравнению модели эффективных ионных радиусов, используя свойства воды.

$$r_{\text{в}} = r_A = \frac{r_K \cdot r_D \cdot r_A^\circ}{r_K \cdot r_D - (r_A^\circ)^2} = \frac{1,383 \cdot 83,933735 \cdot r_A^\circ}{1,383 \cdot 83,933735 - (r_A^\circ)^2} = \frac{118,846356 \cdot r_A^\circ}{118,846356 - (r_A^\circ)^2}. \quad (4)$$

Здесь $r_K = 1,383$ – радиус молекулы воды, которая положительным концом диполя ориентирована к аниону (радиус r_A°), то есть выступает в роли катиона; r_D – дебаевский радиус экранирования $r_D = r_D^\circ (\text{NaCl}) \cdot f_z = 31,45393 \cdot \left(1 + \sqrt{z^2 - 1} \right) = 85,933735$.

«Водные» радиусы ионов халькогенов приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Энтальпия образования анионов халькогенов в водном растворе

№ п/п	Xr^{2-}	$r_{\text{в}}, \text{ур. (4)}$	$\Delta_f H^\circ \left(\text{Xr}^{2-}, \text{p-p} \right), [5]$	$-\Delta H_{\text{вз}}, \text{ур. (5)}$	$\Delta_f H^\circ \left(\text{Xr}^{2-}, \text{p-p} \right), \text{ур. (5)}$
	1	2	3	4	5
1	S^{2-}	1,82945	36,40±1,26	522,223	93,428
2	Se^{2-}	1,95263	126,575±2,092	489,280	126,372
3	Te^{2-}	2,13744	168,91±2,092	446,975	168,677
4	Po^{2-}	2,22267	отс.	429,835	185,817

Таблица 3

Энтальпия гидратации анионов халькогенов

№ п/п	Xr^{2-} , r_B , ур. (4)	$\Delta_f H^\circ(Xr^{2-}, r)$, (табл. 1)	$\Delta_f H^\circ(Xr^{2-}, p-p)$, (табл. 2)	$-\Delta_r H^\circ(Xr^{2-})$, ур. (6)	$-\Delta H_{B3}$, ур. (7)	$-\Delta_r H^\circ(Xr^{2-})$, ур. (7)
	1	2	3	4	5	6
1	S^{2-} 1,82945	619,315±0,167	93,428±1,26	525,887±1,427	2441,657	565,888
2	Se^{2-} 1,95263	537,935±0,430	126,372±0,430	411,631±2,522	2290,959	411,272
3	Te^{2-} 2,13744	381,555±0,667	168,677±0,667	212,815±2,751	2092,397	213,230
4	Po^{2-} 2,22267	318,174±0,753	185,817±0,753	132,523	2015,865	132,995

В модели гидратации катионов [2] показано, что в любых растворах, для которых принимается $\Delta_f H^\circ(H^+, p-p) = 0$, необходимо знать его действительное значение. Там же вычислено $\Delta_f H^\circ(H^+, p-p) = 406,025 \pm 0,008$.

Уравнение для расчета энтальпии образования анионов в водном растворе в нашем случае

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(Xr^{2-}, p-p) &= 406,025 \cdot z + \Delta H_0 + \Delta H_{B3}, \\ \Delta_f H^\circ(Xr^{2-}, p-p) &= 406,025 \cdot 2 - 83,581728 \cdot 4 \cdot f_1 - 103,19053 \cdot 1,747565 \cdot 6 \cdot 2 \cdot r_B^{-1} = \\ &= 812,050 - 196,398 - 955,3820 \cdot r_B^{-1}, \\ \Delta_f H^\circ(Xr^{2-}, p-p) &= 615,652 - 955,3825 \cdot r_B^{-1}. \end{aligned} \quad (5)$$

$$f_1 = f_{\text{ОЦК}} \cdot f_{\text{ГЦК}} = \left(\frac{8}{3\sqrt{3}} - 1 \right) \frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} = 0,587443;$$

$$f_2 = f_{\text{ОЦК}} \cdot f_{\text{ГЦК}} = \frac{8}{3\sqrt{3}} \cdot \left[1 + \left(\frac{\sqrt{2}}{3} \right)^2 \right]^{-1} = 0,441492.$$

Исходные данные и результаты вычислений помещены в табл. 2.

Из данных строк 2 и 3 (Se^{2-} и Te^{2-}) следует их хорошее согласие, что подтверждает адекватность модели и позволяет произвести предсказательный расчет для $\Delta_f H^\circ(Po^{2-}, p-p)$. У аниона связующего элемента (S^{2-}) согласия не наблюдается, как и в случае с расчетами $\Delta_f H^\circ(Xr^{2-}, r)$. Здесь расхождение расчетных и справочных данных составило 57,0.

Стандартная энтальпия гидратации анионов халькогенов

Согласно определению, энтальпия гидратации аниона

$$\Delta_r H(A^{z-}) = \Delta_f H^\circ(A^{z-}, p-p) - \Delta_f H^\circ(A^{z-}, r). \quad (6)$$

Ранее были вычислены хорошо согласующиеся значения $\Delta_f H^\circ(Xr^{2-}, r)$ и $\Delta_f H^\circ(Xr^{2-}, p-p)$ для анионов Se^{2-} и Te^{2-} . Это позволяет использовать расчеты по уравнению (6) с применением полученных термических характеристик в качестве контрольных.

Модифицированное уравнение для расчета энтальпии гидратации анионов халькогенов аналогично уравнению расчета энтальпии образования простых анионов халькогенов в водном растворе.

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\circ(\text{Xg}^{2-}) &= 2\Delta_f H^\circ(\text{H}^+, \text{p-p}) + \Delta H_0 + \Delta H_{\text{вз}}; \\ \Delta_f H^\circ(\text{Xg}^{2-}) &= 2 \cdot 406,025 + 83,587128 \cdot 2^2 \cdot f_1 - 103,19053 \cdot 1,747565 \cdot 6 \cdot 2 \cdot f_2 \cdot r_{\text{в}}^{-1} = \\ &= 812,050 + 1067,117 - 4472,3772 \cdot r_{\text{в}}^{-1}; \\ \Delta_f H^\circ(\text{Xg}^{2-}) &= 1879,167 - 4472,3772 \cdot r_{\text{в}}^{-1}.\end{aligned}\quad (7)$$

$$f_1 = f_{\text{ОЦК}} \cdot f_{\text{ГЦК}} = 3 \left(1 + \frac{1}{9}\right) \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{3}}\right)\right]^{-1} = 3,191836;$$

$$f_2 = f_{\text{ОЦК}} \cdot f_{\text{ГЦК}} = \left(\frac{3}{2}\right)^2 \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{3}}\right)\right]^{-1} = 2,066757.$$

Исходные данные и результаты вычислений по уравнениям (6) и (7) приведены в табл. 3.

Из сравнения величин в колонках 4 и 6 следует хорошее согласие у элементов полных электронных аналогов. У сульфид-иона, являющегося ионом связующего элемента, расхождение между справочной и расчетной величинами составляет 39,6.

Согласие результатов расчетов энтальпии гидратации для иона полония (Po^{2-}) со справочным значением носит принципиальный характер, так как в вычислениях $\Delta_f H^\circ(\text{Po}^{2-})$ была использована прогнозная величина $\Delta_f H^\circ(\text{Po}^{2-}, \text{p-p})$ (табл. 2).

Сродство халькогенов к электронам

Важнейшими характеристиками атомов являются потенциалы ионизации и сродство к электрону. Технология определения потенциалов ионизации хорошо отработана, чего нельзя сказать об определении сродства к электрону. Присоединение к атомам электрона с образованием устойчивого однозарядного аниона наблюдается у галогенов. Присоединение второго электрона с образованием двухзарядного аниона неизвестно, так как пока отсутствует метод измерения энтальпии присоединения второго электрона.

Численные величины $\Delta_f H^\circ(\text{Xg}^{2-}, \text{г})$, полученные из энтальпий кристаллических решеток [2] (табл. 1), позволяют впервые рассчитать $\sum A$ и A_2 по уравнению

$$\Delta_f H^\circ(\text{Xg}^{2-}, \text{г}) = \Delta_f H^\circ(\text{Xg}^0, \text{г}) - F \sum A - 2 \cdot 6,1965, \quad (8)$$

где F – постоянная Фарадея, $96484,56 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$; 6,1965 – энтальпия 1 моль электронного газа.

Исходные данные и результаты расчетов по уравнению (8) приведены в табл. 4.

Сродство атомов халькогенов к электрону

Таблица 4

№ п/п	Xg^{2-}	$\Delta_f H^\circ(\text{Xg}^0, \text{г}),$ [6]	$\Delta_f H^\circ(\text{Xg}^{2-}, \text{г}),$ (табл. 1)	$F \sum A - 12,393,$ ур. (8)	$\sum A, \text{эВ},$ ур. (8)	$A_1, \text{эВ}$ [6]	$A_2, \text{эВ}$
	1	2	2	4	5	6	7
1	S^{2-}	$276,980 \pm 1,046$	$619,315 \pm 0,167$	$342,335 \pm 1,826$	$3,61470 \pm \pm 0,00169$	$2,0772 \pm \pm 0,0005$	$1,4709 \pm \pm 0,0194$
2	Se^{2-}	$227,610 \pm 2,092$	$537,935 \pm 0,430$	$310,325 \pm 2,932$	$3,36508 \pm \pm 0,00337$	$2,0201 \pm \pm 0,0003$	$1,1962 \pm \pm 0,0307$
3	Te^{2-}	$168,615 \pm 1,255$	$381,555 \pm 0,667$	$212,940 \pm 1,935$	$3,06371 \pm \pm 0,00226$	(1,5213)	(0,6857)
4	Po^{2-}	$144,346 \pm 2,092$	$318,174 \pm 0,753$	$173,828 \pm 2,845$	$2,89839 \pm \pm 0,02818$	1,32	$0,4816 \pm \pm 0,0217$

В колонке 5 помещены впервые полученные суммы величин сродства электронов к атомам халькогенов. К сожалению, для теллура экспериментальные данные о величине первого сродства

электрона отсутствуют. Однако такие сведения имеются для селена и полония. Так как зависимость энтальпии образования газообразных халькогенид-ионов является линейной от обратного радиуса, то можно принять такой же вид зависимости и для первого сродства электрона.

$$A_1(\text{Te}) = a + \frac{\Delta A_1}{\Delta(r^\circ)^{-1}} (r_{\text{Te}}^\circ)^{-1} = -4,1240 + 11,36517 (r_{\text{Te}}^\circ)^{-1}.$$

$r_{\text{Te}}^\circ = 2,06104$; $A_1(\text{Te}) = 1,5213$. Эта величина существенно отличается от примерной оценки [6]. Величина второго сродства к электрону для теллура $A_2(\text{Te})$, определенная по разности $\sum A - A_1$, составит $(2,2070 - 1,5213) = 0,6857$.

Заключение

1. Подтверждена адекватность модифицированной модели энтальпии кристаллической решетки.
2. Хорошее согласие справочных и расчетных величин позволило произвести предсказательные вычисления энтальпии образования ионов полония в водном растворе.
3. Показано, что анионы связующего и тем более начального элементов обладают данными, не согласующимися с моделью.
4. Впервые рассчитана сумма сродства электронов к халькогенидам, что позволило вычислить вторые сродства и предсказать для теллура обе величины сродства.

Литература

1. Рябухин, А.Г. Энтальпия гидратации простых анионов галогенов / А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2014. – Т. 6, № 3. – С. 29–33.
2. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов: монография / А.Г. Рябухин. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2000. – 115 с.
3. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. – Л.: Химия, 1971. – Т. 1. – 1071 с.
4. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономарева. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
5. Латимер, В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах: пер. с англ. / под ред. проф. К.В. Астахова. – М.: Изд. иностр. лит., 1954. – 400 с.
6. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: спр. изд. / под ред. В.Н. Кондратьева. – М.: Наука, 1974. – 351 с.

Рябухин Александр Григорьевич – доктор химических наук, профессор, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

Груба Оксана Николаевна – кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: grox73@mail.ru

Германюк Нина Васильевна – кандидат химических наук, доцент, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: ryabukhin@inbox.ru

Поступила в редакцию 4 апреля 2014 г.

HYDRATION ENTHALPY OF CHALCOGENIDES

A.G. Ryabukhin, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation.

O.N. Gruba, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, grox73@mail.ru

N.V. Germanyuk, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, ryabukhin@inbox.ru

Application's possibility of the modified model, which calculate as formation standard enthalpy of chalcogens' anions in a gas phase and water solution, as a standard enthalpy of chalcogenid- ions' hydration is shown in work. Predictive calculations of thermochemical characteristics for polonium anion are made. The received sizes of gaseous anions' formation enthalpies allowed to calculate for chalcogens' atoms the first and second values of affinity to an electron.

Keywords: anion, chalcogens, formation enthalpy, hydration enthalpy, radius of "water" anion, affinity to an electron.

References

1. Ryabukhin A.G. [Hydration Enthalpy of Halogens' Simple Anions]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2014, vol. 6, no. 3, pp. 29–33. (in Russ.)
2. Ryabukhin A.G. *Jeffektivnye ionnye radiusy. Jental'pija kristallicheskoj reshetki. Jental'pija gidratacii ionov: monografija* [Effective Ionic Radii. Enthalpy of the Crystal Lattice. Enthalpy of Hydration of Ions: Monograph]. Chelyabinsk, South Ural St. Univ. Publ., 2000. 115 p.
3. Nikol'skij N.B. *Spravochnik himika* [Directory of the Chemist]. Leningrad, Chemistry Publ., 1971, vol. 1, p. 1071.
4. Ravdelij A.A., Ponomarev A.M. (eds.). *Kratkij spravochnik fiziko-himicheskikh velichin* [Short reference book of physical and chemical sizes. Leningrad, Chemistry Publ., 1983. 232 p.
5. Latimer V.M., *Okislitel'nye sostojanija jelementov i ih potencijaly v vodnyh rastvorah. Per. s angl.* [Oxidizing Conditions of Elements and Their Potentials in Water Solutions. Trans. from Eng. Astakhov K.V. (Ed.)]. Moscow, Publ. of Foreign Literature, 1954. 400 p.
6. Kondratiev V.N. (ed.) *Jenergija razryva himicheskikh svyazej. Potencijaly ionizacii i srodstvo k jelektronu.* [Energy Required to Break Chemical Bonds. The Ionization Potentials and Electron Affinities]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 351 p.

Received 4 April 2014

APPLICATION OF METHYL ORANGE OXIDATION IN THE PRESENCE OF HYDRAZINE TO KINETIC DETERMINATION OF PERIODATE ION

E.I. Danilina, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, deicu@mail.ru

Yu.D. Ibragimova, Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation

It is possible to apply the induction period of Landolt reaction of methyl orange with potassium bromate in the presence of hydrazine to determination of periodate ion. Optimal conditions are: 0.030 M HCl, 10 µg/mL methyl orange, $1.6 \cdot 10^{-4}$ M KBrO₃, $3 \cdot 10^{-5}$ M N₂H₄. Calibration curve is linear (0.06–0.9) µg/mL periodate ion range, reproducibility error is 2.6%, relative error is 4.6%.

Keywords: kinetic analysis, photometric analysis, periodate, Landolt reaction, induction period, methyl orange, bromate, hydrazine.

Introduction

Though iodine in natural waters is predominantly found in the iodide or iodate form, other forms of iodine species include periodate, hypoiodite, and several organic iodine compounds [1]. The concentration limits are in microgram area: the total iodine content of seawater (approximately 50–60 µg/L) is believed to be composed of iodate (30–60 µg/L of I) and iodine–iodide (0–20 µg/L) with perhaps a few µg/L of organically bound iodine [2]. It is possible to determine periodate along with iodate, using their oxidizing action upon the same reactants at different conditions. Thus, periodate, iodate and bromate enter the reaction with iodide ion at different pH values, with absorbance measured at 345 nm [3]. Selective oxidation of Alizarin Navy Blue permits flow-through spectrofluorimetric detection at 516 nm [4]. There is a possibility of iodate and periodate determination by different kinetic behaviours of the analytes, such as their consecutive reactions with iodide–starch system at 291, 354 and 585 nm [5]; using the same reaction with iodide in acidic media it is possible to determine periodate–bromate and iodate–bromate mixtures simultaneously, by the H-point standard addition method [6]. Using organic dyes, it is possible to increase the sensitivity of kinetic photometric determination and carry out the measurement in the visual light, for example, in the reaction with pyrogallol red at 470 nm, the kinetic data for iodate and periodate determination is processed by principle component artificial neural network [7]. By analogy with using methyl orange decolorization for kinetic-spectrophotometric determination of iodate [8], the authors applied the procedure to determination of periodate by the fixed time method at 150 s, equilibrating all the reactants at the temperature $(30 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ [9].

Previously we suggested the way of kinetic determination of iodate using the induction period of Landolt reaction of methyl orange with potassium bromate in the presence of hydrazine [10]. In the present brief report we study the possibility of periodate determination and its optimal conditions.

Experimental

A standard solution of periodate ion $4.30 \cdot 10^{-3}$ M was prepared by dissolving 0.2301 g of analytical-grade reagent sodium periodate NaIO₄ in distilled water and diluting to the mark in a 250-mL volumetric flask. Working solutions were prepared daily by precise diluting in distilled water.

A stock solution of hydrazine 0.020 M was prepared by dissolving 0.5248 g of analytical grade reagent N₂H₄·2H₂O in distilled water and diluting to the mark in a 250-mL volumetric flask. Working solutions were prepared daily by precise diluting in distilled water.

A stock solution of potassium bromate 0.100 M was prepared by dissolving 1.670 g of analytical grade reagent KBrO₃ in distilled water and diluting to the mark in a 100-mL volumetric flask. Working solutions were prepared daily by precise diluting in distilled water.

A solution of methyl orange 100 µg/mL was prepared by dissolving 0.010 g of C₁₄H₁₄N₃SO₃Na in distilled water and diluting to the mark in a 100-mL volumetric flask.

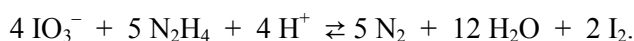
Краткие сообщения

Hydrochloric acid solution 3.2 M and 0.3 M were prepared by appropriate dilution of the concentrated acid HCl ($\rho = 1.17$ g/mL).

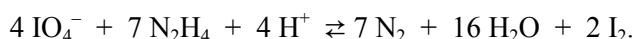
The procedure of periodate determination was as following: a suitable aliquot of a working solution, in the range 5–150 μg periodate, was transferred into a 100-mL volumetric flask already containing 9.5 mL of $3 \cdot 10^{-5}$ M hydrazine solution and 9.5 mL of 0.304 M hydrochloric acid solution. Then 10 mL of 100 $\mu\text{g/mL}$ methyl orange solution was added, and the solution was diluted with distilled water to approximately 80–85 mL, then 8.5 mL of $1.9 \cdot 10^{-3}$ M KBrO_3 solution was added, and the solution was diluted to the mark with distilled water. (The parameters belong to the optimized procedure, during the investigation itself concentrations were changed in a wide range, though the order of addition was maintained.) A portion of the solution was transferred into a 1 cm glass cell; the absorbance change in time was measured in reference to distilled water at wavelength 490 nm, with the use of photocolorimeter KFK-2MP, each 20 seconds beginning with diluting to the mark. Then the induction period was found, it was assumed to be the point of intersection of two linear parts of a kinetic curve, calculated with the use of the least-squares procedure. The blank solution, containing all the reagents except periodate ion, was submitted to the same procedure.

Results and Discussion

When methyl orange is oxidized by bromate ion, its decolorization slows in the presence of hydrazine (Landolt reactant), and the induction period lengthens. However, in the presence of iodate, even in microquantities, the reaction rate increases, depending on the concentration of iodate. The reason is that iodate ion reacts with hydrazine:



Periodate ion can enter a similar reaction in acidic medium:



The kinetic curves at various concentrations of periodate are shown on Fig. 1.

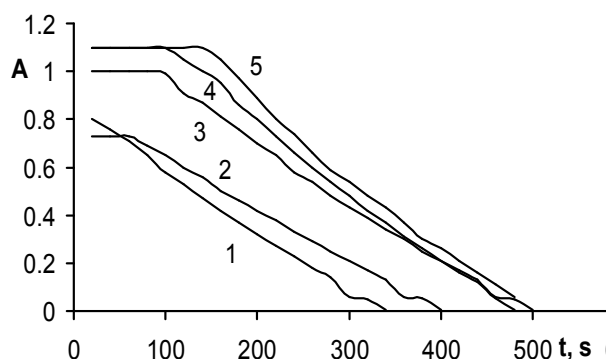


Fig. 1. Absorbance-time plots for the Landolt reaction of methyl orange with bromate in the presence of hydrazine and periodate: $C(\text{MO}) = 10 \mu\text{g/mL}$; $C(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.5 \mu\text{g/mL}$; $C(\text{HCl}) = 0.32 \text{ M}$; $C(\text{KBrO}_3) = 1.92 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $\lambda = 490 \text{ nm}$; $l = 1 \text{ cm}$; $C(\text{IO}_4^-)$: 1 – 0; 2 – $3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$; 3 – $2.8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; 4 – $3.7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; 5 – $7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

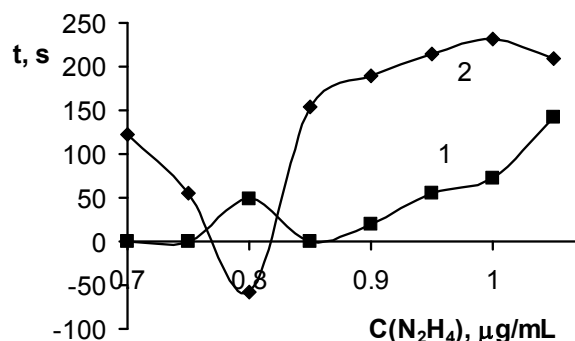


Fig. 2. Effect of hydrazine concentration on the induction periods of the blank (1) and periodate-containing (2) solutions: $C(\text{MO}) = 10 \mu\text{g/mL}$; $C(\text{HCl}) = 0.03 \text{ M}$; $C(\text{KBrO}_3) = 1.92 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $\lambda = 490 \text{ nm}$; $l = 1 \text{ cm}$; $C(\text{IO}_4^-)$: 1 – 0; 2 – $7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

As with iodate, the induction period of Landolt reaction depends on periodate concentration. We have checked other possibilities of getting an analytical signal from the obtained kinetic curves (absorbance value, tangent method, differential curve), but they change less with periodate concentration than the induction period.

The more acidic the medium, the faster the decolorization goes. At HCl concentrations greater than 0.028 M the induction period of the blank zeroes, while being still in the easily measurable range of 138–210 s for the solution containing $7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ of periodate ion. We have chosen 0.03 M HCl as the optimal concentration. For comparison, iodate can be determined in the range (0.02–0.028) M H_2SO_4 , with optimum at 0.024 M [10], which shows the possibility of measuring the ions in the same solution at different conditions.

The concentration of hydrazine, on the contrary, increases the induction periods of the blank and periodate-containing solutions. The dependences are shown on Fig. 2. The optimal concentration, used henceforth, has been found to be $0.95 \mu\text{g/mL}$ ($3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), twice as much as in [9].

Other studied conditions include the concentration of methyl orange (Fig. 3) and potassium bromate (Fig. 4).

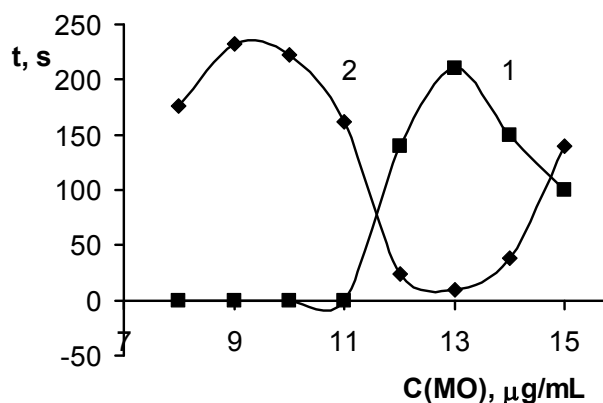


Fig. 3. Effect of methyl orange concentration on the induction periods of the blank (1) and periodate-containing (2) solutions: $C(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.95 \mu\text{g/mL}$; $C(\text{HCl}) = 0.03 \text{ M}$; $C(\text{KBrO}_3) = 1.92 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $\lambda = 490 \text{ nm}$; $l = 1 \text{ cm}$; $C(\text{IO}_4^-)$: 1 – 0; 2 – $7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

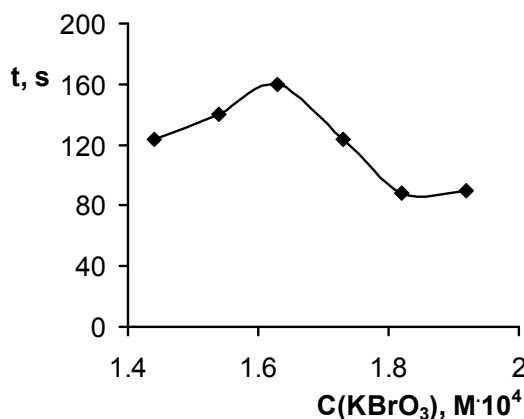


Fig. 4. Effect of potassium bromate concentration on the induction period of the periodate-containing solution: $C(\text{MO}) = 10 \mu\text{g/mL}$; $C(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.95 \mu\text{g/mL}$; $C(\text{HCl}) = 0.03 \text{ M}$; $C(\text{IO}_4^-) = 7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $\lambda = 490 \text{ nm}$; $l = 1 \text{ cm}$

Under lower acidity and higher hydrazine concentration the induction periods of Landolt reaction without periodate decrease to zero (except when methyl orange is higher than optimal). The optimal concentration of methyl orange is $9.5 \mu\text{g/mL}$ (but $10 \mu\text{g/mL}$ can be used), and for potassium bromate it equals $1.62 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

At the chosen optimal conditions the calibration graph has been plotted. The linearity interval is narrower compared to the fixed time method [9], $(0.06 - 0.9) \mu\text{g/mL}$ of periodate ion in the solution prepared for photometric measurement. The linear part of the calibration curve, treated by the least-squares method, corresponds to the linear regression equation $Y = (-0.02 \pm 5) + (177.6 \pm 9.2) X$, with correlation coefficient 0.998.

Evaluation of metrological characteristics has been carried out on the basis of conventional statistical criteria. The known amounts of the standard solution of periodate (to the concentration $0.62 \mu\text{g/mL}$) have been placed into 100-mL volumetric flask in 6 replicate aliquots, then the procedure described above has been applied to them. The points of intersection of linear parts of kinetic curves, got with the use of the least-squares method, have been assumed to represent induction periods, as for the points of the calibration curve. The results are shown in Table 1.

Table 1

Evaluation of periodate determination errors
($P = 0.95$, $t_{p,f} = 2.57$)

t, s	$X_i, \mu\text{g/mL}$	$\bar{X}$	S	ΔC	$(\Delta C/C)100\%$	$\delta, \%$
present in sample: $C(\text{IO}_4^-) = 0.62 \mu\text{g/mL}$						
118.8; 112.1; 112.4; 114.7; 116.0; 115.2	0.669; 0.633; 0.631 0.646; 0.653; 0.649	0.65	0.015	0.016	2.6%	4.6%

According to the table data, the reproducibility of the results of periodate determination is expressed by the relative error 2.6%, while the relative error of accuracy proves to be 4.6%.

Conclusion

1. It is possible to apply measurement of the induction period of Landolt reaction of methyl orange with potassium bromate in the presence of hydrazine to determination of periodate ion, instead of the fixed time method at 150 s with previous equilibrating of all the reagents at $30 \pm 0.1^\circ \text{C}$.

2. The optimal conditions: concentration of methyl orange is 10 $\mu\text{g/mL}$, potassium bromate is $1.6 \cdot 10^{-4}$ M, hydrazine is $3 \cdot 10^{-5}$ M, hydrochloric acid is 0.03 M.

3. The metrological characteristics of periodate ion determination are as follows: calibration curve is linear in (0.06–0.9) $\mu\text{g/mL}$ range, reproducibility error is 2.6%, and relative error is 4.6%.

References

1. Hou X., Dahlgard H., Rietz B. Jacobsen U., Nielsen S.P., Aarkrog A. Determination of Chemical Species of Iodine in Seawater by Radiochemical Neutron Activation Analysis Combined with Ion-Exchange Preparation. *Anal. Chem.*, 1999, vol. 71, no. 14, pp. 2745–2750.
2. Crompton T.R. *Analysis of Seawater. A Guide for the Analytical and Environmental Chemist*. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2006. 510 p.
3. Afkhami A., Madrakian T., Zarei A.R. Spectrophotometric Determination of Periodate, Iodate and Bromate Mixtures Based on Their Reaction with Iodide. *Anal. Sci.*, 2001, vol. 17, no. 10, pp. 1199–2002.
4. Ensafi A., Dehaghi G.B. Flow-Injection Simultaneous Determination of Iodate and Periodate by Spectrophotometric and Spectrofluorometric Detection. *Anal. Sci.*, 2000, vol. 16, no. 1, pp. 61–64.
5. Ni Y., Wang Y. Application of Chemometric Methods to the Simultaneous Kinetic Spectrophotometric Determination of Iodate and Periodate Based on Consecutive Reactions. *Microchem. J.*, 2007, vol. 86, no. 2, pp. 216–226.
6. Afkhami A., Zarei A.R. Simultaneous Kinetic-Spectrophotometric Determination of Periodate-Bromate and Iodate-Bromate Mixtures using the H-point Standard Addition Method. *Talanta*, 2003, vol. 60, no. 1, pp. 63–71.
7. Benvidi A., Heidari F., Tabaraki R., Mazloun-Ardakani M. Simultaneous Determination of Iodate and Periodate by Kinetic Spectrophotometric Method Using Principal Component Artificial Neural Network. *Zhurnal Analiticheskoy Khimii [Journal of Analytical Chemistry]*, 2012, vol. 67, no. 7, pp. 661–668.
8. Afkhami A., Mosaed F. Sensitive Kinetic-Spectrophotometric Determination of Iodate in Iodized Table Salt Based on Its Accelerating Effect on the Reaction of Bromate with Chloride Ion in the Presence of Hydrazine. *Anal. Sci.*, 2002, vol. 18, no. 6, pp. 667–670.
9. Afkhami A., Mosaed F. Sensitive Kinetic-Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Periodate Ion [Kineticheskiy metod opredeleniya mikrokolichestv periodat-iona]. *Zhurnal Analiticheskoy Khimii [Journal of Analytical Chemistry]*, 2003, vol. 58, no. 6, pp. 588–593.
10. Danilina E.I., Agliullina L.T. Optimization of Kinetic Determination of Iodate by Methyl Orange Oxidation in the Presence of Hydrazine. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2014, vol. 6, no. 2, pp. 30–37.

Received 20 April 2014

УДК 543.422.7

ПРИМЕНЕНИЕ ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛОРАНЖА В ПРИСУТСТВИИ ГИДРАЗИНА К КИНЕТИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПЕРИОДАТ-ИОНА

Е.И. Данилина, Ю.Д. Ибрагимова

Возможно применение индукционного периода реакции Ландольта метилоранжа с броматом калия в присутствии гидразина к определению периодат-иона. Оптимальные условия: HCl 0,03 М, метилоранж 10 мкг/мл, KBrO_3 $1,6 \cdot 10^{-4}$ М, N_2H_4 $3 \cdot 10^{-5}$ М. Градуировочный график линеен в диапазоне (0,06–0,9) мкг/мл периодат-иона, погрешность сходимости 2,6 %, относительная погрешность 4,6 %.

Ключевые слова: кинетический анализ, фотометрический анализ, периодат, реакция Ландольта, индукционный период, метилоранж, бромат, гидразин.

Данилина Елена Ивановна – кандидат химических наук, доцент, кафедра «Аналитическая химия», Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: deicu@mail.ru

Ибрагимова Юлия Данисовна – студент химического факультета, Челябинский государственный университет, 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

Поступила в редакцию 20 апреля 2014 г.

СВЕДЕНИЯ ОБ ИЗДАНИИ

Серия основана в 2009 году.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-57404 выдано 24 марта 2014 г. Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНИТИ. 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.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Статья предоставляется в электронной и печатной форме на русском или английском языках в формате редактора MS Word версии 2000 или 2003 (*.doc или *.rtf). В текст включают все рисунки и таблицы. Файл рукописи должен содержать: 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), сведения об авторах: фамилию, имя, отчество полностью, место работы полностью, должность, учёная степень и учёное звание (если есть), электронную почту всех авторов, текст рукописи. Структура статьи: **введение, экспериментальная часть или методика исследования, обсуждение результатов, заключение, список литературы**. Список литературы оформляется в порядке цитирования в соответствии с ГОСТ 7.1–2003, названия статей в периодических изданиях указывать обязательно. Для электронного ресурса указывается полный адрес источника, достаточный для поиска в интернете. **Рисунки** должны быть вставлены в файл документа MS Word. Фотографии должны иметь разрешение не менее 300 dpi и быть присланы в виде отдельных файлов, имя которых содержит фамилию первого автора и номер рисунка в статье. Электронная версия может быть передана на компакт-диске или по электронной почте. Печатная версия (с подписями **всех** соавторов), а также акт экспертизы о возможности опубликования, лицензионный договор, акт приёмки-передачи произведения, и анкету о согласии на обработку персональных данных – обычной почтой или лично.

Параметры документа: **поля**: зеркальные, верхнее и 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), абзацный отступ 0,7 см, **без** нумерации страниц. Рекомендуемый объём статьи (включая таблицы и рисунки) 5–10 страниц.

Адрес редакции: 454080, Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, Южно-Уральский государственный университет, Химический факультет, корпус 1а, Авдину В.В., e-mail: avdin@susu.ru; wik22@inbox.ru.

Полная версия правил подготовки рукописей находится на сайте журнала: <http://vestnik.susu.ac.ru/chemistry>.

Плата за публикацию не взимается.

Редактор *А.Ю. Федерякин*

Компьютерная верстка *В.Г. Харитоновой*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 10.09.2014. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.

Усл. печ. л. 6,04. Тираж 500 экз. Заказ 340/484.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.

454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.