

РЕЗЮМЕ

Исследована химическая природа поверхности и адсорбционные свойства аминоксодержащих полисилсесквиоксанных ксерогелей. Установлена доступность функциональных групп для специфических адсорбционных взаимодействий с молекулами различного электронного строения. Показана связь специфических адсорбционных свойств функционализированных мостиковых полисилсесквиоксанов с природой преобладающих групп на поверхности.

SUMMARY

The chemical nature of a surface and the adsorption properties of amino-containing polysilsesquioxane xerogels have been investigated. Availability of functional groups for specific adsorption interactions with molecules of a various electronic structure has been established. Correlation between the specific adsorption properties of functionalized bridged polysilsesquioxanes and the nature of prevailing groups on a surface has been shown.

ЛІТЕРАТУРА

1. Zub Yu.L., Parish R.V. Functionalized Polysiloxane Sorbents: Preparation, Structure, Properties and Use. // *Stud. Surf. Sci. Catal.*-1996.-V. 99.-P.285-299.
2. Avnir D., Klein L.C., Levy D., Schubert U., and Wojcik A.B., The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Ed. Z.Rappoport and Y.Apeloig, Wiley, NY., 1998.V. 2.-P.2317.
3. Loy D.A., Shea K.J. Bridged Polysilsesquioxanes. Highly Porous Hybrid Organic-Inorganic Materials // *Chem. Rev.*-1995.-95.-P.1431-1442
4. Bridged Polysilsesquioxanes. Molecular-Engineering Nanostructured Hybrid Organic-Inorganic Materials / Shea K.J., Moreau J., Loy D.A., Corriu R.J.P., Boury B. // *Functional Hybrid Materials*, P.Gomez-Romero, C.Sanchez (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 2004.-P.50-85.
5. Corriu R.J.P., Leclercq D. Recent development of molecular chemistry for sol-gel processes // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*-1996.-35.-P.1420-1436.
6. Bridged Polysilsesquioxane Xerogels Functionalized by Amine- and Thiol- Groups: Synthesis, Structure, Adsorption Properties / Dabrowski A., Barczak M., Stolyarchuk (Shvaykovska) N.V., Melnyk I.V., Zub Yu.L. // *Adsorption*.-2005.-№11.-P.501-517.
7. Новые аминоксодержащие адсорбенты на основе мостиковых полисилсесквиоксанов / Чуйко А.А., Столярчук Н.В., Мельник И.В., Дабровский А. // *Доп. НАН України*.-2005.-№ 2.-С.117-122.
8. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. - Киев: Наук. Думка, 1991.-264 с.
9. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии. Химические свойства. Применение / Под общ. ред. Б.Н. Ласконина.-М.: Атомиздат, 1977.-304 с.
10. Чуйко.О.О. Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. - Киев: Наукова думка, 1992.-248 с.
11. Сахаров А.И. Весы в физико-химических исследованиях. - М.: Наука, 1968.-230 с.

Поступило до Редакції 18.05.2006 р.

В.А. Копілевич, Д.А. Саеченко, Л.В. Войтенко
Національний аграрний університет, м. Київ

УДК 546.185:546.47'56'732

ПОДВІЙНІ АКВААМІНОФОСФАТИ КУПРУМУ (II)-ЦИНКУ

Фосфати купрум(II) і цинку знаходять широке застосування в каталізі, як антикорозійні засоби, у складі мікроелементних добавок для мінерального живлення рослин [1-3]. Науковий та практичний інтерес представляє синтез гідратованих фосфатів d-елементів, що містять координований до йону металу аміак [4-8].

Метою даної роботи є одержання акваамінофосфатів купрум(II)-цинку та вивчення їх фізико-хімічних властивостей.

Експериментальна частина

Подвійні акваамінофосфати купрум(II)-цинку отримували методом висолювання їх з водно-аміачних розчинів органічним агентом - ацетоном [4]. Як вихідні реагенти використовували механічну суміш фосфатів міді(II) та цинку, синтезованих за методиками [7], концентрований (23-25 мас %) водний розчин аміаку. Синтез об'єктів дослідження проводили наступним чином. Механічну суміш фосфатів міді(II) та цинку із заданим мольним співвідношенням Cu:Zn розчиняли повністю в

концентрованому водному розчині аміаку. Потім цей розчин вливали в ацетон, що супроводжувалося утворенням донної фази темно-синього кольору. Маточний розчин декантували, а донну фазу витримували при 18-25 °С до постійної маси. Умови синтезу та склад одержаних продуктів наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Умови одержання та склад твердих акваамінофосфатів купруму(II)-цинку

№ з/п	Молярне співвідношення Cu:Zn у вихідній суміші	Хімічний склад, мас %					Рентгенографічна характеристика продукту синтезу	Брутто-формула продуктів синтезу
		ZnO	CuO	P ₂ O ₅	NH ₃	H ₂ O		
1	1.5:1.5	24.31	23.48	28.39	10.57	13.22	Кристалічний, присутня 1 фаза	Cu _{0.47} Zn _{0.49} (PO ₄) ₂ ·3.0NH ₃ ·3.5H ₂ O
2	1.0:2.0	32.36	15.97	28.36	10.27	13.03	Рентгеноаморфний	Cu _{0.61} Zn _{0.99} (PO ₄) ₂ ·3.0NH ₃ ·3.6H ₂ O
3	2.0:1.0	16.69	32.95	29.20	11.76	9.37	Рентгеноаморфний	Cu _{0.61} Zn _{0.60} (PO ₄) ₂ ·3.4NH ₃ ·2.5H ₂ O
4	0.5:2.5	41.62	8.24	29.03	10.45	10.67	Рентгеноаморфний	Cu _{0.31} Zn _{0.50} (PO ₄) ₂ ·3.0NH ₃ ·3.0H ₂ O
5	2.5:0.5	8.45	41.06	29.44	12.75	9.32	Рентгеноаморфний	Cu _{0.49} Zn _{0.50} (PO ₄) ₂ ·3.6NH ₃ ·2.5H ₂ O

Вміст цинку визначали трилонометрично (Cu²⁺ маскували тіосульфатом) [9], купруму – йодометрично, P₂O₅ – ваговим хінолінмолібденовим методом [10], аміак – відгонкою на апараті Сереньєва [11], вміст води та аміаку – за різницею втрати маси при прожарюванні у муфельній печі при температурі 700°C протягом 1 год.

ІЧ спектри записані на спектрофотометрі Specord 75-IR. Зразки для зйомки готували у вигляді таблеток, спресованих з KBr, де концентрація досліджуваної речовини складала 0.2-0.3 мас %.

Рентгенофазовий аналіз здійснювали за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1, використовуючи монохроматичне CuK_α-випромінювання. Як монохроматор використовувався монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів 2θ 4-80°. Крок сканування складав 0.05°, час експозиції в точці – 3-9 с [13].

Обговорення результатів

В ІЧ спектрах (табл. 2) подвійного акваамінофосфату купруму(II)-цинку в області 3390-3120 см⁻¹ спостерігається сильна широка смуга поглинання, що відноситься до валентних коливань води та аміаку. В області 1670-1550 см⁻¹ присутні максимуми, що можуть відповідати деформаційним коливанням як води, так і аміаку. В області 1460-1390 см⁻¹ зафіксовані смуги поглинання, що являються характеристичними саме для молекул аміаку, зв'язаних з катіонами металів за донорно-акцепторним механізмом. Особливістю їх положення є те, що вони зміщені в більш низькочастотну область у порівнянні з положенням аналогічних максимумів в спектрах аміакатів d-металів [14]. Це явище можна пояснити утворенням стійкого водневого зв'язку, який супроводжується перерозподілом електронної густини з переносом протона у ланцюгу NH₃-Me²⁺-PO₄³⁻ [6, 7]. В області 1260-1220 см⁻¹ спостерігається смуга поглинання, віднесена до симетричних деформаційних коливань молекули аміаку [7, 8].

В ІЧ спектрах всіх сполук в області 1020-980 см⁻¹ спостерігається сильна смуга поглинання та плече, що відносяться до асиметричних валентних, а в області 940-930 см⁻¹ – до симетричних валентних коливань PO₄³⁻ [7].

Слабкі смуги або плечі, які спостерігаються в області 720-700 см⁻¹, відповідають лібраційним коливанням молекул координованого аміаку. Нижче 610 см⁻¹ спостерігаються смуги поглинання, які можна віднести до деформаційних асиметричних і симетричних коливань PO₄³⁻, а також до коливань валентних зв'язків Me-N і Me-O [12].

Таким чином, аналіз ІЧ-спектрів свідчить про те, що в складі акваамінофосфату купруму(II)-цинку присутні два види молекул аміаку, а, точніше, молекули, які взаємодіють з йоном металу лише за донорно-акцепторним механізмом зв'язку, і молекули, що додатково беруть участь в утворенні водневого зв'язку з переносом заряду.

Таблиця 2

Частоти (cm^{-1}) максимумів смуг поглинання в ІЧ спектрах подвійних акваамінофосфатів купруму(II)-цинку

$\text{Cu}_{1.47}\text{Zn}_{1.49}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3.0\text{NH}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3.0\text{NH}_3 \cdot 4.3\text{H}_2\text{O}$ [7]	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4.0\text{NH}_3 \cdot 3.0\text{H}_2\text{O}$ [7]	Віднесення смуг поглинання
3390-3120 с.	3480-3163 ср.	3330-3100 с.	$\nu(\text{H}_2\text{O})$, $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
1640 пл. 1620 пл. 1600 ср. 1570 пл.	1600 с.	1635 с. 1605 с.	$\nu(\text{H}_2\text{O})$, $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
1460 пл. 1420 сл. 1390 пл.	1473 пл. 1435 ср.		$\delta_s(\text{NH}_3)$
1260 пл. 1220 ср.	1380 с. 1240 с.	1305 с. 1295 пл.	$\delta_s(\text{NH}_3)$
1020 с. 980 пл.	1020 с. 980 пл.	1095 с. 1015 с. 975 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_4)$
940 пл.	928 пл.	940 пл.	$\nu_s(\text{PO}_4)$
720 сл. 700 сл.	710 пл.	725 пл.	$\rho_s(\text{NH}_3)$
590 ср. 540 ср. 420 сл.	600 пл. 570 пл. 540 ср. 420 сл.	600 с. 555 с. 525 с. 480 ср.	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_4)$ $\nu_s(\text{PO}_4)$ $\nu(\text{Me-N})$ $\nu(\text{Me-O})$

С. – сильна; ср. – середня; сл. – слабка смуга поглинання; пл. – плече.

Відповідно до результатів рентгенофазового аналізу (табл. 3-4), спостерігається утворення індивідуального типу кристалічної структури акваамінофосфату купруму(II)-цинку.

Таблиця 3

Кристалохімічні характеристики індивідуальних та подвійних акваамінофосфатів міді(II) та цинку

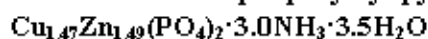
Сполука	Параметри елементарної комірки				Об'єм комірки, \AA^3	Сингонія
	a, \AA	b, \AA	c, \AA	γ , град		
$\text{Zn}_{1.49}\text{Cu}_{1.47}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3.0\text{NH}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	9.98	9.98	13.22	90.00	1318.93	Моноклінна
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3.0\text{NH}_3 \cdot 4.3\text{H}_2\text{O}$ [7]	15.18	13.51	11.27	90.00	2311.60	Орторомбічна
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4.0\text{NH}_3 \cdot 3.0\text{H}_2\text{O}$ [7]	9.79	18.24	4.58	90.30	805.00	Моноклінна

Таким чином, вивчена можливість одержання у твердому стані подвійних акваамінофосфатів купруму(II)-цинку. Встановлено, що при мольному співвідношенні металів $\text{Cu}:\text{Zn}=1.5:1.5$ продукт синтезу представлений однією кристалічною фазою, що задовільно індичіюється у моноклінній сингонії. Кристалографічні характеристики цієї сполуки повністю відмінні від параметрів індивідуальних акваамінофосфату купруму(II) та акваамінофосфату цинку, що дозволяє стверджувати про одержання нового продукту – подвійного акваамінофосфату купруму(II)-цинку

складу $\text{Cu}_{147}\text{Zn}_{149}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3.0\text{NH}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$. Виділені сполуки рентгеноаморфні при інших значеннях мольного співвідношення Cu:Zn.

Таблиця 4

Рентгенограма подвійного акваамінофосфату купруму(II)-цинку складу



№ піку	$d_{\text{експ.}}, \text{\AA}$	h k l	$d_{\text{розрахов.}}, \text{\AA}$	%-d(d)
1	7.03010	1 1 0	7.06177	-0.450
2	6.58380	0 2	6.61204	-0.428
3	4.98410	2 0 0	4.99343	-0.187
4	4.81780	1 1 2	4.82658	-0.182
5	3.98190	2 0 2	3.98477	-0.072
6	3.69810	2 1 2	3.70104	-0.079
7	3.53020	2 2 0	3.53089	-0.019
8	3.30570	2 0 3	3.30463	0.032
9	3.15740	3 1 0	3.15812	-0.023
10	3.11570	2 2 2	3.11461	0.035
11	2.99510	1 1 4	2.99415	0.032
12	2.85100	3 1 2	2.84975	0.044
13	2.75990	3 2 0	2.76985	-0.360
14	2.71280	3 2 1	2.71102	0.065
15	2.55790	3 2 2	2.55475	0.123
16	2.49860	4 0 0	2.49671	0.076
17	2.41550	4 1 0	2.42217	-0.276
18	2.34280	3 3 0	2.35392	-0.474
19	2.28110	4 1 2	2.27437	0.296
20	2.23460	4 2 0	2.23313	0.066
21	2.21930	3 3 2	2.21759	0.077
22	2.12460	4 2 2	2.11572	0.419
23	2.10630	1 1 6	2.10392	0.113
24	1.97650	4 3 1	1.97497	0.077
25	1.91530	4 3 2	1.91204	0.171
26	1.87410	5 1 2	1.87793	-0.204
27	1.79160	5 2 2	1.78561	0.335
28	1.76910	4 4 0	1.76544	0.207
29	1.68780	5 1 4	1.68507	0.162
30	1.65640	6 0 0	1.66448	-0.486
31	1.54100	6 2 2	1.53587	0.333
32	1.52190	5 4 2	1.51802	0.255
33	1.47120	5 4 3	1.47036	0.057

РЕЗЮМЕ

Вивчена можливість одержання з водно-аміачних розчинів подвійних акваамінофосфатів купруму(II)-цинку. Методами хімічного аналізу, ІЧ спектроскопії і рентгенофазового аналізу встановлений їх склад.

РЕЗЮМЕ

Изучена возможность выделения из водно-аммиачных растворов двойных акваамнофосфатов меди(II)-цинку. Методами химического анализа, ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа установлен их состав.

SUMMARY

It was studied a possibility to isolate double Copper(II)-Zinc aquaaminophosphates from water-ammonia solution. Their composition was established using methods of chemical analysis, IR spectroscopy and X-ray analysis.

ЛІТЕРАТУРА

1. Щегров Л.Н. Фосфаты двухвалентных металлов.-К.: Наук. думка, 1987.-216 с.
2. Констант Э.А., Диндуне А.П. Фосфаты двухвалентных металлов.-Рига: Зинатне, 1987.-317 с.
3. Неорганические фосфатные материалы /Под ред. Т. Каназава.-Киев: Наук. Думка,1998.-298 с.
4. Войтенко Л.В., Щегров Л.Н., Копилевич В.А. Получение твердых фосфатов аквааминмеди(II) и аквааминцинка //Укр. хим журн.-1992.-Т. 58-№ 3.-С.223-226.
5. Копилевич В.А., Щегров Л.Н., Войтенко Л.В. А. с. № 16401007 (1991) СССР // Б.И. 1991.- № 13.
6. Войтенко Л.В., Копилевич В.А. Щегров Л.Н., Об аммиачных фосфатах меди (II), цинка и кобальта (II) // Журн. неорг. химии.-1992.-Т. 37.-Вып. 9.-С.2055-2060.
7. Войтенко Л.В. Автореф. дис...канд. хім. наук. К.,1994.-22 с.
8. Копилевич В.А. Дис. ... докт. хім. наук. К.,1994.-605 с.
9. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе.-М. и Л.,1960.-280 с.
10. ГОСТ 20851-75. Удобрения минеральные.: Методы анализа. - М.: Изд-во стандартов, 1986.
11. современные методы химического анализа почв и растений. методические указания) // К.: НИИ сахарной свеклы, 1984.-258 с.
12. Атлас ИК спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты / Под ред. Печковского В.В.-М.: Наука, 1990.-244 с.
13. Karpets M.V., Milman Yu.V., Barabash O.M. et al. The influence of Zr alloying on the structure and properties of Al_3Ti // Intermetallics,2003.-V.11.-P.241-249.
14. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений.-М.: Мир,1991.-536 с.

Поступило до Редакції 30.03.2006 р.

М.І. Янчук
Тернопільський національний педагогічний
університет ім. Володимира Гнатюка

УДК 547.234:547.241:543.422

ІНФРАЧЕРВОНІ СПЕКТРИ ГІДРАЗИДІВ ФОСФОРОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ

Вивченню структури і деяких властивостей заміщених гідразину з допомогою фізичних методів дослідження присвячена значна кількість робіт [1]. Однак переважають роботи, в яких подаються дані про хімічну будову гідразину і його найпростіших похідних, значно в меншій мірі досліджена будова і структура гідразидів фосфорорганічних кислот.

Раніше нами були синтезовані гідразиди О,О-діарилтіофосфорних кислот [2], вивчені їх основні властивості [3] і кінетика реакцій гідразидів з деякими електрофільними реагентами [3, 4]. При дослідженні реакційної здатності органічних сполук і передачі електронних ефектів широко використовуються частоти коливань зв'язків в інфрачервоних спектрах.

В даній роботі приведені результати визначення частот валентних коливань N–H груп, а також тіофосфорильної групи в ІЧ-спектрах гідразидів О,О-діарилтіофосфорних кислот.

Інфрачервоні спектри вказаних гідразидів у твердому стані містять смуги поглинання, які характеризують валентні коливання N–H груп, в межах $3150-3350\text{ см}^{-1}$, а також P=S групи в області $650-660\text{ см}^{-1}$ [5] (див. табл.). Частоти валентних коливань N–H груп характеризуються двома інтенсивними смугами ($3150-3190$ і $3330-3350\text{ см}^{-1}$ відповідно).

Виходячи із особливостей структури гідразинового фрагменту $NHNNH_2$, в ІЧ-спектрах гідразидів слід було б чекати три смуги, що відповідають симетричним і антисиметричним коливанням аміногрупи і валентним коливанням іміногрупи. В зв'язку з цим однозначне віднесення смуг валентних коливань N–H груп зробити в даний час достатньо важко. Можна припустити, що причиною своєрідної поведінки коливань N–H гідразинного групування $NHNNH_2$ і відсутність третьої смуги в області валентних коливань N–H є той факт, що для коливального спектру вказаного вище фрагменту характерною є кінематична взаємодія валентних коливань N–H іміногрупи і антисиметричного коливання N–H аміногрупи [6-9]. Таким чином, можна вважати, що смуга в області $3150-3190\text{ см}^{-1}$ в ІЧ-спектрах досліджених гідразидів обумовлена симетричними валентними