

Таким чином, проведені дослідження дозволяють зробити висновок про доцільність застосування спиртів як розчинників в процесах одержання антиоксиданту 4,4МБФ. Етанол та пропанол-2 можна рекомендувати для очищення 2,6ДТБФ перекристалізацією.

## РЕЗЮМЕ

*Досліджено розчинність бінарної системи 2,6-ди-трет-бутилфенол - 4,4-метилен-бис-(2,6-ди-трет-бутилфенол) у спиртах: метанолі, етанолі та пропанолі-2. Визначено склад насиченого розчину, області кристалізації компонентів системи.*

## РЕЗЮМЕ

*Исследовано розчинність бінарної системи 2,6-ди-трет-бутилфенол-4,4-метилен-бис-(2,6-ди-трет-бутилфенол) в спиртах: метанолі, етанолі та пропанолі-2. Определено состав насиченого раствора, области кристаллізації компонентів системи.*

## SUMMARY

*Solubility of the system 2,6-di-tret-butylphenol-4,4-methylene-bis-(2,6-di-tret-butylphenol) in methanol, ethanol and propanol-2 have been studied. The composition of the saturated solution and fields of the crystallization have been determined.*

## ЛІТЕРАТУРА

1. Городецкий Е.Т., Горбовой П.М., Павловский Ю.П., Бодров В.П. Исследование растворимости замещенных фенолов в изооктане // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. Вып. 12. С. 33-38.
2. Городецкий Е.Т. Исследование растворимости бинарной системы 2,2-метилен-бис-(6-трет-бутил-4-метилфенол) - 2-трет-бутил-4-метилфенол и ее компонентов в некоторых неполярных растворителях // Нефтепереработка и нефтехимия. Киев: Наук. думка. 1988. Вып. 35. С. 63-66.
3. Василишин Н.А. Исследование растворимости 2,6-ди-трет-бутилфенола и 4,4-метилен-бис-(2,6-ди-трет-бутилфенола) в органических растворителях // Катализ и нефтехимия. 1996. № 2. С. 74-75.

*Поступило до Редакції 13.10.2000 р.*

**А.П. Мартиненко, В.А. Копілевич\***

**Кіровоградський державний технічний університет  
\* Національний аграрний університет, м. Київ**

УДК 547.554-386:546.48+546.74

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ КСАНТОГЕНАТИВ Zn, Cd, Ni З N-ФЕНІЛ-N<sup>I</sup>-ІЗОПРОПІЛ-п-ФЕНІЛЕНДІАМІНОМ І N, N<sup>I</sup>-ДІФЕНІЛ-п-ФЕНІЛЕНДІАМІНОМ

В роботах [1-3] описана взаємодія ксантогенатів Zn, Cd, Ni з о-, м-, п-фенілендіаміном. Доцільним було продовжити систематичні дослідження по вивченню комплексоутворюючої здатності S-, N-вмісних органічних сполук. В даному дослідженні представлено результати спектрофотометричного вивчення комплексоутворення етил-, ізопропіл-, бутил-, гексил-(R<sup>I</sup>, R<sup>II</sup>, R<sup>III</sup>, R<sup>IV</sup>) ксантогенатів Zn (II), Cd (II), Ni (II) загальної формули Me (ROCS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> з N-феніл-N<sup>I</sup>-ізопропіл-п-фенілендіаміном (L<sup>I</sup>) і N, N<sup>I</sup>-діфеніл-п-фенілендіаміном (L<sup>II</sup>) в області 390-800 нм на спектрофотометрі СФ-26 в кварцових кюветах (l=10 мм) при кімнатній температурі через годину після зливання розчинів вихідних компонентів. Концентрації розчинів ксантогенатів становили 3·10<sup>-4</sup> моль/л, 1·10<sup>-4</sup>-6·10<sup>-3</sup> моль/л; лігандів 1·10<sup>-4</sup>-6·10<sup>-3</sup> моль/л, 5·10<sup>-4</sup>-1·10<sup>-3</sup> моль/л (відповідно для методу зсуву рівноваги і ізомольярних серій). Оскільки ксантогенати вищевказаних металів внутрішньокмплесні сполуки, погано розчинні в воді, експеримент проводили в органічних розчинниках (ацетон, бензол, хлороформ). В роботі використали аміни марки "х.ч." Ксантогенати металів отримували за методикою [5]. Ідентифікацію їх проводили хімічним, рентгенографічним,

ІЧ спектроскопічним аналізами. Отримані результати добре узгоджуються з літературними даними [6].

Проведена перевірка виконання основного закону світлопоглинання. Встановлено, що в вищезгаданій області довжини хвиль, ксантогенати Zn і Cd не поглинають. Максимуми поглинання комплексів на основі ксантогенатів цих металів знаходяться в області 360-390 нм з багатохромним зсувом на 10 нм з подовженням вуглеводневого ланцюга і заміною цинку кадмієм. Максимуми поглинання розчинів ксантогенатів нікелю співпадають з літературними [7], а для лігандів дорівнюють 400 нм ( $L^I$ ) і 440 нм ( $L^{II}$ ). Оскільки розчини сумішей вихідних компонентів також поглинають в області 350-800 нм, подальші дослідження проводили на довжині хвиль, яка відповідала максимальній різниці оптичних густин  $\Delta A_{\max} = A_{M(ROCS_2)_2} + A_L - A_K$  (де  $A_{M(ROCS_2)_2}$ ,  $A_L$ ,  $A_K$  – оптична густина розчинів ксантогенату, ліганду, їх суміші. Для розчинів ксантогенатів Zn і Cd:  $\Delta A_{\max} = A_L - A_K$ ).

Склад комплексів визначали за методом ізомолярних серій і зсуву рівноваги [8]. Типові криві ізомолярних серій, які відображають залежності між відхиленням оптичної густини від адитивності ( $\Delta A$ ) і складом ізомолярних сумішей, представлені на рис. 1.

Максимуми на діаграмі ізомолярних серій розмиті, тому їх положення визначали екстраполяційним методом [8]. Екстраполяційна точка перетину прямих відповідає екстремальній точці на ізомолярній кривій, в якій стехіометричний коефіцієнт дорівнює 1.

Сталість складу підтверджували незмінним положенням максимумів для різних концентрацій досліджуваних ізомолярних серій. Аналогічний результат отримали при визначенні складу за кривими насичення (рис. 2) і кривими методу Бента-Френча (рис. 3).

Для перевірки складу комплексів використали метод відповідних розчинів, для яких розраховували значення уявного молярного коефіцієнту світлопоглинання ( $\bar{\epsilon}$ ) за формулою:

$$\bar{\epsilon} = \frac{A}{C_{Me(ROCS_2)_2}} \quad (1)$$

і будували графічну залежність  $\bar{\epsilon}$  від загальної концентрації ліганду (рис. 4).

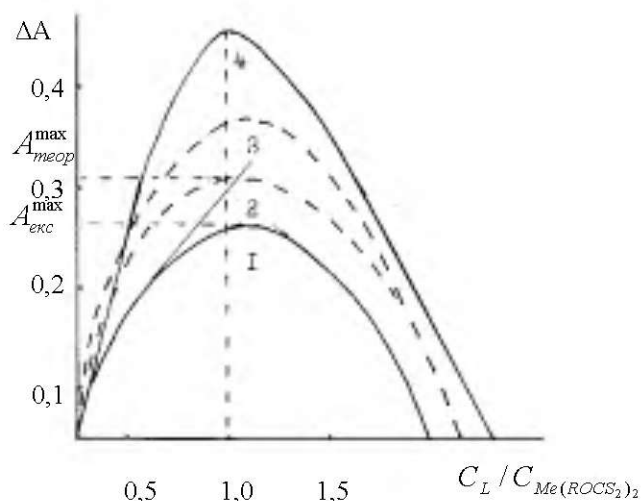


Рис. 1. Криві ізомолярної серії.

1 -  $Zn(i-Px)_2 - L^{II}$ ; 2 -  $Ni(Hx)_2 - L^{II}$ ; 3 -  $Ni(i-Px)_2 - L^I$ ; 4 -  $Ni(i-Px)_2 - L^{II}$

За графіком знаходили значення загальних концентрацій лігандів ( $C_L^I, C_L^{II}$ ) і ксантогенатів ( $C'_{Me(ROCS_2)_2}, C''_{Me(ROCS_2)_2}$ ) двох сусідніх точок кривої. Функцію Б'єрума ( $\bar{n}$ ) визначили за формулою:

$$\bar{n} = \frac{C'_L - C''_L}{C'_{Me(ROCS_2)_2} - C''_{Me(ROCS_2)_2}} \quad (2)$$

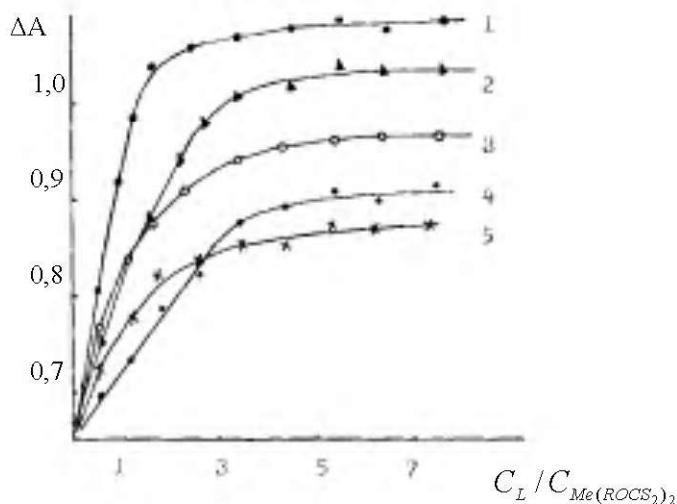


Рис. 2. Криві насичення для систем:

- 1 -  $Ni(R^{II}OCS_2)_2 - L^I$ ; 2 -  $Ni(R^{II}OCS_2)_2 - L^{II}$ , 3 -  $Cd(R^{II}OCS_2)_2 - L^{II}$ ; 4 -  $Ni(R^{IV}OCS_2)_2 - L^{II}$ ;  
5 -  $Zn(R^{II}OCS_2)_2 - L^{II}$  (розчинник-ацетон)

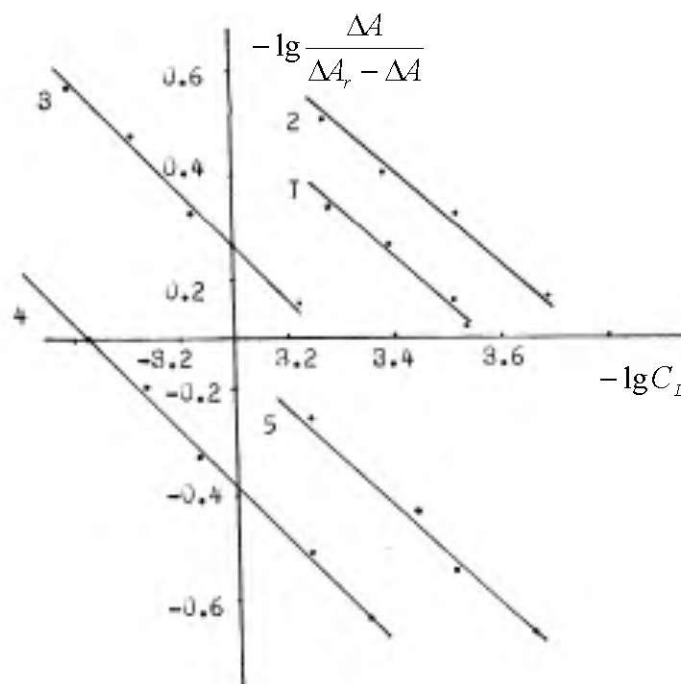


Рис. 3. Визначення складу комплексів за методом Бента-Френча:

1 - Ni(R<sup>II</sup>OCS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - L<sup>I</sup>; 2 - Ni(R<sup>II</sup>OCS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - L<sup>II</sup>; 3 - Ni(R<sup>IV</sup>OCS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - L<sup>II</sup>; 4 - Cd(R<sup>II</sup>OCS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - L<sup>II</sup>; 5 - Zn(R<sup>II</sup>OCS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - L<sup>II</sup> (розчинник-ацетон)

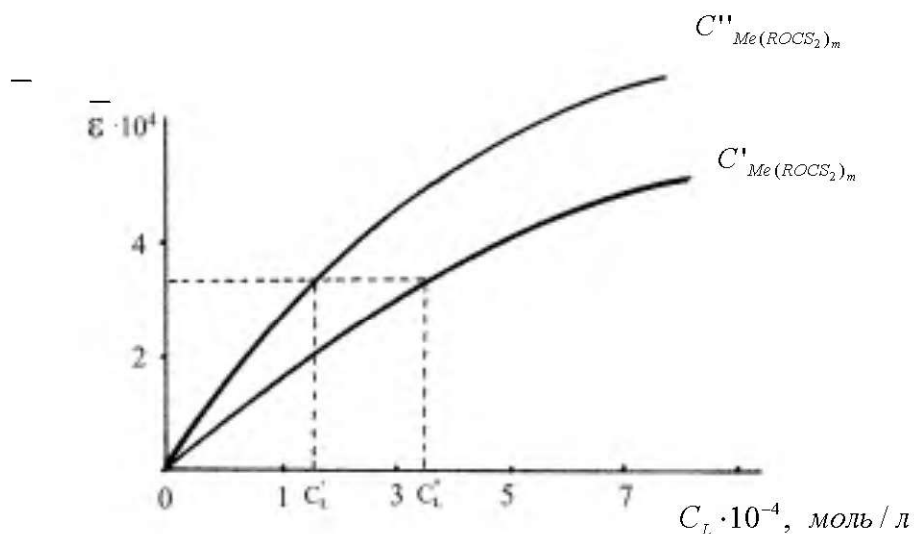


Рис. 4. Криві методу відповідних розчинів

Очевидно, в цьому випадку аміни проявляють себе як бідентатні ліганди, які утворюють п'ятичленні цикли, що знаходяться в відповідності з даними для ідентичних комплексів солей (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) Zn, Cd, Ni з алкіл- і феніл-похідними п-фенілендіаміну [9].

Розрахунок констант стійкості проводили двома незалежними методами. Вирази для визначення констант стійкості отримували шляхом перетворення ряду формул, запропонованих у роботі [8]:

метод ізомолярних серій

$$K_C = \frac{1 - \frac{A_T^{\max} - A_e^{\max}}{A_T^{\max}}}{C_L \left( \frac{A_T^{\max} - A_e^{\max}}{A_T^{\max}} \right)^2} \quad (3)$$

метод зсуву рівноваги

$$K_C = \frac{\Delta A}{C_L \cdot \Delta A_T \left( 1 - \frac{\Delta A}{\Delta A_T} \right)^2} \quad (4)$$

де  $C_L$  – початкова концентрація ліганду;  $A_e$ ,  $A_T$  – максимальна оптична густина розчину комплексу на кривій ізомолярних серій і її екстраполяційна точка;  $\Delta A$ ,  $\Delta A_T$  – різниця оптичної густини в даній точці і граничне її значення по кривій насичення.

Таблиця 1

Розрахункові дані методів

Комплекс	зсуву рівноваги				ізомолярних серій		
	[Me(ROCS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] · 10 <sup>5</sup> , моль/л	[L] · 10 <sup>5</sup> , моль/л	C <sub>K</sub> · 10 <sup>5</sup> , моль/л	lg β	α	C <sub>K</sub> · 10 <sup>5</sup> , моль/л	Lg β

Ni(R <sup>III</sup> OCS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·L <sup>I</sup>	0.39	0.39	6.06	4.52	0.29	3.07	4.1
	0.39	0.59	6.07	4.70	0.49	5.32	4.3
	0.38	0.78	6.18	4.80	0.45	7.64	4.6
	0.37	0.98	6.21	4.90	0.36	9.97	5.0
				4.6 ± 0.2	0.29	11.78	5.0
Ni(R <sup>III</sup> OCS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·L <sup>II</sup>	0.38	0.88	6.18	4.6	0.51	1.91	4.7 ± 0.2
	0.38	1.08	6.19	4.3	0.54	2.09	4.2
	0.37	1.28	6.24	4.7	0.57	2.52	4.5
	0.36	1.47	6.24	4.4	0.36	2.71	4.5
				4.5 ± 0.1	0.32	2.99	4.4
Cd(R <sup>III</sup> OCS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·L <sup>I</sup>	1.58	1.17	8.43	4.0	0.54	2.89	4.4 ± 0.2
	1.50	1.30	8.50	3.9	0.58	3.01	3.7
	1.45	1.45	8.55	3.8	0.51	4.13	3.8
	1.32	1.82	8.68	3.8	0.32	6.51	3.6
				3.9 ± 0.1	0.30	10.22	3.7
Zn(R <sup>III</sup> OCS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·L <sup>II</sup>	5.18	1.02	4.82	3.6	0.51	2.08	3.7 ± 0.1
	4.24	1.12	5.76	3.7	0.57	2.20	4.0
	3.25	1.23	6.75	3.6	0.59	2.41	3.9
	0.08	0.69	9.11	3.6	0.62	2.65	3.9
				3.6 ± 0.1	0.56	2.81	3.8
Ni(R <sup>I</sup> OCS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·L <sup>I</sup>	1.77	3.77	8.29	4.9	0.22	4.06	3.9 ± 0.1
	1.71	5.71	8.34	4.8	0.28	4.27	4.6
	1.66	7.66	8.42	4.7	0.35	4.57	5.0
	1.59	9.56	8.74	4.8	0.26	7.74	5.4
				4.8 ± 0.1	0.21	11.07	5.0
						4.6	4.9 ± 0.2

Величини констант стійкості наведені в табл. 1. Дані свідчать про добру збіжність результатів розрахунку  $K_C$  за різними методиками для випадку точно визначеної екстраполяційної точки (комплекси нікелю). При розмитості максимуму на кривій ізомольарних серій (сполуки цинку і кадмію) спостерігається деяка розбіжність в величинах  $K_C$ . Значення методу зсуву рівноваги слід вважати більш достовірними, оскільки в цьому випадку дисоціація комплексів буде майже подавлена за рахунок надлишку ліганду в системі.

В результаті проведеного дослідження були встановлені наступні закономірності: стабільність комплексів зростає в ряду Zn>Cd>Ni, що знаходиться в відповідності з даними Ірвінга-Вільямса [10]; спостерігається підвищення стійкості комплексів зі зменшенням довжини вуглеводневого радикалу ксантогенату і розгалуженням ланцюга, що пов'язане зі зміною величини позитивного індукційного ефекту; значення  $K_C$  в залежності від знаку індукційного ефекту замісника в молекулі ліганду зменшується при переході від L<sup>I</sup> до L<sup>II</sup>; виявлена залежність стійкості комплексів від природи розчинника:  $K_C$  змінюється по ряду: бензол > хлороформ > ацетон, що знаходиться в відповідності з величинами діелектричної проникності і константами автопротолізу розчинників. В усіх розглянутих випадках стійкість комплексів прямо пропорційна зворотній величині діелектричної проникності розчинника, що свідчить про відсутність конкуруючого впливу розчинника на процес комплексоутворення.

Проведено препаративне виділення комплексних сполук. Їх отримали при зливанні насичених ацетонових розчинів ксантогенатів відповідних металів і надлишку аміну (мольне співвідношення Me(ROCS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>:L = 1:1). Осади відокремлювали, промивали невеликими порціями ацетону і висушували в вакуумі до постійної маси. Відповідно до результатів хімічного аналізу, виконаного за методиками [11,12], вдалося синтезувати сполуки Me(ROCS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · L. Визначені криоскопічно [13] молекулярні маси вказують на мономерний характер комплексів Zn, Cd з L<sup>I</sup>, L<sup>II</sup> і

Ni з L<sup>I</sup>. Молекулярна маса комплексів нікелю з L<sup>II</sup> виявилася в два рази більшою за теоретично розраховану, що свідчить про утворення димерів (табл. 2).

Таблиця 2

Результати хімічного аналізу комплексів

№	Сполука	Вміст, % (знайд./розрах.)					M, г (знайд./розрах.)
		Me	N	C	H	ROCS <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
1.	Zn(R <sup>III</sup> OCS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·L <sup>I</sup>	10.99	4.71	50.88	6.09	50.51	582
		11.03	4.75	50.93	6.11	50.59	589
2.	Zn(R <sup>III</sup> OCS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·L <sup>II</sup>	10.40	4.45	53.89	5.39	47.81	621
		10.43	4.49	53.93	5.45	47.83	623
3.	Cd(R <sup>III</sup> OCS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·L <sup>II</sup>	16.69	4.15	50.11	5.05	44.43	667
		19.71	4.18	50.15	5.07	44.48	670
4.	Cd(R <sup>IV</sup> OCS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·L <sup>II</sup>						
		15.43	3.86	52.89	5.79	48.76	726
5.	Cd(R <sup>II</sup> OCS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·L <sup>II</sup>	17.41	4.33	48.52	4.64	42.04	640
		17.45	4.36	48.59	4.67	42.06	642
6.	Cd(R <sup>I</sup> OCS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·L <sup>II</sup>	18.20	4.54	46.89	4.20	39.39	611
		18.24	4.56	46.91	4.23	39.41	614
7.	Ni(R <sup>I</sup> OCS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·L <sup>II</sup>	10.47	4.94	51.30	4.61	43.11	1120
		10.52	4.99	51.34	4.63	43.14	561
8.	Ni(R <sup>I</sup> OCS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·L <sup>I</sup>	11.15	5.27	47.78	5.27	45.88	524
		11.20	5.31	47.82	5.31	45.92	527

ІЧ спектри, що реєстрували на спектрофотометрі Perkin-Elmer в області 4000-250 см<sup>-1</sup>, комплексів цинку і кадмію в цілому нагадують спектри сполук нікелю. Однак, смуги  $\nu(\text{Me-S})$  для перших зміщені в бік низьких частот, вони розщеплені і розширені, що можна пов'язати з особливостями кристалічних структур цих сполук, які і пояснюють різницю в довжині зв'язку метал – сірка. Істотної і закономірної зміни частот  $\nu(\text{Me-S})$  в залежності від донорних властивостей, не відмічено що вказує на незначний вплив дальнього оточення на характер зв'язку Me-S. Подібність ІЧ спектрів твердих речовин і їх розчинів в області валентних коливань зв'язку Me-S свідчить про збереження координаційного поліедру в різних агрегатних станах.

В спектрах вихідних ксантогенатів в області 1290-1200 см<sup>-1</sup> присутні смуги  $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ , в спектрах комплексів ця смуга зникає. Спостерігається зниження  $\nu_{\text{as,s}}(\text{C-S})$ .

В ІЧ спектрах комплексів з'являється широка смуга в області 3400-3600 см<sup>-1</sup>, яка свідчить про наявність в сполуках водневого зв'язку, що реалізується між воднем NH<sub>2</sub>-групи і киснем ROCS<sub>2</sub>-групи. Поява смуг поглинання в області 3340-3170 см<sup>-1</sup>, вказує на присутність в молекулах комплексів зв'язаних NH<sub>2</sub>-груп. Останнє підтверджується появою нових смуг 440-390 см<sup>-1</sup>, які можна віднести до валентних коливань координаційного зв'язку Me←N.

Величина  $\Delta\nu(\text{N-H})$  може слугувати кількісною характеристикою міцності утвореного зв'язку Me←N.  $\Delta\nu(\text{NH})$  змінюється в рядах: L<sup>II</sup>>L<sup>I</sup>; Ni>Cd>Zn.

Таблиця 3

Характеристичні смуги в ІЧ спектрах координаційних сполук

Сполука	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$	$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$	$\sigma(\text{NH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	$\nu(\text{C=S})$	$\nu_{\text{as}}(\text{C-S})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C-S})$	$\nu(\text{Me-S})$	$\nu(\text{Me-N})$
Cd(R <sup>III</sup> OCS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>					1270	1130	1070	960	520	
					1260		1050	935	500	
					1200		1030	920		
							1020	900		
Cd(R <sup>III</sup> OCS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·L <sup>I</sup>	3340	3220	1600	1270		1120	1040	940	510	440
	3220	3150	1580	1240			1000		470	410
Cd(R <sup>III</sup> OCS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·L <sup>II</sup>	3340	3240	1600	1260		1110	1030	900	490	420

	3280	3180	1570	1240 1210			1000	850	470	400
Zn(R <sup>III</sup> OCS) <sub>2</sub> ·L <sup>II</sup>	3320	3100	1610	1260		1150	1050	940	540	430
	3280	3070	1580	1240 1200		1120	1030	910	505	410
Ni(R <sup>III</sup> OCS) <sub>2</sub> ·L <sup>II</sup>	3220	3100	1620	1260		1160	1040	900	560	420
	3170	3060	1550	1240 1210		1110	1005	880	480	390

## РЕЗЮМЕ

Узагальнені результати фізико-хімічних досліджень координаційних сполук алкілксантогенатів Zn, Cd, Ni з похідними *p*-фенілендіаміну. Встановлений хімічний склад і криоскопічно визначена молекулярна маса комплексів. Відомості про характер координації лігандів отримали методом ІЧ-спектроскопії. Встановлені закономірності в залежності властивостей комплексів від природи ліганду, металу-комплексоутворювача, довжини вуглеводневого радикалу ксантогенату.

## РЕЗЮМЕ

Обобщены результаты физико-химических исследований координационных соединений алкилксантогенатов Zn, Cd, Ni с производными *p*-фенилендиаминна. Определен химический состав и криоскопически молекулярная масса комплексов. Сведения о характере координации лигандов получили методом ИК-спектроскопии. Установлены закономерности в изменении свойств комплексов от природы лиганда, металла-комплексообразователя, длины углеводородного радикала ксантогената.

## SUMMARY

The results of physico-chemical analysis of coordination compounds of Zn, Cd, Ni alkyl xanthogenenates with isomer *p* – phenylene diamine are summarized. The chemical make up is determined and molecular weight of compounds is studied. The information about the character of ligand coordinations is obtained on the basis of IR – spectrum study. Regularities in change of properties of complexes, dependent of the nature of ligand, complex-making metal, the length of a xanthogenenate carbon radical are determined.

## ЛІТЕРАТУРА

- 1 Присяжнюк А.И., Сейфулина И.И., Мартыненко А.П., Джамбек О.И. Комплексообразование ксантогенатов кадмия с изомерными фенилендиаминами. Укр. химия. журнал. 1987. Т.53. № 4.
- 2 Присяжнюк А.И., Мартыненко А.П., Сейфулина И.И. Комплексообразование ксантогенатов цинка (III) с *p*-фенилендиаминном. Укр. хим. журн.. 1986. Т. 52. № 9. С. 963.
- 3 Пустовит А.П. Изучение комплексообразования никеля (II) с некоторыми производными ароматических аминов. Одесса, 1984. С. 112-119 / Рукопись деп. в УкрНИИТИ г. Киев. 1984.
- 4 Сейфулина И.И., Присяжнюк А.И., Пустовит А.П. Изучение комплексообразования ксантогенатов Ni(II), Co(III), Cd(II), Zn(II) с некоторыми производными циклических аминов. III Всес. совещание: Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах, Иваново. 1984. Т. II С. 391.
- 5 Шульман В.М., Ларинов С.В., Федоров В.В, Патрина Л.А. Исследование термического разложения этилксантогенатов металлов. Ж. неорган. химии. 1973. № 11. С. 2985.
- 6 Шека З.А., Крисс Е.Е. Ксантогенаты металлов / Работы по химии растворов и комплексных соединений. Киев: АН УССР. 1959. № 2. С. 135.
- 7 Вайсбурд А.А. Спектрофотометрическое исследование взаимодействия ксантогенатов целлюлозы с некоторыми электрофильными реагентами. Дис. канд. хим. наук 02.00.04. – Красноярск. 1978. – С. 227.
- 8 Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1972. С. 200.
- 9 Федоров И.А., Балакаева Т.А. О соединениях кадмия с мета и пара фенилендиаминном. Ж. неорган. химии. 1957. 2. № 4. С. 790.

- 10 Бабко А.К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Киев: АН УССР. 1955. С. 168.
- 11 Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия. 1972. С. 407.
- 12 Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия. 1970. С. 360.
- 13 Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия. 1967. С. 223.

Поступило до Редакції 21.05.2000 р.

**В.П. Бодров**

**УДК 541.128.13**

### **ОКИСНЕНИЯ ИЗОМЕРИВ ТОЛУНИТРИЛУ ОКСИДОМ АЗОТУ (II) В ПРИСУТНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА $2PbO \cdot SnO_2$**

Спосіб одержання нітрилів шляхом окиснення відповідних вуглеводнів оксидом азоту (II) може виявитись дуже перспективним.

В роботі [1] показано, що первинним продуктом взаємодій з оксидом азоту будь-якого ізомеру ксилолу є відповідний толунітрил, тобто метильні групи вступають в реакцію почергово.

Встановлено [2], що досліди по окисненню вуглеводнів оксидом азоту треба проводити при надлишку окисника  $\frac{P_{NO}}{P_{C_8H_{10}}} > 2$ , тільки за цієї умови каталізатор знаходиться в окисненому стані.

В цих роботах був використаний оксидний свинцево-титановий каталізатор.

В даній роботі об'єктом дослідження є процес окиснення оксидом азоту ізомерів толунітрилу на оксидному свинцево-олов'яному каталізаторі, який виявив активність в реакції синтезу акрилонітрилу з пропілену та оксиду азоту [3].

Методика проведення експериментів описана в роботі [2]. Питома поверхня каталізатору, виміряна методом теплової десорбції азоту, складала  $0.38 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Одержані результати дослідів окиснення ізомерів толунітрилу на каталізаторі  $2PbO \cdot SnO_2$  наведені в табл. 1-3.

**Таблиця 1**

**Вплив температури на ступінь перетворення (х%) та селективність утворення продуктів окиснення о-толунітрилу оксидом азоту (S, мол.%)\***

*Вихідна суміш:  $P(C_8H_7N) = 0.05 \text{ бар}$ ;  $P_{NO} = 0.45 \text{ бар}$ , час контакту 6.7 сек.*

Т, °С	X, мол. %	Селективність утворення S, мол. %			
		ДН	БН	Б	CO <sub>2</sub> (гор)
396	4.3	–	72.0	17.3	10.7
418	13.5	8.9	63.5	13.4	14.2
440	21.7	16.2	58.6	13.6	11.6
460	47.0	10.9	60.2	16.5	12.4

\* Умовні позначення: ДН-фталодинітрил; БН-бензонітрил; Б-бензол; CO<sub>2</sub>-кількість вуглекислого газу, утвореного при повній деструкції о-толунітрилу.

О-толунітрил окиснюється оксидом азоту у динітрил фталевої кислоти, бензонітрил, бензол, та CO<sub>2</sub>. Селективність перетворення о-толунітрилу в нітрили у дослідженому інтервалі температур (396-460° С) практично залишається сталою (~72%). При збільшенні температури ступінь перетворення о-толунітрилу зростає від 4 до 47%, селективність за бензонітрилом дещо зменшується, а за динітрилом фталевої кислоти збільшується. При великих температурах кількості утворених бензолу та вуглекислого газу приблизно однакові. Таким чином, окиснення о-толунітрилу на каталізаторі  $2PbO \cdot SnO_2$  значно відрізняється від процесу окиснення на каталізаторі