

Кількість атомних позицій на повну комірку	$P/U=26$
Розрахована густина, $g/cm^3$	$\rho=3,92$

Отже, за розробленою методикою синтезу можна одержувати кристалічний  $Co_3(PO_4)_2$  індивідуального складу і високої чистоти.

## РЕЗЮМЕ

На основі комплексних хімічних та фізико-хімічних досліджень встановлені умови одержання високочистого ортофосфату кобальту індивідуального складу за умов самовільнопроходячої реакції.

## РЕЗЮМЕ

На основании комплексных химических и физико-химических исследований найдены условия получения высокочистого ортофосфата кобальта индивидуального состава в условиях самовольно протекающей реакции.

## SUMMARY

On the basis of complex chemical and physical-chemical researches the conditions of reception of high purity cobalt orthophosphate at individual structure were found in conditions of autocratically passing reaction.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Обрубов В.В., Щукин В.П., Авербух А.Я. Синтез фосфатов некоторых р- и d-элементов, их активность и восстанавливаемость в реакции окисления метана // Журн. прикл. химии. -1980. - Т.53, №2. -С. 256-260.
2. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. -Л.: Химия, 1974. -656 с.
3. Павлов О.Б. Фосфатное связующее и его применение в изобразительном искусстве //Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. -1979. -Т.15, №6. -С. 985-988.
4. Щегров Л.Н., Печковский В.В., Ещенко Л.С. О процессе и продуктах дегидратации октагидрата трехзамещенного ортофосфата кобальта. - Узб. хим. журн., 1968, №6. -С.14-17.
5. Klement R., Haselbeck H. Saure und neutrale Phosphate und Arsenate einiger zweiwertiger Metalle. - Z. anorg. und allg. Chem., 1964. -334, H. ½. -S. 27-36.
6. Мержанов А.Г., Нерсесян М.Д. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез оксидных материалов // Ж. Всес. хим. о-ва им. Менделеева. -1990. -Т.35, Вып. 6. -С.700-707.
7. П.Е. Колосов, В.М. Вымятнин, В.П. Демкин Дистанционный мультимедиа-курс "Рентгеноструктурный анализ", Интеграция учебного процесса и фундаментальных исследований в университетах: инновационные стратегии и технологии: Материалы Всероссийской научно-практической конференции: В 2 т. / Под ред. А.С. Ревушкина. Томск: Томский государственный университет, 2000. -Т. 2. -С. 45-48.
8. Preparation, characterization and *ab initio* X-Ray powder diffraction study of  $Cu_2(OH)_3(CH_3COO) \cdot H_2O$ , Masciocchi N Corradi E. Sironi A. Moretti G. Minelli G. & Porta P. // J. Solid State Chem. -1997. -V. 331 -P. 252-262.

Поступило до Редакції 11.05.2006 р.

**М.І. Янчук, Л.М. Іванець, О.В. Жеребчук**  
Тернопільський національний педагогічний  
університет ім. Володимира Гнатюка

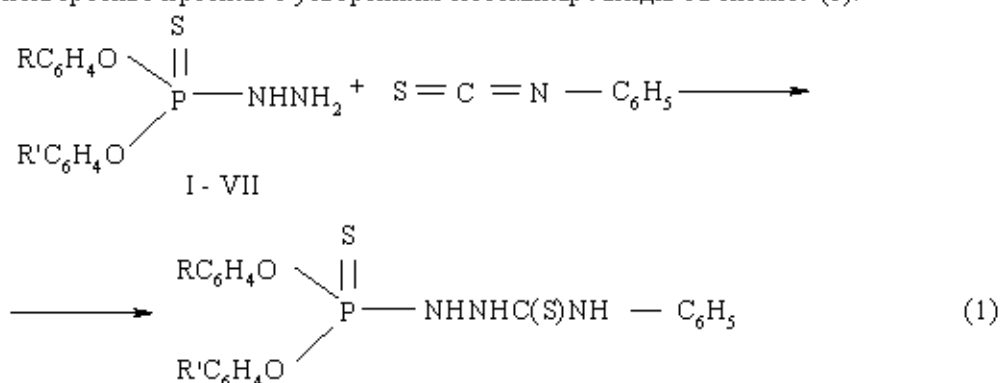
УДК 547.234.1:547.241:541.127/128

## ВПЛИВ СТРУКТУРИ ГІДРАЗИДІВ О,О-ДІАРИЛТІОФОСФОРНИХ КИСЛОТ НА КАТАЛІТИЧНИЙ ПРОЦЕС УТВОРЕННЯ ТІОСЕМІКАРБАЗИДІВ

Раніше нами здійснена кількісна оцінка каталітичної дії піридину при дослідженні кінетики реакцій гідразиду дифенілфосфінової кислоти з фенолізотіоціанатом в бензолі, що містить невеликі добавки піридину [1]. Було встановлено, що піридин є високоефективним каталізатором цієї системи. Відомо, що каталітична активність залежить як від структури реагентів і каталізатора, так і від властивостей середовища і температури реакції. Встановлення даних залежностей буде сприяти практичному підбору найбільш активних каталізаторів, з'ясуванню механізму каталізу.

У зв'язку з цим дана робота присвячена дослідженню впливу структури і основності нуклеофільного реагенту на каталітичні властивості піридину в реакціях гідразидів О,О-діарилтіофосфорних кислот (I-VII) з фенілзотіоціанатом в бензолі при 25°C. Важливо було з'ясувати чутливість каталітичної реакції до електронного впливу замісників різної природи в молекулах гідразидів і порівняти з аналогічною некаталітичною реакцією.

Контрольні досліди по встановленню стехіометрії реакцій показали, що взаємодія гідразидів О,О-діарилтіофосфорних кислот з фенілзотіоціанатом в бензолі як з добавками піридину, так і без них кількісно і незворотно протікає з утворенням тіосемікарбазидів за схемою (1).



Кінетичні закономірності даних некаталітичних реакцій представлені нами в роботі [2]. Для каталітичних реакцій величину спостережуваної константи швидкості  $[k, \text{л}/(\text{моль}\cdot\text{с})]$  знаходили з рівняння для реакцій другого порядку. Каталітичні константи швидкості  $[k_b, \text{л}^2/(\text{моль}^2\cdot\text{с})]$ , що приведені в табл. 1 і 2, визначені за допомогою лінійної залежності (2) за даними табл. 1 з використанням некаталітичних констант швидкості  $[k_0, \text{л}/(\text{моль}\cdot\text{с})]$  [2].

$$k = k_0 + k_b \cdot m \quad (2)$$

Тут  $m$  – концентрація піридину.

Додавання невеликих кількостей піридину до реакційної суміші суттєво підвищує швидкість реакцій гідразидів О,О-діарилтіофосфорних кислот з фенілзотіоціанатом, причому швидкість реакцій зростає лінійно із збільшенням концентрації каталізатора при відносно невисоких її значеннях (табл. 1).

Таблиця 1

Спостережувані ( $k$ ) і каталітичні ( $k_b$ ) константи швидкості реакцій гідразидів О,О-діарилтіофосфорних кислот (I-VII) з фенілзотіоціанатом при різних концентраціях піридину в бензолі при 25°C\*

№ гідразиду	Концентрація піридину, моль/л	$k, \text{л}/(\text{моль}\cdot\text{с})$	$k_b, \text{л}^2/(\text{моль}^2\cdot\text{с})$
I	0.001	0.00485±0.00024	4.46
	0.0015	0.00714±0.00030	4.50
	0.002	0.00971±0.00038	4.66
II	0.001	0.00295±0.00015	2.72
	0.0015	0.00414±0.00023	2.60
	0.002	0.00536±0.00035	2.56
III	0.001	0.00382±0.00018	3.57
	0.0015	0.00562±0.00020	3.58
	0.002	0.00723±0.00022	3.49
IV	0.001	0.00333±0.00010	3.23
	0.0015	0.00484±0.00016	3.16
	0.002	0.00657±0.00023	3.23
V	0.001	0.00221±0.00013	2.12
	0.0015	0.00318±0.00017	2.06
	0.002	0.00430±0.00022	2.10
VI	0.001	0.00181±0.00008	1.76
	0.0015	0.00278±0.00012	1.82

VII	0.002	0.00380±0.00018	1.88
	0.001	0.00135±0.00005	1.31
	0.0015	0.00216±0.00011	1.40
	0.002	0.00287±0.00016	1.37

\* Початкові концентрації гідразидів і фенілізотіоціанату 0.00125 моль/л.

Високі значення каталітичної активності піридину, визначеної як відношення константи швидкості каталітичного процесу до константи швидкості некаталітичної реакції ( $k_b/k_0$ ), свідчать про те, що піридин є досить активним каталізатором в дослідженій реакційній серії (табл. 2). Як випливає з даної таблиці, швидкість як каталітичних, так і некаталітичних реакцій значно зростає з підвищенням електронодонорних властивостей замісників в ароматичних ядрах гідразидів. При цьому значення каталітичних констант  $k_b$  в ряді досліджених гідразидів відрізняються лише в 3 рази, в той же час як константи некаталітичних реакцій  $k_0$  – в 10 разів. Звідси випливає, що каталітична активність піридину підвищується з пониженням реакційної здатності гідразидів, тобто зі зменшенням їх основності. Це свідчить про посилення каталітичного ефекту піридину у випадку реакцій менш основних гідразидів фосфорорганічних кислот. Залежність логарифмів каталітичних констант швидкості реакцій від констант основності гідразидів [3] виражається рівнянням Бренстеда (3).

$$\lg k_b = (-3.18 \pm 0.34) + (1.15 \pm 0.13) pK_{BH^+} \quad (3)$$

n 7, r 0.969, s 0.047

Кількісно вплив замісників на швидкість взаємодії гідразидів O,O-діарилтіофосфорних кислот з фенілізотіоціанатом, що каналізується піридином, добре описується рівнянням Гаммета з використанням констант  $\sigma^\Phi$  для замісників, зв'язаних з атомом фосфору [4] (4).

$$\lg k_b = (0.357 \pm 0.023) - (0.899 \pm 0.126) \sum \sigma^\Phi \quad (4)$$

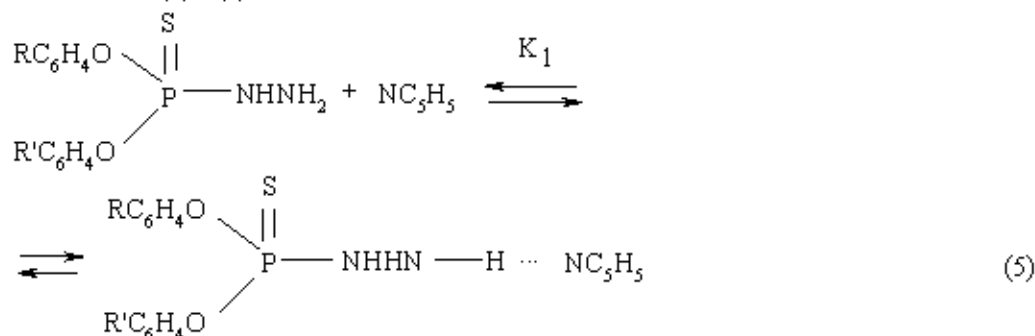
n 7, r 0.954, s 0.059

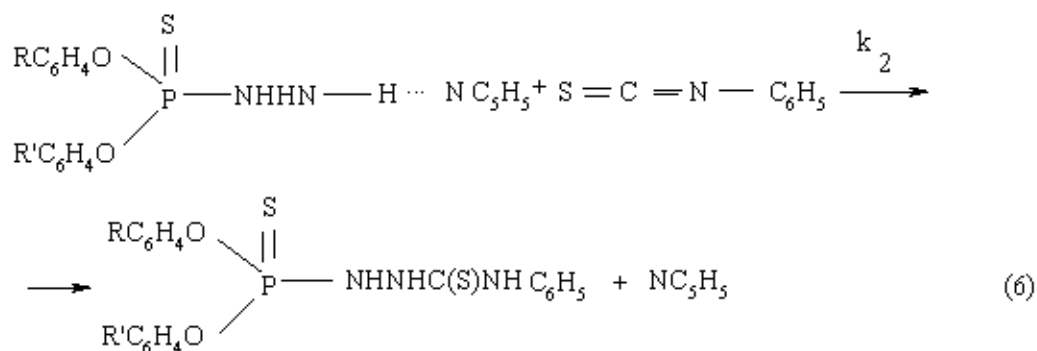
Таблиця 2

Вплив структури і основності гідразидів O,O-діарилтіофосфорних кислот (I-VII) на реакції з фенілізотіоціанатом, що каталізуються піридином, в бензолі при 25°C

№ гідразиду	R	R'	$k_0 \cdot 10^3$ , л/(моль·с)	$k_b$ , л <sup>2</sup> /(моль <sup>2</sup> ·с)	$k_b/k_0$ , л/моль	pK <sub>BH<sup>+</sup></sub> [3]	$\sum \sigma^\Phi$
I	p-CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub>	0.390±0.024	4.54±0.26	11641	2.76	-0.28
II	p-CH <sub>3</sub>	H	0.239±0.017	2.63±0.21	11004	2.74	-0.20
III	m-CH <sub>3</sub>	m-CH <sub>3</sub>	0.248±0.019	3.55±0.12	14315	2.73	-0.18
IV	H	H	0.0958±0.0029	3.21±0.10	33507	2.70	-0.12
V	H	p-Cl	0.0920±0.0025	2.09±0.08	22717	2.68	0.01
VI	p-Cl	p-Cl	0.0465±0.0014	1.82±0.15	39140	2.63	0.14
VII	m-Cl	m-Cl	0.0372±0.0011	1.36±0.11	36559	2.58	0.24

Величина  $pK_b$ , яка дорівнює -0.899, більше ніж в 2 рази нижча, ніж для некаталітичної реакції в бензолі ( $pK_0$  -1.94) [2]. Тому логічно припустити, що послаблення електронного впливу замісників у ядрах гідразидів на реакційний центр зумовлене механізмом каталітичної реакції. На основі досліджень, проведених в даній роботі і раніше [5-7], механізм каталізу для вивченої системи можна представити схемами (5) і (6).





Каталітичний процес, який представлений схемами (5) і (6), відбувається у два етапи. На першому етапі [схема (5)] відбувається попередня асоціація нуклеофільного реагенту з каталізатором, в результаті чого гідразид і піридин утворюють комплекс за рахунок водневого зв'язку. Асоціація являє собою швидкий і рівноважний процес, який характеризується константою рівноваги  $K_1$  (л/моль). Другий етап [схема (6)] – це лімітуюча швидкість взаємодія асоціату з субстратом. Цей процес завершується утворенням продукту реакції – тіосемикарбазиду і регенерацією каталізатора. Швидкість реакції на даному етапі визначається бімолекулярною константою швидкості  $k_2$  [л/(моль·с)]. Звідси ефективна константа швидкості каталітичної реакції ( $k_b$ ) буде виражатися рівністю (7).

$$k_b = K_1 \cdot k_2 \quad (7)$$

Таким чином, константа  $k_b$  описує одноактний узгоджений механізм, тобто є в якійсь мірі характеристикою елементарного процесу, в той же час вона включає в себе і інформацію про попередню асоціацію каталізатора з гідразидом, а тому являє собою складну величину. У зв'язку з цим константа чутливості  $\rho_{k_b}$  для каталітичної реакції є сумарною величиною, яку можна представити у формі рівняння (8).

$$\rho_{k_b} = \rho_{k_1} + \rho_{k_2} \quad (8)$$

Константа  $\rho_{k_1}$  характеризує чутливість до електронного впливу замісників на етапі асоціації гідразиду з піридином [схема (5)], а  $\rho_{k_2}$  – на етапі взаємодії утвореного комплексу з фенілізотіоціанатом [схема (6)]. Слід відзначити, що для некаталітичної реакції з узгодженим механізмом константа чутливості  $\rho_{k_0}$  залишається елементарною величиною.

Таким чином, наведене вище значення  $\rho_{k_b}$  -0.899 є сумарною величиною і відображає електронний вплив замісників у гідразидів як на першій рівноважній стадії ( $\rho_{k_1}$ ), так і на другій ( $\rho_{k_2}$ ). Отже,  $\rho_{k_b} = \rho_{k_1} + \rho_{k_2} = -0.899$ .

Враховуючи сказане вище, зниження абсолютного значення параметра  $\rho$  при переході від некаталітичного процесу ( $\rho_{k_0}$ ) до каталітичного ( $\rho_{k_b}$ ) обумовлено в даному випадку антибатним впливом замісників в ароматичних ядрах гідразидів на константи  $K_1$  (етап асоціації) і  $k_2$  (етап утворення продукту реакції). У процесі асоціації [схема (5)] електронодонорні замісники перешкоджають утворенню водневого зв'язку з нуклеофільним атомом азоту піридину, а електроноакцепторні сприяють цьому, тому величина  $\rho_{k_1}$  є позитивна. Чутливість на етапі взаємодії попереднього комплексу з субстратом [схема (6)] практично не повинна змінюватися, тобто  $\rho_{k_2} \approx \rho_{k_0}$ . Таким чином, з врахуванням позитивної величини  $\rho_{k_1}$  для рівноважної стадії і від'ємної величини  $\rho_{k_2}$  для лімітуючої стадії ефективне абсолютне значення  $\rho_{k_b}$  для каталітичної реакції буде менше  $\rho_{k_0}$  для некаталітичної реакції, що і спостерігається нами у вивченій системі. Приймаючи, що  $\rho_{k_2} \approx \rho_{k_0}$ , за рівнянням (8) можна визначити величину  $\rho_{k_1}$  рівноважної стадії, яка становить 1.04. Одержане таким чином  $\rho_{k_1}$  свідчить про те, що чутливість констант рівноваги  $K_1$  до електронного впливу замісників майже в 2 рази нижча, ніж бімолекулярних констант швидкості  $k_2$ .

Отже, у випадку загальноосновного механізму каталізу з попередньою асоціацією нуклеофільного реагенту абсолютна величина константи чутливості при переході від некаталітичного процесу до каталітичного повинна понижатися. Встановлений нами характер зміни параметра  $\rho$  при

переході від некаталітичної реакції до каталітичної може служити одним із критеріїв визначення типу механізму каталізу.

### Експериментальна частина

Бензол для кінетичних досліджень очищали згідно методики [8]. Гідразиди О,О-діарилтіофосфорних кислот синтезували із відповідних хлорангідридів і гідразин-гідрату і очищали за методиками [9]. Фенілізотиоціанат переганяли у вакуумі безпосередньо перед використанням. Піридин очищали за відомою методикою [1]. Фізико-хімічні показники використаних речовин відповідали літературним даним.

Контроль за кількісним протіканням реакцій здійснювали за непрореагованим фенілізотиоціанатом [10]. Кінетичні вимірювання проводили в бензолі при 25°C. Вихідні концентрації гідразидів і фенілізотиоціанату складали 0.00125 моль/л, піридину – 0.001-0.002 моль/л. Дослиди проводили в трьохкратній повторності і включали 6-8 вимірів, глибина перетворень досягала не менше 80%. Обробку результатів експерименту проводили методом найменших квадратів. Оцінку точності одержаних результатів здійснювали за допомогою методів математичної статистики (довірча ймовірність 0.95) [11].

### РЕЗЮМЕ

Вивчена кінетика реакцій гідразидів О,О-діарилтіофосфорних кислот з фенілізотиоціанатом, що каталізується піридином, в бензольному розчині при 25°C. Піридин проявляє значний каталітичний ефект в реакції утворення фосфоромісних тиосемикарбазидів. Встановлена кореляція між реакційною здатністю гідразидів в каталітичній реакції та їх структурою. Каталітична активність піридину зростає по мірі зменшення основності гідразидів. Чутливість реакції до впливу замісників в молекулах гідразидів знижується при переході від некаталітичного до каталітичного процесу. Показано, що каталіз піридином має основну природу.

### РЕЗЮМЕ

Изучена кинетика катализируемых пиридином реакций гидразидов О,О-диарилтиофосфорных кислот с фенилизотиоцианатом в бензольном растворе при 25°C. Пиридин проявляет значительный каталитический эффект в реакции образования фосфорсодержащих тиосемикарбазидов. Установлена корреляция между реакционной способностью гидразидов в каталитической реакции и их структурой. Каталитическая активность пиридина возрастает по мере уменьшения основности гидразидов. Чувствительность реакции к влиянию заместителей в молекулах гидразидов понижается при переходе от некаталитического к каталитическому процессу. Показано, что катализ пиридином имеет основную природу.

### SUMMARY

Kinetics is studied of catalyze by pyridine reaction of hydrazides O,O-diarylthiophosphatic acids with phenylisothiocyanate in the benzene solution at 25°C. Pyridine shows a considerable catalytic effect in the reaction of formation of phosphorus containing thiosemicarbazides. Correlation is set between the reactionary power of hydrazides in the catalytic reaction and their structure. The catalytic activity of pyridine increases as far as reduction of basity of hydrazides. To the sensitiveness of reaction to influencing deputies in the molecules of hydrazides falls down in transition from uncatalytic to the catalytic process. It is shown, that the catalysis by pyridine has basic nature.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Янчук Н.И., Балух В.М. Общий основной катализ пиридином в реакции образования фосфорсодержащих тиосемикарбазидов // Журн. общ. химии.-1984.-Т. 54.-Вып.12.-С.2663-2669.
2. Янчук Н.И., Иванец Л.Н. Кинетические закономерности реакций гидразидов О,О-диарилтиофосфорных кислот с фенилизотиоцианатом в бензоле // Журн. общ. химии.-2005.-Т. 75.-Вып. 6.-С. 893-896.
3. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Строение и реакционная способность производных гидразина. XXXV. Кинетика реакций гидразидов О,О-диарилтиофосфорных кислот с фенилизотиоцианатом в бензоле // Журн. орган. химии.-1974.-Т.10.-Вып. 11.-С. 2357-2360.
4. Мاستрюкова Т.А., Кабачник М.И. Применение уравнения Гаммета с константами  $\sigma^{\ddagger}$  в химии фосфорорганических соединений // Успехи химии. - 1969. - Т. 38. - Вып. 10. - С. 1751-1782.
5. Греков А.П., Веселов В.Я. Физическая химия гидразина. Киев: Наукова думка, 1979.-264 с.
6. Греков А.П., Шандрук М.И., Янчук Н.И. Влияние растворителей на скорость и механизм реакции гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизотиоцианатом // Доклады АН СССР.- 1974.-Т. 214.-№ 5.-С. 1077-1080.

7. Янчук Н.И. Количественные закономерности реакции образования фосфорсодержащих тиосемикарбазидов в присутствии третичных аминов // Журн. общ. химии.-1987.-Т. 57.- Вып. 9.-С. 2111-2117.
8. Янчук Н.И., Грод И.Н., Иванец Л.Н. Количественная оценка влияния физико-химических свойств растворителей на кинетику реакций образования фосфорсодержащих семикарбазидов // Журн. общ. химии.-2002.-Т. 72.-Вып. 11.-С. 1889-1894.
9. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Гидразиды фосфиновых и фосфорных кислот // Журн. общ. химии.-1973.-Т. 43.-Вып. 10.-С. 2194-2198.
10. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Строение и реакционная способность производных гидразина. XXXIII. Кинетика реакций гидразидов диарилфосфиновых и О,О-диарилфосфорных кислот с фенилизотиоцианатом в бензоле // Журн. общ. химии.-1974.-Т.44.- Вып. 11.-С. 2424-2432.
11. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969. - 248 с.

*Поступило до Редакції 27.01.2006 р.*