

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Odesa National University Herald

●

Вестник Одесского
национального университета

●

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Том 15. Випуск 2–3

Хімія

(Випуск 2, стор. 3–74
Випуск 3, стор. 75–135)

2010

Редакційна колегія журналу: В. А. Сминтина (*головний редактор*), О. В. Запорожченко (*заступник головного редактора*), Є. А. Стрельцов (*заступник головного редактора*), С. М. Андріївський, Ю. Ф. Ваксман, Л. М. Голубенко, В. В. Заморов, І. М. Коваль, В. Є. Круглов, В. Г. Кушнір, В. В. Менчук, В. І. Труба, О. В. Тюрін, Є. А. Черкез, Є. М. Черноіваненко

Редакційна колегія випусків: С. А. Андронаті, акад. НАН України, д-р хім. наук; В. Ф. Анікін, д-р хім. наук, професор; І. С. Волошановський, д-р хім. наук, професор; Б. М. Галкін, д-р біол. наук, професор; Г. Л. Камалов, акад. НАН України, д-р хім. наук, професор; Т. Л. Ракитська, д-р хім. наук, професор (*науковий редактор*); В. Ф. Сазонова, д-р хім. наук, професор; І. Й. Сейфулліна, д-р хім. наук, професор (*науковий редактор*); О. О. Стрельцова, д-р хім. наук, професор; М. І. Гавриленко, канд. техн. наук, доцент (*відповідальний секретар*); Р. Є. Хома, канд. хім. наук (*технічний секретар*)

Мова видання: українська, російська, англійська

Свідectво про державну реєстрацію друкованого засобу
масової інформації: серія КВ № 11461 від 7.07.2006 р.

Відповідно до постанови Президії ВАК України № 1–05/3 від 08.07.2009 р.
«Вісник Одеського національного університету. Серія Хімія» внесено
до Переліку наукових фахових видань України

Рекомендовано до друку вченою радою Одеського національного університету
імені І. І. Мечникова. *Протокол № 5 від 23 лютого 2010 р.*

Адреса редколегії: 65082, м. Одеса, вул. Дворянська, 2, Одеський національний університет; e-mail: heraldchem@onu.edu.ua; матеріали журналу знаходяться на офіційному web-сайті: <http://www.onu.edu.ua/ru/pub/press.htm/>

ЗМІСТ

Шматкова Н. В., Сейфулліна І. Й., Согомоян В. Г., Самбурський С. Е. Продукти взаємодії SnCl_4 з R-бензоїлгідрозонами бенз- (p-N,N-диметиламінобенз)альдегідів в ацетонітрилі.....	77
Ракитська Т. Л., Раскола Л. А., Кіосе Т. О., Захарія О. М., Китайська В. В. Адсорбція іонів 3d-металів природним та кислотно-модифікованим кліноптилолітом.....	85
Джамбек О. А., Джамбек О. І., Блайда І. А., Ішков Ю. В. Електрокаталітичні властивості оксо-порфірину та його комплексів з Fe (III), Co (II) в реакції відновлення кисню.....	92
Васильєв О. Д., Баклан В. Ю., Макордей Ф. В. Керамічні паливні комірки: український досвід	98
Чивірева Н. О., Сахарова О. О., Стоянова І. В., Стоянов О. О., Тарасенко С. О., Топоров С. В. Іонометричне визначення фтору в синтетичних фторапатитах після розчинення комплексуючими реагентами.....	107
Тевтуль Я. Ю., Нечипоренко О. В., Гутт С. Мембранний електролізер для вилучення йонів кольорових металів з відпрацьованих технологічних розчинів	114
Тарасова Л. Д. Теоретичне та експериментальне вивчення донорно-акцепторних взаємодій катіонів Li^+ , Na^+ , K^+ з бідентатними розчинниками	120
Бельтюкова С. В., Лівенцова Е. О., Теслюк О. І. Твердофазне визначення ломефлосаксину з використанням сенсibiliзованої люмінесценції тербію(III)	125

СОДЕРЖАНИЕ

Шматкова Н. В., Сейфуллина И. И., Согомонян В. Г., Самбурский С. Э. Продукты взаимодействия SnCl_4 с R-бензоил-гидразонами бенз- (p-N,N-диметиламинобенз-)альдегидов в ацетонитриле	77
Ракитская Т. Л., Раскола Л. А., Киосе Т. А., Захария А. Н., Китайская В. В. Адсорбция ионов 3d-металлов природным и кислотно- модифицированным клиноптилолитом.....	85
Джамбек А. А., Джамбек О. И., Блайда И. А., Ишков Ю. В. Электрокаталитические свойства оксо-порфирина и его комплексов с Fe (III), Co (II) в реакции восстановления кислорода	92
Васильев А. Д., Баклан В. Ю., Макордей Ф. В. Керамические топливные элементы: украинский опыт	98
Чивирева Н. А., Сахарова О. А., Стоянова И. В., Стоянов А. О., Тарасенко С. А., Топоров С. В. Ионометрическое определение фтора в синтетических фторапатитах после вскрытия комплексообразующими реагентами.....	107
Тевтуль Я. Ю., Нечипоренко О. В., Гутт С. Мембранный электролизер для извлечения ионов цветных металлов из отработанных технологических растворов	114
Тарасова Л. Д. Теоретическое и экспериментальное изучение донорно-акцепторного взаимодействия катионов Li^+ , Na^+ , K^+ с бидентатными растворителями .	120
Бельтюкова С. В., Лівенцова Е. О., Теслюк О. І. Твердофазное определение ломефлоксацина с использованием сенсibilизированной люминесценции тербия(III)	125

УДК 54–128.4+544.3

Л. Д. Тарасова

Днепропетровский национальный университет железнодорожного транспорта
имени Академика В. Лазаряна, кафедра химии и инженерной экологии.
ул. В. Лазаряна, 2, 49010, Днепропетровск, Украина,
e-mail: ecolab@email.dp.ua

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАТИОНОВ Li^+ , Na^+ , K^+ С БИДЕНТАТНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Рассмотрена возможность образования катионами Li^+ комплексов с молекулами 1,2-диметоксиэтана (ДМЭ) и диметилкарбонатом (ДМК). Проведены расчеты электронной и пространственной структуры комплексов методом Hartree-Fock-Roothaan. Квантово — химические расчеты термодинамики взаимодействия катионов щелочных металлов с ДМК и ДМЭ свидетельствуют в пользу наличия комплексообразования и упрочнения хелатов с уменьшением ионного радиуса катионов в ряду $\text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$.

Ключевые слова: катионы K^+ , Na^+ , Li^+ , 1,2-диметоксиэтан, диметилкарбонат, хелаты.

Растворы солей лития в апротонных растворителях находят широкое применение в качестве электролитов для литиевых и литий-ионных батарей [1, 2]. Довольно перспективными ионогенными компонентами электролитов в суперконденсаторах являются растворы солей калия и натрия в апротонных средах [3]. Проблема транспорта зарядов в межэлектродном пространстве этих изделий тесно взаимосвязана с природой межчастичных взаимодействий в электролитах, среди которых следует особо выделить ион-дипольные взаимодействия катионов с молекулами растворителя [4, 5]. Концентрация носителей зарядов в первом приближении определяется протеканием конкурирующих процессов катион-анионной ассоциации и сольватации. При этом наличие в системах молекул растворителей, обладающих способностью к бидентатной координации, приводит к образованию комплексов растворителей с катионами Li^+ , Na^+ , K^+ , содержащих хелатные связи [6].

Выбор карбонатных эфиров в качестве апротонной среды обусловлен их широким использованием в компонентах электролитов, как в первичных, так и в литий — ионных аккумуляторах и суперконденсаторах. Два из наиболее часто используемых растворителей — диметилкарбонат (ДМК) и 1,2 — диметоксиэтан (ДМЭ) содержат электронодонорные атомы кислорода в положениях, способствующих проявлению хелатного эффекта при комплексообразовании с катионами лития. Вместе с тем, наблюдается существенное различие в донорной способности исследуемых молекул растворителей, что соответствует изменению значений диэлектрических постоянных для этих растворителей ($\epsilon(\text{ДМК}) = 3,15$ [7] и $\epsilon(\text{ДМЭ}) = 7,5$ [8]).

Несмотря на то, что в обоих случаях к атомам кислорода с одной стороны присоединены электронодонорные метильные группы, при переходе от ДМЭ к ДМК вместо метиленовых групп атомы кислорода соединены через карбонильный атом кислорода. В результате электронная плотность на атомах кислорода в ДМЭ больше по сравнению с ДМК.

Нами рассмотрена возможность образования катионами Li^+ комплексов с молекулами ДМЭ, а также ДМК, которые часто используются как компоненты электролитов для литий — ионных батарей. Проведены расчеты электронной и пространственной структуры комплексов с соотношением литий: растворитель, равным 1:2, которые выполнены методом Hartree-Fock-Roothaan в приближении с использованием пакета программ “Gaussian — 98w”[7].

На рис. 1 (а, б) показаны структуры комплексов лития с ДМК (а) и ДМЭ (б) соответственно. За счет участия 2s и 2p орбиталей ион Li^+ находится в центре тетраэдра. Несомненно, что в обоих случаях донорами электронов выступают атомы кислорода, связанные с метильными группами. При этом наличие карбонильной группы в случае ДМК приводит к смещению электронной плотности вдоль связи $\text{C} \rightarrow \text{O}$ и снижению донорной способности атомов кислорода, участвующих в образовании донорно-акцепторных связей с катионом Li^+ , а также Na^+ , K^+ .

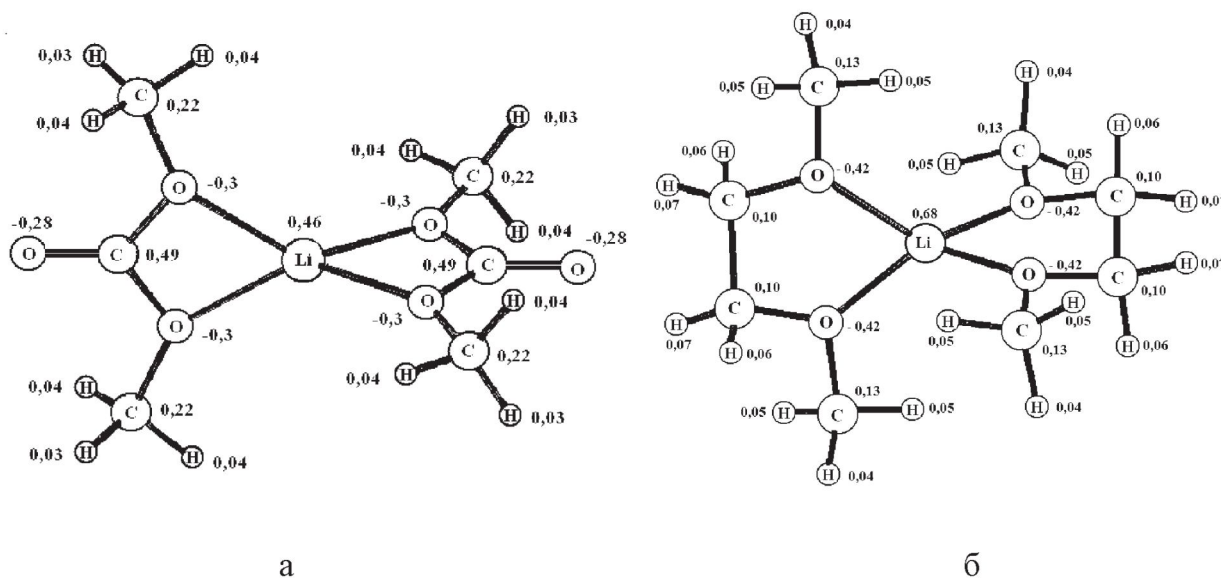


Рис. 1. Структуры комплексов иона Li^+ с:
а) диметилкарбонатом; б) 1,2- диметоксиэтаном

Это обстоятельство отражается на термодинамике образования комплексов (табл. 1). Характерной особенностью является также значительное снижение энтропии за счет образования хелатных комплексов. Более сильная донорная способность ДМЭ по сравнению с ДМК приводит также к некоторому различию эффективных зарядов на центральном атоме.

Таблица 1

Термодинамические параметры образования бидентатных комплексов катионов Li^+ , Na^+ , K^+ с ДМК и 1,2-ДМЭ.

Комплекс	$-\Delta H_{298}^\circ$, кДж/моль	$-\Delta G_{298}^\circ$, кДж/моль	$-\Delta S_{298}^\circ$, Дж/моль·К
$\text{Li}(\text{ДМК})_2^+$	379,32	307,73	240,23
$\text{Na}(\text{ДМК})_2^+$	280,65	215,10	219,94
$\text{K}(\text{ДМК})_2^+$	188,85	133,76	184,87
$\text{Li}(\text{ДМЭ})_2^+$	543,82	459,75	283,83
$\text{Na}(\text{ДМЭ})_2^+$	407,21	331,05	255,70
$\text{K}(\text{ДМЭ})_2^+$	281,10	212,82	229,13

Для комплексов $\text{Li}(\text{ДМЭ})_2^+$ и $\text{Li}(\text{ДМК})_2^+$ различие в значениях ΔG_{298}° в 152,02 кДж/моль является довольно существенным, оно не может быть случайным и подтверждается высказанной гипотезой о большей прочности сольвата с диметоксиэтаном. Показательно, что уменьшение числа частиц и т.е. числа степеней свободы систем приводит к отрицательным значениям энтропии процессов.

Наблюдаемое различие в прочности комплексов Li^+ с ДМЭ и ДМК подтверждено путем определения температурно-концентрационных областей существования кристаллосольватов $\text{LiBF}_4 \cdot 2\text{ДМК}$ [10] и $\text{LiBF}_4 \cdot 2\text{ДМЭ}$ [11]. Опыты в этих работах были поставлены с использованием образца соли чистотой 99,9% и тщательно осушенными растворителями, содержащими не более 30 ppm H_2O . Показательно, что в случае ДМК разрушение кристаллосольвата происходит уже при -10°C в области 30,44 — 31,93% LiBF_4 , в то же время кристаллосольват с ДМЭ устойчив в широкой области концентраций (от 0,97 до 51,07 % LiBF_4) и испытывает конгруэнтное плавление лишь при $+30^\circ\text{C}$.

На рис. 2 рассмотрено влияние радиуса катиона на термодинамику образования комплексов ионов щелочных металлов с ДМК и ДМЭ.

Полученные значения ΔG_{298}° для комплексов $\text{Na}(\text{ДМЭ})_2^+$ и $\text{K}(\text{ДМЭ})_2^+$ показывают, что ДМЭ образует хелатные структуры также с ионами Na^+ и K^+ , что ранее отмечалось и рядом других авторов для ионов Li^+ [6, 10–13].

С увеличением радиуса катиона устойчивость комплексов заметно снижается (рис. 2), энергии Гиббса в ряду $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$ уменьшается на 170...250 кДж/моль. Несмотря на это, ионы K^+ все еще сохраняют тенденцию к образованию хелатных комплексов с ДМЭ, чем по-видимому, вызвано некоторое увеличение растворимости KBF_4 в средах, содержащих этот растворитель.

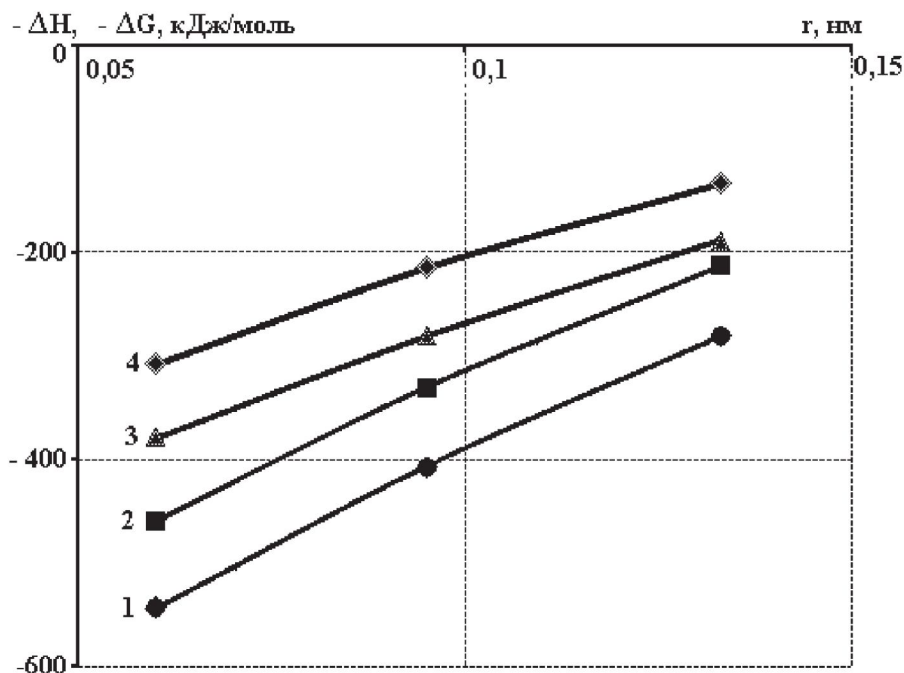


Рис. 2. Влияние радиуса катионов Li^+ , Na^+ , K^+ на термодинамику образования комплексов: 1. — ΔH (ДМЭ); 2. — ΔG (ДМЭ); 3. — ΔH (ДМК); 4. — ΔG (ДМК)

Автор статьи благодарит профессора В. В. Россихина за оказанную помощь при проведении расчетов электронной и пространственной структуры комплексов.

Литература

1. Скундин, А. М. Литий-ионные аккумуляторы: современное состояние, проблемы и перспективы // Электрохимическая энергетика. — 2001. — Т. 1, №1–2. — С. 5–15.
2. Кедринский И. А. Яковлев В. Г. Li — ионные аккумуляторы. — Красноярск: ИПК «Платина», 2002. — 286с.
3. Вольфович Ю. М., Сердюк Т. М. Электрохимические конденсаторы // Электрохимическая энергетика. — 2001. — Т. 1, № 4. — С. 14–28.
4. Плахотник В. Н., Товмаш Н. Ф., Мишустин А. И., Гольдштейн И. П., Браверман О. В., Дамье В. Н. Исследование свойств электролита на основе тетрафторбората лития и смесей пропиленкарбоната с диметоксиэтаном для литиевых химических источников тока // Электрохимия. — 1988. — Т. 24, В. 7. — С. 964–968.
5. Плахотник В. Н. Товмаш Н. Ф., Ковтун Ю. В. Явление обратной температурной зависимости электропроводности солей лития в апротонных средах // Доклады АН СССР. — 1987. — Т. 292, №6. — С. 1426–1429.
6. Matsuda Y., Nakashima H., Morita M., Matsuda Y. Behavior of some ions mixed organic electrolytes hexafluorophosphate and other salts // J. Electrochem. Soc. — 1981. — Vol. 131. — P. 2552–2557.
7. Gu G. Y., Bouvier S., Wu C., Laura R., Rzeznik M., Abraham K. M. 2-Methoxyethyl (methyl) carbonate — based electrolytes for Li-ion batteries // Electrochimica acta. — 2000. — № 45. — P. 3127–3139.
8. Демахин А. Г., Овсянников В. М., Пономаренко С. М. Электролитные системы литиевых ХИТ. — Саратов: Изд-во Саратовского университета, 1993. — 219с.
9. Gaussian 98 / Revision A. S., Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Zakrzewski V. G., Montgomery J. A., Stratmann R. E., Burant J. C., Dapprich S., Millam J. M., Daniels A. D., Kudin K. N., Strain M. C. et al. — Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.
10. Плахотник В. Н., Тарасова Л. Д., Ковтун Ю. В. Фазовые равновесия в системах тетрафтороборат лития — апротонный растворитель // Журн. неорган. химии. — 2004. — Т.49, №9. — С.1568–1570.

11. Плaxотник В. Н., Ковтун Ю. В., Тульчинский В. Б. Фазовые равновесия в системе LiBF_4 — 1,2-диметоксиэтан // Вопросы химии и химической технологии. — 1986. — № 81. — С. 29–33.
12. Гончарова И. В., Плaxотник В. Н., Ковтун Ю. В. Политермы растворимости фторкомплексных литиевых солей в 1,2-диметоксиэтane // Журн. неорган. химии. — 1999. — Т. 44, № 6. — С. 1040–1042.
13. Ramirez A., Lobkovsky E., Collum D. B. Hemilabile ligands in organolithium chemistry: substituent effects on lithium ion chelation // J. American Chemical Society. — 2003. — vol. 125, № 50. — P. 15376–15387.

Л. Д. Тарасова

Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту
імені Академіка В. Лазаряна, кафедра хімії та інженерної екології.
вул. В. Лазаряна, 2, 49010, Дніпропетровськ, Україна,
e-mail: ecolab@email.dp.ua

ТЕОРЕТИЧНЕ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ВИВЧЕННЯ ДОНОРНО- АКЦЕПТОРНИХ ВЗАЄМОДІЙ КАТІОНІВ Li^+ , Na^+ , K^+ З БІДЕНТАТНИМИ РОЗЧИННИКАМИ

Резюме

Розглянуто можливість утворення катіонами Li^+ комплексів з молекулами 1,2-диметоксietана (ДМЕ) і диметилкарбонатом (ДМК). Проведено розрахунки електронної і просторової структури комплексів методом Hartree-Fock-Roothaan. Квантово — хімічні розрахунки термодинаміки взаємодії катіонів лужних металів з ДМК і ДМЕ свідчать на наявність комплексоутворення й зміцнення хелатів зі зменшенням іонного радіуса в ряду катіонів $\text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$.

Ключові слова: катіони K^+ , Na^+ , Li^+ , 1,2 — диметоксietан, диметилкарбонат, хелати.

L. D Tarasova

Dnepropetrovsk National University of Railway Transport named after
Academician V. Lazarian, Department of Chemistry and Engineering Ecology.
V. Lazarian St., 2, Dnepropetrovsk, 49010 Ukraine, e-mail: ecolab@email.dp.ua

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDIES OF DONOR- ACCEPTOR INTERACTION CATIONS Li^+ , Na^+ , K^+ WITH BIDENTATE SOLVENTS

Summary

The possibility of formation of cation Li^+ complexes with the molecules of 1,2-dimethoxyethane (DME) and dimethyl carbonate (DMC) is considered. Calculations of electronic and spatial structure of the complexes are made by Hartree-Fock-Roothaan. Quantum — chemical calculations of the thermodynamics of the interaction of alkali metal cations with the DMC and the DME favors the presence of strong complexing chelates and hardening with decreasing ionic radius of cations in the number of $\text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$.

Key words: cations K^+ , Na^+ , Li^+ , 1,2 — dimethoxyethane, dimethyl carbonate, chelates.