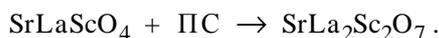


$(\text{La,Sr})_{1-x}\text{ScO}_{3-\delta}$. Її утворення при одержанні вже навіть найпростішої одношарової сполуки SrLaScO_4 обумовлено, очевидно, труднощами формування при досить низьких (≤ 1170 K) температурах високоупорядкованих структур із систем СОГО та ЗН із початковим статистичним розподілом атомів металів.

Спосіб перетворення дефектної перовскітної структури вихідної проміжної фази $(\text{La,Sr})_{1-x}\text{ScO}_{3-\delta}$ у ШПС визначається товщиною перовскітоподібних блоків сполук $(\text{SrO})(\text{LaScO}_3)_n$. Утворення одношарової ШПС сполуки SrLaScO_4 відбувається при трансформації структури дефектного перовскіту $(\text{La,Sr})_{1-x}\text{ScO}_{3-\delta}$ через упорядкування вакансій із розбивкою структури перовскіту на одношарові перовскітоподібні блоки. Формування ж двошарової ШПС сполуки $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ включає ще додаткову (крім вищезазначеної трансформації) стадію дорощування другого шару октаєдрів ScO_6 в одношарових перовскітоподібних блоках ШПС SrLaScO_4 перовскітом за твердофазною дифузійною реакцією типу:



Таким чином, в результаті проведених нами досліджень вперше встановлені основні особливості механізмів утворення Sc-вмісних шаруватих перовскітоподібних сполук Рудлесдена–Попера типу $(\text{SrO})(\text{LaScO}_3)_n$ із систем сумісноосаджених гідроксиоксалатів та закристилізованих нітратів і визначені оптимальні способи та режими їх синтезу.

РЕЗЮМЕ. Установлені послідовності фазових превращень при синтезі слоистых скандатов

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 25.01.2008

УДК 546.719:54-386

А.Н. Шаповал, Д.В. Бобухов, А.В. Штеменко

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕНТАКАРБОНИЛИОДИДА РЕНИЯ (I)

Разработан новый метод синтеза пентакарбонилиодида рения (I) восстановлением перрената калия в условиях открытой системы. Восстановление проводили гипофосфитом натрия в смеси иодистоводородной и муравьиной кислот. Состав и строение целевого продукта установлены методами ИК-спектроскопии и элементного анализа.

В современной науке, среди многих новых направлений координационной химии, особо ак-

© А.Н. Шаповал, Д.В. Бобухов, А.В. Штеменко, 2008

$(\text{SrO})(\text{LaScO}_3)_n$ из систем совместноосажденных гидроксооксалатов и закристиллизованных нитратов. Показано, что формирование кристаллической структуры соединений типа $(\text{SrO})(\text{LaScO}_3)_n$ происходит лишь по многостадийному механизму, включающему стадии образования, разложения и твердофазного взаимодействия промежуточных кристаллических продуктов.

SUMMARY. The sequences of phase transformations at synthesis of layered scandates $(\text{SrO})(\text{LaScO}_3)_n$ from the systems of co-precipitated hydroxy-oxalates and crystallized nitrates has been determined. It is shown, that formation of the crystalline structure of compounds of $(\text{SrO})(\text{LaScO}_3)_n$ type occurs only according to a multi-stage mechanism, which includes stages of formation, decomposition and solid-phase interaction of intermediate crystalline product.

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. -Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
2. Schaak R.E., Mallouk T.E. // Chem. Mater. -2002. -14, № 4. -P. 1455—1471.
3. Rao C.N.R., Raveau B. Transition metal oxides: structure, properties and synthesis of ceramic oxides. -New York; Chichester; Weinheim; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley-VCH, 1998.
4. Kim I.-S., Nakamura T., Itoh M. // J. Ceram. Soc. Japan. Internat. ed. -1993. -101, № 7. -P. 779—782.
5. Kim I.-S., Kawaji H., Itoh M., Nakamura T. // Mater. Res. Bull. -1992. -27, № 10. -P. 1193—1203.
6. Patel R., Simon C., Weller T. // J. Sol. St. Chem. -2007. -180, № 1. -P. 349—359.
7. Kato S., Ogasawara M., Sugai M., Nakata S. // Solid state ionics. -2002. -149, № 1-2. -P. 53—57.
8. Omata T., Ueda K., Hosono H. et al. // Phys. Rev. B. -1994. -49, № 15. -P. 10194—10199.

тивно развивается химия комплексных органо-металлических соединений переходных металлов. Характерным примером такого рода комплексов являются карбонильные производные технеция и рения.

Впервые синтезированные в первой половине прошлого века [1], эти соединения и сегодня представляют интерес для ученых-химиков с точки зрения теории химической связи. В области практического применения комплексы общей формулы $M(\text{CO})_5X$ (где $M=\text{Tc}, \text{Re}$; $X=\text{Cl}, \text{Br}$) имеют неоспоримые преимущества при нанесении металлических пленок методом парофазной металлизации [2, 3]. Кроме этого, карбонильные комплексы рения с гетероциклическими азотсодержащими лигандами обладают способностью к люминесценции и являются неорганическими люминофорами [4–6].

Существенным препятствием в развитии координационной химии данного вида комплексов является сложность получения как простых карбониллов, так и их производных, в том числе карбонилгалогенидов рения. Все существующие современные методы [7, 8], несмотря на имеющиеся отличия от первоначального метода [1], применяют автоклавную методику, что делает проведение синтеза не только неудобным, но и опасным.

В своем первом сообщении, посвященном синтезу пентакарбонилгалогенидов рения (I) [9], нами был предложен принципиально новый, сравнительно простой метод получения пентакарбонилхлоридов и пентакарбонилбромидов рения (I). Методика основана на восстановлении перрената калия гипофосфитом натрия в открытой системе. Средой для проведения реакции восстановления служила смесь соответствующей галогенводородной и муравьиной кислот. При достижении температуры кипения смеси в раствор подавали порционно по каплям концентрированную серную кислоту. Применение H_2SO_4 необходимо для разложения муравьиной кислоты и приводит к повышению температуры кипения раствора, что немаловажно при получении $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$. Применение данного метода позволяет получать соединения $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ и $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ с выходом 82–84 %.

При получении $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$ описанным методом возник ряд сложностей. Во-первых, иодистоводородная кислота, поступающая в продажу, требует дополнительной очистки, поскольку содержит значительные количества элементарного иода. Во-вторых, добавление в реакционную смесь серной кислоты приводит к окислению HI и появлению I_2 в растворе. Оба этих фактора вызывают появление

кристаллического иода на возгоне, что приводит к загрязнению целевого продукта. Кроме того, в связи с уменьшением концентрации I^- в реакционной смеси резко сокращается выход $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$.

Для очистки HI мы применяли различные методы. Наилучший результат показал метод экстракции иода раствором три-*n*-бутилфосфата в бензоле [14]. Даже для сильно потемневшей кислоты однократная экстракция обеспечивает практически полное удаление иода.

При синтезе $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$ в качестве водоотнимающего агента в процессе разложения муравьиной кислоты мы использовали ортофосфорную кислоту. Замена H_2SO_4 на H_3PO_4 обеспечивает полное разложение HCOOH на CO и воду, не окисляя при этом I^- . Кроме того, при использовании ортофосфорной кислоты не происходит внесение дополнительных соединений в раствор, так как ор-

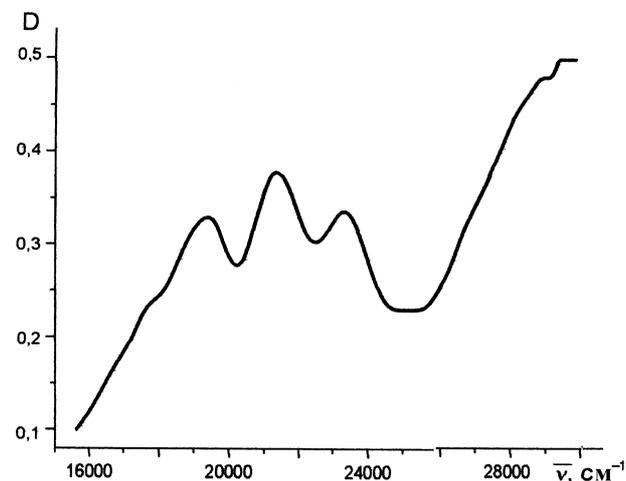


Рис. 1. ЭСП K_2ReI_6 в ацетоне, $C=10^{-3}$ моль/л.

тофосфат образуется в ходе окисления гипофосфита в процессе восстановления перрената калия.

Для обеспечения достаточного количества иодид-иона в реакционную смесь добавляли KI в количестве, составляющем примерно 30 % от массы используемого перрената. Данное количество иодида калия найдено эмпирически и полностью обеспечивает потребность реакционной смеси в иодид-ионе.

В ходе проведения реакции синтеза пентакарбонилодида рения по описанной методике нами отмечен этап образования устойчивого побочного продукта. Данный продукт представляет собой черное кристаллическое вещество, растворимое в ацетоне. После промывки спиртовым раствором KI и диэтиловым эфиром вещество идентифицировали методом электронной спектроскопии как

K_2ReI_6 [11, 12]. Полученная спектральная картина в видимой области и близком ультрафиолете представлена на рис. 1.

Только в ходе синтеза $Re(CO)_5I$ отмечено выпадение промежуточного продукта восстановления Re^{+4} , что связано с внесением дополнительного иона K^+ , выступившего в роли осадителя для $[ReI_6]^{2-}$. В случае синтеза карбонилбромидного и карбонилхлоридного производных Re^{+1} спектрофотометрически также отмечена стадия образования гексагалогенида рения в степени окисления +4, но отсутствие ионов металла в количестве, достаточном для образования кристаллического осадка, не позволяет выделить данный продукт из реакционной среды [11].

Важно отметить, что не следует добавлять более 3 ммоль KI на 1 г перрената калия, поскольку избыток приводит к значительному увеличению времени синтеза целевого продукта. Данный факт связан с процессом осаждения K_2ReI_6 , то есть выведению рения из зоны протекания реакции. Таким образом, следует придерживаться оптимального количества добавляемого иодида калия — достаточного для образования $Re(CO)_5I$ и с минимальным образованием K_2ReI_6 .

Дальнейший нагрев при постоянном перемешивании приводит к восстановлению рения до степени окисления +1 в виде пентакарбонилиодида, что сопровождается образованием белого налета в нижней части обратного холодильника.

Время реакции составляет порядка 3.5 — 5 ч в зависимости от объема реакционного раствора, насыщенности и чистоты галогенводородной кислоты. Кристаллический налет белого цвета аккуратно смывали этиловым спиртом со стенок обратного холодильника на фильтр Шота и отфильтровывали.

Целевой продукт $Re(CO)_5I$ требует дополнительной очистки из-за примесей элементарного иода. Трехкратная промывка избытком спиртового раствора KI обеспечивает достаточную очистку. При необходимости получения продукта повышенной чистоты кристаллы подвергают возгонке и сублимации в атмосфере CO.

Соединение $Re(CO)_5I$, полученное по приведенной методике безавтоклавного восстановления в смеси кислот, идентифицировали методом ИК-спектроскопии. Твердые образцы растирали с KBr и прессовали в таблетки. ИК-спектры регистрировали в диапазоне 400—4000 cm^{-1} на инфракрасном Фурье-спектрометре ФСМ 1201. Полу-

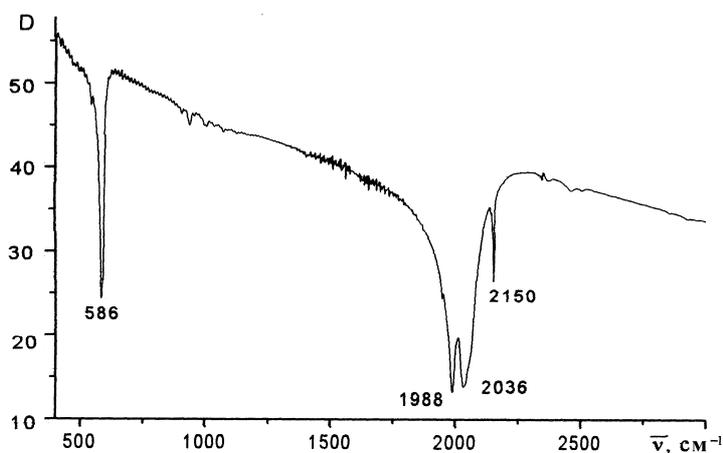


Рис. 2. ИК-спектр $Re(CO)_5I$.

ченная спектральная картина в ИК-диапазоне представлена на рис. 2. Зарегистрированные максимумы хорошо согласуются с литературными данными ИК-спектров твердофазных образцов соединений $Re(CO)_5I$ (2151, 2035, 1990, 587) [13] и $Tc(CO)_5I$ (2148, 2049, 2002, 585 cm^{-1}) [14].

Для целевого продукта $Re(CO)_5I$ проведен элементный анализ. Re, г (в 0.1 г вещества): найдено 0.0398, вычислено 0.0410. I, г (в 0.1 г вещества): найдено 0.0272, вычислено 0.0280.

Разложение комплекса проводили посредством спекания с Na_2CO_3 . Содержание рения определялось методом осаждения в виде перренатнитрона [15]. Образованный после удаления осадка раствор анализировали на содержание иода. Излишек нитрона из фильтрата удаляли, добавляя избыток азотной кислоты. Вторично отфильтрованный раствор подвергали нагреванию для полного перевода иода в иодат. Далее проводили анализ на иод по известному методу Бобиньи [16].

Таким образом, модернизирован разработанный нами ранее метод синтеза [9] с целью получения $Re(CO)_5I$ и оптимизированы его параметры. При этом процесс происходит в “мягких условиях” открытой системы без применения в качестве восстановителей газообразных CO и H_2 . Состав и строение $Re(CO)_5I$ охарактеризованы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Полученные в результате исследований данные позволяют нам рассматривать карбонилиодид рения (I) как химическую модель соответствующего комплекса технеция (I). Данное сходство открывает широкие возможности для разработки новых методов синтеза карбонилсодержащих комплексов на основе технеция (I). Кроме того, простота и безопасность синтеза комплексов общей фор-

мулы $M(CO)_5I$ (где $M = Re, Tc$) позволяют рассматривать их как удобные исходные соединения для получения сложных органометаллических производных на основе карбониллов рения и технеция. Также становится более доступным синтез соединений рения и технеция в промежуточных степенях окисления.

РЕЗЮМЕ. Розроблено новий метод синтезу реній (I) пентакарбонійодиду шляхом відновлення калій перренату в умовах відкритої системи. Відновлення проводили натрій гіпофосфітом у суміші йодистоводневої та мурашиної кислот. Склад і будову цільового продукту встановлено методами ІЧ-спектроскопії та елементного аналізу.

SUMMARY. The new method of synthesis rhenium (I) pentacarbonyl iodide is developed by the reduction of potassium perrhenate in the conditions of the "open system". The reductions carry out by the sodium hypophosphite in the mixture of hydroiodic and formic acids. Composition and structure of having a special purpose product is set by the methods of IR-spectroscopy and element analysis.

1. *Hieber W., Schulten H.* // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* -1939. -**243**, № 2. -P. 164—173.
2. *Штеменко А.В., Тихонов В.И., Матросов А.С.* // *Вопросы химии и хим. технол.* -2000. -№ 2. -С. 24—29.

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск

3. *Сыркин В.Г.* CVD-метод. Химическая парофазная металлизация. -М.: Наука, 2000.
4. *Kenneth Kam-WingLo, Ka-Shing Sze, Keith Hing-Kit Tsang, Nianyong Zhu* // *Organometallics.* -2007. -**26**. -P. 3440—3447.
5. *Coppo P., Duati M., Kozhevnikov V.N. et al.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* -2005. -**44**, № 12. -P. 1806—1810.
6. *Pope S.J.A., Benjamin J.C., Faulkner S., Laye H.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* -2005. -№ 8. -P. 1482—1490.
7. *Брауэр Т.* Руководство по неорганическому синтезу. -М.: Мир, 1986. -Т. 6. -С. 2062.
8. *Штеменко А.В., Бовыкин Б.А., Скидан Н.А.* Синтез пентакарбонилгалогенидов технеция (I) // *Укр. хим. журн.* -1995. -**61**, № 11. -С. 11—14.
9. *Шаповал А.Н., Штеменко А.В.* // *Вопросы химии и хим. технол.* -2005. -№ 3. -С. 32, 33.
10. *Tuck D.G., Walters R.M., Hoodhouse E.* // *J. Chem. and Ind.* -1963. -**32**, № 5. -P. 1352.
11. *Briscoe H.V.A., Robinson P.L., Rudge A.J.* // *J. Chem. Soc. (London).* -1931. -№ 9. -P. 3218.
12. *Biltz W.* // *Z. Anorg. Chem.* -1937. -**234**, № 2. -P. 142—149.
13. *Kariuki D.N., Kettle S.F.* // *Inorg. Chem.* -1978. -17, № 4. -P. 1018—1022.
14. *Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Борисова И.В. и др.* // *Радиохимия.* -1990. -№ 6. -С. 14—21.
15. *Шаповал А.Н., Бобухов Д.В., Штеменко А.В.* // *Вопросы химии и хим. технол.* -2007. -№ 5. -С. 35—39.
16. *Гиллебрандт В.Ф., Лендель Г.Э.* Практическое руководство по неорганическому анализу. -М.: Химия, 1966. -С. 817.

Поступила 31.01.2008

УДК 544.723

Ю.И. Тарасевич, Г.Н. Малыш

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ТАЛЬКА

Показано, что базальные и боковые грани кристаллов талька обладают различной энергетикой. Гидрофильность боковых граней кристаллов талька обеспечивают принадлежащие им активные центры. Поверхность базальных граней с ее инертными силоксановыми связями гидрофобна. Определены основные физико-химические и термодинамические характеристики боковых и базальных граней кристаллов талька.

Тальк в научных и технологических исследованиях рассматривается как типичный гидрофобный материал [1, 2]. Соответственно он нашел широкое применение в качестве наполнителя полимерных сред [3], при производстве лекарственных препаратов [4], в парфюмерно-косметической промышленности [5, 6].

По данным различных источников контактный угол смачивания талька водой θ , который служит мерой его гидрофильно-гидрофобных свойств, изменяется в довольно широких пределах от 90° [2] до 69° [7]. Это говорит о том, что на поверхности талька наряду с гидрофобными участками имеются и гидрофильные, то есть поверхность талька

© Ю.И. Тарасевич, Г.Н. Малыш, 2008