

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

коливаннями N–H групи NH_2 . Смуга в межах $3330\text{--}3350\text{ см}^{-1}$ є результуючою двох взаємодіючих коливань N–H аміногрупи.

Частоти смуг ІЧ-спектрів гідразидів О,О-діарилтіофосфорних кислот
 $[(RC_6H_4O)(R'C_6H_4O)PSNHNH_2]$

R	R'	ν_{N-H} cm^{-1}		$\nu_{P=S}$ cm^{-1}	pK_{BH^+} [3]	$k \cdot 10^4$, л/(моль·с) [4]
п-CH ₃	п-CH ₃	3160,	3350	652	2.76	3.90±0.24
п-CH ₃	H	3164,	3348	656	2.74	2.39±0.17
м-CH ₃	м-CH ₃	3190,	3331	661	2.73	2.48±0.19
H	H	3169,	3349	659	2.70	0.958±0.029
H	п-Cl	3190,	3328	661	2.68	0.920±0.025
п-Cl	п-Cl	3150,	3342	660	2.63	0.465±0.014
м-Cl	м-Cl	3152,	3346	657	2.58	0.372±0.011

Як видно із таблиці, частоти валентних коливань N–H і P=S груп в незначній мірі змінюються при введенні замісників різної електронної природи в ядра гідразиду О,О-дифенілтіофосфорної кислоти. Складна поведінка спектроскопічних характеристик валентних коливань N–H гідразидів обумовлена наявністю іміно- і аміногруп, які знаходяться на різній відстані від замісників і які взаємодіють між собою. Вплив замісників на валентні коливання N–H іміногрупи є домінуючим і передається краще. Вплив замісників на аміногрупу передається через більш протяжну молекулярну систему, яка включає ланку N–H, в якій передача електронного впливу здійснюється лише за допомогою I-ефекту. З ростом електроноакцепторності замісників частоти смуги N–H групи в області 3330-3350 cm^{-1} зменшуються, а частоти смуг N–H групи в області 3150-3190 cm^{-1} , навпаки, зростають. В гідрازیдах фосфорорганічних кислот елетроноакцепторні замісники зміщують електронну густину з атома сульфуру тіофосфорильної групи на зв'язок P=S і тим самим збільшують її порядок. Зв'язок при цьому стає міцнішим, а частота $\nu_{P=S}$ збільшується.

Між логарифмами констант швидкості реакцій досліджуваних гідразидів з фенілізоціанатом, фенілізотиоціанатом, константами основності гідразидів і частотами валентних коливань N–H і P=S груп гідразидів О,О-діарилтіофосфорних кислот спостерігається тенденція до лінійної залежності.

Експериментальна частина

Гідразиди О,О-діарилтіофосфорних кислот синтезували із відповідних хлорангідридів і гідразин-гідрату в безводному метанолі за методиками [2]. Це безбарвні кристалічні сполуки, стійкі на повітрі. Після багаторазової перекристалізації із бензолу температури плавлення вищевказаних гідразидів відповідали літературним

Інфрачервоні спектри гідразидів знімали в таблетках KBr на двохрановому спектрофотометрі UR-10 в інтервалі 400-3600 cm^{-1} на призмах KBr, NaCl і LiF. Швидкість запису 10 $cm^{-1}/хв$. Щільна програма 4. Похибка при визначенні максимумів $\pm 2 cm^{-1}$.

РЕЗЮМЕ

Визначені частоти валентних коливань N–H і P=S груп в ІЧ-спектрах гідразидів О,О-діарилтіофосфорних кислот.

РЕЗЮМЕ

Определены частоты валентных колебаний N–H и P=S групп в ИК-спектрах гидразидов О,О-диарилтиофосфорных кислот.

SUMMARY

Frequencies of the valency vibrations are definite N–H and P=S groups in IR-spectrums of hydrazides of O,O-diarylthiophosphatic acids.

ЛІТЕРАТУРА

1. Греков А.П., Веселов В.Я. Физическая химия гидразина. Киев: Наукова думка, 1979. - 264 с.
2. 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.
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 фенилизотианатом в бензоле // Журн. орган. химии. - 1974. - Т. 10. - Вып. 11. - С. 2357-2360.

4. 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.
5. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. - 318 с.
6. Чекушин С.И., Титов Е.В. О частотах валентных колебаний N - H гидразидов карбоновых кислот // Оптика и спектроскопия. - 1970. - Т. 28. - Вып. 4. - С. 817-818.
7. Чекушин С.И., Титов Е.В. О расчете интенсивностей полос валентных колебаний N-H гидразидов карбоновых кислот // Оптика и спектроскопия. - 1971. - Т. 30. - Вып. 5. - С. 982-984.
8. Чекушин С.И., Титов Е.В. Эмпирический расчет интенсивностей полос валентных колебаний N-H фрагмента NHNH_2 // Оптика и спектроскопия. - 1973. - Т. 35. - Вып. 5. - С. 990-991.
9. Ватулев В.Н., Дядюша Г.Г. К расчету частот и форм валентных колебаний N-H гидразидов карбоновых кислот // Журн. прикл. спектроскопии. - 1972. - Т. 17. - Вып. 4. - С. 728-730.

Поступило до Редакції 28.02.2006 р.

І.Д. Лучейко
Тернопільський державний технічний
університет ім. Івана Пулюя

УДК 66.023

ПЕРЕХІДНИЙ ПРОЦЕС В СИСТЕМІ ПРОТОЧНИЙ РЕАКТОР ІДЕАЛЬНОГО ЗМІШУВАННЯ – РЕАКЦІЯ $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ ПРИ ГАРМОНІЧНОМУ ЗБУРЕННІ КОНЦЕНТРАЦІЇ A_1 НА ВХОДІ

Актуальність математичного моделювання дедалі ширшого класу об'єктів у різних галузях науки і техніки, в першу чергу за рахунок сучасної доступності й, отже, відносної дешевизни отримання числових результатів на ЕОМ, не викликає сумнівів. Однак, у більшості випадках саме аналітичні розв'язки мають безперечні прерогативи, так як дозволяють в'яснити причинно-наслідкові зв'язки, а значить, зрозуміти внутрішню сутність розглядуваних властивостей об'єкта [1-7].

Робота є продовженням [2-6], де поставлені й розв'язані задачі описів нестационарних процесів в ідеальних реакторах витиснення (PIB) і змішування (PIЗ), викликаних гармонічними коливаннями концентрації реагенту на вході при протіканні – як модельної – простої оборотної реакції з довільними стехіометрією та кінетикою.

Показано, що згідно теорії вимірювальних перетворювачів [7] PIB є ідеальною інерційною ланкою з нескінченною смугою пропускання частот будь-яких вхідних сигналів концентрації; перехідний процес зводиться лише до їх часової затримки в реакторі, при цьому форма порівняно малих сигналів не спотворюється [2, 3].

Для PIЗ внаслідок миттєвого розмішування реакційної суміші по всьому об'ємові апарата, тобто наявності специфічного («розривного» [6]) зв'язку між виходом і входом, мають місце частотні залежності амплітуд і зсувів фаз усталених коливань вихідних сигналів концентрацій; кінцева форма малого сигналу «відновлюється» (по відношенню до початкової) тільки через деякий – теоретично нескінченний – проміжок часу [4-6].

Проте, фактично перехідний режим у [6] при гармонічному збуренні стаціонарного значення концентрації реагенту на вході PIЗ не вивчався, що й є метою даної роботи.

1. Узагальнення вихідних даних. Постановка задачі. В безрозмірних величинах математична модель нестационарного режиму роботи ізотермічної системи PIЗ – реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$, спричиненого виключно зміною початкової концентрації $c_1^{ex}(\bar{\tau})$ реагенту A_1 , має вигляд [4, 6]

$$\begin{cases} dc_1 / d\bar{\tau} = c_1^{ex} - c_1 - \bar{w}_1 + \bar{w}_2 \\ dc_2 / d\bar{\tau} = -c_2 + \alpha \bar{w}_1 - \alpha \bar{w}_2 \\ \bar{\tau} = 0, c_1 = c_0, c_2 = \alpha x_0, \end{cases} \quad (1)$$