

$n \geq 0,140$ увеличивается содержание фазы β'' , дополнительно образуется фаза моноалюмината натрия NaAlO_2 .

Появляются также дополнительные отражения, близкие по значениям межплоскостным расстояниям 11,39 и 5,68 Å, то есть происходит расщепление отражений [003] и [006]. Очевидно, с увеличением содержания оксида лития при $n \simeq 0,140$ происходит упорядочение атомов лития. Когда $n > 0,330$, дополнительно образуется фаза моноалюмината лития LiAlO_2 . На основе синтезированной шихты получали керамику методом горячего прессования. Электросопротивление измеряли с помощью серебряных электродов и моста переменного тока Р-5021 на частоте 1 кГц. При небольших концентрациях оксида лития ($n < 0,330$) удельное электросопротивление уменьшается в 1,3—1,5 раза по сравнению с нелегированной керамикой. Дальнейшее увеличение оксида лития приводит к росту удельного сопротивления.

Таким образом, полиалюминаты натрия со структурой $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Li}_2\text{O}$ однофазны при $n \leq 0,090$. В этой области значений удельное электросопротивление уменьшается по мере увеличения концентрации лития. Дальнейший рост концентрации лития вызывает увеличение удельного электросопротивления, что в основном связано с нарушением однофазности керамики.

Ин-т общ. и неорг. химии АН УССР, Киев

Поступила 11.03.84

УДК 541.49:542.422.25:542.943.7

КООРДИНАЦИЯ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИЯХ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Н. П. Белоус, Л. К. Дьячек, Н. Н. Калибачук, Д. Н. Тменов, Ф. Ф. Щербина

В настоящее время довольно распространено предположение о том, что жидкофазное окисление алкилароматических соединений и их производных, катализированное солями кобальта и брома, включает координацию и активирование субстрата и кислорода в сфере катализатора [1—3]. Прямые экспериментальные данные, позволившие бы оценить роль такой координации, практически отсутствуют. Имеются лишь данные [4] о том, что методом ПМР в растворе CCl_4 установлено образование комплекса между фенантроном и ацетилацетонатом кобальта (II) с довольно большим расстоянием между ними.

В данной работе методом ПМР изучено комплексообразование между кобальт-бромидным катализатором и метилароматическими соединениями: *o*-хлортолуолом (ОХТ), 2,3,6-трихлортолуолом (ТХТ) и 2-метокси-3,5-дихлортолуолом (МХТ). Для исследования готовили раствор ацетата двухвалентного кобальта и бромида натрия (мольное соотношение 1,5 : 1) в уксусной кислоте и полученный раствор смешивали с рассчитанным количеством углеводорода. Измерения проводили на импульсном спектрометре «Bruker WH-90E» с преобразователем Фурье. Точность измерения химических сдвигов составляла 0,01 м. д., температура $\pm 1^\circ$. В качестве внешнего эталона использовали 1 %-ный раствор гексаметилдисилоксана в дейтеробензоле. На применение внешнего эталона вводили поправку.

В спектрах ПМР хлорзамещенных толуолов (раствор в CCl_4) имеются линии поглощения, соответствующие протонам метильных групп, ароматического кольца и для МХТ также протонам метоксигруппы. При введении в раствор замещенных толуолов уксусной кислоты в спектрах появляются две новые линии, отвечающие протонам метильной и гидроксильной групп кислоты. Добавление в раствор ароматических соединений уксуснокислого раствора катализатора приводит к изменениям в спектрах: наблюдается уширение линий поглощения и

смещение их в более высокие магнитные поля. Изменение химических сдвигов протонов хлорароматических соединений указывает на комплексобразование между монобромидом кобальта и хлорароматическими соединениями. Комплексобразование осуществляется также между катализатором и уксусной кислотой, причем значительно большие уширения линий протонов уксусной кислоты и их химические сдвиги указывают на то, что кислота входит в первую координационную сферу [5]. С учетом имеющихся сведений строение кобальтбромидного комплекса [1, 6] можно представить в виде $[\text{Co}(\text{OAc})_2\text{BrAcOH}]^-$.

Параметры реакции комплексобразования хлорароматических соединений с кобальт-бромидным катализатором и константы скорости реакции окисления

| Ароматическое соединение | T, K | $K, \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$ | $a, \text{Э}$ | $-\Delta H, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ | $k, \text{с}^{-1}$ |
|--------------------------|---------------|--------------------------------------|---------------|------------------------------------------------|----------------------|
| МХТ | 311 | 8,33 | —0,1 | 21,3 | $2,0 \cdot 10^{-2}$ |
| | 319 | 6,63 | | | |
| | 325 | 5,81 | | | |
| | 333 | 4,69 | | | |
| ТХТ | 311 | 1,47 | —0,3 | | $3,7 \cdot 10^{-2}$ |
| ОХТ | 311 | 0,67 | —0,7 | | $16,8 \cdot 10^{-2}$ |

Хлорароматические соединения входят во внешнюю координационную сферу, что согласуется с данными [4] о довольно большом расстоянии между углеводородом и металлом в комплексе $\text{Kt} \dots \text{RH}$. На основании зависимости химических сдвигов протонов ароматического кольца хлорзамещенных толуолов от концентрации катализатора и температуры определены параметры реакции комплексобразования между катализатором и углеводородами (таблица). Значения величин констант равновесия K указывают на образование малопрочных лабильных комплексов $\text{Kt} \dots \text{RH}$; отрицательные значения констант сверхтонкого спин-ядерного взаимодействия a свидетельствуют об образовании связи металла с лигандом RH с участием π -связей ароматического кольца. В таблице представлены также значения констант скорости реакции окисления k изученных хлорароматических соединений кислородом в растворе уксусной кислоты в присутствии ацетата кобальта и бромида натрия (мольное отношение 1,5 : 1,0) при температуре 348 К.

Между константами скорости реакции окисления и константами комплексобразования k и a наблюдается определенная корреляция: значение константы скорости реакции окисления повышается с ростом константы сверхтонкого спин-ядерного взаимодействия и уменьшением константы комплексобразования. Наличие корреляции дает основание полагать, что комплексобразование между катализатором и субстратом играет существенную роль в реакции окисления. Координация субстрата во внешней сфере катализатора приводит, согласно данным работ [1—3], к его активации. Активированная молекула субстрата взаимодействует с кислородом. Лабильность комплекса способствует, по-видимому, легкому выводу продуктов реакции из координационной сферы катализатора.

1. Редутко Н. В., Каменева А. И. Исследование природы промотирующего действия бром-ионов при катализе окисления n -ксилола солями кобальта.— Докл. АН СССР. Сер. Б, 1975, 220, № 4, с. 884.
2. Кондратов В. К., Русьянова Н. Д. Модель кобальт-бромидного катализа и окисления ароматических соединений в жидкой фазе.— Нефтехимия, 1978, 18, № 4, с. 622.
3. Кинетика окисления этилбензола в уксусной кислоте с кобальтбромидным катализатором / В. Н. Сапунов, Н. Г. Дигуров, Э. Ф. Селютин и др.— Кинетика и катализ, 1974, 15, вып. 3, с. 610.
4. Каменева А. И., Королева Н. В., Кудрявцева А. Б. Координационное взаимодействие компонентов оксидата в реакции жидкофазного окисления ароматических угле-

- водородов.— В кн.: IV Всесоюз. конф. по жидкофазному окислению органических соединений: Тез. докл., Баку, ИНХП АН Аз. ССР, 1979, ч. 1, с. 66.
5. *Комплексообразование* металлов переменной валентности со спиртами / Р. Б. Сви-
тыч, Н. Н. Ржевская, О. П. Яблонский и др.— Кинетика и катализ, 1977, 18, вып. 1,
с. 76.
6. *Sakota K., Kamiya I., Ohta N.* The autoxidation of toluene catalysed with cobalt mo-
nobromide in acetic acid.— Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, 41, N 3, p. 641.

Отд-ние нефтехимии Ин-та физ.-орг. химии Поступила 10.08.84
и углехимии АН УССР, Киев

УДК 541.128.13

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МЕТАЛЛОВ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИЛИКАГЕЛЯ

В. А. Тищенко, Г. М. Козуб, А. А. Чуйко

Введение ионов металлов в матрицу кремнезема оказывает существен-
ное влияние на его физико-химические и электрофизические свойства
[1—3]. Модифицирование дисперсных кремнезёмов оксидами металлов
является одним из путей получения селективных сорбентов [4].

В данной работе исследована электропроводность силикагелей,
содержащих небольшие (до 3 % (мас.)) добавки алюминия, бора, мар-
ганца и циркония. Образцы готовили методом совместного осаждения
гидрогеля силиката натрия с солью соответствующего металла [2].

Удельную электропроводность σ определяли по измерениям элект-
рического сопротивления прессованных образцов цилиндрической фор-
мы диаметром 10 мм и толщиной 3—5 мм. Для измерений была ис-
пользована методика, описанная в работах [3, 5]. Зависимость σ от

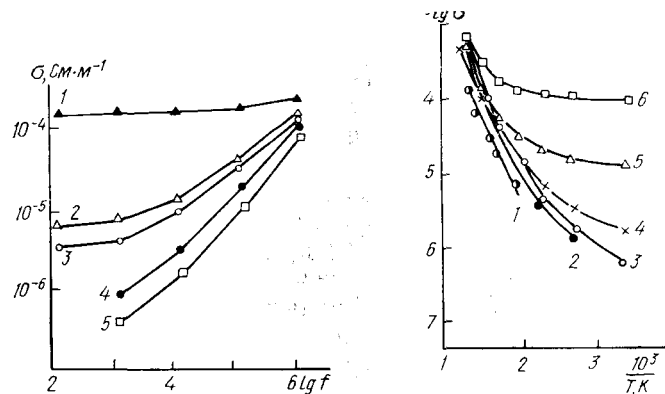


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности σ от частоты приложенного поля ($\lg f$) для SiO_2 с добавками Al^{3+} (1), B^{3+} (2), Zr^{4+} (3), Mn^{2+} (4) и без них (5) при 770 К.

Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности SiO_2 с добавкой Al^{3+} на раз-
ных частотах: 1 — постоянный ток, блокирующие электроды; 2— 10^2 Гц; 3— 10^3 ; 4— 10^4 ;
5— 10^5 ; 6— 10^6 Гц.

частоты приложенного электрического поля при температуре 770 К
показана на рис. 1. Как видно, добавки металлов увеличивают электро-
проводность SiO_2 , для которого без добавок и с добавкой Mn^{2+} в ин-
тервале частот от 10^3 до 10^6 Гц σ увеличивается на 2 порядка (кри-
вые 4, 5). Наименее выражена зависимость σ от частоты для образца
с добавкой Al^{3+} (кривая 1). Различия в электропроводности уменьша-
ются при увеличении частоты электрического поля. Поскольку при
низких частотах сопротивление образцов определяется барьерами меж-
ду отдельными зернами, а содержание примесей и способ их введения
одинаковы для всех объектов, то характеристики потенциальных барье-
ров зависят от природы примеси (рис. 1).