Химия

УДК 541.49

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА МЕДИ[1]

В. И. Зеленов[2], ***А. Е. Катков***[3], ***В. Т. Панюшкин***[4], ***Т. П. Стороженко***[5], ***М. Н. Цокур***[6], ***А. В. Чернова***[7]

A MODIFIED METHOD OF ACETYACETONATE COPPER SYNTHESIS

Zelenov V. I, Katkov A. E., Panyushkin V. T., Storozhenko T. P., Tsokur M. N., Chernova A. V.

The complex of Cu(II) with acetylacetone has been obtained by electrochemical method.

β-дикетонаты d- и f-элементов являются практически важными соединениями. Они используются в производстве керамичесих материалов, технологии металлов, радиоэлектронной промышленности [1].

Обычно синтез этих соединений проводят путем взаимодействия соответствующего β-дикетона с растворами солей металлов в воде или смешанных растворителях, причем используют высокие значения pH среды [2].

Подобная методика наряду с такими преимуществами, как высокий выход целевого продукта, доступность растворителей и исходных веществ, имеет ряд недостатков, одним из которых является возможность гидролиза, а, следовательно, загрязнение полученных материалов продуктами побочных реакций. Кроме того, в результате подобных синтезов образуются гидратированные формы координационных соединений, мало пригодные для промышленного использования.

Авторами ряда работ были предприняты попытки устранить эти недостатки. Так, например, в работе [3] предложено проводить механосинтез ацетилацетонатов d-элементов. Однако в этом случае выход целевого продукта составляет от 30 % до 70 % от теоретически возможного. К тому же, продукты реакции необходимо удалять из реакционной среды отгонкой, что усложняет процесс. И, наконец, даже небольшие отклонения от оптимальных параметров механохимического синтеза приводят к деструкции полученных веществ.

Вероятно, наиболее оптимальными результатами следует считать результаты электрохимического синтеза ацетилацетоната ме-

[1]Работа выполнена при поддержке администрации Краснодарского края и РФФИ р2003юг (03-03-96610).

[2]Зеленов Валерий Игоревич, канд. хим. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Кубанского государственного университета.

[3]Катков Александр Евгеньевич, студент химического факультета Кубанского государственного университета.

[4]Панюшкин Виктор Терентьевич, д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Кубанского государственного университета.

[5]Стороженко Татьяна Пантелеймоновна, канд. хим. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Кубанского государственного университета.

[6]Цокур Марина Николаевна, студентка химического факультета Кубанского государственного университета.

[7]Чернова Анна Владимировна, студентка химического факультета Кубанского государственного университета.

Таблица 1
Зависимость оптической плотности раствора от времени синтеза

Время синтеза, мин	Оптическая плотность раствора
10	0,178
20	0,329
30	0,415
40	0,429
50	0,437
60	0,432
70	0,435

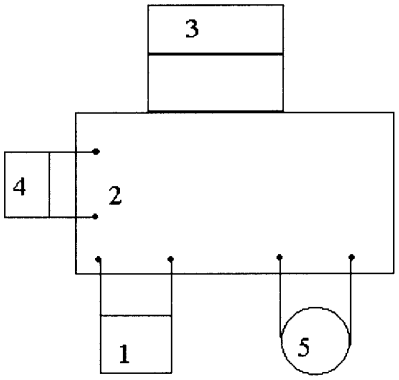


Схема электрохимического синтеза ацетилацентоната меди.
1 — электролизер, *2* — блок формирования импульсов, *3* — источник постоянного тока, *4* — осциллограф, *5* — амперметр

Таблица 2
Зависимость пассивации электрода от соотношения времени импульсов

Материал электрода	Время, с		Масса осадка, г
	Прямой импульс	Обратный импульс	
Медь	5	5	0,0078
	1	5	0,0228
	1	7	0,0384
	1	10	0,0596

ди [4]. Но указанный способ предусматривает синтез с использованием постоянного электрического тока, что ведет в итоге к пассивации электродов за счет высокой адгезии образовавшегося вещества. Возможным вариантом депассивации электродов является применение предложенной нами ранее схемы синтеза координационных соединений [5, 6]. Но в этом случае не всегда удается достичь желаемого эффекта, что связано с невозможностью изменения параметров режима работы электролизера без кардинального изменения установки.

В связи с вышеизложенным, предлагается схема электролиза на ассиметричном импульсном токе.

1. Экспериментальная часть

Блок-схема установки приводится на рисунке. При помощи блока формирования импульсов 2, соединенного с источником тока 3 и включенного в цепь параллельно с электролизером 1, можно регулировать скважность и время импульсов в широких пределах. Контроль параметров процесса осуществляли при помощи амперметра 5, включенного в цепь последовательно, и осциллографа 4.

В электролизер помещали раствор ацетилацетона в ацетонитриле (массовая доля ацетилацетона 10 %). В качестве фонового электролита использовали перхлорат лития. Концентрация фонового электролита 0,5 %. Плотность тока составляла 10 мА/см^2. Индикация процесса синтеза ацетилацетоната меди осуществлялась спектрофотометрически по изменению интенсивности полосы поглощения в области 15 000–16 000 см$^{-1}$. Как видно из табл. 1 наибольшие изменения оптической плотности раствора происходят до сороковой минуты синтеза.

Для анализа влияния скважности (времени) импульсов на процесс пассивации электродов было выбрано время синтеза 30 мин.

Таблица 3
Данные химического анализа синтезированного соединения

Массовая доля (вычислено для $Cu(AA)_2$, %)		Массовая доля (найдено для $Cu(AA)_2$,%)	
Cu	L	Cu	L
24,24	75,76	24,55	75,80

За параметр, характеризующий пассивацию, приняли массу пленки осадка, образующуюся на электроде. Результаты приводятся в табл. 2.

Как видно из табл. 2 наименьшая масса осадка наблюдается при соотношении времени импульсов 5 с:5 с. В этом случае пассивация электрода практически не наступает.

Осадок, полученный методом электрохимического синтеза, был проанализирован на содержание металла и лиганда. Анализ на содержание металла проводили комплексонометрически, содержание лиганда определяли по методике, отработанной ранее в работе [6]. Результаты приводятся в табл. 3.

В УФ области спектра синтезированный комплекс имеет максимум поглощения в области 44000 и 32000 $см^{-1}$ (спиртовый раствор). В ИК-спектре найдены полосы поглощения 1592, 1537, 1516, 1258, 1178, 1002, 960, 930, 895 $см^{-1}$. Наличие указанных полос поглощения, согласно литературным данным, является подтверждением того, что синтезированный образец является β-дикетонатом меди [4,7]. Таким образом, нами предложен способ синтеза безводного ацетилацетоната меди в одну стадию. Это является несомненным преимуществом по сравнению с подходом [2]. Применение специального блока формирования импульсов, включенного параллельно электролизеру, позволяет практически предотвратить пассивацию электродов и повысить управляемость процесса, что невозможно при использовании способа, предложенного в работе [3].

Все вышеизложенное позволяет применить описанную схему синтеза для получения промышленно важных координационных соединений d- и f- элементов.

Литература

1. *Кауль А. Р.* Химические методы получения пленок и покрытий ВТСП // Журнал ВХО имени Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. В. 4. С. 492.
2. *Кузьмина Н. П., Чечерникова М. В., Мартыненко Л. И.* Ацетилацетонат кальция // Журнал неорганической химии. 1990. Т. 35. №11. С. 2776–2779.
3. *Борисов А. П., Петрова А. П., Махаев В. Д.* Механосинтез ацетилацетонатов 3d-металлов // Журнал общей химии. 1992. Т. 62. В. 1. С. 15–17.
4. *Широкий В. Л., Винокуров К. И., Костюк Н. Н.* Электрохимический синтез β-дикетонатов меди // Журнал общей химии. 1996. Т. 66. №2. С. 184–187.
5. *Шабанова И. В., Стороженко Т. П., Зеленов В. И., Фролов В. Ю., Панюшкин В. Т.* Гетероядерные комплексные соединения железа (III) и неодима (III) с оксикислотами как исходные вещества для синтеза наноматериалов // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2004. №3. С. 91–94.
6. Пат. 2237749 МПК7 C25 B3/12 C07 F5/00, C07 C49/92 от 10.10.2004. Способ получения разнолигендных комплексов редкоземельных элементов с ацетилацетоном и цис- или трансбутендиовой кислотой / Зеленов В. И. Фролов В. Ю., Панюшкин В. Т., Шабанова И. В.
7. *Lawson K. E.* Infrared absorption spectra of metal acetylacetonates // Spectrochim. Acta. A. 1961. V. 17. No. 1. P. 248–258.

Статья поступила 10 июня 2005 г.
Кубанский государственный университет
© Зеленов В. И., Катков А. Е., Панюшкин В. Т., Стороженко Т. П., Цокур М. Н., Чернова А. В., 2005