



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **19606** (13) **U**
(51) МПК
C01B 25/26 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) АКВААМІНООРТОПІРОФОСФАТ МІДІ (II)

1

2

(21) u200607801

(22) 12.07.2006

(24) 15.12.2006

(46) 15.12.2006, Бюл. № 12, 2006 р.

(72) Копілевич Володимир Абрамович, Савченко Дмитро Анатолійович, Войтенко Лариса Владиславівна

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(57) Аморфний аквааміноортопірофосфат міді (II) загальної формули $\text{Cu}_{5,0}(\text{PO}_4)_{2,0} \cdot (\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0} \cdot 5,0\text{NH}_3 \cdot 7,8\text{H}_2\text{O}$ у твердому стані, який містить ортофосфатний і пірофосфатний аніони, одержаний як продукт заданого складу за фосфатними аніонами з використанням механічної суміші $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, взятих у співвідношенні $\text{PO}_4^{3-}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}=2:1$, концентрованого водного розчину аміаку та ацетону.

Корисна модель відноситься до нових хімічних речовин координаційної будови, а саме сполук міді (II) з аміаком, іоном ортофосфату та дифосфату у твердому стані загальної формули $\text{Cu}_{5,0}(\text{PO}_4)_{2,0} \cdot (\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0} \cdot 5,0\text{NH}_3 \cdot 7,8\text{H}_2\text{O}$.

Найбільш близькими за хімічною суттю і досягнутим результатом до корисної моделі, що передбачається, є кристалічний гідратований аміачний дифосфат міді (II) [Пат. 62782 AC01B 25/26 UA / Кристалічний гідратований аміачний дифосфат міді та спосіб його одержання. - Бюл. №12, 15.12.2003]. Кристалічний гідратований аміачний дифосфат (II) міді загальної формули $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, де $n=1-3$; $m=1-5$, одержаний шляхом розчинення $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у надлишку 23-25%-го водного розчину аміаку, взятому із розрахунку 110-120% стехіометрично необхідної кількості для утворення йонів $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ далі одержаний розчин вливали в ацетон, об'єм якого у 3-5 разів більший за об'єм аміачного розчину дифосфату міді (II), суміш перемішували протягом 5-10хв. до утворення донної фази, яку потім відділяли від розчину і витримували при 15-25°C до її кристалізації та досягнення постійної маси.

Недоліком найближчого аналогу стосовно об'єкту, що заявляється, є те, що він не відноситься до гетероаніонних фосфатів міді (II) координа-

ційної будови; наявність у складі речовин-прототипу лише однієї форми фосфат-йону - або тільки моно-, або тільки диформи, що зменшує біологічну активність та, наприклад, не дозволяє регулювати доступність та пролонгованість дії фосфатних добрив. Вихідні ортофосфат та пірофосфат нікелю нерозчинні у воді, а тому одержати їхні достатньо концентровані водні розчини неможливо.

Корисною моделлю ставиться завдання отримати індивідуальну сполуку - твердий аквааміноортопірофосфат міді (II) регульованого складу за аніонною компонентою.

Поставлене корисною моделлю завдання досягається тим, що аморфний аквааміноортопірофосфат міді(II), загальної формули $\text{Cu}_{5,0}(\text{PO}_4)_{2,0} \cdot (\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0} \cdot 5,0\text{NH}_3 \cdot 7,8\text{H}_2\text{O}$ у твердому стані, який містить ортофосфатний і пірофосфатний аніони, одержаний як продукт заданого складу за фосфатними аніонами з використанням механічної суміші $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, взятих у співвідношенні $\text{PO}_4^{3-}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}=2:1$, концентрованого водного розчину аміаку та ацетону.

Обґрунтування умов утворення рентгеноаморфного аквааміноорто-пірофосфату міді(II) регульованого складу наведено у табл. 1.

(13) **U**

(11) **19606**

(19) **UA**

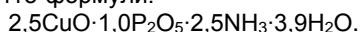
Таблиця 1

Умови утворення рентгеноаморфного аквааміноортопірофосфату міді(II)

Мольне співвідношення $\text{PO}_4^{3-}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ у вихідній суміші	Компонентний склад, мас. %				Склад продуктів синтезу і їх відповідність вихідній суміші речовин	
	CuO	P_2O_5		NH_3		H_2O
		Розподіл P_2O_5 , відн. %				
		PO_4^{3-}	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$			
4:1	44,56	30,89		8,96	15,59	$\text{Cu}_{6,5}(\text{PO}_4)_{3,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0} \cdot 6,0\text{NH}_3 \cdot 10,0\text{H}_2\text{O}$ (співвідношення не зберігається)
		59,53	40,47			
2:1	43,64	31,47		9,50	15,39	$\text{Cu}_{5,0}(\text{PO}_4)_{2,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0} \cdot 5,0\text{NH}_3 \cdot 7,8\text{H}_2\text{O}$ (співвідношення зберігається)
		49,87	50,13			
1:1	43,07	32,25		9,48	15,2	$\text{Cu}_{4,0}(\text{PO}_4)_{1,3}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0} \cdot 4,2\text{NH}_3 \cdot 6,2\text{H}_2\text{O}$ (співвідношення не зберігається)
		39,82	60,18			

Відповідно до наведених у табл. 1 даних, головними умовами утворення аквааміноортопірофосфату нікелю (II) регульованого складу за аніонною компонентою є обов'язкове використання у якості вихідних реагентів суміші $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, взятих у співвідношенні $\text{PO}_4^{3-}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}=2:1$.

Для цього механічну суміш дрібнодисперсних монофосфату та дифосфату міді(II), взятих у кількостях, що відповідають мольним співвідношенням йонів $\text{PO}_4^{3-}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, змішують між собою, відповідно у мольних співвідношеннях (1,0:1,0); (2,0:1,0); (4,0:1,0), повністю розчиняють у надлишку 23-25%-го водного розчину аміаку, взятого у 110-120%-ному надлишку від стехіометрично розрахованої кількості, розрахованій на утворення йону $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Далі до одержаного розчину додають ацетон, об'єм якого у 3-5 разів більший за об'єм аміачного розчину. Утворену маслянисту донну фазу темно-синього кольору відділяють від маточного розчину і витримують на повітрі при 15-25°C до закінчення її кристалізації та досягнення постійної маси. Одержують дрібнокристалічну, полідисперсну речовину темно-синього кольору брутто-формули:



Приклад. Наважки дрібнодисперсних монофосфату міді(II) масою 1,0г та дифосфату міді(II)

масою 0,9331г (мольне співвідношення $\text{PO}_4^{3-}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}=2,0:1,0$) змішують і до механічної суміші додають 25мл 25%-го водного розчину аміаку. Розмішують суспензію до повного розчинення наважок. Далі отриманий аміачний розчин вливають в 75мл ацетону. Верхній шар маточного розчину зливають декантацією, а нижню маслянисту темно-синього кольору фазу витримують на повітрі при 15-25°C до закінчення кристалізації та досягнення постійної маси. Одержують речовину темно-синього кольору, хімічний склад якої відповідає брутто-формулі речовини $2,5\text{CuO} \cdot 1,0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2,5\text{NH}_3 \cdot 3,9\text{H}_2\text{O}$ або молекулярній формулі $\text{Cu}_{2,5}(\text{PO}_4)_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{0,5} \cdot 2,5\text{NH}_3 \cdot 3,9\text{H}_2\text{O}$.

Загальна формула синтезованої речовини встановлена за її хімічним складом (табл.2). В табл.2 наведено обґрунтування умов утворення аквааміноортопірофосфату міді(II) індивідуального складу. Зокрема, встановлена залежність складу продуктів реакції від мольних співвідношень $\text{PO}_4^{3-}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ у вихідній суміші відповідних фосфатів міді (II).

Координаційну структуру одержаної сполуки підтверджують дані 14 спектроскопії. У табл.3 наведені характеристичні частоти смуг поглинання координуваних молекул NH_3 на ІЧ спектрі продукту синтезу і вказано на їх відсутність у вихідних $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Таблиця 2.

Визначення хімічної формули аквааміноортопірофосфату міді(II)

Показники складу	Компоненти продуктів				
	CuO	P ₂ O ₅		NH ₃	H ₂ O
		*PO ₄ ³⁻	*P ₂ O ₇ ⁴⁻		
Вміст компонентів, %	43,64	31,47		9,50	15,39
		49,87	50,13		
Мольні частки компонентів	0,5489	0,2217		0,5588	0,8550
		0,1185	0,1185		
Стехіометричні коефіцієнти компонентів у брутто-формулі сполуки	2,5	1,0		2,5	3,9
Брутто-формула речовини за компонентним складом	2,5CuO·P ₂ O ₅ ·2,5NH ₃ ·3,9H ₂ O				
Стехіометричні коефіцієнти йонних та молекулярних складових у хімічній формулі речовини	5,0	2,0	1,0	5,0	7,8
Хімічна формула речовини	Cu _{5,0} (PO ₄) _{2,0} ·(P ₂ O ₇) _{1,0} ·5,0NH ₃ ·7,8H ₂ O				

*Розподіл P_2O_5 , відн. %

Таблиця 3

Частоти (см^{-1}) максимумів смуг поглинання на ІЧ спектрах вихідних $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Cu}_{5,0}(\text{PO}_4)_{2,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0} \cdot 5,0\text{NH}_3 \cdot 7,8\text{H}_2\text{O}$

$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_{5,0}(\text{PO}_4)_{2,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0} \cdot 5,0\text{NH}_3 \cdot 7,8\text{H}_2\text{O}$	Віднесення
3455-3150с.ш.	3400-3100с.ш.	3390-3120с.	$\nu(\text{H}_2\text{O})$,
			$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
1590ср.	1600ср.	1640пл. 1620пл. 1600ср. 1570пл.	$\nu(\text{H}_2\text{O})$,
			$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
-	-	1460пл. 1420ел. 1390пл.	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
		1260пл. 1220ср.	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
1135с. 1035с. 1000пл.	1070с. 1020сл. 980пл.	1120пл. 1060с.	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_4), (\text{P}_2\text{O}_7)$
970с. 945пл.	942с.	1020с. 980пл.	$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_4)$
-	-	940пл.	$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_4)$
-	-	720сл. 700сл.	$\rho_{\text{r}}(\text{NH}_3)$
605с. 585пл. 530с.	600с. 555с. 525с.	590ср. 540ср.	$\nu_{\text{as}}(\text{POP})[\text{P O}_4]_1$ $[\text{P}_2\text{O}_7]\delta_{\text{as}}(\text{OPO})$
510пл. 465пл. 420сл.	480ср. 460сл.	420сл.	$\delta_{\text{s}}(\text{OPO})$ Me-N Me-O

с. - сильна; ср. - середня; сл. - слабка; ш. - широка інтенсивність смуги поглинання; пл. - плече.

Однозначно наявність у молекулі синтезованої сполуки координованого аміаку доводить поява смуг поглинання в інтервалі $1460\text{-}1390\text{см}^{-1}$, відсутня на 14 спектрах вихідних сполук. Присутність координованих молекул води та аміаку можна ідентифікувати за смугами поглинання в області $3390\text{-}3120\text{см}^{-1}$ (валентні коливання) та $1640\text{-}1570\text{см}^{-1}$ (деформаційні коливання). Виділити індивідуальні смуги поглинання, що відносяться до води та аміаку, у вказаних областях частот практично неможливо. Асиметричні і симетричні валентні коливання групи PO_4^{3-} у

області $1260\text{-}700\text{см}^{-1}$ доводять присутність ортофосфатної та пірофосфатної групи. Таким чином, на ІЧ спектрі аквааміноортопірофосфату міді(II) спостерігаються смуги поглинання, характерні для координованої молекули аміаку, що підтверджується також методами хімічного аналізу.

Результати рентгенофазового аналізу показали, що синтезований аквааміноортопірофосфату міді(II) $\text{Cu}_{5,0}(\text{PO}_4)_{2,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0} \cdot 5,0\text{NH}_3 \cdot 7,8\text{H}_2\text{O}$ виявився рентгеноаморфним.