

Учредитель:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический
институт (технический университет)»

Главный редактор

Лисицын Николай Васильевич, д-р техн. наук, проф.

Редакционная коллегия

Беляев А. Н., д-р хим. наук, проф.
Власов Е. А., д-р хим. наук, проф.
Гарабаджиу А.В., д-р хим. наук, проф.
зам. главного редактора
Дудырев А.С., д-р техн. наук, проф.
зам. главного редактора
Мазур А. С., д-р техн. наук, проф.
Малыгин А. А., д-р хим. наук, проф.
Мартин Ш., проф.
Мелино Д., проф.
Мурзин Д.Ю. д-р хим. наук, проф.
Новаков И.А. академик РАН,
д-р хим. наук, проф.
Окрепилов В.В. академик РАН,
д-р экон. наук, проф.
Петров М. Л., д-р хим. наук, проф.
Поняев А. И., д-р хим. наук, проф.
Рамш С. М., д-р хим. наук, проф.
Решетиловский В. П., д-р техн. наук, проф.
Самонин В. В., д-р техн. наук, проф.
Сиротинкин Н. В., д-р хим. наук, проф.
Суворов С. А., д-р техн. наук, проф.
Табурчак П. П., д-р экон. наук, проф.
Федоров М.П. академик РАН,
д-р техн. наук, проф.
Флисюк О. М., д-р техн. наук, проф.
Чистякова Т. Б. д-р техн. наук, проф.
Шевченко В.Я. академик РАН,
д-р техн. наук, проф.

Подписной индекс **66098**
в каталоге НТИ Агентства «Роспечать»

Журнал включен в **Перечень ведущих
рецензируемых научных журналов и изданий**,
в которых должны быть опубликованы
основные научные результаты диссертаций
на соискание ученой степени доктора
и кандидата наук

DOI: 10.15217/issn998984-9.2014.26

Журнал включен в базу данных
«Российский индекс научного цитирования»
(РИНЦ), размещаемой на платформе Научной
электронной библиотеки на сайте
<http://www.elibrary.ru>

При перепечатке ссылка на журнал обязательна

Точка зрения редакции может
не совпадать с мнением авторов статей

© Издательство СПбГТИ(ТУ), 2014
© Коллектив авторов, 2014

Периодическое издание

Известия Санкт-Петербургского государственного
технологического института (технического университета)
№ 26(52)

Главный редактор Лисицын Н.В.

Ответственный секретарь Алам Л.В., канд. хим. наук
тел. (812)494-9214, e-mail: izvestia@technolog.edu.ru

Сдано в набор 1.11.2014 Подписано в печать __.11.2014 Печать цифровая. Формат 60х90/8
Объем __ усл. л. Бумага офсетная. Тираж 300 экз. Гарнитура Тахома. Заказ № ____

Свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 77-30359 от 20 ноября 2007 года
выдано Федеральной службой по надзору в сфере массовых коммуникаций,
связи и охране культурного наследия

Издательство Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)
190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26. Тел (812)315-11-15

Отпечатано ООО «Компания Джи Эм»
125040, г. Москва, 3-я ул. Ямского поля, д. 2, корп. 13

I. ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Неорганическая и физическая химия

УДК 541.8.002; 544.174.3

A.S. Tverjanovich, A.O. Averyanov,
M.A. Ilyushin, Yu.S. Tverjanovich, A.V. Smirnov

А.С. Тверьянович¹, А.О. Аверьянов²,
М.А. Илюшин³, Ю.С. Тверьянович⁴, А.В. Смирнов⁵

EFFECT OF LASER RADIATION ON TETRAZOLATE AMMINE COBALT III COMPLEXES

St. Petersburg State University, Chemical faculty, Universitetsky Av., 26, Petrodvorets, St. Petersburg, 198504, Russia
St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University) Moskovskii pr. 26, St Petersburg, 190013, Russia
e-mail: explaser1945@yandex.ru

Using method of IR spectroscopy decomposition of two cobalt complexes (perchlorate (1,5-diaminotetrazole- N^2) pentaamminecobalt (III) (complex 1) and perchlorate (5-trinitromethyltetrazolato- N^2) pentaamminecobalt (III) (complex 2)) under laser radiation was studied. It was shown that NO_2 -anion formation is the first step of laser radiation effect on the complexes.

Keywords: energetic cobalt complexes, laser-induced decomposition of the complexes

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ТЕТРАЗОЛАТО АММИНАТЫ КОБАЛЬТА III

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет, Университетский пр., 26, 198504, Петродворец, Санкт-Петербург, Россия
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013, Россия
e-mail: explaser1945@yandex.ru

С помощью ИК спектроскопии проведено исследование двух комплексов кобальта, а именно: перхлората (1,5-диаминотетразоло- N^2) пентаамминкобальта (III) (1) и перхлората (5-тринитрометилтетразолато- N^2) пентаамминкобальта (III) (2), а также продуктов их разложения под действием лазерного излучения резонансного по энергии с d-d переходами, наблюдаемыми в этих комплексах. Показано, что воздействие лазерного излучения приводит к разложению амминного комплекса кобальта с образованием аниона NO_2^- .

Ключевые слова: энергонасыщенные комплексы кобальта, лазерно-индуцированное разложение комплексов

1. Введение

В настоящее время уделяется большое внимание развитию методов обнаружения энергонасыщенных веществ [1]. Важность решения этой задачи очевидна – непосредственное предотвращение террористических акций. Однако для выполнения этой цели также важна и успешность проведения следственных действий после срабатывания энергонасыщенных веществ с целью идентификации этих соединений.

Для этого необходимо доскональное знание продуктов разложения энергонасыщенных веществ

(ЭВ). Состав продуктов может меняться в зависимости от условий срабатывания (например, замкнутость объема, в котором произошло срабатывание) и, возможно, способа инициирования (точечное инициирование или одновременное срабатывание всего объема ЭВ).

Кроме того, информация о продуктах срабатывания ЭВ представляет интерес для изучения протекающих при этом химических процессов. В том случае, когда продукты получены не при экстремальных условиях (высокие давления и температуры) они несут информацию о химизме инициирования ЭВ. Поэтому при

¹ Тверьянович Андрей Станиславович, канд. хим. наук, доцент каф. лазерной химии и лазерного материаловедения Химического ф-та СПбГУ, e-mail: andr.tver@yahoo.com
Tverjanovich Andrey S., PhD (Chem), associate professor, department of laser chemistry and laser materials science St. Petersburg State University, Chemical faculty, e-mail: andr.tver@yahoo.com

² Аверьянов Анатолий Олегович, аспирант каф. лазерной химии и лазерного материаловедения Химического ф-та СПбГУ, e-mail: andr.tver@yahoo.com

Averyanov Anatolii O., post-graduate student, department of laser chemistry and laser materials science St. Petersburg State University, Chemical faculty, e-mail: andr.tver@yahoo.com

³ Илюшин Михаил Алексеевич, д-р хим. наук, профессор, каф. химии и технологии органических соединений азота СПбГТИ(ТУ), e-mail: explaser1945@yandex.ru

Ilyushin Mikhail A., Dr Sci (Chem), Professor, department of chemistry and technology of organic compounds of nitrogen, St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), e-mail: explaser1945@yandex.ru

⁴ Тверьянович Юрий Станиславович д-р хим. наук, профессор, заведующий каф. лазерной химии и лазерного материаловедения Химического ф-та СПбГУ, e-mail: andr.tver@yahoo.com
Tverjanovich Yuri S., Dr Sci (Chem), Professor, Head of department of laser chemistry and laser materials science St. Petersburg State University, Chemical faculty, e-mail: andr.tver@yahoo.com

⁵ Смирнов Андрей Вячеславович, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. каф. химии и технологии органических соединений азота СПбГТИ(ТУ), e-mail: smirnov157@yandex.ru

Smirnov Andrey V., PhD (Chem), senior research, department of chemistry and technology of organic compounds of nitrogen, St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), e-mail: smirnov157@yandex.ru

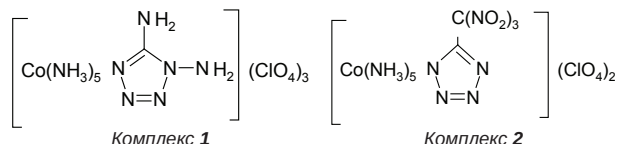
изучении этих продуктов особенно важно фиксировать условия их получения.

В последнее время интерес исследователей привлекают ЭВ, срабатывающие под действием лазерного излучения. Этот метод инициирования имеет ряд преимуществ перед традиционными (впрочем, также как и некоторые недостатки). К преимуществам, прежде всего, относится отсутствие необходимости в инженерных работах по прокладке электрических цепей или использованию одноразовых радиотехнических устройств. И в том, и в другом случае речь идет не только о необходимости дополнительных технических усилий, но и, что более существенно, об угрозе несанкционированного срабатывания.

Исследование продуктов разложения ЭВ под действием лазерного излучения представляет интерес и для обнаружения их следовых количеств, так как именно такие методы детектирования ЭВ успешно развиваются последнее время. Речь идет о спектроскопии лазерно-индуцированного пробоя (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) [2] и лазерно-индуцированной флуоресценции при фотофрагментации ЭВ (Photofragmentation – Laser-Induced Fluorescent, PF-LIF) [3].

Учитывая вышеизложенное, было проведено исследование оптических спектров продуктов лазерного разложения ЭВ. При этом особое внимание уделено выбору длины волны разлагающего лазерного излучения, так как состав продуктов может зависеть от того, какие именно структурные элементы комплекса возбуждаются в первую очередь.

В качестве объектов исследования были выбраны два аммината кобальта, а именно: перхлорат (1,5-диаминотетразоло- N^2) пентаамминкобальта (III) (комплекс 1) – с донорными заместителями в тетразольном цикле и перхлорат (5-тринитрометилтетразолато- N^2) пентаамминкобальта (III) (комплекс 2) – с акцепторным заместителем.



Эти комплексы являются энергонасыщенными соединениями со скоростями детонации, превышающими 7,5 км/с (для промышленных иницирующих взрывчатых веществ (ИВВ) азида и стифната свинца максимальная скорость детонации ~ 5,5 км/с). По чувствительности к механическим воздействиям они находятся на уровне современных мощных бризантных взрывчатых веществ, то есть они более безопасны, чем промышленные ИВВ. Вещества 1 и 2 имеют короткий участок перехода горения в детонацию и отвечают основным требованиям к взрывчатым веществам для безопасных средств иницирования [4]. По результатам облучения импульсным лазером (время импульса $2 \cdot 10^{-3}$ с, длина волны 1,06 мкм) пресованных зарядов комплексы 1 и 2 можно отнести к светочувствительным энергонасыщенным материалам, что предполагает принципиальную возможность их использования в безопасных оптических средствах иницирования [5]. Однако механизм взаимодействия когерентного излучения с амминатами кобальта не изучен. Исследование такого взаимодействия на примере солей 1 и 2 является актуальным, поскольку представляет как теоретический, так и практический интерес.

2. Методика эксперимента

Синтез комплексов проводился по следующей методике:

Перхлорат (1,5-диаминотетразоло- N^2) пентаамминкобальта (III) (2). 0.5 г перхлората аквапентаамминкобальта (III) растворяют при нагревании в 5 мл 1 %

хлорной кислоты и добавляют к полученному раствору при перемешивании 0.5 г 1,5-диаминотетразола. Реакционную смесь нагревают на кипящей водяной бане и выдерживают в течение 4 час. при той же температуре. Затем реакционную массу охлаждают до 15 °С, выпавший осадок отфильтровывают, промывают этанолом 2х5 мл и перекристаллизовывают из 1 % хлорной кислоты. Выход 62 %. ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 3304 m, 1376 m (NH_3 , Tz), 1072 m (ClO_4^-), 1628 m (C=N), 3104 w, 1664 w (NH_2). Спектр ЯМР 1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 3.68 (9H, NH_3 экв.); 3.52 (3H, NH_3 акс.); 6.90 (2H, NH_2 -C); 7.45 (2H, NH_2 -N). Найдено, %: C 2.3; H 3.7; N 28.2. $C_{11}H_{19}Cl_3CoN_{11}O_{12}$. Вычислено, %: C 2.2; H 3.5; N 28.0

Комплекс 1 – желтое кристаллическое вещество, растворимо в горячей воде и диметилсульфоксиде, разлагается щелочами, температура начала интенсивного разложения 216 °С

Перхлорат (5-тринитрометилтетразолато- N^2) пентаамминкобальта (III) (2). 0.5 г перхлората аквапентаамминкобальта (III) растворяют при нагревании в 5 мл 1 % хлорной кислоты и добавляют к полученному раствору при перемешивании 0.6 г 5-тринитрометилтетразола. Реакционную смесь нагревают на кипящей водяной бане и выдерживают в течение 3 час. при той же температуре. Затем реакционную массу охлаждают до 15 °С, выпавший осадок отфильтровывают, промывают этанолом 2х5 мл и перекристаллизовывают из 1 % хлорной кислоты. Выход 48 %. Спектр ЯМР 1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 3.75 (9H, NH_3 экв.); 3.58 (3H, NH_3 акс.). Найдено, %: C 4.4; H 2.9; N 30.1. $C_2H_{15}Cl_2CoN_{12}O_{14}$. Вычислено, %: C 4.3; H 2.7; N 29.9

Комплекс 2 – желтое кристаллическое вещество, растворимо в горячей воде и диметилсульфоксиде, разлагается щелочами, температура начала интенсивного разложения 132 °С.

Спектры оптического поглощения водных растворов комплексов в УФ и видимом диапазонах измеряли на спектрофотометре Shimadzu «UV3600». ИК спектры поглощения измеряли на ИК-Фурье спектрометре Thermo Scientific «Nicolet 8700» с использованием приставки однократного НРВО. Для этого водный раствор комплексов капают на площадку НРВО, высушивают при комнатной температуре и измеряют спектры.

Для обработки комплексов лазерным излучением, водные растворы комплексов с концентрацией 0.022 моль/л помещают в специальную кювету объемом ~0.2 см 3 и облучают лазером с длиной волны 470 нм (лазерный диод мощностью 200 мВт) и 355 нм (Nd: YAG лазер с диодной накачкой и утроением частоты, частотой импульсов 5–8 кГц и мощностью в импульсе 1 Вт). Облучение проводилось до визуального наблюдаемого изменения цвета раствора или его помутнения. В случае облучения растворов комплексов монохроматическим светом с длиной волны 470 нм время облучения составляло около 8 час., при облучении светом с длиной волны 355 нм, время облучения составляло около 30 мин.

Спектры ИК поглощения продуктов облучения измеряли так же, как и исходных комплексов.

3. Экспериментальные данные и обсуждение результатов.

3.1. Спектры оптического поглощения исходных комплексов в УФ и видимом диапазонах. На рисунке 1а приведены экспериментальные спектры поглощения водных растворов комплексов 1, 2 с концентрацией 0.0055 моль/л. Спектры, приведенные на рисунках 1б и 1в, являются результатом разложения экспериментальных спектров с учетом того, что экспериментальные спектры являются суперпозицией поглощения вызванного $d-d$ переходами в катионе Co^{3+} и поглощением вызванным переносом заряда лиганд-металл. Поглощение, связанное с переносом заряда частично перекрывает, маскирует коротковолновый пик, связанный с $d-d$ переходом. На рисунке 1б приведено поглощение, обусловленное $d-d$ переходами в катионе Co^{3+} в ок-

таздрическом окружении, а на рисунке 1в приведен край поглощения связанный с переносом заряда лиганд-металл.

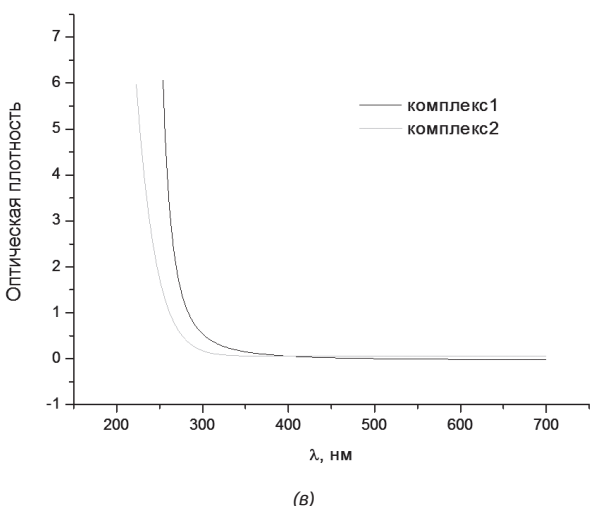
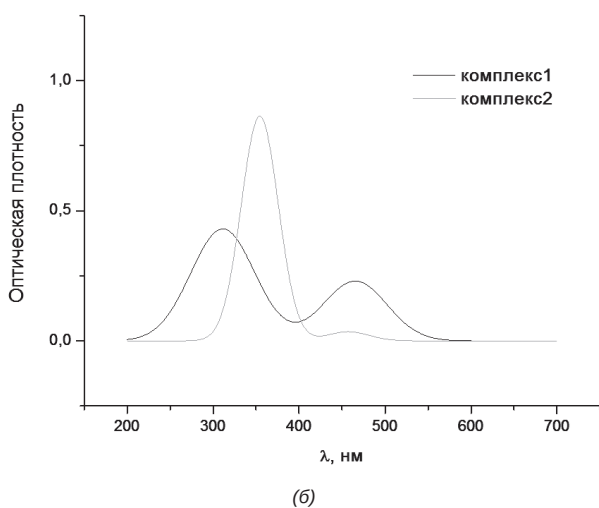
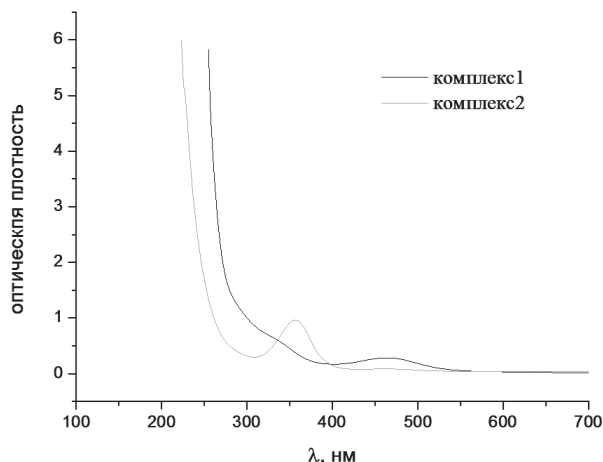


Рисунок 1. Спектры поглощения комплексов 1 и 2 в УФ и видимом диапазонах. (а) – спектры поглощения водных растворов комплексов 1 и 2. Результаты разложения экспериментальных спектров на вклады, связанные с электронными d-d переходами (б) и связанные с переносом заряда лиганд-металл (в).

Как видно из рисунка 1б, спектральное положение низко энергетичного пика практически не зависит от характера лигандов и составляет 455–466 нм, что близко к значению для перехода ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ для комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (472 нм [6]). В то же время положение высоко энергетичного пика сильнее зависит от состава комплекса и варьируется в диапазоне от 310 до 355 нм, что, однако, также близко к значению для перехода ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ для комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (338 нм [6]). Спектральное положение максимума пика поглощения обусловленного переносом заряда находится в области жесткого УФ и характеризуется высоким коэффициентом экстинкции, что затрудняет его определение, так, например, для комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ максимум данного пика лежит в области 220 нм [7].

3.2. ИК спектры поглощения исходных комплексов. ИК спектры поглощения исходных комплексов 1, 2 приведены сплошной черной линией на рисунках 2а и 2б соответственно.

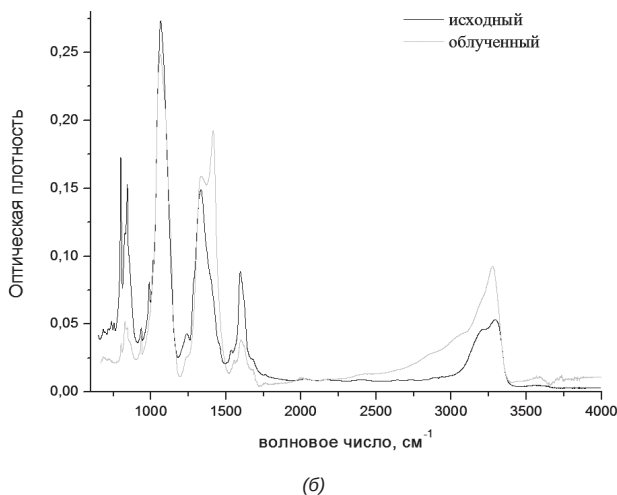
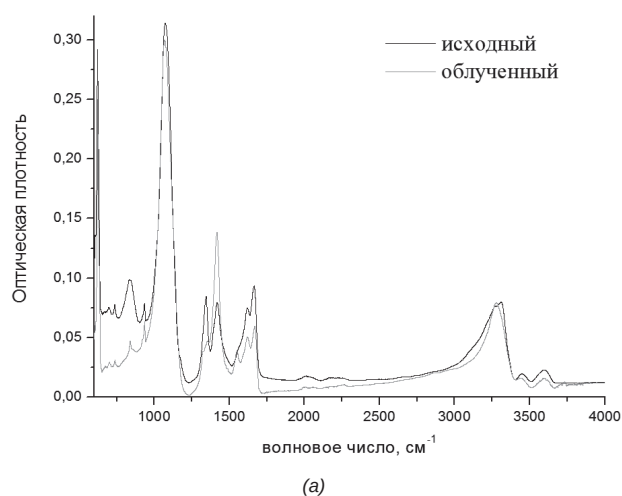


Рисунок 2. ИК спектры поглощения комплексов 1-2. а – спектры поглощения комплекса 1, б – спектры поглощения комплекса 2. Черные кривые – спектры исходных комплексов, зеленые кривые – спектры продуктов фоторазложения излучением лазера с длиной волны 355 нм.

Анализ полученных спектров проводился на основе литературных данных о характеристических колебаниях определенных групп, литературных данных об ИК спектрах данных и сходных комплексов, а также на основе изменения спектров при изменении состава внутрисферных и внешнесферных лигандов. Представленные спектры характеризуются следующими основ-