

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 7

Том 75
июль
2009

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Шпальта редколегії

- БІЛОУС А.Г. Деякі тенденції розвитку функціональних матеріалів на основі складних оксидних систем 3

Неорганічна та фізична хімія

- ВОЛКОВ С.В., ФОКІНА З.А., ПЕХНЬО В.І., ЯНКО О.Г., ХАРЬКОВА Л.Б., ДЕМЧЕНКО П.Ю., АКСЕЛЬРУД Л.Г., ГЛАДИШЕВСЬКИЙ Р.С. Синтез і будова нових халькогенбромідів осмію 15
- ШУЛЬГІН В.Ф., ЗУБ В.Я., ЛАРІН Г.М. Особливості будови і спектри ЕПР біядерних комплексів міді (II) з ацилдигідрозонами граничних дикарбонових кислот 19
- ХОМЕНКО Д.М., ДОРОЩУК Р.О., ЛАМПЕКА Р.Д. Синтез і будова координаційних сполук паладію з етиловим ефіром 5-(2-піридил)-1,2,4-триазол- α -ілоцтової кислоти 30
- СМОЛА С.С., РУСАКОВА Н.В., МАРЦИНКО О.Е., ЮДАНОВА І.В., КУЗЬМІН В.С., СЕЙФУЛЛІНА І.І., КОРОВІН Ю.В. Вплив координаційного оточення на 4f-люмінесцентні властивості гетероядерних Tb (III)—Ge (IV) комплексонатів 34
- МИРНА Т.А., ТОКМЕНКО І.І., ЯРЕМЧУК Г.Г., ПОНОМАРЕНКО О.А. Фазова діаграма та оптичні властивості в системі Li,Co—C₇H₁₅COO 40
- МІЩУК Д.О., В'ЮНОВ О.І., БІЛОУС А.Г. Мікроструктура та релаксорні властивості гетерозаміщених складних ніобатів (Sr,Ba,Na)Nb₂O₆ 45
- НЕДІЛЬКО С.А., ЗЕНЬКОВИЧ О.Г., ЗЕЛЕНЬКО М.А., ШАФОРОСТ Ю.А. Фазоутворення ВТНП-сполук складу LnBa₂Cu₃O_{7±δ} 49

Електрохімія

- ТКАЛЕНКО Д.А., ОМЕЛЬЧУК А.О., ВИШНЕВСЬКА Ю.П., КОМПАНІЧЕНКО Н.М. Комплексоутворюючі реагенти аналітичної хімії як інгібітори корозії металів 52
- КУБЛАНОВСЬКИЙ В.С., НІКІТЕНКО В.М., РУДЕНКО К.П. Електровідновлення *bis*-імінодіацетатних комплексів паладію (II) на паладієвому електроді 56

Органічна хімія

- БРИЦУН В.М., ЛОЗИНСЬКИЙ М.О. Регіоселективність циклоконденсацій N-арил-3-оксобутантіоамідів з азотвмісними 1,3-динуклеофілами 62
- ПАШИННИК В.Ю., КОЗЕЛ В.М., ШЕРМОЛОВИЧ Ю.Г. Взаємодія арил- і бензтіазоліл-2-трифторсульфуранів з N-триметилсілілізоціанатом 67

Содержание

Колонка редколлегии

БЕЛОУС А.Г. Некоторые тенденции развития функциональных материалов на основе сложных оксидных систем	3
--	---

Неорганическая и физическая химия

ВОЛКОВ С.В., ФОКИНА З.А., ПЕХНЬО В.И., ЯНКО О.Г., ХАРЬКОВА Л.Б., ДЕМЧЕНКО П.Ю., АКСЕЛЬРУД Л.Г., ГЛАДЫШЕВСКИЙ Р.Е. Синтез и строение новых халькогенбромидов осмия	15
ШУЛЬГИН В.Ф., ЗУБ В.Я., ЛАРИН Г.М. Особенности строения и спектры ЭПР биядерных комплексов меди (II) с ацилдигидразонами предельных дикарбоновых кислот	19
ХОМЕНКО Д.Н., ДОРОЩУК Р.А., ЛАМПЕКА Р.Д. Синтез и строение координационных соединений палладия с этиловым эфиром 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазол- α -илуксусной кислоты	30
СМОЛА С.С., РУСАКОВА Н.В., МАРЦИНКО Е.Э., ЮДАНОВА И.В., КУЗЬМИН В.Е., СЕЙФУЛЛИНА И.И., КОРОВИН Ю.В. Влияние координационного окружения на 4f-люминесцентные свойства гетероядерных Tb (III)—Ge (IV) комплексонатов	34
МИРНАЯ Т.А., ТОКМЕНКО И.И., ЯРЕМЧУК Г.Г., ПОНОМАРЕНКО А.А. Фазовая диаграмма и оптические свойства в системе Li,Co—C ₇ H ₁₅ COO	40
МИЩУК Д.А., ВЬЮНОВ О.И., БЕЛОУС А.Г. Микроструктура и релаксорные свойства гетерозамещенных сложных ниобатов(Sr,Ba,Na)Nb ₂ O ₆	45
НЕДИЛЬКО С.А., ЗЕНЬКОВИЧ О.Г., ЗЕЛЕНЬКО М.А., ШАФОРОСТ Ю.А. Фазообразование ВТНП-соединений состава LnBa ₂ Cu ₃ O _{7±δ}	49

Электрохимия

ТКАЛЕНКО Д.А., ОМЕЛЬЧУК А.А., ВИШНЕВСКАЯ Ю.П., КОМПАНИЧЕНКО Н.М. Комплексообразующие реагенты аналитической химии как ингибиторы коррозии металлов	52
КУБЛАНОВСКИЙ В.С., НИКИТЕНКО В.Н., РУДЕНКО К.П. Электровосстановление бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II) на палладиевом электроде	56

Органическая химия

БРИЦУН В.Н., ЛОЗИНСКИЙ М.О. Региоселективность циклоконденсаций N-арил-3-оксобутантиоамидов с азотсодержащими 1,3-динуклеофилами	62
ПАШИННИК В.Е., КОЗЕЛ В.Н., ШЕРМОЛОВИЧ Ю.Г. Взаимодействие арил- и бензтиазолил-2-трифторсульфуранов с N-триметилсилилизоцианатом	67

Contents № 7

Editorial board's column

- BELOUS A.G. Some trends in the development of functional materials based on complex oxide systems 3

Inorganic and Physical Chemistry

- VOLKOV S.V., FOKINA Z.A., PEHNJO V.I., YANKO O.G., KHARKOVA L.B., DEMCHENKO P.Yu., AKSELRUD L.G., GLADYSHEVSKII R.Ye. Synthesis and structure of new osmium chalcogen bromides 15
- SHULGIN V.F., ZUB V.Ya., LARIN G.M. Structure peculiarities and ESR spectra of binuclear complexes of copper (II) with acyldihydrazones of saturated dicarboxylic acids 19
- KHOMENKO D.N., DOROSHCHUK R.A., LAMPEKA R.D. Synthesis and structure of coordination compounds of palladium with ethyl ether of 5-(2-pyridine)-1,2,4-triazole- α -ylacetic acid 30
- MIRNAYA T.A., TOKMENKO I.I., YAREMCHUK G.G., PONOMARENKO A.A. Phase diagram and optical properties in system $\text{Li,Co}-\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$ 34
- SMOLA S.S., RUSAKOVA N.V., MARTSINKO E.E., YUDANOVA I.V., KUZMIN V.E., SEIFULLINA I.I., KOROVIN Yu.V. The influence of coordination environment 4f-luminescent properties of heteronuclear Tb (III)—Ge (IV) complexonates 40
- MISHCHUK D.O., V'YUNOV O.I., BELOUS A.G. Microstructure and relaxor properties of aliosubstituted complex niobates $(\text{Sr,Ba,Na})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 45
- NEDILKO S.A., ZEN'KOVICH O.G., ZELEN'KO M.A., SHAFOROST Yu.A. Phase formation of HTSC compounds $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ 49

Electrochemistry

- TKALENKO D.A., OMELCHUK A.O., VYSHNEVSKAYA Yu.P., KOMPANICHENKO N.M. Complexing agents in analytical chemistry as metal corrosion inhibitors 52
- KUBLANOVSKY V.S., NIKITENKO V.N., RUDENKO K.P. Electroreduction of bis-iminodiacetate complexes of palladium (II) on a palladium electrode 56

Organic Chemistry

- BRITSUN V.N., LOZINSKII M.O. Regioselectivity of N-aryl-3-oxobutanthioamides with nitrogencontaining 1,3-dinucleophiles cyclocondensations 62
- PASHINNIK V.Ye., KOZEL V.N., SHERMOLOVICH Yu.G. Interaction between aryl- and benzothiazolyl-2-trifluorosulfuranes and N-trimethylsilylizocyanate 67

Позиция редакции может не совпадать с точкой зрения авторов.
Авторы ответственны за содержание статей и сообщений.

Редколлегия журнала продолжает публикацию статей видных ученых и специалистов о тенденциях и перспективах развития приоритетных разделов современной химии. Автором представляемого читателям обзора по одному из интенсивно развиваемых разделов физикохимии твердого тела, а именно по сложным оксидным системам, которые находят широкое применение в различных областях техники, является известный ученый в этой области академик Национальной академии наук Украины А.Г.Белоус. В статье рассмотрено только незначительное количество проблем, которые связаны с созданием функциональных материалов на основе сложных оксидных систем. Анализ литературных данных, посвященных функциональным материалам, а также результаты экспериментов, полученные совместно с коллегами, позволяют автору утверждать, что разработка функциональных материалов является одним из приоритетных направлений развития неорганической химии.

УДК 546.562

А.Г. Белоус

НЕКОТОРЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ

На базе литературных данных, а также результатов, полученных автором, рассмотрены тенденции в разработке некоторых типов функциональных материалов на основе сложных оксидных систем. Анализируются возможные пути улучшения свойств не только уже известных функциональных (сверхвысокочастотные диэлектрики, литиевые проводники со структурой перовскита, пьезоэлектрики), но и новых материалов (мультиферроики, метаматериалы).

I. Введение

Функциональные материалы на основе неорганических соединений внесли решающий вклад в прогресс, который наблюдается в последние 15—20 лет в автоматике, электронике, сенсорике, спинтронике. Фундаментом нового поколения функциональных материалов на основе сложных систем окислов является неорганическая химия. Как отмечалось в работе [1], “для широкого круга химиков-неоргаников, занимающихся разработкой и совершенствованием функциональных материалов, конечной целью является не синтез химических соединений, а создание на их основе материалов с определенным комплексом структурно-чувствительных свойств”. Поэтому при разработке функциональных материалов главной целью является достижение необходимых свойств. В этом случае традиционная для неорганической химии последовательность состав—синтез—структура—свойства изменяется на противоположную.

Функциональные материалы включают много разных классов соединений. В данной статье

будут рассмотрены вопросы, относящиеся только к кристаллическим неорганическим системам на основе сложных оксидов. Ограничимся диэлектрическими материалами и частично ионными проводниками. Кристаллические диэлектрики, исходя из структурных особенностей, условно можно разделить на centrosymmetric и noncentrosymmetric. Centrosymmetric — это линейные диэлектрики (например, параэлектрики замещения, параэлектрики порядок—беспорядок), то есть такие, свойства которых изменяются линейно под действием внешних полей (электрических, механических и т.д.). Noncentrosymmetric — это нелинейные диэлектрики (например, материалы, в которых проявляется спонтанно поляризованное состояние, или спонтанная намагниченность), их свойства изменяются нелинейно под действием внешних полей [2]. В этой работе будут освещаться вопросы, относящиеся к линейным и нелинейным диэлектрикам, а также к ионопроводящим материалам. Наконец, рассматриваемые

© А.Г. Белоус, 2009

вопросы будут относиться только к поликристаллическим системам.

Условно исследования, направленные на разработку функциональных материалов, в частности, на основе сложных оксидных систем, можно разделить на два направления: улучшение характеристик уже существующих функциональных материалов за счет, например, оптимизации условий синтеза; разработка новых материалов с ценными электрофизическими свойствами.

Во второй главе обзора рассмотрены вопросы, относящиеся к улучшению характеристик уже существующих материалов, в частности, изучены особенности фрактальной структуры, которую образуют наночастицы при синтезе из растворов, процессы, протекающие на границе зерен в поликристаллических системах. На соединениях со структурой дефектного перовскита показана перспективность применения метода “структурного дизайна” для управления электрофизическими свойствами. Приведены примеры наноупорядочения в кристаллических системах, дана информация о путях улучшения свойств пьезоматериалов.

Третья глава посвящена разработке новых материалов, в частности, мультиферроиков и метаматериалов, которые активно исследуются в настоящее время.

II. Пути улучшения свойств известных функциональных материалов

Значительное внимание при синтезе наночастиц как исходных реагентов для получения керамики уделяется проблемам самоупорядочения. Следует отметить, что 7-ая рамочная Европейская программа содержит раздел “Нанотехнология”, в котором изучаются вопросы упорядочения и самоупорядочения. Синтез — это термодинамически неравновесный процесс, поэтому, влияя на него, можно изменять образуемую наночастицами фрактальную структуру. Тип фрактальной структуры может значительно влиять на свойства как наночастиц, так и поликристаллических материалов на их основе. В качестве модельного объекта рассмотрим стабилизированный оксид циркония $ZrO-Y_2O_3$, который синтезировали последовательным и совместным осаждением гидроксидов из растворов, а также золь-гель методом. Установлено, что наночастицы могут образовывать поверхностные и массовые фракталы (рис. 1). В случае формирования поверхностных фракталов наблюдается значительное

количество контактов между наночастицами, что приводит к низкой скорости фильтрации и отмывки осадков [3]. Кроме того, при термообработке такие осадки образуют жесткие агрегаты, которые нуждаются в значительном механическом размоле, что недопустимо при синтезе наночастиц. В случае же образования массовых фракталов имеет место высокая скорость отмывки осадка, фильтрации и, что важно, после термообработки образуются “мягкие” осадки, которые не нуж-

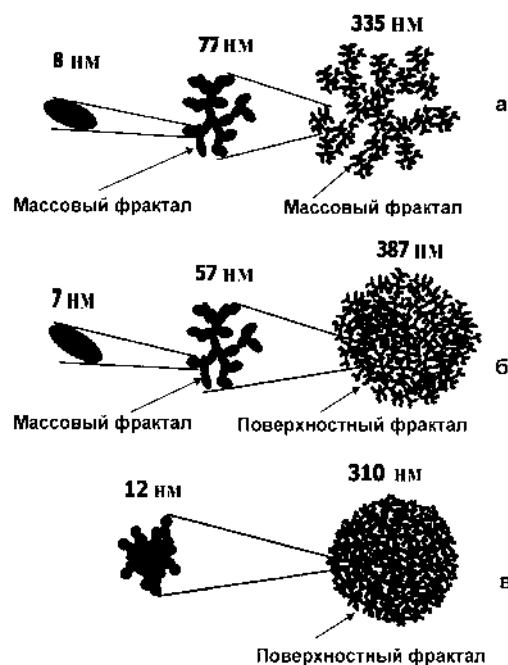


Рис. 1. Самоорганизация наночастиц в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ при синтезе из растворов: *a* — последовательное, *b* — совместное осаждение гидроксидов, *c* — золь-гель метод. $T=25^\circ C$.

даются в механическом размоле. При этом независимо от метода синтеза размеры частиц и рентгенограммы прокаленных при $600^\circ C$ образцов (рис. 2) практически одинаковы. Однако осадки, полученные при разных условиях, имеют различную скорость фильтрации (минимум на порядок), удельную плотность прессуемых и спеченных образцов. Соответственно и свойства керамики различны в зависимости от условий синтеза исходных наночастиц. Размеры наночастиц, безусловно, являются важной характеристикой. Однако на свойства наночастиц влияет много различных факторов, и один из них — это тип фрактальной структуры (тип самоупорядочения). Изучение са-

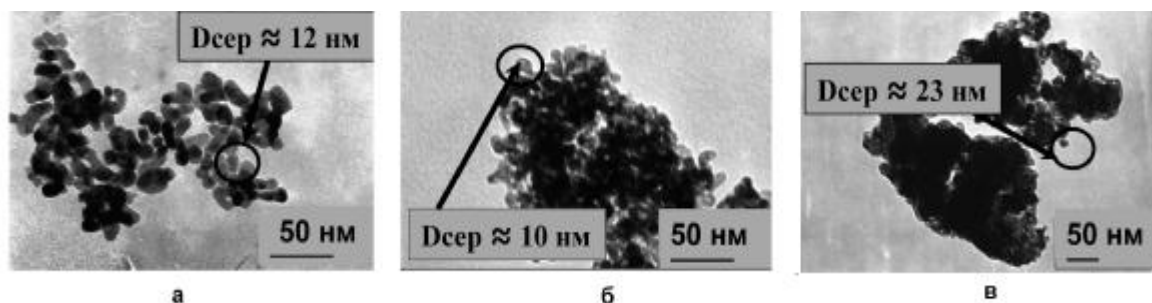


Рис. 2. Размеры наночастиц материалов системы $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$, синтезированных из растворов (прокаленных при $600^\circ\text{C}/1\text{ ч}$): *а* — последовательное, *б* — совместное осаждение гидроксидов, *в* — золь-гель метод.

моупорядочения наночастиц имеет важное научное и прикладное значение. Поэтому вопросы, относящиеся к исследованию условий упорядочения и самоупорядочения, которые имеют место при синтезе наночастиц различных систем, представляют значительный интерес.

Следует отметить, что при синтезе у наночастиц обнаруживаются необычные физические и химические свойства, что связано с проявлением так называемых “квантоворазмерных эффектов” [4, 5]. Последние возникают в том случае, когда размеры исследуемых систем близки к длине дебройлевских волн распространяющихся в них электронов, фононов или экситонов. Особый интерес представляют проводящие (электрон, ион), пьезоэлектрические, магнитные материалы, в которых наиболее четко могут проявляться отличия между объемными и наноразмерными материалами [6—8].

В ряде случаев при синтезе удастся влиять на форму частиц. Это позволяет синтезировать частицы с анизотропной формой, что особенно важно при получении ферромагнитных частиц, которые могут быть использованы в магнитной записи. Исследуются различные пути синтеза анизотропных наночастиц. Например, было показано, что при синтезе ферромагнитных материалов на основе гексаферрита бария, изменяя соотношение ионов $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в растворе, можно значительно влиять на форму частиц [9].

Важными проблемами являются синтез, изучение и применение таких нанообразований, как нанотрубки, квантовые точки, квантовые ямы, квантовые проводы [10, 11]. Все они активно изучаются, поскольку в будущем могут стать основой новой элементной базы для электроники, существенно повысить эффективность использова-

ния солнечной энергии [12].

Значительный интерес представляет синтез нанокристаллической керамики. Показано, в основном теоретически, что в нанокристаллической керамике следует ожидать принципиального повышения электрофизических параметров [13]. Это относится в первую очередь к проводящим системам [6, 14], пьезо- и магнитным материалам [15, 16]. Синтез нанокристаллической керамики является сложной научно-технологической проблемой. Использование наночастиц для синтеза объемных образцов часто не приводит к желаемому результату. В литературе относительно мало информации об объемных образцах с наноразмерными кристаллами. Нами было показано, что получение стабилизированного оксида циркония со структурой кубического флюорита, где в качестве исходных реагентов использовались наночастицы, приводит к образованию в керамике зерен больших размеров (10—15 мкм). При этом керамика имела значительную закрытую пористость. В то же время, незначительно изменяя химический состав, что приводит к появлению одновременно с кубической и тетрагональной фазы, можно получить высокоплотную керамику с размерами зерен около 300 нм (рис. 3). Эта керамика характеризуется высокой ионной и низкой электронной проводимостью при высоких температурах в широком интервале парциальных давлений кислорода [17]. Следует отметить, что есть теоретические работы, в которых отмечается, что в случае получения нанокристаллической керамики будет расти кислородная проводимость границ зерен [6]. Поэтому можно полагать, что исследования по созданию нанокристаллической керамики будут активно развиваться.

В объемной керамике значительный вклад в

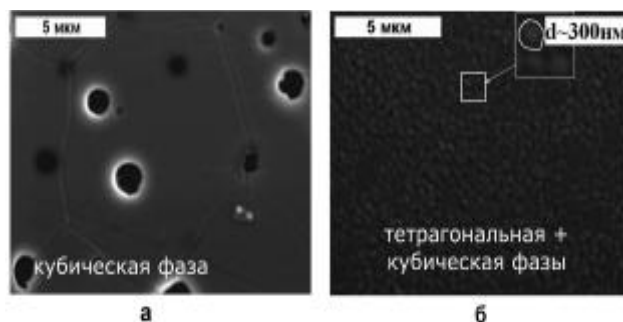


Рис. 3. Микрофотографии керамических образцов системы ZrO_2 — Y_2O_3 : а — кубическая фаза; б — смесь кубической и тетрагональной фаз.

свойства материалов могут вносить границы зерен. Например, при синтезе барий лантаноидных титанатов (структура тетрагональной калиевовольфрамовой бронзы) было показано, что если на границе зерен присутствует незначительное количество промежуточной фазы (рис. 4), то диэлектрические потери в сверхвысокочастотном (СВЧ) диапазоне существенно увеличиваются [18], что является недопустимым при использовании этих материалов для изготовления элементов современных систем связи. Установлено также, что на

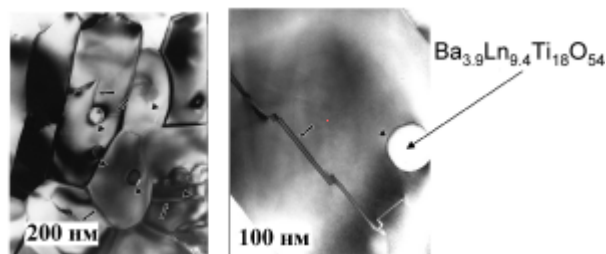


Рис. 4. Микрофотографии керамических образцов системы $Ba_{6-x}Sm_{8+2x/3}Ti_{18}O_{54}$ ($x=1.5$), спеченных при $1370^\circ C/1$ ч. Присутствует дополнительная фаза (треугольники) и структурные дефекты (стрелки) в зернах основной фазы.

границах зерен материалов на основе легированного титаната бария, в которых проявляется эффект положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС), в зависимости от величины концентрации доноров возникают дополнительные фазы ($La_2Ti_2O_7$, $Ba_6Ti_{17}O_{40}$) (рис. 5), значительно влияющие на электрофизические свойства материалов [19, 20]. Это позволило определить оптимальные пути синтеза, которые уменьшают негативное влияние дополнительных

фаз, возникающих на границе зерен, на свойства материалов. Следует отметить, что исследованию границ зерен и связанных с ними барьерных эффектов посвящены целые разделы в международных научных программах, что указывает на важность данной проблемы. Однако результатов подобных исследований в литературе относительно мало. Это связано с большими экспериментальными сложностями. Можно прогнозировать, что процессы, протекающие на границе зерен, будут активно исследоваться в будущем, поскольку эти данные позволяют существенно улучшить свойства керамических материалов.

Перспективен также метод “структурного дизайна”. Например, интересные результаты были получены авторами работы [21]. Они разработали концепцию “когерентного срастания” и применили ее для поиска новых оксидных материалов. Были рассмотрены кристаллохимические закономерности некоторых сложных перовскитов. В кристаллической структуре этих соединений можно

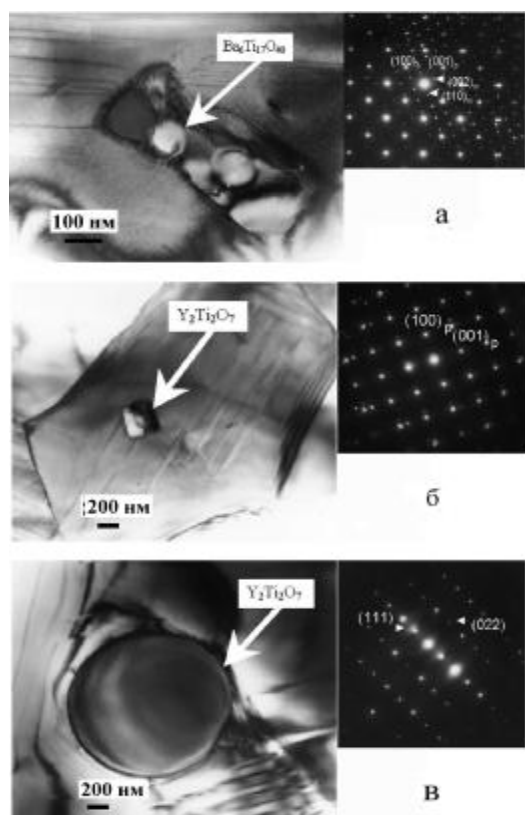


Рис. 5. Микрофотографии дополнительных фаз $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ и $Y_2Ti_2O_7$, которые выделяются на зернах керамики $Ba_{0.975}Y_{0.025}TiO_3$.

выделить фрагменты с разным строением, которые имеют определенный порядок вдоль оси третьего или четвертого порядка перовскитной субъединицы. При определенных условиях можно выстроить такую последовательность этих фрагментов, чтобы в результате получить различную структуру и свойства. Безусловно, при этом необходимо выполнять много условий, относящихся к структурной и химической совместимости рассматриваемых систем [21].

В результате проведенных исследований авторами были синтезированы более 100 новых сложных оксидов меди, из которых около 30 характеризовались сверхпроводящими свойствами.

Можно привести еще один пример “структурного дизайна”. При исследовании соединений, кристаллизующихся в структуре дефектного перовскита, характерной особенностью которых является значительное количество вакансий в подрешетке А перовскита ($(\text{Ln}_{2/3-x}\text{M}_{3x})\text{TiO}_3$, $(\text{Ln}_{2/3-x}\text{M}_{3x})(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$), были выявлены интересные закономерности: возможность размещения щелочных ионов Li^+ в кристаллохимическом положении, в котором не выполняются стерические требования [22, 23]; ионы разных металлов, находящиеся в одной кристаллической подрешетке, могут выполнять различную роль — одни отвечают за формирование структуры, другие обеспечивают стабильность данной структуры при высокой температуре [24]; проводя частичное гетеровалентное замещение в одной кристаллической подрешетке, можно влиять на фононный спектр [25]. Это позволило в пределах одной структуры (например, перовскита) и близких химических составов целенаправленно изменять свойства материалов от ионных проводников до сверхвысокочастотных (СВЧ) диэлектриков и сегнетоэлектриков–полупроводников (рис. 6) [26]. Этот подход позволил также впервые синтезировать литийпроводящие материалы со структурой перовскита с высокой проводимостью при комнатной температуре (10^{-3} С/см). Следует отметить, что возможность такого структурного дизайна была выявлена как в титанатах, так и в ниобатах и танталатах со структурой дефектного

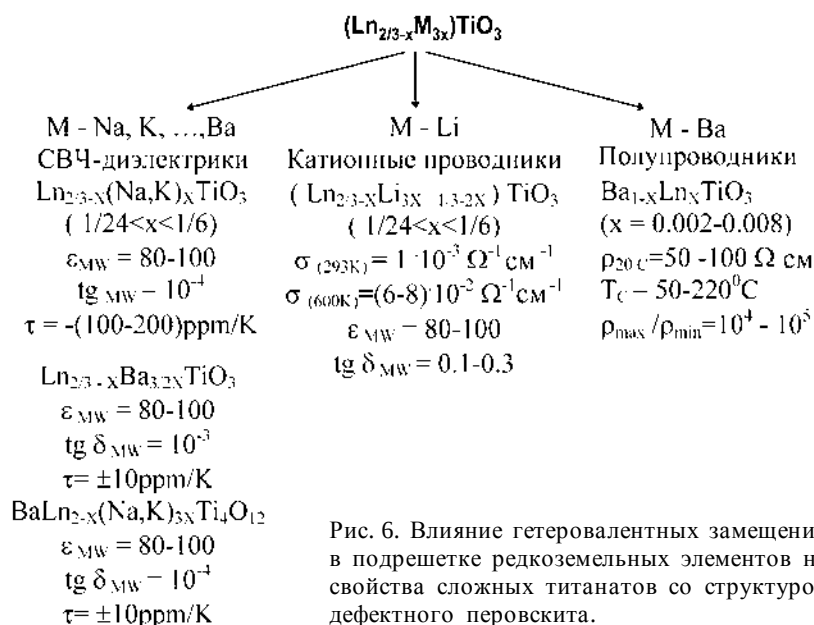


Рис. 6. Влияние гетеровалентных замещений в подрешетке редкоземельных элементов на свойства сложных титанатов со структурой дефектного перовскита.

перовскита [27—29]. Исследования, посвященные использованию метода “структурного дизайна”, являются интересными, эффективными при создании материалов с особыми свойствами и будут развиваться и в дальнейшем.

Ранее был рассмотрен пример самоупорядочения наночастиц, которое возникает в процессе их синтеза. Следует отметить, что процессы нанопорядочения (спонтанного упорядочения) могут иметь место не только при синтезе наночастиц, но и в синтезированных поликристаллических (объемных) системах. Это нанопорядочение может вносить значительный вклад в свойства материалов. Как пример, рассмотрим сложные ниобаты со структурой перовскита $\text{Ba}_3(\text{MnNb}_2)\text{O}_9$, где М — Со, Zn, Mg. В настоящее время эти системы активно изучаются с целью создания на их основе высокодобротных термостабильных диэлектриков для сантиметрового и миллиметрового диапазонов [30, 31]. Танталсодержащие перовскиты имеют экстремально высокие значения электрической добротности в СВЧ-диапазоне ($Q \cdot f \geq 300000$), что особенно важно при использовании в системах связи сантиметрового и миллиметрового диапазонов [32], но их высокая стоимость значительно сдерживает внедрение в современные системы связи. Одним из возможных направлений решения этих проблем является разработка ниобийсодержащих перовскитов. К сожалению, они имеют относительно низкую величину добротности в СВЧ-диапазоне.

Однако недавно было показано, что в ряде случаев эти материалы могут характеризоваться высокими значениями Q [33]. К сожалению, повторяемость результатов была низкой и причина этого была неизвестна. Для выяснения возможности получения высоких значений Q в ниобийсодержащих перовскитах нами было исследовано влияние незначительного отклонения от стехиометрии в катионных подрешетках на электрофизические свойства [34] и было показано, что в $\text{Ba}_3(\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2)\text{O}_{9+\delta}$ при $x < 0$ образуется многофазная система, которая характеризуется высоким значениям Q (рис. 7). Было установлено, что при

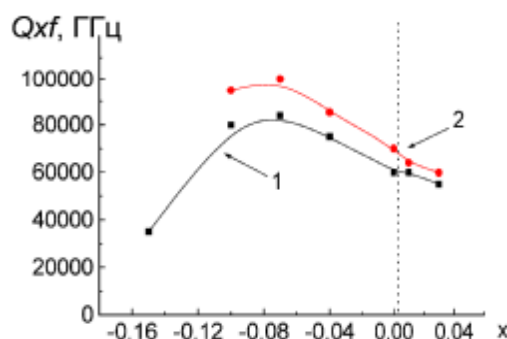


Рис. 7. Влияние нестехиометрии (x) на величину электрической добротности ($Q \cdot f$) системы $\text{Ba}_3(\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2)\text{O}_{9+\delta}$ в СВЧ-диапазоне: 1 — частота измерения 10 ГГц; 2 — 58 ГГц.

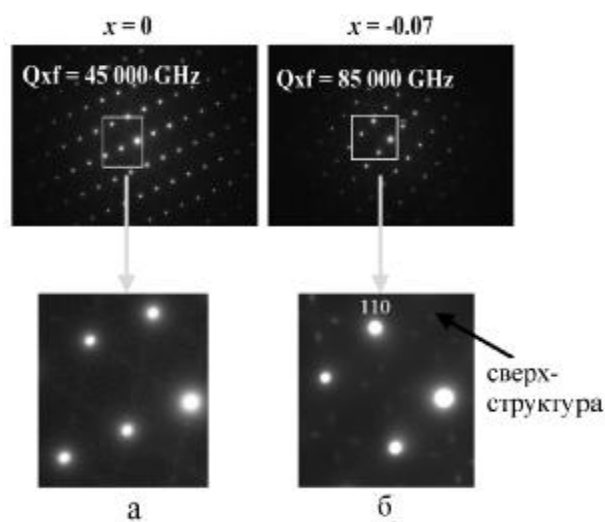


Рис. 8. Электронные дифрактограммы материалов системы $\text{Ba}_3(\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2)\text{O}_{9+\delta}$ при $x=0$ (а) и $x=-0.02$ (б), снятые в направлении $[110]$ элементарной ячейки перовскита. Стрелками обозначены сверхструктурные рефлексы.

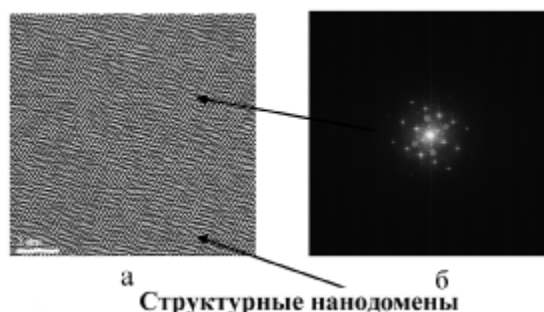


Рис. 9. ТЕМ-изображение нанодоменной структуры $\text{Ba}_3(\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2)\text{O}_{9+\delta}$ при $x = -0.07$ (а) и электронная дифрактограмма в области структурного нанодомена (б).

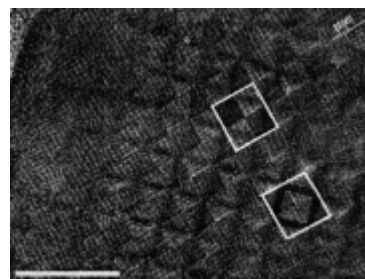


Рис. 10. ТЕМ-изображение сверхрешетки типа шахматной доски $(\text{Nd}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{TiO}_3$. Длина черты 20 нм [35].

$x < 0$ параллельно с образованием дополнительных фаз (что плохо) происходит частичное упорядочение ионов ниобия и кобальта (рис. 8), которое положительно влияет на величину Q . При этом образуются структурные нанодомены размерами не более 5 нм (рис. 9), в которых ионы кобальта и ниобия упорядочены [35, 36], что и приводит к росту величины Q в нестехиометрических составах (рис. 7). Как видно из этого примера, в кристаллических материалах может существовать еще один уровень упорядочения (наноразмерный), и это может приводить к значительному влиянию на электрофизические свойства. Фактически для химиков-неоргаников появляется еще одна возможность управлять свойствами материалов, влияя на упорядочение на наноуровне. Можно полагать, что нанопорядочение в поликристаллических материалах приводит как к позитивному, так и к негативному влиянию на свойства. Еще один пример нанопорядочения в поликристаллических системах приводят авторы работы [37]. Они показали, что в соединениях $\text{Nd}_{1/2}\text{Li}_{1/2}\text{TiO}_3$, которые характеризуются высокой проводимостью

по ионам лития [24], образуется необычная, так называемая шахматная структура (рис. 10). Сегодня сложно говорить о природе этого явления, а тем более о возможности его практического использования. Но, безусловно, подобные исследования со временем приведут к важным научным и практическим результатам. Поэтому такого рода явления будут активно изучаться — как пути их достижения, так и, наоборот, избавления от них (изменяя химический состав, вводя специальные примеси, используя особые режимы синтеза).

Следует также остановиться на пьезоматериалах, которые нашли широкое применение в различных отраслях техники, и области их использования со временем только расширяются. Известно, что на сегодняшний день наибольшее распространение получили пьезоматериалы на основе твердых растворов титаната-цирконата свинца. Авторами [38] впервые были синтезированы новые сегнетоэлектрические материалы цинк-ниобат свинца ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$) и магний-ниобат свинца ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$), на основе которых были получены монокристаллические пьезоэлектрики ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{—PbTiO}_3$, $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{—PbTiO}_3$) с экстремально высокими свойствами [39, 40]. В частности, эти материалы характеризовались высокими пьезо- ($d_{33} > 2500$ пКл/Н) и электромеханическим ($k_{33} > 94\%$) коэффициентами. В технике, как правило, используются поликристаллические материалы. Их недостатком является то, что пьезоэлектрические параметры, по сравнению с монокристаллами, значительно ниже. Это связано с различной ориентацией частиц в керамике. Сейчас проводятся активные исследования по созданию текстурированной керамики, в частности, на основе $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{—PbTiO}_3$, в результате которых удалось значительно улучшить параметры поликристаллических пьезоматериалов. Например, авторам работы [41] удалось получить текстурированную пьезокерамику с коэффициентом $d_{33} \approx 1600$ пКл/Н. В ближайшее время исследования по созданию пьезотекстурированных материалов, а также наноматериалов на основе $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{—PbTiO}_3$ будут активно развиваться, поскольку они позволят существенно повысить пьезокоэффициенты по сравнению с известными материалами на основе твердых растворов титаната-цирконата свинца, что чрезвычайно важно для технического применения.

Отдельной проблемой является разработка пьезоматериалов (и других функциональных ма-

териалов), которые не содержат свинец. Исследования в этом направлении активно проводятся и будут осуществляться в дальнейшем во многих лабораториях мира [42, 43]. Это связано, в первую очередь, со стремлением улучшить экологическую ситуацию, хотя характеристики таких пьезоматериалов на сегодняшний день уступают свинецсодержащим.

III. Новые функциональные материалы: мультиферроики, метаматериалы

Параллельно с исследованиями, направленными на улучшение характеристик уже существующих функциональных материалов, важными являются исследования новых материалов. Для примера остановимся только на двух группах материалов — мультиферроиках и метаматериалах.

Мультиферроики — это материалы, в которых одновременно проявляются и сегнетоэлектрические, и магнитные свойства [44]. Исследования в этом направлении ранее уже проводились. Однако в настоящее время эта проблема стала одним из чрезвычайно важных направлений исследований как для химиков, так и для физиков, и в последние два года на международных конференциях по функциональным материалам работают отдельные секции, посвященные мультиферроикам.

Первая информация о возможности существования веществ, в которых молекулы имели бы одновременно электрический и магнитный моменты, была представлена С.А. Богуславским еще в 1916—1917 гг. [45]. Синтез железосодержащих сегнетоэлектриков $[\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3, \text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3]$, в которых одновременно с сегнетоэлектрическими свойствами наблюдается антиферромагнитное упорядочение, впервые был выполнен Г.А. Смоленским с сотрудниками в 1958 г. [46]. В русскоязычной научной литературе эти материалы назывались сегнетомагнетиками. Параллельно авторами работ [47, 48] проводилось детальное изучение кристаллохимических и электрофизических свойств BiFeO_3 . Было показано, что BiFeO_3 кристаллизуется в структуре перовскита и одновременно является сегнетоэлектриком ($T_c \approx 850^\circ\text{C}$) [49] и антиферромагнетиком ($T_n \approx 380^\circ\text{C}$) [46].

Авторами [50, 51] теоретически рассмотрен вопрос о спектре колебаний поляризации и намагниченности в сегнетоферромагнетиках, в основу положены уравнения движения для векторов поляризации и намагниченности. Исследованы из-

менения спектра под влиянием внешних полей (электрического и магнитного), а также за счет взаимного влияния электрической и магнитной подсистем друг на друга. При этом теоретически показана возможность резонансного поглощения энергии электрического поля на частоте спиновых колебаний и поглощение магнитного поля на частоте сегнетоэлектрических колебаний. Эти данные указывают на принципиальную возможность взаимодействия электрической и магнитной подсистем, что открывает новые перспективы для различного применения сегнето[ферро]магнитных материалов. До конца 70-х годов прошедшего века было синтезировано значительное количество соединений, которые характеризовались одновременным электрическим и магнитным упорядочением [52]. Основным недостатком известных материалов — слабое проявление в них сегнетоэлектрических и магнитных свойств, причем в разных температурных интервалах, — не позволяет использовать их в технике. Это привело к снижению интереса к этим материалам. Однако в последнее время благодаря новым технологическим и экспериментальным возможностям, а также перспективе создания на основе сегнетоманетиков чувствительных магнитных сенсоров, высокоэффективных элементов памяти, в которых запись ведется за счет сегнетоэлектрической подсистемы, а списывание информации — за счет магнитной подсистемы, научный интерес к этим материалам возрос [53]. Как альтернатива однофазным системам, начались исследования композиционных материалов, включая многослойные системы [54]. Взаимосвязь между сегнетоэлектрической и магнитной фазами в них реализуется через деформацию (косвенная связь), поскольку сегнетоэлектрическая фаза характеризуется пьезоэлектрическими свойствами [52].

Значительный научный и практический интерес представляет также синтез сегнетоманетических систем, в которых реализовались бы другие виды взаимодействия между сегнетоэлектрической и магнитной фазами. В связи с этим нами получены новые результаты [55] при исследовании многослойных систем на основе ферромагнитной пленки ($\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$), которая наносилась на сегнетоэлектрические подложки, характеризующиеся нелинейными электрическими свойствами ($\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$) и эффектом позитивного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС) ($\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$) (рис. 11). Впервые бы-

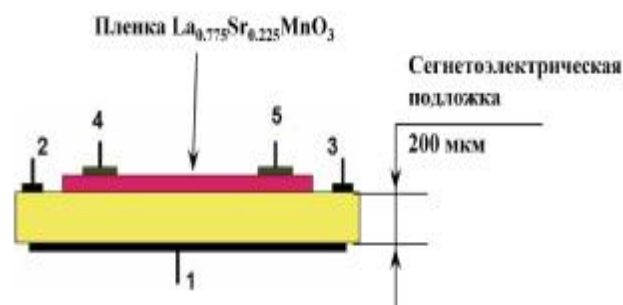


Рис. 11. Композиционные структуры на основе пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенной на сегнетоэлектрическую подложку: 1–3 — электроды для подачи электрического поля на сегнетоэлектрическую подложку; 4–5 — электроды для измерения свойств ферромагнитной пленки.

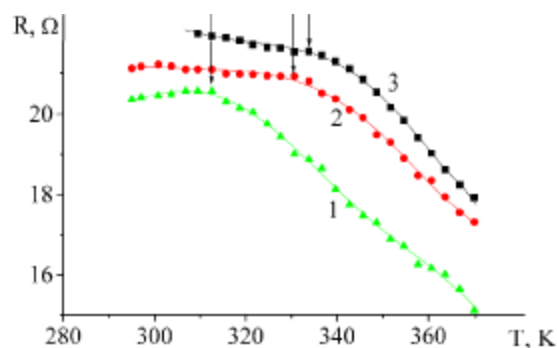


Рис. 12. Зависимость электрического сопротивления пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенной на подложку $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$, от температуры при приложении внешнего электрического поля $U=30$ В между электродами 1 и 2 (1); 2 и 3 (2); без внешнего электрического поля (3).

ло показано, что взаимодействие между сегнетоэлектрической и магнитной фазами может быть реализовано за счет ПТКС-эффекта (рис. 12). Можно прогнозировать, что исследования будут направлены на поиск, разработку и изучение новых сегнетоманетиков (мультиферроиков), причем химии-неорганики обязаны внести существенный вклад в решение этой проблемы. Особый интерес представляет разработка однофазных систем, в которых разные структурные фрагменты элементарной ячейки отвечали бы за возникновение сегнетоэлектрической и магнитной фаз. Это позволило бы синтезировать новые соединения, сегнетоэлектрические и магнитные свойства которых проявлялись бы в одном температурном интервале (в области комнатных температур), что обеспе-

чило бы эффективное взаимодействие электрической и магнитной подсистем.

При исследовании нестехиометрических систем на основе $\text{Ba}_3\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_{9+y}$ нами была показана возможность сосуществования кубического, гексагонального и смешанного перовскита в пределах одного зерна [56]. Это позволяет допустить, что если в природе в пределах одного зерна сосуществуют разные структуры, которым отвечает различный химический состав, то в пределах одной структуры возможно создание элементарной ячейки, которая состояла бы из двух частей и каждая из них отвечала бы за возникновение сегнетоэлектрических и магнитных свойств. Можно утверждать, что мультиферроики — это одна из самых “горячих” тем в области химии и физики сегнетоэлектрических и магнитных материалов на сегодняшний день.

Еще одна группа новых функциональных материалов, которые активно исследуются в настоящее время, — это метаматериалы, то есть материалы, свойства которых зависят не от химического состава, а от структуры. Причем под структурой понимают не кристаллическую структуру, а определенный дизайн различных материалов, соединенных в определенной последовательности. Метаматериалы не являются традиционными материалами. Часто это могут быть либо многослойные структуры, либо структуры, включающие несколько разных материалов, соединенных определенным образом в одной функциональной структуре и характеризующиеся свойствами, которые невозможно достичь в традиционных однофазных системах.

В качестве примера метаматериалов можно привести материалы, имеющие отрицательное значение показателя преломления, что запрещено “нормальной” физикой. Необычные свойства материалов с негативным показателем преломления были предсказаны теоретически еще в конце 70-х годов [54]. В приведенной работе был выполнен анализ поведения материалов с одновременно отрицательными значениями диэлектрической (ϵ) и магнитной (μ) проницаемостей и показано, что такие материалы могли бы характеризоваться отрицательным показателем преломления n и проявлять ряд необычных свойств. Следует отметить, что к тому времени не были известны эксперименты, в которых наблюдались бы вещества с $\epsilon < 0$ и $\mu < 0$. Поскольку электродинамика веществ с $\epsilon < 0$ и $\mu < 0$ представляла безусловный

интерес, то независимо от того, существуют ли такие вещества, они были рассмотрены [57] чисто формально и для них были установлены некоторые закономерности.

Анализ возможности существования различных знаков величин ϵ и μ в веществах показал [54], что одновременное $\epsilon > 0$ и $\mu > 0$ характерно для большинства изотропных диэлектриков. Случай, когда $\epsilon < 0$ и $\mu > 0$, является характерным как для плазмы в газообразном состоянии, так и для плазмы твердых тел [54—59]. В то же время изотропные вещества с $\mu < 0$ оставались все еще неизвестными.

После первой теоретической публикации [54] долго не наблюдалось научной активности по разработке таких материалов. Однако на рубеже XX и XXI веков научно-технический интерес к материалам с отрицательным показателем преломления существенно усилился. Поскольку природа не допускает существования изотропных материалов с отрицательным показателем преломления, как показал анализ [54—56], вещества с $\epsilon < 0$ и $\mu < 0$ необходимо искать в первую очередь среди гиротропных сред. Поэтому в настоящее время исследования по созданию сред, в которых бы проявлялись такие свойства, ведутся в направлении разработки метаматериалов [56—62], сверхвысокочастотных фотонных кристаллов [63—66] или создания многослойных структур [67—69].

Каждое из этих направлений имеет свои преимущества и недостатки. В частности, значительный интерес представляет разработка многослойных структур, в которых проявляется эффект отрицательного коэффициента преломления. Теоретически рассмотрена возможность создания многослойных структур на основе пленочных композиций металл—феррит—металл и феррит 1—феррит 2 [63, 64]. Было показано, что в таких многослойных наноразмерных композициях могут проявляться одновременно отрицательные значения ϵ , μ и n в микроволновом диапазоне частот, хотя остается много невыясненных вопросов. Появились сообщения [65, 66], что отрицательный коэффициент преломления может возникать в миллиметровом диапазоне (~ 150 ГГц) в манганитах со структурой перовскита $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$. Известно, что манганиты со структурой перовскита характеризуются эффектом колоссального магниторезистивного эффекта, но сообщение [66] о возможности реализации на их основе отрица-

тельных коэффициентов преломления является первым и, безусловно, требует дополнительного экспериментального подтверждения. В настоящее время существуют только определенные теоретические предвидения и первые экспериментальные попытки по созданию таких материалов. Решение этой проблемы, в значительной степени зависящее от усилий химиков-неоргаников, позволит создать магнитно-(электронно-) управляемые наноструктуры с отрицательным показателем преломления. Такие материалы (левосторонние среды) могут найти широкое применение в технике миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов. В частности, на их основе могут быть созданы элементы устройств для использования в связи, системах визуализации и в медицине [70—73]. Следует отметить, что теперь уже экспериментально подтверждена возможность создания фокусирующих систем с разрешающей способностью выше дифракционного лимита (эффект суперлинзы) на базе материалов с негативным показателем преломления [74—76].

Нами разработаны метаматериалы, которые могут применяться как высокочастотные нелинейные СВЧ-материалы [77]. Они одновременно включали твердые растворы $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$, которые были высокочастотными параэлектриками, и легированный титанат бария на основе $(\text{Ba}, \text{Y}, \text{Sr})\text{TiO}_3 + x\text{BN}$, с относительно низкими значениями удельного сопротивления при комнатной температуре и в котором эффект ПТКС проявлялся при невысоких температурах (60—70 °C). Это позволило впервые создать высокочастотные ($Q \cdot f \geq 10000$) резонансные элементы с высокой эффективной проницаемостью ($\epsilon_{\text{эф}} = 260$) и термостабильностью свойств ($TK\epsilon \approx 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) (рис. 13, а), а также высокими коэффициентами перестройки резонансной частоты ($f_{\text{рез}}$) электрическим напряжением (рис. 13, б).

Значительный интерес представляет создание, например, высокочастотных СВЧ-материалов, в которых бы наблюдалась дисперсия диэлектрической проницаемости по определенному закону при низком уровне диэлектрических потерь, то есть не выполнялся бы закон Крамерса–Кронига. Можно привести много других примеров материалов, которые желательно иметь, но их получение запрещено законами современной физики. Создание метаматериалов значительно расширяет горизонты практического использования материалов в технике. Поэтому исследования,

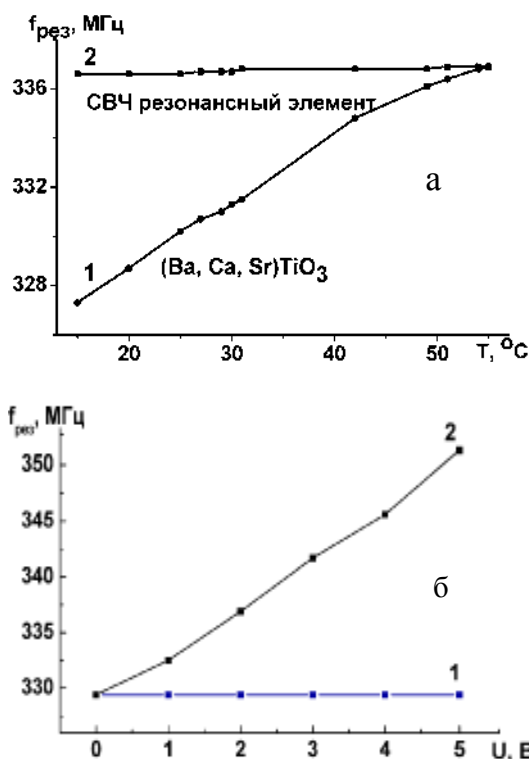


Рис. 13. Зависимости резонансной частоты ($f_{\text{рез}}$) коаксиального резонатора на основе параэлектрика $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ (1) и разработанного метаматериала (2) от температуры (а) и приложенного электрического напряжения (б).

направленные на синтез новых метаматериалов, будут активно развиваться в будущем.

IV. Заключение

В данной работе рассмотрено только незначительное количество проблем, которые связаны с созданием функциональных материалов на основе сложных оксидных систем. Вопросы, важные для каждого из классов функциональных материалов, детально не изучались. Сделаны акценты на некоторых проблемах, которые, по мнению автора, являются значительными. В последние годы опубликован ряд обзоров, посвященных разным аспектам разработки функциональных материалов [78—84]. Анализ литературных данных, научных докладов на международных конференциях, посвященных функциональным материалам, а также результаты экспериментов, полученные совместно с коллегами, позволяют автору утверждать, что разработка функциональных материа-

лов является одним из приоритетных направлений развития неорганической химии.

РЕЗЮМЕ. На основі літературних даних, а також результатів, отриманих автором, розглянуто тенденції в розробці деяких типів функціональних матеріалів на основі складних оксидних систем. Аналізуються можливі шляхи покращення властивостей як уже відомих функціональних (надвисокочастотні діелектрики, літєві провідники зі структурою перовскиту), так і нових матеріалів (мультифероїки, метаматеріали).

SUMMARY. On the basis of an analysis of literature data and result obtained by the author, trends in the development of some types of functional materials based on complex oxide systems are considered. Possible ways of improving the properties of both already known functional materials (microwave dielectrics, lithium conductors with perovskite structure, piezoelectric) and new materials (multiferroics, metamaterials) are analyzed.

1. Третьяков Ю.Д. // Успехи хим. наук. -2004. -73. -С. 899.
2. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков. -Киев: Виш. шк., 1980.
3. Кравчик К.В., Гомза Ю.П., Пашкова Е.В. и др. // Неорган. материалы. -2007. -43. -С. 307.
4. Klimov V.I. // Los Alamos Scienc. -2003. -28. -P. 214.
5. Yang Guo, Yan-Feng Zhang, Xin-Yu Bao et al. // Science. -2004. -306. -P. 1915.
6. Xin Guo, Rainer Waser // Progress in Materials Science. -2006. -51. -P. 151.
7. Chang Q.Sun // Progress in Solid State Chemistry. -2007. -35. -P. 1.
8. Hernandez R., Lopez E., Perianez A., Sierra G. // J. High Energy Phys. -2005. -5. -P. 11.
9. Белоус А.Г., Пашкова Е.В., Елиашинский В.А., Иванчик В.П. // Неорган. материалы. -2000. -36. -С. 431.
10. Sarent E.H. // Adv. materials. -2005. -71. -P. 515.
11. Galkin N., Margulis V., Shorokhov . // Phys. Solid State. -2002. -44. -P. 485.
12. Jung Yong Kim, In Jae Chung, Jai Kyeong Kim, Jae-Woong Yu. // Current Appl. Phys. -2006. -6. -P. 969.
13. Chevallier L., Grilli M. Luisi, Di Bartolomeo E., Traversa E. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. -2006. -3. -P. 393.
14. Knauth Ph. // Solid State Ionics. -2006. -177. -P. 2495.
15. Akdogan E.K. Ferroelectrics and Frequency Control IEEE Transactions. -2000. -47. -P. 881.
16. Gururaja S., Taya M. // J. Appl. Phys. -2007. -102. -P. 064910.
17. Belous A.G., Kravchik K.V., Pashkova E.V. et al. // Amer. Chem. Soc. Chem. Mater. B. -2007. -19. -P. 5179.
18. Belous A.G., Ovchar O.V., Valant M., Suvorov D. // J. Mater. Res. -2001. -16. -P. 2350.
19. Belous A., V'yunov O., Kovalenko L., Makovec D. // J. Solid State Chem. -2005. -178. -P. 1367.
20. Вьюнов О.И., Коваленко Л.Л., Белоус А.Г., Беляков В.Н. // Неорган. материалы. -2005. -41. -С. 93.
21. Абакумов А.М., Антипов Е.В., Ковда Л.М. и др. // Успехи хим. наук. -1995. -64. -С. 769.
22. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И. // Неорган. химия. -1987. -23. -С. 470.
23. Белоус А.Г., Гавриленко О.Н., Пашкова Е.В., Мирный В.Н. // Электрохимия. -2002. -38. -С. 479.
24. Белоус А.Г., Гаврилова Л.Г., Полянецкая С.В. и др. // Укр. хим. журн. -1984. -50. -С. 460.
25. Бутко В.И., Белоус А.Г., Евтушенко Н.П. и др. // Физика тв. тела. -1986. -28. -С. 1181.
26. Белоус А.Г. // Теорет. и эксперимент. химия. -1998. -34. -С. 331.
27. Belous A., Gavrilenko O., Pashkova E. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. -2006. -6. -P. 1552.
28. Белоус А.Г., Гавриленко О.Н., Пашкова Е.В. и др. // Неорган. материалы. -2004. -40. -С. 993.
29. Мишук Д.О., Вьюнов О.И., Овчар О.В., Белоус А.Г. // Там же. -2004. -40. -С. 1229.
30. In-Tae Kim, Yoon-Ho Kim. // J. Mater. Res. -1997. -12. -P. 518.
31. Cheol-Woo Ahn, Sahn nahm, Yun-Soo Lim et al. // J. Appl. Phys. -2002. -41. -P. 5277.
32. Hiroyuki Matsumoto, Hiroshi Tomura, Kikuo Wakino // Japan. J. Appl. Phys. -1991. -30. -P. 2347.
33. Kolodiaznyi T., Petric N., Belous A. et al. // J. Mater. Res. -2002. -17. -P. 3182.
34. Belous A.G., Ovchar O.V., Kramarenko O.V. et al. // Proc. 11 Europ. Meeting on Ferroelectricity, EMF. -2007. -Bled, Slovenia, 2007. -P. 52.
35. Belous A.G., Ovchar O.V., Kramarenko O.V. et al. // Ferroelectrics. -2008. -367. -P. 38.
36. Belous A., Ovchar O., Kramarenko O. et al. // Proc. Electroceram. XI, Manchester, UK. -2008. -P. A-003-O.
37. Guiton B.S., Davis P.K. // Nature materials. -2007. -6. -P. 586.
38. Смоленский Г.А., Аграновская А.И. // Журн. теорет. физики. -1954. -24. -С. 175.
39. Kuwata J., Uchino K., Nomura S. // Ferroelectrics. -1981. -37. -P. 579.
40. Shrout T., Chang Z.T., Kim M., Markgraf S. // Ibid. -1990. -12. -P. 63.
41. Sabolsky E.M., James A.R., Kwon S. et al. // Appl. Phys. Lett. -2001. -78. -P. 2551.
42. Kimura T., Fuse K. // Proc. 10th Europ. Meet. Electroceram., Toledo, Spain, 2006. -P. 2002.
43. Baudry S., Brinz T., Gunther M. et al. // Ibid. -2006. -P. 2006.
44. Schmid H. // Ferroelectrics. -1994. -162. -P. 665.
45. Богоуславский С.А. Избр. тр. по физике. -М.: Физматгиз. -1961. -С. 231.
46. Смоленский Г.А., Аграновская А.И. // Журн. эксперим.-теорет. физики. -1958. -28. -С. 1491.
47. Вевцев Ю.Н., Жданов Г.С., Соловьев С.П. // Кристаллография. -1960. -5. -С. 520.

48. Киселев С.В., Озеров З.П., Жданов Г.С. // Докл. АН СССР. -1962. -7. -С. 1255.
49. Федулов С.А., Веницев Ю.Н., Жданов Г.С. и др. // Кристаллография. -1962. -7. -С. 77.
50. Баряхтар В.Г., Чупис И.С. // Физика тв. тела. -1968. -10. -С. 3547.
51. Баряхтар В.Г., Чупис И.С. // Там же. -1969. -11. -С. 225.
52. Смоленский Г.А., Крайник Н.Н. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. -М.: Наука, 1968. -С. 184.
53. Ecrannstain W., Mathur N.D., Scott J.F. // Nature. -2006. -442. -P. 759.
54. Nan Ce-Wen, Bichurin M.I., Dong Shuxiang et al. // J. Appl. Phys. -2008. -103. -P. 031101.
55. Солопан С.А., Вьюнов О.И., Товстолыткин А.И. и др. // Неорг. материалы. -2007. -43. -С. 1389.
56. Belous A., Ovchar O., Kramarenko O. et al. // Proc. 5th Int. Conf. on Microwave Materials and Their Appl. "MMA-2008", Hangzhou, China, 2008. -P. 46.
57. Веселого В.Г. // Успехи физ. наук. -1967. -92. -С. 517.
58. Силин Р.А. // Радиотехника и электроника. -1960. -5. -С. 688.
59. Smith D.R., Padilla W.J., Vier D.C. // Phys. Rev. Lett. -2000. -81. -P. 4181.
60. Pendry J.B., Smith D.R. // Phys. Today. -2004. -57. -P. 37.
61. Shelby R., Smith D.R., Schultz S. // Science. -2001. -292. -P. 77.
62. Parazzoli C.G., Greigor R.B., Li K. et al. // Phys. Rev. Lett. -2003. -90. -P. 107401-1.
63. Houck A.A., Brock J.B., Chuang I.L. // Ibid. -2003. -90. -P. 137401-1.
64. Foteinopoulou S., Economou E.N., Soukoulis C.M. // Ibid. -2003. -90. -P. 107402-1.
65. ~~Patinku P.N., Aydin K., Otdary P.E. Setidid. S. Naibid.~~ -2003. -428. -P. 604.
- 66.
67. Chen J., Zhang B., Tang D. et al. // J. Magn. Magn. Mater. -2006. -306. -P. 368.
68. Pimenov A., Loidl A., Przyslupski P., Dabrowski B. // Phys. Rev. Lett. -2005. -95. -P. 247009.
69. Pimenov A., Loidl A., Gehrke K. // Ibid. -2007. -98. -P. 197401.
70. Shamoniina E., Solomar L. // J. Magn. Magn. Mater., -2006. -306. -P. 38.
71. Zhao H., Zhou J., Zhao Q. // Appl. Phys. Lett. -2007. -91. -P. 131107.
72. Wu R.X. // J. Appl. Phys. -2005. -97. -P. 076105.
73. Makhnovskiy D.P., Panin L.V. // J. Appl. Phys. -2003. -93. -P. 4120.
74. Lagarkov A.N., Kisev V.N. // Phys. Rev. Lett. -2004. -92. -P. 077401-1.
75. Grbic M., Elefthrades G.V. // Ibid. -2004. -92. -P. 117403-1.
76. Fang N., Lee H., Sun C., Zhang X. // Science. -2005. -308. -P. 534.
77. Дурилин Д.А. Дис. ... канд. хим.наук. -Киев, 2007.
78. Губин С.П., Коктаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. -2005. -74. -С. 539.
79. Третьяков Ю.Д. // Там же. -2003. -72. -С. 731.
80. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елесеев А.А. // Там же. -2004. -73. -С. 974.
81. Sugimoto M. // J. Amer. Ceram. Soc. -1999. -82. -P. 269.
82. Schoonman V. // Solid State Ionics. -2000. -135. -P. 5.
83. Knauth P., Tuller H.L. // J. Amer. Ceram. Soc. -2002. -85. -P. 1654.
84. Haerling G.H. // Ibid. -1999. -82. -P. 797.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 10.06.2009

УДК 546.94.24.23.14

С.В. Волков, З.А. Фокина, В.И. Пехньо, О.Г. Янко, Л.Б. Харькова, П.Ю. Демченко, Л.Г. Аксельруд, Р.Е. Гладышевский

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ ХАЛЬКОГЕНБРОМИДОВ ОСМИЯ *

В результате взаимодействия OsBr_4 с SeBr_4 , TeBr_4 , Se, Te в жидком бrome при 100°C получены два новых соединения — $\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$ (I) и $\text{OsTe}_2\text{Br}_{12}$ (II), идентифицированные химическим анализом, рентгенографически и охарактеризованные ИК-спектрами. Кристаллографические параметры: $a = 14.0464(2) \text{ \AA}$, $b = 11.05398(14) \text{ \AA}$, $c = 6.5034(9) \text{ \AA}$, $\beta = 112.2645(11)^\circ$ для соединения I; $a = 26.369(3) \text{ \AA}$, $b = 14.278(4) \text{ \AA}$, $c = 11.682(2) \text{ \AA}$, $\beta = 93.50(1)^\circ$ — для II. Сделано предположение о катион-анионном строении комплексов: $[\text{ЭBr}_3]_2^+ [\text{OsBr}_6]^{2-}$ со слабым связыванием $\text{Br}_3\text{Э}^{\delta+} \dots \text{Br}^{\delta-}$ (Э — Se, Te).

Настоящая работа посвящена новым халькогенбромидным соединениям осмия. В последнее десятилетие в литературе появилось достаточно много сведений о новых соединениях осмия с халькогенами. В одних фрагменты $\mu_3\text{-S}$ и $\mu_3\text{-Se}$ связывают три атома осмия [1—4], в других фрагменты $\mu\text{-S}$ и $\mu\text{-Te}$ связывают два атома осмия, в третьих сера и селен присоединяются к атому осмия в виде кольцевого фрагмента Э_4 [5]. Во всех этих соединениях осмий находится в низших степенях окисления, как, например, в пентаметилциклопентадиенильных соединениях $\text{CpOs}(\text{NO})\text{Э}_4$, полученных замещением ионов брома в нитрозобромидном комплексе $\text{CpOs}(\text{NO})\text{Br}_2$ на группировку Э_4 при реакции с $\text{Li}_2\text{Э}_4$ в неводных растворителях. Таким образом, халькогены оказываются весьма реакционноспособными в реакциях комплексообразования с переходными металлами, в частности с осмием.

Халькогенбромидные комплексы осмия до сих пор не были получены, в то время как халькогенхлориды, синтезированные в неводных средах хлоридов халькогенов, отличаются заметным многообразием. Состав и свойства халькогенхлоридных соединений осмия зависят от условий синтеза и от соотношения хлор/халькоген в реакционной среде. Так, в средах с избытком хлора образуются комплексы состава $\text{OsЭ}_2\text{Cl}_{12}$ или $[\text{ЭCl}_3]_2^+ [\text{OsCl}_6]^{2-}$ (Э — S, Se, Te) [6], где атомы халькогенов связаны с атомами хлора и выпол-

няют роль внешнесферных катионов ЭCl_3^+ , а в случае селена и теллура представляют часть квазиоктаэдрического узла атома халькогена. Октаэдр ЭCl_6 сильно искажен за счет преимущественно ионных связей $\text{Э} \dots \text{Cl}_{\text{мост}}$ с хлором из октаэдрического узла $\text{Os}(\text{IV})$ [6]. Такое “вторичное связывание” характерно и для индивидуальных тетрагалогенидов халькогенов, существующих в кристалле в виде тетрамеров $[\text{ЭHal}_4]_4$ (Hal — Cl, Br). Халькогенхлоридные комплексы осмия $[\text{ЭCl}_3]_2^+ [\text{OsCl}_6]^{2-}$ являются гетероядерными соединениями и существуют в виде димеров $([\text{SeCl}_3]_2^+ [\text{OsCl}_6]^{2-})_2$ и тримеров $([\text{TeCl}_3]_2^+ [\text{OsCl}_6]^{2-})_3$ [7].

В отличие от описанных выше комплексов, имеющих катион-анионное строение и относительно простой состав, халькогенхлориды, полученные в средах с избытком халькогена, имеют сложный, нестехиометрический состав и кластерное строение. Так, в растворе серы в монохлориде селена образуются в зависимости от температуры соединения $\text{Os}_2\text{S}_5\text{Se}_7\text{Cl}_5$ (100°C), $\text{Os}_2\text{S}_5\text{Se}_4\text{Cl}_4$ (200°C), а в растворе селена в монохлориде серы — $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_3\text{Cl}_8$ (100°C), $\text{Os}_3\text{S}_7\text{SeCl}_8$ (200°C) [8—9]. Последнее соединение в основе своей структуры содержит кластерное треугольное ядро $\text{Os}_3(\mu_3\text{-S})$, которое сохраняется в продуктах термических превращений, полученных при нагревании исходного комплекса в вакууме до 700°C [9]. В исходном соединении осмий находится в степени окисления (IV), а в продуктах термопревращений сте-

* Работа выполнена при финансовой поддержке совместного научного проекта НАН Украины и Российского фонда фундаментальных исследований № 30/08-РФФД.

пень окисления понижается до (II) с сохранением кластерного металл-халькогенидного остова $\text{Os}_3(\mu_3\text{-S})$.

Приведенные в статье результаты исследований по синтезу новых халькогенбромидных соединений осмия должны дополнить и расширить сведения по химии халькогенгалогенидов платиновых металлов.

Синтез халькогенбромидов осмия проводили в среде жидкого брома в Г-образных стеклянных реакторах. Нижнюю часть реактора с находящейся в ней реакционной средой нагревали до 100 °С, а холодная верхняя часть обеспечивала конденсацию паров брома. Образующиеся твердые продукты — мелкокристаллические порошки черного цвета — отделяли от жидкой фазы и сушили в вакууме. Для полученных соединений выполнен количественный элементный анализ. Осмий определяли гравиметрически после восстановления навесок соединений в токе водорода при температурах 20—1000 °С; хлор — аргентометрически в щелочных растворах, через которые пропускали отходящие при восстановлении газы; селен — иодометрически в пробах образцов, растворенных в концентрированной HNO_3 ; теллур — по разности.

Рентгеноструктурные исследования синтезированных соединений выполнить не удалось из-за отсутствия пригодных монокристаллов. Однако степень кристалличности соединений была достаточной для проведения рентгенофазового анализа. Массивы экспериментальных интенсивностей и углов отражений от поликристаллических образцов $\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$ и $\text{OsTe}_2\text{Br}_{12}$ получали с использованием автоматического дифрактометра STOE STADI P с линейным позиционно-прецизионным детектором PSD, по схеме модифицированной геометрии Гинье, метод Дебая–Шерера: $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение; изогнутый Ge-монокристалл (111) типа Иоганссона; 2θ -сканирование, интервал углов $3.000 \leq 2\theta \leq 94.665^\circ$ с шагом $0.015^\circ 2\theta$; шаг детектора $0.480^\circ 2\theta$, время сканирования в шаге 430 с; тонкостенный стеклянный капилляр диаметром 0.5 мм, коллиматор 0.5 мм; температура при съем-

ке 297 К. Эффективный экспериментальный коэффициент поглощения определяли путем логарифмического отношения интенсивности первичного пучка к интенсивности пучка после прохождения через рабочий образец. Аттестацию аппаратуры проводили в соответствии со стандартами NIST SRM 640b (Si), NIST SRM 676 (Al_2O_3) и NIST SRM 660a² (LaB_6).

Начальную обработку дифракционных массивов (сглаживание данных по алгоритму Аллманна [10] и коррекцию на фон от капилляра) осуществляли с помощью пакета программ STOE WinX^{POW} (версия 2.21) [11]. Определение сингонии, индентификация параметров элементарных ячеек проводили аналитическим методом по алгоритму Вайсера (ITO) [12], используя пакет программ WinCSD (версия 2008) [13].

ИК-спектры соединений в виде суспензий в нуйоле записаны на спектрометре Magna-IR 750 фирмы Nicolet *.

$\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$ получали (таблица) взаимодействием OsBr_4 с элементарным селеном (схема 1), тетрабромидом селена (схема 2) и смесью элементарного селена с его тетрабромидом (схема 3) в среде жидкого брома при температуре 100 °С. Выделенные и высушенные после синтеза черные осадки проанализированы. Составы продуктов реакций (1)—(3) идентичны (таблица) и близки к расчетному для $\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$.

Дифрактограммы образцов селенобромида осмия свидетельствуют об индивидуальности полученного соединения. Однако уточнение кристал-

Состав халькогенбромидов осмия

Схема реакции	Состав продукта реакции, %		
	Os	Э (Se, Te)	Br
$\text{OsBr}_4 + 2\text{Se} + 4\text{Br}_2 \rightarrow \text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$ (1)	13.8	12.6	73.6
$\text{OsBr}_4 + \text{SeBr}_4 \rightarrow \text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$ (2)	14.4	12.2	73.4
$\text{OsBr}_4 + \text{Se} + \text{SeBr}_4 + 2\text{Br}_2 \rightarrow \text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$ (3)	15.1	11.8	73.1
Вычислено для $\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$	14.56	12.08	73.36
$\text{OsBr}_4 + 2\text{Te} + 4\text{Br}_2 \rightarrow \text{OsTe}_2\text{Br}_{12}$ (4)	12.9	18.7	68.4
$\text{OsBr}_4 + \text{TeBr}_4 \rightarrow \text{OsTe}_2\text{Br}_{12}$ (5)	13.7	18.0	68.3
$\text{OsBr}_4 + \text{Te} + \text{TeBr}_4 + 2\text{Br}_2 \rightarrow \text{OsTe}_2\text{Br}_{12}$ (6)	13.5	18.4	68.1
Вычислено для $\text{OsTe}_2\text{Br}_{12}$	13.55	18.17	68.28

* Авторы выражают благодарность за помощь в проведении ИК-спектроскопических исследований Б.В. Локшину и З.С. Клеменковой, сотрудникам ИНЭОС РАН, Москва.

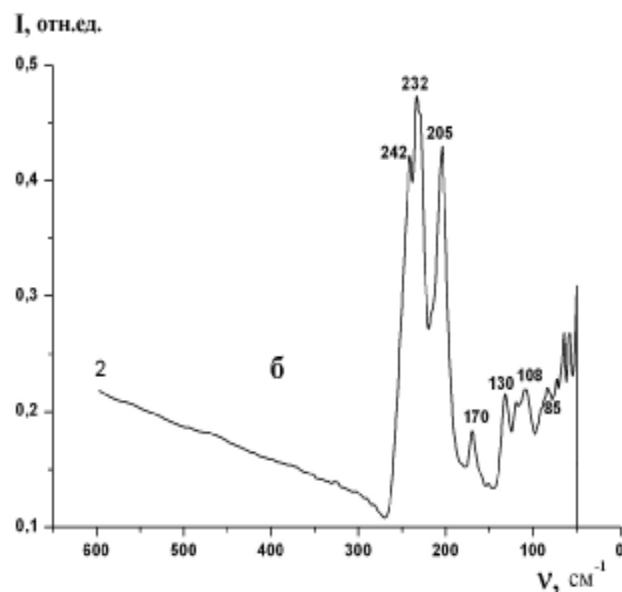
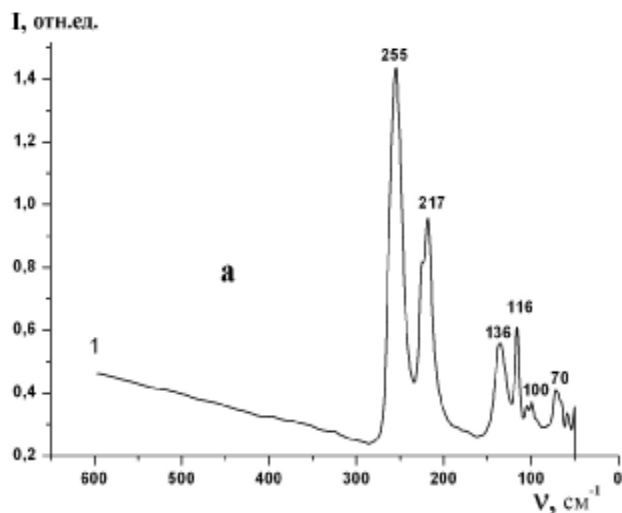
лической структуры методом Ритвельда по модели структурного типа хлоридного аналога $\text{OsSe}_2\text{Cl}_{12}$, для которого структура решена методом РСА, оказалось неудовлетворительным. Параметры элементарной ячейки $\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$ следующие: пр.гр. $C2/m$; $a=14.0464(2)$ Å, $b=11.05398(14)$ Å, $c=6.5034(9)$ Å, $\beta=112.2645(11)^\circ$.

$\text{OsTe}_2\text{Br}_{12}$ получали (таблица) взаимодействием OsBr_4 с элементарным теллуром (схема 4), тетрабромидом теллура (схема 5) и смесью элементарного теллура с его тетрабромидом (схема 6) в среде жидкого брома при температуре 100°C . Выделенные и высушенные после синтеза черные осадки проанализированы. Составы продуктов реакций (4)–(6) идентичны (таблица) и близки к расчетному для $\text{OsTe}_2\text{Br}_{12}$.

Дифрактограммы образцов теллуробромид осмия свидетельствуют об индивидуальности полученного соединения, но, как и в случае с селенобромидом, не изоструктурного своему хлоридному аналогу $\text{OsTe}_2\text{Cl}_{12}$. Параметры элементарной ячейки $\text{OsTe}_2\text{Br}_{12}$: моноклинная сингония; пр.гр. $P2_1/m$; $a=26.396(3)$ Å, $b=14.278$ (4) Å, $c=11.682(2)$, $\beta=93.5(1)^\circ$.

ИК-спектры селенобромид и теллуробромид осмия имеют хорошее разрешение и отличаются простотой, что свидетельствует о высокой симметрии координационных полиэдров, а, по всей видимости, способ их соединения приводит к менее симметричной моноклинной сингонии структуры соединений. Для расшифровки спектров использован фрагментарный подход, основанный на значениях частот в спектрах тетрабромидов селена и теллура и спектрах халькогенхлоридных комплексов — аналогов полученных соединений, строение которых изучено с помощью РСА [7].

Область $260\text{--}200\text{ см}^{-1}$ характеризует валентные колебания связей Os--Br , Se--Br , Te--Br , а более низкочастотная — деформационные колебания (рисунок). Отнесение частот облегчает сходная структура спектров бромидных и хлоридных аналогов: во всех спектрах имеется по две полосы поглощения, отнесенные к валентным колебаниям связи Os--Hal : $217, 222$ (пл.) см^{-1} в $\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$ и $205, 218$ (пл.) см^{-1} в $\text{OsTe}_2\text{Br}_{12}$; $295, 338\text{ см}^{-1}$ в $\text{OsSe}_2\text{Cl}_{12}$ и $294, 342\text{ см}^{-1}$ в $\text{OsTe}_2\text{Cl}_{12}$ [6]. Такое расщепление частот валентных колебаний $\nu_{\text{as}}\text{Os--Hal}$ в ИК-спектрах для шестикордиационного узла OsHal_6 может быть результатом снижения симметрии вследствие двух факторов — влияния



ИК-спектры халькогенбромидов осмия $\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$ (а) и $\text{OsTe}_2\text{Br}_{12}$ (б).

упаковки кристаллической решетки и/или неравноценности связей Os--Hal . Последнее подтверждено для структур хлоридных аналогов [7].

Анализ валентных внутрiligандных колебаний Э--Hal проведен в рамках модели катиона ЭHal_3^+ симметрии C_{3v} . Известно, что в катионе ЭHal_3^+ частоты валентных колебаний Э--Hal на $30\text{--}50\text{ см}^{-1}$ выше, чем в индивидуальных тетрагалогенидах, в то время как у халькогенхлоридных комплексов осмия они мало изменились при координации [6]. К этим колебаниям в спектрах бромидных комплексов относятся частоты 255 и 232

(242 пл.) см^{-1} в $\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$ и $\text{OsTe}_2\text{Br}_{12}$ соответственно, также мало изменившиеся по сравнению с 265 и 240 см^{-1} в $[\text{SeBr}_4]_4$ и $[\text{TeBr}_4]_4$. Таким образом, постоянство частот валентных колебаний Э–Br при координации тетрабромидов может подтверждать наличие слабой связи $\text{Br}_3\text{E}^{\delta+} \dots \text{Br}^{\delta-}$, что, в свою очередь, вызывает снижение октаэдрической симметрии центрального координационного узла $[\text{OsBr}_6]$.

В низкочастотной области спектров, в области деформационных колебаний, структура и положение частот в обоих комплексах сходная (рисунк) — 136, 116, 100, 70 и 130, 118, 108, 87 см^{-1} в селеновом и теллурическом комплексах соответственно. Однозначное отнесение частот к центральному координационному узлу $[\text{OsBr}_6]$ или же к конечной группировке ЭBr_3 сделать не удастся. Это вызвано самой природой угловых деформационных колебаний L–M–L, частоты которых зависят от массы концевых атомов и близки по значению в однотипных структурах, где они связаны с тяжелым центральным атомом. Так, например, в $[\text{SnBr}_6]$ и $[\text{OsBr}_6]$ $\delta_{\text{угл}}$ равно 138, 94 и 132, 100 см^{-1} соответственно. В группировке ЭBr_3 в комплексах с алюминием, мышьяком, сурьмой, платиной также близкие значения $\delta_{\text{угл}}$ — 138 и 110 см^{-1} . Такой фрагментарный подход не дает возможности отнести деформационные колебания, но схожесть спектров свидетельствует об однотипности структуры селенового и теллурического аналогов.

Индивидуальность новых халькогенбромидов осмия, подтвержденная рентгенофазовыми исследованиями, полная аналогия с составом, однотипность колебательных спектров как в области валентных, так и деформационных колебаний, в сравнении с халькогенхлоридными соединениями, дает основания представить их строение в виде катион-анионной структуры $[\text{ЭBr}_3]_2^+ [\text{OsBr}_6]^{2-}$ с признаками слабой связи $\text{Br}_3\text{E}^{\delta+} \dots \text{Br}^{\delta-}$.

РЕЗЮМЕ. В результаті взаємодії OsBr_4 з SeBr_4 , TeBr_4 , Se, Te у рідкому бромі при 100°C одержано дві нові сполуки — $\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$ (I) та $\text{OsTe}_2\text{Br}_{12}$ (II), ідентифікованих хімічним аналізом, рентгенографічно та оха-

рактеризованих ІЧ-спектрами. Кристалографічні параметри: $a = 14.0464(2) \text{ Å}$, $b = 11.05398(14) \text{ Å}$, $c = 6.5034(9) \text{ Å}$, $\beta = 112.2645(11)^\circ$ для соединения I; $a = 26.369(3) \text{ Å}$, $b = 14.278(4) \text{ Å}$, $c = 11.682(2) \text{ Å}$, $\beta = 93.50(1)^\circ$ — для II. Зроблено припущення про катион-аніонну будову комплексів: $[\text{EBr}_3]_2^+ [\text{OsBr}_6]^{2-}$ із слабким зв'язуванням $\text{Br}_3\text{E}^{\delta+} \dots \text{Br}^{\delta-}$ (E — Se, Te).

SUMMARY. Two new compounds: $\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$ (I) and $\text{OsTe}_2\text{Br}_{12}$ (II) have been obtained by the interaction of OsBr_4 with SeBr_4 , TeBr_4 , Se, Te in liquid bromine at 100°C . They have been identified by a chemical analysis and X-ray diffraction and characterized by IR spectra. Crystal parameters: $a = 14.0464(2) \text{ Å}$, $b = 11.05398(14) \text{ Å}$, $c = 6.5034(9) \text{ Å}$, $\beta = 112.2645(11)^\circ$ (I); $a = 26.369(3) \text{ Å}$, $b = 14.278(4) \text{ Å}$, $c = 11.682(2) \text{ Å}$, $\beta = 93.50(1)^\circ$ (II). An assumption of cationic-anionic structure has been made: $[\text{EBr}_3]_2^+ [\text{OsBr}_6]^{2-}$ with weak $\text{Br}_3\text{E}^{\delta+} \dots \text{Br}^{\delta-}$ binding (E = Se, Te).

1. Kabir S.E., Pervin S., Sarker N.C. et al. // J. Organomet. Chem. -2003. -**681**. -P. 237—249.
2. Mathur P., Ghose S., Hossain M.M. et al. // Ibid. -1998. -**568**. -P. 197—204.
3. Leong W.K., Leong W.L.J., Zhang J. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2001. -P. 1087—1090.
4. Kabir S.E., Saha M.S., Tocher D.A. et al. // J. Organomet. Chem. -2006. -**691**. -P. 97—104.
5. Herberhold M., Jin G.X., Liable-Sands L.M., Rheingold A.L. // Ibid. -1996. -**519**. -P. 223—227.
6. Volkov S.V., Pekhnyo V.I., Fokina Z.A., Rybakov V.B. // Polyhedron. -1996. -**15**, № 23. -P. 4145—4154.
7. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В., Пехньо В.И. // Координац. химия. -1989. -**15**, № 5. -С. 700—703.
8. Пехньо В.И., Янко О.Г., Волков С.В., Фокина З.А. // Укр. хим. журн. -2000. -**66**, № 2. -С. 67—72.
9. Волков С.В., Фокина З.А., Янко О.Г. и др. // Журн. неорган. химии. -2005. -**50**, № 8. -С. 1244—1251.
10. Allmann R. // Materials Science Forum, proceed. of the Second Europ. Powder Diffraction Conf. (EPDIC 2). -Enschede (The Netherlands). -1993. -**323**. -P. 133—136.
11. Stoe WinX^{POW}, version 2.21, Stoe & Cie GmbH. -Darmstadt, 2007.
12. Visser J.W. // J. Appl. Crystallography. -1969. -**2**, Pt. 3. -P. 89—95.
13. Akselrud L., Grin Yu., Pecharsky V. et al. // Materials Science Forum, proceed. of the Second Europ. Powder Diffraction Conf. (EPDIC 2). -Enschede (The Netherlands), Trans. Tech. Pub. -1993, Pt. 1. -P. 335—340.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев
Львовский национальный университет им. Ивана Франко

Поступила 28.01.2009

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СПЕКТРЫ ЭПР БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (II) С АЦИЛДИГИДРАЗОНАМИ ПРЕДЕЛЬНЫХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

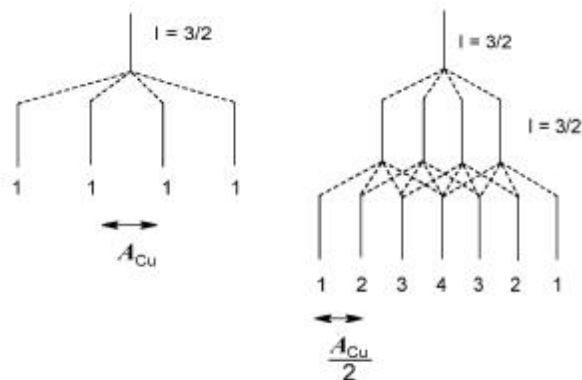
Обобщены результаты исследований биядерных комплексов меди (II) с ацилдигидразонами предельных дикарбонových кислот. Показано, что в этих комплексах реализуются слабые антиферромагнитные спин-спиновые обменные взаимодействия между ионами меди, несмотря на большое расстояние между парамагнитными центрами (7—9 Å). Эти сверхобменные взаимодействия наиболее ярко проявляются в ЭПР-спектрах жидких растворов в виде семи линий сверхтонкой структуры от двух эквивалентных атомов меди. Проанализированы возможные механизмы передачи сверхобменных взаимодействий на большое расстояние в таких спейсерированных димерах.

В последние десятилетия в химии координационных соединений наблюдается устойчивая тенденция к переносу центра тяжести исследований от моноядерных структур к би- и полиядерным комплексам. Среди биядерных комплексов выделяются многочисленностью и разнообразием соединения меди (II), наиболее эффективными методами исследования которых являются методы магнетохимии [1—3] и спектроскопии электронного парамагнитного резонанса [4—6].

Биядерные комплексы меди (II) условно можно разделить на две группы. В соединениях первой группы мономерные субъединицы связаны одноатомными мостиками или мостиковыми лигандами небольшого размера, такими, например, как ацетат-анионы. Димеры данного типа характеризуются небольшими расстояниями между катионами металла (~3 Å) и большими величинами энергии обменного взаимодействия ($-2J$ достигает нескольких сотен см^{-1}). По этой причине биядерные комплексы со сближенными парамагнитными центрами часто называют обменными димерами. Наряду с прямым перекрытием магнитных орбиталей в обменных димерах меди реализуется также так называемый косвенный обмен (сверхобмен), вовлекающий во взаимодействие орбитали мостиковых лигандов. В этом случае наблюдается сильная угловая зависимость величины параметра обменного взаимодействия, вплоть до смены знака на противоположный [7, 8].

Спектры ЭПР обменных димеров меди (II) имеют ряд характерных особенностей [4—6]. Во-первых, в них обычно наблюдается тонкая структура за счет расщепления энергетических уровней вследствие межэлектронных взаимодействий в отсутствие внешнего магнитного поля (началь-

ное расщепление) и регистрируются сигналы запрещенных переходов с $\Delta M = \pm 2$. Кроме этого, на сигналах запрещенных переходов часто наблюдается сверхтонкая структура за счет взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди. На схеме представлено расщепление сигнала в спектре ЭПР на одном и двух эквивалентных ядрах меди, оба природных изотопа которой имеют ядерный спин $3/2$:



В первом случае в спектре ЭПР наблюдается СТС из четырех линий равной интенсивности, расстояние между которыми называется константой СТС. Обычно такие спектры регистрируются для мономерных комплексов меди (II) в жидких растворах. Часто СТС из четырех линий наблюдается в параллельной ориентации спектров ЭПР замороженных растворов или магнитно-разбавленных поликристаллических образцов. При взаимодействии неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди в спектре ЭПР наблюдается СТС из семи линий с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 3 : 4 : 3 : 2 : 1. Решение спинового гамильтониана:

$$H = g\beta H(S_1 + S_2) + \frac{A}{2}(S_1 I_1 + S_2 I_2) \quad (1)$$

показывает, что константа сверхтонкой структуры для димера равна половине константы СТС для мономерного комплекса [4]. Сигнал из семи линий СТС наблюдается также в спектрах ЭПР смешанно-валентных комплексов меди (I)—меди (II), содержащих ковалентную связь металл—металл [9]. В этом случае неспаренный электрон равномерно делокализован между двумя атомами меди, поэтому координационные соединения данного типа иногда называют комплексами полуторавалентной меди.

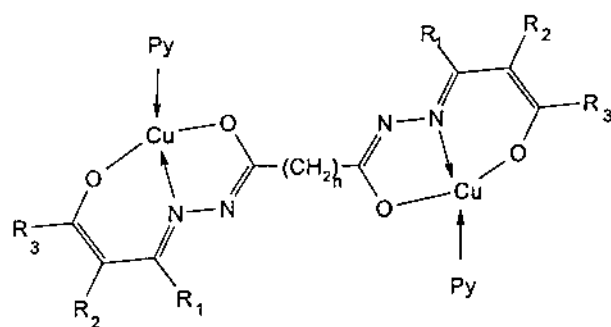
Значительно меньше изучен второй тип биядерных комплексов меди(II), в которых атомы металла пространственно разделены, а их координационные полиэдры связаны спейсером, включающим группу атомов, непосредственно не связанных с центральным ионом. Такие биядерные комплексы можно назвать спейсерированными. Среди них выгодно выделяются координационные соединения с полиметиленовым спейсером. Во-первых, полиметиленовый спейсер позволяет в довольно широких пределах изменять расстояние между катионами металла. Во-вторых, стереохимическая нежесткость полиметиленового спейсера делает спейсерированные димеры удобными объектами при изучении динамических эффектов.

В настоящем обзоре обобщены результаты исследования спейсерированных биядерных комплексов меди (II) с ацилдигидразонами предельных дикарбоновых кислот. Ацилдигидразоны, кото-

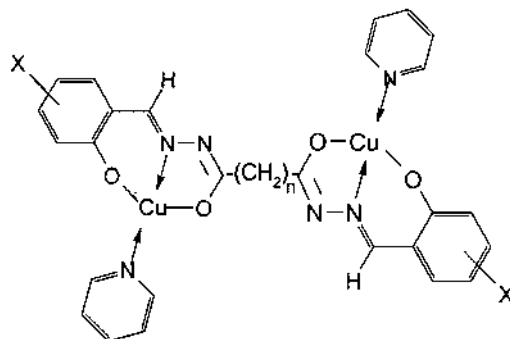
рые легко получают конденсацией гидразидов карбоновых кислот и соответствующих альдегидов или кетонов [10], предоставляют широкие возможности для модифицирования структуры хелатофорной группировки [11]. К настоящему времени нами получены и исследованы серии спейсерированных биядерных комплексов меди (II) с ацилдигидразонами β -дикетонов (соединения 1.*n*—7.*n*) [12—19], 2-гидроксibenзальдегида (соединения 8.*n*—11.*n*) [20—24], 2-гидроксиацетофенона (соединения 12.*n*—17.*n*) [25—30] и предельных дикарбоновых кислот (от малоновой до себаценовой, $n = 1$ —8) (см. схемы).

Состав и строение синтезированных соединений установлены с привлечением методов элементного и термического анализа, ИК-спектроскопии и ЭПР. Для объективного подтверждения строения и изучения структурных особенностей исследуемых спейсерированных димеров был выполнен рентгеноструктурный анализ ряда комплексов [19, 21, 22, 27, 28, 30].

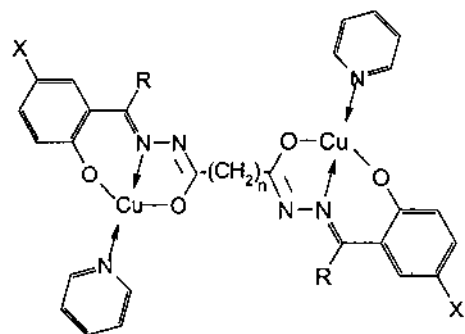
Общий вид молекул структурно охарактеризованных комплексов, а также величины наибо-



- $R_1 = R_3 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$ (1.*n*);
 $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{CF}_3$ (2.*n*);
 $R_1 = R_3 = \text{CF}_3$, $R_2 = \text{H}$ (3.*n*);
 $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{C}_6\text{H}_5$ (4.*n*);
 $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{CH}_3$, $R_3 = \text{C}_6\text{H}_5$ (5.*n*);
 $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_3$ (6.*n*);
 $R_1 = R_3 = n\text{-C}_4\text{H}_9$, $R_2 = n\text{-C}_3\text{H}_7$ (7.*n*).



$X = \text{H}$ (8.*n*); 5-Br (9.*n*); 4-OH (10.*n*), 5,6-*o*-C₄H₄ (11.*n*)



$R = \text{CH}_3$, $X = \text{H}$ (12.*n*), CH_3 (13.*n*), Cl (14.*n*), Br (15.*n*),
 NO_2 (16.*n*);
 $R = \text{CH}_2\text{CH}_3$, $X = \text{H}$ (17.*n*).

лее важных длин связей и валентные углы приведены на рис. 1—4. Обобщая результаты проведенных исследований, можно выделить ряд особенностей строения биядерных комплексов меди (II) с ацилгидразами предельных дикарбоновых кислот.

Спейсированные димеры меди с алифатическим спейсером относятся к молекулярным комплексам и содержат структурно эквивалентные атомы меди, связанные осью симметрии второго порядка. Расстояние медь...медь возрастает при увеличении числа метиленовых звеньев в спейсере от 1 до 3 и неожиданно уменьшается при переходе к тетраметиленовому спейсеру. Причиной наблюдаемого немоного изменения расстояния между атомами металла могут быть эффекты упаковки довольно громоздкой молекулы в кристаллической структуре.

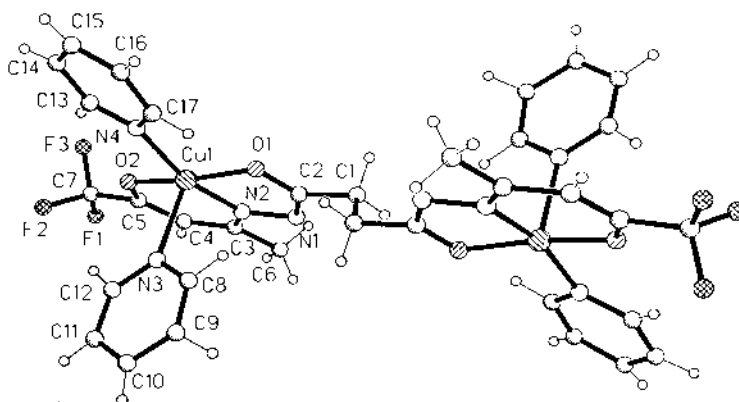


Рис. 2. Строение молекулы комплекса $[Cu_2L \cdot 4Py]$ (соединение 2.2) (H_4L — сукцинилгидразон трифторацетилацетона). Основные длины связей (d , Å) и валентные углы (град): Cu(1)–O(2) 1.937, Cu(1)–N(2) 1.947, Cu(1)–O(1) 1.962, Cu(1)–N(4) 2.032, Cu(1)–N(3) 2.342, O(2)–Cu(1)–N(2) 93.25, O(2)–Cu(1)–O(1) 168.52, N(2)–Cu(1)–O(1) 80.78, O(2)–Cu(1)–N(4) 90.92, N(2)–Cu(1)–N(4) 165.30, O(1)–Cu(1)–N(4) 92.57, O(2)–Cu(1)–N(3) 97.68, N(2)–Cu(1)–N(3) 98.23, O(1)–Cu(1)–N(3) 92.90, N(4)–Cu(1)–N(3) 95.17. Расстояние медь...медь 8.750 Å.

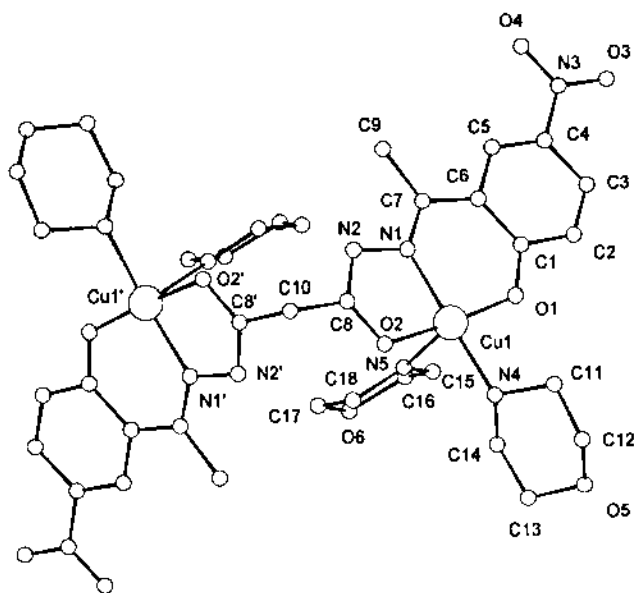


Рис. 1. Общий вид молекулы комплекса $[Cu_2L \cdot 4Mrf]$ (соединение 16.1) (H_4L — малонилгидразон 5-нитро-2-гидроксиацетофенона) (атомы водорода опущены для упрощения рисунка). Основные длины связей (d , Å) и валентные углы (град): Cu(1)–O(1) 1.867, Cu(1)–O(2) 1.912, Cu(1)–N(1) 1.943, Cu(1)–N(4) 2.037, Cu(1)–N(5) 2.550, O(1)–Cu(1)–O(2) 174.74, O(1)–Cu(1)–N(1) 94.02, O(2)–Cu(1)–N(1) 82.43, O(1)–Cu(1)–N(4) 93.55, O(2)–Cu(1)–N(4) 89.08, N(1)–Cu(1)–N(4) 165.3, O(1)–Cu(1)–N(5) 91.84, O(2)–Cu(1)–N(5) 92.23, N(1)–Cu(1)–N(5) 93.05. Расстояние медь...медь 6.940 Å.

Координационный полиэдр катиона меди построен по типу $[4+1]$ и имеет геометрию слегка искаженной тетрагональной пирамиды, основание которой образовано донорными атомами (2N, O) дважды депротонированной гидразонной группировки бинуклеирующего лиганда и атомом азота молекулы пиридина (соединения 2.2, 8.3 и 17.4) или морфолина (соединение 16.1). Вершина пирамиды занята атомом азота слабокоординированного основания Льюиса (пиридин, морфолин) или слабокоординированной молекулы метанола (соединение 8.3). При этом длина связи медь–азот (2.34–2.55 Å) или медь–кислород (2.42 Å) заметно превышает длины связей атома меди с донорными атомами, образующими основание пирамиды (1.867–2.041 Å). Атом меди несколько приподнят над базальной плоскостью и отклоняется в сторону вершины пирамиды на 0.141–0.207 Å.

Пяти- и шестичленные хелатные циклы практически копланарны, диэдральный угол между их плоскостями не превышает 8 Å. Плоское строение металлоциклов способствует частичной делокализации двойных связей хелатоформной группировки. Поэтому связи азот–азот (1.392–1.410 Å) заметно короче стандартной одинарной N–N (1.45 Å). Укорочены также одинарные связи углерод–кислород (1.274–1.316 Å) и связи углерод–

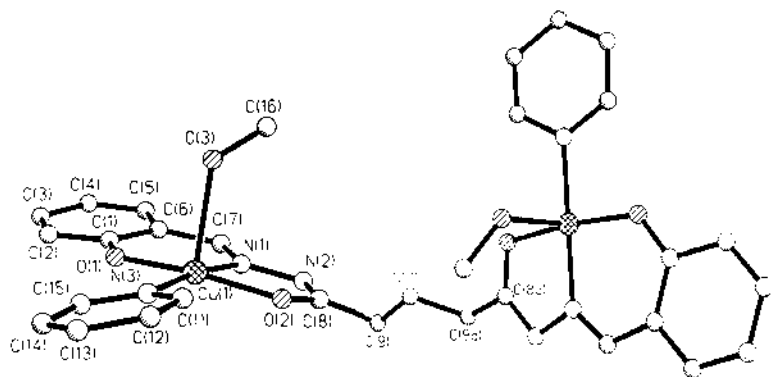


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса меди с салицилиденгидразоном глutarовой кислоты (H_4L) [$Cu_2L \cdot 2Py \cdot 2CH_3OH$] (соединение 8.3) (атомы водорода опущены). Основные длины связей (d , Å) и валентные углы (град): Cu(1)–O(1) 1.901, Cu(1)–O(2) 1.969, Cu(1)–O(3) 2.422, Cu(1)–N(1) 1.926, Cu(1)–N(3) 2.008, O(1)–Cu(1)–O(2) 170.49, O(1)–Cu(1)–O(3) 94.7, O(2)–Cu(1)–O(3) 92.9, O(1)–Cu(1)–N(1) 92.99, O(2)–Cu(1)–N(1) 80.78, O(3)–Cu(1)–N(1) 94.0, O(1)–Cu(1)–N(3) 90.88, O(2)–Cu(1)–N(3) 94.57, O(3)–Cu(1)–N(3) 91.8, N(1)–Cu(1)–N(3) 172.69. Расстояние медь...медь 9.182 Å.

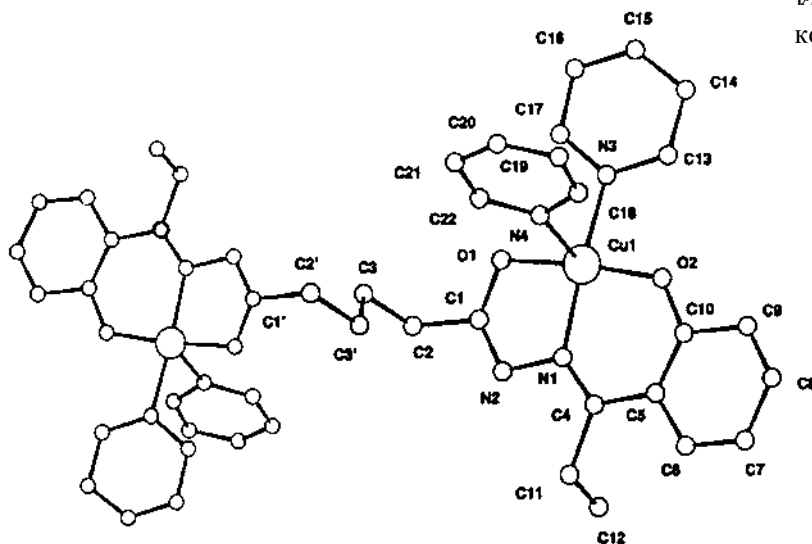


Рис. 4. Молекулярное строение комплекса меди (II) с адилоилгидразоном 2-гидроксипропиофенона (H_4L) [$Cu_2L \cdot 4Py$] (соединение 17.4) (атомы водорода опущены). Основные длины связей (d , Å) и валентные углы (град): Cu(1)–O(1) 1.958, Cu(1)–O(2) 1.897, Cu(1)–N(1) 1.936, Cu(1)–N(3) 2.041, Cu(1)–N(4) 2.343, O(1)–Cu(1)–O(2) 172.2, O(1)–Cu(1)–N(1) 81.2, O(2)–Cu(1)–N(1) 92.7, O(1)–Cu(1)–N(3) 93.5, O(2)–Cu(1)–N(3) 90.9, N(1)–Cu(1)–N(3) 162.4, O(1)–Cu(1)–N(4) 91.5, O(2)–Cu(1)–N(4) 95.1, N(1)–Cu(1)–N(4) 109.1, N(3)–Cu(1)–N(4) 87.7. Расстояние медь...медь 8.212 Å.

азот (1.283—1.312 Å) [31].

Поскольку в исследуемых координационных соединениях расстояние металл...металл дости-

гает 7—9 Å, можно было ожидать независимого магнитного поведения парамагнитных центров. Это предположение подтверждается магнетохимическим исследованием соединений 1.1—1.4, для которых $\mu_{\text{эф}} \sim 1.8$ М.Б. и не зависит от температуры в диапазоне 298—77 К. Это означает, что при наличии обменных взаимодействий в этих комплексах обменный параметр $-2J$ не должен превышать 10 см^{-1} [4].

Спектры ЭПР замороженных растворов 1.1—1.4 имеют плохо разрешенную анизотропную сверхтонкую структуру, что для моноядерных комплексов Cu (II) в общем не типично. Поскольку тонкая структура, обусловленная анизотропными спин-спиновыми взаимодействиями, также не разрешается, такие спектры можно интерпретировать как суперпозицию сверхтонкой и тонкой структуры при близких значениях констант ТС и СТС.

В спектрах ЭПР жидких растворов комплексов 1.1—1.4 наблюдается хорошо разрешенная СТС от двух эквивалентных атомов меди (II) (рис. 5, б). Поскольку подобные спектры для димерных комплексов меди (II) с ацилидгидразонами наблюдались впервые, остановимся на их интерпретации более подробно.

Спектры ЭПР моноядерных комплексов с $S = 1/2$ без учета дополнительной СТС (ДСТС) от лигандов описывается спиновым гамильтонианом (СГ) следующего вида [32]:

$$H = \beta S g_i H + S_i A_i I_i, \quad (2)$$

где g_i — g -тензор; A_i — тензор сверхтонкого взаимодействия. Если два моноядерных фрагмента образуют димер, в котором парамагнитные ионы связаны изотропным обменом, то СГ в первом приближении принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} H &= H_1 + H_2 - 2JS_1S_2 = \\ &= \beta(S_1 + S_2)gH + (S_1 + S_2)(A/2)(I_1 + I_2) + (S_1 - \end{aligned}$$

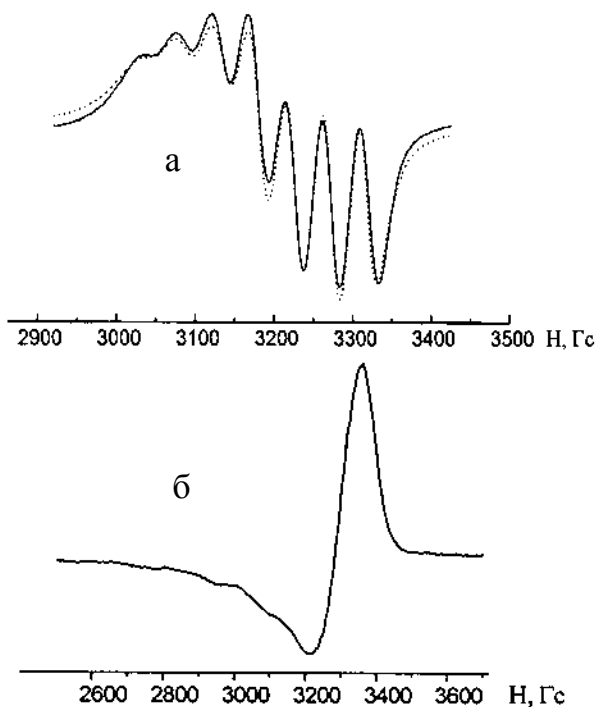


Рис. 5. Спектр ЭПР жидкого раствора комплекса 1.2 (а) (сплошная линия — экспериментальная кривая, пунктирная — теоретическая) и замороженного при 77 К раствора комплекса 1.3 (б).

$$-S_2)(A/2)(I_1 - I_2) - 2JS_1S_2 = \beta SgH + S(A/2)(I_1 + I_2) + (S_1 - S_2)(A/2)(I_2 - I_2) - g[S(S + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_2(S_2 + 1)], \quad (3)$$

где при $S_1 = S_2 = 1/2$ полный спин $S = S_1 + S_2$ принимает значения 0 или ± 1 . Однако, как показано в работе [4], при малой величине $|-2J|$ возможно появление синглет-триплетных переходов или смешивание ядерных состояний синглета и триплета оператором $(S_1 - S_2)(A/2)(I_1 - I_2)$, входящим в уравнение (3). В обоих случаях должен наблюдаться спектр, который сильно отличается от простой последовательности семи линий. Поскольку экспериментально наблюдаются именно простые спектры, обменный параметр должен удовлетворять соотношению $|-2J| \gg \hbar\nu, |A|$. При соблюдении этого условия СГ (3) сводится к эффективному СГ триплетного состояния:

$$H = \beta SgH + S(A/2)(I_1 + I_2). \quad (4)$$

Из общих соображений следует, что СГ (4) должен содержать вклад анизотропного спин-спинового взаимодействия, так что полный СГ для три-

плетного состояния имеет следующий вид:

$$H = \beta SgH + S(A/2)(I_1 + I_2) + SDS, \quad (5)$$

где тензор D представляет собой сумму так называемых обменных (D_{ex}) и диполь-дипольных (D_{dd}) вкладов. Для D_{ex} справедлива оценка [5]:

$$|D_{ex}| \approx -2J' \cdot (\Delta g/g)^2, \quad (6)$$

где $-2J'$ — обменный параметр в возбужденном состоянии димера; Δg — отклонение величины g -фактора димера от g -фактора свободного электрона.

В приближении точечных диполей

$$|D_{dd}| \approx \beta^2/r^3, \quad (7)$$

где r — расстояние металл...металл.

В комплексах 1.1–1.4 величина r превышает 6 Å, поэтому для них $|D_{dd}| < 0.01 \text{ см}^{-1}$. Оценка $|D_{ex}|$ зависит от степени анизотропности g -фактора и величины обменного параметра. Как известно, для комплексов рассматриваемого типа $(\Delta g/g) \approx 0.1$. Поэтому для них $|D_{ex}| \approx 0.01(-2J)$. Для соединений 1.1–1.4 значения $-2J$ неизвестны. Однако полученные результаты позволяют их оценить. Действительно, в экспериментальных спектрах жидких растворов эффекты вращательного усреднения приводят к полному исчезновению анизотропии. В соответствии с теорией вращательной релаксации это означает, что $|g\beta H|$, $|A|$, $|D|$ много меньше частоты вращения молекул $1/j_R$. В мономерных комплексах $|g\beta H|$, $|A| < 1/j_R$. Однако из вида спектров замороженных растворов комплексов 1.1–1.4 (рис. 5, а) следует, что для них $|D| \approx |g\beta H|$, $|A|$, то есть условие усреднения $|D| < 1/j_R$ выполняется. Кроме того, из соотношений $|D_{ex}| \approx |D| \approx |g\beta H|$, $|A| \approx 0.01\text{--}0.02 \text{ см}^{-1}$ и $|-2J| \approx 100|D_{ex}|$ легко находим, что $|-2J| \approx 1\text{--}2 \text{ см}^{-1}$.

Поскольку для комплексов 1.1–1.4 справедливы неравенства $|J| \gg \hbar\nu$, $|A|$; $|D| < 1/j_R$, спектры ЭПР их жидких растворов должны хорошо описываться СГ (4). С целью проверки этого вывода была проведена обработка опытных данных методом наилучшего приближения между экспериментальными спектрами и теоретическими спектрами, отвечающими СГ (4).

Поскольку расщепление СТС невелико (≈ 40 Гс), использовались решения СГ (4) в первом порядке теории возмущений:

$$\hbar\nu = g_0\beta HM + (A/2)M(m_1 + m_2), \quad (8)$$

где $M = -1, 0, 1$ — проекции электронного спина,

Параметры спектров ЭПР для некоторых спейсированных димеров меди (II) с ацилдигидразонами предельных дикарбоновых кислот*

Соединение	g	$a_{Cu} \cdot 10^4, \text{см}^{-1}$	Соединение	g	$a_{Cu} \cdot 10^4, \text{см}^{-1}$
1.1–1.4	2.092–2.097	43.6–45.7	10.4–10.8	2.045–2.107	66.7–75.5, 71.5–80.9
1.1–1.4	2.092–2.097	43.6–45.7	11.1–11.3	2.115–2.116	36.2–38.7
1.5	2.096–2.105	76.2–82.9**, 81.6–88.8***	11.4–11.8	2.045–2.107	61.2–76.0, 65.2–81.4
2.1–2.4	2.110	38.5–40.5	12.1–12.4	2.110–2.117	38.1–40.3
2.5	2.109	77.5	12.5	2.110	72.1
3.1–3.5	2.117–2.144	51.1–66.9	13.1–13.4	2.110–2.114	37.2–39.0
4.1–4.4	2.116–2.142	54.5–63.3	13.5	2.110	72.1
5.1–5.4	2.136–2.141	52.4–56.0	14.1–14.4	2.112–2.116	36.5–37.1
6.1–6.4	2.145–2.146	54.1–55.2	14.5	2.109	71.8
7.1–7.4	2.132–2.137	52.4–53.2	15.1–15.4	2.113–2.115	35.9–37.3
8.1–8.4	2.105–2.112	33.1–39.9	15.5	2.113	69.5
8.5–8.8	2.104–2.110	71.4–77.2**, 76.5–82.7***	16.1–16.4	2.109–2.112	31.7–43.2
9.1–9.3	2.112–2.116	35.1–36.2	16.5	2.109	72.7
9.4–9.8	2.106–2.110	66.5–73.1, 71.3–78.3	17.1–17.4	2.112	38.0–39.4
10.1–10.3	2.111–2.113	32.5–35.5	17.5	2.109	73.5

* В номере соединения первая цифра указывает его тип, вторая — число звеньев в полиметиленовой цепочке;

** A_{Cu} — для изотопа медь-63; *** A_{Cu} — для изотопа медь-65.

а $m_1, m_2 = -I_p \dots I_i$ — проекции ядерного спина (для атомов меди $I = 3/2$). Отсюда легко находятся выражения для резонансных полей разрешенных переходов:

$$H_p = h\nu/g_0\beta M - (A/2g_0\beta)(m_1 + m_2). \quad (9)$$

Теоретические спектры строили путем суммирования формы линии индивидуальных переходов, центрированных вокруг H_p по методике, описанной в работе [33]. Найденные параметры наилучшего приближения при минимальных остаточных значениях F приведены в таблице.

Рассмотрим полученные результаты. Прежде всего, отметим, что значения $g = 2.10$ близки к известным для моноядерных комплексов Cu (II) с аналогичной координационной сферой [20,2N] [11]. Это означает, что образование спейсированного димера не приводит к существенным изменениям в геометрическом и электронном строении моноядерных фрагментов. Константа СТС от ядер меди в два раза меньше, чем в мономерных комплексах меди с координационной сферой [20,2N] и точно соответствует аналогичной константе в димерах меди, которая наблюдается в

поликристаллических порошках на запрещенном переходе с $\Delta M_S = 2$ [4, 5].

Таким образом, исследованные биядерные соединения меди 1.1–1.4 характеризуются наличием обменных взаимодействий, которые практически полностью исчезают при увеличении n до значений 5–8. Очевидно, что длина полиметиленовой цепочки (спейсера) оказывает существенное влияние на возможность осуществления спин-спиновых обменных взаимодействий.

Очень сильное влияние на возможность обменных взаимодействий через полиметиленовую цепочку оказывают изменения в природе триденатного хелатирующего лиганда. Так, замена одной метильной группы в ацетилацетонатном лиганде на трифторметильную не препятствует реализации обменных взаимодействий, и в спектрах ЭПР комплексов ацилдигидразонов трифторацетилацетона ($2.n$) при $n = 1–4$ наблюдается семь линий сверхтонкой структуры, то есть спектр имеет форму, аналогичную приведенной на рис. 5, б [16]. Слабое влияние электроноакцепторной CF_3 -группы на спектры ЭПР исследуемых спейсированных димеров можно объяснить ее расположе-

нием вдали от предполагаемого канала обменных взаимодействий (рис. 2). Введение еще одной трифторметильной группы при переходе к комплексам на основе ацилдигидразонов гексафтор-ацетилацетона (соединения 3.*n*) подавляет обменные взаимодействия и в спектрах ЭПР регистрируется обычный для мономерных комплексов меди (II) сигнал из четырех линий СТС независимо от значения *n*.

К аналогичному результату приводит использование при синтезе спейсерированных димеров некоторых других β-дикетонных, таких как бензоилацетон (соединения 4.*n*), 3-метилбензоилацетон (соединения 5.*n*) [17], 3-метилацетилацетон (соединения 6.*n*) и 6-пропилундекандион-5,7 (соединения 7.*n*) [18]. Этот несколько неожиданный результат можно объяснить переориентацией магнитных орбиталей, препятствующей обменным взаимодействиям. Ранее [34] подобное явление наблюдалось при изучении обменных взаимодействий в димерных комплексах меди с оксалатным мостиком.

Для расширения круга спейсерированных димеров с алифатическим мостиком были синтезированы и изучены биядерные комплексы меди (II) с ацилдигидразонами салицилового альдегида (соединения 8.*n*). Исследована серия, начиная с производных малоновой кислоты (*n* = 1) и заканчивая ацилдигидразонами себаценовой кислоты (*n* = 8) [20—24]. Для объективного подтверждения строения соединений данного типа структура комплекса 8.3 расшифрована по данным рентгеноструктурного эксперимента. Было установлено, что комплекс имеет биядерную структуру, в которой два координационных полиэдра связаны триметиленовым мостиком и расположены на расстоянии 9.182 Å (рис. 3). Казалось бы, что при столь большом расстоянии парамагнитные центры должны вести себя независимо друг от друга. Тем не менее, в спектрах ЭПР растворов комплексов 8.*n* на основе салицилиденгидразонов с *n* = 1—4 наблюдается хорошо разрешенная СТС из 7 линий с константой порядка 40 Гс, что свидетельствует о взаимодействии неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами атомов меди. Как видно из данных таблицы, спектры для комплексов 4.*n* с *n* = 1, 2 и *n* = 3, 4 имеют близкие значения *g*-фактора и констант СТС. Увеличение полиметиленовой цепочки до 5—8 звеньев приводит к радикальному изменению характера поглощения и в спектре ЭПР наблюдает-

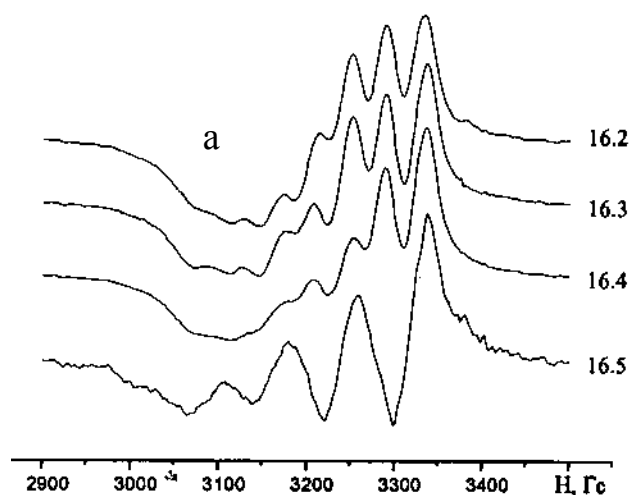
ся обычный для мономерных комплексов меди (II) сигнал из 4 линий СТС с константой 72—83·10⁻⁴ см⁻¹ (*g* = 2.10—2.11), что свидетельствует о подавлении обменных взаимодействий между парамагнитными центрами.

С целью изучения влияния природы заместителей в ароматическом кольце ацилдигидразонов салицилового альдегида на характер исследуемого обменного взаимодействия были изучены мономерные биядерные комплексы меди (II) с ацилдигидразонами 5-бром- (соединения 9.*n*) и 2,4-дигидроксибензальдегида (соединения 10.*n*), а также 2-гидроксинафталин-1-карбальдегида (соединения 11.*n*) [23, 24]. Было установлено, что изотропные спектры ЭПР жидких растворов комплексов арилзамещенных гидразонов малоновой, янтарной и глутаровой кислот (*n* = 1—3) содержат сигнал из семи линий СТС. При увеличении числа σ-связей, разделяющих парамагнитные центры, за счет введения еще одной метиленовой группы происходит изменение формы спектра ЭПР и для растворов комплексов гидразонов адипиновой кислоты (*n* = 4) наблюдается сигнал из четырех линий СТС. Таким образом, введение в бензольное кольцо ацилдигидразонов салицилового альдегида (соединения 9.*n*—11.*n*) заместителей разной природы снижает проводимость спиновой плотности через полиметиленовый мостик.

Как уже отмечалось, ацилгидразоны предоставляют широкие возможности для модифицирования пространственного и электронного строения бинуклеирующего пролиганда и целенаправленного молекулярного дизайна спейсерированных димеров. Одним из путей видоизменения структуры ацилдигидразона является использование различных карбонильных соединений. К настоящему времени, кроме спейсерированных димеров меди (II) на основе ацилдигидразонов β-дикетонных и 2-гидроксибензальдегидов, довольно подробно изучены биядерные координационные соединения на основе ацилдигидразонов жирно-ароматических кетонных. Исследована серия комплексов, полученных на основе продуктов конденсации гидразидов дикарбоновых кислот с *n* = 1—5 и 2-гидроксиацетофенона или его 5-замещенных (CH₃, Cl, Br, NO₂) [25, 26, 29, 30].

В спектрах ЭПР растворов комплексов ацилдигидразонов 2-гидроксиацетофенона с *n* = 1—4 (соединения 12.*n*) наблюдается изотропный сигнал с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой из семи линий с константой порядка 40 Гс.

Увеличение длины полиметиленовой цепочки, разделяющей координационные полиэдры, до 5 звеньев приводит к подавлению обмена, и в спектре ЭПР регистрируется обычный для мономерных комплексов меди (II) изотропный сигнал из четырех линий СТС от одного ядра с нормальным значением константы (таблица).



Семилинейные спектры ЭПР наблюдались только для растворов комплексов 17.2—17.4 (рис. 6, а). Можно предположить, что пентаметиленовая цепочка имеет критическую длину, препятствующую реализации слабых обменных взаимодействий между катионами меди (II) в комплексах данного типа.

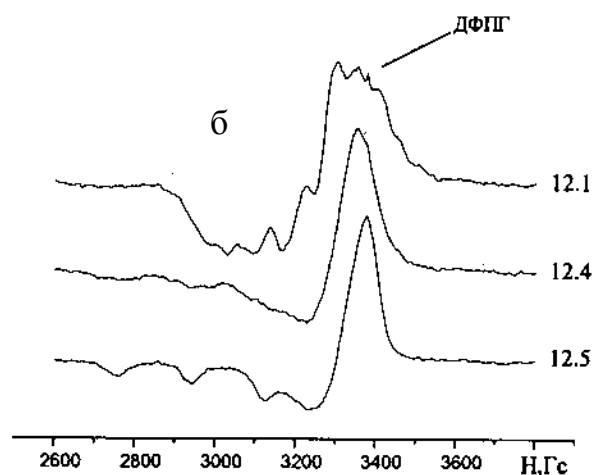


Рис. 6. Спектры ЭПР комплексов меди (II) с ацилгидразонами: а — 2-гидроксипропиофенона в жидких растворах (толуол — пиридин); б — 2-гидроксиацетофенона в замороженных растворах (толуол—пиридин) при 77 К.

Аналогичные спектры наблюдались и для комплексов на основе ацилгидразонов 5-замещенных производных 2-гидроксиацетофенона (соединения 13.*n*—16.*n*). Нечувствительность обменных взаимодействий к природе заместителей в бензольном кольце для спейсерированных димеров на основе гидразонов 2-гидроксиацетофенона, в отличие от комплексов производных салицилового альдегида (соединения 9.*n*—11.*n*), можно объяснить сильным положительным индуктивным эффектом метильной группы, связанной с углеродом азометинового фрагмента. В связи с этим представлялось интересным проверить возможность увеличения проводимости обменных взаимодействий через полиметиленовый мостик за счет дальнейшего увеличения положительного индукционного эффекта алифатической части кетона. С этой целью были синтезированы и изучены координационные соединения на основе ацилгидразонов 2-гидроксипропиофенона (соединения 17.*n*) [27, 28]. Однако увеличение электронодонорной способности алифатического радикала не позволило увеличить проводимость спин-спиновых обменных взаимодействий через полиметиленовую цепочку.

Интересные изменения наблюдаются в спектрах ЭПР замороженных растворов комплексов 12.*n*—16.*n* при 77 К (характерный вид спектров приведен на рис. 6, б). Спектры имеют вид, типичный для систем с аксиальной симметрией и основным состоянием $d_{x^2-y^2}$, но характер сверхтонкого взаимодействия, которое проявляется в параллельной ориентации, меняется при увеличении длины полиметиленовой цепочки. Так, в спектрах соединений, полученных на основе малоновой и янтарной кислот ($n = 1$ или 2), в параллельной ориентации видна сверхтонкая структура из семи линий с половинной константой ($A_{\parallel} \approx 70$ Гс) и слабо проявляются линии тонкой структуры. При увеличении n до 3 и 4 сигнал параллельной ориентации проявляется уже в виде плохо разрешенной СТС из четырех линий с обычным для мономерных комплексов данного типа значением константы ($A_{\parallel} \approx 150$ Гс). Дальнейшее увеличение длины полиметиленового мостика не приводит к изменению характера поглощения, а СТС в параллельной ориентации проявляется более четко ($A^{\text{Cu}} = 185$ Гс).

При исследовании спектра ЭПР заморожен-

ного при 77 К раствора спейсированного димера 15.1 удалось получить достаточно хорошо разрешенный сигнал, в котором видна как тонкая, так и сверхтонкая структура (рис. 7). Спектр содержит семь линий СТС от двух эквивалентных ядер меди. Линии расположены неэквидистантно, расстояние между ними заметно увеличивается с возрастанием напряженности магнитного поля и снова уменьшается между двумя последними компонентами. Среднее расстояние между линиями составляет 68.5 Гс. Кроме семи линий СТС, наложенных на сигнал перпендикулярной ориентации ($g_{\perp} = 2.053$), видны еще две слабые линии в сильном поле. Особенно хорошо тонкая структура видна на второй производной.

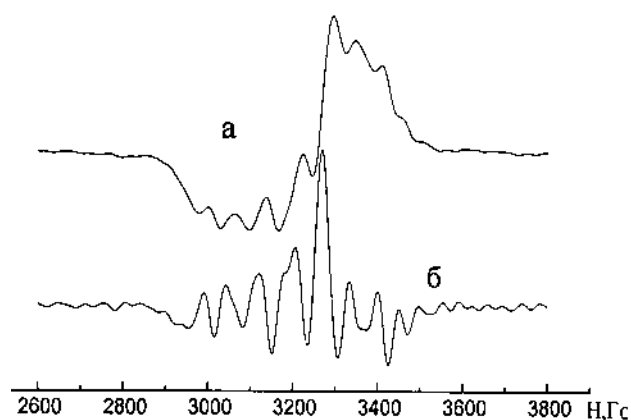


Рис. 7. Спектр ЭПР комплекса 15.1 в замороженном растворе (толуол—пиридин) при 77 К: *a* — первая; *б* — вторая производная.

Использование резонансных полей линий слабых компонент тонкой структуры позволяет рассчитать положение остальных полос компонент сильного поля и величину константы тонкой структуры $D_{\parallel}$ (74 Гс или 0.0074 см^{-1}). Как уже отмечалось, тензор D может быть представлен как сумма обменных (D_{ech}) и диполь-дипольных вкладов (D_{dd}). Согласно формуле (7), последний вклад обратно пропорционален кубу расстояния между парамагнитными центрами. По данным рентгеноструктурного анализа спейсированный димер на основе ацилдигидразона малоновой кислоты и 5-нитро-2-гидроксиацетофенона имеет расстояние между катионами меди около 7 Å, что позволяет считать диполь-дипольное взаимодействие в соединении 15.1 пренебрежимо малым. Подстановка полученных данных в приведенную

выше формулу (6) приводит к величине $-2J' \sim 1 \text{ см}^{-1}$. Более точная оценка дает величину $-2J' \approx 2\text{—}6 \text{ см}^{-1}$ и, хотя известно, что величина обменного параметра в возбужденном состоянии димера может значительно отличаться от величины обменного параметра в основном состоянии [5], полученное значение можно использовать как приближенную оценку $-2J$. Следует отметить, что полученная величина практически совпадает с ранее выполненной оценкой обменного параметра для родственного комплексу 15.1 спейсированного димера 1.1, синтезированного на основе ацилдигидразона ацетилацетона и величиной ($-2J = 3 \text{ см}^{-1}$), рассчитанной по данным магнетохимического эксперимента для спейсированного димера, в котором координационные полиэдры меди (II) связаны диметиленовым спейсером [35].

Спектр ЭПР поликристаллического образца комплекса 15.1 при комнатной температуре содержит интенсивную обменно-суженную линию с g -фактором, равным 2.11. Понижение температуры до 77 К приводит к заметному увеличению интенсивности поглощения и появлению в области слабых полей очень слабого сигнала запрещенного перехода ($\Delta M_S = \pm 2$) с $g = 4.18$, характерного для димерных комплексов меди (II). В спектрах ЭПР поликристаллических образцов остальных спейсированных димеров на основе ацилдигидразонов запрещенный переход не проявляется, наблюдается только интенсивный сигнал разрешенного перехода ($\Delta M_S = \pm 1$) с величиной g -фактора ≈ 2.1 .

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что, несмотря на значительное расстояние между парамагнитными центрами, в спектрах ЭПР спейсированных димеров меди наблюдаются, хотя и менее выражено, все особенности, характерные для спектров ЭПР обменных димеров. Причиной этого являются слабые обменные взаимодействия между парамагнитными центрами с величиной обменного параметра $-2J \approx 1 \text{ см}^{-1}$. Можно предположить несколько вариантов каналов обменных взаимодействий между катионами меди (II) в биядерных комплексах с ацилдигидразонами дикарбоновых кислот:

- 1) образование феноксимоستيгов между катионами меди (II) с возникновением внутри- или межмолекулярных димерных фрагментов Cu_2O_2 ;
- 2) стэкинг-взаимодействие между псевдоароматическими системами, образованными за счет

делокализации двойных связей в хелатных циклах координационной сферы;

3) косвенный обмен (сверхобмен) через систему σ -связей алифатического мостика ацилдигидразона.

Условия записи спектров ЭПР позволяют отбросить первый из рассматриваемых механизмов, поскольку низкие концентрации комплекса ($1\text{--}5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) препятствуют межмолекулярному взаимодействию, а наличие большого избытка основания Льюиса приводит к разрыву оксомостиков между катионами меди. Это предположение подтверждается работами по ЭПР-спектроскопическому исследованию координационных соединений меди (II) с салицилиденгидразонами монокарбоновых кислот [23]. Установлено, что спектры ЭПР жидких растворов этих комплексов, независимо от длины алифатического радикала, имеют типичную для мономерных комплексов меди (II) форму из четырех линий СТС с параметрами: $g = 2.106\text{--}2.107$ и $a^{\text{Cu}} = 77.5\text{--}78.5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Этот результат свидетельствует о малой вероятности образования димерных структур с участием феноксидных мостиков для исследуемых спейсерированных димеров в условиях записи спектров ЭПР.

Межмолекулярные стэкинг-взаимодействия между хелатными циклами и бензольными кольцами гидразона были обнаружены при рентгеноструктурном исследовании кристаллической структуры комплекса меди с ацилдигидразоном малоновой кислоты и 5-нитро-2-гидроксиацетона (соединение 16.1). Ранее было показано, что появление СТС из семи линий может быть вызвано взаимодействием между катионами меди (II) при упаковке мономерных комплексов в димерные стопки (стэкинг) как в кристаллическом состоянии [36], так и в замороженном растворе [37]. В последнем случае вид спектра очень сильно меняется при изменении концентрации комплекса. В концентрированных растворах видна СТС из семи линий, в то время как в разбавленных растворах наблюдается СТС из четырех линий за счет диссоциации димеров. Спектры ЭПР синтезированных нами спейсерированных димеров меди (II) на основе ацилдигидразонов инвариантны относительно концентрации. Это свидетельствует о том, что образование канала обмена за счет межмолекулярных стэкинг-взаимодействий в данном случае не является определяющим.

Таким образом, единственным возможным

каналом для осуществления спин-спиновых обменных взаимодействий между неспаренными электронами двух катионов меди (II) в изученных спейсерированных димерах меди (II) остается сверхобмен через систему σ -связей полиметиленовой цепочки ацилдигидразона $\text{Cu-N-N-C-(CH}_2)_n\text{-C-N-N-Cu}$. Конкретный механизм переноса спиновой плотности через систему σ -связей полиметиленовой цепочки, по-видимому, связан с эффектами спиновой поляризации, при которой неспаренный электрон спин-поляризует цепочку σ -связей полиметиленового мостика, приводя к возникновению на атомах углерода некомпенсированной спиновой плотности [38]. В пользу данного предположения свидетельствует сильное влияние на интенсивность спин-спиновых обменных взаимодействий длины алифатического мостика, а также подавление обменных взаимодействий в комплексах ацилдигидразонов гексафторацетилацетона (3.н), в которых N-связанная CF_3 -группа создает значительный дефицит электронной плотности в цепочке, по которой осуществляется обмен.

РЕЗЮМЕ. Узагальнено результати дослідження біядерних комплексів купруму (II) з ацилдигідразонами насичених дикарбонових кислот. Показано, що в цих комплексах реалізуються слабкі антиферромагнітні спин-спінові обмінні взаємодії між йонами купруму, незважаючи на велику відстань між парамагнітними центрами ($7\text{--}9 \text{ \AA}$). Ці суперобмінні взаємодії найкраще проявляються в ЕПР-спектрах рідких розчинів як сім ліній надтонкої структури від двох еквівалентних атомів купруму. Аналізуються можливі механізми передачі суперобмінних взаємодій на велику відстань в таких спейсерованих димерах.

SUMMARY. The results of investigations of spaced binuclear copper (II) complexes with acyldihydrazones of dicarboxylic acids are summarized. Weak antiferromagnetic spin-spin exchange interactions were found in these complexes in spite of large distance between the paramagnetic sites ($7\text{--}9 \text{ \AA}$). Such the superexchange interactions are best reflected in EPR spectra of liquid solutions in the form of seven-line hyperfine structure from two equivalent copper nuclei. The mechanisms responsible for long-distance superexchange interaction in such spaced dimers are considered.

1. Карлин Р. Магнетохимия. -М.: Мир, 1989.
2. Ракитин Ю.В., Калинин В.Т. Современная магнетохимия. -СПб.: Наука, 1994.
3. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В., Новоторцев В.М.

- // Успехи химии. -2003. -**72**, № 12. -С. 1123—1139.
4. *Smith T.D., Pilbrow Y.R.* // *Coord. Chem. Rev.* -1974. -**13**. -С. 173—278.
5. Яблоков Ю.В., Воронкова В.К., Мосина Л.В. Парамагнитный резонанс обменных кластеров. -М.: Химия, 1972.
6. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. -М.: Наука, 1993.
7. Ракитин Ю.В., Волков В.В., Калинин В.Т. // Координац. химия. -1981. -**7**, № 11. -С. 1622—1626.
8. Коган В.А., Луков В.В. // Там же. -1993. -**19**, № 6. -С. 476—486.
9. *Barr M.E., Smith P.H., Antholine W.E., Spencer B.* // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* -1993. -Р. 1649—1652.
10. Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны. -М.: Наука, 1974.
11. Коган В.А., Зеленцов В.В., Ларин Г.М., Луков В.В. Комплексы переходных металлов с гидразонами. -М.: Наука, 1990.
12. Ларин Г.М., Умаров Б.Б., Минин В.В. и др. // Докл. АН СССР. -1988. -**303**. -С. 139—144.
13. Ларин Г.М., Минин В.В., Ракитин Ю.В. // Неорган. материалы. -1994. -**30**, № 11. -С. 1424—1428.
14. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ракитин Ю.В. // Координац. химия. -1999. -**25**, № 5. -С. 356—358.
15. Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Зуб В.Я., Ларин Г.М. // Уч. зап. Симферопольского ун-та. -1998. -**46**, № 7. -С. 190—195.
16. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Мельникова Е.Д. и др. // Изв. РАН. Сер. Хим. -2002. -№ 4. -С. 585—589.
17. Шульгин В.Ф., Мельникова Е.Д., Зуб В.Я., Ларин Г.М. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 12. -С. 67—70.
18. Шульгин В.Ф., Мельникова Е.Д., Зуб В.Я., Ларин Г.М. // Там же. -2007. -**73**, № 2. -С. 74—77.
19. Шульгин В.Ф., Мельникова Е.Д., Ларин Г.М., Чернега А.Н. // Уч. зап. Таврического нац. ун-та им. В.И. Вернадского. Сер. Биология и химия. -2006. -**19(58)**, № 2. -С. 139—143.
20. Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ларин Г.М. // Координац. химия. -1998. -**24**, № 3. -С. 222—227.
21. *Larin G.M., Shul'gin V.F., Sarnit E.A.* // *Mendeleev Commun.* -1999. -№ 4. -Р. 129—130.
22. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А. // Журн. неорган. химии. -2000. -**45**, № 6. -С. 1010—1015.
23. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ракитин Ю.В. // Изв. РАН. Сер. Хим. -2001. -№ 5. -С. 777—783.
24. Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ларин Г.М., Зуб В.Я. // Укр. хим. журн. -2000. -**66**, № 11. -С. 10—13.
25. Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Зуб В.Я., Ларин Г.М. // Изв. РАН. Сер. Хим. -2002. -№ 12. -С. 2107—2111.
26. Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Зуб В.Я., Ларин Г.М. // Изв. РАН. Сер. Хим. -2003. -№ 6. -С. 1230—1233.
27. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Чернега А.Н. // Докл. РАН. -2003. -**390**, № 5. -С. 627—630.
28. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Чернега А.Н. // Изв. РАН. Сер. Хим. -2004. -№ 5. -С. 740—743.
29. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Зуб В.Я. // Там же. -2005. -№ 8. -С. 1752—1757.
30. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Зуб В.Я. // Там же. -2007. -№ 2. -С. 229—233.
31. *Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* -1987. -Pt. 2. -№ 12. -S. 1—19.
32. Абрагам А., Блинн Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. В 2 т. -М.: Мир, 1972.
33. Ларин Г.М., Зверева Г.А., Минин В.В., Ракитин Ю.В. // Журн. неорган. химии. -1988. -**33**, № 8. -С. 2011—2014.
34. *Kahn O.* // *Angew. Chem.* -1985. -**97**. -S. 837—853.
35. *Chiari B., Hatfield W.E., Piovesana O. et al.* // *Inorg Chem.* -1983. -**22**, № 22. -Р. 1468—1473.
36. *Snaathorst D., Doesburg H.M., Perenboom J.A.A., Keijzers C.P.* // *Ibid.* -1981. -**20**, № 8. -Р. 2526—2532.
37. *Das S., Muthukumaragopal G.P., Pal S.* // *New. J. Chem.* -2003. -№ 7. -Р. 1102—1107.
38. Ларин Г.М. // Координац. химия. -1992. -**18**, № 7. -С. 699—728.

Таврический национальный университет
им. В.И. Вернадского, Симферополь
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Поступила 01.07.2008

УДК 547+546.712'742'562

Д.Н. Хоменко, Р.А. Дорошук, Р.Д. Лампека

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ С ЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ 5-(2-ПИРИДИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛ- α -ИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Синтезированы два координационных соединения палладия с этиловым эфиром 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазол- α -илуксусной кислоты. Полученные соединения исследованы с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии. Координационное соединение $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ изучено методом рентгеноструктурного анализа.

Исследованию триазолсодержащих соединений посвящено множество статей и обзоров [1—5]. Однако подавляющее число описанных комплексов синтезированы на основе лигандов, не содержащих групп, которые способны участвовать в химических превращениях при мягких условиях. Это в свою очередь существенно усложняет модификацию координационных соединений. В то же время разнообразие способов координации триазолов, обусловленное присутствием трех атомов азота в пятичленном цикле, а также возможность введения в последний заместителей разной природы приводит к получению комплексов с различным строением и свойствами. Таким образом, синтез координационных соединений металлов с функционализированными производными 1,2,4-триазола является перспективным направлением развития координационной химии.

Цель данной работы — синтез и изучение свойств комплекса хлорида палладия $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$, где HL — этиловый эфир 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазол- α -илуксусной кислоты.

Этиловый эфир 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазол- α -илуксусной кислоты был синтезирован путем конденсации гидразида пиколиновой кислоты с хлоргидратом моноимидоэфира малоновой кислоты. К раствору 22.5 г (0.115 моль) хлоргидрата моноимидоэфира малоновой кислоты в 100 мл абсолютного этилового спирта добавили 10.6 г (0.115 моль) триэтиламина. Образовавшийся осадок фильтровали. К фильтрату присыпали 13.7 г (0.1 моль) гидразида пиколиновой кислоты и кипятили на протяжении пяти часов, после чего растворитель упаривали. Сухой остаток перекристаллизовывали из ацетонитрила. Выход реакции — 45 %, в пересчете на гидразид пиколиновой кислоты.

Комплекс $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ получали сливанием ацетонитрильных растворов $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ и лиган-

да в эквимольном соотношении. Из раствора выпадали кристаллы оранжевого цвета состава $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$, которые отфильтровывали, промывали ацетонитрилом и сушили на воздухе. Выход реакции 63 %.

При кипячении $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ в растворе диметилформамида после охлаждения раствора выпадали кристаллы желтого цвета состава $\text{Pd}(\text{L})\text{Cl} \cdot \text{DMF}$. Выход продукта 21 %.

ИК-спектры синтезированных соединений в области $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ были записаны на приборе UR-20 (таблетки KBr).

Спектры ЯМР ^1H измерены на спектрометре Mercury 400 фирмы Varian (400 МГц) при комнатной температуре в $\text{DMSO-}d_6$.

Рентгеноструктурное исследование монокристаллов $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ проведено при температуре 293 К на дифрактометре Bruker Apex II CCD. При съемке структуры комплекса использовали $\text{MoK}\alpha$ -линии (длина волны $0.71073\text{ \AA}$). Структура соединения решена прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с использованием программного обеспечения CRYSTALS. Около 50 % атомов водорода локализованы из разностного синтеза Фурье, остальные задавались геометрически [6—10]. Основные кристаллографические данные и параметры экспериментов приведены в табл. 1, некоторые геометрические характеристики — в табл. 2.

Как видно из данных табл. 3 и рис. 1, химические сдвиги протонов свободного лиганда и его координационных соединений существенно отличаются. В ЯМР ^1H -спектре комплексных соединений наблюдается сдвиг сигналов в слабое поле, который вызван уменьшением электронной плотности в органическом фрагменте. Следует обратить внимание на то, что при координации присутствие металла в пиридиновом остатке ощуща-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и параметры рентгенодифракционных экспериментов для Pd(L)Cl_2

Характеристика	Pd(L)Cl_2	Характеристика	Pd(L)Cl_2
Эмпирическая формула	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}$	$F(000)$	808
M	409.6	Размер кристалла, мм	0.20x0.26x0.46
Температура, К	293	$D_{\text{расч}}$, г/см ³	1.87
Длина волны, Å	0.71073	μ , см ⁻¹	16.46
Параметры элементарной ячейки, Å, град	$a=5.030(2)$, $b=13.960(5)$, $c=20.774(9)$, $\beta=93.22(1)^\circ$	Измеренные отражения	4973
Сингония	Моноклинная	Независимые отражения	2474
Пространственная группа	$P2(1)/c$	Отражения с $I > 2\sigma(I)$	1716
Z	4	Количество параметров	181
V , Å ³	1456.38(9)	Конечный R -фактор	$R_1=0.039$, $R_w=0.037$

Т а б л и ц а 2

Геометрические параметры структуры Pd(L)Cl_2

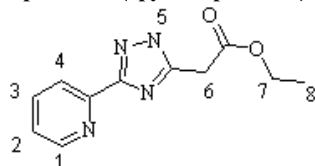
Связь	Длина связи, Å	Валентный угол	Величина угла, град	Валентный угол	Величина угла, град
PD(1) - CL(1)	2.2772(16)	CL(1) - PD(1) - CL(2)	90.57(7)	N(2) - C(6) - N(4)	113.8(5)
PD(1) - CL(2)	2.2756(19)	CL(1) - PD(1) - N(1)	92.87(14)	N(2) - C(6) - C(5)	119.4(5)
PD(1) - N(1)	2.058(5)	CL(2) - PD(1) - N(1)	176.52(14)	N(4) - C(6) - C(5)	126.8(6)
PD(1) - N(2)	2.032(4)	CL(1) - PD(1) - N(2)	173.46(15)	N(2) - C(7) - N(3)	107.5(5)
O(1) - C(9)	1.196(8)	CL(2) - PD(1) - N(2)	95.96(15)	N(2) - C(7) - C(8)	125.9(5)
O(2) - C(9)	1.309(9)	N(1) - PD(1) - N(2)	80.60(19)	N(3) - C(7) - C(8)	126.6(5)
O(2) - C(10)	1.473(9)	C(9) - O(2) - C(10)	116.9(6)	C(7) - C(8) - C(9)	114.6(5)
N(1) - C(1)	1.333(8)	PD(1) - N(1) - C(1)	127.5(4)	O(1) - C(9) - O(2)	123.4(6)
N(1) - C(5)	1.365(7)	PD(1) - N(1) - C(5)	113.9(4)	O(1) - C(9) - C(8)	126.7(6)
N(2) - C(6)	1.348(8)	C(1) - N(1) - C(5)	118.6(5)	O(2) - C(9) - C(8)	109.9(6)
N(2) - C(7)	1.348(7)	PD(1) - N(2) - C(6)	112.4(4)	O(2) - C(10) - C(11)	107.2(9)
N(3) - N(4)	1.363(8)	PD(1) - N(2) - C(7)	143.0(4)		
N(3) - C(7)	1.313(8)	C(6) - N(2) - C(7)	104.6(5)		
N(4) - C(6)	1.327(7)	N(4) - N(3) - C(7)	112.6(5)		
C(1) - C(2)	1.35(1)	N(3) - N(4) - C(6)	101.5(5)		
C(2) - C(3)	1.38(1)	N(1) - C(1) - C(2)	122.1(6)		
C(3) - C(4)	1.37(1)	C(1) - C(2) - C(3)	120.2(6)		
C(4) - C(5)	1.378(9)	C(2) - C(3) - C(4)	118.6(6)		
C(5) - C(6)	1.435(8)	C(3) - C(4) - C(5)	119.1(6)		
C(7) - C(8)	1.478(9)	N(1) - C(5) - C(4)	121.4(5)		
C(8) - C(9)	1.490(9)	N(1) - C(5) - C(6)	113.7(5)		
C(10) - C(11)	1.413(17)	C(4) - C(5) - C(6)	124.8(5)		

ют протоны, находящиеся в орто- и пара-положениях. Таким образом, можно сделать вывод, что координация осуществляется через пиридиновый азот и является процессом, аналогичным

введению в положение 1 пиридинового кольца группы с отрицательными мезомерным и индуктивным эффектами. Однако наибольшее отличие в химических сдвигах для свободного и коорди-

Т а б л и ц а 3

Химические сдвиги протонов (групп протонов), м.д. *



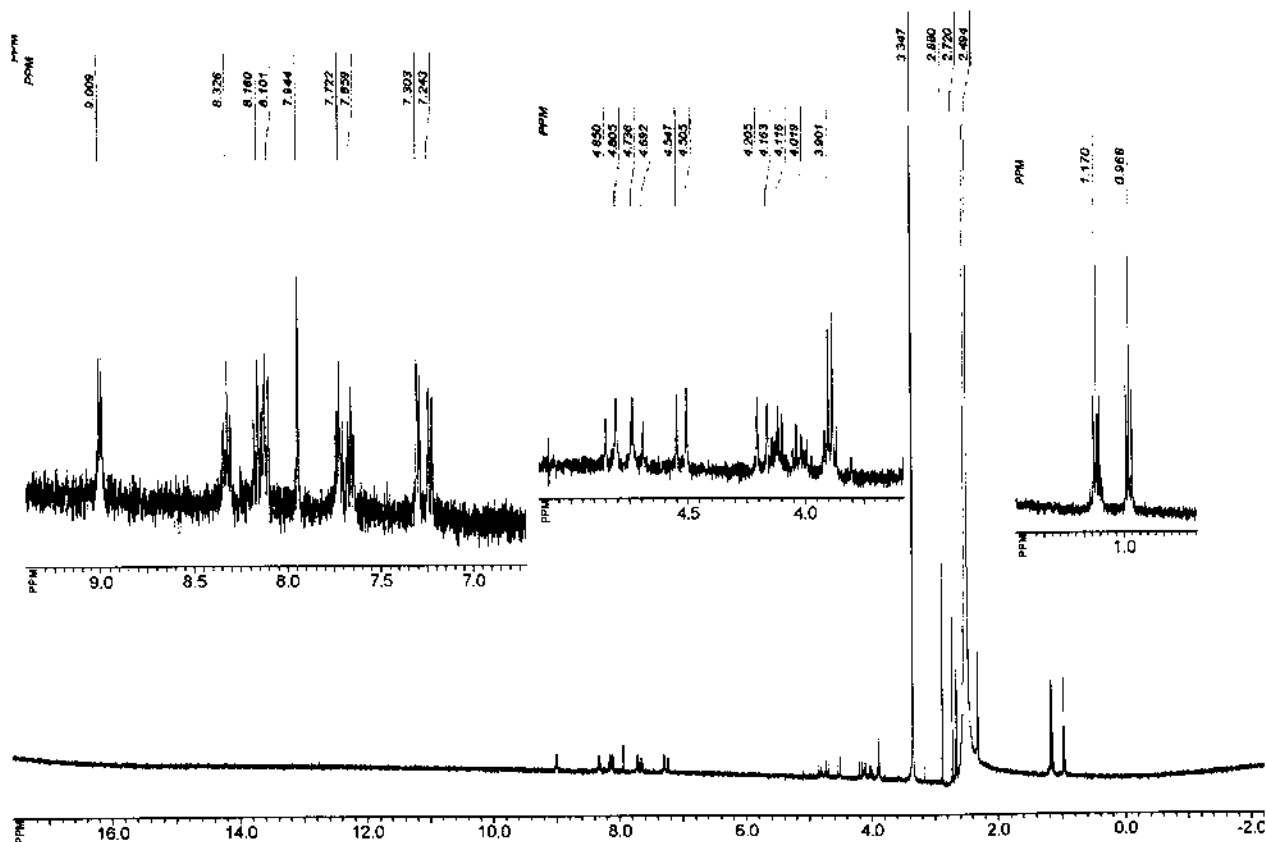
Соединение	Протоны							
	1	2	3	4	5	6	7	8
HL	8.69	7.51	7.97	8.04	14.60	3.83	4.13	1.18
Pd(HL)Cl ₂	9.00	7.78	8.30	8.18	15.43	4.49	4.18	1.22

* Спектры записаны в ДМСО-*d*₆.

нированного лигандов наблюдается для метиленовых протонов, находящихся между триазольным кольцом и эстерной группой, оно составляет 0.66 м.д. (табл. 3). Этот факт можно объяснить зна-

чительным дезэкранированием протонов метиленовой группы. Причиной этому могут служить два фактора. Первый — это смещение электронной плотности на триазольный цикл, непосредственно участвующий в образовании координационной связи. Второй — стабилизация определенной конформации в результате образования водородной связи, в которой метиленовые протоны попадают в область отрицательной магнитной анизотропии связи C=O сложноэфирной группы.

Как было указано выше, при нагревании Pd(HL)Cl₂ образуется новый комплекс состава Pd(L)Cl·ДМФА. В ЯМР ¹H спектре этого соединения наблюдается четкое удвоение всех сигналов, а также их сдвиги по сравнению с исходным комплексом. Этот факт может свидетельствовать о существовании лиганда в комплексе в различных формах либо о различных способах его координации центральным атомом или атомами. Отсут-

Рис. 1. ЯМР ¹H спектр комплекса Pd(L)Cl·ДМФА.

ствие в спектре сигнала от триазольного протона дает возможность сделать еще одно заключение, а именно, что лиганд в комплексе находится в депротонированной форме.

Изучив спектр $\text{Pd(L)Cl} \cdot \text{ДМФА}$, можно прийти к заключению, что два дублета при 7.30 и 7.23 м.д. — это сигналы от протона Н(4). В исходном комплексе соответствующий дублет находится при 8.18 м.д., а в некоординированном лиганде — при 8.04. Обычно такое изменение в химических сдвигах обуславливается введением в ароматическое кольцо электронодонорных групп, повышающих электронную плотность в орто- и пара-положениях. В данном случае роль такого заместителя выполняет депротонированный триазольный цикл, несущий отрицательный заряд. Сигнал протона Н(1) наблюдается при 9.00 и 8.12 м.д. Данный атом водорода находится в непосредственной близости к координационному центру, и поэтому такая большая разница в положении сигналов в спектре может служить свидетельством существования в комплексе координационных центров с различным окружением центрального атома. Мультиплеты, соответствующие 2-му и 3-му протонам, претерпевают незначительные сдвиги в сильное поле, что видно из данных табл. 3 и рис. 1.

Еще более сложная ситуация наблюдается для метиленовых протонов, находящихся между триазольным циклом и сложноэфирной группой. Их сигналы имеют вид, характерный для диастереотопных протонов, и проявляются в виде двух пар дублетов с геминальной константой спин-спинового взаимодействия около 17 Гц (рис. 1). Магнитная неэквивалентность метиленовых протонов является следствием разности окружения протонов и невозможности свободного вращения вокруг связи $\text{С}_{\text{триазольный}}-\text{С}_{\text{метиленовый}}$, что обуславливает нахождение лиганда в комплексе в определенной жесткой конформации.

В ИК-спектре свободного лиганда присутствует широкая полоса в области $2450-2850 \text{ см}^{-1}$, которая обусловлена валентными колебаниями $\nu(\text{N-H})$. На наш взгляд, форма полосы объясняется образованием межмолекулярных водородных связей в кристалле вещества. В отличие от лиганда в ИК-спектре Pd(HL)Cl_2 при 3271 см^{-1} наблюдается узкий интенсивный пик, также вызванный колебаниями $\nu(\text{N-H})$. Такое отличие в форме и положении может быть обусловлено образованием внутримолекулярной водородной связи между водородом триазольного фрагмента и

карбонильным кислородом сложноэфирной группы, что, собственно, подтверждается данными РСА. Две характерные для эстерной группы полосы $\nu(\text{C=O})$ и $\nu(\text{C-O-C})$ в свободном лиганде наблюдаются при 1739 и 1190 см^{-1} соответственно. При координации эти полосы немного смещаются и находятся при 1710 и при 1214 см^{-1} . В ИК-спектре $\text{Pd(L)Cl} \cdot \text{ДМФА}$ отсутствуют полосы колебаний $\nu(\text{N-H})$, что подтверждают данные ЯМР-спектроскопии, $\nu(\text{C=O})$ и $\nu(\text{C-O-C})$ в этом комплексе наблюдаются при 1736 и 1196 см^{-1} , что практически не отличается от данных для некоординированного лиганда.

Рентгеноструктурное исследование показало, что оранжевые кристаллы Pd(HL)Cl_2 моноклинные. Параметры элементарной ячейки (пространственная группа $P2_1/c$) составляют: $a = 5.030(2)$, $b = 13.960(5)$, $c = 20.774(9) \text{ \AA}$, $\beta = 93.22(1)^\circ$, $V = 1456.38(9) \text{ \AA}^3$.

Координационное окружение палладия в комплексе плоскочувствительное, образованное двумя атомами хлора и двумя атомами азота пиридинового и триазольного циклов лиганда, координированного бидентатно-хелатно с образованием пятичленного металлоцикла (рис. 2). Расстояния Pd-N составляют $2.085(5)$ и $2.032(4) \text{ \AA}$, а угол $\text{NPdN} = 80.60(19)^\circ$. Система связей $\text{Pd(1)N(1-4)-C(1-7)}$ практически планарна и ее отклонения от

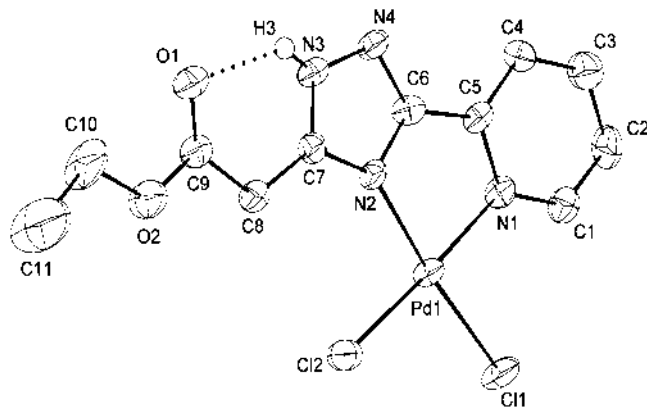
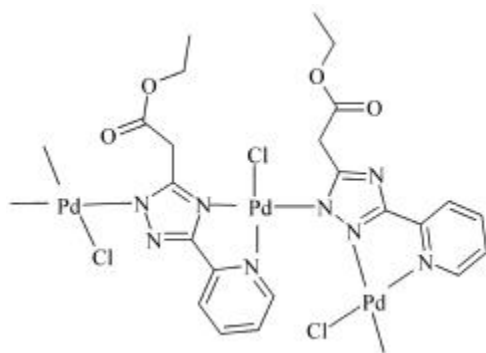


Рис. 2. Молекулярное строение соединения Pd(HL)Cl_2 .

среднеквадратической плоскости не превышают $0.024 \text{ \AA}$, диэдральные углы между центральной $\text{Pd(1)N(1)N(2)C(5)C(6)}$ плоскостью и кольцами N(1)C(1-5) , N(2-4)C(6)C(7) составляют лишь 1.6 и 0.4° соответственно. Интересной особенностью данной структуры является существование сильной

внутримолекулярной водородной связи между водородом триазольного кольца и кислородом сложноэфирной группы N(3)–H...O(1) (N...O 2.678(8) Å, $\angle$ НО 129.8°).

Согласно результатам РСА исходного координационного соединения $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ и данным ЯМР ^1H спектроскопии, полученным для $\text{Pd}(\text{L})\text{Cl}\cdot\text{ДМФА}$, можно предположить, что полученный при нагревании в ДМФА комплекс — полиядерный либо полимерный, состоящий из структурных частиц типа:



В этом случае, как и предполагалось, атомы Pd имеют два различных вида окружения. Каждый лиганд координирован бидентатно-хелатно и, к тому же, за счет депротонирования триазола выполняет мостиковую функцию, чем может быть обусловлена его конформационная жесткость и, соответственно, магнитная неэквивалентность метиленовых протонов, что видно из спектров ЯМР ^1H .

РЕЗЮМЕ. Синтезовано дві координаційні сполуки паладію з етиловим ефіром 5-(2-піридил)-1,2,4-триазол- α -ілоцтової кислоти. Отримані сполуки досліджені за допомогою ІЧ- та ЯМР-спектроскопії. Координаційну сполуку $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ вивчено методом рентгеноструктурного аналізу.

SUMMARY. Two palladium complexes on the basis of 5-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole- α -ylacetic have been synthesized and characterized by spectroscopic methods. The X-ray diffraction study was carried out for the compound $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$.

1. Jiro Tsugi. Palladium reagents and catalysts. Innovations in organic synthesis. -Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1995.
2. Gaccioli F., Franchi-Gazzola R., Lanfranchi M. et al. // J. Inorg. Biochem. -2005. -99. -P. 1573—584.
3. Lipinsky C.A., LaMattina J.L., Oates P.J. // J. Med. Chem. -1986. -29. -P. 2154—2163.
4. Ainsworth C., Reuben G.J. // J. Amer. Chem. Soc. -1954. -76. -P. 5651—5654.
5. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. -М.: Мир, 2004.
6. Kuleshova L.N., Zorkii P.M. // Acta Crystallogr. B. -1981. -37, № 7. -P. 1363—1366.
7. Bertolasi V., Gilli P., Ferreti V., Gilli G. // Ibid. -1995. -51, № 3. -P. 1004—1015.
8. Sheldrick G.M. SADABS: Program for scaling and correction of area detector data. -University of Göttingen, Germany, 1996.
9. Watkin D.J., Prout C.K., Carruthers J.R., Betteridge P.W. CRYSTALS Issue 10. Oxford: Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1996.
10. Carruthers J.R., Watkin D.J. // Acta Crystallogr. A. -1979. -35, № 3. -P. 698—699.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 12.02.2009

УДК 535.374:541.49:546.650

С.С. Смола, Н.В. Русакова, Е.Э. Марцинко, И.В. Юданова, В.Е. Кузьмин, И.И. Сейфуллина, Ю.В. Коровин

ВЛИЯНИЕ КООРДИНАЦИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ НА 4f-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ ТЬ (III) – Ge (IV) КОМПЛЕКСОНАТОВ

Проведен теоретический анализ геометрии синтезированных гетероядерных тербий-германиевых комплексов на основе этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной, 1,3-диамино-2-пропанол-N,N,N',N'-тетрауксусной и диэтилентриамин-N,N,N',N',N''-пентауксусной кислот с использованием метода молекулярной механики и полуэм-

© С.С. Смола, Н.В. Русакова, Е.Э. Марцинко, И.В. Юданова, В.Е. Кузьмин, И.И. Сейфуллина, Ю.В. Коровин, 2009

пирического квантового расчета. Установлено, что в ряду разнометалльных комплексов наибольшая интенсивность 4f-люминесценции ионов тербия реализуется в гетероядерном диэтилентриаминпентаацетате. Обсуждается влияние различных структурных факторов на люминесцентные свойства гетероядерных комплексов.

Повышенный интерес к гетероядерным комплексам лантанидов обусловлен как разнообразием образуемых структур, так и характерными спектральными и магнитными свойствами, в ряде случаев превосходящими гомоядерные комплексы. Несомненным преимуществом аминополикарбонновых кислот (АПК) как лигандов при дизайне разнометалльных соединений является их полнота и конформационная гибкость [1—3]. Следует отметить небольшое количество работ, посвященных изучению строения и свойств *p-f*-комплексов [4, 5], а также теоретическим исследованиям как аминополикарбонкислот лантанидов, так и их гетероядерных соединений. Решение задачи структура—свойство с привлечением аппарата современной вычислительной химии особенно актуально, если экспериментальные методы по тем или иным причинам не позволяют провести исследование структуры для установления зависимости спектральных свойств от строения разнометалльных комплексов лантанидов. Ранее были синтезированы и охарактеризованы лантанидные (Ln) гетероядерные комплексы на основе так называемых "германиевых блоков" с 1,3-диамино-2-пропанол-*N,N,N',N'*-тетрауксусной ($[\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{Npdta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1), этилендиамин-*N,N,N',N'*-тетрауксусной ($[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HEDta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2) и диэтилентриамин-*N,N,N',N',N''*-пентауксусной ($[\text{Ge}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Dtpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3) кислотами [6—8].

Цель настоящей работы — расчет равновесных геометрических конфигураций и термодинамической стабильности гетероядерных лантанид-германиевых комплексов, сопоставление результатов теоретического моделирования с экспериментально полученными величинами, а также изучение влияния строения и характеристик связей в координационном узле лантанида на 4f-люминесцентные свойства гетероядерных соединений.

Синтез и идентификация гомоядерных комплексов германия приведены в работах [9, 10]. Гетероядерные лантанид-германиевые комплексы получали по методикам [6—8] реакцией взаимодействия германиевого блока с ацетатом соответствующего лантанида.

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции регистрировали на спектрометрах СДЛ-1 и СДЛ-2 с фотоумножителями ФЭУ-79

или ФЭУ-100. Люминесценцию возбуждали светом ртутно-кварцевой лампы ДРШ-250, выделяя светофильтрами излучение с длинами волн 313, 365 нм, а также светом ксеноновой лампы ДКсШ-150. Для расчета относительных квантовых выходов люминесценции ϕ ионов Tb^{3+} в исследуемых комплексах использовали формулу [11], применяя в качестве эталона раствор сульфата хинина в 1 М H_2SO_4 ($\phi = 0.55$ [12]) и учитывая показатель преломления среды.

Структура комплекса $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Hpdta})(\mu\text{-OH})\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$, кристаллы которого нам удалось получить [8], свидетельствует о том, что он имеет биядерное строение (рис. 1, а, Nd-1). Комплексон проявляет себя как дитопный лиганд, связывая координационные сферы германия и неодима. Атомы Ge и Nd связаны атомом O(10) гидроксогруппы и депротонированным атомом O(9) изо-пропанольной группы лиганда HNpdta^{4-} . Каждый из атомов Ge и Nd координирован атомом азота (*транс* к $\mu\text{-O}(10)$ для Ge) и двумя карбоксильными атомами кислорода двух ацетатных ветвей лиганда HNpdta . Искаженный октаэдр атома Ge включает также атом O(15) концевой гидроксогруппы в *транс*-положении к атому $\mu\text{-O}(9)$. Координационное число (КЧ) атома Nd дополняется до девяти атомами O(6) концевой гидроксогруппы и O(5), O(7), O(8) трех молекул воды. Необходимо отметить, что по результатам РСА в структуре комплекса Nd-1, полученного в кислой среде, реализуется гидролизованная форма $\text{Ge}(\text{OH})_2^{2+}$, причем одна из OH-групп является мостиковой. При этом величины длин связей атома Ge с атомами O(12), O(14) карбоксильных групп комплексона (1.89 Å) сопоставимы с длинами связей Ge—O(10) и Ge—O(15) (Ge(OH) — 1.88 Å). В координационном полиэдре атома Nd необходимо отметить удлинение связей (Nd—N(1) 2.807(3) и Nd—O(7) 2.723(3) Å), по сравнению с моноядерными комплексонатами неодима. Остальные связи Nd—O находятся в интервале 2.362(2)—2.539(2) Å. Таким образом, комплекс Nd-1 по структуре отличается от ранее изученных гетероядерных комплексов германия [6, 7].

Сопоставление результатов рентгеноструктурного анализа комплекса Nd-1 с длинами связей и величинами углов, полученными в результате

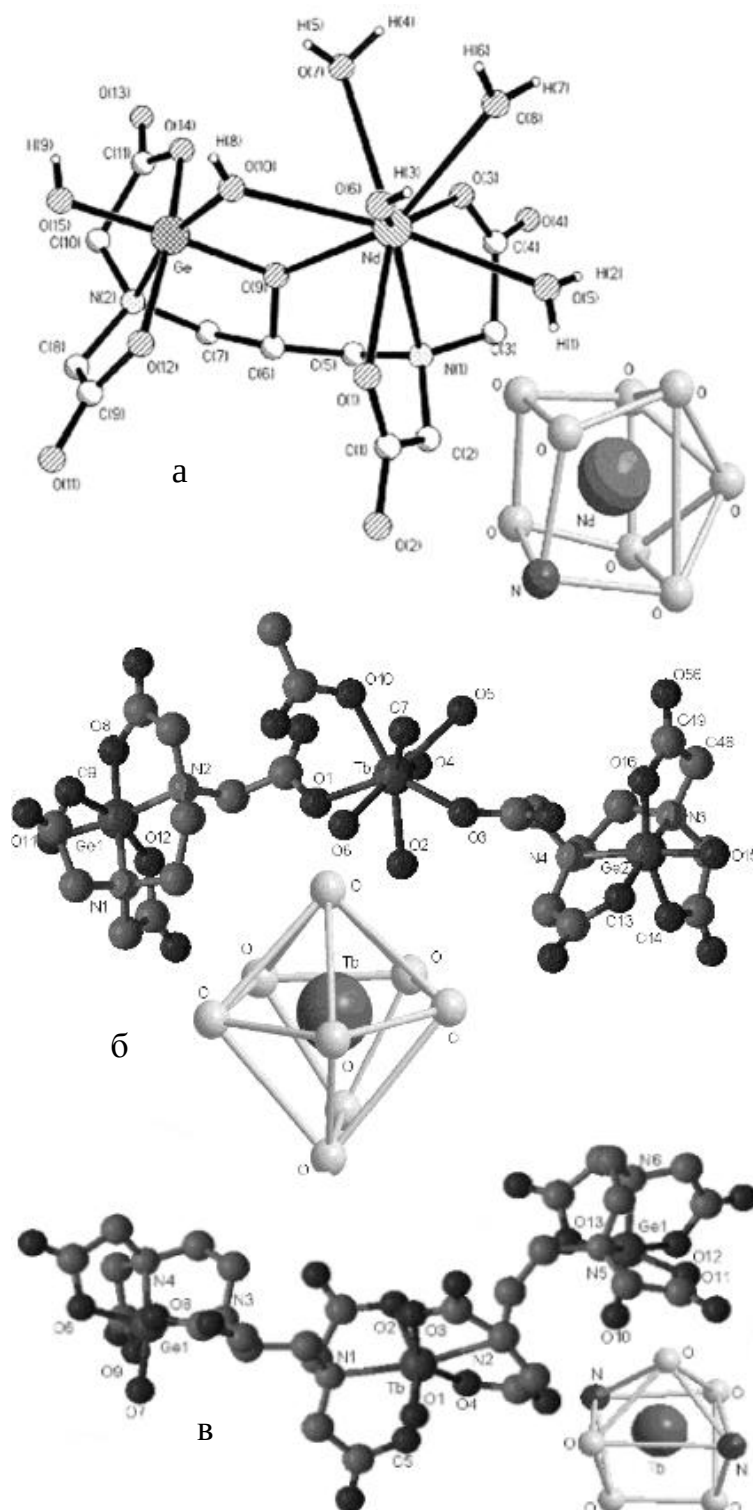


Рис. 1. Структура комплекса Nd-1 (а), равновесные геометрические конфигурации комплексов Tb-2 (б), Tb-3 (в) и строение координационных полиэдров лантанидов.

квантово-химических расчетов (табл. 1), позволило сделать заключение о перспективности использования расчетных методов для определения геометрических параметров комплексов лантанидов: максимальное расхождение в длинах связей Δd составляет $0.02 \text{ \AA}$ (связь Nd–N). Следует отметить, что разница между рассчитанными и экспериментальными значениями длин связи неодинакова для разных ее типов. Аналогичная картина наблюдается и для валентных углов: $\Delta \omega = 16.3$ град. Отклонения рассчитанных параметров от экспериментальных, полученных методом рентгеноструктурного анализа, объясняется наличием в кристаллической структуре комплексов межмолекулярных контактов и образованием водородных связей, что не учитывается при моделировании.

Поскольку замена атома неодима на атом тербия, радиус которого меньше, не приводит к существенным изменениям равновесных геометрических конфигураций ($\Delta d = 0.03\text{--}0.04 \text{ \AA}$, $\Delta \omega = 0.16\text{--}1.22$ град), дальнейшие исследования, имея ввиду их люминесцентную составляющую, проводились с комплексами тербия.

Комплексы Tb-2 и Tb-3 характеризуются трехъядерным строением — $[\text{Tb}(\text{OOCCH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5\{\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Edta})\}_2]$ и $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-HDtpa})\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Dtpa})]$ соответственно (рис. 1, б, в). Строение и состав гомоядерных комплексов германия определены на основании данных элементного анализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрии, рентгенофазового и рентгеноструктурного методов анализа. Кроме того, структуры комплексов были минимизированы по энергиям ММ⁺-методом. Периферийные атомы Ge в гетероядерных комплексах Tb-2 и Tb-3 имеют октаэдрическую координацию двумя атомами азота N и тремя атомами O лигандов HE₃dta³⁻ и HD₃tpa⁴⁻ и атомом O(1) гидроксильной группы. Связи Ge–O(1) ($1.86 \text{ \AA}$) короче остальных трех связей Ge–O(HE₃dta) и Ge–O(HD₃tpa) ($1.89 \text{ \AA}$), что указывает на повышенную кратность первой из них. Геометрические па-

Т а б л и ц а 1

Результаты расчетов геометрических характеристик гетероядерных комплексов

Параметр	Nd-1		Tb-1	Tb-2	Tb-3
	Экспери- мент	Расчет	Расчет		
Связь					
Ln–O(1)	2.36	2.35	2.31	2.24	2.23
Ln–O(3)	2.42	2.41	2.38	2.25	2.24
Ln–O(5)	2.51	2.50	2.46	2.28	2.27
Ln–O(9)	2.42	2.43	2.39	—	—
Ln–O(10)	2.54	2.54	2.51	2.48	—
Ln–N(1)	2.81	2.83	2.80	—	2.33
Ln–N(2)	—	—	—	—	2.35
Угол					
O(1)–LnO(3)	124.96	108.61	109.19	132.09	116.63
O(1)–LnO(5)	76.03	85.33	86.38	73.47	70.53
O(3)–LnO(5)	77.95	62.18	63.40	65.68	76.78
O(9)–LnO(10)	57.56	64.19	65.21	—	—
O(1)–LnN(1)	64.53	70.61	71.05	—	73.57
O(3)–LnN(1)	61.59	70.12	71.26	—	78.46
O(9)–LnN(1)	62.06	69.44	69.83	—	—
O(10)–LnN(1)	118.04	125.92	126.10	—	—

параметры полиэдра Ge сопоставимы с аналогичными величинами в гомоядерных этилендиаминтетраацетате и диэтилентриаминпентаацетате Ge (IV) [13–15].

Различия в трехядерных (то есть гетероядерных) комплексах наблюдаются в способе координации иона лантанида. В комплексах Tb-3 координационный полиэдр лантанида формируется за счет тридентатно-циклической координации двух анионов комплексной германиевой кислоты разной степени протонирования с реализацией координационного числа лантанида 7. В целом лиганд HDtpa⁴⁻ выполняет октадентатную гексахелатно-мостиковую функцию. Связи Tb–N в диэтилентриаминпентаацетатных комплексах лежат в интервале 2.32–2.35 Å, Tb–O — 2.24–2.27 и Tb–OH₂ — при 2.27 Å. В отличие от моноядерных комплексов Tb (III) наблюдается уменьшение длин связей на 0.36 (Tb–N), 0.14 (Tb–O) и 0.21 Å (Tb–OH₂) [16, 17]. При этом структура данного соединения подобна ранее полученному гетероядерному комплексу [Cu{Ge(OH)(μ-HDtpa)}₂] [18].

Плоскость координационного полиэдра лантанида в комплексах Tb-2 формируется за счет атомов кислорода карбоксилатных групп германиевых анионов, атома кислорода ацетат-иона и пяти молекул воды с реализацией координационного числа лантанида 8. Связь иона лантанида с атомом кислорода ацетат-иона ($d(\text{Tb–O}) = 2.26 \text{ Å}$) несколько длиннее связи с атомами кислорода карбоксильных групп германиевого металлолиганда ($d(\text{Tb–O}) = 2.24–2.25 \text{ Å}$) и короче связей с молекулами воды (2.28–2.29 Å). Аналогично предыдущему лиганду, моноядерные этилендиаминтетраацетаты тербия характеризуются более длинными связями (Tb–O) и (Tb–OH₂): 2.35–2.41 и 2.39–2.53 Å соответственно. Сравнивая гетероядерные комплексы с Hpdta, Edta и Dtpa, необходимо отметить, что увеличение КЧ лантанидов в них приводит к уменьшению длин связей лантанид–лиганд, причем это касается как связей с атомами кислорода, так и связей с атомами азота, что хорошо согласуется с литературными данными для моноядерных комплексов Ln (III).

Известно, что изменение прочности и длины связи лантанид–лиганд, как правило, связано с изменением электронного распределения в области реакционных центров лигандов при комплексообразовании. С использованием программы ELZA [19] были проведены расчеты эффективных зарядов атомов, формирующих координационный узел иона тербия, базирующиеся на принципе выравнивания электроотрицательностей. При этом связи атома тербия с атомами кислорода карбоксильных групп германиевого блока присутствуют во всех соединениях. Это позволяет использовать характеристики именно данных связей для оценки влияния координационного окружения лантанида на 4f-люминесцентные свойства разнометалльных соединений. На основании рассчитанных для каждого атома значений выравненных электроотрицательностей была определена жесткость/мягкость (η) связи атома лантанида с атомом кислорода карбоксильной группы. Этот параметр представляет собой отношение электроотрицательности связи (χ) к абсолютной величине части заряда, переносимого по этой связи ($\chi/q = \eta$). Исследование различных модельных систем показало, что параметр η минимален для сильнополяризованных (малополяризуемых) связей и максимален для умеренно полярных и легко поляризуемых связей (для чисто ионных связей $\eta = 0$). Возрастание жесткости/мягкости связи Tb–O (рис. 2)

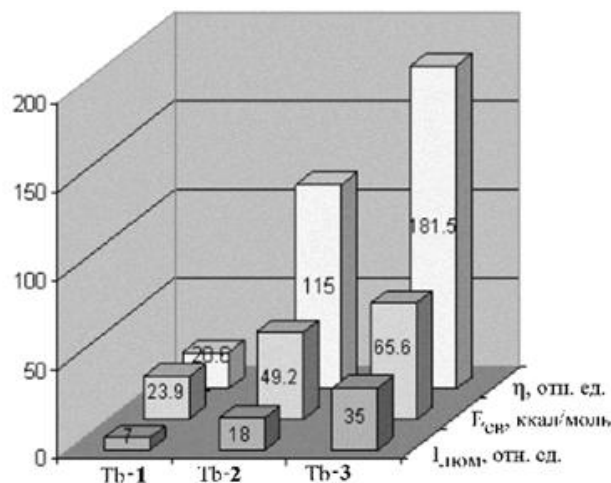


Рис. 2. Диаграмма изменения интенсивности 4f-люминесценции ионов тербия, энергии связи тербий—лиганд и жесткости связи Tb—O в гетероядерных комплексах.

сопровождается уменьшением ее длины в ряду Tb-1—Tb-2—Tb-3, что свидетельствует об увеличении кратности связи. При этом изменения η Ge—O весьма незначительны при переходе от гомо- к гетероядерным комплексам.

Уменьшение длин связей в координационном полиэдре лантанида сопровождается изменением термодинамических параметров синтезированных комплексов. Однако экспериментальное изучение термодинамических свойств гетероядерных комплексов является достаточно нелегкой задачей. Поэтому теоретическое моделирование этих комплексов — многообещающий путь решения проблемы. Поскольку исследование единичной связи лантанид—донорный атом представляется для данных комплексов не вполне эффективным, то в дальнейшем рассчитывалась суммарная энергия связи лантанид—лиганд, охватывающая связи со всеми донорными атомами. Для оценки термодинамической стабильности данных соединений была использована величина энергии связи металл—лиганд ($E_{св}$) [20, 21], характеризующая энергию дополнительных взаимодействий между прекурсорами гетероядерных комплексов. Полученные значения 23.9, 49.2 и 65.6 ккал/моль для Tb-1, Tb-2 и Tb-3 соответственно свидетельствуют о большей термодинами-

ческой прочности для комплекса Tb-3 по сравнению с остальными соединениями. При сопоставлении значений энергий связи металл—лиганд с величинами жесткости связи Tb—O, было найдено пропорциональное увеличение этих величин (рис. 2), что, вероятно, можно объяснить составом координационных узлов лантанидов. Так, в исследованных комплексах донорные атомы кислорода германиевых блоков образуют связи трех различных типов — атомы кислорода карбоксильных групп, диссоциированной спиртовой группы, а также молекул воды. Следует отметить, что константы термодинамической устойчивости гомоядерных комплексов Ge (IV) (соединения 1—3) характеризуются величинами $\lg K_{уст} = 11.12, 9.46$ и 7.64 соответственно [22].

Характер распределения энергии излучения в гетероядерных комплексах является следствием влияния электростатического поля лигандов, различного координационного числа лантанида в данных соединениях и различной симметрии его координационного полиэдра. Было установлено, что для всех гетероядерных комплексов в спектрах их 4f-люминесценции (рис. 3) наблюдаются полосы, соответствующие переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 3-6$), из которых первая соответствует сверхчувствительному переходу (СЧП). Известно, что увеличение интенсивности СЧП в спектрах поглощения комплексов лантанидов хорошо коррели-

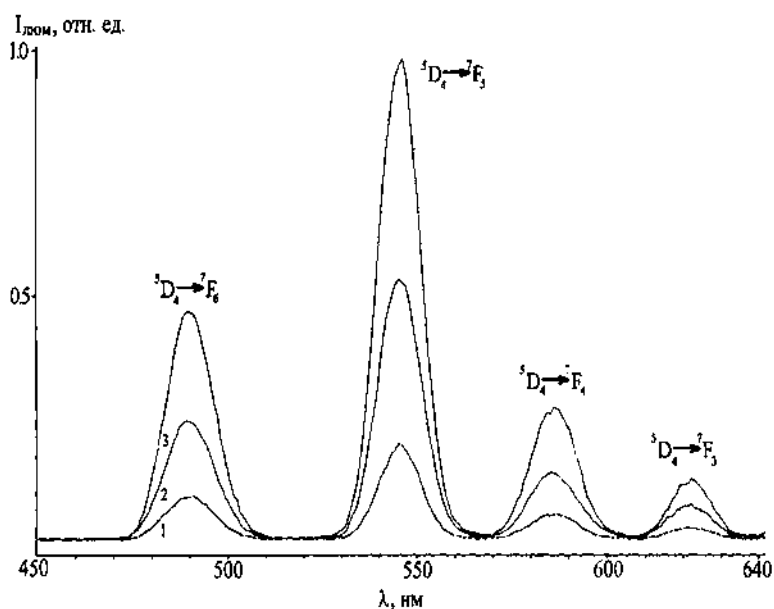


Рис. 3. Спектры 4f-люминесценции гетероядерных комплексов тербия: 1 — Tb-1; 2 — Tb-2; 3 — Tb-3.

рует с основностью АПК, выраженной величиной рК [23]. Изменения в интенсивностях люминесценции ($I_{\text{люм}}$) СЧП также являются проявлением влияния окружения иона лантанида. Наблюдается обратно пропорциональная зависимость между $I_{\text{люм}}$ как СЧП, так и не СЧП, а также величинами квантовых выходов 4f-люминесценции гетероядерных комплексов и устойчивостью германиевых блоков, при этом длина связи атома тербия с атомом кислорода карбоксильной группы лиганда увеличивается.

Необходимо учитывать, что помимо структурных параметров на величину квантового выхода люминесценции оказывают влияние такие факторы, как количество молекул координированной воды и энергия триплетных уровней лигандов (E_T) (табл. 2). Наибольшие интенсивность и квантовый выход 4f-люминесценции реализу-

Т а б л и ц а 2

Спектрально-люминесцентные характеристики гетероядерных комплексов

Комп-лекс	$I_{\text{люм}}$, отн. ед.		Φ , отн. ед.	qH_2O^*	E_T , см ⁻¹
	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$			
Tb-1	7	15	0.140	3	22900
Tb-2	18	32	0.149	5	21600
Tb-3	35	70	0.517	1	22100

* Количество молекул воды определено на основании данных рентгеноструктурного анализа и люминесцентным методом [11].

ются в комплексе Tb-3. Очевидно, это связано с меньшим, по сравнению с остальными исследованными комплексами тербия, количеством молекул координированной воды q , и, как следствие, меньшей безызлучательной дезактивацией возбужденного состояния на ОН-осцилляторах. Более низкие квантовые выходы других комплексов можно объяснить как большим количеством молекул воды во внутренней координационной сфере лантанида (Tb-2), так и, принимая во внимание величины энергии триплетных уровней (Tb-1), большую вероятность процессов обратного переноса энергии [24] с резонансного 5D_4 -уровня иона тербия ($E = 20400$ см⁻¹).

Таким образом, охарактеризованы три типа гетероядерных Ln (III)—Ge (IV) аминополикарбок-

силатов с привлечением как рентгеноструктурного анализа, так и расчетных данных. Найдено, что изменение спектроскопических характеристик в ряду гетероядерных комплексов коррелирует с жесткостью связи лантанид—кислород карбоксильной группы. Наиболее высокими спектрально-люминесцентными характеристиками в ряду изученных соединений обладают комплексы Tb-3. Полученные результаты открывают перспективы для прогнозирования синтеза гетероядерных соединений с достаточно высокими спектрально-люминесцентными характеристиками на основе аминополикарбоновых кислот без модификации последних хромофорными фрагментами (фотоантеннами).

РЕЗЮМЕ. Проведено теоретичний аналіз геометрії синтезованих гетероядерних тербій-германієвих комплексів на основі етилендіамін-N,N,N',N'-тетраоцтової, 1,3-діаміно-2-пропанол-N,N,N',N'-тетраоцтової і діетилентриамін-N,N,N',N',N''-пентаоцтової кислот з використанням методу молекулярної механіки і напівемпіричного квантового розрахунку. Встановлено, що в ряду різнометальних комплексів найбільша інтенсивність 4f-люмінесценції йонів тербію реалізується у гетероядерному діетилентриамінпентаацетаті. Обговорено вплив різних структурних факторів на люмінесцентні властивості гетероядерних комплексів.

SUMMARY. The theoretical analysis of geometry of heteronuclear Tb (III)—Ge (IV) complexes with ethylenediamine-N,N,N',N'-tetraacetic, 1,3-diamino-2-hydroxypropane-N,N,N',N'-tetraacetic and diethylenetriamine-N,N,N',N',N''-pentaacetic acids is carried with the use of molecular mechanics and semi-empirical calculations. It was established that the maximum intensity of 4f-luminescence realized in diethylenetriaminepentaacetic complexes of Tb (III). Influence of different structural factors on luminescent properties of heteronuclear complexes has been discussed.

1. Yi T., Gao S., Li B. // Polyhedron. -1998. -**17**, № 13–14. -P. 2243—2248.
2. Ma B.-Q., Gao S., Bai O. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2000. -P. 1003—1004.
3. Parac-Vogt T.N., Kimpe K., Binnemans K. // J. Alloys Compds. -2004. -**374**. -P. 325—329.
4. Wullens H., Bodart N., Devillers M. // J. Solid State Chem. -2002. -**167**. -P. 494—507.
5. Stavila V., Gulea A., Popa N. et al. // Inorg. Chem Commun. -2004. -**7**. -P. 634—637.
6. Smola S., Rusakova N., Martsinko E. et al. // Chem. J. Mold. -2007. -**2**, № 1. -P. 83—87.
7. Rusakova N., Smola S., Martsinko E. et al. // J. Fluorescence. -2008. -**18**, № 2. -P. 247—251.
8. Смола С.С., Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И. и др.

- // Тези доп. XVII Укр. конф. з неорганічної хімії. -Львів, 2008. -С. 83.
9. Сейфуллина И., Баталова Т., Бельский В.К. и др. // Координац. химия. -1990. -**16**, № 6. -С. 773—779.
10. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Илюхин А.Б. и др. // Журн. неорган. химии. -1998. -**43**, № 10. -С. 1628—1631.
11. Latva M., Takalo H., Mikkala V.-M. et al. // J. Luminescence. -1997. -**75**. -P. 149—169.
12. Melhuish W.H. // J. Phys. Chem. -1960. -**64**. -P. 762—764.
13. Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Миначева Л.Х. и др. // Журн. неорган. химии. - 2007. -**52**, № 10. -С. 1621—1628.
14. Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Миначева Л.Х. и др. // Там же. -2007. -**52**, № 12. -С. 2023—2029.
15. Jun Z., Tai-Shui H., You-Qing H. // Chin. J. Struct. Chem. -1995. -**14**, № 3. -P. 191—197.
16. Wang J., Liu X.Zh., Zhang Zh.H. et al. // Журн. структур. химии. -2007. -**49**, № 1. -С. 81—89.
17. Wang J., Liu X.Zh., Zhang Zh.H. et al. // Координац. химия. -2006. -**32**, № 8. -С. 615—624.
18. Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Вербецкая Т.Г. // Там же. -2005. -**31**, № 8. -С. 953—960.
19. Кузьмин В.Е., Берестецкая Е.Л. // Журн. структур. химии. -1983. -**24**, № 5. -С. 131—132.
20. Rogachev A., Kuzmina N., Nemukhin A. // J. Alloys Compds. -2004. -**374**. -P. 335—338.
21. Рогачев А.Ю., Немухин А.В., Гарновский А.А. и др. // Журн. неорган. химии. -2005. -**50**, № 7. -С. 1123—1131.
22. Баталова Т.П. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Одесса, 1991.
23. Choppin G.R., Fellows R.L. // J. Coord. Chem. -1973. -**3**. -P. 209—215.
24. Katagiri S., Tsukahara Y., Hasegawa Y. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. -2007. -**80**, № 8. -P. 1492—1503.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса
Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 23.12.2008

УДК 532.783 : 541.48

Т.А. Мирная, И.И. Токменко, Г.Г. Яремчук, А.А. Пономаренко

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{Co}-\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$

Методами дифференциального термического анализа и поляризационной микроскопии исследованы фазовые равновесия и определен концентрационно-температурный интервал существования жидких кристаллов и стекол, а также исследованы электронные спектры поглощения жидкокристаллических расплавов и стекол в бинарной системе $\text{Li}_2\text{Co}-\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$.

Соли алкановых кислот, как известно, являются представителями нетрадиционного класса жидких кристаллов – ионных металломезогенов, которые перспективны как новые жидкокристаллические материалы для записи и преобразования информации благодаря собственной ионной проводимости и высокой сольватирующей способности [1].

Как правило, для практического применения необходимы низкотемпературные композиции либо мезоморфные стекла. Проблему создания низкотемпературной или стеклующейся мезоморфной композиции можно решать, создавая многокомпонентные системы, а также синтезируя низкотемпературные мезогенные алканаты металлов. Известно, что среди алканатов металлов наиболее низкими

температурами плавления и способностью к переохлаждению и стеклованию обладают алканаты некоторых двухвалентных металлов, таких как свинец, кадмий, а также переходных 3d-металлов [2, 3].

В настоящей работе изучена фазовая диаграмма бинарной системы каприлата кобальта с каприлатом лития с целью определения концентрационно-температурных интервалов существования жидких кристаллов и стекол, а также электронные спектры поглощения катиона $\text{Co}(\text{II})$ в изотропных расплавах, мезофазах и мезоморфных стеклах в бинарных системах для установления координации иона $\text{Co}(\text{II})$ в поле каприлатных лигандов.

Каприлат кобальта получали метатезисом при

© Т.А. Мирная, И.И. Токменко, Г.Г. Яремчук, А.А. Пономаренко, 2009

добавлении насыщенного водного раствора нитрата двухвалентного металла к раствору каприлата натрия в метаноле (Fluka, puriss grade), а каприлат лития при взаимодействии карбоната лития с каприловой кислотой в бидистилляте. Каприлат лития несколько раз перекристаллизовывали из горячего метанола. Затем соли сушили в вакуумном нагревательном шкафу при 60 °С в течение 8 ч. ИК-спектры свидетельствовали об отсутствии в синтезированных солях воды и кислоты. Бинарные смеси готовили сплавлением под аргоном предварительно взвешенных компонентов. Образцы после охлаждения рекристаллизовывали в течение нескольких недель или месяцев в зависимости от состава смеси. Хранение и измерения образцов проводили в атмосфере аргона.

Температуры фазовых равновесий в бинарных системах изучали методами политермической поляризационной микроскопии и ДТА. Использовали дериватограф Паулик–Паулик–Эрдей Q-1500 D (Венгрия) с платина-платинородиевой термопарой, стандартное вещество — Al_2O_3 . Скорость нагрева во всех экспериментах 2.5 град/мин.

Поляризационный микроскоп Ампливал с нагревательным столиком применяли для идентификации возможной мезофазы, а также для оценки температур фазовых равновесий изотропная жидкость—кристалл ($T_{\text{пл}}$) и изотропная жидкость—мезофаза ($T_{\text{пр}}$).

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35 между кварцевыми стеклами.

Каприлат лития плавится при 258 °С без образования мезофазы, что хорошо согласуется с литературными данными ($\pm 2^\circ$) [4].

Каприлат кобальта плавится при 67 °С в мезофазу, представляющую собой двулучепреломляющую жидкость с плохо выраженной микроскопической текстурой, видимо, из-за сильной тенденции к гомеотропной ориентации жидкокристаллических доменов, которая просветляется при 164 °С. При охлаждении мезофаза стеклется. Изотропный расплав обнаруживает признаки разложения вблизи 200 °С.

На рис. 1 представлена фазовая диаграмма изученной бинарной системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})\text{Li}\}$.

В системе установлено образование двух инконгруэнтно плавящихся соединений вероятного состава: $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOLi}$ и $9(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} \cdot \text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOLi}$. Как видно из рис. 1, в си-

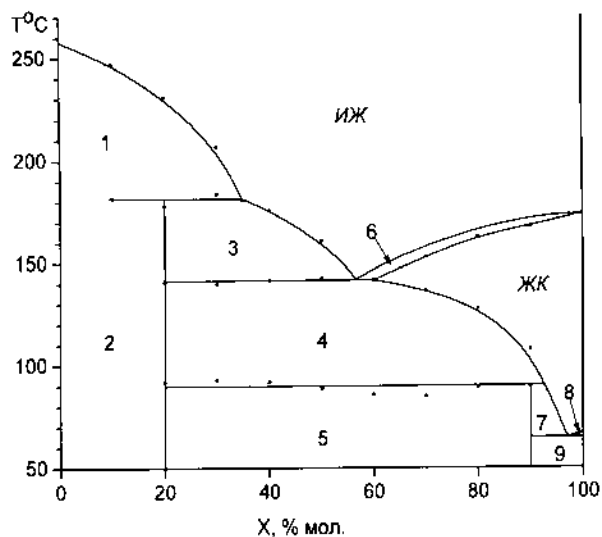


Рис. 1. Диаграмма фазовых состояний бинарной системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOLi}\}$. ИЖ, ЖК — однофазные области изотропного расплава и жидкокристаллического раствора соответственно. 1 — ИЖ + K_{Li} ; 2 — K_{Li} + K_{P1} ; 3 — K_{P1} + ИЖ; 4 — ЖК + K_{P1} ; 5 — K_{P1} + K_{P2} ; 6 — ЖК + ИЖ; 7 — ЖК + K_{P2} ; 8 — ЖК + K_{Co} ; 9 — K_{P2} + K_{Co} — двухфазные области, где K_{Li} , K_{Co} — твердая фаза каприлата лития и кобальта, а K_{P1} и K_{P2} — твердая фаза соединений P_1 и P_2 соответственно.

стеме образуется граничный жидкокристаллический раствор, идентифицированный как смектик А, по эвтектической реакции между каприлатом кобальта и инконгруэнтно плавящимся соединением $9(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} \cdot \text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOLi}$ и существует в концентрационном диапазоне $60 \leq x \leq 100$ % мол. Эвтектическая точка наблюдается при 64 °С, $x = 97$ % мол. Кривая температур просветления мезофазы пересекает кривую плавкости при 140 °С, $x = 57$ % мол. В этой инвариантной точке (метатектической) твердая фаза сосуществует с двумя жидкими — изотропной и мезоморфной. Во всем концентрационном диапазоне системы наблюдается переохлаждение и стеклообразование.

Для установления координационного состояния ионов $\text{Co}(\text{II})$, находящихся в окружении каприлатных лигандов, в жидкокристаллических расплавах и стеклах бинарной системы каприлатов кобальта и лития изучены электронные спектры поглощения.

Ион кобальта (II) имеет электронную конфигурацию $3d^7$ и может находиться, в основном, в тетраэдрической (к.ч. = 4) и октаэдрической (к.ч. = 6) конфигурациях. Октаэдрические комплексы

кобальта окрашены в розовый цвет и имеют основное состояние ${}^4T_{1g}(t_{2g})^5(e_g)^2$. Тетраэдрические комплексы окрашены в синий цвет. При переходе от октаэдрической координации к тетраэдрической порядок уровней обращается и основным состоянием в этом случае будет ${}^4A_2(e)^4(t_2)^3$. В случае бидентатных кислородсодержащих лигандов, таких как алканоат-анионы, если концентрация “свободных” лигандов достаточно высока, а концентрация ионов Co (II) мала (менее 1 % мол.), возможна также додекаэдрическая (к.ч. = 8) координация [5—8]. Особенностью данного исследования является то, что изучены системы с очень высокой концентрацией ионов Co (II): от 100 до 10 % мол., где имеет место жесткая конкуренция между катионами металлов за обладание каприлатными лигандами.

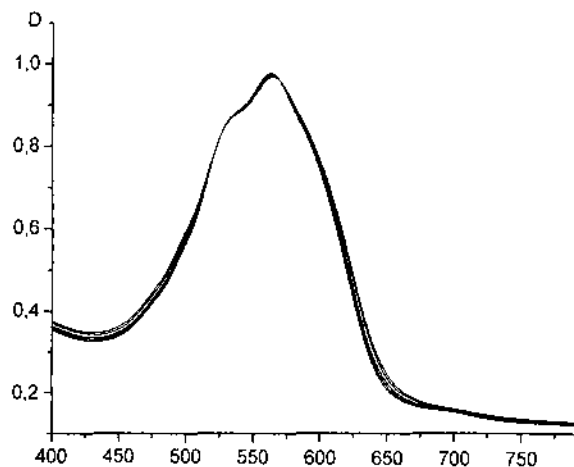


Рис. 2. Электронный спектр поглощения ионов Co^{2+} в жидкокристаллическом расплаве $\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$ при температурах от 70 до 170 °C.

На рис. 2 представлен электронный спектр поглощения расплавленного каприлата кобальта (II) при разных температурах — от 70 до 170 °C, то есть в области существования жидких кристаллов. Спектр электронного поглощения ионов Co (II) представляет собой широкую полосу в области 480—630 нм с максимумом при 562.7 нм и характеризуется наличием выраженного плеча при 535.7 нм. Изменение температуры практически не меняет форму и положение полосы поглощения.

Как известно [5], в указанном диапазоне длин волн находится полоса поглощения с мультиплетной структурой, соответствующая переходу ${}^4T_{1g}$

(P)— ${}^4T_{1g}$ в октаэдрическом или псевдооктаэдрическом комплексе Co (II), а также наблюдаются полосы для $d-d$ -переходов и в тетраэдрически, и в додекаэдрически координированном ионе Co (II). В жидкокристаллическом расплаве или стекле с высокой концентрацией ионов кобальта можно предположить сосуществование нескольких координационных форм ионов Co (II), что и приводит к широкой полосе поглощения с неразрешенной структурой. Однако поскольку расплав каприлата кобальта характеризуется невысокой степенью ионности и, соответственно, низкой активностью алканоатных лигандов, то преобладающей формой координации ионов Co (II) должна быть октаэдрическая [8], хотя присутствие других координационных форм не исключено. Тот факт, что не наблюдается заметной зависимости интенсивности полосы поглощения от температуры, позволяет предположить, согласно [5], что электронные переходы в октаэдрическом комплексе разрешены для точечной группы S_{2v} .

При добавлении каприлата лития в жидкокристаллический расплав каприлата кобальта наблюдаются изменения электронного спектра поглощения ионов Co (II). На рис. 3 приведены электронные спектры поглощения ионов Co (II) в образцах системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x) \cdot (\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})\text{Li}\}$ при $x = 70, 50$ и 30 % мол., снятые в режиме охлаждения жидкокристаллического или изотропного расплавов, которые переходят с образованием устойчивых мезоморфных стекол.

Частоты максимумов полос поглощения спектров смесей каприлата лития и кобальта (II) приведены в таблице. Можно заметить, что при увеличении концентрации каприлата лития происхо-

Максимумы поглощения иона Co (II) в мезоморфных стеклах бинарной системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x) \cdot (\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})\text{Li}\}$

x , % мол.	λ , нм	x , % мол.	λ , нм
100	562.70; 535.70	50	568.82; 520.76
90	563.60; 537.54	40	570.46; 515.42
80	565.26; 539.45	30	571.28; 515.41
70	568.10; 540.72	20	569.84; 514.91
60	568.59; 532.06	10	568.86; 514.52

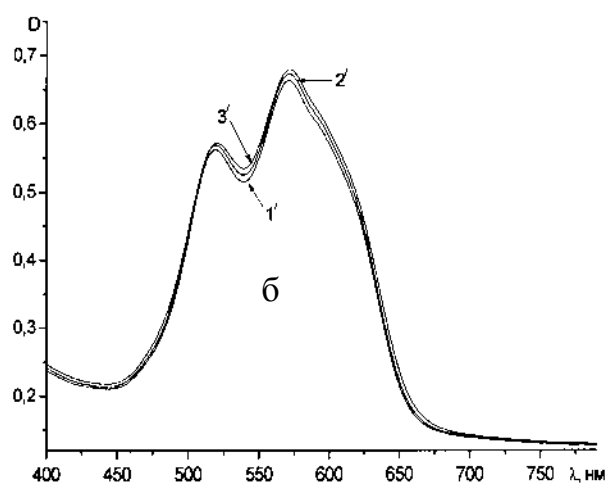
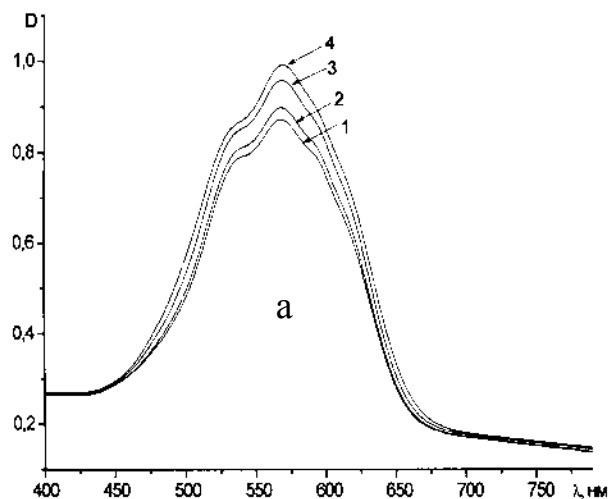
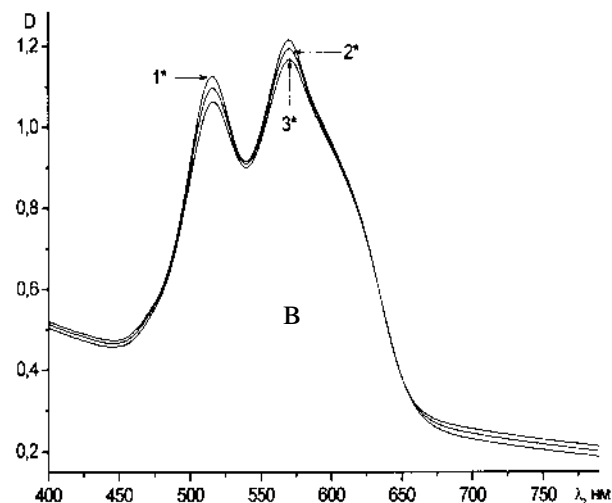


Рис. 3. Электронные спектры поглощения ионов Co (II) в расплавах системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x) \cdot (\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})\text{Li}\}$, где $x = 70$ % мол. при толщине кюветы 30 мкм (а); $x = 50$ % мол. при толщине кюветы 20 мкм (б); $x = 30$ % мол. при толщине кюветы 30 мкм (в).

дит выделение коротковолнового плеча на основной полосе поглощения при 560—570 нм в отдельную полосу с максимумом поглощения при 510—540 нм за счет сдвига первой в более длинноволновую область, а второй — в коротковолновую область (рис. 3). В присутствии в капиллярной системе катионов лития электронный спектр поглощения ионов Co (II) обнаруживает заметную зависимость от температуры в отличие от данных, полученных для индивидуального капиллята кобальта. Положения максимумов поглощения при повышении температуры слабо сдвигаются в длинноволновую область. В концентрационном интервале $50 < x < 100$ % мол. при повышении температуры наблюдается рост интенсивности поглощения, что присуще центросимметричным октаэдрическим комплексам и свидетельствует о том, что в этом концентрационном интервале преобладают октаэдрические комплексы. В интервале $0 < x < 50$ % мол. с ростом температуры происходит уменьшение интенсивности поглощения. Уменьшение интенсивностей полос поглощения с ростом температуры $\Delta D/\Delta T < 0$ может быть вызвано следующими причинами: существование в расплаве координационных частиц переходных металлов нецентросимметричного строения, термическое разбавление расплава (понижение плотности расплава и, как следствие, уменьшение концентрации хромофора), термическое и окислите-



льно-восстановительное изменение концентрации хромофора [9]. В нашем случае наблюдаемый характер зависимости ($\Delta D/\Delta T < 0$) является, в основном, следствием нецентросимметричности окружения кобальта и свидетельствует о том, что в капиллярных расплавах с большой концентрацией катионов лития преобладают тетраэдрические комплексы ионов Co (II). Следует отметить, что в бинарной капиллярной системе эквимолярного состава отсутствует заметная зависимость интенсивности полос поглощения от температуры, что отражает факт возможного взаимовлияния тетраэдрических и октаэдрических комплексов ионов Co (II), сосуществующих в системе в одинаковых количествах.

На рис. 4 приведена концентрационная зависимость оптической плотности мезоморфных стекол, полученных переохлаждением расплавов в

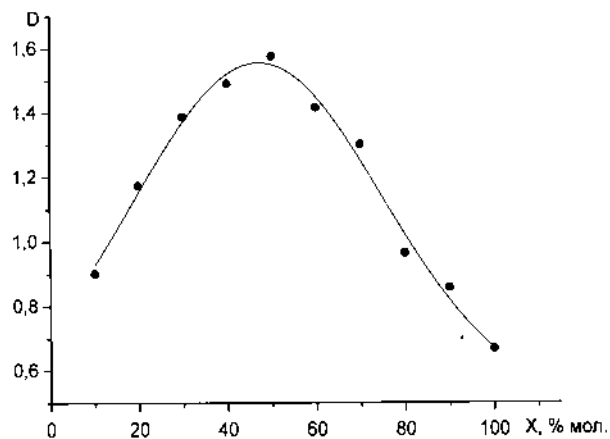


Рис. 4. Зависимость интенсивности оптического поглощения ионов Co (II) от концентрации каприлата кобальта в мезоморфных стеклах бинарной системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x) \text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOLi}\}$ при толщине образца 40 мкм.

системе $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})\text{Li}\}$ при комнатной температуре. Как видно из рисунка, несмотря на уменьшение концентрации хромофора (ионов Co (II)) наблюдается рост оптической плотности вплоть до $x=50$ % мол., что свидетельствует об увеличении концентрации тетраэдрически координированных ионов Co (II) с ростом концентрации каприлата лития, поскольку тетраэдрические комплексы Co (II) характеризуются значительно более высокими значениями коэффициента экстинкции, чем октаэдрические [8]. Дальнейшее уменьшение концентрации хромофора в стеклах бинарной каприлатной системы в интервале $0 < x < 50$ % мол. приводит к неминуемому падению оптической плотности, несмотря на дальнейший рост концентрации тетраэдрических комплексов.

Следовательно, в жидкокристаллических расплавах системы Li,Co— $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$ ионы Co (II) существуют преимущественно в двух координационных формах — октаэдрической и тетраэдрической, причем добавление каприлата лития к каприлату кобальта приводит к увеличению степени ионности расплава и значительному росту количества “свободных” лигандов, что благоприятствует образованию в расплаве тетраэдрических комплексов ионов Co (II) и обеспечивает рост оптической плотности расплавов и стекол.

Таким образом, проведенные исследования оптических свойств жидкокристаллических расплавов на основе каприлата кобальта показали, что формирование многокомпонентной жидкокристаллической системы позволяет варьировать и оптимизировать не только области существования жидких кристаллов и стекол, но и их спектральные характеристики, такие как положение полос поглощения и оптическая плотность, что важно при создании новых фоторефрактивных ЖК-материалов, ЖК-матриц для голографической записи информации.

РЕЗЮМЕ. Методами диференційного термічного аналізу і поляризаційної мікроскопії досліджено фазові рівноваги і визначено концентраційно-температурний інтервал існування рідких кристалів і стекол, а також вивчені електронні спектри поглинання рідкокристалічних розплавів і стекол у бинарній системі Li,Co— $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$.

SUMMARY. Phase equilibria in the binary system of Li,Co— $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$ have been investigated by differential thermal analysis and polythermal polarization microscopy. The temperature and concentration ranges of ionic crystal and glass formation in binary system have been established. Absorption spectra of Co (II) ions are investigated in the liquid crystalline melts and glasses in this binary system.

1. *Mirnova T.A., Volkov S.V.* // Green Industrial Appl. of Ionic Liquids. NATO Science Series II (Mathematics, Physics and Chemistry) / Ed. R.D. Rogers et al. -Dordrecht: Kluwer Academ. Publ., 2003. -P. 439.
2. *Sanchez Arenas A., Garcia M.V., Redondo M.I., Cheda J.A.R.* // Liquid Crystals. -1995. -**18**. -P. 431.
3. *Мирная Т.А., Судовцова Л.С., Яремчук Г.Г., Волков С.В.* // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 5. -С. 3—5.
4. *Ferloni P., Westrum E.F.* // Pure and Appl. Chem. -1992. -**64**, № 1. -P. 73—89.
5. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Т. 2.
6. *Duffy J.A., Ingram M.D.* // J. Chem. Soc. A. -1969. -№ 16. -P. 2398—2402.
7. *Maroni V.A., Maciejewski M.L.* // Proc. of the Forth Internat. Simp. on Molten Salts. -US: Electrochem. Soc. -1983. -**84/2**. -P. 359—376.
8. *Ingram M.D., Lewis G.G., Duffy J.A.* // J. Phys. Chem. -1972. -**76**, № 16. -P. 1035—1040.
9. *Волков С.В., Яцимирский К.Б.* Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1977.

Д.О. Мішук, О.І. В'юнов, А.Г. Білоус

**МІКРОСТРУКТУРА ТА РЕЛАКСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ
ГЕТЕРОЗАМІЩЕНИХ СКЛАДНИХ НІОБАТІВ (Sr,Ba,Na)Nb₂O₆**

Вивчено послідовність фазових перетворень при утворенні твердих розчинів зі структурою тетрагональної вольфрамової бронзи. Досліджено мікроструктуру полікристалічних матеріалів. Визначено кристалографічні параметри отриманих твердих розчинів. Електрофізичні властивості полікристалічних матеріалів були досліджені в широкому частотному та температурному діапазоні. Показано, що змінюючи концентрацію вакансій у підгратці А структури ТВБ, можна впливати на релаксацію діелектричних властивостей.

Сегнетоелектрики зі структурою тетрагональної вольфрамової бронзи (ТВБ) представляють значний інтерес при розробці піроелектричних датчиків, електрооптичних і п'єзоелектричних пристроїв. Для структури тетрагональної вольфрамової бронзи характерним є наявність трьох кристалографічних позицій: 12-координовані позиції, що знаходяться в чотирикутних (в площині 001) структурних каналах, 15-координовані позиції в п'ятикутних каналах і 9-координовані позиції в трикутних каналах, які завжди вакантні [1, 2]. У подібних структурах часто виявляються так звані релаксорні властивості, які полягають, зокрема, в значному зміщенні максимуму діелектричної проникності ($\epsilon_{\max}$) по температурі від частоти [3]. Матеріали, в яких виявляються релаксорні властивості, часто мають значну величину діелектричної проникності (ϵ), високий п'єзоефективний коефіцієнт, що обумовлює інтерес до них як з наукової, так і з практичної точки зору [4, 5]. В той же час, управляючи релаксорними властивостями, тобто зменшуючи їх або, навпаки, збільшуючи, можна впливати на важливі електрофізичні властивості.

Об'єктом нашого дослідження був ніобат стронцію-барію, який має структуру тетрагональної вольфрамової бронзи. Особливістю стронцій-барієвих ніобатів є те, що в їх структурі присутня значна кількість незаповнених кристалографічних позицій у 4- і 5-тикутних каналах [6]. Одним з можливих шляхів управління концентрацією вакансій у 4- і 5-кутних каналах може бути часткове гетеровалентне заміщення йонів Sr і Ba лужними йонами, наприклад, натрієм. У цьому випадку повинна виконуватися умова електронейтральності, що припускає заміщення одного йона Sr або Ba двома йонами Na. Таким чином, можна керувати концентрацією вакансій у підгратці А. В той же час існують значні труднощі при

отриманні високощільної кераміки ніобатів стронцію-барію, викликані легким утворенням аномального росту зерен у процесі спікання. Це пов'язується з утворенням рідкої фази внаслідок локальних відхилень складу від стехіометрії [7, 8].

Тому в даному дослідженні ми намагалися шляхом зменшення кількості вакансій у катіонній підгратці ніобатів стронцію-барію спробувати впливати на релаксорні властивості.

Метою роботи було вивчення умов синтезу, особливостей мікроструктури, кристалографічних особливостей і електрофізичних властивостей, складних ніобатів лужних і лужно-земельних елементів, у яких кількість вакансій змінюється за рахунок гетеровалентного заміщення.

В якості вихідних реагентів використовували Nb₂O₅, BaCO₃, SrCO₃ і Na₂CO₃ кваліфікації ос.ч. Розрахункові кількості компонентів зважували на терезах ВЛП-200 після прожарювання при 850 °С (Nb₂O₅), 400 °С (BaCO₃, SrCO₃) і 200 °С (Na₂CO₃). Змішування і помел проводили в ацетоні в агатових барабанах з халцедоновими кулями на вібромліній GKML-16. Термічні ефекти вивчали на дериватографі Q-1000. Синтезовані при 1100–1200 °С матеріали подрібнювали у воді, сушили і гомогенізували. З висушених порошків з добавкою пластифікатора пресували заготовки у формі дисків, які спікали в інтервалі температур 1300–1350 °С.

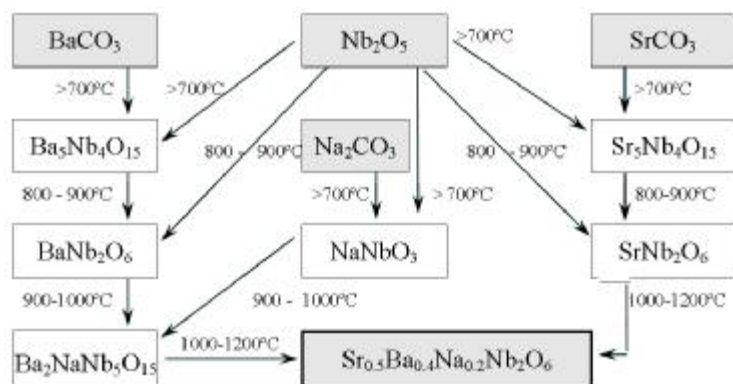
Рентгенівські дослідження проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4-07 (CuK α -випромінювання). Параметри кристалічної структури уточнювали по методу повнопрофільного аналізу Рітвельда.

Мікроструктуру вивчали на відполірованих зразках, використовуючи растровий електронний мікроскоп (РЕМ-101, Суми, Україна) після термічного травлення при 1300 °С протягом 10 хв.

© Д.О. Мішук, О.І. В'юнов, А.Г. Білоус, 2009

Діелектричну проникність (ϵ) і діелектричні втрати ($\tan \delta$) керамічних зразків на частотах 10^5 — 10^6 Гц вимірювали за допомогою Q -метра Tesla BM560, на 10^9 Гц — за допомогою методу коаксіальних ліній, на 10^{11} Гц — у режимі передачі сигналу за допомогою методу тимчасових інтервалів на ТГц-спектрометрі, заснованому на посиленому фемтосекундному лазері.

Фазові перетворення, які мають місце при синтезі методом твердофазних реакцій ніобатів стронцію–барію–натрію в системі $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, вивчали для значення $2x=0.2$, що відповідає твердому розчину $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Згідно з результатами РФА і термічного аналізу встановлено, що утворення ніобатів стронцію–барію–натрію відбувається через наступні проміжні продукти — NaNbO_3 , $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, BaNb_2O_6 , SrNb_2O_6 , $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$:



Мікроструктура полікристалічних зразків систем $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ і $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ наведена на рис. 1. Для зразка складу $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ характерна майже гомогенна мікроструктура і розмір зерен 5—20 мкм. В той же час при збільшенні вмісту натрію незалежно від того, заміщуємо ми барій або стронцій, спостерігається дуплексна мікроструктура у вигляді суміші аномально великих і дрібних зерен, на зернах з'являються мікротріщини. Особливо значний аномальний рост зерен спостерігається в зразках із вмістом натрію $2x=0.2$ (рис. 1 (в, д)).

Структурні параметри полікристалічних зразків систем $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ і $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ наведені в таблиці. В якості вихідних були взяті координати відповідних атомів у структурі $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [9].

У досліджуваному інтервалі концентрацій натрію об'єм елементарної комірки твердих розчинів $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ і $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ змінюється лінійно, підкоряючись правилу Вегарда. При цьому зі збільшенням вмісту натрію параметр a зменшується в обох системах, тоді як параметр c у випадку системи $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ зменшується, а у випадку системи $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ збільшується.

Зменшення параметра a пов'язано зі зменшенням середнього йонного радіусу ($\bar{R} = \alpha R_{\text{Sr}} + \beta R_{\text{Ba}}$, де α і β —

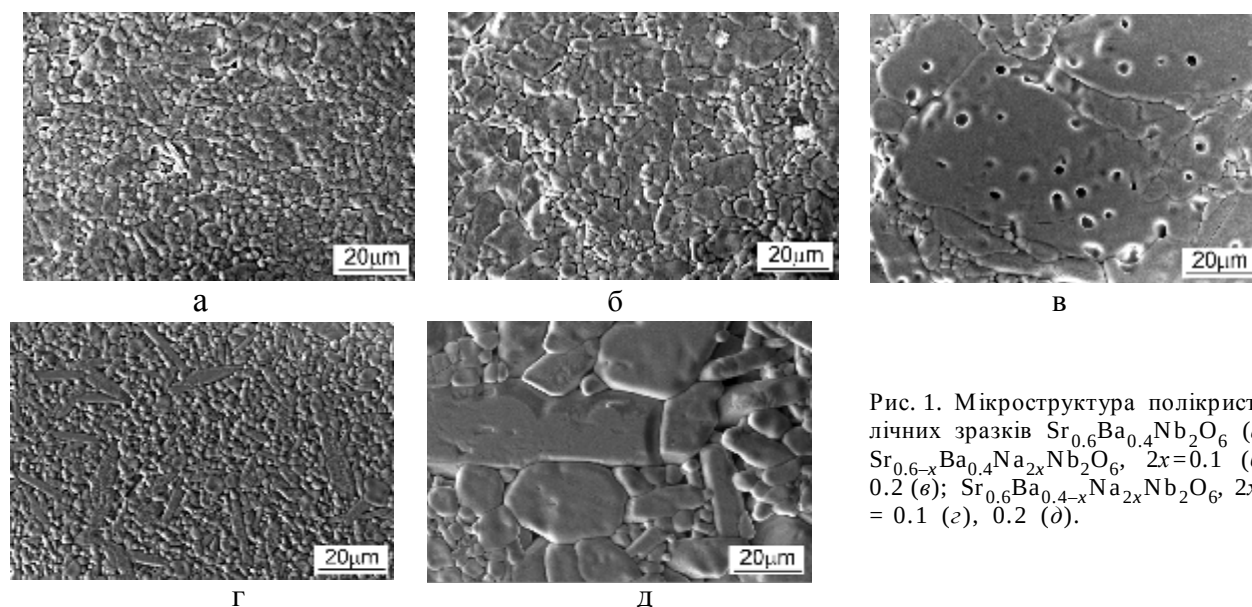


Рис. 1. Мікроструктура полікристалічних зразків $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (а); $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $2x=0.1$ (б), 0.2 (в); $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $2x=0.1$ (з), 0.2 (д).

Кристаліграфічні параметри полікристалічних зразків систем $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ та $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$

Параметри	$\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6^*$	$\text{Sr}_{0.6x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$		$\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$	
2x	0	0.1	0.2	0.1	0.2
Параметри елементарної комірки (пр.гр. $P4bm$ (100), $Z=10$)					
a , Å	12.4566(9)	12.4489(2)	12.4417(2)	12.4441(2)	12.4260(2)
c , Å	7.8698(6)	7.8734(2)	7.8786(2)	7.8530(2)	7.8471(2)
V , Å ³	1221.1(2)	1220.18(4)	1219.57(4)	1216.08(4)	1211.64(4)
$P_{\text{рент}}$, г/см ³	5.286(1)	5.262(2)	5.236(2)	5.249(1)	5.202(1)
$P_{\text{експ}}$, г/см ³	5.095	4.99	4.86	4.980	4.840
Заселеності позицій					
4-кутні канали (позиція 2a)					
Na	0.00	0.25	0.50	0.25	0.50
Sr ₁	0.71(5)	0.67(1)	0.65(2)	0.59(1)	0.52(1)
5-кутні канали (позиція 4c)					
Sr ₂	0.450(16)	0.38(1)	0.30(1)	0.47(1)	0.50(1)
Ba	0.442(20)	0.487	0.487	0.425	0.363
Фактори достовірності					
R_B , %	3.3	9.59	9.90	5.51	7.86
R_F , %	4.5	8.03	9.11	5.37	7.55
Деякі міжатомні відстані					
Nb ₁ -O ₄ , Å	1.820(11)	1.811(57)	1.812(46)	1.924(50)	1.954(50)
Nb ₁ -O ₄ , Å	2.114(11)	2.126(57)	2.127(46)	2.003(50)	1.970(50)
Nb ₂ -O ₅ , Å	1.874(7)	1.862(70)	1.830(67)	1.917(44)	1.927(44)
Nb ₂ -O ₅ , Å	2.078(7)	2.111(70)	2.143(67)	2.011(44)	2.005(44)
Ацентричність Nb ₁ - і Nb ₂ -октаєдрів					
[Nb ₁ -O ₄], Å	0.29	0.30	0.31	0.08	0.02
[Nb ₂ -O ₅], Å	0.20	0.24	0.31	0.09	0.08

* Уточнення параметрів структури проводили тільки для складів, що містять натрій, а для складу з $x=0$ наведені дані роботи [9].

мольні частки стронцію і барію відповідно) у п'ятикутних каналах внаслідок зменшення заселених стронцієм позиції 4c у випадку заміщення йонів стронцію йонами натрію і зменшення заселеності барієм позиції 4c у випадку заміщення йонів барію йонами натрію (див. таблицю). Збільшення параметра c у системі $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ пов'язано з розтягуванням кисневих октаєдрів NbO₆ у напрямку 001, що супроводжується зсувом Nb з центросиметричних позицій кисневих октаєдрів і приводить до збільшення ацентричності октаєдрів NbO₆ [2]. В той же час у системі $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ параметр c і розтягування кисневих октаєдрів у напрямі 001

зменшується, що приводить до зменшення ацентричності октаєдрів NbO₆.

Діелектричні характеристики зразків систем $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ і $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (ϵ , $\text{tg } \delta$) були вивчені в частотному діапазоні 10^5 — 10^{11} Гц. Для вихідного складу $\text{Ba}_{0.39}\text{Sr}_{0.61}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($2x=0$) характерна значна релаксація діелектричної проникності (рис. 2, а). При цьому в дослідженому діапазоні частот ϵ_{max} зміщується на 30 °С. У цьому зразку релаксорні властивості виявляються також і в субміліметровому діапазоні частот: діелектрична проникність значно змінюється з частотою, тобто спостерігається сильна дисперсія, яка характерна для релаксорних мате-

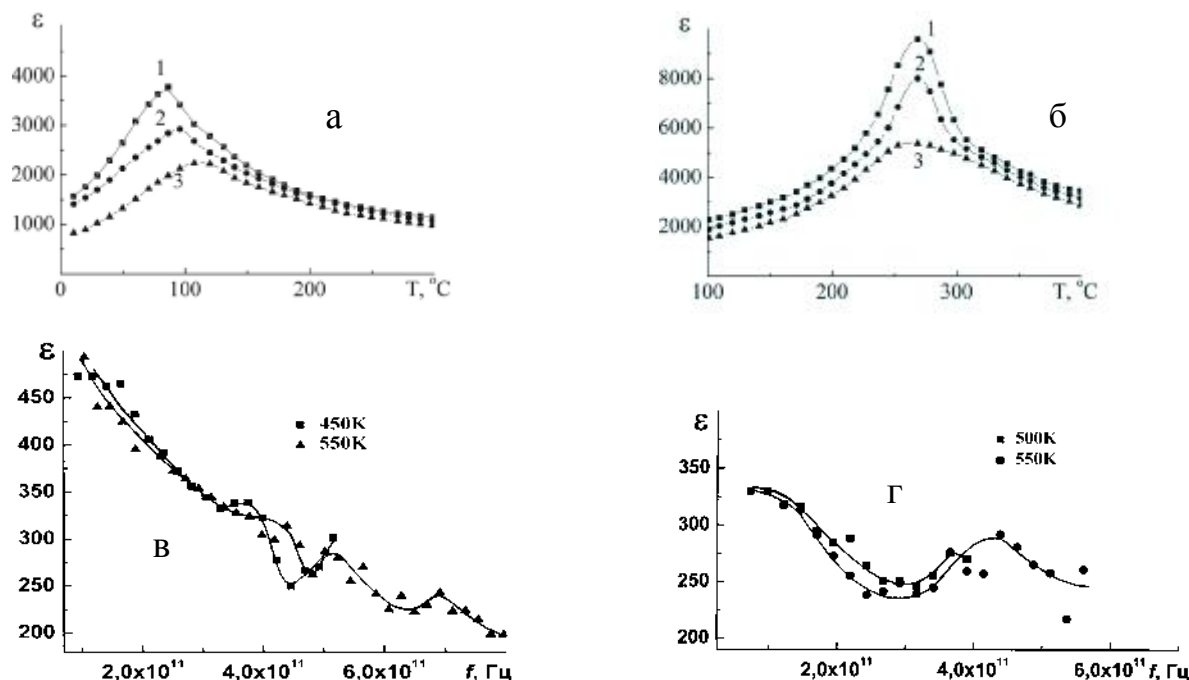


Рис. 3. Діелектрична проникність як функція температури (а, б) і частоти в субміліметровому діапазоні (в, г) при різному вмісті натрію в зразках системи $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$: $2x=0$ (а, в); 0.2 (б, г). Частота вимірювання: 1 — 10^5 ; 2 — 10^6 ; 3 — 10^9 Гц.

ріалів. При збільшенні концентрації натрію, яке супроводжується зменшенням вакансій у підгратці А, незалежно від того, замінюємо йони стронцію або барію, зміщення $\epsilon_{\text{max}}(T)$ повністю зникає і відбувається подавлення дисперсії у діапазоні субміліметрових довжин хвиль (рис. 2, б). Це дозволяє припустити, що на релаксаторні властивості в матеріалах зі структурою ТВБ можна впливати, змінюючи кількість вакансій у катіонній підгратці шляхом гетеровалентного заміщення.

Таким чином, встановлено, що утворення ніобатів стронцію–барію–натрію є багатостадійним процесом, проміжними фазами якого є NaNbO_3 , $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, BaNb_2O_6 , SrNb_2O_6 , $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$. Показано, що гетеровалентне заміщення йонів стронцію або барію йонами натрію, яке супроводжується зменшенням концентрації вакансій у підгратці А, призводить до лінійної зміни об'єму елементарної комірки у всьому дослідженому діапазоні x ($0 \leq 2x \leq 0.3$). Встановлено, що основний внесок у релаксаторний характер вносить концентрація вакансій у катіонній підгратці систем $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ і $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

РЕЗЮМЕ. Изучена последовательность фазовых превращений при образовании твердых растворов со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ). Исследована микроструктура поликристаллических материалов. Определены кристаллографические параметры полученных твердых растворов. Электрофизические свойства поликристаллических материалов были исследованы в широком частотном и температурном диапазоне. Показано, что изменяя концентрацию вакансий в подрешетке А структуры ТВБ, можно влиять на релаксацию диэлектрических свойств.

SUMMARY. A sequence of phase transformations is studied in case of formation of solid solutions with structure of tetragonal tungsten bronze (TTB). The microstructure of polycrystalline materials is studied. Electro-physical properties of polycrystalline materials have been investigated in wide frequency and temperature range. It has been shown that by changing concentration of vacancies in A-sublattice of TTB structure, it is possible to affect the relaxation of dielectric properties.

1. Myoung-Sup Kim, Peng Wang, Joon-Hyung Lee et al. // Jpn. J. Appl. Phys. -2002. -41. -Pt 1. -№ 11B. -P. 7042—7047.
2. Черная Т.С., Максимов Б.А., Волк Т.Р. и др. // Физика тв. тела. -2000. -42, вып. 9. -С. 1668—1672.

3. Carrio J.G., Mascarenhas Y.P., Yelon W. et al. // Materials Res. -2002. -5, № 1. -P. 57—62.
4. Glass A.M. // J. Appl. Phys. -1969. -40. -P. 4699—4716.
5. Xu Y., Li Z., Wang H., Chen H. // Phys. Rev. B. -1989. -40. -P. 11902—11908.
6. Tribotte B. Haussonne J.M. Desgardin G. // J. Eur. Ceram. Soc. -1999. -19. -P. 1105—1109.
7. Takahasi J., Nishiwaki S., Kodiara K. // J. Jpn. Appl. Phys. -1994. -33. -P. 5477—5481.
8. Fang T.T., Chen E., Lee W.J. // J. Eur. Ceram. Soc. -2000. -20. -P. 527—530.
9. Woike T., Petricek V., Dusek M. et al. // Acta Cryst. -2003. -B59. -P. 28—35.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 07.11.2008

УДК 546. 65' 56' 431

С.А. Неділько, О.Г. Зенькович, М.А. Зеленько, Ю.А. Шафорост

ФАЗОУТВОРЕННЯ ВТНП-СПОЛУК СКЛАДУ $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$

Досліджено процеси синтезу ВТНП-матеріалів на основі $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$). Встановлено, що утворення сполук Ln_{123} при твердофазному методі синтезу відбувається ступінчато, з проміжними фазами. Фаза $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ виникає в реакційній суміші вже через годину прокалювання на повітрі при 900°C . Максимальна кількість кінцевого продукту досягається приблизно за 20—30 год термообробки.

Вивчення високотемпературних оксидних надпровідників (ВТНП) є однією з перспективних областей для створення нових матеріалів. На основі оксидних ВТНП-матеріалів ведеться розробка магнітометрів, радіометрів, мікрохвильових резонаторів і т.д. Одним із важливих напрямків дослідження високотемпературної надпровідності є вивчення фізико-хімічних властивостей ВТНП, а також взаємозв'язки хімічного складу з електрофізичними і магнітними властивостями [1]. Отримані результати таких досліджень є базовими як при розробці технології одержання матеріалів, так і при фізичному моделюванні явищ надпровідності оксидних ВТНП, оскільки особливістю оксидних ВТНП є надзвичайно сильний взаємозв'язок кисневої стехіометрії, структури і електрофізичних властивостей [2].

Для розробки методів синтезу високотемпературних надпровідників на основі $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ науковий і практичний інтерес представляють відомості про процеси фазоутворення, розвитку взаємодії при синтезі сполук у системі $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—BaCO}_3\text{—CuO}$. Літературні джерела [3] свідчать, що утворення фази $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ при твердофазному синтезі протікає ступінчато, з проміжними фазами. Саме багатофазність такої системи є однією із причин труднощів, що виникають при одержанні

однофазного продукту складу $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$.

В роботі досліджено зміну фазового складу, властивості та структуру ВТНП-матеріалів на основі $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$, де $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$. Для синтезу оксидних ВТНП використовувались такі матеріали: оксиди рідкісноземельних елементів — Y_2O_3 , La_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Ho_2O_3 , барій карбонат BaCO_3 та купрум (II) оксид CuO . Усі вихідні речовини перевірялись перед використанням на вміст основного компонента методами хімічного аналізу: рідкісноземельні метали визначали методом трилонометричного титрування в уротропіновому буфері з індикатором кисловим оранжевим [4], Ba^{2+} — ваговим методом [4], мідь — методом трилонометричного титрування в аміачному середовищі з мурексидом [5].

Зразки ВТНП складу $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ одержували методом керамічного синтезу [6], який включає операції змішування компонентів, термічну обробку суміші, формування і спікання. Головним етапом синтезу ВТНП-матеріалів є прожарювання кераміки при відповідних умовах (температура, склад атмосфери, час), при яких відбувається утворення фази 123.

Рентгенографічні дослідження зразків $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ho}$) проведено на дифрактометрі ДРОН-8 в автоматичному дискретному

© С.А. Неділько, О.Г. Зенькович, М.А. Зеленько, Ю.А. Шафорост, 2009

режимі з шагом сканування 0.1° , FeK_α -випромінювання з Mn -фільтром. Для одержання дифрактограми з виразними вузькими лініями зразок для зйомки готували нанесенням на тонкий клейкий шар невеликої кількості дрібнодисперсного порошку. Дифрактограма оброблена програмою первинної обробки DIFWIN, яка виконала процедуру сгладжування спектра, відділення фону і обчислення параметрів максимумів. Обробка результатів фазового аналізу включала ідентифікацію основних і домішкових фаз на основі порівняння їх з еталонними дифрактограмами бази даних, визначення їх кількісного вмісту на основі отриманих кривих.

Метою наших досліджень є вивчення будови і розвиток реакційної зони в процесах твердофазного синтезу зразків складу $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$).

Для дослідження утворення фаз складу $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ho}$) вихідні речовини змішували у стехіометричному співвідношенні, суміш ретельно перетирали в агатовій ступці. Вихідну шихту прожарювали при 900°C на протязі 50 год з відбором проби через кожну годину прожарювання. Після кожного відбору проб зразки ретельно перетирались. Відібрані проби вивчалися рентгенографічно.

Фазоутворення в системі Y—Ba—Cu—O при 900°C досліджували на протязі 50 год з відбором проб через кожну годину. На фазовий склад кінцевого продукту впливають температура і час термічної обробки. Рентгенографічно встановлено, що при твердофазному синтезі з карбонату барію та оксидів міді та ітрію утворення фази $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ на повітрі при температурі 900°C починається через одну годину, але для одержання матеріалів з потрібними для практичного застосування властивостями необхідна більш тривала обробка для усунення небажаних домішок карбонатів. Дані рентгенофазового аналізу свідчать про утворення нових фаз у реакційній суміші $0.5\text{Y}_2\text{O}_3 + 2\text{BaCO}_3 + 3\text{CuO}$ вже після однієї години прожарювання. В реакційній суміші разом з кінцевим продуктом $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ визначаються наступні фази — Y_2O_3 (значна кількість), CuO (значна кількість), BaCO_3 (значна кількість) і проміжна фаза Y_2BaCuO_5 . Зі збільшенням часу прожарювання на дифрактограмах відмічається зменшення інтенсивностей ліній, що відповідають фазам Y_2O_3 , CuO та BaCO_3 . Рентгенографічно оксид ітрію не визначається вже після 4 год про-

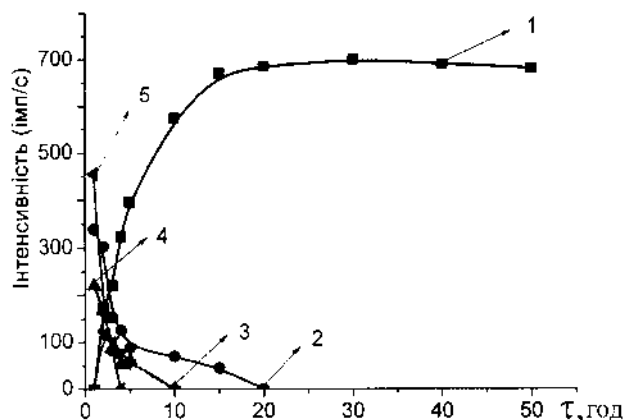
жарювання, карбонат барію і оксид міді — через 10 год. Через 10 год фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ у реакційній суміші стає переважаючою. Далі взаємодія протікає значно повільніше. Після години прожарювання утворюється проміжна фаза Y_2BaCuO_5 , яка зникає тільки після 20 год прожарювання. Практично однофазний продукт $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ був отриманий приблизно за 20—25 год термообробки.

Таким чином, утворення фази $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ у порошкоподібній суміші протікає ступінчасто, через ряд стадій, в ході яких утворюються проміжні сполуки.

Аналогічно протікає фазоутворення в системі La—Ba—Cu—O . І в цьому випадку фаза $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ починає утворюватися в реакційній суміші вже через годину від початку реакції разом з проміжною фазою $\text{La}_2\text{BaCuO}_{4\pm\delta}$. Одночасно на дифрактограмах ідентифікуються і вихідні речовини, що ще не прореагували — La_2O_3 , CuO та BaCO_3 . Кількість фази $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ росте і стає переважаючою через 15 год. Разом з тим кількість карбонату барію та оксиду лантану починає зменшуватись вже після однієї години прожарювання і рентгенографічно не визначається після 15 год (BaCO_3) та 5 год (La_2O_3). Проміжна фаза $\text{La}_2\text{BaCuO}_{4\pm\delta}$ та фаза CuO не ідентифікуються через 10 год. Максимальна кількість практично однофазного кінцевого продукту досягається приблизно за 20—25 год термообробки.

Фаза $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ у суміші стає переважаючою лише через 15 год, у порівнянні з $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$, яка є переважаючою вже через 10 год. Отже, як показує експеримент, формування однофазного продукту у другому випадку йде повільніше.

Як приклад на рисунку показано фазоутворення в системі Ho—Ba—Cu—O . Дослідження проводили також на протязі 50 год з відбором проб через кожну годину. Синтез $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ з порошкоподібної суміші проходить так само, як і в інших випадках, поступово, через ряд стадій, в ході яких утворюються проміжні сполуки. І в цьому випадку фаза $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ починає утворюватися в реакційній суміші на протязі першої години від початку прожарювання при температурі 900°C одночасно з проміжною фазою $\text{Ho}_2\text{BaCuO}_5$. Потім у реакційній суміші з'являються інші проміжні фази, а кількість $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ збільшується з кожною годиною і досягає свого максимуму через 20—30 год. Фази Ho_2O_3 ,



Динаміка фазоутворення зразка $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ при 900°C . Фази: 1 — $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$; 2 — BaCO_3 ; 3 — $\text{Ho}_2\text{BaCuO}_5$; 4 — CuO ; 5 — Ho_2O_3 .

CuO та BaCO_3 рентгенографічно не визначаються через 4, 10 та 30 год термообробки відповідно.

За допомогою рентгенофазового аналізу було встановлено, що при використанні твердофазного синтезу з карбонату барію та оксидів міді і рідкісноземельних елементів повне утворення фази $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ho}$) на повітрі при температурі 900°C відбувається вже після першої години прожарювання. Для одержання однофазних матеріалів з потрібними для практичного застосування властивостями необхідна тривала термообробка.

Поряд з фазою 123 утворюється фаза $\text{Ln}_2\text{BaCuO}_5$ (фаза 211). При синтезі високотемпературних надпровідників $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ у системі $\text{Ln}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ фаза 211 реагує з CuO та BaCO_3 , в результаті чого утворюється $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$. Кри-

стали цього складного оксиду мають інтенсивне зелене забарвлення, що дало йому широко розповсюджену назву „зелена фаза”.

Таким чином, показано, що швидкість реакції утворення сполук $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ зменшується із збільшенням порядкового номеру РЗЕ і найменшою є для лантану.

РЕЗЮМЕ. Исследованы процессы синтеза ВТНП-материалов на основе $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$). Установлено, что образование соединений $\text{Ln}123$ при твердофазном методе синтеза происходит ступенчато, с промежуточными фазами. Фаза $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ начинает образовываться в реакционной смеси уже после часа прокаливания на воздухе при 900°C .

SUMMARY. Processes of formation of HTSC materials based on $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$) were investigated. It is positioned that formation of $\text{Ln}123$ compounds using ceramic method goes stepwise with formation of intermediate phases. $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ phase starts to form in reaction mixture after annealing in air for an hour at 900°C .

1. Sudhakar Reddy E., Schmitz G.J. // Supercond. Sci. Technol.-2002. -**15**. -P. L21—24.
2. Приседский В.В., Михуенко П.Н., Иванченко Ю.М. и др. // Физика низких температур.-1989. -**15**, № 1. -С. 8—16.
3. Tret'yakov Yu.D., Goodilin E.A. // Russian J. Inorg. Chem. -2001. -**46**, № 3. -P. S203—S234.
4. Шарло. Методы аналитической химии. -М.: Химия, 1965.
5. Шварценбах Г. Флашка. Комплексонометрическое титрование. -М.: Химия, 1970.
6. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. // Успехи химии. -2000. -**69**, № 1. -С. 1—34.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
Черкаський національний університет ім. Богдана Хмельницького

Надійшла 24.09.2008

УДК 541.132

Д.А.Ткаленко, А.О. Омельчук, Ю.П. Вишневська, Н.М. Компаніченко

**КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧІ РЕАГЕНТИ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ
ЯК ІНГІБІТОРИ КОРОЗІЇ МЕТАЛІВ**

Проаналізовано критерії підбору інгібіторів корозії металів комплексуючого типу (велике значення констант стабільності та низька розчинність комплексів). З урахуванням таких критеріїв запропоновано використовувати в якості інгібіторів речовини, що традиційно застосовуються у кількісному хімічному аналізі (оксихінолін, купферон). Встановлено, що вибрані речовини забезпечують високий гальмуючий ефект; запропонована система прогнозування є ефективною.

На цей час одним із найбільш поширених засобів захисту металів від корозії залишається застосування інгібіторів. Згідно з сучасними уявленнями, захисна дія інгібіторів пов'язана зі змінами в стані поверхні металу, що захищається, і в кінетиці часткових реакцій, які лежать в основі корозійного процесу. Відповідно інгібітори поділяють на пасиваційні та адсорбційні. Більшість адсорбційних інгібіторів відноситься до класу поверхнево-активних речовин (ПАР) (частіше органічних). У результаті їх адсорбції відбувається гальмування катодної (катодні інгібітори) або анодної (анодні інгібітори) реакцій, що лежать в основі корозійного процесу. Пасивуючі інгібітори сприяють утворенню на поверхні металу захисної плівки, що перешкоджає прямому контакту металу з агресивним середовищем.

Взаємозв'язок адсорбції та інгібуючої дії ПАР було виявлено вже в перших роботах, присвячених вивченню механізму дії інгібіторів кислотної корозії [1—3]. В якості одного з принципів, що дає підґрунтя для підбору інгібіторів і передбачення інгібуючих властивостей ще не вивчених ПАР, слід відмітити запропоновану Л.І. Антроповим концепцію Φ -шкали потенціалів. В її основу покладена визначальна роль заряду поверхні металу, електростатична взаємодія поверхні металу та заряджених часток інгібітору. Останнім часом захист металів від корозії інгібіторами частіше пов'язують з хімічною адсорбцією, при цьому особливе значення надають молекулярній структурі інгібіторів, електронній густині на атомах їх функціональних груп. У цьому напрямку багато досліджень виконується з гетероциклічними сполуками, оскільки в них елект-

ронна густина на реакційному центрі може сильно змінюватися при введенні різних замісників. При цьому постулюється утворення при адсорбції донорно-акцепторних поверхневих комплексів за участю π -електронів інгібітору та вакантних d -орбіталей металу [4, 5]. Такі погляди використовуються у більшості останніх публікацій про механізм та природу дії органічних інгібіторів. Захоплення розглянутими уявленнями про причини гальмуючої дії інгібіторів є, мабуть, не завжди виправданим. Це можна показати на прикладі бензотриазолу (БТА). Дійсно, було встановлено, що захисна дія інгібіторів типу БТА обумовлена формуванням полімерних плівок метал—БТА [6—8]. Крім того, недавно було встановлено, що дифеніламін значно гальмує корозійні процеси на поверхні заліза завдяки утворенню на поверхні металу полімерних плівок органічного походження [9]. Таким чином, деякі з питань корозійного захисту металів слід вважати ще не вирішеними і створення узагальненої теорії інгібіторної дії різних речовин є актуальною задачею.

В основу викладеного в цій роботі підходу до трактування інгібіторного впливу ряду органічних сполук покладена гіпотеза про те, що гальмування корозії у багатьох випадках відбувається завдяки утворенню на поверхні металів захисних шарів, що складаються з комплексних металлоорганічних сполук [9—12]. Такі сполуки утворюються за рахунок взаємодії введених зовні органічних речовин з катіонами металу, що піддається корозії. Другою відмінністю нашого підходу є те, що в його основу кладеться взаємодія органічних сполук не з поверхнею металу, а з йонами металів, що утворилися на межі розпо-

ділу метал—електроліт. При використанні такого підходу слід приймати до уваги дві вимоги. Перша з них — це велике значення константи стабільності (stability constants) можливих у даній системі комплексних сполук. Друга вимога — це низька розчинність одержуваних комплексних сполук. Таким чином, при виборі ефективних інгібіторів корозії слід звертати увагу в першу чергу на такі органічні сполуки, які відповідають обом вказаним вимогам. З використанням цього підходу можна прогнозувати поведінку органічних речовин як інгібіторів корозії. З іншого боку, він може бути покладений в основу трактування гальмуючої дії вже відомих інгібіторів.

До вибору інгібіторів можна підходити і більш спрощеним шляхом. Дійсно, навіть без детального аналізу можна сказати, що зазначеним вище вимогам відповідають певні групи широко використовуваних органічних сполук. Серед них можна знайти інгібітори корозії. До таких сполук можна віднести, наприклад, осаджувачі металів, які використовуються при кількісному аналізі розчинів на катіони металів. До них можна віднести також речовини, які використовуються для вилучення цінних або шкідливих металів з деяких розчинів шляхом їх осадження у вигляді твердої фази. В цій роботі ставиться за мету дослідження інгібіторної дії традиційних осаджувачів, що застосовуються в аналітичній хімії, а саме оксихіноліну (ОХ) та купферону (КФ). Про використання оксихіноліну в якості інгібіторів корозії згадується в довідниковій літературі, однак до цього часу остаточно природа його гальмуючого впливу не була визначена.

Експерименти проводили із залізними електродами у 0.5 М розчинах сірчаної кислоти. Концентрацію органічної добавки змінювали у межах 0—5 г/л. Ефективність інгібітору визначали традиційним масометричним методом та з використанням результатів поляризаційних вимірювань. Електроди виготовляли із сталі КП 08 товщиною 0.3 мм. Площа металу, що контактувала з розчином, складала 1.0 см². У роботі всі виміряні відносно хлорсрібного електрода потенціали подані відносно водневого електрода. Зйомка потенціодинамічних кривих проводилася з використанням потенціостата ПИ-50-1.1 при швидкості зміни потенціалу 1 мВ/с. Перед проведенням експериментів електрод знаходився у контакті з розчином 30 хв. Потенціал, що встановлювався за цей час, приймали за стаціонарний (корозійний) потенціал (E). Значення корозійного потенціалу і густину струму корозії визначали також шляхом екстраполювання потенціодинамічних поляризаційних кривих. При одержанні поляризаційних кривих на залізному електроді у чистому розчині кислоти та у присутності ОХ та КФ потенціал спочатку зміщували в анодному напрямку до +0.28 В, а потім у катодному напрямку до -0.55 В. Наявність таких поляризаційних кривих давала можливість оцінити швидкість корозії сталі в А/см² за положенням точки перетину лінійних (тафелевих) ділянок анодних і катодних поляризаційних кривих. Ступінь захисту від корозії Z визначається за формулою $Z(\%) = 100(i_0 - i_k)/i_0$, де i_0 та i_k — швидкість корозії відповідно в чистому та в інгібованому електролітах.

Результати масометричних досліджень свідчать про те, що швидкість корозійного руйнування сталі КП-08 у розчинах, що містять 2 г/л ОХ і КФ, значно нижча, ніж у фоновому розчині, тобто при наявності у розчині цих речовин дійсно спостерігається ефект інгібування. Ступінь захисту речовин ОХ та КФ становить відповідно 73 та 65 %. На відміну від контрольних зразків, які були вражені нерівномірною корозією та мали темний, майже чорний колір, зразки, які витримували у розчинах у присутності ОХ та КФ, зберігали світло-сірий колір.

На анодній поляризаційній кривій, одержаній у чистому розчині сірчаної кислоти (рис. 1. крива 1), можна чітко виділити лінійну ділянку з тафелевим нахилом 30 мВ/дек, а також ділянку граничного струму. На зворотному ході кривої (по-

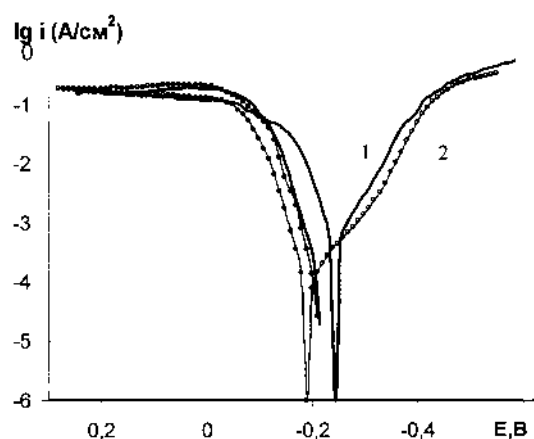


Рис. 1. Анодно-катодні вольт-амперні характеристики залізного електрода: 1 — 0.5 М H_2SO_4 ; 2 — 0.5 М H_2SO_4 + 5 г/л ОХ.

тенціал зміщується у негативному напрямку) після потенціалу -0.1 В струми значно перевищують ті, що реєструються на прямому ході. Така активація електрода пов'язується нами з руйнуванням при високій густині струму оксидних шарів, що частково пасивують метал навіть у так званій області активного розчинення [13]. Після зміни полярності струму при потенціалах близько -0.25 В починається ділянка, яка відповідає катодному виділенню водню. У присутності ОХ прямий хід анодних кривих практично співпадає з прямим ходом у чистому розчині. Але анодна хвиля на зворотному ході у присутності ОХ зміщується не вправо, а вліво. У цьому випадку в анодній області при одному і тому ж значенні потенціалу реєструються менші струми, ніж у чистому розчині кислоти. Меншу швидкість йонізації заліза на зворотному ході можна пояснити тим, що, на відміну від корозійної ситуації, в умовах поляризації поблизу електрода утворюється більша кількість катіонів заліза і, відповідно, більш товстий (або більш щільний) шар металокомплексних сполук. Завдяки утворенню такого шару у присутності ОХ зменшуються і струми катодного відновлення водню. Отже, ОХ впливає і на катодну, і на анодну парціальні реакції таким чином, що швидкість корозійного руйнування металу зменшується. Це підтверджується результатами визначення швидкості корозії як загальноприйнятим електрохімічним методом (по положенню точки перетину екстрапольованих анодних і катодних ділянок кривих), так і масометричним методом.

Подібні результати було одержано і при використанні в якості інгібітору купферону (КФ) (рис. 2). На кривих, одержаних на залізному електроді у присутності КФ, також спостерігається зниження як анодних, так і катодних парціальних струмів. Це сприяє зниженню швидкості корозії, вимірюваної масометричним методом.

На поляризаційних кривих, одержаних на залізному електроді, не вдається виявити хвилі, що відповідають електрохімічним перетворенням комплексних сполук. Це пояснюється тим, що при потенціалах таких можливих перетворень виділяється водень і цей катодний процес маскує всі інші. Щоб уникнути такого маскування, у подальшому експерименти проводилися з мідними електродами, оскільки як процес відновлення катіонів міді, так і відновлення її комплексів перебігає при набагато більш позитивних потенціалах.

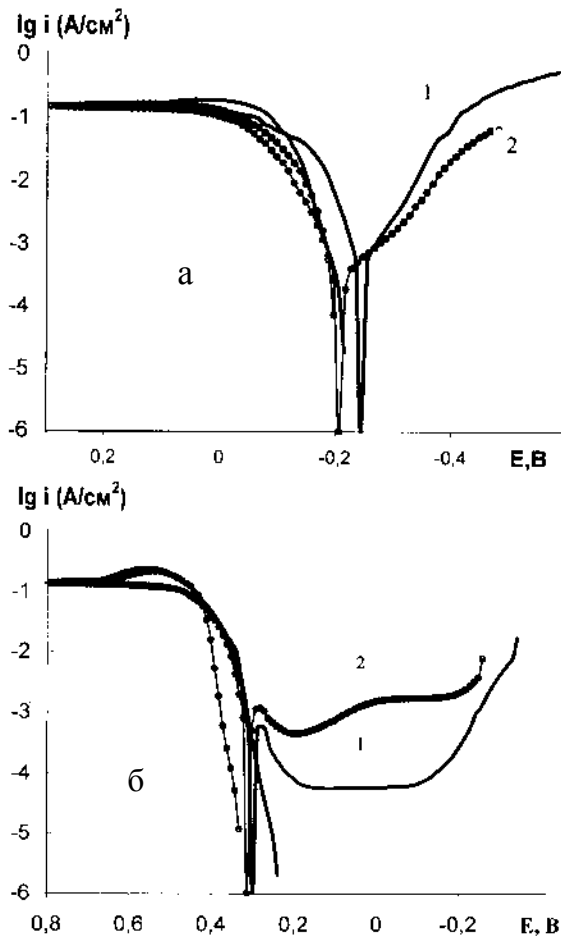


Рис. 2. Анодно-катодні вольт-амперні характеристики залізного (а) і мідного (б) електродів: 1 — 0.5 М H_2SO_4 ; 2 — 0.5 М H_2SO_4 + 5 г/л КФ.

На рис. 2, б представлено поляризаційні криві, одержані на мідному електроді при зміщенні потенціалу від стаціонарного значення спочатку в анодному, а потім у катодному напрямку з безперервним переходом з області анодного розчинення міді в область катодного виділення водню. У чистому 0.5 М розчині H_2SO_4 стаціонарний потенціал міді складає 0.23 В. Він є близьким до рівноважного потенціалу мідного електрода при концентрації йонів міді біля поверхні електрода на рівні 10^{-3} г-екв/л. При відносно невеликому відхиленні від стаціонарного потенціалу на поляризаційній кривій спостерігається лінійна ділянка з тафелевим нахилом 30 мВ/дек. Останній співпадає з тафелевим нахилом, що теоретично одержують при припущенні, що мідь переходить у двовалентний стан. При високих значеннях по-

тенціалу спостерігається граничний струм, що, як нами було показано у роботі [14], обмежується швидкістю доставки до поверхні металу аніонів. На зворотному ході поляризаційна крива перетинає вісь струму при потенціалах більш позитивних, ніж стаціонарний потенціал. Це пояснюється збільшенням концентрації йонів міді біля поверхні електрода за рахунок попереднього анодного розчинення. Про накопичення йонів міді у приелектродному шарі електроліту свідчить поява при потенціалах біля 0.28 В катодного піку. Безсумнівно, цей катодний пік відповідає катодному відновленню накопичених у приелектродному шарі йонів міді. Після досягнення катодного піку катодний струм падає. Спад струму відбувається до значень $10^{-4.3}$ А/см², що відповідають катодному відновленню розчиненого в електроліті кисню. Одержуваний після -0.1 В ріст катодного струму пов'язаний з катодним виділенням водню.

У присутності КФ спостерігається помітне зміщення анодної поляризаційної кривої у напрямку більш позитивних потенціалів. Менші значення анодного струму в інтервалі 0.3—0.4 В можуть свідчити про певне гальмування анодного процесу. На зворотних кривих, окрім хвилі виділення водню, реєструються ще дві катодні хвилі. Перша відносно невелика катодна хвиля відповідає, як і у випадку чистого розчину, катодному відновленню “вільних” катіонів міді (не зв'язаних у комплекс). Далі в інтервалі потенціалів 0.2 — -0.2 В спостерігається велика катодна хвиля, в межах якої проходить струм на 1.5 порядку більший, ніж струм катодного відновлення розчиненого кисню. На наш погляд, у межах цієї хвилі відбувається відновлення катіонів міді, що входять до складу утворених на поверхні комплексних сполук. Дійсно, розряд останніх повинен проходити при більш негативних потенціалах, ніж розряд “вільних” катіонів.

Як видно з наведеного, появу додаткового катодного струму над хвилею відновлення розчиненого кисню в області потенціалів 0.2 — -0.2 В можна пояснити присутністю на поверхні електрода шару малорозчинного продукту анодного процесу. Характер кривих у цій області потенціалів дійсно свідчить про те, що тут відбувається відновлення деполаризатора, який знаходиться у локалізованому стані на поверхні електрода. Цей деполаризатор накопичується на поверхні тільки в присутності у розчині КФ. Тому можна ствер-

джувати, що таким деполаризатором є металоорганічний комплекс, що утворюється між КФ та катіонами міді. Анодна поляризація сприяє формуванню таких комплексів, оскільки завдяки йонізації у безпосередній близькості до поверхні утворюється необхідна для цього кількість катіонів міді. Кількість електрики, яка проходить через електрод у зазначеній області потенціалів, може слугувати основою для обчислення кількості накопиченого на поверхні комплексу і, відповідно, товщини осаду. Результати обчислень показують, що такий осад може складатися з декількох сот молекулярних шарів.

Таким чином, на прикладі використання ОХ і КФ вдалося підтвердити корисність підходу до раціонального вибору інгібіторів [5—8], згідно з яким деякі органічні речовини, що вводяться в якості інгібіторів, утворюють з катіонами кородуючих металів малорозчинні сполуки. З іншого боку, показано, що речовини, які відповідають визначеним вимогам, проявляють гальмуючий вплив на корозійні процеси. До таких речовин можна віднести осаджувачі, що використовуються в аналітичній хімії.

РЕЗЮМЕ. Проаналізовані критерії підбора інгібіторів корозії металлов комплексообразующего типа (большие значения констант стабильности и низкая растворимость комплексов). С учетом таких критериев предложено использовать в качестве ингибиторов вещества, которые традиционно применяют в количественном химическом анализе (оксихинолин, купферон). Установлено, что выбранные вещества обеспечивают высокий тормозящий эффект, а, следовательно, предложенная система прогнозирования является эффективной.

SUMMARY. The criteria of complex type iron corrosion inhibitors selection was analyzed. As the criteria were chosen stability constants and complex solubility. With such criteria propose to use Oxyquinoline and Cupferron which usually use as reagents in quantitative analysis. Chosen substances have provided high inhibition effect so this prediction system is appropriate.

1. Кабанов Б.Н. Электрохимия металлов и адсорбция. -М.: Наука, 1966.
2. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. -Киев: Техника, 1981.
3. Кузнецов Ю.И., Подгорнова Л.П. // Коррозия и защита от коррозии. (Итоги науки и техники), ВИНТИ АН СССР. -1989. -15. -С. 132—184.
4. Гуменюк О.Л. Дис. ... канд. хім. наук. -Київ, 2006.

5. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. -Л.: Химия, 1986.
6. Antonijevic M.M., Milic S.M., Serbula S.M., Bogdanovic G.D. // *Electrochim. Acta.* -2005. -**50**. -Р. 3693—3701.
7. Gallant D., Pezolet M., Simard S. // *Ibid.* -2007. -**52**. -Р. 4927—4941.
8. Tromans D., Li G. // *Electrochem. and Solid-State Lett.* -2002. -**5**. -Р. 35—38.
9. Вишневецкая Ю.П., Бык М.В., Ткаленко Д.А. // *Физико-химическая механика материалов.* -2007. -№ 3. -С. 114—117.
10. Кравченко С.А., Ткаленко Д.А., Чмиленко Н.А. // *Вісн. Харків. націон. ун-ту.* -2002. -Вип. 8(31). *Хімія*, № 549. -С. 164—171.
11. Bick M.V., Vishnevskaya Yu.P., Tkachenko D.A. // 57-th Annual meeting of Internat. Soc. of Electrochemistry. -2006. -Abstr. S5-P-116.
12. Ткаленко Д.А., Ткаленко М.Д., Мазанко С.О. // *Матеріали 3-ї Міжнарод. конф.-виставки “Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів”.* -Корозія-1996 (28–30 травня 1996 р.). -Львів. -С. 222—225.
13. Vishnevskaya Yu.P., Tkachenko D.A., Byck M.V., Rupp V.A. // *Protection of Metals.* -2007. - **43**, №. 5. -Р. 492—494.
14. Вишневецкая Ю.П., Ткаленко Д.А., Бик М.В., Присяжний В.Д. // *Доп. НАН України.* -2007. -№ 10. -С. 123—126.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. Вернадського
НАН України, Київ
Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут”

Надійшла 05.12.2008

УДК 544.654.2:546.98

В.С. Кублановский, В.Н. Никитенко, К.П. Руденко

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ бис-ИМИНОДИАЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II) НА ПАЛЛАДИЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Синтезированы иминодиацетатные и бис-иминодиацетатные комплексы палладия (II). Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа проведена идентификация синтезированных комплексов палладия (II). Определен ионный состав иминодиацетатного электролита в зависимости от равновесной концентрации лиганда и pH раствора. Определены кинетические параметры (токи обмена и кажущиеся коэффициенты переноса электрона) электровосстановления бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II) из электролита, содержащего избыток свободного лиганда. Показано, что скорость электродного процесса лимитируется диффузией восстанавливающихся ионов к поверхности электрода и реакцией перехода.

Благодаря высокой стабильности в жестких условиях, стойкости против механического и эрозийного износа, особенно при высоких температурах, электротехническим, оптическим, каталитическим и антикоррозионным свойствам функциональные гальванические покрытия металлами платиновой группы незаменимы во многих отраслях промышленности.

Палладий и его комплексные соединения широко используются на практике, в частности, в неорганических и органических синтезах, гальванотехнике, аналитической химии, электрохимии, биологии, медицине [1].

В гальванотехнике для нанесения функциональных покрытий металлами и сплавами, отли-

чающихся высокими защитными и декоративными свойствами, широко используются электролиты на основе комплексонов, поскольку они нетоксичны, устойчивы и легко утилизируются. Способность комплексонов к координации с другими лигандами и торможению электродного процесса в целом или отдельных его стадий позволяет управлять соответствующими электродными процессами и, следовательно, структурой и свойствами получаемых покрытий. Поэтому исследованию кинетики и механизма восстановления комплексов палладия (II) в последнее время уделяется повышенное внимание [2—8].

Аминоацетатные (глицинатные) комплексы палладия (II) хорошо исследованы в литературе,

© В.С. Кублановский, В.Н. Никитенко, К.П. Руденко, 2009

поскольку представляют не только научный [2—8], но и практический [9, 10] интерес.

В качестве объекта исследования выбраны аналог глицина иминодиацетат и иминодиацетатные комплексы палладия (II).

Достижение существенных успехов при использовании электролитов палладирования на основе комплексонов невозможно без достоверных сведений об ионном составе в объеме раствора, массопереносе, составе электрохимически активных комплексов (ЭАК), природе лимитирующих стадий, кинетике и механизме процесса.

Цель работы — синтез, идентификация иминодиацетатных и *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия (II), исследование ионного состава иминодиацетатного электролита палладирования в зависимости от равновесной концентрации лиганда и pH раствора, кинетики электровосстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита, содержащего избыток свободного лиганда.

Иминодиацетатные и *бис*-иминодиацетатные комплексы палладия (II) синтезировали путем растворения хлорида палладия (II) в растворе, содержащем избыток иминодиуксусной кислоты, при pH 1.0 (5-кратный) и 4.0 (50-кратный) соответственно по методике [11], которая дает возможность избежать гидролиза хлорида палладия (II).

Исследуемые растворы готовили на бидистиллированной воде из синтезированного *бис*-иминодиацетатного комплекса палладия (II) за несколько дней до проведения хроновольтамперометрических измерений. Концентрация ионов палладия (II) в исследуемом растворе вследствие плохой растворимости *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия (II) не превышала $6 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ при 100-кратном избытке иминодиуксусной кислоты [11]. Состав исследуемого электролита, моль·л⁻¹: Pd(Ida)₂²⁻ — $5.11 \cdot 10^{-4}$; H₂Ida — $5.11 \cdot 10^{-2}$; NaClO₄ — 1.0; pH 3.8.

Вольт-амперные E, j -кривые электровосстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита снимали с использованием потенциостата ПИ-50.1.1, программатора ПР-8 при различной скорости изменения потенциала (2—20 мВ·с⁻¹) и регистрировали с помощью двухкоординатного потенциометра НЗ07/1. Эксперименты проводили в термостатированной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 в диапазоне температур 26—50 °С в атмосфере аргона. Температура исследуемого электролита поддерживалась с помощью термостата NBE (U-10) с точностью ± 0.1 °С. Рабочий

электрод представлял собой палладиевую пластинку площадью 2.64 см². В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку, запаянную в стекло. Все измерения потенциалов осуществляли относительно хлорид-серебряного электрода сравнения.

Кинетические параметры электровосстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита определяли из стационарных E, j -кривых, построенных в координатах $E - \lg[(j \cdot j_d)/(j_d - j)]$, то есть учитывалось влияние концентрационной поляризации на кинетику электродного процесса. Значения кажущихся коэффициентов переноса электрона определяли из величин тангенсов углов наклона соответствующих прямых, а плотность тока обмена j_0 — из величин отрезков, отсекаемых прямыми на оси ординат.

Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа проведена идентификация синтезированных комплексов. ИК-спектры твердых об-

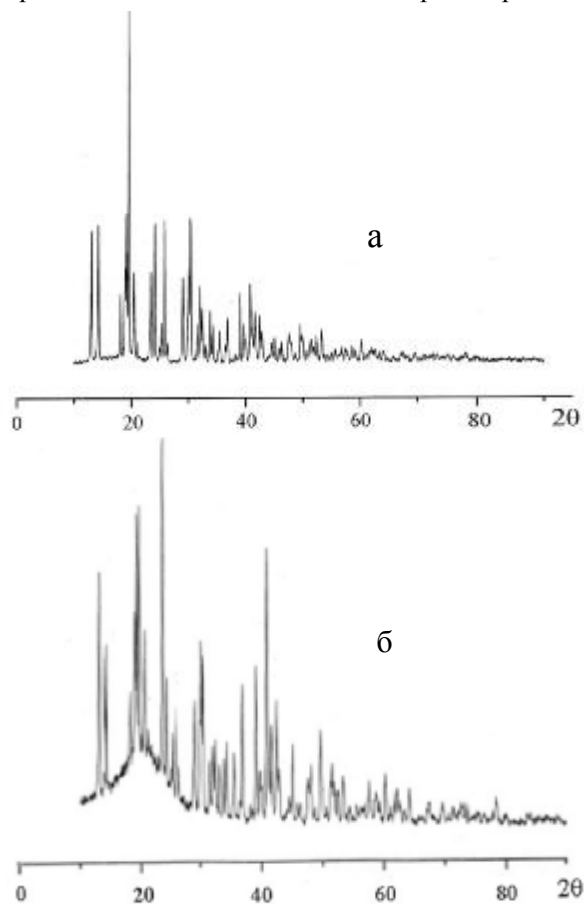


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных комплексов PdIda (а) и Pd(Ida)₂²⁻ (б).

разцов снимали на приборе SPECORD-80M (UR-20). Рентгенофазовый анализ проводили на установке ДРОН-2УМ с $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Показано, что в зависимости от соотношения основных компонентов ($C_{\text{Pd}^{2+}}/C_{\text{Ida}^{2-}}$) и pH раствора образуются индивидуальные иминодиацетатные комплексы состава PdIda и $\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}$. Рентгенограммы синтезированных иминодиацетатных комплексов PdIda и $\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}$ приведены на рис. 1.

Известно [12], что палладий (II) образует с иминодиацетатом (H_2Ida) в зависимости от соотношения основных компонентов ($C_{\text{Pd}^{2+}}/C_{\text{Ida}^{2-}}$) и pH раствора непротонированные комплексы PdIda и $\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}$, общие константы устойчивости которых, определенные спектрофотометрическим методом в 1.0 М растворе (Na, H) ClO_4 при pH 1—4 и 20 °С, равны: $\lg K_1 = 17.5$; $\lg K_2 = 26.8$.

Исходя из равновесий, протекающих в иминодиацетатном электролите (табл. 1), их констант, где k — ступенчатые, а K — общие константы образования иминодиацетатных комплексов палладия (II) и протонированных форм лиганда [12], с учетом материального баланса по ионам палладия (II) и лиганда рассчитано распределе-

Т а б л и ц а 1

Химические равновесия, протекающие в иминодиацетатном электролите палладирования

Равновесие		k	K
$\text{Pd}^{2+} + \text{Ida}^{2-} \leftrightarrow \text{PdIda}$	(1)	$3.16 \cdot 10^{17}$	$3.16 \cdot 10^{17}$
$\text{PdIda} + \text{Ida}^{2-} \leftrightarrow \text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}$	(2)	$2.00 \cdot 10^9$	$6.31 \cdot 10^{26}$
$\text{Ida}^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HIda}^-$	(3)	$2.09 \cdot 10^9$	$2.09 \cdot 10^9$
$\text{HIda}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{Ida}$	(4)	$4.37 \cdot 10^2$	$9.12 \cdot 10^{11}$
$\text{H}_2\text{Ida} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{Ida}^+$	(5)	$7.94 \cdot 10^1$	$7.24 \cdot 10^{13}$

ние ионных форм палладия (II) в зависимости от равновесной концентрации $[\text{Ida}^{2-}]$ и pH раствора. Получены данные об условиях образования и областях существования всего спектра иминодиацетатных комплексов палладия (II).

Диаграммы распределения ионных форм палладия (II) в иминодиацетатном электролите в зависимости от равновесной концентрации лиганда и pH в объеме раствора приведены на рис. 2 и 3, из которых видно, что комплексообразование в исследуемой системе наблюдается при концентрации свободного лиганда $[\text{Ida}^{2-}] \geq 10^{-19}$ моль·л $^{-1}$.

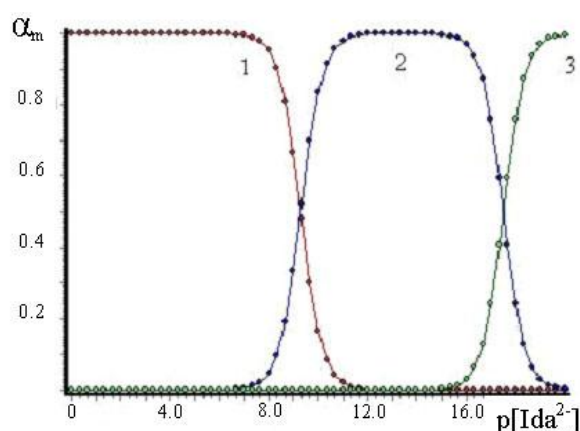


Рис. 2. Зависимость степени образования иминодиацетатных комплексов палладия (II) от равновесной концентрации лиганда: 1 — $[\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}]$; 2 — $[\text{PdIda}]$; 3 — $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}]$.

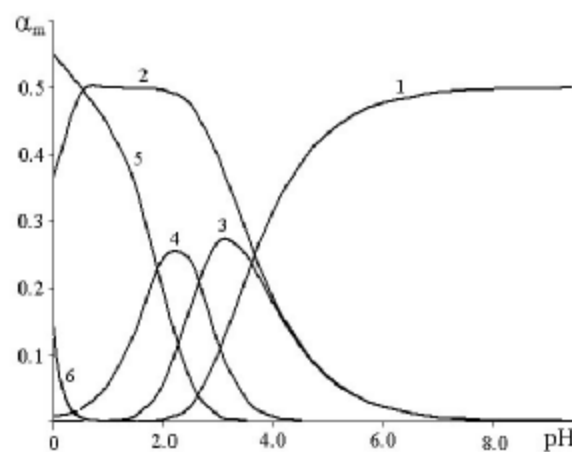


Рис. 3. Распределение ионных форм палладия (II) и лиганда в иминодиацетатном электролите в зависимости от pH раствора при соотношении $C_{\text{Pd}^{2+}}/C_{\text{Ida}^{2-}} = 1:2$: 1 — $[\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}]$; 2 — $[\text{PdIda}]$; 3 — $[\text{HIda}^-]$; 4 — $[\text{H}_2\text{Ida}]$; 5 — $[\text{H}_3\text{Ida}^+]$; 6 — $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}]$.

Аквакомплексы $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ в значительных количествах присутствуют в иминодиацетатном электролите при концентрации свободного лиганда $[\text{Ida}^{2-}] < 10^{-16}$ моль·л $^{-1}$ и $\text{pH} < 1$. При соотношении основных компонентов $C_{\text{Pd}^{2+}}/C_{\text{Ida}^{2-}}$, равном 1:2, как видно из рис. 3, в кислом иминодиацетатном электролите ($\text{pH} < 3$) ионы палладия (II) преимущественно находятся в виде комплексов PdIda , а в нейтральном и щелочном электролитах — в виде комплексов $\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}$. Кривая зависимости концентрации комплексов PdIda проходит через максимум, положение которого зависит

от соотношения основных компонентов и pH исследуемого раствора.

Лиганд в иминодиацетатном электролите в зависимости от соотношения основных компонентов C_{Pd}^{2+}/C_{Ida}^{2-} и pH в объеме раствора присутствует в виде протонированных форм $HIda^-$, H_2Ida и H_3Ida^+ . При соотношении C_{Pd}^{2+}/C_{Ida}^{2-} , равном 1:2, непротонированная форма лиганда Ida^{2-} преобладает в иминодиацетатном электролите при $pH \geq 10$. Кривые зависимости концентрации протонированных форм $HIda^-$ и H_2Ida от pH имеют максимумы, а кривая зависимости концентрации протонированной формы H_3Ida^+ монотонно падает с увеличением pH иминодиацетатного электролита.

Аналогичные зависимости распределения ионных форм палладия (II) и лиганда в иминодиацетатном электролите в зависимости от pH в объеме раствора наблюдаются и для других соотношений основных компонентов исследуемого раствора. Степень образования иминодиацетатных комплексов $PdIda$ и $Pd(Ida)_2^{2-}$ в исследуемой системе возрастает с увеличением соотношения основных компонентов электролита C_{Pd}^{2+}/C_{Ida}^{2-} и с повышением его pH.

Результаты расчетов свидетельствуют о том, что основными формами существования ионов палладия (II) и лиганда в слабокислом иминодиацетатном электролите (pH 3.8), содержащем большой избыток свободного лиганда, являются комплексы $Pd(Ida)_2^{2-}$ и протонированная форма лиганда $HIda^-$ соответственно. Соотношение данных форм внутри диффузионного слоя предопределяет кинетику и механизм восстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита, что согласуется с данными [11].

Кинетика электровосстановления бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II) на ртутном каплюющем электроде в электролитах, содержащих 100-кратный избыток свободного лиганда, в интервале pH 3.2—10.5 в присутствии различных фоновых электролитов (NaF, $NaClO_4$) в атмосфере аргона исследована в работе [11]. Показано, что предельный ток имеет диффузионную природу. Установлено, что комплексы $Pd(Ida)_2^{2-}$ восстанавливаются необратимо с предшествующей стадией адсорбции. Анионы фонового электролита ClO_4^- , адсорбирующиеся в области изучаемых положительных зарядов ртутного электрода ($E_{н.з.} = -0.090$ В относительно нас. н.к.э.), замедляют восстановление бис-ими-

нодиацетатных комплексов палладия (II).

На стационарных поляризационных кривых, снятых в иминодиацетатном электролите в атмосфере аргона, наблюдается одна ступень предельного тока, величина которого прямо пропорциональна концентрации иминодиацетатных комплексов палладия (II). Повышение pH раствора от 3.8 до 8.1 приводит к совместному разряду ионов металла и водорода и к исчезновению предельного катодного тока восстановления палладия (II).

Природу предельного тока при восстановлении палладия (II) из иминодиацетатного электролита устанавливали из нестационарных E, j -кривых, построенных в координатах $j_p - v^{1/2}$ (рис. 4) [13]:

$$j_p = 0.496 \frac{n(\alpha n_\alpha)^{1/2} F^{3/2}}{(RT)^{1/2}} D^{1/2} v^{1/2} C_0, \quad (1)$$

где j_p — ток пика, $A \cdot cm^{-2}$; n — число электронов, принимающих участие в электродной реакции; αn_α — кажущийся коэффициент переноса электрона катодного процесса; v — скорость развертки потенциала, $V \cdot s^{-1}$; D — коэффициент диффузии восстанавливаемых комплексов палладия (II), $cm^2 \cdot s^{-1}$; C_0 — концентрация электрохимически активных ионов (деполяризатора) в растворе, $mol \cdot l^{-1}$; остальные обозначения общепринятые.

Зависимость $j_p = f(v^{1/2})$, как следует из рис. 4, прямолинейна и экстраполируется в начало координат, что свидетельствует о диффузионной природе предельного тока восстановления пал-

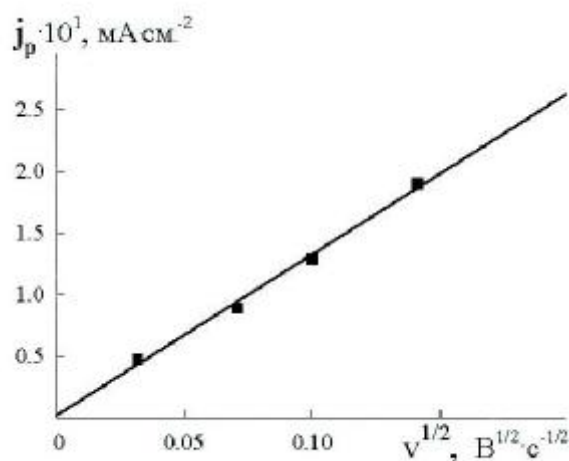


Рис. 4. Зависимость плотности предельного катодного тока от скорости развертки потенциала в иминодиацетатном электролите, содержащем, $mol \cdot l^{-1}$: $Pd(Ida)_2^{2-}$ — $5.11 \cdot 10^{-4}$; H_2Ida — $5.11 \cdot 10^{-2}$; $NaClO_4$ — 1.0; pH 3.8.

палладия (II) из иминодиацетатного электролита, содержащего 100-кратный избыток свободного лиганда. Из тангенса угла наклона прямой $j_p = f(v^{1/2})$ по уравнению (1) определяли значение коэффициента диффузии восстанавливающихся на палладиевом электроде иминодиацетатных комплексов палладия (II).

Значение коэффициента диффузии *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия (II) в электролите, содержащем 100-кратный избыток свободного лиганда, вычисленное из нестационарных E, j -кривых по уравнению (1), составляет $3.45 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Вычисленные значения кинетических параметров (токи обмена и кажущиеся коэффициенты переноса) восстановления *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия (II) из иминодиацетатного электролита приведены в табл. 2, из которой

Т а б л и ц а 2

Кинетические параметры электровосстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита, содержащего избыток свободного лиганда ($C_{\text{Pd}^{2+}}/C_{\text{H2Ida}} = 1:100$; pH 3.8)

$t, ^\circ\text{C}$	$-\lg j_d, \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$	$D_i \cdot 10^5, \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$b_k, \text{ В}$	α'	$-\lg j_0, \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$
26	1.47	0.69	0.180	0.33	3.79
35	1.30	1.01	0.190	0.32	3.46
40	1.26	1.12	0.160	0.39	—
50	1.21	1.26	0.180	0.36	3.10

видно, что плотность тока обмена незначительно увеличивается при повышении температуры исследуемого раствора. Кажущийся коэффициент переноса электрона α' равен 0.35 ± 0.03 . В табл. 2 приведены также значения коэффициента диффузии восстанавливающихся на палладиевом электроде *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия (II), определенные из зависимости величины предельного диффузионного тока j_d стационарных E, j -кривых от объемной концентрации восстанавливающихся ионов $j_d = (nFDC_0/\delta)$ [14]. Толщину диффузионного слоя δ_0 принимали равной $2 \cdot 10^{-3}$ дм [15].

Среднее координационное число комплексных ионов $\text{Pd}(\text{Ida})_n^{2-2n}$, преобладающих в объеме иминодиацетатного электролита, содержащего

100-кратный избыток свободного лиганда, при pH 3.8, вычисленное по уравнению из работы [16], равно 2. В реакции перехода электрона при восстановлении палладия (II) из иминодиацетатного электролита, содержащего 100-кратный избыток свободного лиганда, при pH 3.8 принимают участие комплексы $\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}$. Поскольку комплексные ионы $\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}$ преобладают в объеме и прикатодном слое иминодиацетатного электролита, то, следовательно, электродный процесс в данном случае не осложнен кинетическими явлениями в объеме электролита. Скорость электродного процесса лимитируется диффузией восстанавливающихся ионов к поверхности электрода, что согласуется с данными работы [11].

РЕЗЮМЕ. Синтезовані імінодіацетатні й *бис*-імінодіацетатні комплекси паладію (II). Методами ІЧ-спектроскопії та рентгенофазового аналізу проведено ідентифікацію синтезованих комплексів паладію (II). Встановлено йонний склад імінодіацетатного електроліту в залежності від рівноважної концентрації ліганду та pH розчину. Визначено кінетичні параметри електровідновлення *бис*-імінодіацетатних комплексів паладію (II) з електроліту, що містить надлишок вільного ліганду. Показано, що швидкість електродного процесу лімітується дифузійною йонів, що відновлюються, до поверхні електрода та реакцією переходу.

SUMMARY. Iminodiacetate and *bis*-iminodiacetate complexes of palladium (II) have been synthesized. The spectral characteristics have been determined by infrared spectroscopy and X-ray phase analysis. The ionic composition of iminodiacetate electrolyte for palladium plating as a function of equilibrium concentration of ligand and solution pH has been determined. Kinetic parameters of electroreduction of *bis*-iminodiacetate complexes of palladium (II) from electrolyte containing excess free ligand have been determined. It has been found that the rate of electrode process is controlled by the diffusion of reduced ions to the electrode surface and by transfer reaction.

1. Putraya K.N., Srivastava T.S. // J. Inorg. Biochem. -1985. -25. -Р. 207—215.
2. Кравцов В.И., Русских Я.В. // Электрохимия. -1997. -33, № 9. -С. 1007—1016.
3. Кравцов В.И., Никифорова Т.Г. // Там же. -1998. -34, № 3. -С. 313—322.
4. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Укр. хим. журн. -2002. -68, № 4. -С. 101—107.
5. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Доп. НАН України. -2003. -№ 11. -С. 141—147.
6. Кравцов В.И. // Электрохимия. -2004. -40, № 12.

- С. 1497—1502.
7. Чорненька Н.В., Никитенко В.Н. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 1. -С. 48—52.
8. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чорненька Н.В. // Наук. вісн. Чернівецького ун-ту. Сер. хім. -2008. -Вип. 401. -С. 87—89.
9. А.с. № 323467, СССР, С 23b 5/30. -Опубл. 10.12.1971; Бюл. изобрет. -1972. -№ 1.
10. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чорненька Н.В. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. -2006. -№ 5. -С. 620—624.
11. Русских Я.В., Кравцов В.И. // Электрохимия. -1997. -33, № 10. -С. 1240—1247.
12. Anderegg G., Malik S.C. // Helv. Chim. Acta. -1976. -59, № 5. -Р. 1498—1511.
13. Гороховская В.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа. -М.: Высш. шк., 1983.
14. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. -М.: Высш. шк., 1987.
15. Никитенко В.Н., Литовченко К.И., Кублановский В.С., Городыский А.В. // Электрохимия. -1979. -15, № 4. -С. 501—506.
16. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. -М.;Л.: Химия, 1964.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 27.02.2009

УДК 547.551.42 + 547.853

В.Н. Брицун, М.О. Лозинский

**РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИЙ
N-АРИЛ-3-ОКСОБУТАНТИОАМИДОВ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ 1,3-ДИНУКЛЕОФИЛАМИ**

Установлены закономерности циклоконденсаций N-арил-3-оксобутантиоамидов с азотсодержащими ациклическими и гетероциклическими 1,3-динуклеофилами, протекающих с образованием производных пиримидин-4-тиона и 4-(ариламино)пиримидина. Выяснено, что соотношение продуктов реакции зависит, в первую очередь, от природы динуклеофила, а также от природы заместителей в фенильных кольцах исходного тиамида и наличия протонодонорного растворителя.

Тиамиды, содержащие α -метиленовую группу, являются весьма привлекательными реагентами для синтеза различных азот- и серусодержащих гетероциклов. О повышенном внимании исследователей к химии данных соединений свидетельствует недавнее появление обзорных статей [1—3], посвященных гетероциклизациям [1], методам синтеза, особенностям структуры и таутомерным превращениям замещенных тиацетамидов [2, 3].

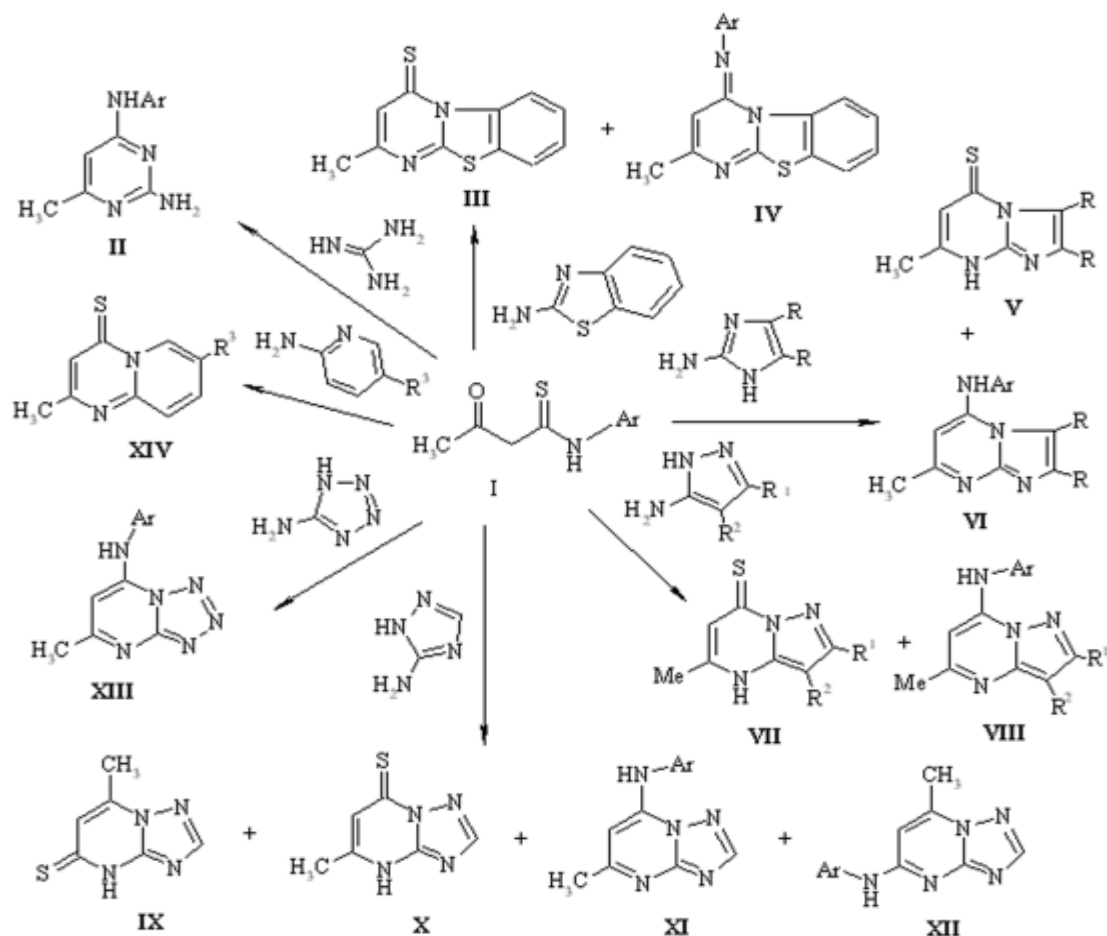
В цикле работ [4—11] нами было показано, что N-арил-3-оксобутантиоамиды циклоконденсируются с такими азотсодержащими 1,3-динуклеофилами, как 3-амино-5-R-1,2,4-триазолы [4, 5], 2-амино-5-R-пиридины [6], 2-аминотиазолы [7], 5-аминотетразол [8], 2-амино-4-R-5-R-имидазолы [9], 3-амино-4-R-5-R-пиразолы [10] и карбонат гуанидина [11] с образованием производных пиримидин-4-тиона (III), (V), (VII), (IX), (X), (XIV) и 4-(ариламино)пиримидина (II), (IV), (VI), (VIII), (XI), (XII), (XIII). В некоторых случаях [5, 9, 10] было выяснено, что направление указанных реакций зависит от таких факторов, как природа заместителя в исходных бутантиоамидах и кислотность среды. Вместе с тем не было ясно, являются ли эти закономерности общими для всех указанных конденсаций N-арил-3-оксобутантиоамидов или они имеют частный характер.

Поэтому целью данной работы является систематизация и обобщение полученных нами ранее результатов [4—11], а именно — нахождение факторов, влияющих на региоселективность процессов, и, в перспективе — прогнозирование селективности таких реакций. Следует отметить, что ранее [8] мы провели анализ работ [4, 6, 7, 11],

но эти данные требуют коррекции и дополнения ввиду появления новой информации [5, 9, 10] (схема далее).

Обобщение региоселективности указанных циклоконденсаций представляется достаточно актуальной тематикой: исходные 2-аминоазолы (азины) являются несимметричными динуклеофилами, а N-арил-3-оксобутантиоамиды содержат три реакционных центра (карбонильную группу, S- и N-атомы тиокарбонильной группы), вследствие чего продуктами реакций могут быть до четырех (в случае 3-амино-5-R-1,2,4-триазолов — до восьми) соединений.

Рассмотрение региоселективности циклоконденсаций N-арил-3-оксобутантиоамидов с 2-аминоазолами(азинами) показывает, что во всех случаях (за исключением 3-амино-5-R-1,2,4-триазолов) закрытие цикла является результатом атаки экзоциклической и эндоциклической аминогрупп реагента, соответственно, по карбонильной и тиокарбонильной группам субстрата. Структура выделенных промежуточных продуктов [11] свидетельствует о том, что интермедиатами реакций, вероятно, в большинстве случаев являются аминоксантиоамиды (XV). Следовательно, из двух реакционных центров N-арил-3-оксобутантиоамидов — карбонильной и тиокарбонильной групп — первая проявляет более высокую реакционную способность по отношению к таким нуклеофилам, как амины. Вместе с тем наличие сильного электроноакцепторного заместителя (нитрогруппы) в фенильном кольце N-арил-3-оксобутантиоамидов способствует атаке их тиамидного C-атома экзоциклической аминогруппой 3-амино-5-R-1,2,4-триазолов. Этот факт означает, что в 3-амино-5-R-



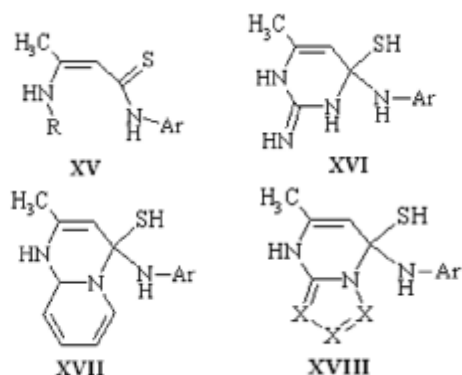
Ar = Ph, 4-CH₃OC₆H₄, 4-EtOC₆H₄, 4-CH₃C₆H₄, 3-ClC₆H₄, 3-CF₃C₆H₄, 4-O₂NC₆H₄.

1,2,4-триазолах (в отличие от других 2-аминогетероциклов) нуклеофильности экзоциклической и эндоциклической аминогруппы близки. Впрочем, применение N-(4-нитрофенил)-3-оксобутантиоамида для указанных конденсаций ограничено лишь двумя примерами [5, 10], что объясняется антагонистическими свойствами нитросоедине-

ний (окислителей) и аминогетероциклов (восстановителей).

В работах [5, 9, 10] было установлено, что направление реакций N-арил-3-оксобутантиоамидов с пятичленными π -донорными 2-аминогетероциклами (3-амино-5-R-1,2,4-триазолами, 2-амино-4-R-5-R-тиазолами, 2-амино-4-R-5-R-имидазолами, 3-амино-4-R²-5-R¹-пиразолами) зависит от таких факторов, как природа арильных заместителей в исходных тиамидах и наличие протондонорного растворителя. Продуктами указанных превращений являются бициклические производные пиримидин-4-тиона (III, V, VII, IX, X) и 4-ариламинопиримидина (IV, VI, VIII, XI, XII).

В то же время циклоконденсации N-арил-3-оксобутантиоамидов с шестичленными π -дефицитными гетероциклами — 2-амино-5-R-пиридинами — во всех случаях осуществляются региоспецифически с образованием лишь 2,3-аннелирован-



Влияние природы 1,3-динуклеофилов, природы арильных заместителей N-арил-3-оксобутантиоамидов I и кислотности среды на региоселективность циклоконденсаций

Опыт	1,3-Динуклеофил	pK_a^a	σ^b	Соотношение произв. пиридин-4-тиона : произв. 4-ариламинопириимидина, %	
				с AcOH	без растворителя
1 а	Гуанидин	13.71	-0.27	—	0 : 22
б	-/-	-/-	0.00	—	0 : 28
в	-/-	-/-	0.43	—	0 : 40
2	2-Аминопиридин (пиридин)	6.86 (5.23)	0.00	65 : 0	47 : 0
3	2-Аминопириимидин (пириимидин)	3.54 (1.3)	0.00	—	—
4	2-Аминоимидазол (имидазол)	8.35 (6.99)	0.00	42 : 0	—
5 а	2-Аминобензимидазол (бензимидазол)	7.39 (5.56)	-0.27	31 : 10	0 : 49
б	-/-	-/-	0.00	20 : 28 ^{в,г}	28 : 26 ^г
в	-/-	-/-	0.43	10 : 38	27 : 20
6 а	3-Амино-1,2,4-триазол (1,2,4-триазол)	4.17 (2.55)	-0.27	71 : 0	0 : 50
б	-/-	-/-	0.00	50 : 18	0 : 62
в	-/-	-/-	0.78	0 : 60	5 : 64
7	2-Аминотиазол (тиазол)	5.39 (2.53)	0.00	30 : 35	—
8 а	2-Аминобензотиазол (бензотиазол)	4.51 (1.2)	-0.27	34 : 32	0 : 48
б	-/-	-/-	0.00	16 : 62	0 : 59
б	-/-	-/-	0.43	0 : 59	0 : 55
9	3-Амино-5-метилпиразол (5-метилпиразол)	>4.11 (>2.53)	0.00	66 : 0	0 : 62
10 а	3-Амино-4-цианопиразол (4-цианопиразол)	<4.11 (<2.53)	-0.27	0 : 49	0 : 47
б	-/-	-/-	0.00	0 : 61	0 : 59
в	-/-	-/-	0.43	—	0 : 58
11	5-Аминотетразол (тетразол)	1.82 (-2.68)	0.00	—	0 : 56

^а По данным [13—15]; ^б Константы Гаммета [16] для *м*- и *п*-замещенных соединений I; ^в в EtCOOH; ^г при 130—135 °C, во всех остальных случаях при 105—110 °C.

ных производных пиридин-4-тиона (XIV) [6].

Реакции N-арил-3-оксобутантиоамидов с ациклическим 1,3-динуклеофилом — карбонатом гуанидина — протекают неселективно, в результате чего продуктами реакции являются как ациклические соединения, так и замещенные 4-(ариламино)пириимидины (II) [11].

Для обобщения полученных данных и поиска закономерностей нами была составлена таблица, в которой приведена зависимость соотношения (производное пириимидинтиона)/(производное ариламинопириимидина) от природы исходных 1,3-динуклеофилов, природы арильных заместителей тиоамидов (I) и кислотности среды.

Из таблицы следует, что pK_a исходных 1,3-динуклеофилов не влияет на региоселективность процесса. Фактически значение основности (pK_a)

1,3-динуклеофилов является лишь фактором, который лимитирует возможность образования промежуточного аминоксантиоамида (XV). Каждая группа 1,3-динуклеофилов характеризуется своим минимальным параметром pK_a , позволяющим протекание реакции. Вероятно, именно природа 1,3-динуклеофила является важнейшим фактором, который в конечном итоге обуславливает величину разрыва связей C—S и C—N в интермедиатах (XVI—XVIII), тем более что энергии образования этих связей, как известно из усредненных теоретических расчетов [12], достаточно близки (соответственно 272 и 285 кДж/моль).

Высокоосновные реагенты (гуанидин) в кислой среде вследствие протонирования не вступают в циклоконденсацию с бутантиоамидами (I), а слабоосновные (2-аминопириимидины) не реагируют

с соединениями (I) ни в уксусной (пропионовой) кислоте, ни при сплавлении.

Такой слабоосновный реагент, как 5-амино-тетразол, не реагирует с 3-оксо-N-фенилбутантиоамидом ни в уксусной кислоте при 105—115 °С, ни в кипящем этаноле. Тем не менее при сплавлении указанных соединений реакция происходит быстро, региоспецифически и с удовлетворительным выходом. Вероятно, возможность удаления воды из реакционной среды является фактором, который способствует протеканию этой реакции.

Величина pK_a 1,3-динуклеофила определяет возможность его протонирования в кислой среде. Вероятно, протонированию может подвергаться не только исходный динуклеофил, но и интермедиат реакции, а также ее продукты. Поэтому в таблице приведены значения pK_a не только для 2-аминоазолов (2-аминоазинов), но и для соответствующих азолов(азинов), фрагмент которых входит в структуру интермедиата XV. Однако симбатности между pK_a азолов(азинов) и выходами/региоселективностью реакций не наблюдается. Следует также отметить, что при использовании как протонодонорного растворителя трифторуксусной кислоты (pK_a 0.23 [16]) реакции между N-арил-3-оксобутантиоамидами и 2-аминоазолами(азинами) не наблюдалось, по всей видимости, вследствие протонирования последних.

Из таблицы следует, что при проведении циклоконденсаций 3-оксо-N-фенилбутантиоамида с 1,3-динуклеофилами без протонодонорного растворителя реакция в большинстве случаев реализуется региоспецифически, с образованием производных 4-(ариламино)пиримидина (опыты 1 б, 6 б, 8 б, 9, 10 б, 11). Лишь в опыте 5 б реакция является неселективной.

При протекании реакций с 3-оксо-N-фенилбутантиоамидом в протонодонорном растворителе (AcOH, EtCOOH) наблюдается другой вариант селективности — единственным продуктом реакции является производное пиримидин-4-тиона (опыты 2, 4, 9) или же смесь производных пиримидин-4-тиона и 4-(ариламино)пиримидина (опыты 5 б, 6 б, 7, 8 б). Только в опыте 10 б единственный выделенный продукт — производное 4-(ариламино)пиримидина.

Важные результаты для понимания схемы протонирования может дать анализ реакций, которые осуществляются и в кислотном растворителе, и без него (опыты 2, 5 а–в, 6 а–в, 8 а–в, 9, 10 а–в). Лишь в опытах 2, 10 а–в региоселективность про-

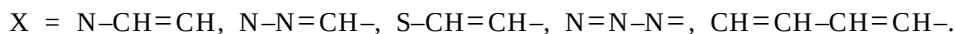
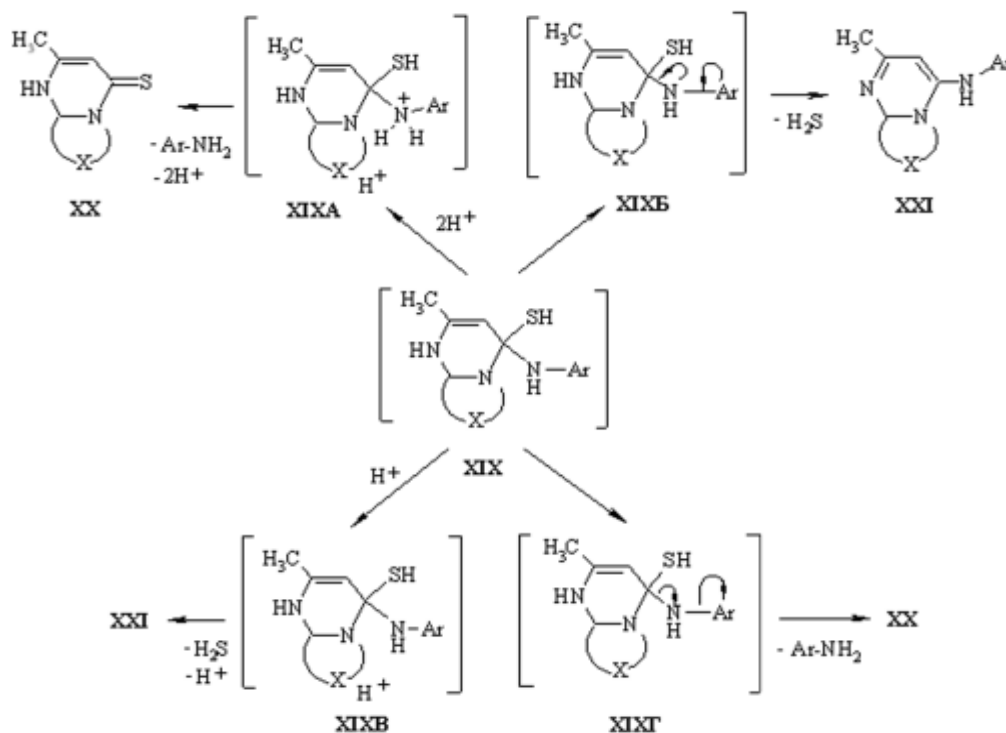
цесса не зависит от наличия (отсутствия) протонодонорного растворителя, тогда как в опытах 5 а–в, 6 а–в, 8 а–в, 9 имеют место закономерности, описанные в двух предыдущих абзацах.

Вместе с влиянием протонодонорного растворителя необходимо рассмотреть и роль природы арильных заместителей, которая, вероятно, связана с протонированием, и также обуславливает направление превращения интермедиатов (XVII, XVIII).

Информация, полученная нами в работах [4—11], а также литературные данные [17] свидетельствуют о том, что реакция, очевидно, реализуется через образование тетраэдрического интермедиата (XIX), который является обобщенным изображением интермедиатов XVII, XVIII. В нем, в зависимости от природы гетероцикла, может протонироваться как экзоциклический N-атом, так и эндоциклические N-атомы гетеросистемы, что должно влиять на стойкость экзоциклических связей C–N и C–S (см. схему далее).

При проведении реакции без протонодонорного растворителя в некоторых случаях наблюдается такая закономерность. Если арильный заместитель имеет электронодонорный характер (интермедиат XIXБ), то он увеличивает электронную плотность экзоциклической связи C–N, упрочняя ее, в результате чего происходит элиминирование сероводорода и образование производного 4-(ариламино)пиримидина (XXI). Если же заместитель — акцептор (интермедиат XIXГ), то он уменьшает электронную плотность связи C–N, способствуя ее разрыву, отщеплению ариламина и образованию производного пиримидин-4-тиона (XX). Следует заметить, что при проведении реакции без протонодонорного растворителя направление разложения интермедиата XIX зависит в первую очередь от природы гетероцикла, и найденная закономерность справедлива только для 2-аминобензимидазола и 3-амино-1,2,4-триазола (опыты 5 а–в, 6 а–в).

При проведении реакции в протонодонорном растворителе влияние природы заместителя меняется в другую сторону. Если заместитель в фенильном кольце электронодонорный, то возможно протонирование экзоциклического и эндоциклического N-атомов (интермедиат XIXА), что облегчает элиминирование ариламина, в результате чего продуктом реакции является тион (XX). В случае электроноакцепторного заместителя отщепление сероводорода, вероятно, происходит через



интермедиат XIXB, в котором осуществляется протонирование только эндоциклического N-атома. Возможно, в какой-то мере образование производных 4-(ариламино)пиримидина (XXI) объясняется протонированием промежуточного продукта (XIXB) по S-атому.

Однако следует заметить, что и при проведении реакции в кислой среде направление разложения интермедиата XIX также в первую очередь зависит от природы гетероцикла. Указанная закономерность имеет место для 2-аминобензимидазола, 3-амино-1,2,4-триазола, 2-аминобензтиазола и 3-амино-5-метилпиразола (опыты 5 а–в, 6 а–в, 8 а–в, 9), тогда как для 2-аминопиридина и 3-амино-4-цианопиразола (опыты 2, 10 а–в) циклоконденсации, вне зависимости от кислотности среды и природы арильных заместителей, во всех случаях осуществляются региоспецифически с образованием, соответственно, производных пиримидин-4-тиона (XIV) и 4-(ариламино)пиримидина (VIII).

При рассмотрении циклоконденсаций N-арил-3-оксобутантиоамидов с 1,3-азотсодержащими динуклеофилами с позиций термодинамики необходимо иметь в виду, что связь C–N все-таки устойчивее, чем связь C–S (энергии образования, соот-

ветственно, 285 и 272 кДж/моль, разница составляет 13 кДж/моль [12]). В соответствии с этой информацией, в отсутствие протонодонорного растворителя в большинстве случаев наблюдается разложение интермедиата XIX, которое сопровождается разрывом менее прочной связи C–S и образованием производного 4-(ариламино)пиримидина. В то же время при прохождении реакции в кислой среде ее хемоселективность обычно меняется — доминирует разложение интермедиата XIX с разрывом связи C–N, в результате чего продуктами реакции являются преимущественно производные пиримидин-4-тиона. Для того чтобы понять причину разной хемоселективности при проведении реакции в протонодонорном растворителе и без него, необходимо принять во внимание тот факт, что исходные реагенты, интермедиаты, растворитель и продукты реакции характеризуются наличием или кислотных, или основных свойств. Потому при рассмотрении теплового баланса реакции нужно также учитывать теплоту нейтрализации (протонирования), которая составляет до 13.3 кДж/моль [18].

Из данных таблицы видно, что процессы нейтрализации действительно способствуют протеканию в кислой среде циклоконденсаций, кото-

рые сопровождаются образованием оснований (ариламинов) и производных пиримидин-4-тиона. Чем выше основность ариламина (pK_a 4-нитроанилина 1.02, анилина 4.58, 4-анизида 5.29 [16]), тем легче он элиминируется.

Таким образом, циклоконденсации N-арил-3-оксобутантиоамидов с азотсодержащими 1,3-динуклеофилами протекают с образованием производных пиримидин-4-тиона и 4-(ариламино)-пиримидина, соотношение которых зависит в первую очередь от природы динуклеофила, а также от природы заместителей в фенильных кольцах исходного тиамида и наличия протонодонорного растворителя. В большинстве случаев закрытие цикла является результатом атаки экзоциклической и эндоциклической аминогрупп реагента, соответственно, по карбонильной и тиокарбонильной группам N-арил-3-оксобутантиоамида.

РЕЗЮМЕ. Встановлено закономірності циклоконденсацій N-арил-3-оксобутантиоамідів з азотовмісними ациклічними та гетероциклічними 1,3-динуклеофілами, які перебігають з утворенням похідних пиримидин-4-тиону та 4-(ариламино)пиримидину. Виявлено, що співвідношення продуктів реакції залежить, в першу чергу, від природи динуклеофілу, а також від природи замісників у фенільних кільцях вихідного тіоаміду та наявності протонодонорного розчинника.

SUMMARY. The regularities of cyclocondensations of N-aryl-3-oxobutanthioamides with nitrogencontaining 1,3-dinucleophiles are established. The products of interactions are derivatives of 4-(arylimino)pyrimidines and pyrimidin-4-thiones. The ratio of them depends on the nature of 1,3-dinucleophiles, acidity of medium and na-

ture of substituents in the phenyl ring of the initial thioamides.

1. Брицун В.Н., Есипенко А.Н., Лозинский М.О. // Химия гетероцикл. соединений. -2008. -№ 12. -С. 1763—1800.
2. Борисевич А.Н., Брицун В.Н., Лозинский М.О. // Журн. орган. и фарм. химии. -2006. -4, № 3. -С. 3—18.
3. Брицун В.Н., Есипенко А.Н., Борисевич А.Н., Лозинский М.О. // Укр. хим. журн. -2008. -74, № 9. -С. 3—21.
4. Брицун В.Н., Борисевич А.Н., Самойленко Л.С. и др. // Журн. орган. химии. -2006. -42. -С. 1529—1534.
5. Брицун В.Н. // Там же. -2008. -44. -С. 1550—1554.
6. Брицун В.Н., Борисевич А.Н., Пироженко В.В., Лозинский М.О. // Там же. -2007. -43. -С. 283—287.
7. Брицун В.Н., Борисевич А.Н., Есипенко А.Н., Лозинский М.О. // Там же. -2007. -43. -С. 99—103.
8. Брицун В.Н., Борисевич А.Н., Лозинский М.О. // Там же. -2007. -43. -С. 1552—1555.
9. Майборода Е.И., Брицун В.Н. // Там же. -2008. -44. -С. 1213—1216.
10. Брицун В.Н. // Химия гетероцикл. соединений. -2008. -№ 10. -С. 1550—1554.
11. Брицун В.Н., Борисевич А.Н., Лозинский М.О. // Журн. орган. химии. -2007. -43. -С. 908—912.
12. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. -М.: Химия, 1979.
13. Catalan J., Abboud J.L., Elguero J. // Adv. Heterocycl. Chem. -1987. -41. -P. 248—297.
14. Albert A., Goldacre R., Phillips J. // J. Chem. Soc. -1948. -2. -P. 2240—2248.
15. Schofield K., Grimmet M.R., Keene B.R. Heteroaromatic Nitrogen Compounds – The Azoles. -London: Cambridge University Press, 1976.
16. Справочник химика. -М.;Л.: Химия, 1964. -Т.3.
17. Марч Дж. Органическая химия. -М.: Мир, 1987. -Т. 2.
18. Карапетьянц М.Х. Введение в теорию химических процессов. -М.: Высш. шк., 1981.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 18.03.2009

УДК 547.221 + 547.26'

В.Е. Пашинник, В.Н. Козел, Ю.Г. Шермолович

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АРИЛ- И БЕНЗТИАЗОЛИЛ-2-ТРИФТОРСУЛЬФУРАНОВ С N-ТРИМЕТИЛСИЛИЛИЗОЦИАНАТОМ

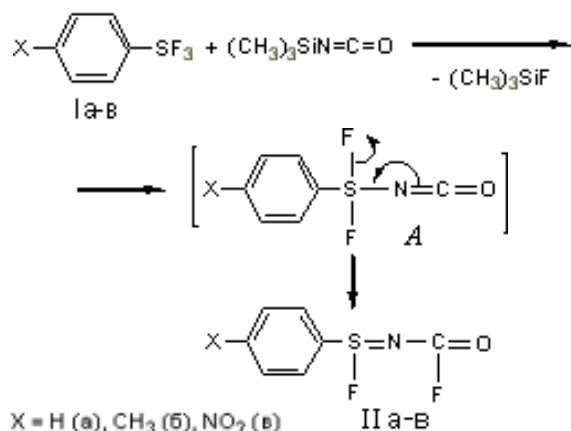
Установлено, что взаимодействие арилтрифторсульфуранов с N-триметилсилилизоцианатом приводит к образованию фторангидридов (N-фторформил)арилиминосульфиновых кислот. Показано, что последние легко взаимодействуют с *пара*-хлорбензамидином с образованием новых представителей малоизученной гетероциклической системы — 5-(4-хлорфенил)-1-фенил- и 1-(4-нитрофенил)-4*H*-1λ⁴-[1,2,4,6]-тиатриазин-3-онов.

© В.Е. Пашинник, В.Н. Козел, Ю.Г. Шермолович, 2009

Известно, что взаимодействие трифторметил- и диалкиламинотрифторсульфуранов с N-триметилсилилизоцианатом приводит к фторангидридам (N-фторформил)трифторметилиминосульфиновой кислоты или фторангидридам (N-фторформил)диалкиламидоиминосернистой кислоты [1, 2].

Нами установлено, что арилтрифторсульфураны (I а–в), подобно трифторметил- и диалкиламинотрифторсульфуранам, взаимодействуют с N-триметилсилилизоцианатом с образованием фторангидридов (N-фторформил)арилиминосульфиновых кислот (II а–в).

Можно предположить, что, как и в случае взаимодействия трифторметил-трифторсульфурана и диалкиламинотрифторсульфуранов с N-триметилсилил-изоцианатом [1, 2], реакция протекает через промежуточное образование неустойчивых S-арил-S-(изоцианато)дифторсульфуранов (A), которые перегруппировываются во фторангидриды (N-фторформил)арилиминосульфиновых кислот (II а–в), содержащих более выгодную систему сопряженных связей:

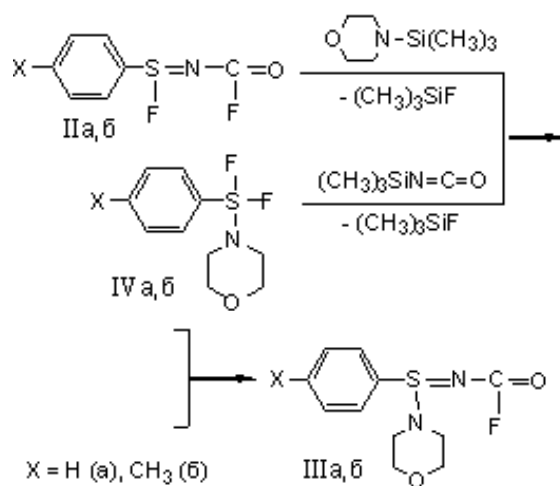


Реакция проходит за 30 мин при нагревании реагентов в сухом ацетонитриле при 50 °С. Соединения II а–в представляют собой бесцветные или бледно-желтые низкоплавкие вещества или масла, устойчивые в атмосфере сухого аргона, однако легко гидролизующиеся влагой воздуха. Строение фторангидридов II а–в подтверждено данными ЯМР- и ИК-спектроскопии. Так, в спектре ЯМР ¹⁹F фторангидрида (N-фторформил)-*пара*-толилиминосульфиновой кислоты (II б) наблюдаются два дублетных сигнала равной интегральной интенсивности в области 8 и –22 м.д., которые можно отнести к сигналам атомов фтора у углерод-

ного атома фторформильной группы и у атома серы. Константа спин-спинового взаимодействия атомов фтора J_{FF} равна 19 Гц, что находится в соответствии с литературными данными [1]. Спектр ЯМР ¹³C также подтверждает строение соединения II б. В ИК-спектрах соединений II а–в наблюдается полоса поглощения при 1755 см^{–1}, характерная для колебаний связи C=O во фторангидридах кислот и полоса поглощения при 1230 см^{–1}, характерная для колебаний S=N связи.

Атомы фтора во фторангидридах (N-фторформил)арилиминосульфиновых кислот (II а–в) подвижны и могут быть замещены на диалкиламиногруппу при взаимодействии соединений II а–в с N-триметилсилилдиалкиламинами. Следует отметить, что в отличие от фторангидридов (N-фторформил)иминосернистой кислоты [2], во фторангидридах II а–в более активным в этих реакциях является атом фтора у серы.

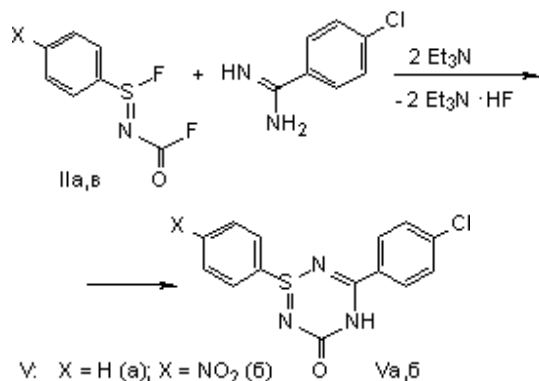
Так, при взаимодействии (N-фторформил)арилиминосульфиновых кислот (II а,б) с N-триметилсилилморфолином образуются морфолиды (N-фторформил)арилиминосульфиновых кислот (III а,б). Соединения III а,б были получены нами также встречным синтезом исходя из S-арил-S-(диалкиламино)дифторсульфуранов (IV а,б) [3] и N-триметилсилилизоцианата:



Морфолиды (N-фторформил)арилиминосульфиновых кислот (III а,б) — бесцветные кристаллические вещества, чувствительные к действию влаги воздуха. Строение соединений III а,б подтверждено данными ЯМР-спектроскопии. В спектрах ЯМР ¹⁹F соединений III а,б наблюдается синглетный сигнал ядра фтора, соответствующий

атому фтора во фторформильной группе, а в спектре ПМР регистрируются сигналы ароматических протонов и протонов в морфолиновом кольце с соответствующим соотношением интегральных интенсивностей.

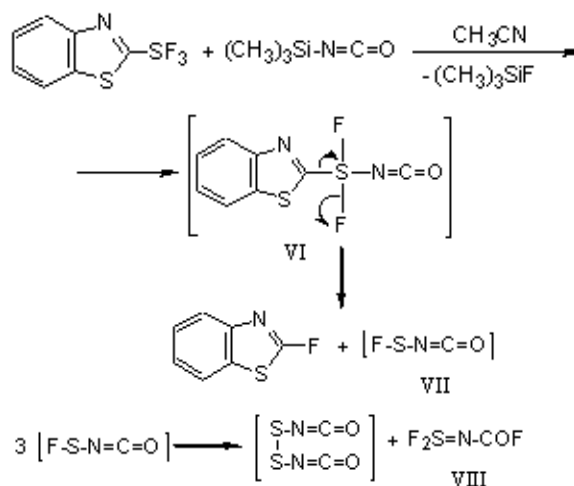
Фторангидриды (N-фторформил)арилиминосulфиновых кислот (II) также легко вступают во взаимодействие и с бинуклеофильными реагентами, например, бензамидами. Так, реакция соединения II а,в с *para*-хлорбензамидином проходит при комнатной температуре и приводит к 5-(4-хлорфенил)-1-арил-4H-1λ⁴-[1,2,4,6]тиатриазин-3-онам (V) — новым представителям малоизученной гетероциклической системы [4, 5]:



Тиатриазины (V) — устойчивые кристаллические вещества с четкими температурами плавления. Строение их доказано с помощью спектроскопии ПМР и ¹³C ЯМР. В спектре ПМР соединения V наблюдаются сигналы протонов ароматических ядер и протона у атома азота, с соответствующим соотношением интегральных интенсивностей, а в спектре ¹³C ЯМР — сигналы ядер углерода ароматических колец и ядра углерода карбонильной группы.

В отличие от арилтрифторсульфуранов (I), реакция (бензтиазолил-2)-трифторсульфурана с N-триметилсилилизоцианатом протекает более сложно. Она проходит в растворе ацетонитрила при комнатной температуре в течение 1 ч и основными ее продуктами являются триметилфторсилан, 2-фторбензтиазол и фтористый (N-фторформил)иминотионил. Можно предположить, что первоначально взаимодействие (бензтиазолил-2)-трифторсульфурана с N-триметилсилилизоцианатом проходит аналогично арилтрифторсульфуранам. На первой стадии реакции происходит отщепление триметилфторсилана и образуется неус-

тойчивый S-(бензтиазолил-2)-S-(изоцианато)дифторсульфуран (VI), который, являясь неустойчивым соединением, перегруппировывается с образованием 2-фторбензтиазола и фторангидрида изоцианатосульфокислоты (VII), который, в свою очередь, в результате дальнейших превращений дает фтористый N-(фторформил)иминотионил (VIII):



Спектры ЯМР ¹H (300 МГц) и ¹⁹F (282.2 МГц) записаны на спектрометре Varian VXR-300 с использованием TMS и CCl₃F в качестве внутренних стандартов, растворитель — дейтерохлороформ. Спектры ЯМР ¹³C регистрировались на приборе Bruker Avance 400 (рабочая частота на ядрах ¹³C 100.62 МГц), химические сдвиги приведены в шкале δ относительно TMS в качестве внутреннего стандарта. ИК-спектры в тонком слое записаны на приборе UR-20. Все работы выполнялись в атмосфере сухого аргона и с использованием безводных растворителей.

Фторангидрид (N-фторформил)фенилиминосulфиновой кислоты (II а). К раствору 2.55 г (15.3 ммоль) фенилтрифторсульфурана в 15 мл безводного ацетонитрила прибавляли по каплям 1.77 г (15.3 ммоль) N-триметилсилилизоцианата. Реакционную смесь нагревали до 55 °С в течение 30 мин и охлаждали до комнатной температуры. Растворитель упаривали в вакууме 0.04 мм рт.ст. Фторангидрид (N-фторформил)фенилиминосulфиновой кислоты (II а) в виде бесцветной или бледно-розовой вязкой жидкости получается с выходом, близким к количественному. Спектр ПМР (CDCl₃, δ, м.д.): 7.66 т (2H, аромат Н, J=7.8 Гц); 7.78 т (1H, аромат Н, J=6.6 Гц); 8.05 д (2H, аро-

мат Н, $J=7.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{C}_6\text{F}_6$, δ , м.д.): 9.49 д (1F, SF, $J=17.7$ Гц); -23.35 д (1F, COF, $J=17.7$ Гц). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1750 (C(O)F).

Найдено, %: С 44.14; Н 2.69; N 7.11; S 17.03. $\text{C}_7\text{H}_5\text{F}_2\text{NOS}$. Вычислено, %: С 44.44; Н 2.66; N 7.40; S 16.94.

Фторангидрид (N-фторформил)-пара-толилиминулсульфиновой кислоты (II б). К раствору 3.1 г (17.2 ммоль) пара-толилтрифторсульфурана в 15 мл безводного ацетонитрила прибавляли по каплям 1.98 г (17.2 ммоль) N-триметилсилилизоцианата. Реакционную смесь нагревали до 55°C в течение 30 мин, затем охлаждали до комнатной температуры. Растворитель упаривали в вакууме 0.04 мм рт.ст. Фторангидрид N-фторформил-пара-толилиминулсульфиновой кислоты (II б) в виде бесцветного или бледно-желтого, неперегоняющегося в глубоком вакууме маслообразного вещества, получается с выходом, близким к количественному. Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 2.47 д (3H, CH_3 , $J=2.1$ Гц); 7.46 д (2H, аромат Н, $J=8.1$ Гц); 7.93 д (2H, аромат Н, $J=8.1$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F ($\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$, δ , м.д.): 8.84 д (1F, SF, $J=19.0$ Гц); -21.36 д (1F, COF, $J=19.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 153.54 дд (CO, $J_{\text{CF}}=299.8$ Гц, $J_{\text{CF}}^2=7.6$ Гц), 147.8 (CCH₃), 130.81, 130.79 (Ar), 130.27 дд (CS, $J_{\text{CF}}^2=179.1$ Гц, $J_{\text{CF}}^4=14.6$ Гц), 127.40, 127.39 (Ar), 21.95 (CH₃). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1755 (C(O)F).

Найдено, %: С 47.24; Н 3.51; N 6.56; S 15.84. $\text{C}_8\text{H}_7\text{F}_2\text{NOS}$. Вычислено, %: С 47.28; Н 3.47; N 6.89; S 15.78.

Фторангидрид (N-фторформил)-пара-нитрофенилиминусульфидной кислоты (II в). К раствору 4.0 г (18.94 ммоль) пара-нитрофенилтрифторсульфурана в 15 мл безводного ацетонитрила прибавляли по каплям 2.8 г (18.94 ммоль) N-триметилсилилизоцианата. Реакционную смесь нагревали до 55°C в течение 30 мин, затем охлаждали до комнатной температуры. Растворитель упаривали в вакууме 0.04 мм рт.ст. В остатке — фторангидрид (N-фторформил)-пара-нитрофенилиминусульфидной кислоты (II в) в виде бесцветного неперегоняющегося маслообразного вещества. Выход 4.43 г (100 %). Спектр ПМР (CDCl_3/TMS , δ) 8.98 д (2H, $^3J=8.4$ Hz), 8.52 д (2H, $^3J=8.7$ Hz). Спектр ЯМР ^{19}F ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{C}_6\text{F}_6$, δ , м.д.): 10.27 д (1F, SF, $J=16.4$ Гц); -25.84 д (1F, COF, $J=16.4$ Гц).

Найдено, %: С 35.76; Н 1.65; N 11.79; S 13.55. $\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 35.90; Н 1.72; N 11.960; S 13.69.

Морфолид (N-фторформил)фенилиминусуль-

финовой кислоты (III а). К раствору 3.06 г (18.4 ммоль) фенилтрифторсульфурана в 15 мл сухого ацетонитрила при -5°C в течение 30 мин прибавляли по каплям раствор 2.93 г (18.4 ммоль) N-триметилсилилморфолина в 5 мл ацетонитрила. Температуру реакционной смеси поднимали до 20°C и перемешивали при этой температуре 30 мин. Затем в течение 10 мин прибавляли по каплям при перемешивании 2.12 г (18.4 ммоль) N-триметилсилилизоцианата, нагревали реакционную смесь до 60°C , перемешивали при этой температуре 10 мин. Реакционную смесь охлаждали до 20°C , растворитель отгоняли в вакууме (12 мм рт.ст.). В остатке — маслообразный продукт, выход 4.72 г (100 %). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.98 м (2H, CH_2N), 3.30 м (2H, CH_2N), 3.70 м (4H, CH_2O), 7.54 м (3H, аромат Н), 7.87 м (2H, аромат Н). Спектр ЯМР ^{19}F ($\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$, δ , м.д.): 2.30 с (1F, COF).

Найдено, %: С 51.21; Н 5.05; N 10.90; S 12.48. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{FN}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 51.55; Н 5.11; N 10.93; S 12.51.

Морфолид (N-фторформил)-пара-толилиминулсульфиновой кислоты (III б). К раствору 0.65 г (3.3 ммоль) фторангидрида (N-фторформил)-пара-толилиминулсульфиновой кислоты в 5 мл сухого ацетонитрила при -5°C прибавляли по каплям при перемешивании в течение 2 ч 0.53 г (3.3 ммоль) N-триметилсилилморфолина. Реакционную смесь перемешивали 30 мин, растворитель упаривали в вакууме 0.04 мм рт.ст. В остатке морфолид (N-фторформил)-пара-толилиминулсульфиновой кислоты (III б). Выход 0.86 г (100 %). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 2.42 с (3H, CH_3), 2.80 м (2H, CH_2N), 3.24 м (2H, CH_2N), 3.70 м (4H, CH_2O), 7.36 д (2H, аромат Н, $J=8.1$ Гц), 7.72 д (2H, аромат Н, $J=8.1$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F ($\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$, δ , м.д.): 1.20 с (1F, COF). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 156.26 (CO, $J_{\text{CF}}=243.5$ Гц), 143.64 (CCH₃), 130.37, 128.08, 127.83 (Ar), 66.58 (OCH₃), 46.90 (NCH₂), 21.32 (CH₃). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1710 (COF).

Найдено, %: С 53.14; Н 5.49; N 10.18; S 11.69. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{FN}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 53.32; Н 5.59; N 10.36; S 11.86.

5-(4-хлорфенил)-1-фенил-4Н-1 λ^4 -[1,2,4,6]тиа-триазин-3-он (V а). К раствору 0.64 г (3.38 ммоль) фторангидрида (N-фторформил)фенилиминусульфидной кислоты в 15 мл сухого ацетонитрила в течение 5 мин прибавляли по каплям при перемешивании 0.53 г (3.38 ммоль) пара-хлорбензамина-

дина и 0.68 г (6.76 ммоль) триэтиламина в 5 мл ацетонитрила. Реакционную смесь перемешивали 8 ч при 20 °С. Выпавший осадок красно-бурого цвета отфильтровали, промыли ацетонитрилом (2×5 мл) и хлороформом (2×2 мл) и сушили в вакууме (0.02 мм рт.ст.). Получено 0.61 г (59.4 %) кристаллического вещества бледно-розового цвета. Т.пл. 219 °С. Спектр ПМР (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 7.25–7.50 м (5H), 7.71 м (2H), 8.04 м (2H), 11.33 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6 , δ): 164.64 (CN $_2$), 153.55 (CO), 141.99 (CCl), 137.98 (CS), 131.88, 130.39, 129.81, 129.74, 128.67, 125.19 (Ar).

Найдено, %: С 55.25; Н 3.30; Cl 11.62; N 13.68; S 10.43. C $_{14}\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{OS}$. Вычислено, %: С 55.35; Н 3.32; Cl 11.67; N 13.83; S 10.56.

5-(4-хлорфенил)-1-(4-нитрофенил)-4H-1 λ^4 -[1,2,4,6]тиатриазин-3-он (V б). К раствору 1.51 г (6.5 ммоль) фторангидрида (N-фторформил)-*para*-нитрофенилиминосульфиновой кислоты в 5 мл сухого ацетонитрила в течение 5 мин при перемешивании прибавляли по каплям смесь 1.0 г (6.5 ммоль) *para*-хлорбензамидина и 1.31 г (13.0 ммоль) триэтиламина в 10 мл ацетонитрила. Реакционную смесь перемешивали 8 ч при 20 °С. Выпавший осадок красно-бурого цвета отфильтровали и промыли диметилсульфоксидом (2×5 мл), а затем ацетоном и сушили в вакууме (0.02 мм рт.ст.). Выход 1.3 г (57.3 %). Кристаллическое вещество бледно-розового цвета, т.пл. 252 °С (разл.). Спектр ПМР: (CDCl $_3$, δ , м.д.): 7.86 д (2H, $^3J=8.1$ Гц), 7.93 д (2H, $^3J=8.1$ Гц), 7.98 д (2H, $^3J=9.0$ Гц), 8.40 д (2H, $^3J=9.0$ Гц), 11.46 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6 , δ): 165.73 (CN $_2$), 153.73 (CO), 149.46

(CNO $_2$), 148.67 (CS), 138.44 (CCl), 130.30, 130.16, 128.92, 127.09, 124.97 (Ar).

Найдено, %: С 47.62; Н 2.60; Cl 9.98; N 15.28; S 9.21. C $_{14}\text{H}_9\text{ClN}_4\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 48.21; Н 2.60; Cl 10.17; N 16.06; S 9.19.

РЕЗЮМЕ. Встановлено, що взаємодія арилтрифторосульфуранив з N-триметилсилілізоціанатом приводить до утворення фтороангидридів (N-фтороформіл)-ариліміносульфінових кислот. Показано, що останні легко взаємодіють з *para*-хлоробензамідіном з утворенням представників маловивченої гетероциклічної системи — 5-(4-хлорофеніл)-1-арил-4H-1 λ^4 -[1,2,4,6]тіатриазин-3-онів.

SUMMARY. It was found that the reaction of arylsulfur trifluorides with N-trimethylsilylisocyanate leads to the formation of (N-fluoroformyl)sulfinimidoyl fluorides. It was shown that the obtained compounds easily react with *p*-chlorobenzamidine to form a new representative of scantily explored heterocyclic system, 5-(4-chlorophenyl)-1-aryl-4H-1 λ^4 -[1,2,4,6]thiatriazin-3-ones.

1. Dunkan L.G. // Inorg. Chem. -1970. -9, № 4. -Р. 987—989.
2. Марковский Л.Н., Пашинник В.Е., Кирсанова Н.А. // Журн. орган. химии. -1977. -13, № 5. -С. 1048—1051.
3. Пашинник В.Е., Козел В.Н., Шермолович Ю.Г. // Укр. хим. журн. -2007. -73, № 3—4. -С. 64—69.
4. Pat. WO 96/01814, CO7D 285/00, 417/00, CO7F 7/10, A01N 43/72, 55/10. -Publ. 25.01.96. С.А. -1996. -124. - 289582с.
5. Pat. WO 97/25318, CO7D 285/00, A01N 43/72. -Publ. 17.07.97. С.А. -1997. -127. -161840е.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 24.12.2008