

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том 71
ноябрь
декабрь
2005

№ 11-12

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст № 11-12

ДО 70-РІЧЧЯ ГОЛОВНОГО РЕДАКТОРА ЖУРНАЛУ АКАДЕМІКА НАН УКРАЇНИ С.В. ВОЛКОВА	3
Неорганічна та фізична хімія	
ПЕХНЬО В.І., ОРИСИК С.І., БОНЬ В.В., БОГУСЛАВСЬКИЙ А.Ю., САГАЧ В.Ф. Синтез, спектроскопія та кардіопротекторні властивості нових металокомплексів платинової групи з <i>o</i> -гідроксіазо-метиновими лігандами	5
ОГЕНКО В.М., ДУБРОВІНА Л.В., ЛИСЮК Л.С., КАСУМОВ М.М. Синтез наноструктур методами фізико-неорганічної хімії	16
МАЗУРЕНКО Є.А., ГЕРАСИМЧУК А.І., ЖЕЛІЗНОВА Л.І. Хімія летких координаційних β-дикетонатних сполук металів	20
ФОКІНА З.А., ХАРЬКОВА Л.Б., ЯНКО О.Г., АЛЕКСАНДРОВА Н.Г. Синтез у неводних розчинах та термічні перетворення кластерних селенохлоридів родію	25
ЗАСУХА В.А., УРУБКОВА О.В. Електронна структура і реакційна здатність CO ₂ , CO ₃ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ CO ₃	32
МИРНА Т.А., ЯРЕМЧУК Г.Г., СУДОВЦОВА Л.С., БИЛІНА Д.В. Мезоморфізм та оптичні властивості розплавів алканоатів перехідних металів	38
ГРАФОВ А.В., АБАДІ М.Ж.М., ГРАФОВА І.А. Поліфункціональні неорганічно-органічні гібридні композитні матеріали: стан і тенденції розвитку та застосування	43
БУРЯК М.І., ВОРОНІН Б.М. Фториди ряду металів у низькотемпературних розплавах та високотемпературних електролітах	48
ЧЕРНІЙ В.Я., ТОМАЧИНСЬКА Л.А., ТРЕТЬЯКОВА І.М., КОВАЛЬСЬКА В.Б. Синтез і спектрально-люмінесцентні властивості фталоціанінових комплексів Zr(IV) і Hf(IV) з позаплощинно-координованим 4-[(E)-2-(3,4-дигідроксифеніл)вініл]-1-метилхінолін метилсульфатом	55
НАУМОВ В.С. Міжзонні переходи та "хвіст" поглинання Урбаха в індивідуальних розплавах галогенідів лужних металів	59
КОЛЕСНИЧЕНКО В.Л., ВУ В., ГОЛОВЕРДА Г. Отримання колоїдних металів групи заліза з непокритою поверхнею в полярному апротонному середовищі	65
БАБУШКІНА О.Б., НАУЕР Г.Е. Дослідження методом ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням частинок Ta(V), що утворюються в йонній рідині 1-бутил-1-метил-піролідиній хлорид—TaCl ₅ з добавками галогенідів лужних металів	70
БАНДУР В.А., ПЕТРУШИНА І.М., РЕФСХАУТЕ Р., БЬСРРУМ Н.Й. Дослідження каталітичного відновлення NO метаном у системі Pt—полібензімідазолова мембрана—Pt з поляризацією та без неї	74
НЕМИКІН В.М., МАКГІНН М., КОПОСОВ А.Я., ТРЕТЬЯКОВА І.М., ПОЛЬШИН Е.В., ЛОЙМ М.М., АБРАМОВА Н.В. Дослідження змішановалентних станів у мезо-фероценілпорфіринах: експериментальні та теоретичні дані	79
ТРЕТЬЯКОВА І.М., ЧЕРНІЙ В.Я., ТОМАЧИНСЬКА Л.А., ВОЛКОВ С.В. Прикладні аспекти фталоціанінових комплексів	85
КРАСНОВ Ю.С., КОЛБАСОВ Г.Я., ЗАЙЧЕНКО В.М., ВОЛКОВ С.В. Оптичні властивості та наноструктура плівок аморфного WO ₃	92
КОЗАЧКОВА О.М., ЦАРИК Н.В., КОСТРОМІНА Н.А., ПЕХНЬО В.І. Діаграма рівноваг комплексоутворення в системах нікель—оксиетилідендифосфонова кислота	96
ОРИСИК С.І., РИБАЧУК Л.М., ПЕХНЬО В.І., ВОЛКОВ С.В. Синтез, спектроскопія та аналітичне використання координаційних сполук Ru(III) з саліциліденгідразоном алілтїосемікарбазону	102

КУЗЕМА П.О., ЛАГУТА І.В., ОГЕНКО В.М. Вивчення термостійкості прищепленого шару метилювання кремнеземів з регульованою гідрофобністю	109
ЯЦИМИРСЬКИЙ К.Б., КОЗАЧКОВА О.М. Комплексоутворення тетрахлоороаурату (III) калію з полімернозв'язаними краун-ефірами	113
ПОТОЦЬКА В.В., ВОЛКОВ С.В., ОМЕЛЬЧУК А.О. Природа бістабільних станів при анодному розчиненні металів у багатокомпонентних електролітах	116

Інформація. Хроніка

IV Український з'їзд з електрохімії	121
Показник до тому 71 Українського хімічного журналу	122

Содержание № 11-12

К 70-ЛЕТИЮ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА ЖУРНАЛА АКАДЕМИКА НАН УКРАИНЫ С.В. ВОЛКОВА	3
--	---

Неорганическая и физическая химия

ПЕХНЬО В.И., ОРЫСЫК С.И., БОНЬ В.В., БОГУСЛАВСКИЙ А.Ю., САГАЧ В.Ф. Синтез, спектроскопия и кардиопротекторные свойства новых металлокомплексов платиновой группы с <i>o</i> -гидроксизометиновыми лигандами	5
ОГЕНКО В.М., ДУБРОВИНА Л.В., ЛЫСЮК Л.С., КАСУМОВ М.М. Синтез наноструктур методами физико-неорганической химии	16
МАЗУРЕНКО Е.А., ГЕРАСИМЧУК А.И., ЖЕЛЕЗНОВА Л.И. Химия летучих координационных β -дикетонатных соединений металлов	20
ФОКИНА З.А., ХАРЬКОВА Л.Б., ЯНКО О.Г., АЛЕКСАНДРОВА Н.Г. Синтез в неводных растворах и термические превращения кластерных селенохлоридов родия	25
ЗАСУХА В.А., УРУБКОВА Е.В. Электронная структура и реакционная способность CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3	32
МИРНАЯ Т.А., ЯРЕМЧУК Г.Г., СУДОВЦОВА Л.С., БЫЛИНА Д.В. Мезоморфизм и оптические свойства расплавов алканоев переходных металлов	38
ГРАФОВ А.В., АБАДИ М.Ж.М., ГРАФОВА И.А. Полифункциональные неорганогенно-органические гибридные композитные материалы: состояние и тенденции развития и применения	43
БУРЯК Н.И., ВОРОНИН Б.М. Фториды ряда металлов в низкотемпературных расплавах и высокотемпературных электролитах	48
ЧЕРНИЙ В.Я., ТОМАЧИНСКАЯ Л.А., ТРЕТЬЯКОВА И.Н., КОВАЛЬСКАЯ В.Б. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства фталоцианиновых комплексов Zr (IV) и Hf (IV) с внеплоскостно-координированным 4-[(E)-2-(3,4-дигидроксибензил)винил]-1-метилхинолин метилсульфатом	55
НАУМОВ В.С. Межзонные переходы и "хвост" поглощения Урбаха в индивидуальных расплавах галогенидов щелочных металлов	59
КОЛЕСНИЧЕНКО В.Л., ВУ В., ГОЛОВЕРДА Г. Получение коллоидных металлов группы железа с непокрытой поверхностью в полярной апротонной среде	65
БАБУШКИНА О.Б., НАУЭР Г.Э. Исследование методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием частиц Ta (V), образующихся в ионной жидкости 1-бутил-1-метил-пирролидиний хлорид— TaCl_5 с добавками галогенидов щелочных металлов	70
БАНДУР В.А., ПЕТРУШИНА И.М., РЕФСХАУГЕ Р., БЬЕРРУМ Н.И. Исследование каталитического восстановления NO метаном в системе Pt—полибензимидазолиновая мембрана—Pt при поляризации и без нее	74
НЕМЫКИН В.Н., МАКГИНН М., КОПОСОВ А.Я., ТРЕТЬЯКОВА И.Н., ПОЛЬШИН Э.В., ЛОЙМ Н.М., АБРАМОВА Н.В. Исследование смешановалентных состояний в мезо-ферроценилпорфиринах: экспериментальные и теоретические данные	79
ТРЕТЬЯКОВА И.Н., ЧЕРНИЙ В.Я., ТОМАЧИНСКАЯ Л.А., ВОЛКОВ С.В. Прикладные аспекты химии фталоцианиновых комплексов металлов	85
КРАСНОВ Ю.С., КОЛБАСОВ Г.Я., ЗАЙЧЕНКО В.Н., ВОЛКОВ С.В. Оптические свойства и наноструктура пленок аморфного WO_3	92
КОЗАЧКОВА А.Н., ЦАРИК Н.В., КОСТРОМИНА Н.А., ПЕХНЬО В.И. Диаграммы равновесий комплексообразования в системах никель—оксиэтилендифосфоновая кислота	98
ОРЫСЫК С.И., РЫБАЧУК Л.Н., ПЕХНЬО В.И., ВОЛКОВ С.В. Синтез, спектроскопия и аналитическое использование координационных соединений Ru (III) с салицилиденгидразоном аллилтиосемикарбазона	102
КУЗЕМА П.А., ЛАГУТА І.В., ОГЕНКО В.М. Изучение термостойкости привитого слоя метилированных кремнеземов с регулируемой гидрофобностью	109
ЯЦИМИРСЬКИЙ К.Б., КОЗАЧКОВА А.Н. Комплексообразование тетрахлоороаурата (III) калия с полимернозв'язаними краун-ефірами	113
ПОТОЦЬКА В.В., ВОЛКОВ С.В., ОМЕЛЬЧУК А.А. Природа бистабильных состояний при анодном растворении металлов в многокомпонентных электролитах	116

Інформація. Хроніка

IV Український з'їзд по електрохімії	121
Указатель к тому 71 Українського хімічного журналу	122

РОЗПОРЯДЖЕННЯ

Голови Верховної Ради України

м. Київ

№ 1317 «07» жовтня 2005 року

За вагомий особистий внесок у розвиток вітчизняної науки і освіти, заснування провідних всесвітньовідомих наукових шкіл, розробку екологічно чистих новітніх технологій та впровадження їх у господарство, багаторічну сумлінну працю, високий професіоналізм нагородити:

Почесною грамотою Верховної Ради України

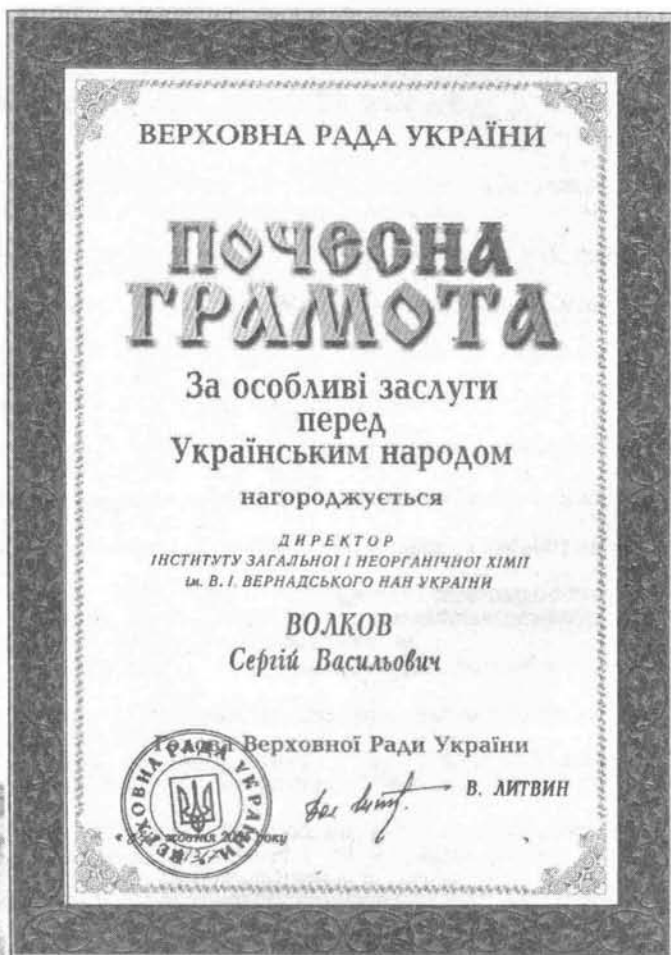
ВОЛКОВА

Сергія Васильовича –

директора Інституту загальної і неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, доктора хімічних наук, професора

Голова Верховної Ради
України

В. ЛИТВИН



Редколегія Українського хімічного журналу разом із авторами цього випуску — представниками наукової школи С.В. Волкова щиро вітають дорогого ювіляра — Головного редактора журналу й свого Вчителя зі славетним 70-річчям і 46-річчям плідної наукової та науково-організаційної діяльності.

У цьому номері представлені статті деяких із численних учнів Сергія Васильовича, які працюють разом із ним у лабораторії та інституті на протязі багатьох років, а також учнів, що продовжують і розвивають традиції наукової школи С.В. Волкова у закордонних (Росія, Грузія, США, Австрія, Данія, Франція) та інших вітчизняних установах.



16 листопада виповнилось сімдесят років відомому вченому в галузі фізико-неорганічної хімії, хімії йонних розплавів, високотемпературної координаційної хімії та лазерної хімії, доктору хімічних наук, професору, академіку НАН України Сергію Васильовичу Волкову.

Після закінчення в 1959 р. інженерного фізико-хімічного факультету Московського хіміко-технологічного інституту ім. Д.І. Менделєєва С.В. Волков був запрошений до Інституту загальної та неорганічної хімії АН УРСР, де найбільш повно проявився його талант дослідника і де він пройшов шлях від інженера до директора інституту, від аспіранта — до академіка.

Коло наукових інтересів С.В. Волкова надзвичайно широке: він створив всесвітньо відомий науковий напрям та школу з високотемпературної координаційної хімії (спектроскопія, будова, термодинаміка, реакційна здатність), як у розплавах, так і в парах, неводних розчинниках, у плазмених умовах; відкрив металокомплексний каталіз у розплавах (пряме окиснен-

ня метану в формальдегід, метанол); створив єдину класифікацію всіх хімічних реакцій у розплавлених солях; встановив закономірності утворення йонних рідких кристалів на основі алканонатів і сформулював критерії та правило йонної мезогенності; виявив новий клас оптично анізотропних мезоморфних стекел; синтезував і вивчив новий клас легких та термостабільних похідних β -дикетонатів *sp*-, *d*- та *f*-металів для газо- та гетерофазних процесів одержання функціональних матеріалів і плівок.

Під керівництвом С.В. Волкова вперше в Україні були розпочаті дослідження лазерохімічних реакцій та процесів; розвинута квантова хімія координаційних сполук у конденсованому стані, розроблена теорія квантових переходів-переносів електрону та вібронних ефектів у комплексах різного складу і симетрії та ін. З усіх цих проблем С.В. Волковим з колегами опубліковані монографії, серед яких "Координационная химия солевых расплавов", "Спектроскопия расплавленных солей", "Квантовая химия координационных

конденсированных систем", "Electron Structure & High Temperature Chemistry of Coordination Compounds", "Термодинамические свойства солевых расплавов" та інші.

Сьогодні С.В. Волков активно розвиває нові підходи у створенні ним новій фізико-неорганічній хімії, в тому числі особливо чистих речовин, з функціонального шляху розвитку гетерогенно-гетерофазної координаційної хімії, "green"-хімії, перспективної хімії метастабільного стану речовини (нанохімія та ін.).

Разом з колегами ним створені екологічно чисті технології: халькогенгалогенідна сольватометалургія золота, платинових та розсіяних металів (синтезовано більше 200 нових халькогенгалогенідів металів); хімія і технологія особливо чистих елементів; синтезовані наноструктурні фулереноподібні матеріали, нанотрубки та кластерні вуглецьвмісні сполуки з трьохвимірною фрактальною будовою; розроблені нові методи синтезу з синтезованими нові фталоціанінові та порфіринові супрамолекулярні системи. Ці питання висвітлені ним в монографіях: "Химия и технология высокочистых металлов и металлоидов", "Green Industrial Applications of Ionic Liquids", "Холодне горіння", "Modern Hydrogen Energetics & Ecology", "Molten Salts: From Fundamental to Applications".

С.В. Волков — автор та співавтор понад 1000 робіт, в їх числі 15 монографій (4 зарубіжних англomовних) та 80 винаходів. Результати досліджень вченого увійшли в світову енциклопедичну та довідкову літературу, широко цитуються у вітчизняній та зарубіжній пресі. Він представляв нашу країну на 89 міжнародних та всесоюзних фахових з'їздах, конференціях, у тому числі на конгресах IUPAC, Менделєєвських з'їздах, міжнародних конференціях ICCC, ISE, ICS, EUCHEM.

Творче життя С.В. Волкова — це приклад патріотичного, самовідданого служіння науці, взірць для наукової молоді. Він виховав велику групу спеціалістів, достатньо відомих у нашій країні та за кордоном. Представники наукової школи С.В. Волкова, серед яких 40 докторів та кандидатів наук, плідно працюють разом зі своїм Учителем у рідному інституті, а також в інших наукових, учбових та промислових центрах України, Росії, Грузії, США, Австрії, Данії, Франції, Угорщини, Італії. Керуючи аспірантами, розвиваючи у молоді дисциплінованість та вимогливість до себе, навички ретельного проведення дослідження та глибокого вивчення хімічної літератури,

він заслужив любов та шану своїх вихованців.

Наукову діяльність С.В. Волков органічно поєднує із науково-організаційною — як директор Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України (з 1992 р.), головний редактор Українського хімічного журналу (до речі, з 46 років трудової діяльності 27 років він входить до складу редколегії, з 1989 року — заступник, а з 1993 — головний редактор), член Експертної ради з хімії Комітету по державним преміям України в галузі науки і техніки, член наукових рад цільових комплексних програм наукових досліджень НАН України, біля 7 років очолював Експертну раду з проблем хімії ВАК України та ін. Особливу увагу Сергій Васильович приділяє роботі наукової ради з проблеми "Неорганічна хімія" НАН України, в якій він вже понад 30 років, а починаючи з 1998 року — активно її очолює.

С.В. Волков входить до складу української секції IUPAC, Міжнародного електрохімічного товариства, Міжнародного комітету з розплавів Королівського хімічного товариства Великобританії, Консультативної ради СНД з проблем надчистих хімічних речовин, є членом редколегії журналу "Plasmas & Ions", бере участь у роботі оргкомітетів багатьох міжнародних конференцій та симпозіумів, а також є співкерівником інститутів і робочих зустрічей NATO ARW і NATO ASI. Він читає лекції в master-школах, університетах — Парижському, Токійському, Падуї, Лінгбі (Данія) та інших, керує виконанням науково-дослідних проектів за міжнародними програмами.

Діяльність академіка С.В. Волкова як ученого високо оцінена державою. Він має високе звання Заслуженого діяча науки і техніки України, є лауреатом Державної премії України в галузі науки і техніки, іменних премій ім. Л.О. Чугаєва АН СРСР, ім. Л.В. Писаржевського АН УРСР, ім. О.І. Бродського НАН України, є кавалером ордена князя Ярослава Мудрого (V ст.).

Сергій Васильович — високоерудована, талановита, надзвичайно працьовита і вимоглива до себе людина, але в той же час допитлива до знання, літератури й мистецтва, має гарне почуття смаку. Свій ювілей він зустрічає у повному розквіті творчих сил, задумів і планів, спрямованих у майбутнє хімічної науки, в колі талановитих учнів, колег, родини й друзів.

Наукова громадськість широко вітає Сергія Васильовича зі славним ювілеєм, бажає йому міцного здоров'я, творчого довголіття, нових успіхів та звершень.

Земных Вам благ, наш высокочтимый УЧИТЕЛЬ —
дорогой Сергей Васильевич!

От учеников и коллег

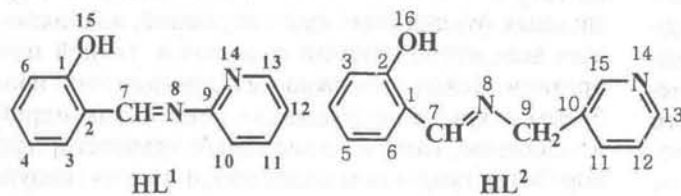
УДК 546.96:546.97:546.98:66.095.34:547-304.6

В.И. Пехньо, С.И. Орысык, В.В. Бонь, А.Ю. Богуславский, В.Ф. Сагач *

СИНТЕЗ, СПЕКТРОСКОПИЯ И КАРДИОПРОТЕКТОРНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ С *o*-ГИДРОКСИАЗОМЕТИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

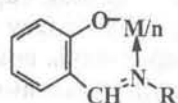
Синтезированы и охарактеризованы методами элементного химического анализа, ЭСП-, ИК-, ЯМР ^1H , ^{13}C -спектроскопии и электрофореза новые координационные соединения Ru (III), Rh (III) и Pd (II) с амбидентными лигандами 2-(2-пиридилиминометил)фенолом и 2-(3-пиридилметиляминометил)фенолом. Показано влияние условий синтеза и природы металла на способ координации лиганда в образующихся координационных соединениях. Установлено, что наличие внутримолекулярной водородной связи в молекуле лиганда способствует его координации к металлу-комплексобразователю в молекулярной форме. Исследована кардиотоническая активность комплексов родия (III) и рутения (III) в условиях ишемии/реперфузии.

Исследования свойств и строения металлокомплексов с амбидентными лигандными системами занимают важное место в современной координационной химии. Интерес к таким системам вызван их способностью, в зависимости от природы и взаимного расположения нуклеофильных центров, электронной конфигурации металлов-комплексобразователей и условий синтеза координационных соединений, образовывать комплексы различных типов благодаря возможности одних и тех же лигандов проявлять различную дентатность. К таким соединениям относятся и основания Шиффа — 2-(2-пиридилиминометил)фенол (HL¹) и 2-(3-пиридилметиляминометил)фенол (HL²), содержащие при азометиновом атоме азота координационно-активные фрагменты с N- и O-донорными центрами:

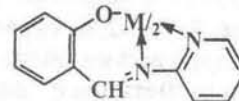


Типичные гидроксиазометины HL¹ и HL² — это соединения, в комплексах которых с переход-

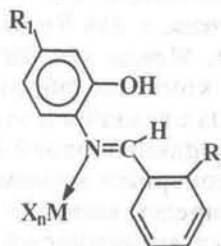
ными металлами реализуется N-координация по типу I, а в некоторых случаях — по типу II, III [1–7]:



R=Alk, Ar, Het

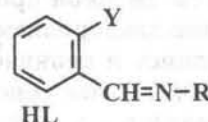


M=Ni, Pd, Cu, Zn



MX_n=SnCl₄, SnBr₄,
TiCl₄, VCl₄, PdCl₂.

Вместе с тем известно, что на основании HL могут быть синтезированы молекулярные аддукты типа IV, V с полностью сохраненной лигандной системой, в которых атом азота азометиновой группы не участвует в координации [1, 4]:



Y=O, S, Se
R=Ph, Alk, Ar, Het

* В.И. Пехньо — член-корр. НАН Украины (2003), докт. хим. наук (1997), работает с С.В. Волковым с 1976 г.; С.И. Орысык — канд. хим. наук (2002), работала с С.В. Волковым с 1999 по 2002 г.; В.В. Бонь — аспирант (2003); А.Ю. Богуславский — канд. биол. наук, В.Ф. Сагач — член-корр. НАН Украины, Ин-т физиологии им. А.А. Богомольца.

[22—29]. Поэтому разработка методов синтеза, исследование новых биологически активных веществ с антиоксидантными свойствами, способными ингибировать открытие МП, крайне важно для создания новых препаратов и подходов в лечении сердечно-сосудистых заболеваний [26].

В связи с наличием внутрixelатной связевой изомерии тридентатные азометины типа HL^1 потенциально могут координироваться к атому металла посредством одного (тип V), двух (I) или трех (II) донорных центров. Поэтому в координационной химии азометинов важное место занимают работы по изучению влияния тонкого их строения и природы металла на структуру полученных комплексов [1, 3, 4].

Большинство внутрixelатных комплексов Pd (II) с различными азометинами синтезированы из ацетата металла. В данной работе новые хелатные комплексные соединения VI—VIII и аддукт IX (схема 1) Pd (II) с HL^1 получали исходя из $PdCl_2$, регулируя pH среды добавлением спиртового раствора ацетата натрия, изменением температуры и времени проведения процесса.

При соотношении исходных компонентов $M:L=1:1$, pH 3.5 и нагревании смеси (35—40 °C) в течение 10 мин получено соединение молекулярного типа (VI) с одной бидентатноциклически координированной молекулой лиганда через атом кислорода депротонированной OH-группы и азометиновый атом азота. Плоскоквадратное окружение палладия дополняется ионом хлора и молекулой воды, при этом HL^1 выступает в роли одноосновной кислоты, реализуя шестичленный металлоцикл.

При повышении pH раствора до 4.5, соотношении исходных реагентов $M:L=1:2$ и нагревании (78 °C) в течение 20 мин (схема 1) получено соединение молекулярного типа (VII) с двумя бидентатноциклически координированными молекулами 2-(2-пиридилиминометил)фенола, аналогичного комплексу VI.

Для выводов об участии в координации азометиновой связи наиболее информативной областью ИК-спектров являются поглощения в области 1500—1640 cm^{-1} . Понижение $\nu(C=N)$ в комплексах VI—VIII по сравнению с валентными

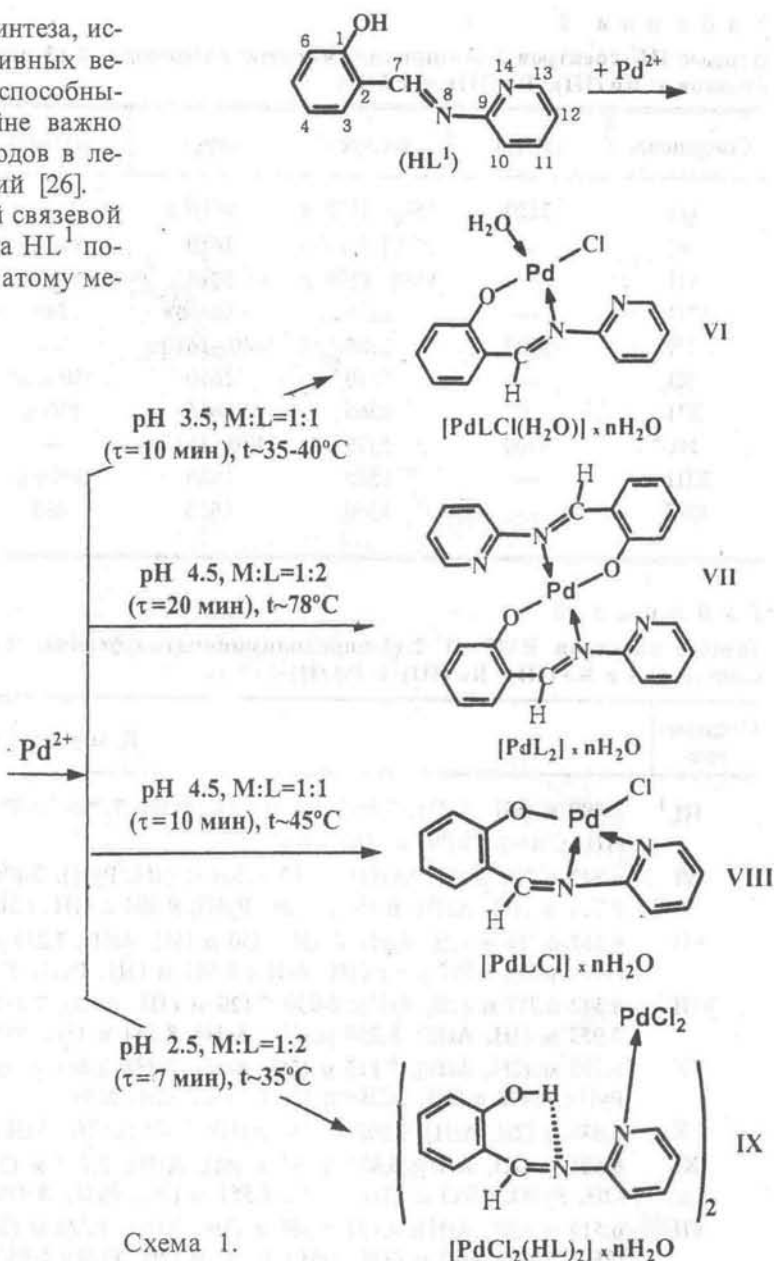


Схема 1.

колебаниями азометиновой связи индивидуальной молекулы HL^1 (табл. 1) свидетельствует в пользу образования шестичленных металлоциклов с участием в координации азометинового атома азота [3, 36]. Поскольку в этой области расположены и частоты валентных колебаний пиридинового ядра, вопрос об участии в координации связи $C=N$ пиридинового или азометинового атома азота не может быть решен лишь сравнением ИК-спектров лиганда и комплексов. Для установления способа локализации координационной связи применен метод ЯМР на ядрах 1H и ^{13}C , на ос-

Т а б л и ц а 1

Данные ИК-спектров 2-(2-пиридилиминометил)фенола, 2-(3-пиридилметиляминометил)фенола и их комплексов с Ru (III), Rh (III) и Pd (II)

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{Py})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{Cl})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
HL ¹	2150	1590, 1575 д	1610	—	—	—	—
VI	—	1550, 1565 д	1610	540 сл	470	335 ш	3450
VII	—	1555, 1570 д	1610	535 сл	465	—	3460
VIII	—	1550	1640	545	470, 430 ш.д	330	3455
IX	3180	1585	1640, 1610 д	—	435 сл	330 инт	3480
XI	—	1560	1610	550 ш.сл	470 уш	335	3430
XII	—	1565	1615	540 ш	465 уш	—	3440
HL ²	3100	1575 д	1630, 1610 д	—	—	—	3410
XIII	—	1545	1625	500 уш	455	315	3450
XIV	—	1550	1630	495	430	—	3470

Т а б л и ц а 2

Данные спектров ЯМР ¹H 2-(2-пиридилиминометил)фенола, 2-(3-пиридилметиляминометил)фенола и их комплексов с Rh (III), Ru (III) и Pd (II)

Соединение	δ , м.д., J, Гц
HL ¹	7.009 м (2H, ArH); 7.39–7.488 м (3H, PyH); 7.790–7.937 м (2H, ArH); 8.550 м (1H, PyH); 9.518 с (1H, CH=); 13.065 с (1H, OH)
VI	6.542–6.718 м (2H, ArH); 7.129–7.261 м (1H, PyH); 7.470–7.484 м (2H, PyH); 7.953 м (1H, ArH); 8.254 м (1H, ArH); 8.554 м (1H, PyH); 9.084 с (1H, CH=)
VII	6.557–6.719 м (3H, ArH); 6.934–7.130 м (3H, ArH); 7.259 уш.с (1H, PyH); 7.484 м (4H, PyH); 7.930 м (1H, ArH); 8.257 уш.с (1H, ArH); 8.367 м (1H, PyH); 8.556 м (2H, PyH); 9.053 с (2H, 2CH=)
VIII	6.542–6.717 м (1H, ArH); 6.939–7.129 м (1H, ArH); 7.261 уш.с (1H, PyH); 7.537–7.665 м (2H, PyH); 7.953 м (1H, ArH); 8.254 м (1H, ArH); 8.554 м (1H, PyH); 9.084 с (1H, CH=)
IX	6.993 м (2H, ArH); 7.115 м (2H, ArH); 7.285–7.484 м (6H, PyH); 7.939 м (4H, ArH); 8.554 м (2H, PyH); 9.495 с (2H, 2CH=); 13.111 уш.с (2H, 2OH)
X	6.830 м (2H, ArH); 7.003 м (2H, ArH); 7.625 м (2H, ArH); 7.949 (3H, ArH); 8.140 уш.с (2H, 2CH=O)
XI	6.521 м (2H, ArH); 6.832–6.957 м (6H, ArH); 7.125 м (2H, ArH); 7.30–7.365 м (4H, PyH); 7.483 м (2H, PyH); 7.913 м (1H, ArH); 8.551 м (2H, PyH); 8.950 уш.с (2H, 2CH=)
XII	6.519 м (2H, ArH); 6.831–6.948 м (3H, ArH); 7.118 м (2H, ArH); 7.32–7.365 м (4H, PyH); 7.480 м (2H, PyH); 7.912 м (1H, ArH); 8.550 м (2H, PyH); 8.952 уш.с (2H, 2CH=)
HL ²	4.861 с (2H, CH ₂); 6.924 м (2H, ArH); 7.393–7.500 м (1H, ArH + 2H, PyH); 7.764 м (1H, ArH); 8.528–8.618 м (2H, PyH); 8.764 с (1H, CH=); 13.243 с (1H, OH)
XIII	4.232 м (4H, 2CH ₂); 7.639 м (2H, ArH); 7.979 т (2H, ArH); 8.167 д (2H, ArH); 8.444–8.659 м (9H, ArH); 8.857 д (2H, ArH); 8.996 д (1H, ArH); 9.226 с (2H, 2CH=)
XIV	4.249 уш.д (4H, 2CH ₂); 6.32 м (2H, ArH); 7.62–8.023 м (4H ArH + 4H PyH); 8.635 м (4H, PyH); 9.036 с (2H, 2CH=)

нове сравнения спектров фрагментов потенциально амбидентантного лиганда HL¹ и координационных соединений с его участием.

Доказательством в пользу синтеза комплексных соединений VI и VII является исчезновение

в ЯМР ¹H спектре сигнала OH, имеющегося в спектре лиганда при 13.065 м.д. В протонных спектрах хелатных комплексов палладия VI и VII сигналы протонов фенильного фрагмента смещены (относительно HL¹) в область сильных по-

Соединение	δ , м.д., J, Гц
HL ¹	116.660 C(6); 118.952 C(2); 119.240 C(3); 119.626 C(10); 122.806 C(5); 133.191 C(4); 133.959 C(11); 138.870 C(12); 148.900 C(13); 157.415 C(9); 160.834 C(1); 164.391 C(7)
[PdLCl(H ₂ O)]·nH ₂ O (VI)	115.057 C(6); 119.568 C(2); 120.176 C(3); 120.329 C(10); 122.962 C(5); 136.224 C(4); 134.125 C(11); 138.980 C(12); 148.015 C(13); 158.117 C(9); 163.025 C(1); 165.485 C(7)
[PdLCl]·nH ₂ O (VIII)	115.651 C(6); 119.568 C(2); 120.176 C(3); 120.703 C(10); 122.962 C(5); 135.624 C(4); 137.077 C(11); 141.590 C(12); 151.950 C(13); 159.017 C(9); 163.685 C(1); 165.554 C(7)
HL ²	59.427 C(9); 116.403 C(6); 118.678 C(2); 123.602 C(3); 131.736 C(5); 132.456 C(11); 134.198 C(10); 135.455 C(12); 148.449 C(13); 149.023 C(15); 160.310 C(1); 167.019 C(7)
[RhClL ₂ (H ₂ O)]·nH ₂ O (XIII)	39.649 C(9); 122.970 C(6); 126.356 C(2); 129.498 C(3); 131.489 C(5); 133.472 C(11); 136.354 C(10); 135.553 C(12); 149.152 C(13); 149.796 C(15); 154.726 C(1); 155.261 C(7)

лей на $\Delta\delta=0.455$ м.д. (табл. 2), в то время как химические сдвиги ^1H пиридина смещены в область слабых полей незначительно, всего на $\Delta\delta=0.012-0.049$ м.д. Одновременно сигнал метиленового водорода смещается на $\Delta\delta_{\text{CH=N}}=+0.465$ м.д.

В спектрах ЯМР ^{13}C , в отличие от ^1H , смещение сигнала метиленового углерода C_7 составляет $\Delta\delta=1.094$ м.д. Кроме этого, в спектре комплекса VI смещается сигнал C_9 $\Delta\delta=0.702$ м.д. в слабое поле. Увеличение химического сдвига C_1 $\Delta\delta=2.191$ м.д. согласуется с выводом об образовании связи Pd–O при комплексообразовании [7]. Кроме этого, в спектре соединения на образование координационной связи Pd–O указывают сигналы C_4 и C_6 ($\Delta\delta=-3.033$ и $+1.603$ м.д. соответственно), тогда как сигналы $\text{C}_{(11)}$, $\text{C}_{(12)}$ и $\text{C}_{(13)}$ не претерпевают значительных изменений, исключая участие пиридинового атома азота в комплексообразовании (табл. 3). В то же время смещение сигнала C_7 ($\Delta\delta=1.094$ м.д.) указывает на наличие в соединении координационной связи $\text{N}_{(8)}\text{--Pd}$ [7].

Палладиевый комплекс VII исследован только на ядрах ^1H (табл. 2). Изменения химических сдвигов протонов близки к таковым в спектре комплекса VI, что дает возможность утверждать о сходстве их молекулярного строения. Этот вывод подтверждается и однотипностью ИК-спектров комплексов VI и VII, отличающихся наличием в случае соединения VI полосы поглощения валентных колебаний связи Pd–Cl_{конечная} при 335 см^{-1} , а в случае VII — ее отсутствием (табл. 1).

ЭСП комплексов VI и VII хорошо согласуются с данными о плоскоквадратном строении координационного узла Pd (II): интенсивная полоса переноса заряда (ППЗ) расположена в обла-

сти $39000-41000\text{ см}^{-1}$, ППЗ $\text{L} \rightarrow \text{Pd}$ проявляется в виде плеча в области 33000 см^{-1} , слабая полоса при 23700 см^{-1} соответствует d-d-переходам (рис. 1, а) [6, 31].

При соотношении исходных компонентов $\text{M:L}=1:1$, $\text{pH}\sim 4.5$ и нагревании ($40-45^\circ\text{C}$) смеси в течение 10 мин синтезирован комплекс VIII, вероятней всего, с координацией одной молекулы лиганда тридентатноциклически через два атома азота (пиридинового ядра и азометиновой группы) и атом кислорода депротонированной OH-группы.

Однозначный ответ на вопрос об участии в координации атома N пиридинового фрагмента можно получить по результатам РСА металлохелата [3] или косвенно по данным ЯМР ^{13}C и ^1H [7]. Из-за сложности получения кристаллов в работе анализировали спектры ЯМР ^{13}C и ^1H .

Исходя из предлагаемого строения в спектрах ЯМР ^1H комплекса VIII следует ожидать химических сдвигов ядер водорода фенильного фрагмента ($\text{H}_{(6)}$, $\text{H}_{(5)}$, $\text{H}_{(4)}$, $\text{H}_{(3)}$) (см. соединение HL¹) в область сильных полей, со слабополюсным смещением химических сдвигов ^1H пиридинового фрагмента ($\text{H}_{(13)}$, $\text{H}_{(11)}$), за исключением $\text{H}_{(12)}$, $\text{H}_{(10)}$ что и зафиксировано экспериментально (табл. 2).

В отличие от комплекса VI в спектре ЯМР ^{13}C комплекса VIII, кроме увеличения химических сдвигов C_4 ($\Delta\delta=2.433$ м.д.), C_6 ($\Delta\delta=1.009$), $\text{C}_{(1)}$ ($\Delta\delta=2.855$ м.д.) и $\text{C}_{(7)}$ ($\Delta\delta=1.163$ м.д.), обусловленных наличием координационных связей Pd–O и Pd–N₍₈₎, наблюдается слабополюсное смещение сигналов $\text{C}_{(9)}$ ($\Delta\delta_{(9)}=-1.602$ м.д.), $\text{C}_{(13)}$ ($\Delta\delta_{(13)}=-3.050$ м.д.), подтверждающее наличие в соединении и связи $\text{N}_{(14)}\text{--Pd}$ (табл. 3) [7]. Кроме этого, в спек-

тре резко смещаются сигналы $C_{(11),(12)}$ на величины $\Delta\delta = -3.118$ и -2.720 м.д. соответственно.

ЭСП соответствуют плоскоквадратному строению комплекса VIII [6, 31].

При соотношении компонентов $M:L=1:2$ в более кислой среде и нагревании ($30-35^\circ\text{C}$) смеси в течение 7 мин получен палладиевый аддукт (IX), вывод о строении которого сделан на основании данных элементного анализа, ИК- и ЯМР ^1H спектров. В ИК-спектрах зафиксировано заметное смещение в высокочастотную область полос валентных колебаний гетерокольца ($1590-1640\text{ см}^{-1}$) без изменений положения валентных колебаний $\text{Pd}-\text{O}$ -группировки ($1260, 1280\text{ см}^{-1}$) и уменьшении интенсивности размытой полосы колебания внутримолекулярной водородной связи OH -группы (3180 см^{-1}) [4, 36]. Кроме этого, в ИК-спектре присутствует интенсивная полоса поглощения валентного колебания связи $\text{Pd}-\text{Cl}$ фрагмента PdCl_2 при 330 см^{-1} (табл. 1).

В ЯМР ^1H спектре смещаются только хими-

ческие сдвиги протонов OH -группы на $\Delta\delta = 0.052$ м.д. и $\text{H}_{(13)}$ на $\Delta\delta = 0.117$ м.д. в слабую область (табл. 2). Константа спин-спиновой взаимодействия $J_{13-12} = 5.2\text{ Гц}$ не изменяется, что может быть связано с сохранением геометрии молекулы HL^1 при комплексообразовании и осуществлением связи Pd с HL^1 через атом азота пиридинового кольца [32]. Форма и расположение полос поглощения комплекса IX в ЭСП соответствуют плоскоквадратному строению координационного узла.

При взаимодействии трихлорида рутения с HL^1 образуется комплекс X (схема 2). Следует отметить, что при проведении реакций комплексообразования хлоридов Rh (III), Ru (III) и Pd (II) с HL^1 большое значение имеет как pH среды, температура, время нагревания, так и последовательность смешивания компонентов. При добавлении этилатного раствора HL^1 к кислому раствору трихлорида рутения (pH 1.5, 1 н. ацетат натрия) и кипячении смеси в течение 20 мин

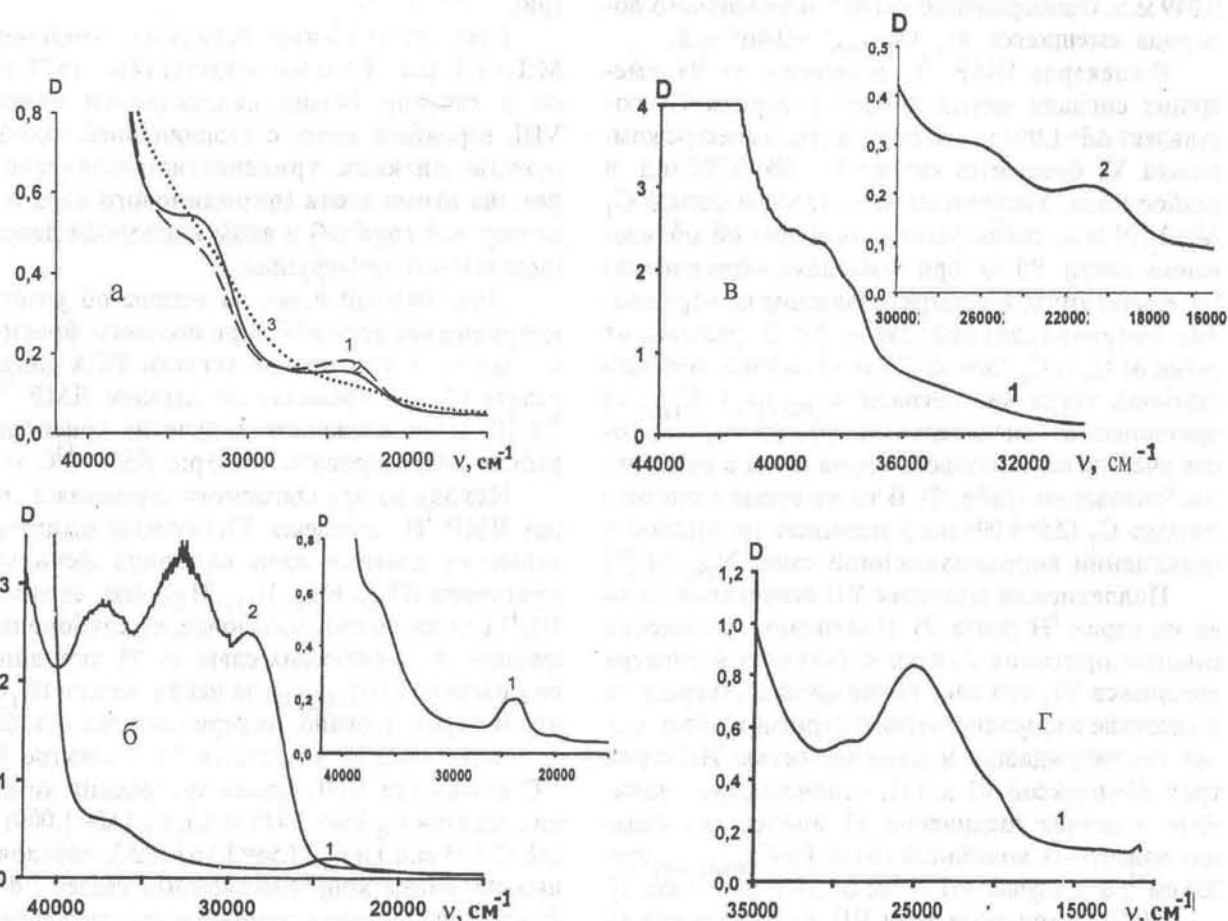
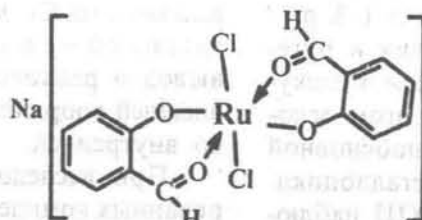
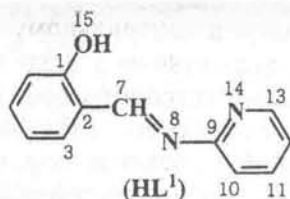
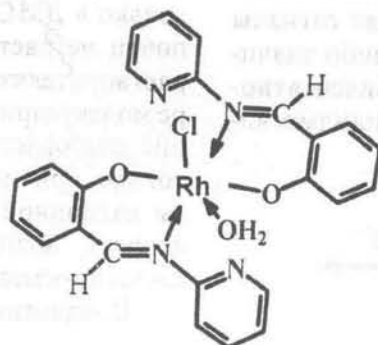


Рис. 1. Электронные спектры поглощения комплексных соединений. а: 1 — $[\text{PdLCl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (VI); 2 — $[\text{PdL}_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (VII); 3 — $[\text{RhL}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (XI); б: 1 — $\text{Na}[\text{RuCl}_2\text{L}_2]$ (X); 2 — HL^1 ; в: 1 — $[\text{RhL}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (XIII) в ДМСО, $l=1\text{ см}$; 2 — $d-d$ переходы в ионе Rh (III); г: 1 — $[\text{RuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+\text{Cl}^-\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (XIV) в ДМФА, $l=1\text{ см}$.



pH 1.5, M:L=1:2
($\tau=20$ мин, $t=78^\circ\text{C}$)

pH 3.5, M:L=1:2
($\tau=15$ мин, $t=78^\circ\text{C}$)



pH 4.5, M:L=1:2
($\tau=20$ мин, $t=78^\circ\text{C}$)

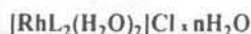
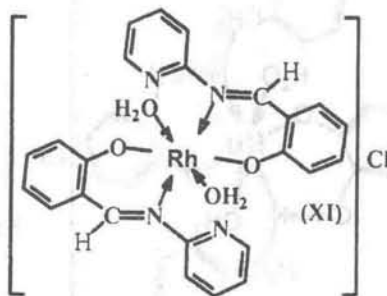


Схема 2.

происходит гидролиз HL^1 с разложением молекулы лиганда [33]. В результате, как показывают данные ЯМР 1H (табл. 2), происходит образование комплекса X с двумя координированными молекулами альдегида. При этом комплекс в твердом виде выделяется не сразу по окончании синтеза, а через 2 сут. По данным элементного анализа, он имеет состав $\{Na[RuCl_2L_2]\}$.

В ЯМР 1H комплекса X видно сильнопольное смещение $H_{(3)}$ на $\Delta\delta=0.179$ м.д., что указывает на координацию салицилальдегидного фрагмента лиганда через депротонированную OH-группу. Кроме этого, в спектре присутствует уширенный сигнал протона альдегидного фрагмента

(CH) при 8.140 м.д. На основании этих данных можно сделать вывод о координации двух молекул альдегида по атомам кислорода.

В ЭСП комплекса X зафиксировано интенсивное поглощение в области $>40000\text{ см}^{-1}$ и полоса, проявляющаяся в виде плеча при 37000 см^{-1} (рис. 1, б). Наличие их обусловлено ППЗ $Cl \rightarrow Ru$ и $O \rightarrow Ru$ соответственно. В видимой части спектра проявился ряд слабых $d-d$ -полос при 20000 , 23500 и 24400 см^{-1} , характерных для октаэдрической формы координационного узла $Ru(III)$ [34, 36]. Таким образом, в условиях синтеза образуется комплекс $Ru(III)$ с альдегидной формой лиганда.

Для синтеза комплексов $Ru(III)$ с основаниями Шиффа типа комплексов VI–IX необходимо разработать другие специфические условия.

При нагревании смеси этанольных растворов $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ с HL^1 и варьировании pH от 3.5 до 4.5 синтезированы комплексы XI и XII с бидентатноциклической координацией лиганда через атом кислорода депротонированной OH-группы и азометиновый атом азота, подобно осуществляемой в комплексах VI и VII. Однако в отличие от последних, центральный атом родия (III) находится в псевдооктаэдрическом окружении гетероатомов, о чем свидетельствует наличие в видимой области ЭСП комплексов XI и XII слабой $d-d$ -полосы при 23100 см^{-1} (рис. 1, а), соответствующей переходу $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$. Полоса поглощения, проявляющаяся в виде плеча при 32500 см^{-1} , соответствует ППЗ $C=N \rightarrow Rh$ [35].

Спектры ИК и ЯМР 1H комплексов VI, XI и VII, XII однотипны, что дает основание утверждать о подобии координации лиганда HL^1 в соответствующих комплексах.

На электрофореграммах растворов комплексов VI–IX, XI смещение окрашенного пятна не наблюдалось, что свидетельствует об их молекулярной природе. В случае комплекса XII сильное смещение окрашенного пятна к катоду подтверждает катионный характер соединения.

В условиях, подобных синтезу комплекса XI, при взаимодействии HL^2 с Ru(III) и Rh(III) получены комплексы катионного и молекулярного характера с координацией бидентатным способом двух молекул HL^2 , как в комплексах XI, XII (схема 3), о чем свидетельствуют данные спектров ИК, ЭСП и ЯМР 1H , ^{13}C (табл. 1–3, рис. 1, в, г). Шестиатомное окружение родия и рутения, вероятнее всего, дополняется или молекулами воды, или ионами хлора, при этом основание Шиффа выступает в роли одноосновной кислоты, реализуя шестичленный металлоцикл.

В спектре ЯМР C^{13} комплекса XIII наблюдается резкое усиление сигналов $C_{(1-4)}$, $C_{(6)}$ и $C_{(9)}$, обусловленное возникновением связей Rh–O₍₁₆₎ и Rh–N₍₈₎ (табл. 3), в то время как сигналы $C_{(13)}$ и $C_{(15)}$ не перетерпевают каких-либо значительных изменений, подтверждая бидентатно-циклическую координацию 2-(3-пиридилметил-

иминометил)фенола к центральному атому родия. Атом азота пиридинового ядра не принимает участия в комплексообразовании.

По данным химического анализа, в состав комплексов XIII и XIV входит и хлор, однако, исходя из положительной качественной реакции раствора на Cl^- в случае комплекса XIII и отрицательной — в случае комплекса XIV, сделан вывод о расположении его в первом случае во внешней координационной сфере, а во втором — во внутренней.

При исследовании растворимости синтезированных комплексов наблюдается следующая закономерность. Комплексы молекулярного характера при комнатной температуре растворимы только в ДМСО, ДМФА и слабо растворимы или почти не растворимы в спиртах и неполярных растворителях. При наличии во внутренней сфере молекулярного комплекса иона хлора соединения слабо растворимы и в ДМСО (растворяется только при длительном нагревании). Комплексы катионной природы хорошо растворяются в спиртах, водных растворах солей щелочных и щелочно-земельных элементов.

Соединения XIII и XIV исследованы на кар-

диотоническую активность. В контрольной серии опытов 30-минутная тотальная ишемия изолированного сердца лабораторных крыс приводила к резкому угнетению показателей кардиодинамики, коронарного потока и сердечного ритма во время следующей реперфузии.

Систолическое давление в левом желудочке было максимально подавлено на 5 мин реперфузии и составляло 43 ± 4.02 мм. рт.ст., тогда как перед ишемией этот показатель равнялся 122 ± 11.2 мм. рт.ст. ($p < 0.001$). При этом скорость сокращения и расслабления миокарда также значительно уменьшались на $5 \pm 4.6\%$ и $61 \pm 5.8\%$ ($p < 0.01$) соответственно. На протяжении следующего реперфузионного периода сократительная активность миокарда восстанавливалась незначительно и на 40-й минуте реперфузии оставалась достоверно меньшей, сравнительно с исходными показателями (рис. 2, 1).

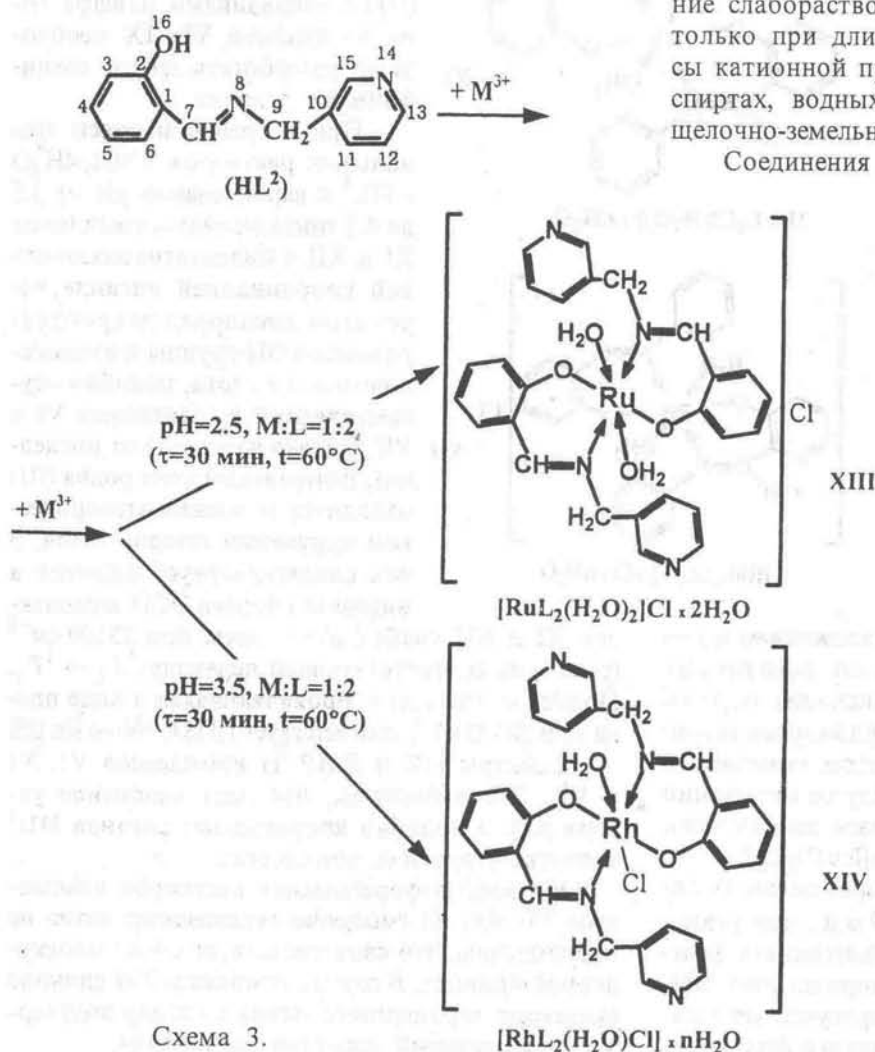


Схема 3.

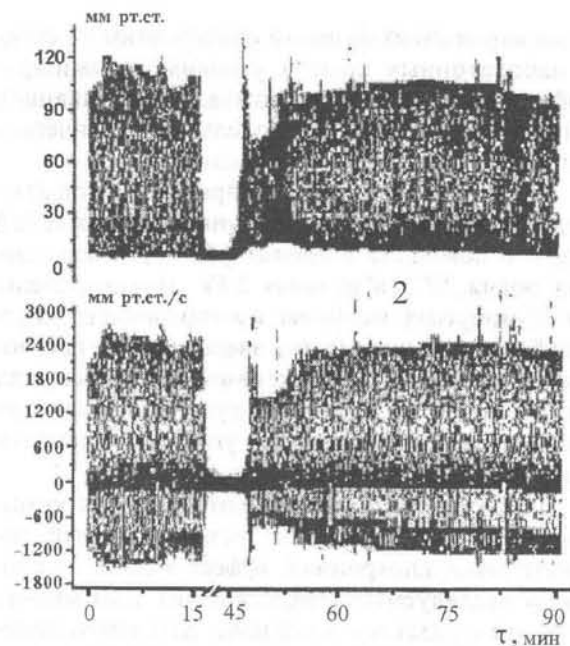
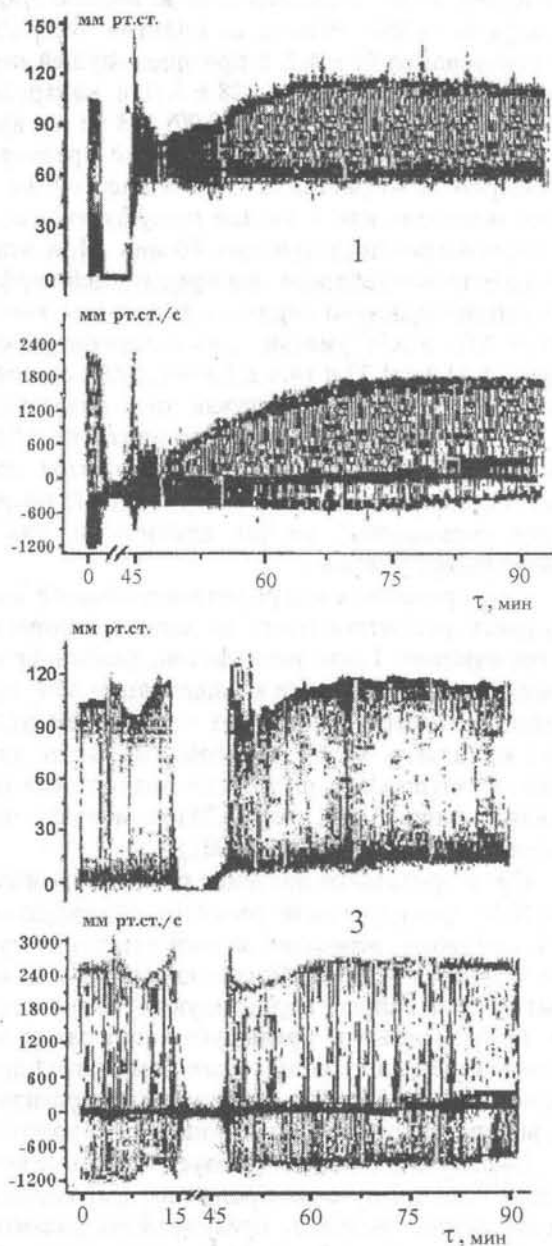


Рис. 2. Зависимость систолического давления в левом желудочке изолированного сердца крысы от времени реперфузии: 1 — контрольный опыт; 2 — после обработки комплексом XIII; 3 — комплексом XIV.

минуте оно на $490 \pm 11\%$ превышало исходные значения. Скорость коронарного потока в реперфузионный период характеризовалась еще более отрицательной динамикой: уже в начале реперфузии она была достоверно меньшей, чем исходные значения и до конца реперфузии прогрессивно уменьшалась почти в 2.5 раза, что свидетельствовало о существенном угнетении реакции реактивной гиперемии, являющейся эндотелий-зависимой. Снижение эффективности перфузии работающего сердца, в свою очередь, усиливало реперфузионные повреждения миокарда.

Зарегистрированные нарушения функции сердца в реперфузионный период сопровождались появлением митохондриального фактора (МФ) в растворе, который оттекал из легочной артерии [30]. Об этом свидетельствует увеличение оптической плотности поглощения раствора в диапазоне волн 230—260 нм с максимумом поглощения 240—250 нм. Максимальная величина МФ была зарегистрирована на первой минуте реперфузии. Увеличение оптической плотности поглощения раствора составляло 0.04 ± 0.001 . Данные спектрофотометрического анализа подтверждают, что в этих условиях происходили открытия митохондриальных пор (МП) [30].

Эти результаты свидетельствуют о значите-

Вместе с угнетением систолического давления и показателей сократительной активности миокарда в первые 5 мин реперфузии происходило серьезное нарушение сердечного ритма — наблюдалось большое количество extrasystol (рис. 2, 1). В начале реперфузии также сильно возрастала диастолическая жесткость миокарда: конечно-диастолическое давление составляло 61.6 ± 6.5 мм. рт.ст., что почти в 10 раз ($p < 0.001$) больше, чем в контроле. В эксперименте регистрировали очень высокие значения конечно-диастолического давления на протяжении всего периода реперфузии и на 40-й

льных нарушениях функции изолированного сердца лабораторных крыс в условиях ишемии/реперфузии, которые сопровождались активацией МП, так что избранная модель патологического процесса полностью адекватна.

В последующих опытах проведена попытка предупреждения реперфузионных повреждений сердца с помощью введения растворов комплексов родия XIII и рутения XIV. Предварительная 10-минутная перфузия изолированного сердца лабораторных крыс при введении этих растворов (10 мкмоль/л) эффективно предупреждала развитие реперфузионных нарушений кардиодинамики, сердечного ритма и угнетение скорости коронарного потока.

В опытах с использованием растворов комплекса XIII регистрировали незначительный положительный инотропный эффект в ответ на перфузию исследуемым веществом: на 10-й минуте перфузии с участием комплекса XIII систолическое давление в левом желудочке, скорость сокращения и расслабления миокарда имели тенденцию к увеличению (рис. 2, 2). В то же время реакция на перфузию изолированного сердца при введении раствора комплекса XIV отличалась от влияния комплекса XIII и характеризовалась незначительным отрицательным инотропным и хронотропным эффектом (рис. 2, 3). Тем не менее, несмотря на разные реакции при перфузии исследуемыми препаратами, эти комплексы проявляли выраженные протекторные свойства: систолическое давление в левом желудочке уже в начале реперфузии достоверно превышало контрольные значения и составляло 64 ± 53 и 61 ± 5.7 от исходного уровня. На протяжении всего реперфузионного периода систолическое давление возрастало и составляло на 40-й минуте, соответственно, 103 ± 12 и 95 ± 11 мм. рт.ст., что значительно больше, чем в контрольном случае. Такая же положительная динамика во время реперфузии была характерна и для скорости сокращения и расслабления миокарда. В конце реперфузии эти показатели при использовании раствора комплекса XIII были меньше, чем исходное значение лишь на 12 ± 1.1 и 3 ± 0.4 % соответственно, а при предыдущей перфузии XIV — на 17.6 ± 2 и 22 ± 2.1 %. Таким образом, при использовании комплексов угнетение сократительной активности миокарда во время реперфузии было значительно меньшим, чем в контрольном случае.

В этих условиях регистрировали также значительно меньшие нарушения сердечного ритма в начале реперфузии, сравнительно с контролем:

при применении комплекса XIII за первые 5 мин реперфузионного периода количество экстрасистол составляло 25 ± 4.7 , а при предыдущей перфузии комплекса XIV — 28 ± 4.1 ; в контрольных условиях — 147 ± 24 ($p < 0.001$). В то же время введение комплексов эффективно предупреждало резкое возрастание диастолической жесткости миокарда как в начале реперфузии, так и на протяжении последующих 40 мин. При этом диастолическое давление при предыдущей перфузии изолированного сердца с введением комплексов XIII и XIV уменьшалось в течение реперфузии до 11.1 ± 1.37 и 14.4 ± 3.2 мм. рт.ст. соответственно, в контрольном случае этот показатель на 40-й минуте реперфузии составлял 41 ± 5.95 мм. рт.ст. ($p < 0.001$). В этих сериях опытов скорость коронарного потока на протяжении реперфузии уменьшалась не так критически, как в контрольных условиях.

Одновременно спектрофотометрический анализ раствора, оттекающего из легочной артерии на протяжении 1 мин реперфузии, указывает на критическое уменьшение концентрации МФ при предыдущей перфузии сердца с введением раствора комплекса XIV. При этом амплитуда увеличения оптической плотности поглощения составляла лишь 0.002, что в 20 раз меньше, чем в контрольном опыте ($p < 0.001$).

Предварительное введение раствора комплекса XIV предупреждало развитие реперфузионного синдрома, вероятно, за счет угнетения чувствительности МП к действию индукторов их открытия. Эти данные коррелируют с результатами, полученными в предыдущих опытах с использованием синтезированных нами ранее других комплексов [37, 39] и известного антиоксиданта, водорастворимого витамина Е — тролокса.

Из полученных данных следует, что новые комплексы родия и рутения проявляют выраженные протекторные свойства, предупреждая развитие реперфузионных нарушений функции сердца. За счет активации МП происходит угнетение функционального состояния сердца, использование водорастворимой изоформы комплексного соединения рутения предупреждает открытие МП. Поэтому вещества этого класса могут быть перспективными субстратами для создания кардиопротекторных препаратов.

Таким образом, исследовано комплексообразование Ru (III), Rh (III) и Pd (II) с лигандами HL¹ и HL² и установлено влияние условий синтеза на тип образующихся новых комплексов. Впервые обнаружено свойство синтези-

рованных новых соединений Rh (III) и Ru (III) восстанавливать поврежденные миокард и сосуды в условиях постишемии, что может быть использовано для коррекции работы сердечно-сосудистой системы.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано та охарактеризовано методами елементного хімічного аналізу, ЕСП-, ІЧ-, ЯМР ^1H , ^{13}C -спектроскопії та електрофорезу нові координаційні сполуки Ru (III), Rh (III) і Pd (II) з основами Шифа. Встановлено, що наявність внутрішньомолекулярного водневого зв'язку в молекулі ліганду сприяє його координації до металу комплексоутворювача в молекулярній формі. Досліджено кардіотонічну активність комплексів родію (III) та рутенію (III) в умовах ішемії/реперфузії.

SUMMARY. Novel coordination compounds of Ru (III), Rh (III) and Pd (II) with Schiff based, have been synthesized and characterized by elemental analysis, electronic absorption, IR, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy and electrophoresis. It has been found that the presens of an intramolecular hydrogen bond in the ligand molecule facilitates ligand coordination to the complexing metal in molecular form. The cardiotonic activity of rhodium (III) and ruthenium (III) complexes under ischemial reperfusion conditions has been investigated.

1. Гарновский А.Д. // Координац. химия. -1998. -24, № 3. -С. 215—221.
2. Гарновский А.Д., Антилова Е.Л., Анцышкіна А.С. и др. // Там же. -2004. -30, № 3. -С. 235—237.
3. Гарновский А.Д., Анцышкіна А.С., Васильченко И.С. и др. // Журн. неорган. химии. -1995. -40, № 1. -С. 67—70.
4. Гарновский А.Д. // Координац. химия. -1992. -18, № 7. -С. 675—698.
5. Гарновский А.Д., Бурлов А.С., Луков В.В. и др. // Там же. -1996. -22, № 11. -С. 838—843.
6. Temel H., Taskin T., Sekerei M. // Журн. неорган. химии. -2004. -49, № 3. -С. 397—400.
7. Бородин Г.С., Бородин И.Г., Ураев А.И. и др. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). -2004. -48, № 1. -С. 117—124.
8. Kakaliou L., Scaloni W.J., Qian B.X. et al. // Inorg. Chem. -1999. -38. -P. 5964.
9. Yokota S., Tachi Y., Itoh S. // Ibid. -2002. -41. -P. 1342.
10. Spencer D.J.E., Aboeella N.W., Reynolds A.M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2002. -124. -P. 2108.
11. Gibson V.C., Newton C., Redshaw C. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1999. -P. 827.
12. Darenbourg D.J., Yarbrough J.A.C. // J. Amer. Chem. Soc. -2002. -124. -P. 6335.
13. Бубновская Л.Н., Вольпин М.Е., Ганусевич И.И. и др. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). -1998. -42, № 5. -С. 128—140.
14. Abrams M.J. // Plat. met. rev. -1995. -39, № 1. -P. 14.
15. Clarke M.J. // Ibid. -1988. -32, № 4. -P. 198.
16. Keppler B.K., Lipponer K.G., Stenzel B., Kratz F. Metal complexes in cancer chemotherapy / Ed. B.K. Keppler. -Weunheim: VCH, 1993.
17. Райснер Э., Армон В.Б., Кепплер Б.К. и др. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). -2004. -48, № 4. -С. 137—139.
18. Ефименко И.А. // Координац. химия. -1998. -24, № 4. -С. 282—286.
19. Захарова (Ефименко) И.А., Мошковский Ю.Ш. и др. // Докл. АН СССР. -1975. -222, № 5. -С. 1229.
20. Захарова (Ефименко) И.А., Тамьяненко Л.В., Мошковский Ю.Ш. и др. // Биофизика. -1977. -22, № 3. -С. 418.
21. Zakharova (Efimenko) I.A., Tomilets V.A., Dontsov V.J. // Inorg. chim. acta. -1980. -46. -P. L3.
22. Ferrari R., Ceconi C., Curello S. et al. // Mol. Cell. Biochem. -1992. -111. -P. 61—69.
23. Murphy A. // The Biochemist. -2000. -№ 4. -P. 29—34.
24. Дмитриева А.В., Сагач В.Ф., Богуславский А.Ю. // III Международ. научно-практ. конф. "Дисфункция эндотелия": Тез. докл., Витебск, 2004. -С. 4—7.
25. Brookes P.S., Yoon Y., Robotham J.L. et al. // Amer. J. Physiol. -2003. -287. -P. 817—833.
26. Weiss J.N., Korge P., Honda H.M., Ping P. // Circ. Res. -2003. -93. -P. 292—301.
27. Lemasters J., Qian T., He L. et al. // Biochim. Biophys. Acta. -2002. -4, № 5. -P. 769—781.
28. Zorov D.B., Filburn C.R., Klotz L-O. et al. // J. Exper. Med. -2000. -192. -P. 1001—1014.
29. Cuzzocrea S., Reiter R. // Europ. J. Pharm. -2001. -426. -P. 1—10.
30. Сагач В.Ф., Вавилова Г.Л., Струтинська Н.А., Аконова О.В. // Фізіол. журн. -2003. -49, № 1. -С. 3—12.
31. Хисамутдинов Р.А., Афзалетдинов Н.Г., Муринов Ю.И. и др. // Журн. неорган. химии. -1988. -33, № 11. -С. 2864—2870.
32. Нестеров М.А., Менчиков Л.Г., Шарф В.З. // Координац. химия -1988. -14, № 5. -С. 685—692.
33. Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. -М.: МГУ, 1972.
34. Буслаева Т.М., Симанова С.А. // Координац. химия. -2000. -26, № 6. -С. 403—411.
35. Афзалетдинова Н.Г., Хисамутдинов Р.А., Муринов Ю.И. и др. // Журн. неорган. химии. -1989. -34, № 6. -С. 1518—1527.
36. Волков С.В., Рыбачук Л.Н., Орысык С.И., Пехньо В.И. // Журн неорган. химии. -2004. -49, № 5. -С. 703—710.
37. Орысык С.И., Пехньо В.И., Волков С.В. и др. // Тез. докл. XXII Международ. Чугаев. конф. по координац. химии. -Кишинев, 2005. -С. 171—173.
38. Бонь В.В., Орысык С.И., Пехньо В.И., Волков С.В. // Там же. -Кишинев, 2005. -С. 297.
39. Bon V.V., Orysyk S.I., Pekhno V.I., Volkov S.V. // The Younger European Chemists' Conf. Highlights of European Chemistry Research and R&D. -Brno, 2005. -P. 3.

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

Поступила 20.07.2005

В.М. Огенко, Л.В. Дубровина, Л.С. Лысюк, М.М. Касумов*

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР МЕТОДАМИ ФИЗИКО-НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Кратко охарактеризованы особенности получения наноструктур углерода в различных агрегатных состояниях с использованием таких методов физико-неорганической химии, как плазмохимический и электрохимический синтез, карбонизация адсорбированного вещества в порах неорганической композитной матрицы.

В процессе освоения мира наноструктур физические методы визуализации состояния и проявления отдельных свойств вещества успешно преобразуются в физико-химические нанотехнологии синтеза и обработки объектов соответствующего размера [1].

Основными объектами в развиваемом нами направлении физико-неорганической химии являются некоторые аллотропные формы углерода и пористые композиты на основе соединений кремния, алюминия и др., которые, в частности, применяются также в качестве матриц для получения углеродных пленок. Использовались три основных способа формирования углеродных наноструктур — в газовой фазе (испарение графита электрической дугой в инертной атмосфере), в жидкой фазе (электрохимическая дегидроциклизация ароматических соединений), на поверхности твердого тела (карбонизация адсорбированного полимера в порах неорганической матрицы). Характерной особенностью и новизной в наших вариантах применяемых методов является целенаправленная организация реакционного пространства в ограниченном объеме (газа, жидкости, твердого тела), что позволяет посредством локальных физических воздействий управлять химическими превращениями вещества — диссипацией и последующей самоорганизацией атомов, ионов, радикалов, кластеров и т.п. в новые соединения.

Так, в развитие плазмохимического метода синтеза наноструктурного углерода, в созданной нами установке дугового разряда геометрическое устройство газоразрядной камеры [2] было модифицировано с целью оптимального использования катализатора (ультрадисперсного порошка Ni/Co) и внешнего электрического поля. В продуктах каталитического синтеза, экстрагированных толуолом из аморфной сажи, присутствуют углеродные нанотрубки, характеризующиеся величинами внешнего диаметра 10—90 нм,

длиной ≥ 1 мкм (рис. 1, а). Изначально эти образования представляют собой сплетения нанотрубок, которые под воздействием ультразвука в легколетучем растворителе распадаются на отдельные нанотрубки микронной длины. При более целенаправленной обработке — термодесорбции в условиях полевой ионизации, лазерном воздействии — регистрируются фуллерены C_{20} , C_{60} , C_{70} , C_{84} и структуры с массами 817—1490 а.е.м., которые можно рассматривать как фуллереноподобные фрагменты и кластеры.

Под воздействием внешнего электрического поля кластерные продукты дугового разряда поляризуются, траектории их движения упорядочиваются в соответствии с силовыми линиями поля, что благоприятствует процессам самоорганизации в термодинамически устойчивые углеродные структуры — электропроводящую углеродную "паутину" (рис. 1, б). Отдельные волокна в этих образованиях имеют ровную гладкую поверхность с диаметром сечения 10—40 нм, длина прямолинейных участков превышает 1 см [3].

При определенных параметрах разряда и концентрациях катализатора в продуктах синтеза обнаружены алмазоподобные образования (рис. 1, в), что указывает на возможность формирования кристаллитов алмаза из наноразмерных зародышей в аморфном углеродном слое.

В условиях жидкой фазы наблюдаются иные закономерности. Разработанный и запатентованный нами электрохимический метод позволяет проводить синтез углеродных наноструктур при комнатной температуре из ароматических соединений в присутствии электролита и катализатора [4].

Общую схему реакции можно представить в виде окисления бензола по одноэлектронному механизму, образования катион-радикала, присоединения следующих молекул бензола с отщеплением протонов и т.д. В работе [5] этот процесс осуществлялся на платиновом электроде (или In—

* В.М. Огенко — член-корр. НАН Украины (1997), Л.В. Дубровина — канд. хим. наук (1986), Л.С. Лысюк — канд. хим. наук (1979), М.М. Касумов — ведущий инженер-технолог, работают с С.В. Волковым с 2002 года.

Sn на стекле). Для получения полимерных электропроводных пленок полипарафенилена использовались полярные апротонные растворители и термостатирование электролитической ячейки при низких температурах (-20 — -75 °C).

В найденных нами условиях реакция протекает при поверхности окисированного анода из металла вентильной группы (Al, Ti, Ta) в диэлектрической среде ароматического углеводорода, являющегося одновременно исходным веществом и растворителем отдельных продуктов реакции. Инициирование и развитие процесса происходит в условиях локальных электрических разрядов различной интенсивности. При этом реализуется возможность разветвления реакционной цепи не только в *пара*-, но и в *орто*-положения молекулы арена с образованием разнообразных копланарных структур. Полимеризаты углерода формируются в поверхностном слое анода и в реакционном объеме в виде углеродных волокон и растворенных в бензоле полициклических соединений.

Углеродные образования на поверхности окисированного электрода имеют фрактальное строение и состоят из субчастиц размером 50—100 нм различной геометрической формы (рис. 2) [6].

Для анализа химического состава продуктов реакции применялся метод полевой десорбционной масс-спектрометрии. В составе углеродных волокон обнаружены молекулярные ионы с массами 720 и 1157 а.е.м., что отвечает брутто-формулам фуллеренов C_{60} и C_{96} . Был найден также ряд молекулярных ионов, соответствующий эмпирической формуле C_nH_{2n+2} , где величина n изменялась последовательно от 32 до 38, а также имела значения 40, 42, 44, 45, 61, 63 [7]. В масс-спектрах бензольного раствора продуктов реакции найдены молекулярные ионы в интервале m/z 75—1176 а.е.м. (рис. 3).

По величинам масс можно предположить наличие в смеси индена, дифенилнафталинов, трифенилена, бензфлуорантена, тетра(пери-нафтилен)антрацена, других полициклических углеводородов с пяти- и шестичленными кольцами в молекуле [8]. При повышении температуры полевой десорбции соотношение интенсивностей пиков в масс-спектрограммах существенно изменяется. Среди найденных веществ явно преобладает соединение (или смесь изомеров) с молекулярной массой 392 а.е.м. Предложенная нами модель такой молекулы с брутто-формулой $C_{32}H_8$ представляет собой довольно напряженную структуру

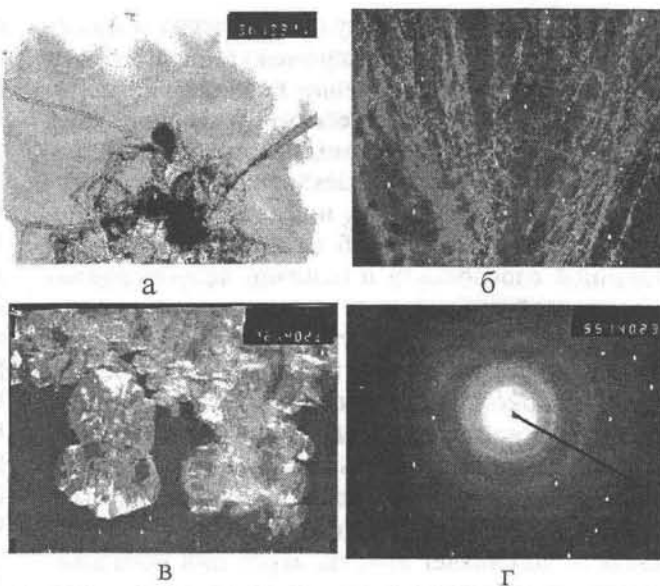


Рис. 1. а — Углеродные нанотрубки (темные участки — Ni/Co катализатор); б — фотография углеродной паутины, полученная с помощью оптического микроскопа ($\times 70$); в — изображение микрокристаллов алмаза и соответствующая дифрактограмма, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа ($\times 72000$).

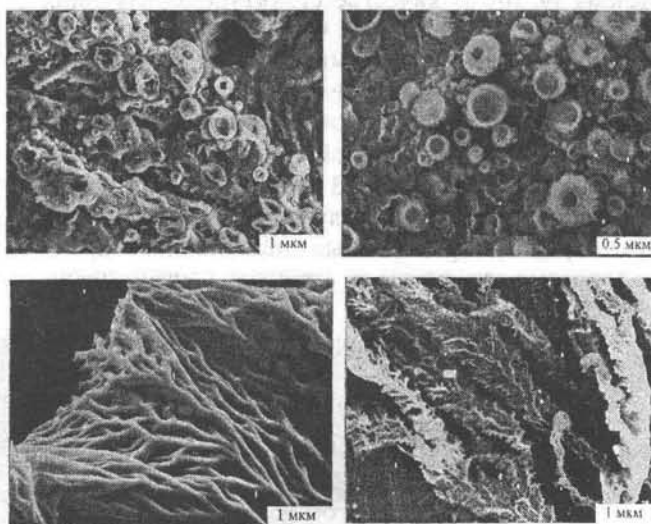


Рис. 2. Микрофотографии углеродных образований на поверхности анода.

(рис. 3, б), в которой шестичленные кольца образуют трехмерную квазицилиндрическую трубку. Стабильность такой молекулы может обеспечиваться системой делокализованных π -электронов, замкнутой в тороид из 10 ароматических колец. Реакционноспособными центрами являются четыре СН-группы, находящиеся на торцах этой молекулярной трубки. Очевидно, такие вещества при-

надлежат к новому классу органических соединений, который занимает промежуточное положение между преимущественно планарными полициклическими ароматическими углеводородами и объемными фуллеренами, нанотрубками. Квантово-химические расчеты электронного и пространственного строения $C_{32}H_8$ и некоторых других молекул свидетельствуют об их повышенной реакционной способности и наличии полупроводниковых свойств.

Особый интерес представляет способ карбонизации адсорбированных в пористой инертной матрице высокомолекулярных органических или элементарноорганических соединений. При этом поры можно рассматривать как микро-, нанореакторы, где химические процессы сосредоточены в тонком слое адсорбата. Химически инертная матрица ограничивает степень агрегации образовавшихся наночастиц и защищает их от внешних воздействий.

Для получения композитов-матриц использован метод "нанотектоники", заключающийся в получении упорядоченной структуры из дисперсий сферических микро- и наночастиц кремнезема [9, 10]. В качестве структурообразующих компонентов выбраны частицы непористого аморфного диоксида кремния размером 5–80 нм [11]. В дисперсионной среде происходит самоорганизация частиц SiO_2 , обусловленная их взаимодействием между собой, дисперсионной средой и модификаторами. В зависимости от характера взаимодействия получают двумерные и трехмерные упорядоченные ансамбли частиц, мезопористые структуры и агрегаты частиц специ-

фической формы. После удаления дисперсионной среды композит-матрица представляет собой пористый материал с открытыми порами, который можно рассматривать как надмолекулярную структуру из частиц SiO_2 .

Карбонизацию адсорбированного на стенах пор полимера полистирола (ПС) проводили в атмосфере аргона при 750 °С. На рис. 4, а приведена микрофотография углеродных частиц, полученных при карбонизации ПС, введенного в композит-матрицу методом ее пропитки растворами полистирола в этилацетате. Полученные наноструктуры представляют собой трубы толщиной от 200 до 400 нм. По-видимому, это отражает различие пор в композите по размерам. При возрастании времени контакта композита-матрицы с пропитывающим раствором и увеличении количества пропитывающего раствора макромолекулы проникают в пространство между структурными элементами композита, что приводит к частичной пептизации композита. В зависимости от соотношения влияющих на этот процесс факторов получаемые наноструктуры углерода имеют вид отдельных сферических частиц или агрегатов из них.

При использовании растворов ПС в качестве дисперсионной среды самоорганизация частиц SiO_2 происходит в присутствии макромолекул полимера. На поверхности дисперсной фазы адсорбируются одновременно изолированные макромолекулы и их агрегаты. Процесс формирования матрицы в этом случае можно рассматривать как самоорганизацию органо-неорганических частиц и агрегатов. Полученные структуры отлича-

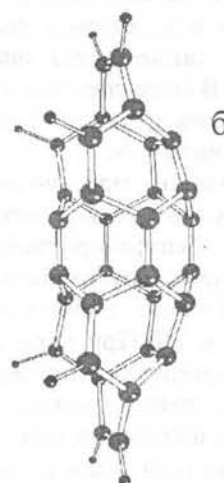
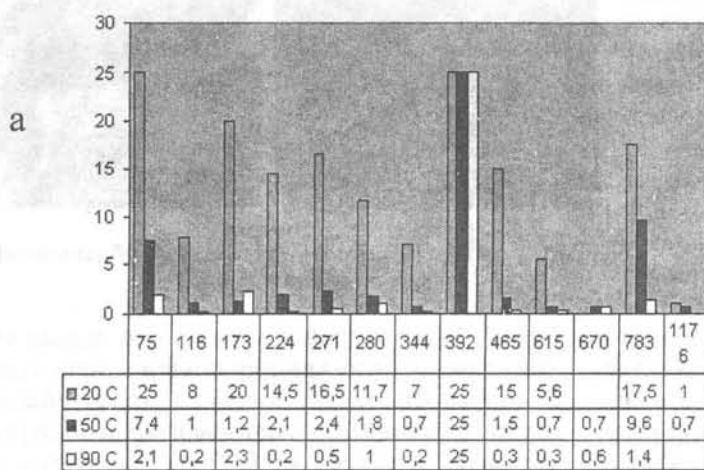


Рис. 3. а — Состав углеводородной фракции углеродных образований (по данным масс-спектрометрии при температурах 20, 50, 90 °С), на оси у и в строках таблицы приведены значения интенсивности пиков, В, на оси х — массовые числа пиков (m/z), а.е.м.; б — модель молекулы углеводорода $C_{32}H_8$ с массой 392 а.е.м.

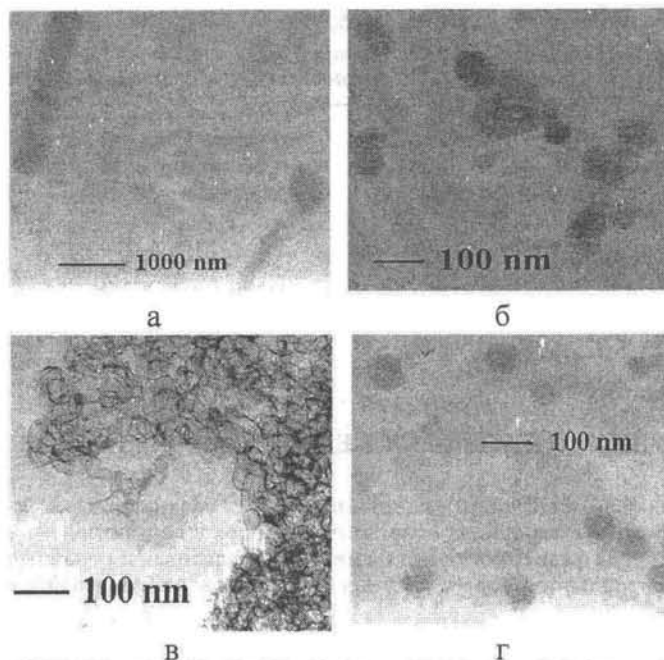


Рис. 4. Углеродные структуры, полученные при карбонизации полистирола: введенного в поры кремнеземного композита методом пропитки раствором полимера (а) и вместе с дисперсионной средой (б); введенного в поры композита кремнезем—стеклосфера вместе с дисперсионной средой (в, г). Концентрация раствора полистирола в этилацетате составляла: 5 г/100 мл (а, б, г); 1.5 г/100 мл (в).

ются от образованных в отсутствие полимера.

На рис. 4, б представлена микрофотография структур углерода, полученных при карбонизации ПС, введенного вместе с дисперсионной средой. Они представляют собой сегментированные сферы размером до 60 нм. По-видимому, при указанной концентрации ПС происходит локализация полимера на поверхности как отдельных частиц SiO_2 , так и их агрегатов (крупные структуры разрушились при приготовлении образцов для изучения их методом ПЭМ). Адсорбция макромолекул между агрегатами и частицами SiO_2 приводит к образованию дополнительного количества овоидных и конусообразных частиц углерода.

Введение в композит-матрицу стеклянных микросфер изменяет ее структуру: вблизи поверхности стеклосфер образуются поры большего размера, чем в композитах, состоящих только из диоксида кремния. Кроме того, ПС адсорбируется преимущественно на поверхности диоксида кремния по сравнению со стеклом. Эти факторы дополнительно влияют на форму и размер наноструктур, получаемых при карбонизации ПС. При использовании растворов ПС с максимальным размером

агрегатов макромолекул [12] образуются чешуйчатые структуры углерода (рис. 4, в). Это может быть обусловлено локализацией макромолекул в порах около поверхности стеклосфер. Уменьшение размеров агрегатов ПС в растворе позволяет макромолекулам проникнуть в поры между частицами SiO_2 и адсорбироваться на них, поэтому получаются сегментированные сферические структуры углерода (рис. 4, г).

Изложенные результаты относятся к исследованиям последнего времени, лишь частично отражая перспективы развивающихся в ИОНХ им. В.И. Вернадского НАН Украины методов физико-неорганической химии. Приведенные примеры свидетельствуют о широких возможностях получения углеродных наноматериалов, основанных на управлении гетерогенными, гетерофазными процессами.

РЕЗЮМЕ. Стикло охарактеризовано особливості одержання наноструктур вуглецю в різних агрегатних станах з використанням таких методів фізико-неорганічної хімії, як плазмохімічний і електрохімічний синтез, карбонізація адсорбованої речовини в порах неорганічної композитної матриці.

SUMMARY. The peculiarities of the preparation of carbon nanostructures in different states of aggregation have been briefly characterized using such methods of physico-inorganic chemistry as plasmachemical and electrochemical synthesis, carbonization of adsorbed substances in pores of an inorganic composite matrix.

1. Волков С.В. // Укр. хим. журн. -2004. -70, № 3. -С. 3—13.
2. Волков С.В., Дименко В.В., Касумов М.М. та ін. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. -2005. -3, вип. 1. -С. 265—270.
3. Касумов М.М., Волков С.В., Огенко В.М. // Там же. -2005. -3, вип. 1. -С. 251—256.
4. Пат. № 67269, Україна, МКВ⁷ C01B31.00 / В.М. Огенко, Л.С. Лисюк, С.В. Волков, А.П. Шпак. -Опубл. 15.06.04; Бюл. № 6.
5. Yamamoto K., Kimihisa A., Asada T. et al. // Bull. Chem. Soc. Japan. -1988. -61, № 5. -Р. 1731—1734.
6. Огенко В.М., Лисюк Л.С., Волков С.В., Шпак А.П. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. -2004. -1, вип. 1. -С. 157—164.
7. Огенко В.М., Лисюк Л.С., Волков С.В., Шпак А.П. // Там же. -2005. -4, вип. 1. -С. 1—9.
8. Огенко В.М., Лисюк Л.С., Волков С.В., Шпак А.П. // Там же. -2004. -2, вип. 2. -С. 553—562.
9. Volkov S.V., Ogenko V.M., Dubrovina L.V. // Abstr. of the 7th Int. Conf. on Nanostructured Materials, NANO

- 2004, Wiesbaden, Germany, 20–24 June 2004. -P. 316.
10. Ролдугин В.И. // Успехи химии. -2004. -73, № 2. -С. 123—156.
11. Огенко В.М., Дубровина Л.В., Волков С.В. // Журн.

- прикл. химии. -2005. -78, № 2. -С. 204—206.
12. Липатов Ю.С., Чорная В.Н., Тодосийчук Т.Т., Храмова Т.С. // Высокомолекуляр. соединения. -1990. -А32, № 5. -С. 985—992.

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

Поступила 25.05.2005

УДК 541.49 + 546.07.09

Е.А. Мазуренко, А.И. Герасимчук, Л.И. Железнова *

ХИМИЯ ЛЕТУЧИХ КООРДИНАЦИОННЫХ β -ДИКЕТОНАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Рассмотрены вопросы становления химии летучих термостабильных координационных соединений металлов в газовой (паровой) фазе на примере β -дикетонатов металлов. С использованием квантово-химических расчетов, ЭСП, ИК, ЭПР, масс-спектрометрии и других физико-химических методов исследованы основные закономерности взаимного влияния природы центрального атома металла и лигандов на образование термически стабильных легколетучих соединений.

В середине 60-х годов прошлого века интерес исследователей привлекли координационные соединения металлов, способные устойчиво существовать в газовой фазе при достаточно низких температурах, и были начаты первые опыты по использованию их в газовой хроматографии [1]. Ранее в качестве легколетучих соединений металлов были изучены и использованы металлоорганические соединения и простые легколетучие соединения, такие, как карбонилы металлов. Так, цикл работ Г.А. Разуваева с сотрудниками [2], начатый в середине 20-х годов и посвященный изучению химических свойств карбониллов металлов, воплотился в ряд промышленных процессов получения неорганических материалов: порошков и покрытий. Однако ограниченное число металлов, образующих эти соединения, а также ряд их неблагоприятных специфических химических свойств — легкая окисляемость воздухом, большая склонность к гидролизу, взрыво- и пожароопасность — не позволяли их широко использовать в промышленности.

Необходимость получения новых материалов с регулируемым составом и структурой, включающих многие металлы таблицы Менделеева, требовала поиска новых типов летучих координационных соединений металлов, изучения их строения и свойств. Такими соединениями яв-

ляются, например, внутрикомплексные соединения металлов, в частности, β -дикетонаты, их фторированные производные и N-, S-аналоги, а также некоторые аддукты на их основе.

Успешное выявление и обоснование основных закономерностей взаимного влияния природы центрального атома металла и лиганда на образование термически стабильных легколетучих соединений, исследование процессов их перехода в газовую фазу и их строения в ней, изучение химизма реакций в гетерогенных процессах при их термической диссоциации являются одним из важных научных направлений химии координационных соединений в газовой фазе.

В ИОНХ АН УССР исследования по химии координационных соединений металлов в газовой фазе были начаты в отделе высокотемпературной неорганической химии под руководством академика НАН Украины С.В. Волкова в 1974 году. Это были одни из первых работ по изучению летучих координационных соединений металлов в паровой (газовой) фазе.

Потребности исследования и практического применения β -дикетонатов металлов предполагают необходимость синтеза и сопоставления свойств значительного количества комплексов, отличающихся набором как различных по своей природе металлов в качестве центральных атомов

* Е.А. Мазуренко — докт. хим. наук (1987), работает с С.В. Волковым с 1974 г., А.И. Герасимчук — канд. хим. наук (1984), Л.И. Железнова — канд. хим. наук (1985), работали с С.В. Волковым с 1975 по 1988 г.

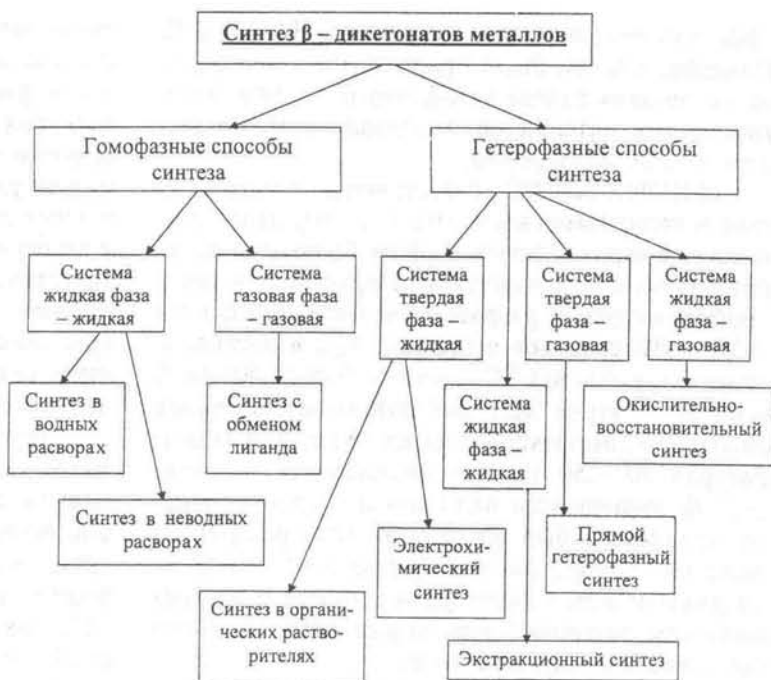
комплексов, так и β -дикетонатов, содержащих различные по природе α -заместители. Все это требует дифференцированного выбора способов их синтеза. Кроме того, в связи с тенденцией расширения применения β -дикетонатов металлов возникает проблема перехода от их лабораторного синтеза к промышленному производству.

Группой сотрудников отдела, занимающихся химией летучих координационных соединений металлов (Е.А. Мазуренко, Л.И. Железнова, А.И. Герасимчук, В.Я. Зуб, Ж.Н. Бублик и др.), были синтезированы β -дикетонаты с различными α -заместителями, а с их участием и β -дикетонаты металлов *sp*-, *d*- и *f*-блоков, определен их химический состав и некоторые физико-химические свойства. Сравнение и анализ полученных нами и опубликованных в литературе данных позволили: классифицировать методы синтеза β -дикетонатов металлов (см. схему); оценить возможности каждого метода с точки зрения его эффективности (выход целевого продукта, время проведения синтеза), воспроизводимости состава и чистоты продукта; выявить круг металлов и β -дикетонатов, комплексы которых целесообразно синтезировать конкретным методом; определить перспективы практического использования каждого из методов.

Наиболее приемлемыми для синтеза β -дикетонатов металлов можно считать:

- гомофазный синтез в водных растворах, обладающий простотой выполнения процесса, высокими выходами конечных продуктов (60–90 %). Метод позволяет синтезировать β -дикетонаты многих металлов, за исключением группы легко гидролизующихся или окисляющихся в водных растворах (например Ti (III,IV), V (II, III,V), Nb (IV,V) и др.) и использовать широкий набор β -дикетонатов, за исключением дикетонатов, содержащих перфторированные или длинноцепочные ($>C_4H_9$) алкильные α -заместители;

- электрохимический синтез [3], осуществляемый в одну стадию, за счет растворения-окисления анодов из металла (титан, цирконий, гафний, ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, индий, алюминий и др.) в электролите, содержащем β -дикетонаты. Для некоторых металлов в зависимости от состава элект-



ролита возможно образование смешанолигандных комплексов;

- разработанный нами [4] новый метод синтеза — гетерофазный синтез β -дикетонатов, основанный на прямой реакции взаимодействия дисперсного порошка металла с аэрозолем (паром) β -дикетона, обладающий высокой производительностью (1–3 кг/ч), высокими выходами комплекса (90–100 %), легкостью выделения целевого летучего продукта;

- гетерофазный синтез при взаимодействии солей металлов с β -дикетоном в органических растворителях, позволяющий работать с легкогидролизующимися ионами металлов и β -дикетонами, но ограниченный длительностью проведения процессов, трудоемкостью операций по очистке конечных продуктов.

Задача сознательного формирования β -дикетонатов металлов с необходимыми специфическими свойствами: высокой летучестью, термостабильностью и направленностью путей термораспада требовала детального изучения электронного и геометрического строения индивидуальных молекул комплексов (квантово-химический расчет, спектроскопия в газовой фазе), выяснения специфики их межмолекулярного взаимодействия, обеспечивающего их переход в паровую фазу, исследования термодинамики этого процесса и, наконец, механизма и кинетики их термодиссоциации.

Эти исследования в течение 14 лет проводи-

лись под руководством академика НАНУ С.В. Волкова, а затем были продолжены в специально созданном отделе газофазного синтеза неорганических материалов, возглавляемом профессором Е.А. Мазуренко.

В ИОНХ АН УССР была создана методическая и экспериментальная база для изучения комплексов в паровой (газовой) фазе. Были сконструированы высокотемпературные приставки к спектрофотометрам и разработаны методики снятия ЭСП и ИК-спектров в газовой фазе в интервале температур 50—400 °С и частот 50000—400 см⁻¹, а также спектров ЭПР магнитнонеразбавленных расплавов комплексов и их аддуктов при температурах 50—250 °С. Для определения температурной зависимости давления насыщенного пара комплексов был разработан газохроматографический экспресс-метод (метод потока) [5] и предложен метод "капилляра в газохроматографическом варианте" для определения вязкости комплексов в паровой фазе.

Квантово-химические исследования (методы PMX (ЕНТ), ППДП, (CNDO), ЧПДП и его варианты — INDO, PM3, ZINDO) [6, 7] природы химической связи и устойчивости изолированных молекул β-дикетонатов металлов, подтвержденные прямыми экспериментальными измерениями энергий связи остовных электронов по данным рентгеноэлектронной спектроскопии [8], позволили установить, что в β-дикетонатах металлов распределение электронной плотности имеет делокализованный характер как по цепи лигандного скелета и атома металла, так и по цепи, связывающей α-заместитель через С—О группировку с атомом металла. Эти две делокализованные подсистемы практически могут рассматриваться как независимые, что отличает β-дикетонатные комплексы от классических органических гетероароматических систем.

Для разработки основных положений о строении комплексов в газовой фазе в зависимости от природы центрального атома — металла и индуктивного влияния α-заместителей дикетона были проанализированы данные впервые полученных спектров ЭСП, ИК и ЭПР комплексов в газовой фазе [9—11] и расплавах [12] в широком температурном диапазоне. Они подтвердили данные квантово-химических расчетов электронного и геометрического строения комплексов и выявили ряд особенностей их геометрического строения. Установлена тенденция к понижению координационного числа в комплексах при повышении температуры либо за счет отщеп-

ления молекул органического основания в аддуктах, либо за счет раскрытия хелатного цикла, а расщепление полос поглощения в ИК-спектрах газообразных комплексов свидетельствует о неравноценности связей в координационном узле β-дикетонатных комплексов. Полученные данные позволили впервые теоретически и экспериментально доказать полнотность связи металл—кислород (сера) лиганда в координационном узле комплексов, то есть "динамическую жесткость" координационного узла, и выявить ее ответственность за термическую стабильность комплексов [13].

Другой особенностью строения β-дикетонатов металлов является возможность реализации равновесия между комплексами, содержащими одновременно как бидентатно-, так и монодентатно координированный β-дикетон. Это позволило впервые обосновать раскрытие хелатных циклов комплексов в области их термической преддиссоциации и объяснить влияние природы лигандов на этот процесс [14], что позволяет регулировать пути фрагментации комплексов и влиять на целенаправленное получение продуктов заданного состава и строения.

Возможность обратимого молекулярного перехода твердое тело ↔ пар определяется силами межмолекулярного взаимодействия, в основном зависящих от электронного и геометрического строения. Нами была предложена и реализована модель расчета параметров парного потенциала межмолекулярного взаимодействия (ППМВ), которая была подтверждена сравнением их расчетных значений с величинами, полученными при использовании экспериментальных данных по вязкости газообразных β-дикетонатов металлов [15]. Параметры потенциала зависят от геометрического строения комплексов, координационной ненасыщенности атомов металла и природы молекулярной периферии комплексов.

Летучесть комплексных соединений обеспечивается как можно более полным экранированием координационного узла периферийными группами атомов. Стерическая доступность координационного узла и оценка экранирующих свойств лигандов по данным оптимизации геометрии затруднена. Нами разработана программа модельных расчетов, позволяющая на основе сканирования пространства координационной сферы вычислять углы экранирования. Расчеты комплексов с β-дикетонатными и β-иминокетонатными лигандами [16] показали, что

сама по себе величина телесного угла открытой неэкранированной области координационного узла комплекса недостаточна для того, чтобы быть определяющей характеристикой строения, обуславливающей летучесть. Другой важной характеристикой оказалась подвижность электронной плотности по цепям связей в молекуле. Она обеспечивает перетекание заряда на атомы периферии, смещая заряд на центральном атоме в сторону увеличения взаимодействия (отталкивания), поскольку радиус электростатической составляющей межмолекулярного потенциала значительно больше радиуса его невалентной составляющей.

Таким образом, летучесть координационных соединений металлов определяется совместным действием трех факторов: природы атомов периферии (их невалентным межатомным сродством), величиной угла стерического экранирования координационного узла и подвижностью электронной плотности в координационном соединении.

Величины электронных заселенностей связей в координационном соединении, в частности между атомом металла и донорными атомами, между атомами лигандного скелета и заместителей в хелатных комплексах, изменяются в соответствии с электрондонорной или акцепторной активностью заместителей или атомов металла и степенью делокализованности электронного распределения. Расчеты показали, что σ - и π -составляющие делокализованных систем распределения электронной плотности практически независимы и механизм передачи по этим цепям можно характеризовать как индуктивный и мезомерный соответственно. Для симметричных лигандов и их аналогов характерен индуктивный эффект, для несимметричных лигандов — мезомерный. Для разнолигандных комплексов расчет показывает также наличие эффекта транслигандного переноса.

Изменение электронной плотности, а также физических характеристик, связанных с ней (потенциалы ионизации, энергии разрыва связей и пр.), в случае индуктивного и мезомерного влияния хорошо описывается с помощью эмпирических констант Гаммета–Таффта.

На основании выявленных закономерностей электронного и геометрического строения β -дикетонатов металлов, термодинамики их парообразования [17], механизма и кинетики термораспада [18] сформулированы критерии летучести и термостабильности внутрикомплексных соединений металлов, основными из которых являются следующие:

- наличие высокой степени ковалентности связи металл–лиганд (соотношение ковалентной и ионной составляющих связи центральный атом — лиганд $\gg 1$), обеспечивающей делокализацию электронной плотности по всему комплексу и отсутствие не скомпенсированного кулоновского заряда на центральном атоме, требующего для стабильного существования комплекса нейтрализации последнего дополнительным лигандом — анионом;

- наличие подвижной электронной системы сопряжения, обеспечивающей значительную диссипацию энергии термического возбуждения по атомам и связям всей молекулы комплекса;

- наличие молекулярной периферии комплекса, состоящей из концевых групп атомов — заместителей в лиганде, обладающих достаточно свободным торсионным вращением и слабо взаимодействующих между собой и с другими подобными группировками;

- возможность экранирования координационного центра (как металла, так и донорных атомов) группами атомов периферии.

Не менее важной проблемой является термическая устойчивость координационных соединений и пути их фрагментации при нагреве.



Рис. 1. Влияние природы металла на температуры разложения β -дикетонатных комплексов в газовой фазе: а — *трис*-1,1,1-трифтор-2,4-пентандионаты $3d$ -металлов; б — *трис*-2,4-пентандионаты p -металлов; в — *тетра*-кис-1,1,1,5,5,5-гексафтор-2,4-пентандионаты титана (IV), циркония (IV), гафния (IV).

Методами масс-спектрометрии, термического и газохроматографического анализов продуктов пиролиза β -дикетонатов и β -иминокетонатов определены пути их фрагментации при реакциях мономолекулярного развала и оценена термическая устойчивость комплексов в этих реакциях. Сравнение полученных данных для β -дикетонатов одинакового состава и строения показало, что $T_{\text{разл}}$ в газовом объеме, коррелирующая со средними значениями энергии диссоциации металл—лиганд, для p -металлов уменьшается с увеличением атомного номера элемента одной группы, а для переходных металлов наблюдается противоположная картина. При переходе вдоль ряда $3d$ -металлов температура разложения (и соответственно энергия связи) уменьшается с увеличением атомного номера (рис. 1, a – b). Введение различных α -заместителей в β -дикетон, то есть перестройка сопряженной электронной системы комплексов, также изменяет температуры разложения комплексов в объеме. Уменьшение $T_{\text{разл}}$ линейно зависит от электронодонорной силы α -заместителей β -дикетона (рис. 2).

Полученные результаты являются, с одной стороны, обобщением, с другой — предпосылкой для решения новых задач, которые выдвигают-

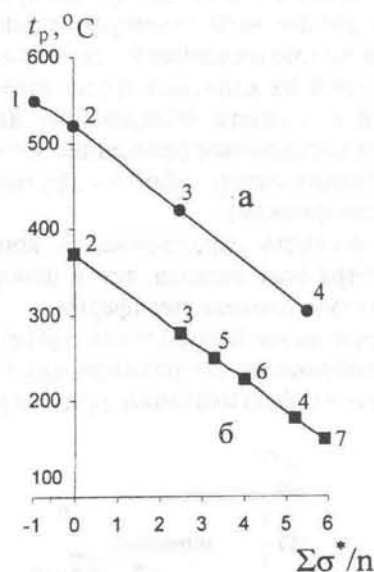


Рис. 2. Влияние природы α -заместителя в β -дикетоне на температуры разложения β -дикетонатов алюминия (III) (a) и меди (II) (b) в газовой фазе: 1 — 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандион; 2 — 2,4-пентандион; 3 — 1,1,1-трифтор-2,4-пентандион; 4 — 1,1,1,6,6,6-гексафтор-2,4-пентандион; 5 — 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-4,6-гептандион; 6 — 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7-этил-4,6-нонандион; 7 — 1,1,1,2,2,3,3,7,7,7-декафтор-4,6-гептандион.

ся практикой. До сих пор внимание исследователей акцентировалось на летучести и путях термического разложения летучих координационных соединений металлов. Вопросам формирования структуры осадков уделялось второстепенное внимание. Химия координационных соединений металлов заканчивалась на продуктах термического разложения. Между тем, все большее внимание должно быть направлено на осаждение продуктов неполного разложения, лигандного отщепления (когда на поверхности адсорбируется комплекс, у которого отщеплен только один лиганд). Агрегация таких фрагментов позволит получать в будущем материалы с новыми свойствами, проектировать их морфологию и структуры.

Таковыми объектами могут стать олигомерные наноагрегаты комплексов металлов или композиты, состоящие из органической полимерной матрицы с размещенными в ней округлыми конгломератами металла нанометрического размера. Последние могут образовываться в результате термолитиза полимерных матриц. Сама комбинация процессов получения таких материалов может рассматриваться как совмещенный метод химического осаждения из газовой фазы (CVD-метод) и "золь-гель" метод.

Становится очевидным, что в настоящее время на первый план выдвигаются проблемы физико-химического изучения процессов синтеза и свойств летучих термостабильных бинарных и многоэлементных соединений. Это может стать не только основой получения композитных материалов с разнообразными электрическими, магнитными и другими свойствами, но и методом синтеза органических соединений и полимеров, которые нельзя получить иным методом.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто питання становлення хімії летких термостабільних координаційних сполук металів у газовій (паровій) фазі на прикладі β -дикетонатів металів. З використанням квантово-хімічних розрахунків, ЕСП, ІЧ, ЕПР, мас-спектроскопії та інших фізико-хімічних методів досліджено основні закономірності взаємного впливу природи центрального атома металу і ліганду на утворення термічно стабільних летких сполук.

SUMMARY. The foundation of chemistry of the volatile coordination metal compounds in a gas (vapor) phase is considered on the example of metals β -diketonates. The main aspects of mutual influences of nature of central metal atom and ligand on the forming of thermal stable volatile compounds, the processes of their transition in gas phase, are investigated by the quantum-chemistry calculations, electron, IR, ESR, mass-spectrometry and other physical-chemical methods.

1. Morris M.L., Moshier R.W., Sievers R.E. Infrared Spectra of Metal Chelate compounds // Inorg. Chem. -1963. -2. -Р. 411—416.
2. Разуваев Г.А., Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Саламатин В.А. Металлоорганические соединения в электронике. -М.: Наука, 1972.
3. Mazurenko Y.A., Gerasimchuk A.I. // Green Industrial Appl. of Ionic Liquids (Ed. R.D. Rodgers). -Netherlands: Kluwer Acad. Publ., 2003.-Р. 511—516.
4. А.с. №1334645. -Опубл. 14.07.1987.
5. Бублик Ж.Н., Мазуренко Е.А., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -1978. -44, № 11. -С. 1214—1217.
6. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В. // Журн. структур. химии. -1980. -21, № 2. -С. 168—171.
7. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В., Маслов В.Г. // Теорет. и эксперим. химия. -1978. -15, № 2. -С. 220—226.
8. Волков С.В., Герасимчук А.И., Воробьев С.В. и др. // Укр. хим. журн. -1983. -49, № 9. -С. 899—901.
9. Волков С.В., Мазуренко Е.А., Железнова Л.И. // Там же. -1977. -43, № 3. -С. 289—291.
10. Волков С.В., Мазуренко Е.А., Железнова Л.И. // Проблемы химии и применения β-дикетонатов металлов. -М. Наука, 1982. -С. 133—136.
11. Волков С.В., Мазуренко Е.А., Железнова Л.И. // Сб. тр. XX Междунар. конф. по координац. химии. -Индия, Калькутта, 1979. -С. 203.
12. Ларин Г.М., Зуб В.Я., Мазуренко Е.А. // Координац. химия. -1980. -6, № 3. -С. 344—347.
13. Герасимчук А.И., Волков С.В., Мазуренко Е.А. // Теорет. и эксперим. химия. -1980. -17, № 2. -С. 249—253.
14. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В., Железнова Л.И. // Координац. химия. -1987. -13, № 10. -С. 1313—1317.
15. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Бублик Ж.Н. // Укр. хим. журн. -1991. -57, № 10. -С. 1011—1015.
16. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Панашенко В.М. // Там же. -2002. -68, № 9—10. -С. 7—10.
17. Бублик Ж.Н., Мазуренко Е.А., Волков С.В. // Там же. -1978. -44, № 11. -С. 1214—1217.
18. Мазуренко Е.А., Миропольская Л.Е. // Там же. -1983. -49, № 5. -С. 551, 552.

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

Поступила 17.07.2005

УДК 546.97.23.13

З.А. Фокина, Л.Б. Харькова, О.Г. Янко, Н.Г. Александрова *

СИНТЕЗ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КЛАСТЕРНЫХ СЕЛЕНОХЛОРИДОВ РОДИЯ

В зависимости от температуры синтеза и режима нагрев—охлаждение в неводной системе $\text{Se}_2\text{Cl}_2\text{—RhCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получены новые кластерные соединения $\text{Rh}_4\text{Se}_{18}\text{Cl}_{10}$ (100 °С), $\text{Rh}_4\text{Se}_{16}\text{Cl}_{10}$ (150 °С), $\text{Rh}_4\text{Se}_{14}\text{Cl}_{10}$ (200 °С). На основании анализа ИК-, КР-спектров и РЭС $\text{Rh}_3\text{d}_{5/2}$, Se_3d и $\text{Cl}_{2p_{3/2}}$ предложено строение полученных селенохлоридов родия.

Исследование комплексообразования в неводных средах является традиционным научным направлением работ института. В последние десятилетия развитие этого направления нашло отражение в работах по химии комплексных соединений, в первую очередь, платиновых и тугоплавких металлов с галогенидами халькогенов, выполненных под руководством академика НАН Украины С.В. Волкова. Синтезирован новый класс халькогенгалогенидных комплексов платиновых металлов, би- и трехъядерные кластеры Мо, W, Re, Os, соединения родия сложного состава

с кубаноподобным остовом и др. Новые соединения изучены с применением современных методов: спектроскопии (ИК, КР, ЯКР, ЭСП, ДСО, РЭС), магнитных измерений, рентгеноструктурного анализа. В частности, синтезированные в неводных средах хлориды селена и серы новые халькогенхлориды родия различного состава исследованы с применением комплекса взаимодополняющих физико-химических методов: колебательной и рентгеновской электронной спектроскопии, рентгенофазового, термического, элементного химического анализа, позволившего устано-

* З.А. Фокина — докт. хим. наук (1987), работает с С.В. Волковым с 1974 г., Л.Б. Харькова — канд. хим. наук (1983), работает с С.В. Волковым с 1994 г., О.Г. Янко — канд. хим. наук (2000), работает с С.В. Волковым с 1991 г., Н.Г. Александрова — мл. науч. сотрудник, работает с С.В. Волковым с 1975 г.

вить наличие в составе комплексов структурных фрагментов: $\mu\text{-S}^{2-}$, $\mu\text{-Se}_2^{2-}$, $\mu_3\text{-Se}_2^{2-}$, $\text{Cl}^-_{\text{конц}}$, $\text{Cl}^-_{\text{мост}}$, а также координированных молекул H_2O , Se_2Cl_2 [1, 2]. Установлено, что присутствие селена в соединениях усложняет их структуру: в то время как соединения, включающие серу, являются молекулярными $[\text{RhSCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ или катионными $[\text{RhS}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]^+\text{Cl}^-$ [3], для селеновых производных характерно образование многоядерных комплексов, в основе структуры которых лежит кубаноподобное ядро $[\text{Rh}_4(\mu_3\text{-Se})_4]$ [4].

Структура "кубана" $[\text{Rh}_4(\mu_3\text{-Se})_4]$ обусловлена особенностью электронного строения атома селена, имеющего свободные относительно низко расположенные d -орбитали, способные дополнительно связываться, что и реализуется в различных простых и комплексных соединениях галогенидов селена: $[\text{CrRhSe}]_4$ (Cr — пентаметилциклопентадиенил) [5], $\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$, $\text{Mo}_4\text{Se}_4\text{Br}_4$ [6]. В селенохлоридах родия это достаточно прочное ядро, которое сохраняется при нагревании до 340°C . Термораспад в этом интервале проходит с последовательной потерей координированной молекулы Se_2Cl_2 и отрывом перселенидных мостиков $\mu\text{-Se}_2$, которые менее прочно связаны с атомом родия в "кубане".

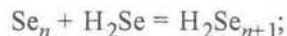
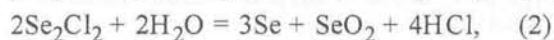
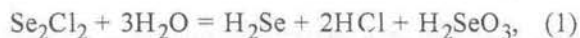
Исследование новых халькогенхлоридных соединений родия позволило установить зависимость состава продуктов от условий синтеза, реакционной среды (хлоридов халькогенов) и исходных соединений родия (III). Так, безводный трихлорид родия инертен в средах хлоридов халькогенов, что вызвано прочностью координационного полиэдра $[\text{RhCl}_6]$. Несмотря на то, что реакции синтеза в монохлориде селена проходят в одинаковом режиме (периодическое нагревание в течение 6 ч при 100°C с последующим охлаждением), исходные реагенты $\text{Rh}(\text{OH})_3$ и $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ образуют продукты разного состава: $\text{Rh}_4\text{Se}_{14}\text{Cl}_{10}$ и $\text{Rh}_4\text{Se}_{16}\text{Cl}_{10}$ соответственно. Поскольку синтез проходит с полной заменой лигандов OH^- и H_2O во внутренней сфере исходных комплексов родия (III), то вызывает удивление различный состав конечных продуктов. Этот вопрос остается открытым. Вместе с тем известно, что состав продуктов синтеза в реакционных средах моногалогенидов серы и селена зависит от температурных условий. Так, для тио- и селенохлоридов рения и осмия только при 200°C в реакционной среде формируется кластерное ядро $[\text{M}_3]$ со связью металл—металл: $\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_7$, $\text{Os}_3\text{S}_7\text{SeCl}_8$ [7], $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$ [8]. Синтез же при более низкой температуре (100°C) приводит к образованию продуктов сложно-

го состава: $\text{Re}_2\text{S}_4\text{Se}_9\text{Cl}_{10}$, $\text{Os}_2\text{S}_5\text{Se}_7\text{Cl}_5$ и т.п. [9]. Термические превращения этих халькогенхлоридов проходят с потерей молекул Se_2Cl_2 , S_2Cl_2 , частично хлора, разрывом перхалькогенидных мостиков и формированием кластерного ядра [10].

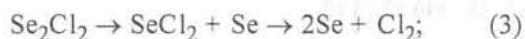
Цель настоящей работы — синтез новых селенохлоридов родия при разных температурных режимах. Предпосылкой для постановки работы послужил анализ структурных и термических особенностей формирования халькогенхлоридов осмия и рения.

При выборе реакционной среды для синтеза нового селенохлорида родия были приняты во внимание следующие вероятные процессы, происходящие в реакционной среде:

— гидролиз монохлорида селена при взаимодействии с молекулами воды из $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с последующими реакциями:



— термическая диссоциация монохлорида селена, происходящая в этом интервале температур:



— образование кубаноподобного остова $[\text{Rh}_4(\mu_3\text{-Se})_4]$, формирующегося при $\sim 100^\circ\text{C}$.

Так что в реакционной среде селен может находиться в разнообразных формах и степенях окисления: в виде нейтральных молекул Se_2Cl_2 , анионов Se_n^{2-} , цепочечных молекул Se_n^{2-} или Se_n^0 , диоксида селена SeO_2 , а также хлористого селенила SeOCl_2 .

Исходя из этих соображений, первую стадию реакции синтеза проводили при $80\text{--}90^\circ\text{C}$ в течение 120 ч ($\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Se}_2\text{Cl}_2 = 1:10$) в открытом реакторе для выделения газообразных продуктов H_2Se , HCl . На второй стадии реактор запаивали и продолжали нагревание при 100, 150, 200°C в режиме непрерывного нагрева (180 ч), в отличие от используемого ранее циклического режима "нагрев—охлаждение". Такой режим должен был способствовать максимально возможному присоединению фрагментов — мостиков $\mu\text{-Se}_2^{2-}$ и сольватированных молекул Se_2Cl_2 . Синтез проводили в Г-образном стеклянном реакторе. Образующиеся твердые продукты отделяли от жидкой фазы, промывали CCl_4 и сушили в вакууме. В результате получали мелкокристаллические порошки, устойчивые на воздухе в течение нескольких часов.

Термографические исследования полученных продуктов проводили на приборе Паулик–Паулик–Ердей MOM Q-1500 в диапазоне температур 20–1000 °С (скорость нагревания образца 5 °С/мин, чувствительность 250 μ V, навеска 0.5–1 г) в специальных кюветах при постоянном пониженном давлении с конденсацией газообразных продуктов разложения в жидком азоте. Это связано с высокой химической активностью продуктов термолитиза — хлора и хлоридов халькогенов. Для выделения твердых продуктов термолитиза исходные соединения выдерживали при температурах, зафиксированных на термограммах эффектов, в течение 16–24 ч до достижения постоянного веса твердого остатка.

Для всех соединений, полученных как прямым синтезом, так и путем термодеструкции, выполняли количественный элементный анализ. Металл 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 водорода газы; селен — по разности.

Дифрактограммы соединений записаны на приборе ДРОН-0.5 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении, параметры элементарной ячейки рассчитывали по программе Index.exe. ИК-спектры соединений в виде суспензий в нуйоле записаны на спектрометрах Magna-IR 750 фирмы Nicolet* и Specord M-80; КР-спектры — на спектрометре ДФС-24 с лазерным источником возбуждения He–Ne, 632.8 нм; РЭС — на модернизированном электронном спектрометре ЭС-2402. Источником возбуждения была рентгеновская пушка с магнитным анодом ($E_{\text{MgK}\alpha}$ 1253.6 эВ, $P=300$ Вт). Калибровку спектрометра выполняли в начале и конце энергетиче-

ской шкалы с использованием металлических образцов золота и меди по положению максимумов $\text{Au}4f_{7/2}$ и $\text{Cu}2p_{3/2}$ -линии. Полученные после калибровки значения энергии связи были такими: $E_{\text{св}} \text{Au}4f_{7/2}$ 84 эВ, $E_{\text{св}} \text{Cu}2p_{3/2}$ 932.6 эВ, что соответствует стандартным значениям этих линий. Абсолютное разрешение, измеренное по $\text{Au}4f_{7/2}$ -пику золота, составляло 1.0 эВ, точность определения максимума $\text{Ta}4f_{7/2}$ -линии — ± 0.5 эВ; рабочий вакуум — $2 \cdot 10^{-17}$ Па.

Состав продуктов синтеза, полученных при температурах 100, 150, 200 °С, приведен в табл. 1. Хорошее совпадение экспериментальных данных с расчетными позволяет установить для них следующие формулы: при 100 °С — $\text{Rh}_4\text{Se}_{18}\text{Cl}_{10}$, 150 °С — $\text{Rh}_4\text{Se}_{16}\text{Cl}_{10}$, 200 °С — $\text{Rh}_4\text{Se}_{14}\text{Cl}_{10}$. Все соединения получены в виде мелкокристаллических порошков, из которых невозможно выделить монокристаллы для рентгеноструктурного анализа. Однако рентгенофазовый анализ, спектроскопические исследования, а также анализ термических свойств подтверждают индивидуальность этих соединений. Наличие определенных структурных фрагментов позволяет прогнозировать их строение. Такой подход был использован ранее при изучении халькогенгалогенидов рения, осмия, молибдена, вольфрама сложного состава.

Все селенохлориды родия относятся к триклинной сингонии: параметры элементарной ячейки приведены в табл. 2. В ряду $\text{Rh}_4\text{Se}_{18}\text{Cl}_{10}$, $\text{Rh}_4\text{Se}_{16}\text{Cl}_{10}$, $\text{Rh}_4\text{Se}_{14}\text{Cl}_{10}$ отмечено последовательное уменьшение объема элементарной ячейки, что симбатно уменьшению селена в составе соединений.

$\text{Rh}_4\text{Se}_{18}\text{Cl}_{10}$ — слабо гидролизует в воде, не растворим в кислотах и в органических растворителях. При нагревании $\text{Rh}_4\text{Se}_{18}\text{Cl}_{10}$ до 160 °С отмечено выделение паров Se_2Cl_2 . На термо-

Т а б л и ц а 1

Химический состав синтезированных селенохлоридов родия

Соединение	Rh, %		Se, %		Cl, %		Окраска
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
$\text{Rh}_4\text{Se}_{18}\text{Cl}_{10}$	18.38	18.82	65.51	64.97	16.11	16.21	Оранжевая
$\text{Rh}_3\text{Se}_5\text{Cl}$	40.20	41.78	54.70	53.40	4.80	4.81	Черная
$\text{Rh}_{10}\text{SeCl}$	89.80	89.99	6.70	6.91	3.50	3.10	Серая
$\text{Rh}_4\text{Se}_{16}\text{Cl}_{10}$	20.97	20.28	61.84	62.25	17.59	14.47	Вишневая
$\text{Rh}_4\text{Se}_{14}\text{Cl}_{10}$	22.15	21.99	59.57	59.06	18.28	19.94	Красная

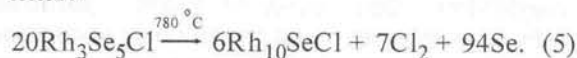
* Авторы выражают благодарность за помощь в проведении ИК-спектроскопических исследований Б.В. Локшину и З.С. Клеменковой, сотрудникам ИНЭОС, Москва.

Соединение	a , Å	b , Å	c , Å	α , °	β , °	γ , °	V , Å ³
$Rh_4Se_{18}Cl_{10}$	11.3050	11.5500	18.9830	81.44	80.73	64.60	2200.96
$Rh_4Se_{16}Cl_{10}$	11.2413	11.3954	19.0525	82.89	80.49	65.65	2187.32
$Rh_4Se_{14}Cl_{10}$	11.1713	11.5201	18.8250	81.53	81.37	64.69	2155.93

грамме отчетливый эндоэффект наблюдается в области 320 °С и соответствует разложению селенохлорида родия с возгонкой селена, паров Se_2Cl_2 и конденсацией последних на холодных частях реактора. Полученный в результате черный порошок имеет состав Rh_3Se_5Cl (табл. 1). Так что термораспад идет по схеме:



Это соединение является достаточно термически прочным и только при 780 °С наблюдается эндоэффект, соответствующий разложению по схеме:



Полученный продукт — серого цвета с металлическим блеском, устойчив на воздухе, не растворим в воде и органических растворителях, его состав приведен в табл. 1.

Схема термического распада соединения $Rh_4Se_{18}Cl_{10}$ позволяет предположить, что в его состав входят относительно слабо связанные молекулы растворителя Se_2Cl_2 , которые испаряются в интервале температур 160—320 °С.

Колебательные спектры $Rh_4Se_{18}Cl_{10}$, $Rh_4Se_{16}Cl_{10}$, $Rh_4Se_{14}Cl_{10}$ идентичны. Они содержат сложный набор частот, повторяющихся в ИК- и КР-спектрах (рис. 1, а, в). Для отнесения частот использован фрагментарный подход, основанный на сравнении с известными в литературе спектрами $RhCl_3$, Se_2Cl_2 , $SeCl_2$, Se_8 , Se_4S_4 . Широкая полоса 360—350 cm^{-1} (ИК), сильная линия 350 cm^{-1} (КР) относятся к валентным колебаниям связи Se—Cl в молекуле Se_2Cl_2 . Частоты 334, 315, 307 cm^{-1} (ИК) и 331, 319, 310 cm^{-1} (КР) могут быть отнесены к валентным колебаниям связей Rh—Cl, Rh— μ_3 -Se²⁻. Слабые линии 274, 251, 239 cm^{-1} (ИК), 269, 255, 240 cm^{-1} (КР) лежат в области колебаний Se—Se в цепочечных и кольцевых молекулах Se_n . Из всего набора деформационных колебаний, лежащих ниже 200 cm^{-1} , можно выделить частоты 146, 138 cm^{-1} (ИК), 149, 138 cm^{-1} (КР), которые

соответствуют деформационным колебаниям Se—Se—Cl в индивидуальной молекуле Se_2Cl_2 (частоты 149 и 135 cm^{-1}). Особое внимание привлекает заметная полоса при 215 cm^{-1} (ИК) и линия 209 cm^{-1} (КР), интенсивность в спектре КР кото-

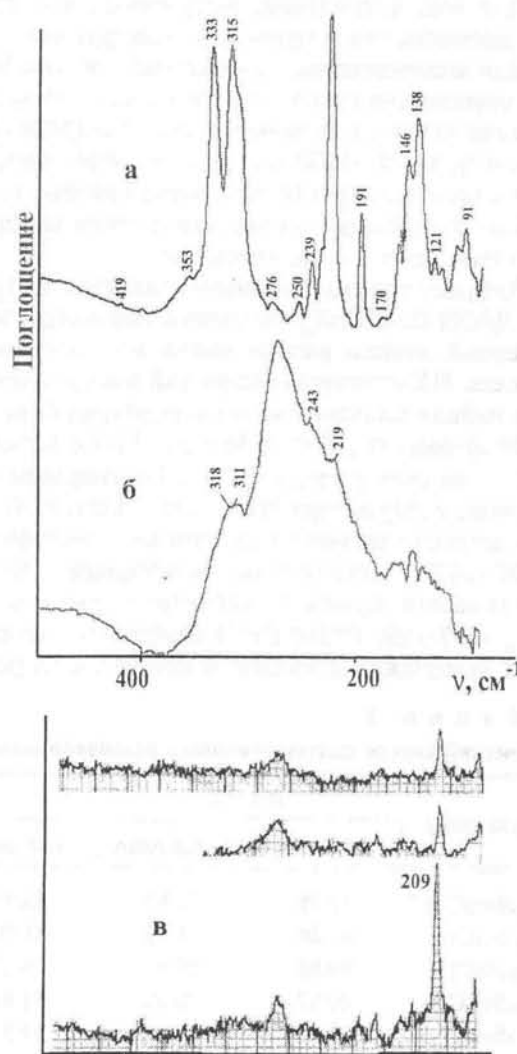


Рис. 1. ИК-спектры $Rh_4Se_{18}Cl_{10}$ (а), Rh_3Se_5Cl (б) и изменение соотношения интенсивностей линий КР-спектра $Rh_4Se_{18}Cl_{10}$ в течение 2 ч (в).

рой резко уменьшается под действием лазерного излучения, в то время как интенсивность других линий не изменяется (рис. 1, в). Эту частоту можно отнести к колебанию координационно связанной с родием группировки $(\text{Se}-\text{Se})^0$, которая в виде своеобразной "гантели" расположена над гранями кубанового ядра. Под действием энергии лазера относительно слабо связанные фрагменты $\mu\text{-Se}_2$ могут отщепляться, сохраняя кубановую структуру.

ИК-спектр продукта распада $\text{Rh}_3\text{Se}_5\text{Cl}$ (рис. 1, б) резко отличается от ИК-спектра исходного селенохлорида родия $\text{Rh}_4\text{Se}_{18}\text{Cl}_{10}$, что свидетельствует о глубоких изменениях структуры молекулы. Дублет $318, 311 \text{ см}^{-1}$ соответствует несколько пониженным по частоте колебаниям $\text{Rh}-\text{Cl}$ и $\text{Rh}-\mu_3\text{-Se}^{2-}$. Широкая полоса поглощения с максимумом при 270 см^{-1} относится к колебаниям связи $\text{Rh}-\text{Se}^{2-}$ и $\text{Se}-\text{Se}$, что свидетельствует о появлении в структуре селенидных мостиков $\mu\text{-Se}^{2-}$ и "перселенидных" фрагментов $\mu\text{-Se}_2^{2-}$. ИК-спектр продукта высокотемпературного разложения (780°C) малоинформативен.

Рентгеноэлектронные спектры (РЭС). Для изучения строения селенохлоридов родия рентгеноэлектронные спектры впервые были использованы в работах [3, 4]. Полученная информация ограничивалась только выводами о степени окисления родия, сложные спектры $E_{\text{св}} \text{Se}3d$ не обсуждались совсем, не учитывалось также соотношение интенсивностей линий в спектре. Между тем, анализ этой информации позволяет установить не только отдельные фрагменты комплексов, но и строение селенохлоридов родия, что особенно важно для мелкокристаллических объектов, структуру которых нельзя установить РСА.

Анализ РЭС в настоящей работе был проведен на основе сравнения с известными в литературе спектрами для комплексов хлоридов родия и соединений, содержащих селен. При обсуждении были приняты во внимание характерные изменения спектров при образовании координационных соединений. Поскольку при координации происходит перенос электронной плотности с лигандов на центральный атом, то это должно повышать положительный заряд на донорном атоме в лиганде и, следовательно, повышать энергию связывания, в частности $E_{\text{св}} \text{Se}3d$ для селеносодержащих лигандов. Замена атомов хлора в координационном окружении родия на селен, обладающий меньшей электроотрицательностью, наоборот, должна приводить к уменьшению эффективного заряда на атоме родия и понижению

энергии связывания $E_{\text{св}} \text{Rh}3d_{5/2}$.

К сожалению, в литературе отсутствуют РЭС для хлорокомплексов родия с селеносодержащими лигандами, а также и для соединений селена с галогенами. Однако известно, что энергия $E_{\text{св}} \text{Rh}3d_{5/2}$ в комплексе $\text{K}_2\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cl}_6$, равная 310.0 эВ , понижается до $308.6\text{--}309.6 \text{ эВ}$ при замене хлора на серу- или фосфорсодержащие лиганды. В тиоацетатных комплексах Rh^{II} со связью металл—металл наблюдается дальнейшее понижение энергии связывания ($E_{\text{св}} \text{Rh}^{\text{II}}3d_{5/2} 308.6 \text{ эВ}$), что вызвано уменьшением степени окисления родия [11]. Для металлического родия $E_{\text{св}} \text{Rh}^03d_{5/2} 307 \text{ эВ}$. На основании этой тенденции изменения $E_{\text{св}} \text{Rh}3d_{5/2}$ при комплексообразовании и были интерпретированы РЭС селенохлоридных комплексов. Анализ полученных РЭС проведен путем разложения на компоненты методом Гаусса—Ньютона (рис. 2). Спектр $E_{\text{св}} \text{Rh}3d_{5/2}$ соединения $\text{Rh}_4\text{Se}_{18}\text{Cl}_{10}$ (рис. 2, 1) состоит из одной компоненты (d) с $E_{\text{св}} \text{Rh}3d_{5/2} 309.6 \text{ эВ}$, что свидетельствует о присутствии родия в степени окисления +3 (рис. 2).

В спектре продукта термораспада $\text{Rh}_3\text{Se}_5\text{Cl}$ имеется одна компонента с $E_{\text{св}} \text{Rh}3d_{5/2} 308.3 \text{ эВ}$, что может быть связано как с существенным уменьшением количества атомов хлора, замещенных селеном, так и с понижением степени окисления родия. В спектре конечного продукта термораспада $\text{Rh}_{10}\text{SeCl}$ содержатся две компоненты с $E_{\text{св}} \text{Rh}3d_{5/2} 306.4$ и 307.8 эВ с соотношением интен-

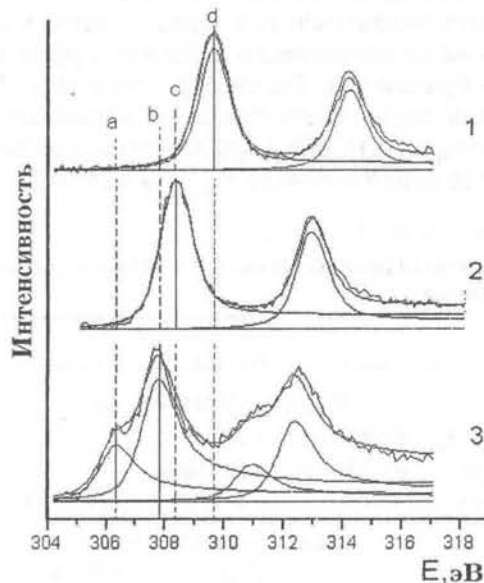


Рис. 2. Рентгеноэлектронные спектры $\text{Rh}3d_{5/2}$ селенохлоридов родия: 1 — $\text{Rh}_4\text{Se}_{18}\text{Cl}_{10}$; 2 — $\text{Rh}_3\text{Se}_5\text{Cl}$; 3 — $\text{Rh}_{10}\text{SeCl}$.

сивностей 0.31:0.69 соответственно. Следовательно, при 780 °C произошло восстановление ионов родия до металла Rh⁰. Менее понятно низкое значение $E_{\text{св}}$ Rh3d_{5/2} 306.4 эВ, возможное как результат адсорбции селена и хлора на металле.

Спектры Cl2p_{3/2} синтезированных селенохлоридов родия (табл. 3) состоят из двух компонент с $E_{\text{св}}$ Cl2p_{3/2} 197 и 198 эВ, которые хорошо совпадают с известными в литературе величинами для хлорокомплексов различных переходных металлов. Причем величины $E_{\text{св}}$ 197.8 и 197.2 эВ, по-видимому, могут быть отнесены к мостиковому атому хлора в полимерной структуре селенохлоридов родия. Малоинтенсивные линии при энергии 200.5 эВ скорее связаны с побочными продуктами.

Спектры Se3d в селенохлоридах родия (табл. 3) состоят из трех компонент, что свидетельствует о трех различных энергетических состояниях селена в молекуле этих комплексов. К группировке $\mu_3\text{-Se}^{2-}$ отнесена $E_{\text{св}}$ Se3d 55.9 эВ [12], что несколько выше, чем в селенидах MSe, где $E_{\text{св}}$ Se3d 53.3—54.5 эВ [12], и вызвано понижением отрицательного заряда на атоме селена, который связан с тремя, а не одним атомом металла. Компонента $E_{\text{св}}$ 56.5 эВ отнесена к цепочечным фрагментам —Se—Se— с нулевым зарядом и повышена по сравнению с элементарным селеном, где $E_{\text{св}}$ Se3d 55.5 эВ, вследствие эффекта комплексообразования. И наконец, высоколежащая линия $E_{\text{св}}$ Se3d 57.0 эВ должна относиться к молекуле Se₂Cl₂, в которой сильный "электрофил" — хлор повышает положительный заряд на атомах селена; в этом же направлении действует эффект комплексообразования. Таким образом, анализ РЭС позволяет представить строение соединения как Rh₄($\mu_3\text{-Se}$)₄($\mu\text{-Se}_2$)₄Cl₄(Se₂Cl₂)₃. Соотношение интенсивностей линий в спектре $E_{\text{св}}$ Se3d 0.23 : 0.53 : 0.24

приблизительно соответствует такому распределению селена по фрагментам.

В спектре Se3d продукта термораспада Rh₃Se₅Cl имеются две компоненты с $E_{\text{св}}$ Se3d 54.6 и 55.3 эВ. Значение энергии связывания 54.6 эВ типично для величин в селенидах металлов [13], что свидетельствует о заряде на селене, близком к –2, и подтверждает данные колебательной спектроскопии о глубокой перестройке молекулы селено-хлорида при термораспаде с образованием "селенидных" $\mu\text{-Se}^{2-}$ и $\mu\text{-Se}_2^{2-}$ фрагментов. Величина 55.3 эВ может быть отнесена к фрагменту $\mu_3\text{-Se}^{2-}$.

В спектре Se3d продукта высокотемпературного распада Rh₁₀SeCl имеются две компоненты с $E_{\text{св}}$ Se3d 54.1 и 55.6 эВ. Принимая во внимание наличие в спектрах Rh3d_{5/2} двух различных состояний родия, возможен вариант отнесения "селенидного" $\mu\text{-Se}^{2-}$ и $\mu\text{-Se}_2^{2-}$ ($E_{\text{св}}$ Se3d 54.1 эВ) и элементарного селена Se⁰ ($E_{\text{св}}$ Se3d 55.6 эВ) к разным соединениям.

Сопоставление данных колебательной и рентгеноэлектронной спектроскопии позволяет сделать предположение о строении нового синтезированного селенохлорида родия и пролить свет на особенности его превращений в системе Se₂Cl₂—RhCl₃·4H₂O. В интервале 100—200 °C продуктами синтеза являются Rh₄($\mu_3\text{-Se}$)₄($\mu\text{-Se}_2$)₄Cl₄(Se₂Cl₂)₃ (100 °C), Rh₄($\mu_3\text{-Se}$)₄($\mu\text{-Se}_2$)₃Cl₄(Se₂Cl₂)₃ (150 °C), Rh₄($\mu_3\text{-Se}$)₄($\mu\text{-Se}_2$)₂Cl₄(Se₂Cl₂)₃ (200 °C), в которых сохраняется остовная структура. С повышением температуры синтеза количество относительно слабо координированных "гантелей" Se₂ с нулевым зарядом уменьшается, количество координированных молекул Se₂Cl₂ остается постоянным, кубаноподобный остов с четырьмя атомами родия в степени окисления +3 сохраняется.

Для Rh (III) с электронной конфигурацией d⁶ не характерно образование связей металл—металл. Экспериментальным подтверждением этого факта в случае наших комплексов послужили результаты использования методики цианирования, разработанной для выяснения кластерной природы халькогенгалогенидов металлов [13]. По этой методике при замене лигандов в кластерах на CN[–]-анионы связь металл—металл сохраняется, что подтверждается рентгеноструктурным анализом вновь полученных уже цианидных кластеров. При обработке же Rh₄Se₁₈Cl₁₀ концентрированным раствором KCN с последующей кристаллизацией были получены кристаллы K₃Rh(CN)₆. Структурные параметры по данным PCA, длины

Т а б л и ц а 3

Рентгеноэлектронные спектры Cl2p_{3/2} и Se3d селенохлоридов родия

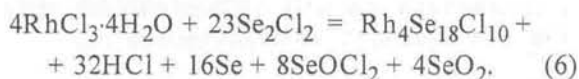
$I_{\text{компл}}/E_{\text{св}}, \text{ эВ}$				
Cl2p _{3/2} , FWHM=1.2 эВ				
Rh ₄ Se ₁₈ Cl ₁₀	0.64/197.8	0.36/198.1		
Rh ₃ Se ₅ Cl	0.42/197.2	0.53/198.0		0.05/200.5
Rh ₁₀ SeCl	0.33/197.2	0.41/198.2	0.21/199.2	0.05/200.6
Se3d, FWHM=1.5 эВ				
Rh ₄ Se ₁₈ Cl ₁₀		0.24/55.9	0.53/56.5	0.23/57.0
Rh ₃ Se ₅ Cl	0.38/54.6	0.62/55.3		
Rh ₁₀ SeCl	0.88/54.1	0.12/55.1		

связей Rh–C 2.35 Å и величины углов ∠C–Rh–C 89.3–90.7° полностью подтвердили октаэдрическую структуру этого комплекса и отсутствие связей Rh–Rh.

Несмотря на высокую температуру синтеза, превышающую температуру распада (130 °C) молекулы Se₂Cl₂ (реакция (3)), и на высокую реакционную способность Se₂Cl₂ при взаимодействии с водой (реакции (1), (2)), три молекулы Se₂Cl₂ сохраняются в составе селенохлоридов родия в интервале температур 100–200 °C, чему способствуют два обстоятельства: синтез проходит при повышенном давлении, что предотвращает распад Se₂Cl₂ с выделением газообразного хлора, и в условиях лимитированного количества воды. Все четыре молекулы воды из RhCl₃·4H₂O расходятся на гидролитическое разложение Se₂Cl₂ (реакции (1) и (2)).

Таким образом, формирование структуры селенохлорида родия в среде Se₂Cl₂ проходит при 100 °C, где в реакционной среде имеется достаточное количество элементарного селена (реакция (2)), который в виде фрагментов μ-Se₂ (четырёх "гантелей") может входить в состав молекул в зависимости от режима нагрева.

В ИК-спектре реакционного маточника наряду с валентными колебаниями связей Se–Cl (360–350 см⁻¹) и –Se–Se– (290 см⁻¹) обнаружены полосы поглощения 980_{пл}, 960_{сп}, 910_{сп}, 880_{сп}, 375_{сп} см⁻¹, которые отвечают колебаниям Se–O и Se–Cl и близки к значениям этих колебаний в молекулах SeO₂ и SeOCl₂. На основании этих данных реакцию синтеза можно записать так:



При нагревании селенохлоридов родия — в отсутствие растворителя и под небольшим разряжением — происходит потеря молекул Se₂Cl₂, "гантелей" Se₂ и в структуре молекулы остается фрагмент μ₃-Se, связывающий три атома родия, между которыми расположены фрагменты μ-Se и μ-Se₂. Строение соединения видится как Rh₃(μ₃-Se)(μ-Se)₂(μ-Se₂)Cl. Этот состав может соответствовать соединению, где родий находится в степени окисления +1, а фрагменты μ-Se и μ-Se₂ имеют нулевой заряд. Однако ИК-спектры и РЭС соот-

ветствуют, скорее, селенидным фрагментам μ-Se²⁻ и μ-Se₂²⁻. В этом случае родий сохраняет степень окисления +3. Восстановление родия до металла происходит при температуре 780 °C.

РЕЗЮМЕ. В залежності від температури синтезу та режиму нагрів—охолодження у неводній системі Se₂Cl₂—RhCl₃·4H₂O отримано нові кластерні сполуки Rh₄Se₁₈Cl₁₀ (100 °C), Rh₄Se₁₆Cl₁₀ (150 °C), Rh₄Se₁₄Cl₁₀ (200 °C). На основі аналізу ІЧ-, КР-спектрів та PEC Rh3d_{5/2}, Se3d і Cl2p_{3/2} запропоновано будову отриманих селенохлоридів родію.

SUMMARY. Depending on synthesis temperature and "heating—cooling" conditions, the new cluster compounds Rh₄Se₁₈Cl₁₀ (100 °C), Rh₄Se₁₆Cl₁₀ (150 °C), Rh₄Se₁₄Cl₁₀ (200 °C) have been obtained in the nonaqueous system Se₂Cl₂—RhCl₃·4H₂O. On the basis of an analysis of IR, Raman and X-ray photoelectron spectra of Rh3d_{5/2}, Se3d and Cl2p_{3/2}, the structure of the rhodium selenochloride obtained.

1. Пехньо В.И., Степаненко И.Н., Александрова Н.Г. // Укр. хим. журн. -2001. -67, № 4. -С. 61—70.
2. Степаненко И.Н., Пехньо В.И. // Там же. -2002. -68, № 3. -С. 32, 33.
3. Казимиров В.П., Степаненко И.Н., Роик А.С. и др. // Там же. -2004. -70, № 1. -С. 3—7.
4. Пехньо В.И., Степаненко И.Н., Фокина З.А. и др. // Журн. неорган. химии. -2004. -49, № 5. -С. 813—816.
5. Schulz S., Andruh M., Pape T. // Organometallics. -1994. -13. -P. 4005—4007.
6. Федоров В.Е., Евстафьев В.И., Кирик С.Д., Миценко А.В. // Журн. неорган. химии. -1981. -26, № 10. -С. 2701—2707.
7. Волков С.В., Фокина З.А., Янко О.Г. и др. // Там же. -2005. -50, № 8. -С. 1244—1251.
8. Тимощенко Н.И., Колесниченко В.Л., Волков С.В. и др. // Координац. химия. -1990. -16, № 8. -С. 1062—1066.
9. Янко О.Г., Фокина З.А., Пехньо В.И., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -1999. -65, № 7. -С. 3—7.
10. Пехньо В.И., Янко О.Г., Волков С.В., Фокина З.А. // Там же. -2000. -66, № 2. -С. 67—72.
11. Барановский И.Б., Голубничная М.А., Мазо Г.Я. и др. // Координац. химия. -1977. -3, № 5. -С. 743—749.
12. Shenese M., Sainkar S., Lichtman D. // J. Electr. Spect. and Related Phenomena. -1986. -40. -P. 329—337.
13. Миронов Ю.В., Федоров В.Е. // Изв. РАН. Сер. хим. -2002. -№ 4. -С. 529—539.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3

Методами молекулярных орбиталей (МО) и теоретико-группового анализа установлена электронная структура CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3 , реакционная способность которых обусловливается наличием неподеленных электронных пар верхних квазивирожденных МО вида линейных комбинаций групповых орбиталей (ГО) атомных орбиталей (АО) кислорода. Этими электронными парами осуществляются донорно-акцепторные взаимодействия при комплексообразовании и в биохимических реакциях.

Кислородные соединения углерода — CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3 — играют важнейшую роль в жизни человека и животных [1]. Их концентрации и соотношения, наряду с ионом H^+ , определяют pH различных биологических жидкостей и, следовательно, обмен веществ при ацидозных и алкалозных состояниях организма. Концентрация и скорость фиксации углекислоты (карбоксилирование) в тканях гетеротропных организмов регулируют обмен аминокислот, углеводов, пуринов и пиримидин-нуклеотидов, окислительно-восстановительные и другие метаболические процессы. В свое время был разработан способ ускорения карбоксилирования и, следовательно, биосинтеза белков, липидов, углеводов, нуклеотидов и других соединений в тканях и применен для изучения регенеративных процессов ряда патологий, повышения продуктивности животных и рыб, ускорения роста кормовых дрожжей и т.п. Известно также о воздействии углекислоты на проницаемость клеточных мембран, активность ферментов, интенсивность гормонов, процессы связывания белками ионов кальция, железа и других элементов [1].

Поскольку физико-химические свойства (тип и прочность связей; потенциалы ионизации и энергии переходов; электронные, колебательные и магнитно-резонансные спектры) и реакционная способность (механизм, стадии, энергии активации) соединений типа CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3 определяются их электронной структурой [2–5], изучение последней и составляет цель настоящей работы.

Численные квантово-химические, квантово-биохимические методы расчета на ЭВМ [4, 5] возможны, как правило, для небольших молекул, да и не всегда они способны дать четкую картину электронной структуры и ее генеалогии, поэтому попытаемся объяснить и предсказать закономер-

ности и явления, используя аналитические решения.

Молекулярные орбитали (МО) сочетания невырожденного и квазивирожденных состояний. В ряде соединений, включая приведенные выше, химическая связь образуется одним φ_0 и n квазивирожденными с незначительно отличающимися энергетически состояниями $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ представления (НП) точечной группы симметрии взаимодействующих компонентов (атомов, фрагментов, реагентов). Для упрощения записей индекс НП опустим. В этом случае матричные элементы оператора $\hat{F}$ Хартри–Фока и интегралы перекрывания S равны: $F_{00}, F_{11}=F_{22}=\dots=F_{nn}$; $S_{mm}=0$ при $n \neq m$ из-за ортогональности φ_i ($i=1,2,\dots,n$). МО Ψ_i общего соединения представим линейными комбинациями атомных орбиталей (ЛКАО) φ_m ($m=0,1,2,\dots,n$):

$$\Psi_i = \sum_{m=0}^n c_{im} \varphi_m, \quad (1)$$

которые преобразуют уравнение Хартри–Фока (см., например, [2, 4]:

$$\hat{F}\Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (2)$$

в однородную систему алгебраических уравнений относительно коэффициентов c_{im} :

$$\sum_{m=0}^n c_{im} (F_{mm} - \varepsilon_i S_{mm}) = 0, \quad (m, i = 0, 1, 2, \dots, n). \quad (3)$$

В качестве $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ могут выступать и МО отдельных фрагментов или реагентов, что является сущностью ранее разработанного метода линейных комбинаций молекулярных орбиталей (ЛКМО) [2].

Система (3) имеет нетривиальные (ненулевые) решения при отличном от нуля определителе (детерминанте):

$$|F_{mm} - \varepsilon S_{mm}| = 0. \quad (4)$$

В уравнениях (3) и (4) отличны от нуля со-

* В.А. Засуха — докт. физ.-мат. наук (1992), работал с С.В. Волковым с 1976 по 1993 г.

ставляющие первой строки, первого столбца и главной диагонали. Разложив определитель (4) по алгебраическим дополнениям соответствующей строки или столбца, получим уравнение $n+1$ степени относительно энергии ε_i электрона с $n+1$ корнями вида:

$$\varepsilon_{\pm} = \{F_{00} + F_{11} - 2 \sum_{m=0}^n F_{0m} S_{0m} \pm [(F_{00} - F_{11})^2 + 4 \sum_{m=1}^n [F_{00} F_{11} S_{0m}^2 + F_{0m}^2 - (F_{00} + F_{11}) F_{0m} S_{0m}] - 4 \sum_{m \neq m'=1}^n (F_{0m}^2 S_{0m'}^2 - F_{0m} S_{0m} F_{0m'} S_{0m'})]^{1/2}\} \cdot [2(1 - \sum_{m=1}^n S_{0m}^2)]^{-1}; \quad (5)$$

$$\varepsilon_i = F_{11} \quad (i=1, 2, \dots, n-1). \quad (6)$$

Формулы (5) и (6) можно вывести, положив в (4) $n=1, 2, n=1, 2, 3$ и т.д. и решив полученные уравнения третьего, четвертого и высших порядков относительно ε_i .

В отсутствие квазивырождения ($n=1$) выражение (5) приобретает известный вид [2, 4]:

$$\varepsilon_{\pm} = \{F_{00} + F_{11} - 2F_{01}S_{01} \pm [(F_{00} - F_{11})^2 + 4[F_{01}^2 + F_{00}F_{11}S_{01}^2 - F_{01}S_{01}(F_{00} + F_{11})]]^{1/2}\} \cdot [2(1 - S_{01}^2)]^{-1}. \quad (7)$$

Таким образом, при взаимодействии φ_0 с квазивырожденными $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ состояниями образуются $n-1$ несвязывающих уровней (6), снизу и сверху которых располагается связующий и разрыхляющий уровни (5) соответственно.

Подставив уравнение (5) в (3) и разделив на c_{im} ($m=0, 1, 2, \dots, n$), например на c_{i0} , получим:

$$c'_{im\pm} = c_{m\pm}/c_{i0} = -\frac{F_{0m} - \varepsilon_{\pm} S_{0m}}{F_{11} - \varepsilon_{\pm}}, \quad m=1, 2, \dots, n. \quad (8)$$

Следовательно, уровням $\varepsilon_{\pm}$ соответствуют МО:

$$\Psi_{\pm} = c_{0\pm} \left[\varphi_0 - \sum_{m=1}^n \frac{(F_{0m} - \varepsilon_{\pm} S_{0m}) \varphi_m}{F_{11} - \varepsilon_{\pm}} \right]. \quad (9)$$

Из условия нормировки $\Psi_{\pm}$ постоянные $c_{0\pm}$ равны:

$$c_{0\pm} = \left\{ 1 + \sum \left[\frac{(F_{0m} - \varepsilon_{\pm} S_{0m})^2}{F_{11} - \varepsilon_{\pm}} - 2 \frac{(F_{0m} - \varepsilon_{\pm} S_{0m}) S_{0m}}{F_{11} - \varepsilon_{\pm}} \right] \right\}^{-1/2}. \quad (10)$$

Таким образом, в связующую и разрыхляю-

щую МО (8) все состояния φ_i ($i=0, 1, 2, \dots, n$) вносят вклад.

Если φ_0 и φ_1 принадлежат одному и тому же взаимодействию атому или фрагменту (реакгенту), то с учетом ортогональности ($S_{01}=F_{01}=0$) из выражений (7) и (9) получим несвязывающие состояния:

$$\varepsilon_{\pm} = F_{00}, F_{11}; \quad \Psi_{\pm} = \varphi_0, \varphi_1. \quad (11)$$

В соединениях с одной орбиталью (φ_0 или φ_1) состояние определяется одним из выражений (11).

Подставив выражение (6) в (3), получим

$$c_{i0} = 0, \quad \sum_{m=1}^n c_{im} (F_{0m} - F_{11} S_{0m}) = 0. \quad (12)$$

Разделив вторые уравнения (12) на один из c_{im} , например на c_{i1} , и обозначив $c'_{im} = c_{im}/c_{i1}$, получим систему с $n-1$ неизвестными c'_{im} :

$$\sum_{m=2}^n c'_{im} (F_{0m} - F_{11} S_{0m}) = -(F_{01} - F_{11} S_{01}). \quad (13)$$

Положив один из c'_{im} отличным от нуля, например $c'_2 \neq 0$, а все другие равными нулю, получим

$$c'_2 = -(F_{01} - F_{11} S_{01}) / (F_{02} - F_{11} S_{02}). \quad (14)$$

Следовательно, несвязывающие и локализованные на фрагменте с квазивырождением $n-1$ МО имеют вид:

$$\Psi_1 = c_1 \left[\varphi_1 - \frac{(F_{01} - F_{11} S_{01}) \varphi_2}{F_{02} - F_{11} S_{02}} \right],$$

$$\Psi_m = \varphi_m \quad (m=3, 4, \dots, n), \quad (15)$$

где c_1 из условия нормировки равно:

$$c_1 = \left\{ 1 + \left[\frac{F_{01} - F_{11} S_{01}}{F_{02} - F_{11} S_{02}} \right]^2 \right\}^{-1/2}. \quad (16)$$

Подставив выражение (8) в первое уравнение системы (3), получим тождество:

$$\sum_{m=1}^n \frac{(F_{01} - \varepsilon_{\pm} S_{0m})^2}{F_{11} - \varepsilon_{\pm}} = -(F_{00} - \varepsilon_{\pm}), \quad (17)$$

которое преобразует выражение (10) в эквивалентную форму:

$$c_{0\pm} = \left[1 - (F_{00} - \varepsilon_{\pm}) - 2 \sum_{m=1}^n \frac{(F_{0m} - \varepsilon_{\pm} S_{0m}) S_{0m}}{F_{11} - \varepsilon_{\pm}} \right]^{-1/2}. \quad (18)$$

В зависимости от характера заполнения электронами состояний φ_0 и $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ взаимодействующих компонентов и относительного распо-

ложения соответствующих им уровней возможно образование ионных, ковалентных и донорно-акцепторных связей. А несвязывающие МО (заполненные электронами или вакантные) могут участвовать в реакциях с другими реагентами, образуя донорно-акцепторные и дативные связи.

Ранее методом ЛКМО [2] изучена электронная структура комплексных, хемосорбционных соединений и квазикластеров в кристаллах [3—16].

В случае нескольких орбиталей от каждого фрагмента или реагента с одним и тем же НП точечной группы симметрии соединения уровни ε_m и МО Ψ_m можно определять по вариационной теории возмущений [4]:

$$\varepsilon_m = F_{mm} - \sum_{m' \neq m=1}^n \frac{(F_{mm'} - F_{mm} S_{mm'})^2}{F_{mm} - F_{m'm'}}, \quad (19)$$

$$\Psi_m = N_m \left[\varphi_m - \sum_{m' \neq m=1}^n \frac{(F_{mm'} - F_{mm} S_{mm'}) \varphi_{m'}}{F_{mm} - F_{m'm'}} \right], \quad (20)$$

$$N_m = \left[1 - \sum_{m' \neq m=1}^n \frac{(F_{mm'} - F_{mm} S_{mm'}) S_{mm'}}{F_{mm} - F_{m'm'}} \right]^{-1/2}, \quad (21)$$

где N_m — постоянная нормировки.

Электронная структура CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3

CO_2 ($D_{\infty h}$). Рассмотрим линейную структуру CO_2 с симметрией $D_{\infty h}$ (рис. 1), для которой АО атома углерода преобразуется по НП:

$$2s \rightarrow \Sigma_g^+; \quad 2p_z \rightarrow \Sigma_u^+; \quad 2p_x, 2p_y \rightarrow \Pi_u. \quad (22)$$

Из $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ АО атомов кислорода оператором проектирования [4]

$$\sum_{k=1}^n \chi^j(R_k) T(R_k) \quad (23)$$

($T(R_k)$ — оператор преобразования R_k группы, $\chi^j(R_k)$ — характер j НП, суммирование ведется по всем n преобразованиям) составляют сле-

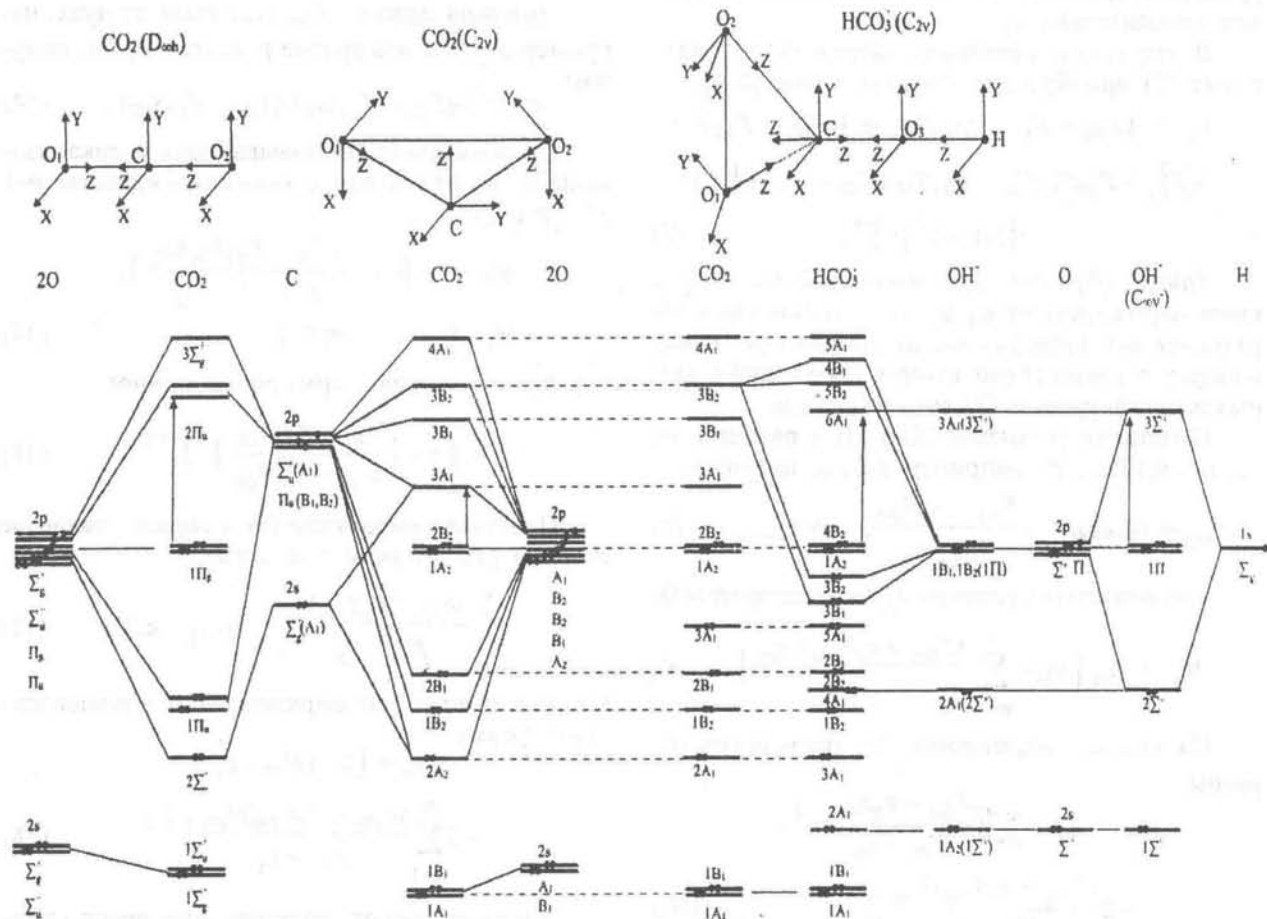


Рис. 1. Пространственная и электронная структуры CO_2 и HCO_3^- (орбитали p_x , p_y , p_z атомов аналогичны осям координат x , y , z).

дующие групповые орбитали (ГО):

$$\begin{aligned}\Sigma_g^+ &= \frac{s_1 + s_2}{\sqrt{2}}, \quad \Sigma_u^+ = \frac{s_1 - s_2}{\sqrt{2}}, \quad \Sigma_g^+ = \frac{p_{z1} + p_{z2}}{\sqrt{2}}, \\ \Sigma_u^+ &= \frac{p_{z1} - p_{z2}}{\sqrt{2}}, \quad \Pi_g = \frac{p_{x1} - p_{x2}}{\sqrt{2}}, \quad \frac{p_{y1} - p_{y2}}{\sqrt{2}}, \\ \Pi_u &= \frac{p_{x1} - p_{x2}}{\sqrt{2}}, \quad \frac{p_{y1} - p_{y2}}{\sqrt{2}}.\end{aligned}\quad (24)$$

Потенциалы ионизации с $2s$ и $2p$ АО атома углерода равны 19.488 и 10.664 эВ соответственно, а атома кислорода — 32.364 и 16.872 эВ.

Учитывая значения этих потенциалов ионизации, приведенную выше теорию и выражения (22) и (24), построили энергетическую диаграмму уровней молекулы CO_2 симметрии $D_{\infty h}$ (рис. 1) с валентной электронной оболочкой $1\Sigma_g^{+2} - 1\Sigma_u^{+2} 2\Sigma_g^{+2} 2\Sigma_u^{+2} 1\Pi_u^4 1\Pi_g^4$. Поскольку потенциал ионизации состояния $2s$ атома кислорода велик, то электроны этого состояния не дают вклада в химическую связь в молекулу CO_2 , но положение их уровней несколько меняется вследствие делокализации электронов $2p^4$ атома кислорода и $2s^2$, $2p^2$ атома углерода.

Таким образом, в CO_2 симметрии $D_{\infty h}$ образуются полярные ковалентные связи заполненными электронами МО $2\Sigma_g^+, 2\Sigma_u^+, 1\Pi_u$ соответственно σ, π -типа, то есть атом углерода с каждым атомом кислорода образует по одной σ, π -связи. Неподделенные соответственно пары $1\Pi_g$ и вакантные $2\Pi_u, 3\Sigma_g^+$ могут участвовать в образовании донорно-акцепторных и дативных связей при взаимодействии CO_2 с другими реагентами, например, при растворении в воде или растворе NaCl. Молекула CO_2 с H_2O может образовать водородные связи, а поскольку при добавлении NaCl происходит диссоциация и затем гидратация Na^+ и Cl^- , то последняя уменьшает количество свободных молекул H_2O и, следовательно, растворимость CO_2 при добавлении NaCl. С повышением температуры растворимость также падает из-за разрыва связи CO_2 с H_2O и перехода CO_2 в газовое состояние.

$\text{CO}_2(C_{2v})$. При понижении симметрии молекулы CO_2 от $D_{\infty h}$ линейной структуры к изогнутой C_{2v} НП этих групп связаны между собой следующим образом: $\Sigma_g^+ \Sigma_u^+ \rightarrow A_1, \Pi_{ux} \rightarrow B_1, \Pi_{uy} \rightarrow B_2$ для атома кислорода (22); $\Sigma_g^+ \rightarrow A_1, \Sigma_u^+ \rightarrow B_2, \Pi_{gx} \rightarrow B_1, \Pi_{gy} \rightarrow A_1, \Pi_{ux} \rightarrow A_2, \Pi_{uy} \rightarrow B_2$ для ГО атома кислорода (24).

Учитывая это, построили диаграмму уровней CO_2 симметрии C_{2v} (рис. 1) с валентной электронной оболочкой $1A_1^2 1B_1^2 2A_1^2 2B_1^2 1B_2^2 1A_2^2 2B_2^2$.

Положение уровней НП A_1 определяли вначале с учетом более сильного взаимодействия $2s$ атома углерода с $2p$ атомов кислорода по формуле (5), а затем — малого вклада $2p_z$ атома углерода по теории возмущений ((19)–(21)). Уровни НП B_2 получены по формуле (5), а B_1 — по (7). Как и в случае линейной молекулы CO_2 , в изогнутой молекуле CO_2 образуется σ -связь электронами $2A_1$, которая более прочная из-за вкладов $2s$, $2p$ АО атомов углерода и кислорода. Связи π -типа, образуемые электронами $1B_2$ и $1B_1$, расщеплены. Энергия первого перехода $\epsilon(2\Pi_u) \rightarrow \epsilon(1\Pi_g)$ линейной молекулы больше $\epsilon(5A_1) \rightarrow \epsilon(1A_2)$ изогнутой структуры вследствие связывающего вклада $2p_z$ АО в $4A_1$. Неподделенные электронные пары квазивырожденных состояний $1A_2$ и $2B_2$ и вакантных $4A_1, 3B_1, 3B_2$, как и в случае линейной структуры, могут образовывать связи при взаимодействии с другими реагентами в различных реакциях. Связи изогнутой CO_2 с различными реагентами более прочны по сравнению с линейной из-за возможности контактирования с двумя атомами кислорода. В свободном состоянии молекула CO_2 линейна, а в реакциях деформируется в изогнутую структуру.

$\text{CO}_3^{2-}(D_{3h})$. Для этого плоскостного аниона АО атома углерода преобразуется по НП группы D_{3h} (рис. 2) $2s \rightarrow A''; 2p_z \rightarrow A_2''; 2p_x, 2p_y \rightarrow E'$, а из $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ атома кислорода оператором проектирования (23) составляются следующие НП:

$$\begin{aligned}A'_{1s} &= \frac{s_1 + s_2 + s_3}{\sqrt{3}}, \quad E'_s = \frac{2s_1 - s_2 - s_3}{\sqrt{6}}, \quad \frac{s_2 - s_3}{\sqrt{2}}, \\ A'_{1z} &= \frac{p_{z1} + p_{z2} + p_{z3}}{\sqrt{3}}, \quad A'_{2x} = \frac{p_{x1} - p_{x2} - p_{x3}}{\sqrt{3}}, \\ A''_{2y} &= \frac{p_{y1} + p_{y2} + p_{y3}}{\sqrt{3}}, \\ E'_z &= \frac{2p_{z1} - p_{z2} - p_{z3}}{\sqrt{6}}, \quad \frac{p_{z2} - p_{z3}}{\sqrt{2}}, \\ E'_x &= \frac{2p_{x1} - p_{x2} - p_{x3}}{\sqrt{3}}, \quad \frac{p_{x2} - p_{x3}}{\sqrt{2}}, \\ E'_y &= \frac{2p_{y1} - p_{y2} - p_{y3}}{\sqrt{6}}, \quad \frac{p_{y2} - p_{y3}}{\sqrt{2}}.\end{aligned}$$

В соответствии с этим групповым анализом построена диаграмма уровней аниона CO_3^{2-} симметрии D_{3h} (рис. 2), имеющего валентную оболочку $1A_1'^2 1E'^4 2A_1'^2 2A_2'^2 2E'^2 1A_2''^2 1E''^4 3E''^2$. Уровни $2A_1'$ и $3A_1'$, $1A_2''$, $2A_2'$ определяются по формуле (7), $2E', 3E', 4E'$ — по формулам (5) и (6), а $1E''$ — по (11). Пары электронов МО $2A_1', 1A_2''$ образуют σ -типа связи, $2E'$ — π -типа. Шесть элек-

$2A_1, 3A_1, 2E$, из которых первая и третья более прочная из-за добавления количества орбиталей, а вторая менее прочная вследствие разрыхляющего вклада $2s$ по сравнению с плоскостной структурой. Неподделенные пары электронов $1A_2, 3E, 4E$ на атомах кислорода могут образовывать с другими реагентами донорно-акцепторные, а вакантные $5\Sigma, 4A_1$ — дативные связи. При этом возможны связи с одним, двумя или тремя кислородными атомами, тогда как в плоскостной структуре — только одним или двумя атомами. Увеличение количества атомов кислорода, контактирующих с другими реагентами, например, с катионами металлов, упрочняет связь с ними. Как и в случае CO_2 , понижение симметрии CO_3^{2-} слабо меняет потенциал ионизации, но уменьшает энергию первого перехода из-за связывающего вклада $2p_z$ атома углерода в МО $4A_1$ пирамидальной структуры.

$HCO_3^- (C_{2v})$. Этот тип аниона образуется взаимодействием CO_2 с OH^- через активационную стадию перехода CO_2 от линейной к изогнутой структуре при pH среды ~ 8.0 , и реакция катализируется карбоангидразой [1]. В данном случае электронная структура $HCO_3^- (C_{\infty v})$, определенная методом линейных комбинаций молекулярных орбиталей взаимодействующих реагентов $CO_2 (C_{2v})$ и OH^- , имеет четкую генеалогию. Диаграмма уровней $CO_2 (C_{\infty v})$ выяснена выше, а в анионе гидроксильной группы OH^- симметрии $C_{\infty v}$ и с электронной структурой $1\Sigma^+ 2\Sigma^+ 1\Pi^6$ образуется σ -связь электронами МО $2\Sigma^+$, тогда как полностью заполненные несвязывающие орбитали 1Π локализованы на атоме кислорода (рис. 1). МО $1\Sigma^+, 2\Sigma^+$ и 1Π группы OH^- симметрии $C_{\infty v}$ преобразуются соответственно в A_1 и B_1, B_2 симметрии C_{2v} аниона HCO_3^- .

Таким образом, в реакции $CO_2 (C_{2v})$ и $OH^- (C_{\infty v})$ образуются донорно-акцепторные связи посредством неподделенных электронных пар $1B_1, 1B_2 (1\Pi)$ OH^- и вакантных разрыхляющих МО (C_{2v}) , локализованных на атоме углерода (рис. 1). Все остальные состояния взаимодействующих реагентов являются МО HCO_3^- с незначительно сдвинутыми положениями соответствующих им уровней. Следовательно, неподделенные пары $1A_2, 2B_2$ $CO_2 (C_{2v})$, сохранившиеся в HCO_3^- , могут принимать участие в донорно-акцепторном взаимодействии с другими реагентами, например, с катионами Na^+, K^+ и другими, с образованием солей в желудочно-кишечном тракте [1]. С катионами d -металлов, кроме этих связей, также возможны дативные связи с учас-

тием вакантных МО $6A_1, 5B_2, 4B_1$.

Содержание HCO_3^- в плазме крови людей и животных составляет 18—27 мМ, а при ряде патологических состояний — даже 10—50 мМ [1]. При этом содержание CO_2 и HCO_3^- в венозной крови несколько выше, чем в артериальной, соответственно на 20 и 10 % [1], анион HCO_3^- содержится также в межклеточных и цереброспинальной жидкостях, в зависимости от его содержания в крови, в слюне, соке поджелудочной железы, желчи [1].

$H_2CO_3 (C_{2v})$. Молекула H_2CO_3 может образовываться реакцией CO_2 и OH^- [1]. Четкая картина электронной структуры H_2CO_3 , по методу ЛКМО [2], состоит из CO и двух гидроксильных групп OH^- . В электронной оболочке $1\Sigma^+ 2\Sigma^+ 1\Pi^4 3\Sigma^+ 0 2\Pi^0$ (рис. 2) молекулы CO МО $1\Sigma^+$ и 1Π являются связывающими (тройная связь: одна σ - и две π -типа), 2Π — разрыхляющие, $2\Sigma^+$ и $3\Sigma^+$ — несвязывающие с локализацией электронов на $2s$ и $2p_z$ соответственно на кислороде и углероде. В группе симметрии C_{2v} НП МО молекулы CO преобразуются следующим образом: $\Sigma^+ \rightarrow A_1, \Pi \rightarrow B_1, B_2$, а из МО Σ^+ и Π двух групп OH^- образуются оператором проектирования (23) следующие ГО:

$$\begin{aligned} A_1 &= (\Sigma_1^+ + \Sigma_2^+)/\sqrt{2}, & B_2 &= (\Sigma_1^+ - \Sigma_2^+)/\sqrt{2}, \\ B_1 &= (\Pi_{1,x} + \Pi_{2,x})/\sqrt{2}, & A_2 &= (\Pi_{1,x} - \Pi_{2,x})/\sqrt{2}, \\ A_1 &= (\Pi_{1,y} + \Pi_{2,y})/\sqrt{2}, & B_2 &= (\Pi_{1,y} - \Pi_{2,y})/\sqrt{2}. \end{aligned}$$

В соответствии с этим и использованием формул (5), (6), (7) и (19) построена диаграмма уровней H_2CO_3 (рис. 2), из которой следует, что образуется донорно-акцепторная связь σ -типа несвязывающими электронами $3\Sigma^+ (3A_1)$ молекулы CO и вакантной МО $4A_1$ двух групп радикалов OH^- , а также дативные связи π -типа несвязывающими парами $3B_1$ и $3B_2$ двух групп OH^- и вакантными разрыхляющими МО $2B_1$ и $2B_2$ молекулы CO . Несвязывающие электронные пары МО $1A_2$ и $6A_1$ и вакантные $4B_2$ и $7A_1$ двух групп OH^- могут образовывать, соответственно, донорно-акцепторные и дативные связи с компонентами разных реакций. В донорно-акцепторном взаимодействии может участвовать также пара электронов МО $3A_1$, являющихся sp -гибридизированными МО $2A_1$ молекулы CO . Однако образование этих связей блокируется атомами водорода.

Методами МО и теоретико-группового анализа получена генеалогия химических связей в $CO_2, CO_3^{2-}, HCO_3^-, H_2CO_3$, играющих существенную роль в обмене веществ в организмах человека и животных. При сочетании орбитали одного атома или фрагмента с n квазивырожденными ор-

биталиями другого атома или фрагмента, что имеет место в CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3 , образуется $n-1$ несвязывающих квазивырожденных состояний, ниже и выше которых располагаются связывающая и разрыхляющая орбитали соответственно. Реакционная способность указанных форм кислородных соединений углерода в процессах, протекающих в живых организмах, определяется наличием несвязывающих и локализованных на атомах кислорода МО, электронные пары которых обеспечивают донорно-акцепторные связи с другими компонентами реакций, тогда как первые вакантные МО участвуют в образовании дативных связей. Таким образом можно подбирать реагенты, например, ионы щелочных или некоторых переходных металлов, для катализа или ингибирования реакции карбоксилирования углекислоты.

РЕЗЮМЕ. Методами молекулярних орбіталей (МО) і теоретико-групового аналізу встановлено електронну структуру CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3 , реакційна здатність яких обумовлена електронними парами верхніх квазивироджених МО виду лінійних комбінацій групових орбіталей (ГО) атомних орбіталей (АО) кисню. Ці електронні пари реалізують донорно-акцепторні взаємодії в комплексо-кластеросполуках і біохімічних реакціях.

SUMMARY. By method of molecular orbitals (MO) and theoretical group analysis electron structure and reactivity of CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3 . Its reactivity is caused by presence of unshared electron pairs on high quasisingular MO linear combinations of group orbitals

(GO) of atomic orbitals (AO) of oxygen atoms. Donor-acceptor interactions in complex and cluster creation and biochemical reactions these electron pairs.

1. Гульй М.Ф., Мельничук Д.А. Роль углекислоты в регуляции обмена веществ у гетеротрофных организмов. -Киев: Наук. думка, 1978.
2. Засуха В.А. // Теорет. и эксперим. химия. -1974. -10, № 3. -С. 150—160.
3. Засуха В.А. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. -М.: Институт хим. физики АН СССР, 1971.
4. Волков С.В., Засуха В.А. Квантовая химия координационных конденсированных систем. -Киев: Наук. думка, 1985.
5. Пюльман Б., Пюльман А. Квантовая биохимия. -М.: Мир, 1965.
6. Засуха В.А. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. -Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1991.
7. Засуха В.А., Шпак А.П., Трачевский В.В., Урубкова Е.В. // Журн. структур. химии. -2005. -46, № 3. -С. 405—415.
8. Khirunenko L.I., Zasukha V.A., Pomosov Yu.V., Sosnin M.G. // Phys. B. -2001. -308—310. -P. 301—308.
9. Zasukha V.A., Volkov S.V. // J. Quant. Chem. -1979. -16. -P. 761—767; 1985. -28. -P. 17—26; 1986. -29. -P. 1815—1824.
10. Zasukha V.A. // J. Phys. C.: Sol. St. Phys. -1987. -20. -P. 1925—1935.
11. Zasukha V.A. // Chem. Phys. Lett. -1988. -144. -P. 382—386; 1990. -167. -P. 94—100.
12. Засуха В.А. // Опт. и спектр. -1990. -69, № 4. -С. 334—336; 1987. -63, № 6. -С. 1305—1310; 1989. -66, № 5. -С. 109—118.
13. Засуха В.А. // Физика тв. тела. -1990. -32, № 11. -С. 3342—3348.
14. Засуха В.А. // Хим. физика. -1988. -7, № 10. -С. 1353—1358; 1991. -10, № 3. -С. 369—377; 1993. -12, № 12. -С. 1621—1625.

Национальный аграрный университет, Киев

Поступила 20.05.2005

УДК 532.783 : 541.48

Т.А. Мирная, Г.Г. Яремчук, Л.С. Судовцова, Д.В. Былина *

МЕЗОМОРФИЗМ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ АЛКАНОАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Исследованы мезоморфное поведение и спектры электронного поглощения в видимом диапазоне длин волн изотропных расплавов, мезофаз и стекол алканатных систем, содержащих ионы переходных металлов Со (II), Ni (II) и Cu (II) в зависимости от среднего катионного потенциала системы, длины алканатной цепи аниона и температуры.

* Т.А. Мирная — докт. хим. наук (1998), Г.Г. Яремчук — канд. хим. наук (1996), работают с С.В. Волковым с 1991 г.; Л.С. Судовцова — канд. хим. наук (2004), работает с С.В. Волковым с 2000 г.; Д.В. Былина — аспирант (2001).

© Т.А. Мирная, Г.Г. Яремчук, Л.С. Судовцова, Д.В. Былина, 2005

Ионные жидкокристаллические расплавы алканоев металлов представляют собой новый класс упорядоченных ионных жидкостей, которые объединяют в себе свойства обычных ионных жидкостей со свойствами жидких кристаллов (ЖК). Особая амфифильная природа расплавленных систем алканоев металлов позволяет им выступать в качестве универсальных растворителей (матриц) для различных органических и неорганических допантов. Кроме того, алканоевые матрицы имеют высокую электронодонорную способность и собственную ионную проводимость, что благоприятно для создания multifunctional ЖК материалов для оптоэлектроники, лазерной техники, голографии [1].

В данной работе изучено мезоморфное поведение и электронные спектры поглощения (ЭСП) ионов переходных металлов Co (II), Ni (II) и Cu (II) в изотропных расплавах, мезофазах и стеклах алканоевых систем в зависимости от ионного потенциала, длины алканоевой цепи аниона и температуры алканоевой матрицы.

ЭСП ионов 3d-металлов в солевых системах представляют особый интерес, поскольку содержат информацию как о взаимном расположении ионов в среде и их координации, так и изменении их электронного состояния в зависимости от температуры и состава среды.

Деканоаты свинца, кадмия и цинка были использованы в качестве матриц при изучении ЭСП Co (II), Ni (II) и Cu (II) как допантов в видимом диапазоне длин волн (400–700 нм). Спектры измеряли в кварцевой кювете с толщиной 5 мм при температуре 140 °C, которая соответствует изотропному расплаву исследованных алканоев металлов. Концентрация допантов составляла 0.5, 1.0 и 0.5 % вес. деканоата кобальта, никеля и меди соответственно.

В табл. 1 приведены полученные нами спектроскопические данные об ионах переходных металлов в расплаве деканоата свинца, а также взятые из литературы сведения о спектрах этих ионов в воде, уксусной кислоте, ацетатном и трифторацетатном расплавах [2–6]. Анализируя приведенные данные, можно сделать вывод, что спектры ионов переходных металлов в деканоатном расплаве весьма похожи на спектры тех же катионов переходных металлов в трифторацетатном и аце-

татном расплавах. Из чего следует, что ионы никеля в деканоатном расплаве имеют октаэдрическую координацию [4, 6], ионы меди — квадратно-плоскостную [4, 6, 7], а для ионов кобальта деканоатный расплав создает два вида координационного окружения — октаэдрическое (18800 см^{-1}) и тетраэдрическое (17100 см^{-1}). Как известно, соотношение этих координационных форм ионов кобальта является функцией температуры и ионного состава расплава [3].

При замене в деканоатной матрице катионов свинца на катионы кадмия и цинка вид спектров (положение и форма полос поглощения) изменялся незначительно, однако интенсивность поглощения менялась заметно.

На рис. 1 приведены значения молярного коэффициента экстинкции для Co (II), Cu (II) и Ni (II) в расплавах деканоатов свинца, кадмия и цинка в зависимости от радиуса катионов деканоатной матрицы. Видно, что с увеличением радиуса катиона двухвалентного металла в ряду Zn—Cd—Pb наблюдается заметный рост значений для ионов Co (II) и Cu (II) и незначительный — для ионов Ni (II). Это свидетельствует об увеличении степени ковалентности связи катионов-допантов Co (II), Cu (II) и Ni (II) с деканоат-анионом при усилении средней степени ионности деканоатной матрицы.

При изменении длины алифатической цепи

Т а б л и ц а 1

Максимумы полос поглощения ионов переходных металлов в различных средах

Ион металла	Среда	$\nu \cdot 10^3, \text{ см}^{-1}$	$T, ^\circ\text{C}$	Литература
Co (II)	Вода	21.6/19.6/8.0		[6]
	Трифторацетатный расплав	16.8/6.9		[6]
	Уксусная кислота	20.2/19.1/7.6		[4]
	Ацетатный расплав	18.4/17.2	180	[4]
	Деканоатный расплав	18.8/17.1	140	
Ni (II)	Вода	25.3/14.5/8.7		[6]
	Трифторацетатный расплав	23.9/13.4/7.7		[6]
	Уксусная кислота	24.7/14.5/13.3/8.1		[4]
	Ацетатный расплав	23.6	180	[4]
	Деканоатный расплав	23.6/13.8	140	
Cu (II)	Вода	12.0		[6]
	Трифторацетатный расплав	13.4		[6]
	Уксусная кислота	27.0/14.5		[4]
	Ацетатный расплав	Разлож. расплава		[4]
	Деканоатный расплав	13.4	140	

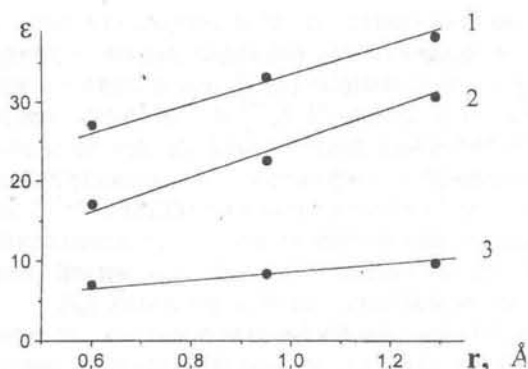


Рис. 1. Зависимость молярного коэффициента экстинкции основной полосы поглощения ионов переходных металлов Co (II) (1), Cu (II) (2) и Ni (II) (3) от ионного радиуса катиона двухвалентного металла (Zn, Cd, Pb) декааноатного расплава-матрицы при 140 °С.

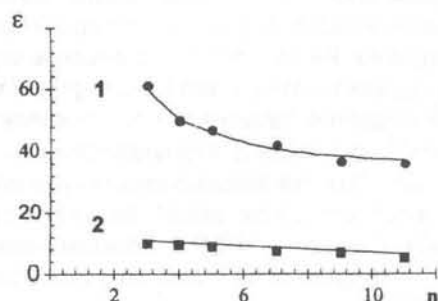


Рис. 2. Зависимость молярного коэффициента экстинкции основной полосы поглощения ионов Co (II) (1) и Ni (II) (2) от длины алкановой цепи алканоеат-аниона в расплавах алканоеатов свинца ($C_nH_{2n+1}COO$)₂Pb при 140 °С.

алканоеат-аниона ($C_nH_{2n+1}COO^-$) расплаво-матриц, например алканоеата свинца, вид ЭСП ионов кобальта и никеля (положение и форма полос поглощения) также практически не изменялся, однако наблюдалось изменение интенсивности поглощения.

На рис. 2 представлена зависимость молярного коэффициента экстинкции ионов Co (II) и Ni (II) от длины углеродной цепи (n) алканоеат-аниона в расплавах алканоеатов свинца.

Как показывают полученные данные, с ростом n коэффициент экстинкции падает. Это означает, что увеличение размера алканоеатного лиганда способствует увеличению доли алканоеатных лигандов, монодентатно связанных с катионом переходного металла, поскольку, как было показано в работах [4–6] при изучении ЭСП ионов переходных металлов в ацетатных расплавах, переход от комплексов, в которых ацетат-

анион играет роль монодентатного лиганда, к комплексам, где он выступает в роли бидентатного лиганда, сопровождается ростом интенсивности коэффициента экстинкции.

При охлаждении декааноатных расплавов и переходе изотропного расплава в мезофазу ЭСП ионов переходных металлов становились неинформативными из-за сплошного поглощения, поэтому была изменена методика их измерения.

ЭСП катионов кобальта измеряли в планарно ориентированных образцах мезофазы декааноатов одно- (Li), двух- (Zn, Cd, Pb) и трехвалентных (La) металлов. В качестве матрицы также были использованы бинарные композиции на основе декааноата свинца с декааноатами таких одновалентных металлов, как Li, Na, Tl, Cs. При этом концентрация декааноата кобальта составляла 20 % мол. Использовали специальные оптические кюветы с толщиной 30 мкм. Состав жидкокристаллических матриц декааноатов металлов, их температуры плавления ($t_{пл}$) и просветления мезофазы ($t_{пр}$), а также температурный интервал проведения эксперимента, длины волн оптического поглощения (λ) ионов Co (II) и интенсивность поглощения (D) основной полосы при $t_{пл}$ представлены в табл. 2.

На рис. 3, а изображены электронные спектры поглощения ионов Co (II) в мезоморфном расплаве декааноатов лития и кобальта (80:20 % мол.) при температурах 150–125 °С. В данной бинарной композиции жидкие кристаллы существуют в температурном интервале 135–230 °С (табл. 2), однако мезофаза переохлаждается с образованием мезоморфного стекла. ЭСП ионов Co (II) в этом расплаве состоят, в основном, из двух полос поглощения с максимумами при 524 и 570 нм. Полоса поглощения при 570 нм наиболее интенсивная и имеет невыраженное плечо при 614 нм. Частоты поглощения остаются практически постоянными, обнаруживая незначительный сдвиг в красную (низкочастотную) область спектра с ростом температуры. Интенсивность поглощения (рис. 3, б) при повышении температуры возрастает практически линейно.

Как известно [3], ион Co (II) имеет электронную конфигурацию $3d^7$ и может находиться, в основном, в тетраэдрической и октаэдрической конфигурациях. Октаэдрические комплексы ионов 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 ос-

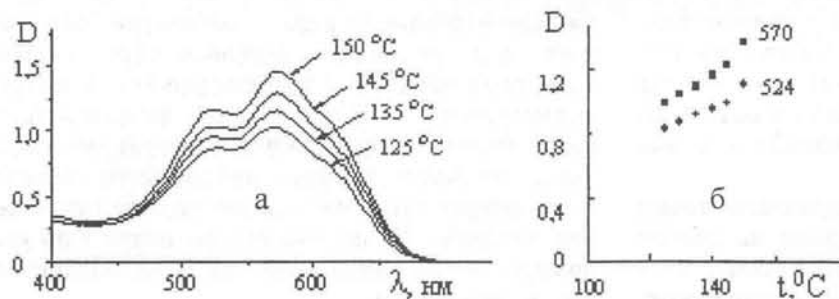


Рис. 3. Спектры поглощения (а) и температурная зависимость интенсивностей максимумов полос поглощения (б) ионов Со (II) в мезофазе (150—135 °С) и стекле (125 °С) деканата лития с добавлением 20 % мол. деканата кобальта.

новным состоянием в этом случае будет $^4A_2(e)^4(t_2)^3$. В случае бидентатных кислородсодержащих лигандов, таких, как сульфат-, нитрат- и ацетат-анионы, Со (II), по-видимому, имеет додекаэдрическую координацию (к.ч.=8), при которой, как было показано рентгеновскими исследованиями [4, 6, 8], лиганды расположены в углах искаженного тетраэдра. Додекаэдрические комплексы не имеют центра инверсии и потому им присущи довольно высокие значения коэффициентов экстинкции. В работах [4—6] было показано, что повышение концентрации свободных алканоксидных лигандов в солевом расплаве, обусловленное либо ростом температуры расплава, либо изменением его состава (например, путем непосредственного увеличения концентрации свободных алканоксид-анионов за счет введения в расплав алканоксид

щелочного металла) приводит к увеличению концентрации комплексов Со (II), в которых алканоксидные лиганды координированы бидентатно, что проявляется в росте интенсивности поглощения.

В данной работе во всех исследованных расплавленных композициях с одновалентными и двухвалентными металлами (табл. 2) ЭСП ионов Со (II) характеризуются наличием интенсивной полосы поглощения в области 568—584 нм, которая имеет плечо при 530 ± 4 нм, а в композициях с деканатами лития и цинка присутствует еще невыраженное плечо при 614—620 нм. Несколько отличаются от указанных спектров ЭСП ионов кобальта в расплавленной композиции на основе деканата лантана, в которых широкая неразрешенная полоса поглощения имеет максимум в области ≈ 600 нм. Расплав на основе деканата лантана окрашен в синий цвет, в то время как все другие исследованные расплавы имеют фиолетовую окраску, что свидетельствует об отсутствии октаэдрических комплексов ионов кобальта в расплаве деканата лантана.

Исходя из сравнения полученных спектров со спектрами известных комплексов ионов кобальта (II) в расплавах с кислородсодержащими лигандами (табл. 2) [3—6] можно сделать следующие выводы.

В кристаллической деканатной матрице вне зависимости от природы катиона металла матрицы ионы Со (II) имеют октаэдрическую координацию. В расплавленной деканатной матрице, как мезоморфной, так и изотропной, существует динамическое равновесие нескольких координационных форм ионов Со (II) в зависимости от природы катионов металла матрицы. Так, в расплавленных композициях на основе деканоатов лития, свинца, кадмия и цинка алканоксидные лиганды создают вокруг ионов Со (II), в основном, додекаэдрическое координационное окружение (к.ч.=8), которое, однако, находится в динамическом равновесии

Т а б л и ц а 2

Состав жидкокристаллических матриц деканоатов (C10) металлов, их температуры плавления ($t_{пл}$) и просветления мезофазы ($t_{пр}$), длина волны оптического поглощения (λ) ионов Со (II) и интенсивность поглощения (D) основной полосы при $t_{пл}$

Состав матрицы, % мол.	$t_{\text{пл}}$	$t_{\text{пр}}$	Интервал измерений t , °C	λ , нм		D
	°C					
Li,Co C10 (80:20)	135	230	150–125	570,	524	1.15
Zn,Co C10 (80:20)	135	140	150–125	584,	536	0.30
Cd,Co C10 (80:20)	100	112	145–95	578–582,	526	0.074
Pb,Co C10 (80:20)	94	108	115–85	568–574,	530	0.138
La,Co C10 (80:20)	100	140	150–95	600		0.082
Pb,Na,Co C10 (64:16:20)	84	108	120–70	568–574,	526	0.37
Pb,Li,Co C10 (64:16:20)	92	108	120–70	568–574,	530	0.37
Pb,Tl,Co C10 (64:16:20)	76	92	110–60	562–574,	532	0.13
Pb,Cs,Co C10 (64:16:20)	82	116	130–50	568–578,	528	0.34

с координационным окружением в виде октаэдра (к.ч.=6). Наблюдаемый рост интенсивности оптического поглощения с ростом температуры может свидетельствовать об увеличении количества бидентатных додекаэдрических комплексов ионов Co (II).

Преобладающей формой координации ионов Co (II) в расплавленной композиции на основе деканоата лантана, по-видимому, является тетраэдр (к.ч.=4), который, возможно, сосуществует с искаженным додекаэдром. Об этом предположении свидетельствует синяя окраска расплава, значительное смещение основной полосы поглощения в более длинноволновую область, а также падение интенсивности поглощения с ростом температуры ($\Delta D/\Delta T < 0$). Ионы лантана (III), имея высокое координационное число и большой кулоновский заряд, не позволяют алканоксидным лигандам участвовать в координации ионов Co (II) бидентатно с образованием додекаэдрической координационной формы, как в случаях расплавов на основе деканоатов двухвалентных металлов и одновалентного лития. При этом тетраэдр, образующийся при координации четырьмя деканоат-анионами, испытывает сильные искажения.

Таким образом, настоящее исследование показало, что ионы Co (II) в изотропных расплавах алканоксидов двухвалентных металлов имеют преимущественно додекаэдрическую координацию, ионы Ni (II) — октаэдрическую, а ионы Cu (II) — квадратно-плоскостную координацию. Оптические спектры поглощения ионов Co (II) в деканоксидных системах характеризуются наличием, в основном, двух полос поглощения при 530 и 575 нм, соотношение интенсивностей которых является функцией катионного состава матрицы и температуры, и свидетельствуют о существовании трех координационных форм ионов Co (II) октаэдрической, додекаэдрической и тетраэдрической, причем первая преобладает в кристалле, а в мезофазе, расплаве и стекле существует динамическое равновесие нескольких (двух или трех) координационных форм ионов Co (II) с преобладани-

ем додекаэдрических нецентросимметричных комплексов в присутствии катионов двух- и одновалентных металлов и тетраэдрических нецентросимметричных — в присутствии катионов трехвалентного лантана. С ростом температуры и ионности деканоксидной среды наблюдается увеличение коэффициента экстинкции полосы поглощения в области 575 нм, что свидетельствует об увеличении числа ионов кобальта в додекаэдрической координации.

РЕЗЮМЕ. Проведено дослідження мезоморфної поведінки та спектрів поглинання у видимому діапазоні довжин хвиль ізотропних розплавів, мезофаз та стекол алканоксидних систем, які містять йони перехідних металів Co (II), Ni (II) та Cu (II), залежно від йонного потенціалу, довжини алканоксидного ланцюга та температури.

SUMMARY. Mesomorphic behaviour and electronic absorption spectra of the isotropic melts, mesophases and glasses in the alkanoate systems, which contain transition metal ions such as Co (II), Ni (II) and Cu (II), have been studied as a function of ionic potential, alkanoate anion aliphatic chain length and temperature.

1. *Mirnaya T.A., Volkov S.V.* // Green Industrial Applications of Ionic Liquids. NATO Science Series II (Mathematics, Physics and Chemistry) / Eds. R.D. Rogers, K. Seldon, S. Volkov. -Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2002. -P. 439—456.
2. *Волков С.В., Делимарский Ю.К., Грищенко В.Ф.* Координационная химия солевых расплавов. - Киев: Наук. думка, 1977.
3. *Волков С.В., Яцимирский К.Б.* Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1977.
4. *Duffy J.A., Ingram M.D.* // J. Chem. Soc. A. -1969. -№ 16. -P. 2398—2402.
5. *Maroni V.A., Maciejewski M.L.* // Proceed. of the Forth Int. Simp. on Molten Salts. -US: Electrochem. Soc. -1983. -84, № 2. -P. 359—376.
6. *Philbin C.E., Maroni V.A.* // Inorg. Chem. -1985. -24, № 3. -P. 443—445.
7. *Мирная Т.А., Молочаева В.И.* // Координац. химия. -1992. -18, № 10—11. -С. 1175—1180.
8. *Cotton F.A.* // Inorg. Chem. -1966. -5, № 8. -P. 1420—1424.

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

Поступила 07.06.2005

А.В. Графов*, М.Ж.М. Абади, И.А. Графова

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НЕОРГАНО-ОРГАНИЧЕСКИЕ ГИБРИДНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: СОСТОЯНИЕ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ

Статья посвящена состоянию и тенденциям развития работ в области создания и использования новых неорганно-органических гибридных композитных материалов, роли химии в их разработке. Приведены данные по производству композитных материалов в мире, освещены их преимущества по сравнению с традиционно применяемыми.

Исследования в области химии новых материалов никогда не утрачивают приоритет, поскольку без результатов этих исследований невозможен технический прогресс. Одним из важнейших направлений сегодня является разработка гибридных композитных материалов, которые сочетают в себе преимущества материалов различной химической природы.

Трудно переоценить роль композитных материалов в развитии современных высоких технологий. Эти материалы объединяют в себе преимущества пластиков и неорганических составляющих, что придает им уникальные свойства, которые используются в автомобилестроении, аэрокосмической промышленности, радиоэлектронике, энергетике, гражданском строительстве, кораблестроении, медицинской промышленности, высокоскоростных железных дорогах и т.д.

Объем производства композитных материалов в 2000 г. достиг 7 млн. т, а к 2006 году предположительно составит 10 млн. т/год. В Северной Америке производится 47 % всех композитных материалов, или 3.4 млн. т., в Европе — 28 %, или 2 млн. т, в Азии — 23 %, или 1.6 млн. т. Среди стран Европы в этой области лидирует Германия, которая выпускает 28 % от всего европейского производства композитов, за ней следуют Италия — 18, Франция — 15, Испания и Великобритания — по 8, Нидерланды — 7, Бельгия — 6 %, остальные 10 % приходятся на долю других стран [1].

Первые композитные материалы появились во время Второй мировой войны. Это были гетерогенные материалы, в которых органическая полимерная матрица усиливалась стеклянными или углеродными волокнами. История термосхватывающихся и тер-

мопластичных материалов насчитывает всего 15—20 лет. В течение этого периода разработано более десятка способов их обработки, то есть больше, чем способов обработки металлов за последние 200 лет [2, 3].

Несмотря на более высокую стоимость по сравнению с традиционными материалами (деревом, сталью, алюминием), композиты имеют ряд неоспоримых преимуществ, которые и привели к стремительному росту их производства. Они легкие, механически и химически прочны, просты в формовании, не требуют особых условий хранения. Их превосходные жесткость, усталостная прочность и устойчивость к коррозии способствуют



Оптимальные свойства композитных материалов для различных отраслей промышленности.

* А.В. Графов — докт. хим. наук (2001), работает с С.В. Волковым с 1982 г.

увеличению долговечности дорогостоящего оборудования, а ударопрочность и огнестойкость способствуют безопасности его эксплуатации. Композитные материалы являются прекрасными тепло-, звуко- и электроизоляторами. Простота обработки и легкость позволяют создавать из них удобные в эксплуатации изделия самой разнообразной формы, так что несколько более высокая стоимость окупается благодаря указанным факторам. А если говорить о сохранении природных, в частности, лесных богатств, то замена, к примеру, древесины композитными материалами является одним из наиболее перспективных направлений "зеленой химии".

Хотя подавляющее большинство из производимых в настоящий момент композитных материалов создано на основе органических полимеров и стекла или металла, в жизнь воплощаются и такие пионерские разработки, как неорганично-органические нанокompозиты на полимерной основе. При этом свойства материала начинают существенно отличаться от исходного уже при содержании 1—10 % вес. наполнителя. Это связано с тем, что при переходе от микро- к наночастицам (то есть в интервале 1—100 нм) начинают сказываться так называемые размерные эффекты — качественные изменения физико-химических свойств частиц, обусловленные их чрезвычайно развитой поверхностью, когда доля атомов, находящихся на поверхности, сопоставима с общим числом атомов, составляющих частицу [4]. Такие двухфазные гибридные материалы обнаруживают уникальные свойства.

Для получения нанокompозитов на основе полимеров и слоистых силикатов используют следующие способы [5]: отслаивание-адсорбция; интеркалятивная полимеризация *in situ*; интеркаляция в расплаве; темплатный синтез.

При осуществлении первого способа слоистый силикат деляминируют до монослоев в полярном растворителе, в котором растворим и полимер (обычно в воде, водно-органических смесях или ДМФА). Известно, что слоистые силикаты, вследствие слабого связывания между слоями, могут быть легко диспергированы. Затем на таких разделенных слоях адсорбируется полимер и после упаривания растворителя, в благоприятном случае, может быть получена упроченная слоистая композитная структура. Поэтому такие методы хорошо разработаны для водорастворимых полимеров. Сюда же можно отнести и эмульсионную полимеризацию, осуществляемую при одновременном диспергировании слоистого силиката в водной фазе [5, 6].

При полимеризации *in situ* слоистый силикат подвергается набуханию в жидком мономере (или в растворе мономера), таким образом образование полимера происходит в межслойном пространстве. Полимеризацию инициируют нагреванием, облучением или химически, когда инициатор или катализатор предварительно катионообменно закрепляют в межслойных промежутках слоистого материала.

При интеркаляции в расплаве слоистый силикат смешивают с расплавленным полимером в отсутствие растворителя. В случае достаточной совместимости поверхности слоев и выбранного типа полимера последний проникает в межслойные промежутки, что приводит к образованию интеркалированного или деляминированного нанокompозита.

Темплатный синтез отличается тем, что неорганические слоистые материалы формируются *in situ* в водном растворе, содержащем органический полимер и исходные соединения металлов. Этот метод в основном используется для получения двухслойных композитов на основе гидроксидов металлов и реже для синтеза силикатных композитов. Он основан на силах самоагрегации, когда органическая матрица способствует зарождению и росту слоев неорганического материала с кристаллической структурой [7, 8].

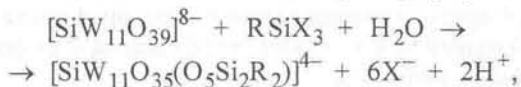
Уже при содержании силиката ~1 % вес. по отношению к полимерной матрице начинают проявляться специфические свойства, присущие композиту. Наблюдается резкое возрастание модуля Юнга и модуля упругости при изгибе, увеличиваются термостабильность и огнеупорные свойства. Композитные материалы на основе модифицированных слоистых силикатов обладают прекрасными барьерными (мембранными) свойствами по отношению к газам и растворителям, а также являются перспективными антипиренами.

Известно, что большинство полимеров и пластиков являются легковоспламеняющимися материалами, дающими при горении большое количество дыма и токсичных газов. В странах Евросоюза около 5000 человек ежегодно погибают вследствие пожаров (до 90 % смертельных случаев связаны с отравлением СО). С последствиями пожаров связан также существенный материальный ущерб, оцениваемый до 1 % ВВП в год. Если при использовании традиционных пламегасящих добавок, типа гидроксидов магния или алюминия, для достижения эффективности требуется вводить в полимер до 60 % вес. наполнителя (а это неизбежно ведет к утяжелению конструкций, потере гиб-

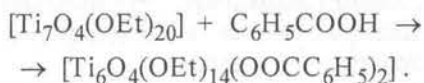
кости и механической прочности, сложности экстракции и т.д.), то наноккомпозиты, содержащие 2—10 % модифицированных слоистых силикатов, лишены этих недостатков [10].

Наконец, следует упомянуть и такие свойства новых композитных материалов, как ионная проводимость и ограниченное термическое расширение.

Синергетическое проявление свойств, характерных для неорганической и органической составляющих гибридного композитного материала, фиксируется в обоих случаях: и когда основа матрицы имеет органическую природу, и когда — неорганическую. Так, интересным типом неорганог-органических композитов являются полимеры, усиленные ковалентно связанными неорганическими оксо-кластерами на основе переходных металлов (Ti, Zr, Sn, W, Nb и др.) [11]. Возможны два пути получения материалов такого типа: прививка органических фрагментов к предварительно полученному кластеру (поверхностная модификация) и проведение синтеза *in situ*. В первом случае присоединение органических групп к поверхности кластера может осуществляться при наличии в нем реакционно-способных групп, например —OH, —Hal, —OR и т.п. При одновременном сохранении баланса заряда и дентатности лигандов (элиминируемой и присоединяемой групп), структура кластера сохраняется. В случае полидентатных лигандов иногда могут образовываться мостиковые связи. Например [12]:



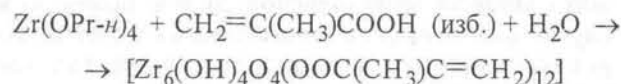
где R — винил или 3-метакрилоксипропил; X — —Cl или —OR'. С формальной точки зрения, четыре поверхностных —O[−] группы замещаются на мостиковую $[\text{R}_2\text{Si}_2\text{O}_5]^{4-}$. Гораздо реже могут наблюдаться перегруппировки кластеров, например, при взаимодействии типа [13]:



При этом формальная замена двух этоксо-лигандов на бenzo-лиганды при одновременном отщеплении $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ на самом деле сопровождается глубокими структурными превращениями кластеров. Если в исходном присутствуют два $\mu_4\text{-O}$, два $\mu_3\text{-O}$, восемь $\mu_2\text{-OEt}$ и двенадцать терминальных —OEt лигандов, то продукт реакции содержит два $\mu_4\text{-O}$, два $\mu_2\text{-O}$, шесть $\mu_2\text{-OEt}$, два $\mu_2\text{-бензоато-}$ и восемь терминальных —OEt лигандов, то есть два μ_3 атома кислорода трансформиру-

тся в два μ_2 мостиковых атома кислорода, что ведет к существенному изменению геометрии комплекса [13, 14].

При синтезе *in situ* металлсодержащие оксо-кластеры образуются при гидролизе алколютов металлов в присутствии функциональных молекул. Преимуществами такого процесса являются контролируемая происходящими химическими превращениями самоорганизация органических и неорганических структурных единиц. Например, при взаимодействии



указанный кластер образуется количественно, он имеет форму, близкую к сферической с диаметром 1 нм, причем мостиковые и терминальные метакрилато-лиганды равномерно покрывают его поверхность [11]. Еще недавно подобные исследования носили чисто фундаментальный характер, а в настоящее время их результаты начинают активно использоваться в электронике и электротехнике (суперконденсаторы, электродные материалы), а также в гетерогенном катализе [15—17].

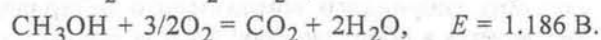
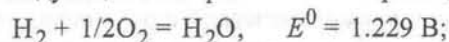
Другим весьма распространенным классом гибридных материалов являются наноккомпозиты, получаемые диспергированием наноразмерных добавок и наполнителей в полимерной матрице. Такой концептуальный подход позволяет получать материалы с ценными механическими и газоизолирующими свойствами, а также с низкой воспламеняемостью [17]. До сих пор основная часть работ в этом направлении проводилась с различными глинами природного происхождения, обладающими в основном катионообменными свойствами, такими, как монтмориллонит, гекторит, сапонит, вермикулит, каолинит, магадит и т.п. [18]. Однако особый интерес представляют синтетические глины с анионообменными свойствами — слоистые двойные гидроксиды металлов типа гидротальцитов $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2][\text{A}^{n-}_{x/n}z\text{H}_2\text{O}]$, где M^{2+} — ион двухвалентного металла (Mg, Zn и др.), M^{3+} — ион трехвалентного металла (Al, Cr и др.), A^{n-} — *n*-зарядный анион. Их структура хорошо известна и описана [19, 20], а анионообменные свойства делают их особенно привлекательными для получения наноккомпозитов на основе полиолефинов методом интеркаляции олигомерных или полимерных анионов. Отличительной чертой двойных слоистых гидроксидов является высокая степень их однородности, по сравнению с природными глинами, позволяющая сводить к минимуму содержание примесей и неравномерность состава.

Одним из основных условий получения нанокомпозитов на основе слоистых материалов является разработка эффективных методов их деламинирования (отслаивания) и предотвращения агрегации слоев. Наиболее насущной задачей при получении композитных неорганог-органических материалов рассматриваемого типа является взаимная совместимость неорганического и органического компонентов. Если отслаивание обычно проводят в полярных средах, получая высокополярные частицы, то полимерная матрица чаще всего является малополярной средой, особенно в случае полиолефинов (они составляют около половины мирового производства пластиков). Таким образом, при использовании деламинированных слоистых материалов в качестве нано-добавок и присадок, краеугольным камнем является улучшение диспергирования неорганического компонента в неполярной полимерной матрице, то есть противодействие его агрегации вследствие нарушения равновесия в системе [17, 21]. Подход к решению такой задачи может быть различным: обработка поверхности деламинированных частиц гидрофобизирующими ионами (анионами или катионами, в зависимости от свойств материала — глины) [22]; использование в качестве матрицы функционализированных дендримеров (сильно разветвленных полимеров) [23]; разработка эффективных методов деламинирования слоистых материалов в неводных средах.

Последний способ имеет особую привлекательность, поскольку после деламинирования в неводных растворителях значительно упрощается совмещение полярной и неполярной фаз. Работы в этом перспективном направлении только начинают проводиться. Нами были впервые получены нанокомпозиты полиэтилена и полинорборнена с гидротальцитами и слоистыми фосфатами циркония [21, 24].

Гибридные неорганог-органические композиционные материалы представляют собой интерес для создания таких необходимых в ближайшем будущем альтернативных источников энергии. Здесь можно выделить две основные заинтересованные отрасли: энергетика и транспорт. Кроме чисто энергетического, в обеих отраслях присутствует и экологический аспект, поскольку альтернативные источники энергии более экологичны по сравнению с традиционными. Из всего их многообразия остановимся на топливных элементах (ТЭ), технический толчок которым дали программы пилотируемых космических полетов на американских кораблях *Gemini* и *Apollo* [25]. Идеальным

топливом для них является водород, однако существуют и ТЭ непосредственной конверсии CH_3OH или CH_4 . Отметим, что на метане работают только высокотемпературные ТЭ при 550—1000 °С, которые здесь не рассматриваются. Органические (полимерные) или неорганог-органические композитные мембраны могут быть составной частью лишь низкотемпературных (<200 °С) ТЭ, где происходят следующие электрохимические реакции [25]:



Сегодня наиболее известны для таких ТЭ мембраны Nafion®, производимые DuPont на основе полифторсульфоновых кислот. Наличие политетрафторэтиленового скелета делает эти мембраны химически инертными и устойчивыми как в окислительных, так и в восстановительных средах при сроке службы свыше 60 000 ч [26]. Однако при температурах свыше 80 °С мембраны Nafion становятся проницаемыми для метанола, что и стимулирует поиски более термостойких материалов, таких, как полисульфоны, полиэфирсульфоны, полиэфиркетоны, полиимиды, полифенилхиноксалины, полибензимидазолы и др. Перечисленные полимеры имеют более высокую температуру стеклования, что позволяет повысить рабочую температуру элементов до 110—130 °С. Тем не менее как политетрафторэтилен, так и другие упомянутые материалы являются изоляторами, тогда как обязательным условием работы такого типа ТЭ является протонная проводимость, которая достигается введением в матрицу сульфоновых или фосфоновых групп [27].

Именно таким решением проблемы является разработка неорганог-органических гибридных материалов. Существуют три основных типа мембран на их основе [28]:

- гигроскопичные композиты, в матрицу которых вводится водопоглощающий неорганический компонент (силикагель). Это позволяет увеличить транспорт протонов в водной фазе и снизить проницаемость для метанола;

- проводящие композиты, в матрицу которых вводится проводящий неорганический компонент (обычно протонный проводник типа фосфатов или фосфонатов циркония). Это позволяет снизить проницаемость мембраны для воды и метанола при одновременном улучшении проводимости, особенно при пониженном влагосодержании;

- водозамещающие композиты, когда в матрицу которых вводится альтернативный протонный проводник (гетерополикислоты или допированный

Материал / соединение	Удельная проводимость, С/см	Условия (температура, К / отн. влажность, %)	Литература
Nafion ®	$9 \cdot 10^{-3} - 0.12$	353 / 34–100	[26]
Nafion / α -ZrP	0.1	373 / 100	[29]
Nafion / ПБИ	0.1	433 / 100	[30]
СПЭЭК	$8 \cdot 10^{-3}$	298 / 100	[31]
СПЭЭК / α -ZrP	0.01	298 / 100	[32]
Полисилоксан / α -ZrP / КВК	$1.9 \cdot 10^{-2}$	373 / 100	[33]
α -ZrP = α -Zr(O ₃ POH) ₂ ·H ₂ O	$10^{-5} - 10^{-6}$	293 / 90	[34]
γ -ZrP = γ -Zr(PO ₄)(H ₂ PO ₄)·2H ₂ O	$2 \cdot 10^{-5}$	293 / 90	[35]

Примечание: ПБИ — полибензимидазол; СПЭЭК — сульфированный полиэфир-эфир-кетон; КВК — кремнийвольфрамовая кислота.

кислотами полибензимидазол). Это позволяет внести в матрицу молекулы, содержащие сильнокислотные группы, снизив зависимость проводимости от степени гидратации и электроосмотического сопротивления. Однако недостатком таких мембран является постепенное вымывание наполнителя.

Свойства наиболее распространенных мембран и их компонентов приведены в таблице.

Такова лишь часть областей применения композитных материалов, которые со времени своего появления (Вторая мировая война) прочно вошли в арсенал отраслей промышленности, определяющих научно-технический прогресс. Потребность в разработке новых неорганно-органических нанокомпозитов и их производство возрастают стремительными темпами, поскольку их свойства значительно превосходят по ряду показателей свойства традиционных материалов, более того, они недостижимы ни для органических, ни для неорганических компонентов, взятых по отдельности. Применение композитных материалов в области высоких технологий позволяет осуществить качественный скачок в производстве ионных проводников, мембран, электродных материалов, электро- и фотохромных окон, гетерогенных катализаторов и электрокатализаторов, конструкционных материалов и др. и их использование, например, в энергетике при одновременном повышении их эксплуатационной и экологической безопасности.

Авторы (А.В.Графов, И.А.Графова) выражают благодарность НАТО и Conservatoire Nationale des Arts et des Metiers (CNAM, Франция) за финансовую поддержку их работ в Университете Монпелье 2.

РЕЗЮМЕ. Статтю присвячено стану і тенденціям розвитку в галузі створення та використання нових неорганно-органічних гібридних композитних матеріалів і ролі хімії в їх розробці. Наведено дані щодо виробництва композитних матеріалів у світі, показано їх переваги у порівнянні з матеріалами, що використовуються традиційно.

SUMMARY. The paper deals with the state and trends of the progress of works in the area of creation and use of novel inorganic-organic hybrid composite materials and with the role of chemistry in their development. Data are given on the production of composite materials in the world; their advantages over commonly used materials are pointed out.

1. *Le 4 Pages des statistiques industrielles* // Sessi, Digitip, Ministere de l'Economie, des Finances et de l'Industrie. -2002. -№ 158: ISSN 1241—1515.
2. *L'industrie francaise des materiaux composites* // Rapport final, Nodal Consultants. Ministere de l'Economie, des Finances et de l'Industrie. -2002. -129 P.
3. Cheng S., Ma E., Wang Y.M. et al. // *Acta Mater.* -2005. -53, № 5. -P. 1521—1533.
4. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* -2001. -42, № 5. -С. 300—305.
5. Oriakhi C.O. // *Chem. Br.* -1998. -34. -P. 59—62.
6. Ogata N., Kawakage S., Ogihara T. // *J. Appl. Polym. Sci.* -1997. -66, № 3. -P. 573—581.
7. Levy R., Francis C.W. // *J. Colloid Interface Sci.* -1975. -50, № 3. -P. 442—450.
8. Wilson Jr.O.C., Olorunloye T., Jaworski A. et al. // *Appl. Clay Sci.* -1999. -15, № 12. -P. 265—279.
9. Oriakhi C.O., Farr I.V., Lerner M.M. // *Clays & Clay Minerals.* -1997. -45, № 2. -P. 194—202.
10. Beyer G. // *Fire and Materials.* -2001. -25, № 5. -P. 193—197.
11. Schubert U. // *Chem. Mater.* -2001. -13, № 10. -P. 3487—3494.
12. Judeinstein P. // *Ibid.* -1992. -4, № 1. -P. 4—7.
13. Mijatovic I., Kickelbick G., Schubert U. // *Eur. J. Inorg. Chem.* -2001. -№ 8. -P. 1933—1935.
14. Watenpaugh K., Caughlan C.N. // *Chem. Commun. (London).* -1967. -№ 2. -P. 76.
15. Yang X., Makita Y., Liu Z.-H., Ooi K. // *Chem. Mater.* -2003. -15, № 6. -P. 1228—1231.
16. Trong On D., Desplantier-Giscard D., Danumah C., Kaliaguine S. // *Appl. Catal. (A) General.* -2001. -222, № 1-2. -P. 299—357.
17. Costa F.R., Abdel-Goad M., Wagenknecht U., Heinrich G. // *Polymer.* -2005. -46, № 12. -P. 4447—4453.
18. Alexandre M., Dubois P. // *Mater. Sci. Eng.* -2000. -28, № 1-2. -P. 1—63.
19. Costantino U., Marmottini F., Nocchetti M., Vivani R.

- // Eur. J. Inorg. Chem. -1998. -№ 10. -P. 1439—1446.
20. Vaccari A. // Appl. Clay Sci. -1999. -14, № 4. -P. 161—198.
 21. Grafova I.A., Grafov A.V., Costantino U. et al. // Z. Naturforsch. -2003. -58(B), № 11. -P. 1069—1075.
 22. Leroux F., Besse J.-P. // Chem. Mater. -2001. -13, № 10. -P. 3507—3515.
 23. Plummer C.J.G., Garamszegi L., Leterrier Y. et al. // Ibid. -2002. -14, № 2. -P. 486—488.
 24. Grafova I.A., Grafov A.V., Costantino U., Dias M.L. // Polyimides & High Performance Functional Polymers. / Eds. M.J.M. Abadie & B. Sillion. - Montpellier (France): LEMP/MAO, 2002. -P. 79—84.
 25. Winter M., Brodd R.J. // Chem. Rev. -2004. -104, № 10. -P. 4245—4269.
 26. Alberti G., Casciola M. // Solid State Ionics. -2001. -145, № 1—4. -P. 3—16.
 27. Sundmacher K., Rihko-Struckmann L.K., Galvita V. // Catal. Today. -2005. -104, № 24. -P. 185—199.
 28. Hogarth W.H.J., Diniz da Costa J.C., Lu G.Q. // J. Power Sources. -2005. -142, № 1—2. -P. 223—237.
 29. Costamagna P., Yang C., Bocarsly A.B., Srinivasan S. // Electrochim. Acta. -2002. -47, № 7. -P. 1023—1033.
 30. Yang C., Costamagna P., Srinivasan S. et al. // J. Power Sources. -2001. -103, № 1. -P. 1—9.
 31. Zaidi S.M.J., Mikhailenko S.D., Robertson G.P. et al. // J. Membr. Sci. -2000. -173, № 1. -P. 17—34.
 32. Boysen D.A., Chisholm C.R.I., Haile S.M., Narayanan S.R. // J. Electrochem. Soc. -2000. -147, № 10. -P. 3610—3613.
 33. Chisholm C.R.I., Haile S.M. // Solid State Ionics. -2000. -136—137. -P. 229—241.
 34. Alberti G., Casciola M. // Proton conductors / Ed. by P. Colomban. -New York: Cambridge Univ. press, 1992. -P. 238—251.
 35. Alberti G., Casciola M., Costantino U. et al. // Solid State Ionics. -1992. -50, № 3—4. -P. 315—322.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, Киев
Университет Монпелье 2, Франция
Институт сорбции и проблем эндозкологии НАН Украины, Киев

Поступила 15.06.2005

УДК 546.161+544.018:54-143:16

Н.И. Буряк, Б.М. Воронин *

ФТОРИДЫ РЯДА МЕТАЛЛОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РАСПЛАВАХ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Изложены результаты исследований, проведенных в последние годы в области электрохимии фторидных комплексов тугоплавких металлов (Ti, Nb, Ta, W) в низкотемпературных расплавах и химии высокотемпературных электролитов — фторидов щелочно-земельных, редкоземельных металлов и гексафторидов элементов IV группы. Обсуждены вопросы низкотемпературного электрохимического полирования тугоплавких металлов и использования фторидов с суперионной проводимостью для электрохимических устройств.

Сложность механизмов электрохимических реакций, протекающих при растворении и осаждении всех тугоплавких металлов, связана с осуществлением многовалентных переходов, а также с образованием суб- и оксосоединений. Использование в промышленности высокотемпературных расплавов наталкивается на ряд технологических затруднений, связанных с высокой температурой, гигроскопичностью и агрессивностью расплава, подбором специальных термо- и химически стойких материалов и т. д. Интерес к низкотемпературным расплавам как к растворителям для осу-

ществления электродных реакций на тугоплавких металлах обусловлен предпочтениями экологического, технологического, экономического характера. Сведения о применении низкотемпературных расплавов для изучения электрохимических свойств тугоплавких металлов в литературе, кроме наших работ [1—3], отсутствуют. В качестве низкотемпературного расплава нами выбрана система фторид аммония—карбамид с областью существования жидкого состояния от 397—413 К ($T_{пл}$ эвтектики) до 423 К ($T_{разл}$ карбамида).

Состав и структуру комплексных соедине-

* Н.И. Буряк — канд. хим. наук (1975), работает с С.В. Волковым с 1968 г., Б.М. Воронин — канд. хим. наук (1982), работает с С.В. Волковым с 1994 г.

ний тугоплавких металлов (Ti, Nb, Ta и W) в расплавах определяли после их анодного растворения методом электронной спектроскопии поглощения (Specord UV-VIS). Быстро "закаленные" твердые образцы изучаемых расплавов исследовали методами КР (ДФС-24) и ИК-спектроскопии (Specord M-80). Правомочность такого приема для оценки состояния комплексных ионов в расплавленном состоянии показана в работе [4]. Электрохимическое растворение Ti, Nb, Ta и W в расплаве карбамид— NH_4F изучали методом циклической вольтамперометрии (потенциостат ПИ-50-1.1). Оже-спектроскопию использовали для изучения состава поверхности металла (спектрометр 09ИОС-10-005) в вакууме с помощью пучка положительных ионов аргона с энергией около 3000 эВ. Электрохимические и спектроскопические (ЭСП) исследования расплавов осуществляли в атмосфере аргона при 403 К. Карбамид и фторид аммония марки х.ч. сушили под вакуумом при температуре 353 К. Для исследований использовали эвтектическую смесь карбамид— NH_4F (14 % мол.). Смешанные карбамид-фторидные расплавы стабильны во времени и могут быть пригодными для длительной эксплуатации [5].

При анодной поляризации Ti, Nb, Ta и W в индивидуальном расплавленном карбамиде волны растворения наблюдаются только на циклограммах титана и вольфрама. Введение NH_4F в расплав карбамида приводит к изменению значений потенциалов разложения фона и формы ($\Delta i/\Delta E$) кривых, а также к появлению на циклограммах Nb и Ta волн, отражающих их анодное растворение (рис. 1). Обратный ход слабо выраженной волны Ti-анода указывает на низкую растворимость в расплаве соединений титана, образующихся на поверхности электрода. При последующих съемках значения тока по всей длине циклограммы уменьшаются и падают практически до нуля. При длительном электролизе и высоких плотностях тока на электроде можно наблюдать накопление осадка. В более близких к электроду слоях пленки методом Оже-спектроскопии были идентифицированы углерод, азот, кислород, фтор и титан. Со временем, а также при увеличении поляризации Ti-элек-

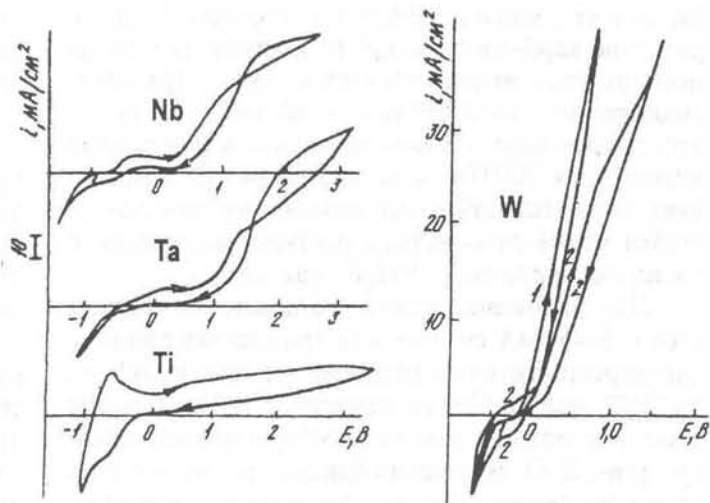


Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые Nb-, Ta-, Ti- и W-электродов в расплаве карбамид— NH_4F при 413 К.

трода содержание углерода в пленке резко падает и несколько увеличивается содержание F^- -иона. Форма Оже-пиков углерода свидетельствует о том, что он не входит в состав химического соединения. Соединением, образующимся на поверхности во время поляризации Ti-электрода, вероятнее всего, является оксифторид титана.

Титан химически растворим в расплаве карбамид— NH_4F . Характер полос поглощения наблюдаемого ЭСП (рис. 2, а), область их нахождения (14000 и 21500 см^{-1}) свидетельствуют об образовании квазиоктаэдрических комплексных ионов Ti (III). ИК-спектры "закаленных" расплавов карбамид— NH_4F с растворенным металлом и без него не зафиксировали изменения частот колебаний связей C—N, C—O и NH_2 -групп карбами-

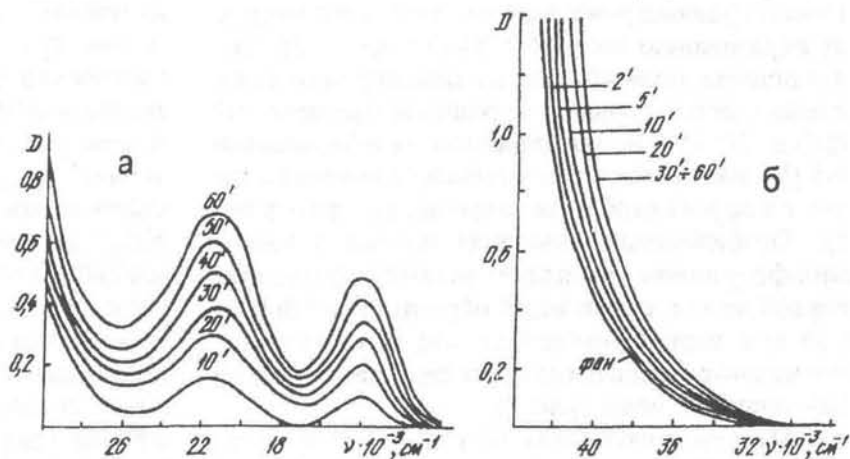


Рис. 2. Электронные спектры поглощения комплексов Ti, образовавшиеся в расплаве карбамид— NH_4F при 413 К после растворения металлического титана: а — химически; б — электрохимически (анодного).

да, так что можно заключить, что ион $Ti(III)$ в расплаве карбамид- NH_4F координирован фтор-ионами. Рассчитанное значение параметра кристаллического поля $10Dq = 21500\text{ см}^{-1}$ соответствует экспериментальным данным для фторидных комплексов $Ti(III)$ и в других средах [6] и позволяет рассматривать комплексный ион, образовавшийся после химического растворения титана в расплаве карбамид- NH_4F , как $[TiF_6]^{3-}$.

При наложении тока в диапазоне его плотностей $j=5-50\text{ мА/см}^2$ сначала происходит анодное растворение титана в расплаве карбамид- NH_4F : на ЭСП наблюдаются появление и сдвиг полос переноса заряда в длинноволновую область спектра (рис. 2, б). В течение первых 3-х минут растворение происходит при постоянных параметрах процесса, но со временем напряжение на электроде растет, ток падает до нуля, растворение металла и сдвиг ЭСП прекращаются, что свидетельствует о полной пассивации электрода нерастворимыми в расплаве соединениями титана (оксифторидом, исходя из данных Оже-спектроскопии). После отключения тока осадок со временем растворяется в расплаве и ЭСП расплава повторяет первоначальный спектр (рис. 2, а), свидетельствуя об образовании в расплаве комплексных ионов $[TiF_6]^{3-}$. Очевидно, значительным превышением скорости образования пассивной пленки по сравнению со скоростью ее растворения можно объяснить специфику электрохимического поведения титана в карбамидфторидном расплаве.

Волна окисления Nb в расплаве карбамид- NH_4F формируется сразу же после начала поляризации Nb-анода, она хорошо выражена и, согласно гравиметрическому анализу, соответствует образованию ионов Nb(V) ($n=4.1-4.2$). При увеличении поляризации на циклограмме появляется еще одна волна, отражающая окисление Nb(IV) до Nb(V). Волна, отвечающая образованию Nb(V), находится в той же области потенциалов, что и в других карбамид-галогенидных расплавах [2]. Особенностью поведения ниобия в карбамид-фторидном расплаве является появление первой волны, отвечающей образованию Nb(IV), уже при первой прямой съемке циклограммы, что можно объяснить сильным депассивирующим действием F^- -иона (рис. 1).

Механизм окисления Ta в карбамид-фторидном расплаве аналогичен механизму окисления ниобия (рис. 1). При первой прямой съемке циклограммы в анодной части кривой наблюдаются четко выраженные две волны, соответствующие,

согласно гравиметрическому анализу, окислению Ta до Ta(IV) и Ta(V) соответственно. Поляризация Nb- и Ta-электродов в расплаве карбамид- NH_4F в транспассивную область не приводит к заметному изменению формы кривых, то есть при электролизе в расплаве карбамид- NH_4F образование активного соединения с депассивирующими свойствами либо вообще не происходит при соответствующих потенциалах, либо его действие как депассиватора мало эффективно.

Образование в расплаве карбамид- NH_4F ионов Nb(V) и Ta(V) и их накопление при электрохимическом растворении металлов подтверждено спектроскопическими методами. В ЭСП при растворении Nb и Ta в расплаве карбамид- NH_4F электролизом в широком диапазоне плотностей тока ($j=5-10\text{ мА/см}^2$) наблюдается только сдвиг полос переноса заряда от 42000 до 14000 см^{-1} , что можно связать с образованием в расплаве октаэдрических комплексов пятивалентных ионов Nb и Ta типа $[MF_6]$. Образование фторидных комплексов $[NbF_6]$ и $[TaF_6]$ подтверждается результатами КР-спектроскопии быстро "закаленных" расплавов карбамид- NH_4F , содержащих электрохимически растворенные Nb и Ta. Линии КР-спектров, полученные в расплаве, содержащем ионы ниобия, наблюдаются при 200, 560 и 682 см^{-1} ; а в расплаве, содержащем ионы тантала, — при 694, 590 и 290 см^{-1} , что соответствует образованию фторидных октаэдрических комплексов Nb(V) и Ta(V): $[MF_6]$ [2].

Механизм анодного растворения W в карбамид-фторидном расплаве отличается от изученного ранее в хлоридно- и бромидно-карбамидных системах [7]. При первых съемках на анодной ветви циклограммы фиксируется растворение металла без ограничений. Затем, очевидно, вследствие пассивации электрода продуктами анодного растворения металла, на циклограмме появляются две волны (рис. 1). Гравиметрический анализ показывает: $n_{I\text{ волны}}=3.2$, $n_{II\text{ волны}}=5.75$. При спектроскопическом исследовании расплава карбамид- NH_4F во время электролиза вольфрама ($j=5-50\text{ мА/см}^2$ и $t=413\text{ К}$) на ЭСП наблюдается сдвиг полосы переноса заряда в длинноволновую область спектра, что сопутствует образованию в расплаве ионов высшей степени окисления, при этом расплав окрашивается в темно-коричневый цвет. В ИК-спектрах выявлены частоты колебаний $\nu(W-F)$ — 740 см^{-1} , $\nu(W-N)$ — 480 см^{-1} и сдвиг частот колебаний карбамида $\nu(C=O)$ от 1680 до 1740 см^{-1} , $\nu(C-N)$ от 1470 до 1420 см^{-1} , что может быть связано с образованием комплексов W(VI), коор-

динированных как фтор-ионом, так и молекулами карбамида через азот [8].

После анодного растворения вольфрама в расплаве карбамид— NH_4F на катодной вогнутой циклограмме наблюдаются две небольшие волны, отражающие ступенчатое восстановление ионов W (VI) до металла через образование соединений W (III). К сожалению, на катоде можно обнаружить только следы металлического вольфрама, основная часть осадка состоит из нестехиометрических кислородсодержащих соединений низших степеней окисления W (рентгенофазовый метод) [9].

Проведенное исследование указывает на различие механизмов электрохимического растворения Ti, Nb, Ta и W в расплаве карбамид— NH_4F . Оно может быть объяснено различной структурой и свойствами $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -металлов, а также различным составом, скоростью образования и растворимостью соединений, образующих пассивную пленку на поверхности металлов в карбамидфторидном расплаве. Исходя из результатов исследования, можно сделать вывод о том, что эти низкотемпературные расплавы не могут быть использованы для осаждения металлов, но из-за пассивации их поверхностей могут применяться для их электрохимической обработки и полирования.

Полирование поверхности Ti-, Nb-, Ta- и W-электродов проводили с помощью реверсивного тока $i_a : i_k = 3:1$ (при общем времени цикла 1 с) в расплаве карбамид— NH_4F , содержащем поверхностно-активные добавки, в течение 10 мин. После обработки класс чистоты поверхности увеличился на 1–2 порядка, а степень блеска достигала 70–80 % относительно 50–55 % у исходных образцов. Основные параметры, характеризующие качество поверхности металлов Ti, Nb, Ta и W после обработки, соответствуют требованиям, предъявляемым к полированным поверхностям.

Одновременно с этими исследованиями изучались высокотемпературная проводимость CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 и LaF_3 (включая переход кристалл—расплав) и термодинамические модели, описывающие возникновение суперионного состояния в кристаллах, а также в комплексных фторидах со структурой антифлюорита и композитных твердых электролитах на их основе.

Особенностью всех солей со структурой флюорита является то, что температурные зависимости проводимости в суперионной области описываются на аррениусовском графике ($\ln \sigma T$ от $1/T$) кривыми сигмоидного типа, причем проводимость достигает величин, характерных для расплавленных солей. Наблюдается явная корреляция меж-

ду транспортными свойствами и относительными размерами катионов и анионов в решетке флюорита, что предполагает различную степень ионной разупорядоченности в кристаллах вблизи их точек плавления [10].

Наблюдаемые аномалии связаны со специфическим для структуры флюорита постепенным переходом в "суперионное" состояние, при котором происходит более существенное разупорядочение анионной подрешетки. На примере CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 проведен сравнительный анализ существующих феноменологических моделей, описывающих суперионные переходы в кристаллах. Ключевой вопрос состоял в том, чтобы получить количественную информацию о термодинамике френкелевских дефектов и их концентрации в суперионной области, а заодно оценить состоятельность моделей применительно к данному случаю. Подход основан на использовании избыточных величин энтальпии ($H^E(T)$), энтропии ($S^E(T)$) и свободной энергии Гиббса ($G^E(T)$), связанных исключительно с наличием дефектов в анионной подрешетке кристаллов; их температурная зависимость определена исходя из имеющихся данных по высокотемпературному теплосодержанию.

Принимая во внимание исходные положения каждой из рассмотренных моделей, для них получили новые уравнения типа $G^E(T)/RT = f(x)$, где x — концентрация дефектов, причем вид функции $f(x)$ зависит от конкретной модели. Этот результат примечателен тем, что концентрация дефектов определяется только величиной $G^E(T)/RT$ (какие-либо другие модельные параметры здесь не фигурируют). Следовательно, данную величину можно рассматривать как меру ионной разупорядоченности кристалла при некоторой температуре независимо от того, к какой модели она "привязывается".

Расчеты по различным модельным приближениям показали, что изменение концентрации дефектов с температурой в суперионной области для CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 не подчиняется аррениусовской зависимости и при этом является сходным с поведением их ионной проводимости. Вблизи точек плавления кристаллов степень разупорядочения анионной подрешетки остается существенно ограниченной, составляя примерно 12–24 (CaF_2), 17–34 (SrF_2) и 21–53 % (BaF_2) от максимально возможного значения. Следует признать, однако, что ни одна из рассмотренных моделей не позволяет адекватно отобразить реальную картину суперионного перехода во флюоритах [11, 12].

В интервале температур от 1320 K до точки

плавления (1766 К) изучена электропроводность кристаллического фторида лантана. Соединение демонстрирует ярко выраженное суперионное поведение: вблизи температуры плавления его проводимость составляет около 42 % от величины, соответствующей расплавленному состоянию. Исходя из существующих данных по высокотемпературному теплосодержанию LaF_3 , произведена количественная оценка термодинамики образования дефектов и их концентрации, при этом рассмотрены два механизма разупорядочения ионов — по Шоттки и по Френкелю. Их сравнительный анализ, дополненный результатами по проводимости, дает основания разрешить существующую проблему (что касается природы дефектов в LaF_3) в пользу френкелевского механизма. Вблизи точки плавления кристалла степень разупорядочения фтор-ионной подрешетки составила 14 % от максимально возможного значения [13].

Впервые изучена электропроводность расплавленного фторида лантана в интервале температур от 1766 (точка плавления) до 1870 К. Сравнение полученных результатов с данными для других расплавленных фторидов (CsF , BaF_2) позволяет аргументировать преимущественно анионный механизм переноса, причем важную роль играет не только подвижность фтор-ионов, но и их концентрация в расплаве [14].

Приведенные выше результаты заставили обратиться к новым объектам исследования, для которых можно ожидать появления высокой катионной проводимости. Таковыми, в частности, являются фторидные комплексы, включающие октаэдрический анион $[\text{AF}_6]^{2-}$ или $[\text{AF}_6]^{3-}$ и катион щелочного металла. Некоторые из них, судя по данным [15—18], имеют кубическую решетку, родственную структуре антифлюорита: K_2SiF_6 , Rb_2SiF_6 , Cs_2SiF_6 , Cs_2GeF_6 , K_2TiF_6 , K_3AlF_6 .

Чтобы определить последующие методические приемы исследования ионной проводимости указанных соединений в зависимости от температуры, было изучено их термическое поведение с помощью дериватографа Q1500D (Венгрия), снабженного системой подвода инертного газа.

В случае гексафторалюмината калия не обнаружено каких-либо эффектов вплоть до плавления, которое происходит при 1258 К. Термическое поведение K_2SiF_6 изучено до температуры 1163 К. Начало разложения фиксируется примерно при 908 К, а точка плавления при 1144 К. При приближении к этой температуре потеря массы составляет 11—15 %. Для Rb_2SiF_6 убыль массы начинает наблюдаться примерно при 970—1010 К;

никаких других эффектов не обнаружено вплоть до точки плавления (1155 К), а потеря массы при этом оказалась на уровне 8—9 %. В случае Cs_2SiF_6 начало разложения приходится на температуру 970—1030 К; плавление вещества происходит при 1078 К. В этой точке убыль массы составила всего 2 %. Таким образом, термическая устойчивость гексафторсиликатов возрастает с увеличением радиуса катиона щелочного металла, что, в общем, согласуется с результатами [19]. Гексафторгерманат цезия является изоструктурным соответствующему фторсиликату [17]. Его дериватограмма в интервале температур от комнатной до 1130 К характеризуется лишь одним эндотермическим пиком при 1058 К, отвечающим плавлению соли. Потеря массы составила около 1.5 % в точке плавления и 3 % при 1130 К (расплав), то есть соединение является термически довольно устойчивым. Для гексафтортитаната калия характерна высокая термическая стабильность вплоть до температуры плавления 1173 К. В ходе нагрева в твердом состоянии обнаружены три эндотермических эффекта, приходящихся на температуры 653, 850 и 903 К, причем при визуальном рассмотрении интегральная величина первого пика (653 К) оказалась наибольшей, превышая даже таковую для плавления. Такое соотношение двух теплот — полиморфного превращения при 653 К и плавления при 1173 К — свидетельствует в пользу того, что в этом интервале температур подрешетка ионов K^+ должна быть существенно разупорядоченной, следовательно, соединение может демонстрировать высокую ионную проводимость (есть основания полагать, что здесь происходит превращение в структуру антифлюорита).

Полученные данные показали, что изучение электропроводности рассматриваемой группы веществ должно предусматривать использование пресованных поликристаллических образцов. С этой целью была разработана ячейка для проведения измерений в вакууме или инертной атмосфере.

Весьма интересны результаты изучения композитного твердого электролита $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{—BN}$, представляющего собой, по существу, механическую смесь материалов, инертных друг к другу в исследованном интервале температур (по данным дериватографии) и совершенно разнородных в отношении электрофизических свойств: фторсиликат калия — катионный проводник (что можно ожидать для соединения со структурой антифлюорита), а гексагональный нитрид бора — прекрасный диэлектрик [20]. Здесь использовали образцы в виде спрессованных и отожженных таблеток сме-

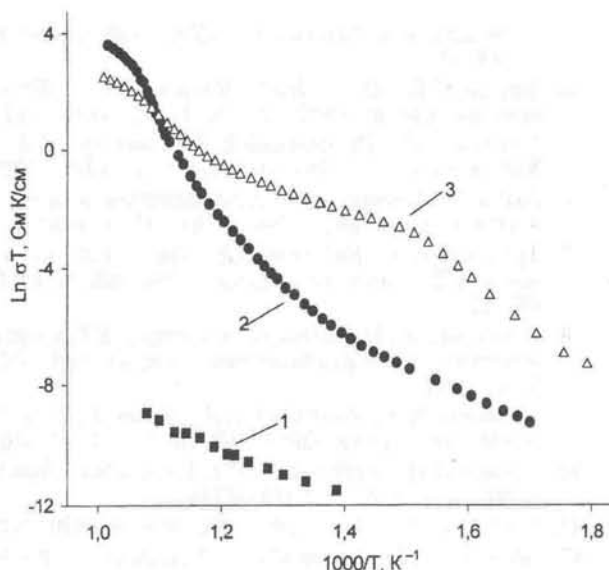


Рис 3. Сравнительная характеристика температурной зависимости электропроводности поликристаллических образцов гексагонального нитрида бора (1), фторсиликата калия (2) и их композита в массовом соотношении 1:1 (3).

си K_2SiF_6 и BN различного состава.

Для индивидуального фторсиликата калия на аррениусовском графике проводимости (рис. 3) можно выделить три участка: низкотемпературный с относительно небольшим наклоном характеризует область примесной проводимости; за ним следует более крутой участок, соотношенный с областью собственной проводимости. Исходя из наклонов этих двух участков оценена в классическом приближении [21] энтальпия образования катионных френкелевских дефектов (208 кДж/моль), которая оказалась сравнимой с таковой для других кристаллов со структурой флюорита. Затем, выше примерно 860 К, кривая проводимости приобретает "сигмоидную" форму, демонстрируя вначале положительное, а затем отрицательное отклонение от линейной зависимости. При этом кажущаяся энергия активации проводимости изменяется с температурой, проходя через максимум при $T_c \approx 910$ К. Такое поведение, специфичное для флюоритов, отражает высокотемпературный "размытый" переход в суперионное состояние, при котором происходит дальнейшее, но более интенсивное разупорядочение подрешетки ионов калия (более полную картину суперионной области проследить не удастся из-за термической нестабильности соединения в интервале от 1000 К до точки плавления 1144 К).

Композитные материалы K_2SiF_6 —BN различ-

ного состава были исследованы в широком интервале температур. Данные, приведенные на рис. 3, показывают, что индивидуальные компоненты существенно различаются по величине электропроводности и ее температурной зависимости. Иное поведение обнаружено для композитов, причем в широкой области состава образцов (10—90 % мас. изолятора) они продемонстрировали примерно сходный характер изменения проводимости с температурой. Типичный аррениусовский график показан на рис. 3 для смеси, включающей 50 % мас. нитрида бора, а зависимость электропроводности от состава композитов для ряда изотерм приведена на рис. 4.

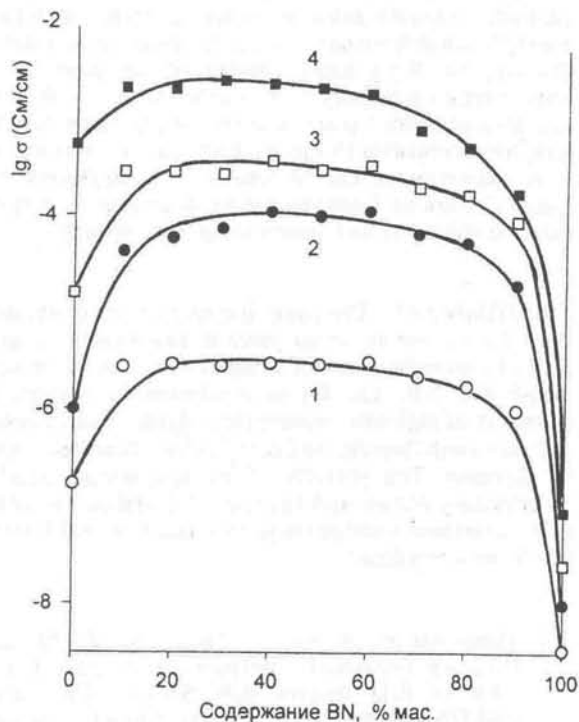


Рис. 4. Зависимость проводимости композитного твердого электролита K_2SiF_6 —BN от его состава при температурах (К): 1 — 573; 2 — 673; 3 — 773; 4 — 873.

Из полученных экспериментальных данных заслуживают внимания следующие факты. Композитные материалы на основе K_2SiF_6 —BN характеризуются существенно повышенной проводимостью в интервале температур 570—780 К. Так, композит, содержащий 40—50 % мас. BN, имеет при 670 К значение электропроводности на два порядка выше по сравнению с исходным K_2SiF_6 . Для всех смесей температурные зависимости проводимости характеризуются примерно одной и той же "переходной" точкой 660 К, ниже которой кри-

вая имеет более крутой наклон, нежели выше этой температуры (сравним с поведением чистого фтор-силиката). Наконец, необычным является то, что изотермы проводимости не имеют отчетливо выраженного максимума. При этом даже для смесей, содержащих 70—90 % мас. изолятора, проводимость остается более высокой, чем в случае индивидуального K_2SiF_6 (рис. 4). Этот пример поведения композитного твердого электролита ждет своего объяснения, возможно, в рамках теории протекания, предусматривающей два порога перколяции [22].

РЕЗЮМЕ. Викладено результати досліджень, проведених в останні роки за двома напрямками: в галузі електрохімії фторидних комплексів тугоплавких металів (Ti, Nb, Ta, W) у низькотемпературних розплавах та хімії високотемпературних електролітів — фторидів лужно-земельних і рідкісноземельних металів та гексафторидів елементів IV групи. Розглянуто питання низькотемпературного електрохімічного полірування тугоплавких металів і використання фторидів з суперіонною провідністю для електрохімічних пристроїв.

SUMMARY. The paper presents results of investigations carried out in recent years in two directions: in the field of electrochemistry of complex fluorides of refractory metals (Ti, Nb, Ta, W) in low-temperature melts and chemistry of high-temperature electrolytes — alkaline-earth and rare-earth fluorides and complex hexafluorides of group IV elements. The problem of low-temperature polishing of refractory metals and the use of fluorides, demonstrating superionic conductivity, in electrochemical devices has been considered.

1. Tumanova N., Boyko O., Buryak N., Kochetova S. // Green Industrial Applications of Ionic Liquids / Ed. by R.D. Rogers, K.R. Seddon, S.V. Volkov. -NATO Science Series IV Farth and Environmental Sciences. -Kluwer Acad. Publ. Printed in the Netherlands. -2002. -18. -P. 335—352.
2. Волков С.В., Туманова Н.Х., Кочетова С.А. и др. // Укр. хим. журн. -2002. -68, № 4. -С. 97—101.
3. Tumanova N., Volkov S., Kochetova S., Buryak N. //

- J. Mining and Metallurgy. -2003. -39, №1—2 В. -Р. 69—79.
4. Волков С.В., Буряк Н.И., Бандур В.А. // Журн. неорган. химии. -1987. -32, № 11. -С. 2634—2637.
5. Мирный В.И., Присяжный В.Д., Пушкарев Е.А. // Укр. хим. журн. -1987. -53, № 10. -С. 1027—1029.
6. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. В 2-х ч. -М.: Мир, 1987.
7. Туманова Н.Х., Бабенков Е.А., Буряк Н.И., Богданович Л.В. // Укр. хим. журн. -1999. -65, № 6. -С. 48—52.
8. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
9. Туманова Н.Х., Кочетова С.А., Буряк Н.И. и др. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 11. -С. 37—40.
10. Voronin B.M., Volkov S.V. // J. Phys. Chem Solids. -2001. -62, № 7. -Р. 1349—1358.
11. Voronin B.M. // Ibid. -1995. -56, № 6. -Р. 839—847.
12. Воронин Б.М., Волков С.В. // Тез. докл. 12-й Рос. конф. по физической химии и электрохимии расплавленных солей и твердых электролитов. -Т. 2. -Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2001. -С. 37, 38.
13. Воронин Б.М., Волков С.В. // Электрохимия. -2004. -40, № 1. -С. 54—60.
14. Воронин Б.М., Волков С.В. // Расплавы. -2001. -№ 4. -С. 38—41.
15. Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. -Будапешт: Изд-во АН Венгрии, 1969.
16. Давидович Р.Л., Кайдалова Т.А., Левчишина Т.Ф., Сергиенко В.И. Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгенометрических данных комплексных фторидов металлов 4 и 5-й групп. -М.: Наука, 1972.
17. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. -М.: Гос. научно-техн. изд-во хим. лит., 1956.
18. Тананаев И.В., Шпирт М.Я. Химия германия. -М.: Химия, 1967.
19. Давидович Р.Л. Атлас дериватограмм комплексных фторидов металлов 3-5 групп. -М.: Наука, 1975.
20. Воронин Б.М., Присяжный В.Д., Хижняк К.К., Компан Я.Ю. // Укр. хим. журн. -1980. -46, № 3. -С. 229—233.
21. Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов: Пер. с англ. -М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
22. Уваров Н.Ф. // Тез. докл. 12-й Рос. конф. по физ. химии и электрохимии расплавленных солей и твердых электролитов. -Т. 2. -Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2001. -С. 107—110.

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

Поступила 26.05.2005

В.Я. Черний, Л.А. Томачинская, И.Н. Третьякова, В.Б. Ковальская*

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Zr(IV) И Hf(IV) С ВНЕПЛОСКОСТНО-КООРДИНИРОВАННЫМ 4-[(E)-2-(3,4-ДИГИДРОКСИФЕНИЛ)ВИНИЛ]-1-МЕТИЛХИНОЛИН МЕТИЛСУЛЬФАТОМ

Впервые получены макроциклические системы на основе фталоцианиновых комплексов элементов IVB группы, содержащие внеплоскостной стирильный фрагмент 4-[(E)-2-(3,4-дигидроксифенил)винил]-1-метилхинолин метилсульфат (PcM(Str), где M — Zr, Hf). Исследованы спектрально-люминесцентные свойства синтезированных соединений. Показано влияние введенного стирильного фрагмента на электронные свойства системы в целом.

Фталоцианиновые (Pc) макроциклические комплексы металлов, содержащие расширенную π -сопряженную систему, обладают уникальными электронными свойствами и поэтому вызывают интерес у исследователей во многих областях — от физики и электроники до биологии и медицины [1]. Как известно, свойства фталоцианиновых комплексных систем обусловлены природой центрального атома металла, функциональных заместителей на периферии макроцикла или нового аксиального лиганда. Введение аксиально координированных к центральному атому металла таких лигандов оказывает значительное влияние на π -электронное сопряжение макромолекулы. В частности, аксиально координированные лиганды могут оказывать следующие эффекты: влиять на электронную структуру фталоцианина; вводить дипольный момент перпендикулярно к плоскости фталоцианинового макроцикла; изменять пространственные связи между соседними молекулами и, таким образом, изменять величину межмолекулярного взаимодействия, влияя на тенденцию к их агрегации в растворе или на упаковку молекул в твердом состоянии, то есть регулируя супрамолекулярность систем.

Ранее нами было показано, что дихлориды фталоцианинов титана и, в особенности, циркония и гафния, ввиду высокой реакционной способности атомов хлора, могут образовывать внеплоскостно-координированные разнолигандные комплексы с различными лигандами — субстратами, круг которых достаточно велик: различные полифенолы [2], ароматические [3, 4] и алифатические кислоты [5, 6], β -дикарбонильные соединения [7]. Подобное поведение превращает фталоцианины из достаточно закрытых нереакционноспособных объектов в гибкие системы для даль-

нейшего молекулярного конструирования [8]. В свою очередь, природа заместителей в самих аксиальных лигандах может определить свойства образующихся систем в целом, например, растворимость фталоцианинов и полученных комплексов. Так, растворимость комплексов с незамещенным или галоидированными пирокатехинами чрезвычайно низка [2], тогда как комплексы, в которых аксиальный лиганд содержит свободные карбоксильные или сульфо-группы, — водорастворимы [4, 6], а введение двух бета-дикарбонильных лигандов обеспечивает растворимость комплексов в неполярных растворителях [5].

В данной работе представлено исследование взаимодействия 4-[(E)-2-(3,4-дигидроксифенил)винил]-1-метилхинолина метилсульфата (Str) с дихлорфталоцианинами циркония и гафния и дана спектроскопическая характеристика синтезированных комплексов.

ИК-спектры регистрировали в области 4000—200 см^{-1} на спектрофотометре Specord M-80 в таблетках KBr. Спектры ПМР — на спектрометре Varian (300 МГц) в дейтеродиметилсульфоксиде с использованием тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта. Электронные спектры поглощения (ЭСП) — на спектрофотометре Specord M-40 в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Флуоресцентные спектры — на спектрофлуориметре Cary Eclipse с ксеноновой лампой 75 В в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Концентрация растворов красителя составляла 10^{-5} , комплексов — $2 \cdot 10^{-5}$ М/л.

Исходные комплексы PcMCl_2 (M — Zr, Hf) получены взаимодействием динитрила фталевой кислоты с тетрагидрохлоридами соответствующих металлов (ZrCl_4 , HfCl_4) по методикам, опубликованным ранее [9]. В работе использовали реактивы

* В.Я. Черний — канд. хим. наук (1998), Л.А. Томачинская — канд. хим. наук (2002), И.Н. Третьякова — мл. науч. сотрудник, работают с С.В. Волковым с 1996 г.; В.Б. Ковальская — канд. биол. наук (2000).

производства Aldrich без дополнительной очистки. Все растворители — свежеперегнанные и очищенные по стандартным методикам [10].

Синтез 4-[(E)-2-(3,4-дигидроксифенил)винил]-1-метилхинолин метил сульфата. В круглодонную колбу объемом 100 мл помещали 1.43 г 4-метилхинолина и аккуратно добавляли 1.26 г диметилсульфата. Смесь нагревали до 100 °С и выдерживали при этой температуре 30 мин, затем охлаждали и добавляли 1.38 г 3,4-дигидроксibenзальдегида, 20 мл *n*-пропанола и одну каплю пиперидина. Смесь кипятили 2 ч, охлаждали и фильтровали выпавшие кристаллы, промывали несколько раз эфиром на фильтре, кристаллизовали из метанола, фильтровали и сушили. Выход 2.5 г (64 %). Данные элементного анализа для $C_{19}H_{19}NO_6S$ (389.43): вычислено, %: С 58.60, Н 4.92, N 3.60, S 8.23; найдено, %: С 58.23, Н 5.02, N 3.71, S 8.04. ПМР-спектр (м.д.): 8.86–8.83 (д, Н-6), 8.64–8.62 (д, Н-1), 8.11–7.91 (м, 4Н-2, 4, 5, 7), 7.68 (т, Н-3), 7.65–7.59 (д, Н, *транс*-CH=CH), 7.35 (д, Н-9), 7.31–7.27 (д, Н, *транс*-CH=CH), 6.57–6.55 (д, Н-8), 4.11 (с, 3Н, CH_3-N^+), 3.19 (с, 3Н, CH_3-OS).

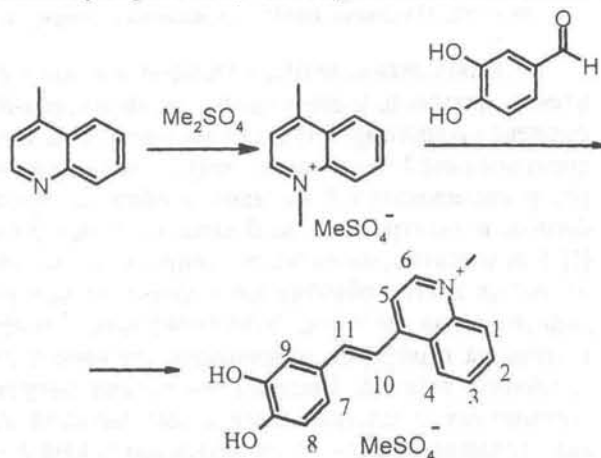
Общая методика синтеза фталоцианиновых металлокомплексов с 4-[(E)-2-(3,4-дигидроксифенил)винил]-1-метилхинолин метил сульфатом (*PcMStr*), где *M* — Zr, Hf. 1 ммоль соответствующего фталоцианина металла дихлорида помещали в круглодонную колбу объемом 25 мл, добавляли 5 мл бензонитрила и нагревали до 150 °С. В смесь добавляли 0.428 г (1.1 ммоль) 4-[(E)-2-(3,4-дигидроксифенил)винил]-1-метилхинолин метил сульфата. Смесь выдерживали при этой температуре до завершения выделения HCl (около 3 ч). Затем охлаждали, фильтровали, промывали на фильтре несколько раз бензолом, а затем трижды горячим метанолом. Сушили в вакууме при 100 °С.

***PcZr(Str)*.** Данные элементного анализа $C_{51}H_{35}N_9O_6SZr$ (993.19). Вычислено, %: С 61.68, Н 3.55, N 12.69, S 3.23. Найдено, %: С 61.99, Н 3.62, N 11.98, S 2.93. ИК-спектроскопия: 1620 пл, 1590 ср, 1575 ср, 1555 ср, 1535 ср, 1500 ср, 1420 ср, 1360 ср, 1335 с, 1295 д.с, 1275 с, 1220 с, 1165 ср, 1120 с, 1075 с, 995 сл, 955 сл, 895 ср, 830 сл, 780 сл, 750 ср, 740 с, 630 ср. ЭСП (бензонитрил), λ , нм (ϵ): 346 (15000), 623 (9900), 684 (45000).

***PcHf(Str)*.** Данные элементного анализа: $C_{51}H_{35}N_9O_6SHf$ (993.19). Вычислено, %: С 56.70, Н 3.27, N 11.67, S 2.97. Найдено, %: С 55.47, Н 3.48, N 10.93, S 2.22. ИК-спектроскопия: 1610 пл, 1590 ср, 1575 ср, 1555 ср, 1530 ср, 1500 ср, 1420 ср, 1365 ср, 1335 с, 1295 д.с, 1275 с, 1225 с, 1165 ср, 1120 с, 1070 с, 960 сл, 895 ср, 820 сл, 780 сл, 750 ср,

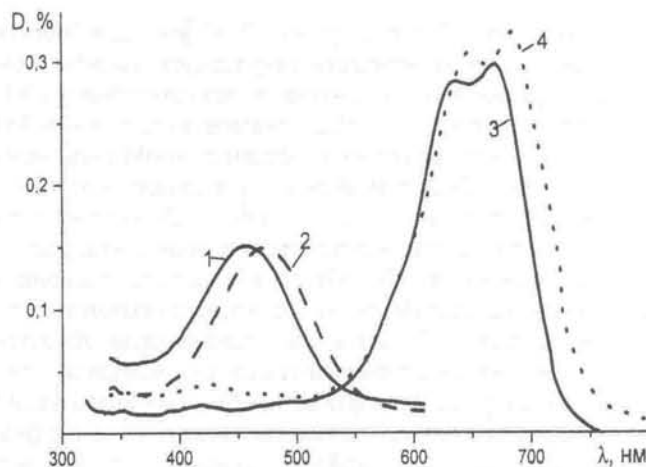
740 с, 690 сл, 630 ср. ЭСП (бензонитрил), λ , нм (ϵ): 345 (20000), 623 (14000), 684 (46000).

Синтез и свойства аксиального лиганда. 4-[(E)-2-(3,4-дигидроксифенил)винил]-1-метилхинолин метилсульфат был получен в две стадии: первая заключалась в кватернизации атома азота 4-метилхинолина диметилсульфатом, последующая — в конденсации образующегося 1,4-диметилхинолин метилсульфата с 3,4-дигидроксibenзальдегидом:



Красители стирилового ряда могут иметь два типа изомеров — *цис*- и *транс*-. По данным ПМР-спектроскопии определено, что в нашем случае синтезирован *транс*-изомер. В слабом поле ПМР-спектра 4-[(E)-2-(3,4-дигидроксифенил)винил]-1-метилхинолина метил сульфата присутствуют сигналы протонов ароматических ядер хинолинового и пирокатехинового фрагментов красителя, а также сигналы протонов стирильной части. Морфология и положение сигналов протонов стирильного фрагмента подтверждают *транс*-изомерию молекулы красителя: при 7.65–7.59 м.д. сигнал (дублет) протона в положении 11 и при 7.31–7.27 м.д. (дублет) протона в положении 10, константы спин-спинового взаимодействия составляют 16.93 и 15.72 Гц соответственно, что характерно для протонов, находящихся в *транс*-конфигурации по отношению друг к другу (12–18 Гц) [11]. Протоны гидроксильных групп находятся в обмене с протонами воды и дают уширенный сигнал при 4.65 м.д.; сигнал протонов метильной группы при кватернизованном атоме азота (синглет) расположен в более сильном поле по отношению к протонам π -сопряженной системы — 4.11 м.д., а сигнал протонов метильной группы метил-сульфат аниона (синглет) находится в области 3.19 м.д.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) 4-[(E)-2-(3,4-дигидроксифенил)винил]-1-метилхинолин метилсульфата, записанные в различных рас-

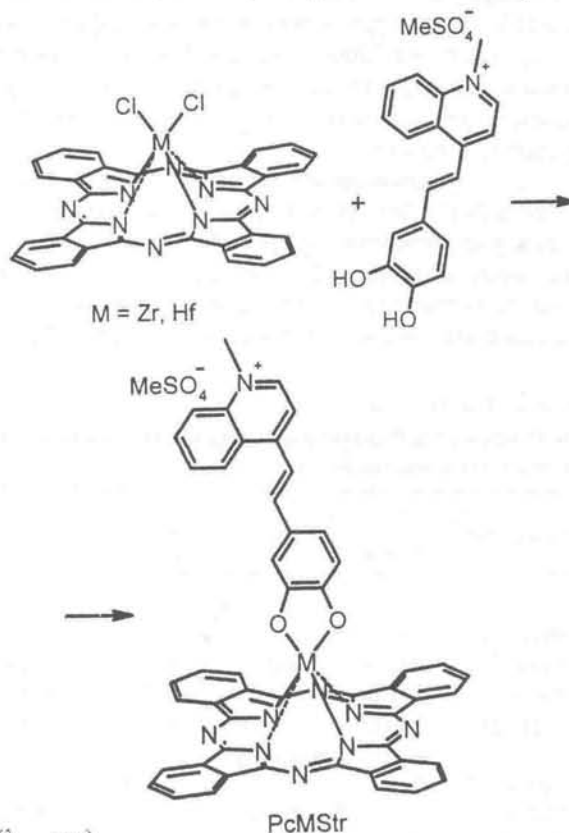


ЭСП 4-[(E)-2-(3,4-дигидроксифенил)винил]-1-метилхинолина метилсульфата: 1 — метанол; 2 — бензонитрил; 3 — ацетонитрил; 4 — диметилформамид.

творителях, представлены на рисунке. Как видно из полученных данных, растворы стирильного красителя обладают сильно выраженным сольватохромным эффектом. Если в метаноле и бензонитриле максимум поглощения находится в области 460 и 470 нм соответственно, то в ацетонитриле и диметилформамиде максимумы поглощения сдвинуты в более длинноволновую область — 670 и 685 нм. Вид флуоресцентных спектров стирила также существенно зависит от природы растворителя (табл. 1). Так, в бензонитриле максимум возбуждения флуоресценции красителя расположен около 470, а эмиссии — при 608 нм; при переходе к ацетонитрилу соответствующие максимумы наблюдаются при 314 и 414 нм. В ДМФА проявляются две полосы излучения — более интенсивная коротковолновая с максимумом около 420 нм и менее интенсивная длинноволновая с максимумом около 710 нм. В целом 4-[(E)-2-(3,4-

дигидроксифенил)винил]-1-метилхинолина метилсульфат проявляет низкую интенсивность флуоресцентного излучения, и при переходе от его растворов в бензонитриле к раствору в метаноле уровень флуоресценции падает примерно на порядок.

Синтез фталоцианиновых комплексов циркония и гафния с аксиальным стирильным лигандом. Как было показано ранее, атомы хлора во фталоцианинах циркония и гафния дихлоридах достаточно легко замещаются на органические лиганды, а наличие пирокатехинового фрагмента в исследуемом красителе позволяет использовать его в качестве аксиального лиганда. Реакцию аксиального замещения проводили в бензонитриле:



Т а б л и ц а 1

Положение максимумов возбуждения (λ_{ex} , нм) и эмиссии (λ_{em} , нм) в спектрах флуоресценции исследуемых соединений

Соединение	Бензонитрил		Ацетонитрил		Метанол		ДМФА	
	λ_{ex}	λ_{em}	λ_{ex}	λ_{em}	λ_{ex}	λ_{em}	λ_{ex}	λ_{em}
Str	467	606	316	414	466	588	340, 608	418, 705
PcZrCl ₂	697	700	687	690	690	694	692	694
PcZrStr	690	696	684	688	684	688	685	690
PcHfCl ₂	698	699	691	693	688	692	692	694
PcHfStr	692	698	682	686	680	684	684	688

Полученные PcZr(Str) и PcHf(Str) охарактеризованы данными ЭСП и ИК-спектроскопии, состав подтвержден данными элементного анализа.

В ИК-спектрах синтезированных комплексов наблюдается исчезновение характеристичных сигналов валентных колебаний связи металл-хлор: $355, 330 \text{ см}^{-1} \nu_{\text{assym, sym}} (\text{Zr-Cl})$, $310, 285 \text{ см}^{-1} \nu_{\text{assym, sym}} (\text{Hf-Cl})$; в то же время появляются сигналы валентных колебаний связи металл-кислород $\nu (\text{Zr-O})$

780 см⁻¹ и ν (Hf–O) 690 см⁻¹; а также валентные и деформационные колебания связей аксиального лиганда. Группа сигналов (мультиплет) в области 1610—1530 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям сопряженных связей ν (C=C) и ν (C=N) стирильного и хинолинового фрагментов аксиального лиганда; при 1420 см⁻¹ возникает слабый сигнал деформационных колебаний δ (C–H) метильной группы, связанной с кватернизованным атомом азота хинолинового фрагмента. Также в области 1220 см⁻¹ наблюдаются валентные колебания связи ν (C–O) пирокатехиновой части красителя, а при 965—955 см⁻¹ появляется слабый сигнал деформационных колебаний связей δ (C–H) стирьбензового фрагмента в *транс*-конфигурации. Колебания при 1360 и 1165 см⁻¹ могут быть отнесены к асимметричным и симметричным валентным колебаниям связей $\nu_{\text{asym, sym}}$ (S=O) метилсульфат аниона.

Спектрально-люминесцентные свойства *PcZr*-(Str) и *PcHf*-(Str). В ЭСП *PcZr*(Str) и *PcHf*(Str), снятых в растворителях бензонитриле, ацетонитриле, метаноле и диметилформамиде (табл. 2), проявляются характерные для систем, содержащих фталоцианины, полосы поглощения — Сорэ (B), Q и

ее сателлит. Сольватохромный эффект для данных комплексов практически отсутствует, то есть природа растворителя оказывает незначительное влияние на положение максимумов поглощения таких смешанолигандных фталоцианиновых комплексов: максимум B-полосы смещается на 3—5 нм, а Q-полосы — до 13 нм (табл. 2). Однако максимум поглощения стирильного фрагмента, расположенный при 430—440 нм в метаноле, ацетонитриле и диметилформамиде, в среде бензонитрила смещается на 70 нм в длинноволновую область.

В спектрах флуоресценции как исходных, так и синтезированных фталоцианиновых комплексов с лигандом наблюдаются две характерные для фталоцианиновых хромофоров полосы [12—15]: менее интенсивная полоса Сорэ с максимумом в области 400 нм и вторая, соответствующая излучению Q-полосы, в области 680—700 нм. В дальнейшем мы приводим данные только длинноволновой полосы, поскольку она является наиболее интенсивной для такого типа соединений (табл. 1). Интенсивность излучения стирильного фрагмента в данных комплексах очень низкая (поэтому ее характеристики не приводятся), соответствующие максимумы возбуждения находятся в области 460, а излучения — при 500 нм. Формы спектров полученных комплексов подобны спектрам исходных фталоцианинов, хотя максимумы последних сдвинуты на 2—8 нм в длинноволновую область, однако уровень флуоресценции отличается незначительно. Для исходных фталоцианинов циркония и гафния Стоксов сдвиг составляет 1—4 нм, в то время как для синтезированных аксиально замещенных комплексов с лигандом он возрастает до 4—6 нм (табл. 1). Наибольшее смещение сигнала в длинноволновую область в спектрах возбуждения и эмиссии флуоресценции, как для исходных (697—698 и 699—700 нм соответственно), так и для аксиально достроенных комплексов (690—692 и 696—698 нм), наблюдается в бензонитриле. *PcZr*(Str) показал среднюю интенсивность флуоресценции (до 400 о.е. в метаноле). Уровень флуоресценции как *PcHfCl₂*, так и *PcHf*(Str) существенно ниже, чем для соответствующих комплексов циркония, что может быть объяснено эффектом "тяжелого" атома.

РЕЗЮМЕ. Отримано нові макроциклічні системи на основі фталоціанінових комплексів елементів IVB групи, які містять позаплощинний стирильний фрагмент 4-[(E)-2-(3,4-дигідроксифеніл)вініл]-1-метилхінолін метилсульфат (*PcM*(Str), де M — Zr, Hf). Досліджено спектрально-люмінесцентні властивості синтезованих сполук. Показано вплив введенного стирильного фрагменту на електронні властивості системи в цілому.

Т а б л и ц а 2

ЭСП исходных фталоцианиновых комплексов и *PcM*Str в различных растворителях

Комплекс	B- λ, нм	Str	λ, нм	
			Сателлит	Q-
Ацетонитрил				
PcZrCl ₂	334.0	—	635.0	672.0
PcZrStr	339.0	435.0	614.0	677.0
PcHfCl ₂	341.0	—	637.0	671.5
PcHfStr	340.0	430.0	612.0	675.0
Бензонитрил				
PcZrCl ₂	343.0	—	637.0	682.5
PcZrStr	—	499.0	621.5	690.0
PcHfCl ₂	344.0	—	637.0	672.0
PcHfStr	343.0	481.5	620.0	690.0
ДМФА				
PcZrCl ₂	340.0	—	638.0	677.5
PcZrStr	344.0	429.0	620.0	682.5
PcHfCl ₂	335.0	—	637.0	672.0
PcHfStr	341.0	440.5	614.0	679.0
Метанол				
PcZrCl ₂	338.0	—	614.5	679.0
PcZrSt	338.5	430.0	617.0	680.7
PcHfCl ₂	341.0	—	612.0	677.0
PcHfStr	342.0	430.0	612.0	679.0

SUMMARY. The new macrocyclic systems on base of phthalocyanine complexes of IVB group elements have been obtained that contain out plane coordinated 4-[(E)-2-(3,4-dihydroxyphenyl)vinyl]-1-methylquinolinium methyl sulphate fragment. Spectral-luminescent properties of the synthesized compounds have been investigated. Influence of the introducing styryl fragment on electronic properties of the system as a whole is exhibited.

1. McKeown N.B. Phthalocyanine Materials – Synthesis, Structure, and Function. -Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
2. Томачинская Л.А., Черний В.Я., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -2000. -66, № 6. -С. 65—67.
3. Черний В.Я., Томачинская Л.А., Герасимчук Ю.С. и др. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 3. -С. 9—11.
4. Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Volkov S.V. // J. Porphyrins Phthalocyanines. -2001. -5, № 10. -P. 731—735.
5. Tomachynski L., Chernii V., Gorbenko H. et al. //

- Chemistry & Biodiversity. -2004. -1. -P. 862—867.
6. Томачинская Л.А., Горбенко Е.Н., Филоненко В.В. и др. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 3. -С. 11—13.
7. Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Volkov S.V. // J. Porphyrins Phthalocyanines. -2002. -6, № 2. -P. 114—121.
8. Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Korobko S.V. et al. // Inorg. Chem. (Communication). -2005. -44, № 4. -P. 822—824.
9. Томачинская Л.А., Черний В.Я., Волков С.В. // Журн. неорган. химии. -2002. -47, № 2. -С. 254—257.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. -М.: Мир, 1976. -С. 437—444.
11. Гордон А., Форд Р. Там же. -М.: Мир, 1976. -С. 300—303.
12. Kimura M., Narikawa H., Ohta K. et al. // Chem. Mater. -2002. -14. -P. 2711—2717.
13. Ogunsipe A., Maree D., Nyokong T. // J. Molecular Structure. -2003. -650. -P. 131—140.
14. Ogunsipe A., Nyokong T. // Ibid. -2004. -689. -P. 89—97.
15. Wrobel D., Boguta A. // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. -2002. -150. -P. 67—76.

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

Поступила 06.06.2005

Институт молекулярной биологии и генетики НАН Украины, Киев

УДК 541.48 : 541.123.1.— 143 : 548.73

В.С. Наумов *

МЕЖЗОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ И "ХВОСТ" ПОГЛОЩЕНИЯ УРБАХА В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РАСПЛАВАХ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

На основании электронных спектров поглощения расплавов ГЩМ показано, что изменение формы их края поглощения позволяет точно передать эмпирическую связь между коэффициентом поглощения и температурой. Характеристики расплавов ГЩМ подтверждают, что при температурах 600—900 °С экспоненциальный хвост показателя поглощения в таких неупорядоченных системах связан с наличием пологого спектра флуктуирующих электронных уровней, простирающихся в запрещенную зону. Показано, что в ряду расплавов ГЩМ значение коэффициента поглощения на "хвостах" спектральных кривых уменьшается от LiCl к CsCl и от LiCl к LiI.

Изучение электронных явлений в неупорядоченных системах — жидких и аморфных полупроводниках, жидких металлах — уже многие годы занимает одно из центральных мест в физике конденсированной среды. Поэтому к настоящему времени сложились основные представления об особенностях электронных процессов в перечисленных выше классах веществ, о структуре их электрического спектра, о поглощении света и некоторых явлениях переноса. Однако из этого

рассмотрения физики конденсированного состояния выпал достаточно широкий класс веществ — солевых ионных соединений. Учитывая целенаправленное использование расплавленных солей во многих современных областях техники, возрастают требования к более углубленному изучению их электронного состояния.

Оптические спектры поглощения конденсированных материалов имеют такое же значение для описания химической связи в этих системах,

* В.С. Наумов — канд. хим. наук (1981), аспирант С.В. Волкова (1977—1980).

как и атомные спектры — для понимания строения атома. В настоящее время предложены корректные модели, объясняющие оптические переходы и природу химической связи в кристаллах и расплавах переходных металлов [1]. Однако несмотря на установившиеся представления об электронном строении, например, кристаллов галогенидов щелочных металлов (ГЩМ), подобное изучение их расплавов не нашло должного продолжения. Вместе с тем при исследовании расплавов ГЩМ приходится сталкиваться с рядом фундаментальных трудностей. С одной стороны, частицы солевого расплава, как и кристалла, несут на себе электрический заряд и их взаимодействие определяется электростатическими силами, а с другой, эти вещества — типичные представители неупорядоченных структур. В связи с хорошей изученностью ГЩМ в газообразном и твердом состояниях [1, 2] расплавы этих солей представляют неисследованное поле для проверки тех или иных моделей строения неупорядоченных веществ при высокой температуре.

Цель данной работы — на основе известных экспериментальных данных рассмотреть влияние структурного беспорядка на характер края оптического поглощения расплавов ГЩМ; проанализировать с единой точки зрения наблюдаемое в кристаллах и расплавах ГЩМ правило Урбаха, объяснить его выполнимость на "хвостах" зон электронных состояний в таких неупорядоченных системах (определение зависимости показателя поглощения от длины волны).

В то время как спектры поглощения щелочно-галогенидных кристаллов содержат набор уширенных полос различной энергии в интервале волн 160—230 нм [2, 3], спектры поглощения расплавов имеют резко очерченный длинноволновой край собственного поглощения с максимальным коэффициентом поглощения на кривой 10^5 — 10^6 см⁻¹. При этом полосы поглощения расплавов ГЩМ не имеют каких-либо дополнительных максимумов в ближней УФ-части спектра, а характеризуются в ней лишь крутой бесструктурной полосой края поглощения с сильно размытой длинноволновой границей спектра, простирающейся в виде "хвоста" поглощения. Общей особенностью оптических свойств ГЩМ является закономерное смещение края поглощения в длинноволновую область при переходе от LiX к CsX, где X — Cl, Br, I (рис. 1). Спектрально-температурное поведение рассматриваемых сред подчиняется правилу Урбаха.

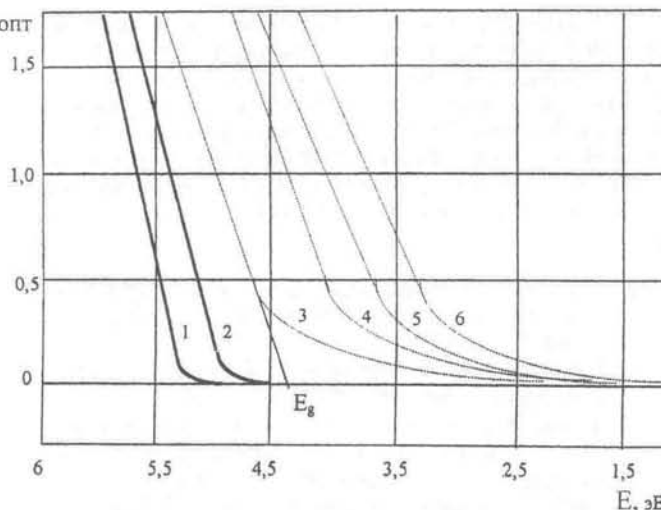


Рис. 1. ЭСП расплавов ГЩМ: 1 — LiCl (953 K); 2 — CsCl (953 K); 3 — LiBr (873 K); 4 — RbBr (773 K); 5 — LiI (923 K); 6 — CsI (923 K).

В расплавах хлоридов щелочных металлов с ростом температуры электронные спектры поглощения смещаются в длинноволновую область. На рис. 2 [4] приведены температурные зависимости ЭСП расплавов KCl, RbCl и CsCl. В исследуемом интервале температур с ее ростом спектры поглощения заметно смещаются в длинноволновую область, при этом наклон кривых поглощения расплавов хлоридов щелочных металлов остается практически постоянным — с пределом

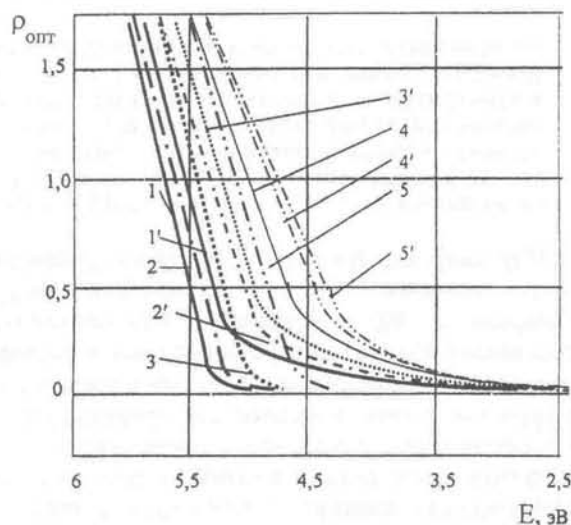


Рис. 2. Температурная зависимость ЭСП расплавов ГЩМ: 1, 1' — LiCl (953, 1053 K); 2, 2' — RbCl (973, 1053 K); 3, 3' — CsCl (953, 1053 K); 4, 4' — LiBr (873, 963 K); 5, 5' — LiI (923, 1010 K).

разброса ~2–3 %. Такие же сдвиги были отмечены для расплавов других ГЦМ, что подтверждает связь батохромного сдвига с резким позиционным разупорядочением при плавлении ГЦМ. Наконец, симбатности между батохромными сдвигами полос поглощения при плавлении, которые связаны с плотностью расплавов ГЦМ, то есть со степенью разупорядочения расплава и параметрами ближнего порядка, показывает, что вблизи точки кристаллизации расплава различие экспериментальных и расчетных данных составляет не более 1–2 % [1,5]. Таким образом, в данном случае не имеет значения, является ли вещество жидким или твердым, так как в обоих случаях применимы одни и те же теоретические представления.

Удлинение "хвоста" поглощения на спектральных кривых и его протяженность в область низких энергий характеризуют степень беспорядка в системе.

В условиях симбатности батохромного сдвига полос поглощения при плавлении и плотности расплавов ГЦМ при различии экспериментальных и расчетных данных в 1–2 % можно принять, что параллельный сдвиг края поглощения, являющийся функцией температуры ($h\nu(T)$), будет совпадать с температурным изменением ширины оптической щели расплава $E_g(T)$. Температурные эффекты в выражении (6) [4] для кристаллов и расплавов определенным образом учитываются через ширину запрещенной зоны, для которой в пределах высоких температур может быть использована ее линейная зависимость от температуры [1, 2, 5]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \beta(T), \quad (1)$$

здесь $E_g(0)$ — ширина запрещенной зоны при нулевой температуре кристалла ГЦМ; $\beta = dE_g/dT$ — температурный коэффициент ширины запрещенной зоны.

В области низких температур, например, для кристаллов ГЦМ, $E_g(T)$ не обязательно является линейной функцией [1, 2]. В общем случае температурная граница применимости данного выражения определяется теми модельными представлениями, которые используются для описания $E_g(T)$.

Экспериментально наблюдаемое температурное смещение кривой поглощения является типичным для большинства кристаллических и неупорядоченных веществ [6]. Данный факт свидетельствует о том, что в длинноволновом сдвиге края оптического поглощения расплавов заметную роль играет тепловое разупорядочение.

Во многих неупорядоченных материалах не-

деформированный край фундаментального поглощения имеет экспоненциальную форму, которая описывается эмпирическим правилом Урбаха. В настоящее время общепризнано, что наличие урбаховского "хвоста" в указанных веществах непосредственно связано с присущим этим системам структурным беспорядком [7], и в отдельных случаях предложены успешные объяснения его происхождения [8,9].

Экспоненциальная зависимость коэффициента поглощения в УФ-области края пропускания может быть в общем виде выражена формулой Урбаха [9]:

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \exp \left[\frac{h\nu - E_g(T)}{E_0(T, X)} \right]. \quad (2)$$

Функция $E_0(T, X)$ является мерой беспорядка, присущего системе, а X — параметр, определяющий топологическое разупорядочение через смещение атомов от положения равновесия и отражающий в общем случае структурное разупорядочение; α_0 — постоянная; $E_g(T)$ — функция ширины запрещенной зоны, определяемая экспериментально.

Ширину запрещенной зоны как функцию температуры можно получить путем подгонки к температурной зависимости оптической энергетической щели E_g по выражению:

$$[\alpha(E, T)]^{1/2} = C[h\nu - E_g(T)], \quad (3)$$

где $C = 6.9 \text{ (эВ} \cdot \text{мкм)}^{-1/2}$ — константа.

Из уравнений (2) и (3) можно получить $E_g(T)$ и $E_0(T)$. В соответствии с (1) температурный коэффициент $\beta = dE_g/dT$ может быть определен по наклону экспериментальной зависимости $E_g(T)$.

При стандартной интерпретации края Урбаха для кристаллических ГЦМ ширина поглощения E_0 пропорциональна $\alpha \langle U^2 \rangle_T$, где U — смещение атомов от равновесных положений [10]. Влияние структурного разупорядочения учитывают, предполагая, что

$$E_0(T, X) \approx \{ \langle U^2 \rangle_T + \langle U^2 \rangle_X \}, \quad (4)$$

где $\langle U^2 \rangle_X$ — вклад топологического разупорядочения в среднеквадратичное отклонение атомов от идеально упорядоченной кристаллической конфигурации. Так как при плавлении кристаллов ГЦМ реализуется преимущественно тепловое разупорядочение ионной решетки, то $\langle U^2 \rangle_T \gg \langle U^2 \rangle_X$ и $E_0(T, X) = \gamma' kT$, где γ' — некоторая константа. Подстановка последнего равенства в (2) приводит к известному уравнению края Урбаха для щелочно-галогидных кристаллов [3]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[\frac{\gamma'(h\nu - E_g)}{kT} \right]. \quad (5)$$

Если принять, что температурная зависимость ширины запрещенной зоны описывается линейным уравнением $E_g = E_g(0) - \beta T$, то коэффициент края поглощения, соответствующий правилу Урбаха для расплавов, запишется в виде:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left\{ \frac{\gamma'[h\nu - E_g(0) - \beta T]}{kT} \right\}. \quad (6)$$

Наблюдаемое совпадение этой формулы с ранее приведенным уравнением (5) для кристаллов ГЦМ вполне закономерно, так как между кристаллами и расплавами одноименных веществ существует скорее количественное, чем качественное различие.

Сравнение положения края полос поглощения расплавов и кристаллов ГЦМ в зависимости от температуры показало [1, 4], что температурные коэффициенты для таких фазовых состояний существенно различаются. При нагревании уменьшение коэффициента поглощения в максимуме полосы поглощения кристаллов может быть обусловлено, главным образом, структурой энергетических зон [10]. Поэтому коэффициент поглощения в кристаллах относительно слабо зависит от температуры и в основном связан с межзонным взаимодействием и структурными изменениями в ближайшем окружении ионов. В отличие от кристаллов в расплавах наблюдается более высокое значение температурного коэффициента. Так, при расчетах температурного коэффициента в кристаллическом приближении мы должны были бы наблюдать при повышении температуры на 1000 °С смещение полосы поглощения на 0.7—0.9 эВ, в то время как действительное смещение для расплавов составляет 1—2 эВ.

Ряд качественных характеристик в энергетическом спектре электронов при переходе от кристалла к расплаву приведен в работе [4]. По степени заселенности электронных уровней структурных частиц расплавы ГЦМ можно отнести к жидким изоляторам, особенностью оптических свойств которых является наличие длинноволнового пологого хвоста поглощения. Это позволяет предполагать, что расплавленные ГЦМ имеют намного более высокие концентрации электронных носителей в традиционно запрещенных электронных состояниях, чем кристаллы.

Потеря дальнего порядка в жидком состоянии позволяет рассматривать ионный расплав как непрерывную неупорядоченную среду. Использо-

вание данного представления наиболее оправдано при изучении таких систем методом электромагнитного излучения, что позволяет по коэффициенту поглощения отразить их сложные структурные характеристики беспорядка. Для обоснования этого вывода обратимся к ряду теоретических положений.

Рассмотрим распределение плотности электронных состояний $\rho(\epsilon)$ по аналогии с [5, 6]:

$$\int \rho(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = n,$$

где $f(\epsilon) = [\exp(\epsilon/\Theta) - 1]^{-1}$ — функция распределения; $\Theta = kT$; $\rho(\epsilon)$ — плотность состояний в системе, то есть число разрешенных состояний в интервале энергии $\rho(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$; n — число электронов в единице объема. E_F — энергия Ферми или $\mu(\Theta)$ — уровень химического потенциала. Поскольку $E_{\text{зап}} \gg kT$, ясно, что переход носителей заряда (электронов) через запрещенную зону создается в основном не термическим возбуждением, а оптическими переходами.

Вид функции $\rho(\epsilon)$ определяет характер энергетического спектра электронов рассматриваемой системы: в расплавах стехиометрического состава в валентной зоне (ВЗ) и зоне проводимости (ЗП) величина $\rho(\epsilon)$ отлична от нуля и плавно переходит из каждой из этих зон в запрещенную зону в виде "хвоста" плотности состояний. Тогда энергетический спектр индивидуального расплава ГЦМ можно рассматривать как область, в которой не происходит перекрывание "хвостов" плотности электронных состояний валентной зоны и зоны проводимости (рис. 3, б). В этом случае локальное поляризационное взаимодействие между катионами и анионами солевого расплава может приводить к крупномасштабным флуктуациям потенциальной энергии электронов (радиус R_c порядка 10^{-7} см), видоизменяя их энергетический спектр, например, случайным образом искривляя энергетические зоны [5].

Для гладкого вида случайных полей, в соответствии с тем, зависит или не зависит флуктуация потенциальной энергии электрона от локального расположения атомов неупорядоченной структуры, могут реализоваться следующие возможности. Например, потенциальные энергии электронов зоны проводимости и валентной зоны описываются функциями одного вида: $U_c(\mathbf{x}) = U_v(\mathbf{x})$ (ковариантное поле) и $U_c(\mathbf{x}) \neq U_v(\mathbf{x})$, когда флуктуации потенциальной энергии электрона влекут за собой и флуктуации ширины запрещенной зоны. Они связаны с туннелированием электрона через за-

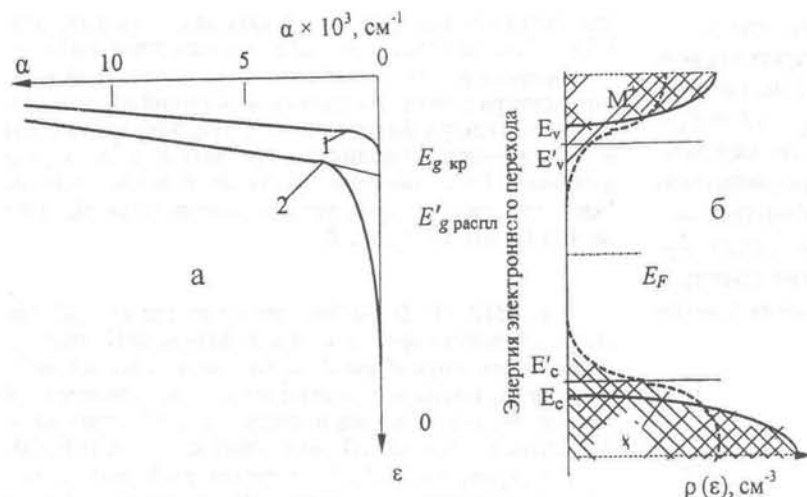


Рис. 3. Схема энергетической щели и плотности электронных состояний в расплавах ГЦМ (на примере LiCl): а — зависимость коэффициента поглощения от оптической энергии в кристалле (1) и расплаве (2) LiCl; б — образование "хвостов" плотности электронных состояний в расплаве LiCl.

прещенную зону, вероятность перехода которого зависит от энергии поглощенного света.

Проведенные нами методом Р. Догондзе [11] оценки флуктуации потенциальной энергии позволяют предполагать, что эта величина для расплавов ГЦМ составляет 0.7—1.0 эВ, то есть соизмерима с $2kT$. Это приводит к сужению запрещенной зоны и сильному размыванию ее границ. Данные модельные представления находят подтверждение при экспериментальном определении коэффициента межзонного поглощения света — в сдвиге и размывании красной границы поглощения света.

Коэффициент поглощения весьма чувствителен к поведению плотности состояний вблизи зон и, следовательно, к вероятности появления флуктуации, соответствующей тем или иным уровням. В соответствии с этим, частотная зависимость коэффициента поглощения повторяет или отличается от энергетической зависимости плотности состояний. При сдвиге и размывании края полосы поглощения расплава в красную область спектра ("хвоста" поглощения Урбаха) это соответствует постепенному убыванию плотности электронных состояний в глубь запрещенной зоны. По определению коэффициента поглощения [8]

$$\alpha(h\nu) = A \sum_i P_{if}(\rho_i - \rho_f), \quad (7)$$

поглощение фотона с заданной энергией $h\nu$ пропорционально вероятности P_{if} перехода из начального состояния плотности электронных уров-

ней ρ_i в конечное ρ_f . Подобно (7), это может быть определено формулой [4]:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (8)$$

которая не связана с какими-либо частными модельными представлениями.

Экспоненциальная зависимость плотности электронных состояний от температуры [6] (отражающей разупорядоченность структуры расплава) предполагает существование такой же зависимости в "хвосте" спектральной кривой для показателя поглощения, которая соответствует известной формуле Урбаха [8, 9]. Подставляя все найденные значения в формулу (8), можно определить зависимость коэффициента поглощения от энергии:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\gamma \frac{h\nu - h\nu_0}{kT}\right)^{1/2}, \quad (9)$$

где $h\nu_0$ — эмпирическая константа, соответствующая значению энергии прямой, проведенной по касательной к ППЗ, α_0 — эмпирическая константа, соответствующая значению коэффициента поглощения в точке отрыва касательной от ППЗ, γ — константа, определяющая угол наклона экспоненциальной кривой. Эти эмпирические константы индивидуальны для каждой соли и, по-видимому, имеют сложную зависимость от состава соли и температуры расплава.

Используя приведенную выше формулу (6) зависимости коэффициента поглощения от энергии с коэффициентом γ , меняющимся от 4 до 2 при переходе от расплава LiCl к CsCl, и машинную обработку экспериментальных кривых, мы установили, что эти кривые, как показано и в работе [7], хорошо описываются формулой:

$$\rho(h\nu) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m}{\hbar}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(\frac{h\nu - E_g - \Delta E}{kT}\right) (h\nu - E_g - \Delta E)^{1/2}, \quad (10)$$

которая после подстановки в нее необходимых величин в определенной степени отражает переход от кристаллов к расплаву, то есть подчиняется правилу Урбаха [11]:

$$\frac{d(\ln \alpha)}{d(h\nu)} = \frac{1}{kT}.$$

Здесь ΔE учитывает изменение энергии электронных уровней анионов X^- при их термическом возбуждении и случайном характере потенциала межионного взаимодействия; $E_g - \Delta E = E_c - E'_v = E_{g \text{ распл}}$ — уровни энергии щели подвижности расплава; T — температура регистрации спектра расплава; k — постоянная Больцмана.

В этом случае край полосы поглощения будет определяться как точка, где наклон спектральной кривой коэффициента поглощения максимален. Тогда

$$\frac{d^2\alpha}{d(h\nu)^2} = 0. \quad (11)$$

Из уравнений (5)–(7) для края полосы переноса заряда получаем:

$$\exp \gamma(E_g - h\nu_0) = 1,$$

где параметр $h\nu_0$ эквивалентен энергии, выраженной в длинах волн (нм) или энергиях (эВ), на оси абсцисс в точке пересечения ее касательной, проведенной вдоль резкой границы полосы края поглощения спектральной кривой. Расчеты показывают, что данное значение энергии, без учета флуктуаций электронной плотности вблизи границ зон, соответствует ширине запрещенной зоны (E_0) солевого расплава.

Таким образом, в настоящей работе на основе представления о динамическом характере структурного беспорядка приведено уравнение для коэффициента поглощения края фундаментальной полосы в расплавах ГЦМ. Дано описание "хвоста" Урбаха и спектрально-температурное поведение динамически неупорядоченных материалов. Показано, что в ряду расплавов ГЦМ значение коэффициента поглощения на хвостах спектральных кривых уменьшается от LiCl к CsCl и от LiCl к LiI.

РЕЗЮМЕ. На основі електронних спектрів поглинання розплавів ГЛМ показано, що зміна форми краю поглинання досліджених сольових розплавів дозволяє точно передати емпіричний зв'язок між коефіцієнтом

поглинання і температурою. Характеристики розплавів ГЛМ підтверджують, що при температурах 600–900 °С експоненційний "хвіст" показника поглинання в таких неупорядкованих системах пов'язаний з наявністю пологого спектру флюктуючих електронних рівнів, що простягається в заборонену зону. Показано, що в ряду розплавів ГЛМ значення коефіцієнта поглинання на "хвостах" спектральних кривих зменшується від LiCl до CsCl і від LiCl до LiI.

SUMMARY. It has been shown on the basis of electronic absorption spectra of alkali halides (AH) that the change in the shape of the absorption edge of the salt melts investigated allows one to exactly reproduce the empirical relation between absorption coefficient and temperature. The characteristics of AH melts confirm that at 600–900 °C the exponential tail of absorption coefficient in such disordered systems is associated with the presence of a flat spectrum of fluctuating electronic levels, which extend into forbidden band. It has been shown that in a series of AH melts, the value of absorption coefficient at the tails of spectral curves decreases from LiCl to CsCl and from LiCl to LiI.

1. Волков С.В., Яцимирский К.Б. Спектроскопия расплавленных солей. - Киев: Наук. думка, 1977.
2. Мотт Н., Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах. - М.: Изд-во иностр. лит., 1950.
3. Зейтц Ф. Современная теория твердого тела. - М.: Л.: Изд-во иностр. лит., 1949.
4. Наумов В.С. // Расплавы. - 2003. - № 4. - С. 38–48.
5. Бонч-Бруевич В.Л., Калашиников С.Г. Физика полупроводников. - М.: Наука, 1977.
6. Джонсон Е. // Оптические свойства полупроводников / Под ред. Р. Уиллардсона и А. Бира. - М.: Мир, 1970. - С. 166.
7. Бонч-Бруевич В.Л., Звягин И.П., Кайнер Р. и др. Электронная теория неупорядоченных полупроводников. - М.: Наука, 1981.
8. Меден А., Шо М. Физика и применение аморфных полупроводников. - М.: Мир, 1991.
9. Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. - М.: Мир, 1982.
10. Наумов В.С. // Расплавы. - 2004. - № 3. - С. 86–93.
11. Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. // Сб.: Физическая химия. Кинетика (Итоги науки и техники). - М.: ВИНТИ, 1973. - Т. 2. - С. 5–206.

Уральский государственный технический университет "УПИ", Екатеринбург, Россия

Поступила 10.06.2005

V.L. Kolesnichenko*, V. Vu, G. Goloverda

**PREPARATION OF COLLOIDAL METALS
OF IRON GROUP WITH UNCAPPED SURFACE IN POLAR APROTIC MEDIUM**

A novel method of preparation of the nanoscale Fe, Co and Ni metals in colloidal form and as nanopowders is based on reduction of metal halides with sodium naphthalide in solutions of N-methyl pyrrolidone (NMPO). Room temperature reactions followed by solution annealing at 170–200 °C result in formation of uncapped nanoparticles of iron and cobalt metals and nickel carbide Ni_3C . Colloidal metallic nickel was obtained in reaction of colloidal iron with NiCl_2 in NMPO solutions. The surface of the obtained metallic nanoparticles is capable of chemical derivatization; their post-synthesis reaction with oleic acid resulted in hydrocarbon-soluble products.

Searching for convenient methods of preparation of colloidal metals represents chemist's efforts with a long history. One of the older tasks relates to catalysis with the emphasis on heavy transition metals. Most of the developed methods for preparation of their colloids are based on the facile reduction of metal cations possessing high reduction potentials, which could be easily done in aqueous solutions. Nowadays, a broader range of applications determined the demand for more electropositive metals in colloidal state. New tasks appear to be more challenging as they require protection from oxygen and using stronger reducing agents. Water as a solvent becomes less suitable, especially for more reactive metals. The highest reducing power has been approached in the systems utilizing lithium [1–3] or sodium [4, 5] naphthalides, and alkali and electride anions [6–9]. Reduction of metal cations is typically performed in solvents with low polarity, hydrocarbons or ethers such as THF, glyme, diglyme, dimethyl ether, etc. Such active metals as alkaline earths (Mg, Ca), lanthanides and actinides have been obtained by these methods as fine powders.

In this paper we report a new facile method for preparation of the nanoscale metals in colloidal form and as nanopowders. The new method is applicable to relatively active metals and, importantly, allows the post-synthesis surface chemistry. We performed reduction of anhydrous metal chlorides and bromides with sodium naphthalide using one of the "supersolvents", N-methyl pyrrolidone (NMPO), as a reaction and colloid-forming medium. Capping ligands or surfactants are not necessary in this method since the solvent and ionic by-products provide a sufficient colloid stabilization. As we have demonstrated, the nanoparticles of metals isolated from these colloids possess active surface allowing its derivatization with the desired capping ligands. The pro-

posed method will be useful for the development of new catalysts, as well as functional materials for microelectronics, information storage and for biology and medicine.

The reagents and solvents were purchased: anhydrous iron (II) chloride, cobalt (II) bromide and nickel (II) chloride from Alfa Aesar, naphthalene, anhydrous 1-methyl pyrrolidinone, tetrahydronaphthalene and decahydronaphthalene from Aldrich, sodium from Fisher Scientific. All manipulations were performed in the atmosphere of ultrapure nitrogen in a glovebox of the Vacuum Atmospheres Company (VAC). Dynamic Light Scattering (DLS) experiments were performed on Malvern Zetasizer Nano instrument. Powder X-ray diffraction studies were performed on Scintag, XDS 2000 diffractometer ($\text{CuK}\alpha$ radiation). Transmission Electron Microscopy studies were performed on JEOL 2011 TEM instrument.

In a typical preparation, 5 mmol of anhydrous metal chloride (or bromide) dissolved in 50 mL of N-methyl pyrrolidone (NMPO); 10 mmol of flattened sodium metal and 15 mmol of naphthalene dissolved in 50 mL of NMPO (usually dissolution at room temperature is completed in 1.5–2 h). Both solutions are centrifuged prior to mixing in order to separate possible contaminants. The second solution is rapidly added to the first one at room temperature under intensive stirring. After several hours, the solution is centrifuged in order to separate precipitated sodium chloride and possible agglomerated metal. Thermal treatment is done in Kjeldahl flasks heated with heating mantle at high voltage output to maintain ~10 deg/min rate. Intensive stirring is maintained during the experiment. After cooling, the precipitation is initiated by adding tetralin and decalin to NMPO colloids; the precipitates are washed with tetralin and decalin and dried in vacuum. Sur-

* V.L. Kolesnichenko (В.Л. Колесниченко) — канд. хим. наук (1986), работал с С.В. Волковым с 1979 по 2000 г.

face derivatization is done by treatment of the original NMPO colloid or freshly precipitated powders with excess of the desired capping ligand.

Formation of colloidal metals by reduction of metal ions in solutions of N-methyl pyrrolidone was studied at room temperature followed by elevated temperature treatment. The reduction reaction takes place instantly upon addition of sodium naphthalide solution to a metal salt solution, resulting in formation of brown-black fluids with no visible light scattering properties. The obtained liquids contained 0.05 mol/L of metals; growth of colloidal particles in these solutions was monitored by the Dynamic Light Scattering method. Initial measurements were performed within 30 min after mixing of the reagents, indicating the presence of 2–3 nm particles in solutions. The dynamic nature of these solutions was evidenced by enlargement of these particles in time; the 24-hour-old solutions contained 3–4 nm particles. In the next step, the obtained solutions were thermally treated to promote the nanocrystal growth. In all experiments the temperature was raised with a high rate of ~10 deg/min, ending at 200 °C, which

is close to the boiling point of NMPO (202 °C) at atmospheric pressure. Iron colloids remained transparent (in thin layer) throughout 20–30-min experiments; the DLS studies showed the presence of 4.5–5 nm particles (fig. 1).

Cobalt colloids exhibited some light scattering at 190–200 °C within 1–2 min (fig. 2); however nickel colloids showed a sign of decomposition sooner than others producing suspensions of black solid at as low temperature as 180–190 °C.

In order to identify the products of the reactions, the colloids were heated at 200–202 °C for 30 min followed by cooling to room temperature and isolation of the solids. Iron colloids appeared to be more stable than others again; in order to facilitate precipitation, it was necessary to add a non-polar solvent tetralin. The obtained precipitates were strongly magnetic (this property was used for their separation from solutions) and air-sensitive. Cobalt-containing colloids did not require any precipitation assistance and produced solids with pronounced magnetic properties with no tetralin added. The solids obtained from colloids of nickel surprisingly appeared to be non-magnetic.

The X-ray diffractometry studies of the obtained solids (the samples were protected from oxidation with polymeric film) showed that nickel-containing product is actually hcp-structured nickel carbide Ni_3C mixed with NaCl (fig. 3).

Powders obtained from cobalt colloids showed only weak diffraction, presumably attributed to metallic cobalt. Iron-containing powders in our experiments appeared to be amorphous. Attempts to examine these powders under open air (to eliminate sensitivity loss due to protecting film) resulted in immediate exothermic oxidation. In order to obtain stronger evidence of the metallic nature of the iron and cobalt products, both solids were annealed at 600 °C in vacuum. Both products showed sharp peaks in their X-ray diffractograms, corresponding to cubic iron and cobalt metals (figs. 4, 5).

Since metallic nickel did not form in our reaction sys-

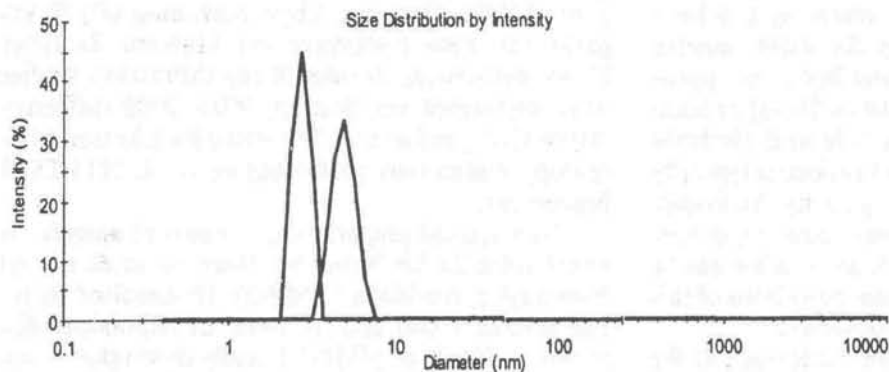


Fig. 1. Dynamic Light Scattering spectra of iron colloids: 2.71 nm — room-temperature product; 4.84 nm — colloid after heating at 200 °C.

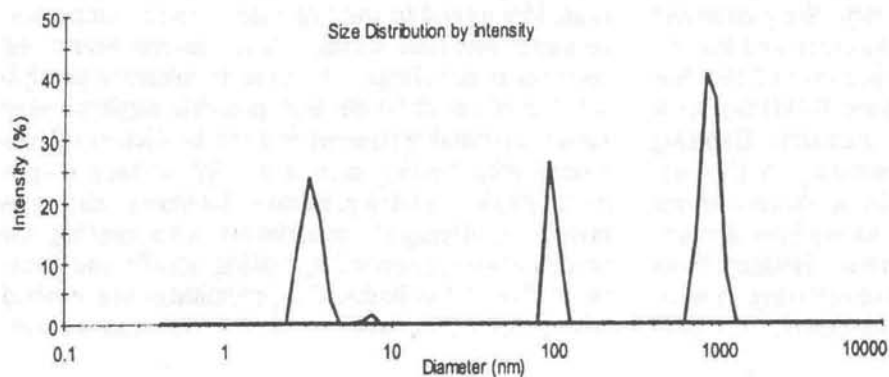


Fig. 2. Dynamic Light Scattering spectra of cobalt colloids: 3.25 and 96 nm — room-temperature product; 880 nm — colloid after heating at 170 °C.

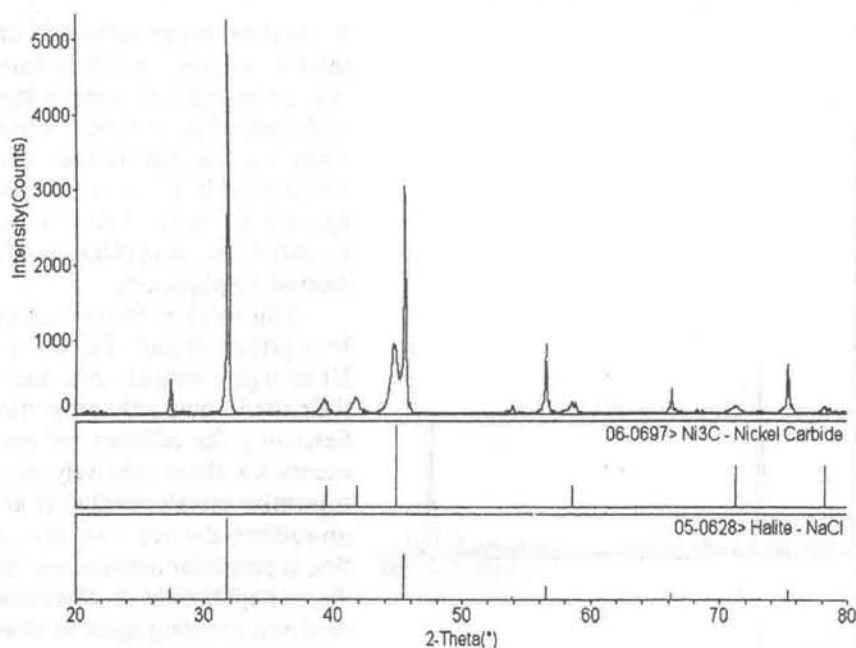


Fig. 3. X-ray diffractogram of the powders obtained from nickel precursors.

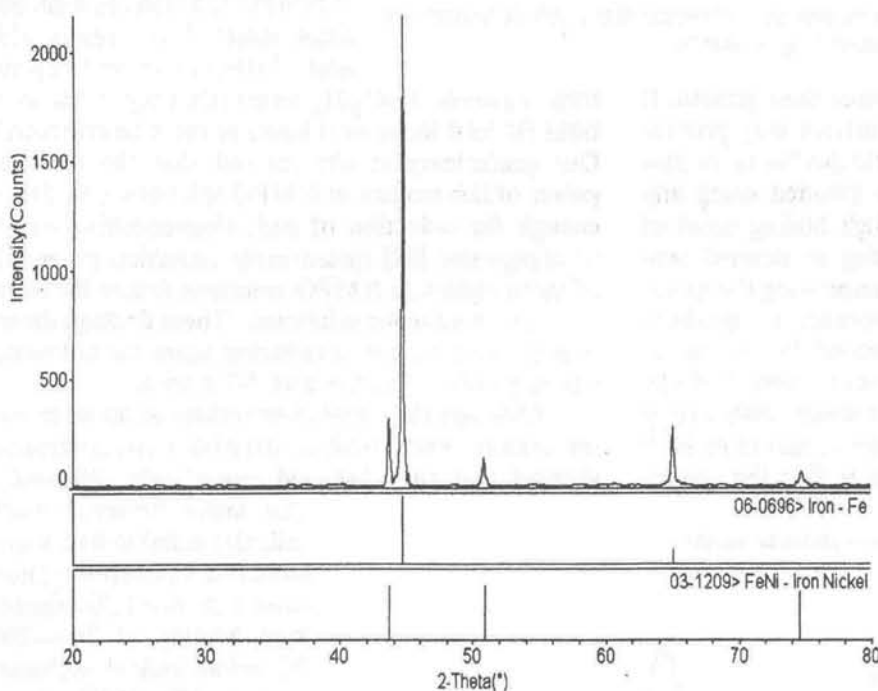


Fig. 4. X-ray diffractogram of the powders obtained from iron precursors after annealing at 600 °C. Additional low-intensity pattern is attributed to Ni added in order to passivate the surface of iron.

tem, we attempted to obtain it by reacting the iron colloid with NiCl_2 in NMPO solution. Monitoring the reaction by Dynamic Light Scattering revealed that the original 5 nm particles were consumed

capability to solvate ions ($DN=27.3$), which enables it to dissolve simple metal salts and to promote their dissociation. We presumed that NMPO as a strong donor may link to the surface of the growing

and that the newly formed scattering species had a size of 120 nm (fig. 6). The precipitates obtained from these colloids by heating at 200–202 °C for 30 min, were magnetic and showed X-ray diffraction peaks of fcc-structured metallic nickel (fig. 7).

In order to examine the surface reactivity of the obtained nanocrystalline iron and cobalt, we performed their reaction with oleic acid at ambient conditions. The products were insoluble in NMPO, but readily soluble in hydrocarbons, which could be expected based on solvent polarity considerations. These surface-derivatized products did not lose their capping ligand upon treatment with NMPO, despite the fact that oleic acid is soluble in this solvent.

Iron and cobalt were characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM). Hydrocarbon (tetralin) colloids of both metals (capped with oleic acid) were used for depositing monolayers of nanoparticles on the TEM grid. Iron formed ordered assemblies of 5 nm uniform particles (fig. 8); cobalt formed nanoparticles with broad size distribution. These results correlate with the Dynamic Light Scattering results obtained on the original thermally treated NMPO colloids (fig. 1).

This paper reports details of a new technique for the synthesis of colloidal metals, which is applicable to relatively electropositive metals. The room-temperature reduction of anhydrous metal halides is performed in solutions of polar aprotic solvent N-methyl pyrrolidone (NMPO), which plays vital role in this method. This solvent has a high dielectric constant $\epsilon=32.6$ and

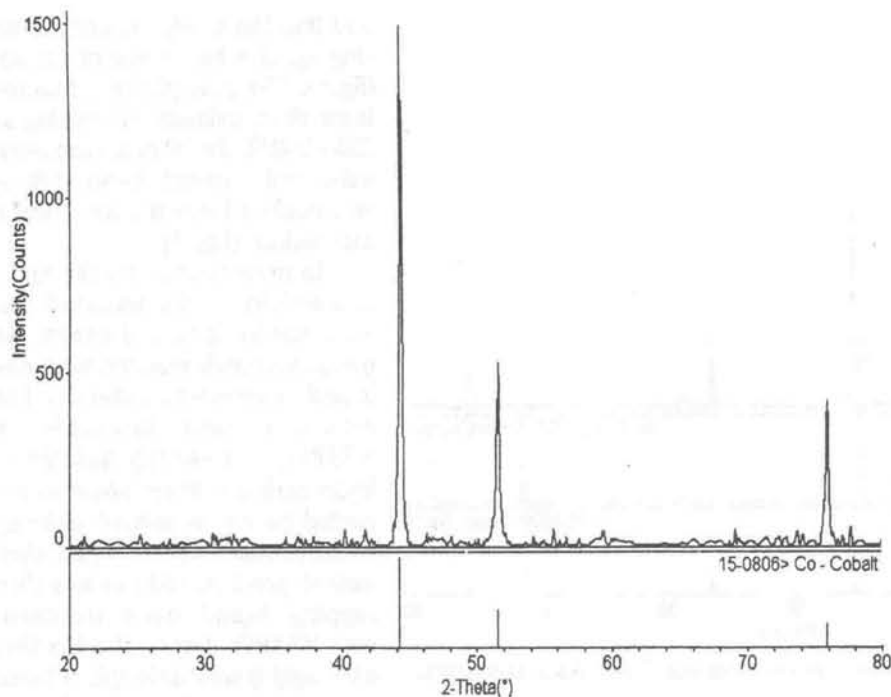


Fig. 5. X-ray diffractogram of the powders obtained from cobalt precursors after annealing at 600 °C.

nanocrystals and therefore influence their growth. It was also supposed that this polar solvent may promote colloid stabilization via electric double-layer mechanism. For these reasons we avoided using any surfactants or capping ligands. High boiling point of NMPO (202 °C) allows processing at elevated temperature, which is beneficial for improving the quality of the nanocrystals. This approach to synthesis of colloidal inorganics was proposed in our earlier work on nanocrystalline metal oxides, where diethylene glycol was used as a polar medium with strong solvating properties [10, 11]. A common feature of both metal and metal oxide syntheses is that the as-syn-

thesized nanocrystals have an uncapped surface, which is however protected with a labile layer of the adsorbed solvent. A post-synthesis treatment of the nanocrystals with various capping ligands permits their surface modification according to the desired application.

This work is focused on the Iron Group metals, Fe, Co and Ni as highly desired ones due to their useful magnetic properties. Searching for efficient reducing agents for these relatively electropositive metals resulted in anion-radicals derived from aromatics, in particular naphthalene. Sodium naphthalide is commonly used as a reducing agent in ether-type solvents, however we found that it may be prepared and used in NMPO solutions as well. Sodium metal slowly reacts with neat NMPO at room temperature,

however $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ forms relatively stable solutions (at least for several hours at room temperature). Our preliminary results showed that the reducing power of this reagent in NMPO solutions is sufficient enough for reduction of such electropositive metals as manganese [12] (presumably reduction potentials of these metals in NMPO solutions follow the same trends as in aqueous solutions). These findings determined our choice of a reducing agent for obtaining nanocrystalline Fe, Co and Ni metals.

Although the initial observations in all three metal systems were similar, detailed characterization showed that they behaved remarkably differently.

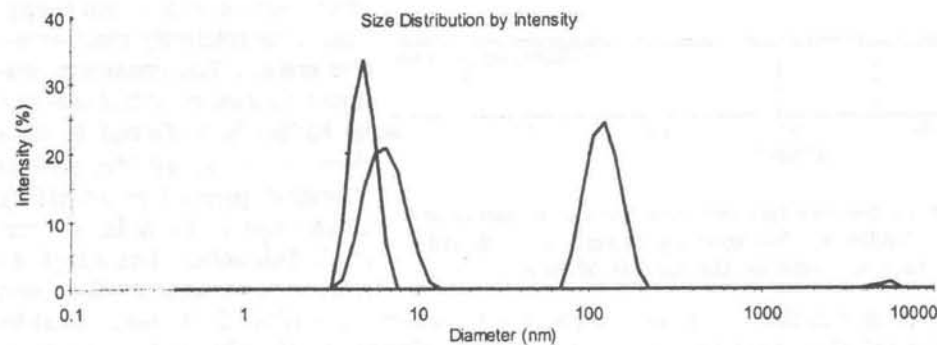


Fig. 6. Dynamic Light Scattering spectra of iron colloid (4.84 nm); iron colloid exposed to air for 2 min (6.53 nm); nickel colloid obtained from iron colloid (122 nm).

The initial brownish-black colloids reacted to heat treatment in a different way: iron colloid survived 30-minute-long heating at 200–202 °C; cobalt colloid agglomerated at 190–200 °C, however nickelbased fluids quickly decomposed at 180–190 °C. The precipitates obtained from iron and cobalt colloids (in order to protect Fe nanoparticles from oxidation, 10 mol. % of NiCl_2 was added to the colloids

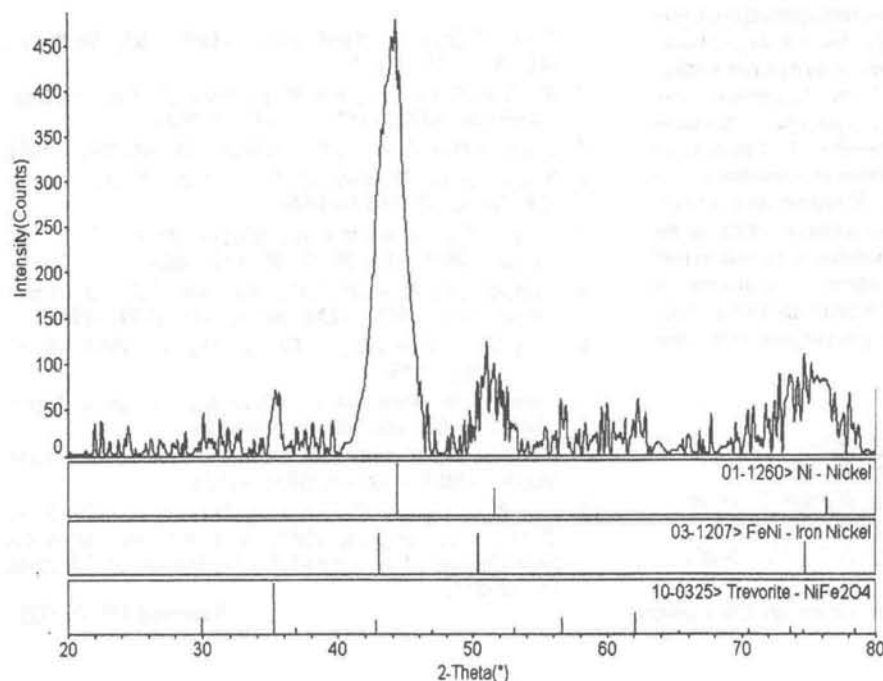
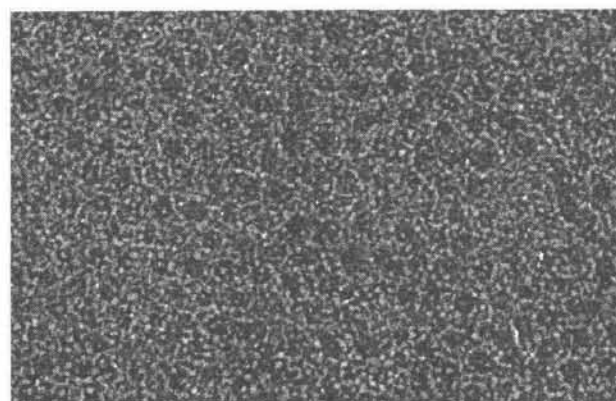


Fig. 7. X-ray diffractogram of the powders obtained from nickel colloids.



04.11f
HV- 200kV
Print Mag - 956407x @ 7.5 in
Acquired May 27, 2005 at 6:05 PM
TEM Mode MAG
Direct Mag = 100000X
X 6.2 Y -167.5
Tilt = 0.3
Default Norm

Fig. 8. TEM image for iron nanoparticles (annealed at 200 °C and then oleate-capped).

one day prior to isolation) were strongly magnetic, however the one obtained from nickel system was non-magnetic. Based on X-ray diffractometry results, iron appeared practically amorphous, cobalt showed weak diffraction of the metal, but nickel appeared as a mixture of nickel carbide Ni_3C (hcp-structure) and sodium chloride. Annealing the iron and cobalt precipitates at 600 °C in vacuum and

further examination by XRD proved the metallic nature of both products with cubic lattice.

As our attempts to obtain colloidal nickel by the direct reduction of Ni^{2+} with naphthalide anionradical resulted in nickel carbide formation, we attempted to obtain it in reaction of its salt with colloidal iron:



The pre-synthesized iron colloid was used as a reducing agent for nicked chloride dissolved in NMPO. As evidenced by the DLS, the original 5 nm nanoparticles were consumed and new 120 nm large objects appeared within 1 h. Heating of these solutions at 200 °C for 30 min followed by cooling resulted in precipitation of the magnetic solids, which according to X-ray dif-

fraction studies were identical to nickel metal with cubic structure.

The observed phenomenon with nickel raised two questions: what is the donor of carbon for nickel carbide formation, and why nickel behaves differently from iron and cobalt. It seems to be clear that naphthalide ion must act as a source of carbon, since in the alternative system, containing the same solvent and naphthalene (remaining after iron colloid synthesis), nickel metal is produced. This conclusion correlates with the observation that Ni_3C appears as a minor component in a mixture with Ni metal when NiBr_2 is reduced by Li metal suspended in toluene, in the presence of 2 eq. of tetramethyl ethylenediamine and 0.2 eq. of naphthalene [1]. The second question appears to be more challenging, however, it is likely that pronounced catalytic activity of this metal might be the answer.

In conclusion, we report a novel method for the preparation of colloidal metals with uncapped nanoparticle surface in polar aprotic solvent N-methyl pyrrolidone. In post-synthesis steps, the nanoparticles can be functionalized with various capping ligands, depending on desired application.

The authors gratefully acknowledge financial support by the National Institutes of Health (grant DHSS/NIH/NIGMS 2S06GM008008-33), Xavier University of Louisiana and the Advanced Materials Research Institute, The University of New Orleans.

РЕЗЮМЕ. Новый метод синтеза наноразмерных металлов Fe, Co и Ni в коллоидной форме и в виде нанопорошков основан на восстановлении галогенидов металлов нафталидом натрия в растворах N-метилпирролидона (НМП). Реакции при комнатной температуре сопровождаются нагреванием раствора до 170–200 °C в результате образования наночастиц металлического железа и кобальта, а также карбида никеля Ni_3C . Коллоидный металлический никель получен по реакции коллоидного железа с $NiCl_2$ в растворах НМП. Поверхность металлических наночастиц восприимчива к химическому замещению; в результате постсинтетических реакций этих частиц с олеиновой кислотой получены продукты, растворимые в углеводородах.

1. Leslie-Pelecky D.L., Zhang X.Q., Kim S.H. et al. // Chem. Mater. -1998. -10, № 1. -P. 164–171.
2. Leslie-Pelecky D.L., Bonder M., Martin T. et al. // Ibid. -1998. -10, № 11. -P. 3732–3736.
3. Kirkpatrick E.M., Leslie-Pelecky D.L., Kim S.H.,

Xavier University of Louisiana, Department of Chemistry,
New Orleans, Louisiana, USA

Rieke R.D. // J. Appl. Phys. -1999. -85, № 8. -Pt. 2B. -P. 5375–5377.

4. Baldwin R.K., Pettigrew K.A., Ratai E. et al. // Chem. Commun. -2002. -17. -P. 1822–1823.
5. Hope-Weeks L.J. // Ibid. -2003. -24. -P. 2980, 2981.
6. Nelson J.A., Wagner M.J. // Chem. Mater. -2002. -14, № 4. -P. 1639–1642.
7. Nelson J.A., Bennett L.H., Wagner M.J. // J. Mater. Chem. -2003. -13, № 4. -P. 857–860.
8. Nelson J.A., Bennett L.H., Wagner M.J. // J. Amer. Chem. Soc. -2002. -124, № 12. -P. 2979–2983.
9. Tsai K.L., Dye J.L. // Chem. Mater. -1993. -5, № 4. -P. 540–546.
10. Caruntu D., Remond Y., Chou N.H. et al. // Inorg. Chem. -2002. -41. -P. 6137–6146.
11. Caruntu D., Caruntu G., Chen Y. et al. // Chem. Mater. -2004. -16. -P. 5527–5534.
12. Ban Z., O'Connor C.J., Goloverda G., Kolesnichenko V. // Abstr. of Papers, 225th ACS National Meeting, New Orleans, LA, United States, March 23–27, 2003, INOR-246.

Received 09.06.2005

UDC 544.174

O.B. Babushkina*, G.E. Nauer

FTIR-SPECTROSCOPIC STUDIES OF TANTALUM (V) SPECIES FORMED IN 1-BUTYL-1-METHYL-PYRROLIDINIUM CHLORIDE— $TaCl_5$ IONIC LIQUID WITH ADDITIVES OF ALKALI HALIDES

Ionic liquid 1-butyl-1-methyl-1-pyrrolidinium chloride— $TaCl_5$ (molar ratio 65:35) was synthesized with the aim of electrochemical deposition of tantalum coatings at ambient temperature. To elucidate the mechanism of the deposition process, FTIR spectroscopic studies were performed. A detailed analysis indicates the formation of $TaCl_6^-$ complexes and some oxochloride complexes of tantalum (V) with bridge oxygen bonds Ta—O—Ta. Addition of alkali chlorides has no effect on the vibrational features of tantalum (V), whereas LiF leads to the formation of mixed complexes $TaCl_{6-n}F_n^-$ with simultaneously decreasing amount of the tantalum (V) species with Ta—O—Ta bridge bonds.

Low-temperature molten salts (LTMS), or ionic liquids, which are a combination of organic and inorganic compounds, are very attractive and promising media for electrochemical deposition of highly reactive metals, such as refractory metals that cannot be obtained from aqueous solutions or only out of high-temperature molten salts. One of the important advantages of the deposition from ionic liquids is that the properties of the substrates are not changed during electrochemical treatment as in the case of high-temperature molten salts.

A few studies concerning attempts of electrodeposition of tantalum (V) from ionic liquids were published: the electrodeposition of tantalum from EMIC— $AlCl_3$ was studied by Barnard and Hussey [1], from EMIC — by Matsunaga [2]. Only the first steps corresponding to Ta^{5+}/Ta^{2+} reactions were discussed. The electrodeposition of tantalum metal was not achieved. The addition of LiF to EMIC— $TaCl_5$ leads to the electrodeposition of tantalum, which was reported by Morimitsu and Matsunaga [3].

The influence of alkali metal cations on the elect-

* O.B. Babushkina (О.Б. Бабушкина) — канд. хим. наук (1986), работала с С.В. Волковым с 1975 по 2003 г.