

rodeposition of tantalum from high-temperature molten salts is well known. The most successful attempt of the deposition of tantalum coatings performed by Mellors and Senderoff [4] was achieved only in the presence of K^+ cations.

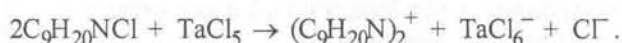
Motivated by the lack of FTIR-spectroscopic data on tantalum chlorides and oxochlorides in ionic liquids and by the possibility to obtain electrochemically tantalum coatings on various substrates in the presence of LiF, we have performed spectroscopic studies of electrochemically active species of tantalum (V) in the novel ionic liquid 1-butyl-1-methyl-pyrrolidinium chloride— $TaCl_5$ with additives of alkali halides, which has promising properties as electrolyte for electrochemical deposition of tantalum coatings.

Synthesis. Stirring of the mixture of 1-butyl-1-methyl-pyrrolidinium chloride (BMPC) with $TaCl_5$ at the molar ratio 65:35 leads to the formation of a liquid at temperatures above 80 °C. The synthesis was performed in a Pyrex tube in inert atmosphere of argon (99.999) placed in an oil bath. The handling of the samples was done in a glove box MBRAUN Star containing <1 ppm oxygen and moisture. The ionic liquid BMPC— $TaCl_5$ is stable in the temperature range 80—180 °C. Compositions with 10 mol. % of alkali chlorides (LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl) were prepared. The influence of LiCl and LiF was investigated at the concentrations 3.5 and 10 mol. %.

Chemicals. 1-Butyl-1-methyl pyrrolidinium chloride (BMPC) (Merck, moisture content <100 ppm) is a white powder with a melting point of 203 °C, decomposing at 210 °C. It was preliminarily dried in high vacuum (up to 0.013 mbar) at 80—100 °C with stirring during 48 h. $TaCl_5$ (Alpha Aesar 99.99 %) was used without preliminary purification. Alkali chlorides and LiF p.a. quality from Merck were dried for at least 24 h at 150 °C under high vacuum and purified by melt recrystallization in inert atmosphere. Only transparent pieces were used for experiments.

Spectroscopic measurements. FTIR internal reflection (Golden Gate ATR unit with KRS5 lince) spectroscopic technique was used for the determination of the structure and composition of electrochemically active species of tantalum (V) in ionic liquid BMPC— $TaCl_5$. FTIR spectra were recorded using a Bruker FTIR spectrometer Equinox 55 with a MCT nitrogen cooled detector in the range 4000—250 cm^{-1} .

BMPC— $TaCl_5$. The formation of ionic liquid BMPC— $TaCl_5$ at the molar ratio 65:35 occurs according to the reaction:



The main species present in BMPC— $TaCl_5$ are complex anions $TaCl_6^-$. At a $TaCl_5$ concentration of 35 mol. % of one can expect the formation of a quasi crystal lattice with $[TaCl_6]$ structural unit and

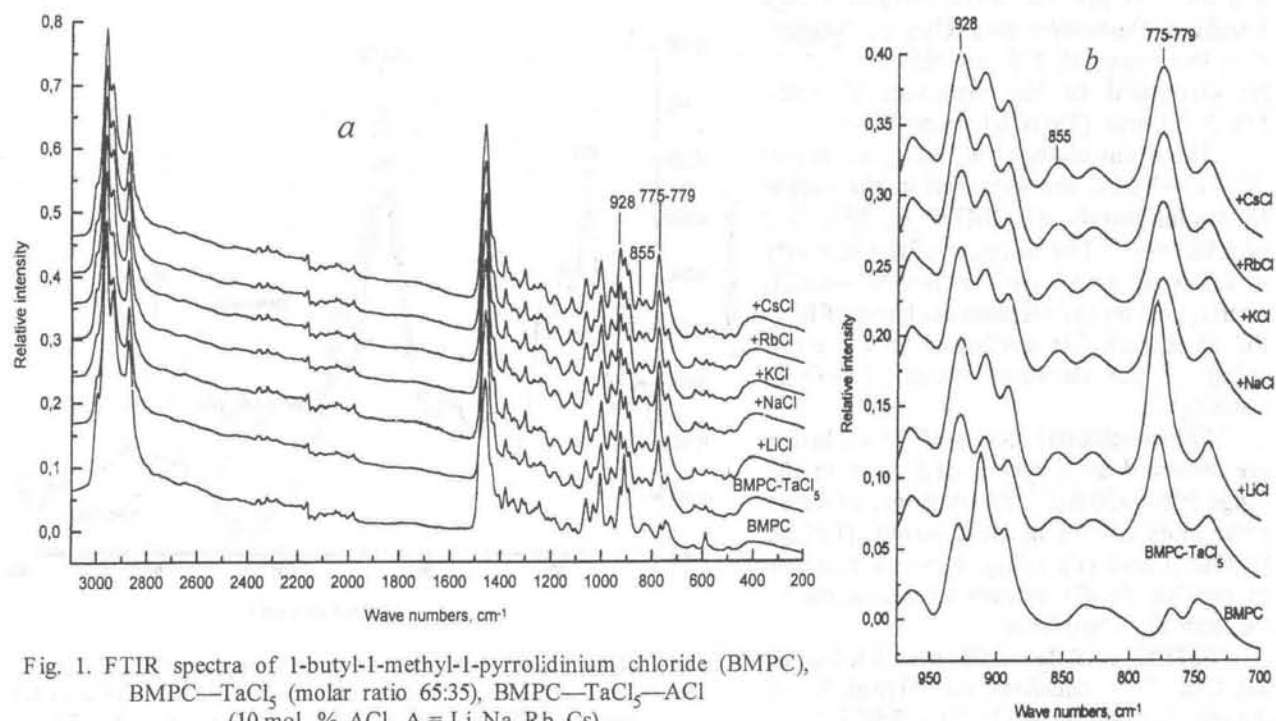


Fig. 1. FTIR spectra of 1-butyl-1-methyl-1-pyrrolidinium chloride (BMPC), BMPC— $TaCl_5$ (molar ratio 65:35), BMPC— $TaCl_5$ —ACl (10 mol. % ACl, A = Li, Na, Rb, Cs).

oligomeric complexes of tantalum (V). Because of the strong ability of refractory metals to form oxochloride complexes one has to take into consideration also the formation of the oxochloride complexes of tantalum (V).

FTIR spectra of BMPC, BMPC—TaCl₅ and BMPC—TaCl₅ with additives of alkali chlorides (10 mol. %) are presented in fig. 1. Comparison of the FTIR spectra of BMPC and BMPC—TaCl₅ shows that introduction of 35 mol. % TaCl₅ into BMPC does not cause significant changes into the vibrational features of BMPC in the range 4000—1000 cm⁻¹ (fig. 1, *a*). Therefore our attention is concentrated in the range of the vibrations of tantalum (V) species, 1000—250 cm⁻¹, where the main changes are observed (fig. 1, *b*).

The FTIR spectrum of BMPC—TaCl₅ is characterized by a new vibrational feature at 778 (vs), 855 (w) and 928 (m) cm⁻¹. Because of the strong ability of refractory metals to form oxochloride complexes one can suggest that the origin of these vibrational bands is the formation of oxochloride complexes of tantalum (V).

Ta—O—Ta oxygen bridge bonds typically show vibrational bands in the region 700—850 cm⁻¹ [5, 6]. It seems reasonable to assign the vibrational bands at 778 and 855 cm⁻¹ to the Ta—O—Ta oxygen bridge bonds in oligomeric ions. One can suggest that the bands at 778 and 855 cm⁻¹ could be attributed to the tantalum (V) units [TaOCl₅] and [TaOCl₄] respectively.

The main changes in the spectrum of BMPC—TaCl₅ are observed in the region of triplet bands of BMPC at 892, 910 and 927 cm⁻¹. The increase of the intensity of the band at 928 cm⁻¹ in BMPC—TaCl₅ overlapped by the vibrational band of BMPC at 927 cm⁻¹ is attributed to the stretching of the terminal oxygen Ta=O in TaOCl₅²⁻.

The vibrational modes of Ta—Cl bonds are observed as a very broad band in the range 300—450 cm⁻¹. Because several structural units coexist in ionic liquid, [TaCl₆], [TaOCl₅] and [TaOCl₄], it is not possible to resolve Ta—Cl vibrations belonging to the specific complexes.

BMPC—TaCl₅—ACl (A — Li, Na, K, Rb, Cs). The additives of 10 mol. % of the alkali chlorides NaCl, KCl, RbCl, CsCl

do not cause crucial changes in FTIR spectra of BMPC—TaCl₅ (fig. 1, *a, b*) except for the slight shift of the vibration from 778 to 775 cm⁻¹ and insignificant increase of the intensity of the vibrations at 778 cm⁻¹ from Na⁺ to Cs⁺.

Addition of LiCl (10 mol. %) causes an increase of the intensity of the vibration 778 cm⁻¹ and a shift to 779 cm⁻¹, and this is the only change in comparison with those with the addition of other alkali chlorides.

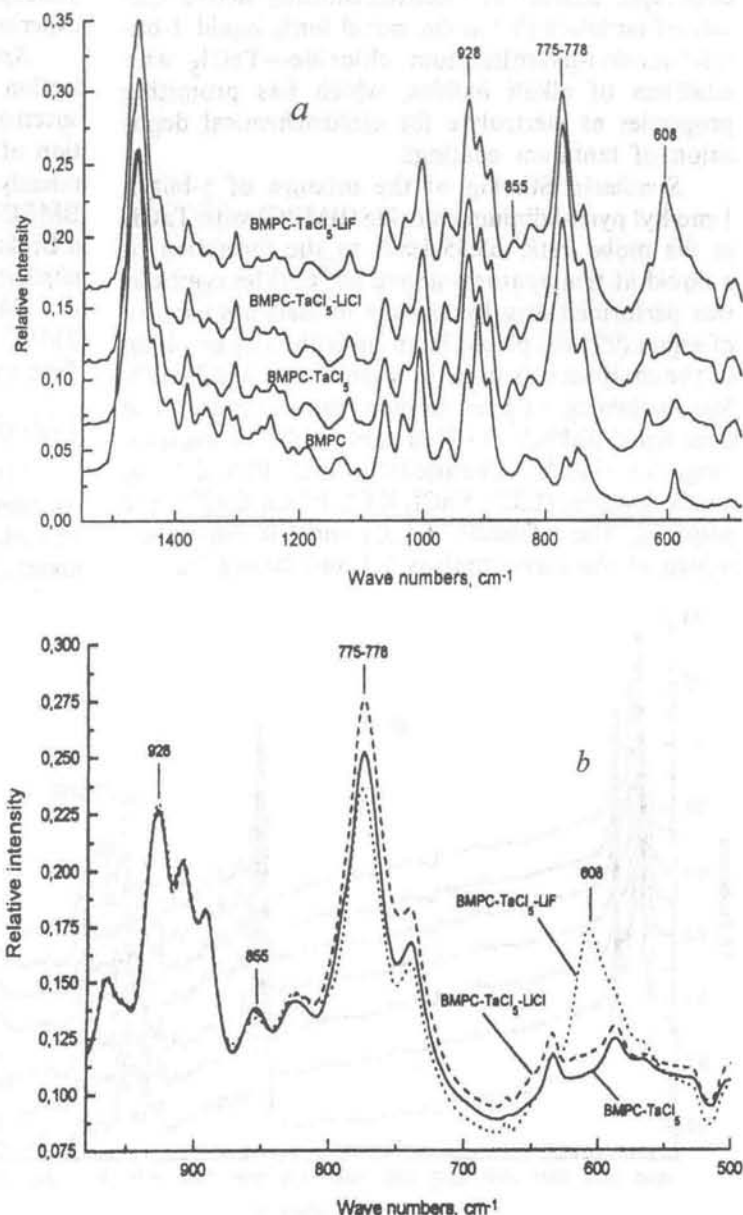


Fig. 2. FTIR spectra of 1-butyl-1-methyl-1-pyrrolidinium chloride (BMPC), BMPC—TaCl₅ (molar ratio 65:35), BMPC—TaCl₅—LiCl (10 mol. % LiCl) and BMPC—TaCl₅—LiF (10 mol. % LiF).

BMPC—TaCl₅—LiCl and BMPC—TaCl₅—LiF. FTIR spectra of BMPC—TaCl₅ (molar ratio 65:35) with the additives of 10 mol. % LiCl and LiF are presented in fig. 2, *a*, detailed spectra in fig. 2, *b*.

Three bands at 928, 910 and 892 cm⁻¹ of BMPC—TaCl₅ do not change under the influence of the additives of LiCl or LiF. The addition of LiCl leads to a very slight decrease of the intensity of the band at 855 cm⁻¹ and increase of the intensity of the band at 775 cm⁻¹. This indicates an increase of the amount of the species with Ta—O—Ta bridge bonds.

A new vibrational feature at 608 cm⁻¹ appears in the spectrum of BMPC—TaCl₅—LiF. The addition of LiF results in insignificant decrease of the intensity of the band at 855 cm⁻¹, but strong decrease of the intensity of the band at 775 cm⁻¹ (contrary to LiCl) and its shift to 777 cm⁻¹. Agulyanskii [7] had investigated the equilibrium $\text{TaF}_6^- \leftrightarrow \text{TaF}_7^{2-}$ in alkali metal fluoride melts using IR emission spectroscopy. The vibrations of TaF₆⁻ complex have been found in the range 607—593 cm⁻¹ and those of TaF₇²⁻ in the range 542—516 cm⁻¹ depending on alkali cations. The new vibrational mode 608 cm⁻¹ is assigned to the stretching vibration Ta—F in the structural unit [TaCl_{6-n}F_n]. The formation of the mixed complex TaCl_{6-n}F_n seems more probable than that of TaF₆⁻ because of the low concentration of LiF (10 mol. %). On the basis of FTIR spectra one can observe that the addition of LiF leads to a decrease of the amount of the tantalum (V) species with Ta—O—Ta bridge bonds and formation of mixed chloro-fluoride complexes.

The infrared vibrational frequencies of tantalum species are presented in the table.

FTIR spectra of ionic liquid 1-butyl-1-methyl-pyrrolidinium chloride—TaCl₅ (molar ratio 65:35) indicate the formation of TaCl₆⁻ complexes and some oxochloride complexes of tantalum with bridge oxygen bridge bonds Ta—O—Ta. Additives of alkali chlorides do not cause changes in the vibrational features of tantalum (V). In the presence of LiF the formation of mixed complexes TaCl_{6-n}F_n is observed with simultaneously decreasing amount of the

Vibrational frequencies of tantalum species in BMPC—TaCl₅ ionic liquid with the additives LiCl and LiF

BMPC— TaCl ₅	BMPC— TaCl ₅ —LiCl	BMPC— TaCl ₅ —LiF	Vibrational bonds
928	928	928	Ta=O
855	855	854	Ta—O—Ta
755	775	776	Ta—O—Ta
		608	Ta—F
300—450	300—450	300—450	Ta—Cl

tantalum (V) species with Ta—O—Ta bridge bonds.

The authors would like to express their gratitude to the FFG (Austrian Research Promotion Agency) and to the Government of Lower Austria for the financial support in the framework of the K plus programme.

РЕЗЮМЕ. Синтезирована ионная жидкость 1-бутил-1-метил-1-пирролидиний хлорид—TaCl₅ (молярное соотношение 65:35) с целью электрохимического осаждения танталовых покрытий при температуре окружающей среды. Методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием исследован механизм осаждения. Установлено образование комплексов TaCl₆⁻ и некоторых оксохлоридных комплексов Ta (V) с мостиковыми кислородными связями Ta—O—Ta.

1. Barnard P.A., Hussey C.L. // J. Electrochem. Soc. -1990. -137, № 3. -P. 913.
2. Matsunaga M., Morimitsu M., Matsuo T., Tabata H. // Proc. Electrochem. Soc. -2000. -41. -P. 99 (Molten Salts XII).
3. Pat. Jpn. Kokai Tokyo Koho / Morimitsu S., Matsunaga M. -2001. -CODEN: JKXXAF JP 2001279486 A2 20011010.
4. Senderoff S., Mellors G.W., Reinhart W.J. // J. Electrochem. Soc. -1965. -112, № 8. -P. 840.
5. Sala-Pala J., Calves J.Y., Querchais J.E. et al. // Can. J. Chem. -1978. -56. -P. 1545.
6. Rosenkilde C., Voyiatzis G.A., Ostvold T. // Acta Chem. Scand. -1995. -49. -P. 405.
7. Agulyanskii A.I. // Russ. J. Inorg. Chem. -1980. -25, № 11. -P. 1648.

V.A. Bandur, I.M. Petrushina, R. Refshauge, N.J. Bjerrum *

EXAMINATION OF THE CATALYTIC REDUCTION OF NO BY CH₄
IN A Pt—POLYBENZIMIDAZOLE MEMBRANE—Pt SYSTEM WITH AND WITHOUT POLARIZATION

The catalytic reduction of NO by methane was studied using a Pt—polybenzimidazole membrane—Pt system with and without polarization at 135 °C. It was concluded that a hydrogen counter electrode probably will be more useful in connection with electrochemical promotion of re-examined catalytic reactions.

Pollution from the burning of fossil fuels is a highly discussed issue these days. Burning of fossil fuels create numerous kinds of waste exhaust gases for example CO and NO_x. Previous studies have been concerned with the oxidation of CO and reduction of NO_x. This research has been performed by many different scientific groups, both in industry and at universities. Some of these investigations have focused on the development of catalysts; other investigations have been studying the reaction mechanism and activity of entire assembly systems, with different catalysts and with gas mixtures like CH₄/NO_x.

Promotion of a catalytic reaction can be done in many different ways; the most common known promotion method is pure chemical promotion. Pure chemical promotion is used in various industrial processes and the area is huge.

Recently it was found that it was possible to promote the catalytic reaction reversibly by electrochemical polarization of the catalyst. Discovered by Vayenas et al. [1, 2] the electrochemical promotion (EP) was performed using the solid oxide fuel cell membrane—electrode assembly (MEA), i.e. Pt|yttria stabilized ZrO₂|Pt.

A catalyst is often a system, which consists of an electronic (the catalyst) and an ionic conductor. That makes it possible to use EP for many catalytic reactions. The EP nature is based on the change of the Fermi level of electrons in a catalyst (i.e. potential of the catalyst) [3].

This effect is similar to pure chemical promotion of catalysts, where rate constant is altered by the change of the Fermi level of the catalyst by addition of promoters [2, 4]. The NEMCA effect has been demonstrated for more than 50 heterogeneous [5—19] and one homogeneous [20] catalytic reaction. Petrushina et al. [6] defined two types of elect-

rochemical promotion depending on the value of the faradaic current (I) and the enhancement factor (A). The electrochemical promotion effect is made up of two parts:

1. The electrochemical promotion effect is the charge-induced change of the strength of chemisorptive bonds at the catalyst-support-reactant boundary in heterogeneous catalysis or electrode-catalyst interface in homogeneous catalysis (CI effect).

2. The effect induced by the electrochemical production of catalyst promoters (EPP effect).

Most published cases of electrochemical promotion [1, 4—14, 21] can be ascribed to the EPP effect or mixed CI and EPP effects, depending on the polarization resistance of the EPP reaction. The promotion of a homogeneous catalytic reaction [20] or alkenes isomerisation [17] are examples of the CI effect.

In most previous studies of electrochemical promotion of catalytic NO reduction with CO or propene, Na was pumped to the surface of the catalyst using electrochemical reduction of Na⁺ ions from Na β"-alumina support [12—15]. This supply of Na greatly enhanced the reduction of NO on Pt, Pd, Rh, and several other catalytic materials with a reaction rate enhancement as high as 20. Simultaneously the selectivity of the production of N₂ against N₂O increased.

Lambert et al. [12—15] showed that the effect of electrochemical promotion is equivalent to the effect seen from depositing Na chemically on the catalyst surface. It means that the EP effect had a pure EPP nature.

Although there is already an established industrial process of the reduction of NO_x with NH₃, the use of hydrocarbons has attracted much attention, since the cost of hydrocarbons is much lower than that of ammonia. Particular methane as reducing agent has been investigated thoroughly in con-

* V.A. Bandur (В.А. Бандур) — канд. хим. наук (1991), работал с С.В. Волковым с 1977 по 1999 г., I.M. Petrushina (И.М. Петрушина) — канд. хим. наук (1989), работала в ИОНХ НАНУ с 1978 по 1993 г., N.J. Bjerrum — иностранный член НАН Украины (1992).

nection with NO_x reduction. In the NO_x reduction with CH_4 different catalyst efficiencies have been investigated [22–43]. Most of the experiments have been carried out at high temperatures in the range of 200–750 °C. A few groups have examined the process at low temperatures [24, 28]. Burch et al. [22, 23] compared silica and alumina supported Pt, Pd and Rh catalysts efficiency. It was found that Pt was 10 times more active than Pd and 50 times more active than Rh. Pt catalysts on silica support (SiO_2) were seen to be most active catalyst at low temperatures; this was ascribed to the morphology of the catalyst.

Also metal-exchanged zeolites (Metal-ZSM-5) have been investigated as catalysts in the NO_x reduction with CH_4 [26, 27, 29–36]. Okumura et al. [27] and Shimokawabe et al. [26] studied the reaction mechanism of NO_x reduction with CH_4 , on a Cu-zeolite catalyst, with temperature programmed desorption (TPD) and temperature programmed reaction (TPR) spectroscopy. Decomposition of NO, NO_3 , NO_2 species adsorbed on catalysts together with O species was found at relative low temperatures (523 K), and evolution of N_2 , N_2O and NO_2 was seen. NO_3 -adsorbed species was found to be well reduced by CH_4 at slightly higher temperatures (570–600 K), while NO_2 -adsorbed species was seen to be less active also with CH_4 as reducing agent.

Gutierrez et al. [29] investigated the effect of the selective catalytic reduction (SCR) of NO_x with CH_4 on a bimetallic-zeolite catalyst (Co/Pt) system and found that the multifunctional catalysts were very promising.

Later Heinisch et al. [33] worked further with bimetallic-zeolite (Pd/In) catalysts and found that there was a better CH_4 conversion in the bimetallic catalysts as compared with single-metallic (In) catalysts. However it was also discovered that the reduction of NO was lower in the bimetallic catalyst.

Li et al. [44] used Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) in situ: to clarify the reaction mechanism of NO_x reduction with CH_4 and O_2 , on a Co-ferrite catalyst. It was proposed that as a first step NO_2 was adsorbed on Co^{2+} sites and then the activation of CH_4 would follow, resulting in a $\text{CH}_3^\cdot$ radical, creating a chain reaction involving NO and forming N_2 , H_2O and CO_2 . There is a general agreement in nearly all previous studies that the rate-limiting step in the process of NO_x reduction with CH_4 and O_2 is the breaking of the first C–H bond. This is due to the difficulty in the activation of the methane molecule

since it is a very stable molecule, the most stable molecule amongst hydrocarbons [24]. However recent investigations [24–28] suggest that there might be more than one rate-limiting step in the reaction depending on many different factors such as catalyst, temperature, flow rate and composition.

Recently new catalysts have been investigated in connection with the discovery of the EPP effect, and the need for ion conducting material for electrolytes has arisen.

The solid electrolyte, for instance yttria-stabilized zirconium (YSZ), is a commonly used oxide conductor, recently however new conductors have been discovered. Perfluorosulfonic-acid polymer membrane also known as Nafion is a single-charged cation (usually Na^+ or H^+) conductive material.

Nafion has been used in the industry, in chlor-alkali cells to separate NaCl solutions and thereby produce Cl_2 , and for H_2O electrolysis. The properties of the Nafion electrolyte give however some problems [45]. The presence of water in the electrolyte limits the operational temperature at atmospheric pressure to below 100 °C. This operational temperature can result in a poisoning/contamination of the electrodes by impurities such as CO in the reaction gas, especially Pt containing electrodes have this problem. Due to this problem only very pure reaction gases can be used for Nafion systems.

Since catalytic activity is also very temperature dependent and generally increases at higher temperatures, it would be desirable to use a membrane that operates at higher temperatures.

Recently polybenzimidazole (PBI) membranes doped with phosphoric acid have been used as fuel cell electrolyte [5, 6, 45, 46]. PBI is proton conductive and has an operational temperature up to 200 °C, which makes it better than Nafion for catalytic use. PBI has no water management and CO contamination is lower due to the higher operational temperature.

It was found [5] that NO_x can be reduced with H_2 in a [NO , H_2 , Pt/PBI- H_3PO_4 /Pt, H_2] assembly system with the same fuel cell set up at two different gas flow rates.

It was also found that products were H_2O and N_2 . At open circuit potential (OCP) a catalytic effect was observed and by electrochemical polarization the reaction proved to be of "volcano-type" promotion behavior for the reduction of NO. At high gas flow rate, the maximum value of the enhancement factor, Λ , was high which induced an EPP nature, it was suggested that the electrochemically produced hydrogen species at the three-phase

boundary promoted the catalytic reaction.

At low flow rate it was observed that faradaic currents were absent in the potential range of promotion. This would lead to a CI nature of promotion, which is a charge-induced change in the strength of chemisorptive bonds.

The maximum electrochemical promoted CH_4 oxidation, and the maximum electrochemical promoted NO reduction, were both found at the approximately same applied potential. It would be interesting to examine the electrochemical promoted reduction of NO with CH_4 in the same assembly system.

In the current work the $[\text{CH}_4, \text{NO}/\text{Pt}/\text{PBI}-\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Pt}, \text{O}_2]$ assembly system will be examined to investigate the efficiency of the Pt-H sites produced from the MEA system (MEAS). The reason O_2 was used on the counter electrode was to be closer to real conditions. By not having H_2 on the counter side electrode there is a risk that the PBI membrane will be exhausted with protons, this however depends on the reaction mechanism at the Pt-H sites at the three-phase boundary.

The aim of this investigation is to examine if the Pt/PBI/Pt assembly system with the presented conditions for NO reduction by CH_4 will work, even without polarization and to see if the PBI membrane needs a continuous source of protons.

Either way the results will prove important information in future investigations with this assembly system.

The set up for study of electrochemical promotion of the catalytic NO reduction is shown in fig. 1. In this investigation a carbon-supported catalyst with approx. Pt load of $0.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ was used.

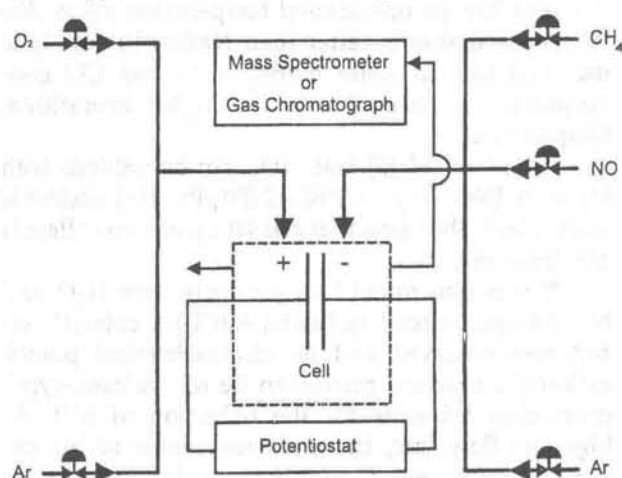


Fig. 1. Setup for study of electrochemical promotion of catalytic NO reduction.

The electrolyte was a polybenzimidazole (PBI) membrane doped with phosphoric acid. Li et al. [21] have developed a technique of preparing the membrane electrode assembly system (MEAS).

Graphite plates with gas channels were used as holders and current collectors. Two aluminium end plates with attached heaters were used to clamp the graphite plates. The temperature was controlled with a homemade temperature controller.

Commercial gases NO ($\geq 99.9\%$) from Hede Nielsen, CH_4 (≥ 99.5) from Strandmollen, O_2 (≥ 99.6) from Strandmollen and Ar ($<40 \text{ ppm O}_2 + \text{H}_2\text{O}$) from Strandmollen were used. Mass flow meters (5850 S Brooks smart) and 0154 Brooks Instrument controllers were used to control the inlet gas composition on both the working electrode and counter electrode side.

The flow on both the working and counter electrode side was kept constant at $174 \text{ mL}/\text{min}$. The mixture at working electrode was $17 \text{ mL}/\text{min CH}_4$, $17 \text{ mL}/\text{min NO}$ and $140 \text{ mL}/\text{min Ar}$ while the mixture on counter side was $37 \text{ mL}/\text{min O}_2$ and $137 \text{ mL}/\text{min Ar}$. The temperature was kept at 135°C by placing the fuel cell in an isolated box and controlling the heated end plates with a homemade thermostat.

The outlet gas composition was measured by an on-line quadrupole mass spectrometer system (QMG 421, Pfeiffer) with a Faraday detector with an electrometer preamplifier (EP112, Pfeiffer) and a cross-beam ion source with a wolfram filament. The ionization voltage was 70 V . Data from QMG was obtained by Quadstar (QMS 421) software. The outlet gases were admitted to the mass spectrometer from the fuel cell through a 0.8 mm stainless steel capillary, which was cleaned on a regular basis. A bypass pump with a precision valve (Micro Hoke MTE) controlled the suction through the capillary, which made sure that during the experiments there was no suction of atmospheric air to the spectrometer.

In between experiments the primary high vacuum valve (Nupro, 44094, 10^{-8} bar) shut off the flow to the mass spectrometer, making sure that the mass spectrometer was kept evacuated at all times.

An EG&G Instrument (Princeton Applied Research) 283 potentiostat/galvanostat, controlled by 352 SoftCorrTM III Software, was used for electrode polarization and steady-state volumetric measurements. The initial open circuit potential (OCP) catalytic activity was measured after the yield of gas products had stabilized, i.e., under steady-state conditions. For each value of polarization, the measurements were performed after stabilization of the yield of gas products (1–1.5 h). A calibration curve

was made before the experiments started.

The fuel cell was made of two current collectors, which are also contact elements, two heating plates and the MEA. The electrode was cut into size $4 \times 4 \text{ cm}^2$. Two electrodes of the wanted size were hot pressed with a PBI membrane to complete the MEA [47]. The mass spectrometer was evacuated for 48 h and the wolfram filament was stabilized before experiments.

After stabilization of the QMA, a calibration curve was made. All measurements were made after stabilization of the system for approx 1 h.

The calibration curve was made by supplying the same relative flow of Ar as in the experiments to the QMS and by supplying the same relative flow of CH_4 as the experiment to the QMS. After calibration, the fuel cell was heated and the desired gas composition led through the cell and to the QMS.

After stabilization of the system, the OCP was measured and the data was recorded with Quadstar and SoftCorr software. The potentials were chosen starting in positive polarization, and by moving further in the positive direction, the data was recorded by Quadstar and SoftCorr software after stabilization at each polarization.

After positive polarization a new calibration curve was made to ensure stability of the system with time. Finally the same process was performed in negative direction.

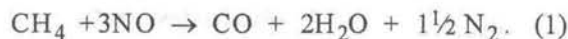
The studied assembly system was found to have a catalytic effect on the NO reduction with CH_4 even without polarization. The result of the present investigation is given in fig. 2.

It can be seen that the maximum catalytic effect was achieved at OCP with a CH_4 oxidation of 9.63 %. Furthermore, it can be seen that the activity of the catalyst decreases with polarization both in negative and positive direction. The data was obtained

by first polarizing the catalyst negatively to -100 mV , then further negatively to -200 mV and after the last polarization 50 mV (positive) was applied to the catalyst. After this the catalyst was polarized positively from 50 to 200 mV .

The OCP was found to be approximately -0.1 V vs. reversible oxygen electrode (ROE).

The products of the reaction were found to be N_2 , CO and H_2O . Therefore the assumed catalytic reaction was:



By using the stoichiometric ratio from (1) it is found that at OCP the CH_4 oxidation equals an NO reduction of 28.98 %. Since the maximum catalytic effect was found at OCP, obviously there is no positive electrochemical promotion of the catalyst under this condition.

Earlier investigations of the catalytic NO reduction by CH_4 have all been carried out at much higher temperature, as a matter of fact it was found that the catalytic effect increased proportionally with increasing temperature [22–43].

Investigations with the present assembly system have shown [6] that the assembly system works well with H_2 on the counter side and that it markedly improves the catalytic effect. But it was never investigated if the proton supply on the counter side was essential for the promotion.

It was always an assumption that the PBI membrane would be exhausted for protons during the performance of the experiment. Due to this the order in which the measurements were performed was taken into account.

A graph of CH_4 reduction vs. ordering in which the measurements were performed is shown in fig. 3. This figure shows that the catalytic effect decreases with time, this means that the catalyst is

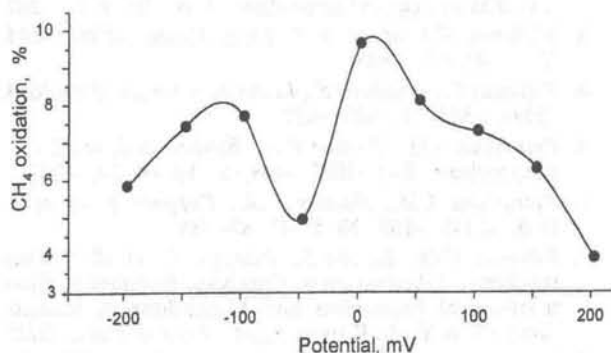


Fig. 2. The oxidation of CH_4 at different applied potentials.

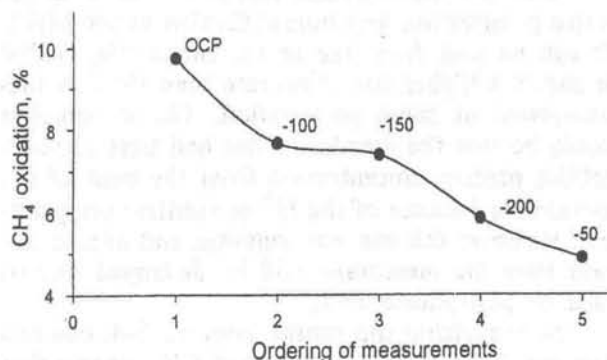


Fig. 3. The oxidation of CH_4 vs. the ordering of measurements in time.

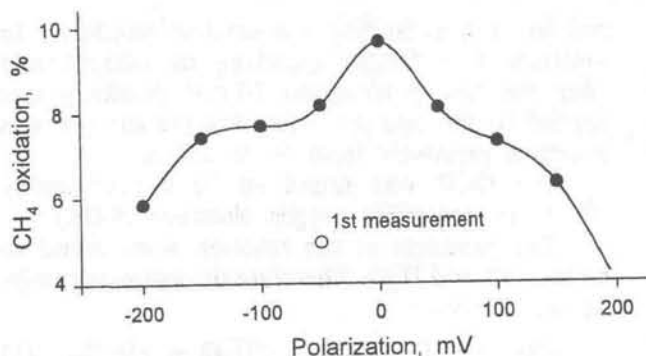


Fig. 4. CH₄ oxidation at different applied potentials with compared with 1st -50 mV measurement.

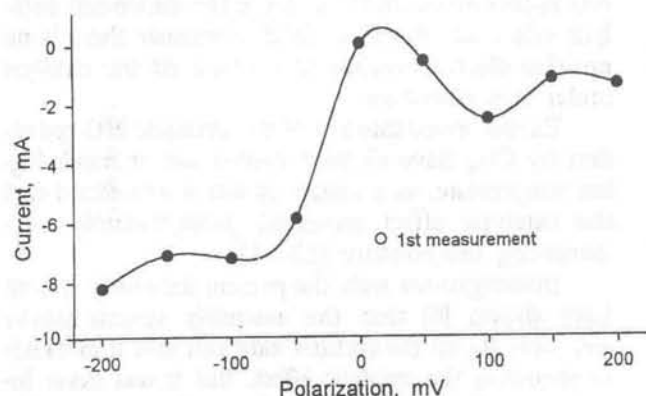


Fig. 5. Current vs. potential during the experiment.

getting worse when polarized.

As can be seen in fig. 2, the -50 mV measurement is lower than the rest of negative measurements; this can very well indicate that the membrane in fact was getting exhausted in H⁺, since the -50 mV measurement was the last of the negative measurements. To clarify if this proton exhaustion had occurred, a new -50 mV measurement was made, see fig. 4.

The new measurement was performed after positive polarization and humidification of the MEA. It can be seen from the measurement (fig. 4) that it shows a higher oxidation rate than the first measurement at same polarization. The explanation could be that the membrane has had time to re-establish proton concentration from the bulk of the membrane because of the H⁺ concentration gradient. However this can not continue, and after a certain time the membrane will be destroyed due to lack of phosphoric acid.

Summarizing the results from fig. 2–4, one can assume that there is a constant CH₄ conversion between -50 and -150 mV. One explanation is that at these potentials the drop in catalytic activity be-

cause of the proton concentration decrease at the Pt|PBI interface is compensated by the promoting effect of negative polarization.

This explanation was confirmed by a steady-state voltammogram obtained at Pt|PBI catalyst (see fig. 5). It can be seen that there is a cathodic voltammetric wave in the -50 — -150 mV potential region. On the basis of the results obtained in ref. [5, 6], we can assume that this is the electrochemical reduction of H⁺ with the formation of adsorbed hydrogen atom. Pt-H sites, produced in this way, promote the catalytic CH₄ oxidation.

The reduction of NO with CH₄ was found to take place at the catalytic surface of the Pt supported carbon catalyst with PBI-phosphoric acid doped membrane. Maximum catalytic effect was found at OCP with a CH₄ oxidation of 9.6 %, which corresponds to 28.98 % NO reduction. However no positive electrochemical promotion effect was found; it was found that the membrane was exhausted for protons and the effectiveness decreased as the assembly system was used. It was presumed that the fuel cell reaction regarding consumption of CH₄ was rather effective especially at positive polarization, which gave rise to a negative current. It has been found that the PBI membrane needs a proton supply to electrochemically promote the catalytic surface.

РЕЗЮМЕ. Изучено каталитическое восстановление NO метаном в системе Pt—полибензимидазолиновая мембрана—Pt при и в отсутствие поляризации. Сделан вывод о целесообразности использования водородного электрода сравнения при электрохимическом промотировании для перепроверки каталитических реакций.

1. Vayenas C.G., Brosda S., Pliangos C. // *J. Catal.* -2001. -**203**, № 2. -P. 329—350.
2. Vayenas C.G., Jaksic M.M., Bebelis S.I., Neophytides S.G. // *Mod. Asp. of Electrochem.* -1996. -**29**. -P. 57—202.
3. Williams F.J. et al. // *J. Phys. Chem.* -2000. -**104**, № 3. -P. 615—621.
4. Vayenas C.G., Bebelis S., Ladas S. // *Nature (London)*. -1990. -**343**. -P. 625—627.
5. Petrushina I.M., Bandur V.A., Bjerrum N.J. et al. // *J. Electrochem. Soc.* -2002. -**149**, № 10. -P. 143—147.
6. Petrushina I.M., Bandur V.A., Cappeln F. et al. // *Ibid.* -2003. -**150**, № 5. -P. 87—90.
7. Vayenas C.G., Bebelis S., Pliangos C. et al. // *Electrochemical Activation of Catalysis: Promotion, Electrochemical Promotion and Metal-Support Interactions*. -New York: Kluwer Acad. / Plenum Publ., 2001.
8. Vayenas C.G., Bebelis S. // *Catal. Today*. -1999. -**51**, № 3–4. -P. 581—594.
9. Bebelis S., Makri M., Buekenhoudt A. et al. // *Solid*

- State Ionics*. -2000. -129, № 1-4. -P. 33-46.
10. Pliangos C., Raptis C., Badas Th. et al. // *Electrochim. Acta*. -2000. -46, № 2-3. -P. 331-339.
 11. Pliangos C., Raptis C., Badas Th. et al. // *Solid State Ionics*. -2000. -136-137. -P. 767-773.
 12. Williams F.J., Palermo A., Tikhov M.S., Lambert R.M. // *Ibid.* -2001. -482-485 (Pt. 1). -P. 177-182.
 13. Yentekakis V., Konsolakis M., Lambert R.M. et al. // *Ibid.* -2000. -136-137. -P. 783-790.
 14. Macleod N., Isaac J., Lambert R.M. // *J. Catal.* -2001. -198, № 1. -P. 128-135.
 15. Williams F.J., Palermo A., Tikhov M.S., Lambert R.M. // *J. Phys. Chem. B*. -2001. -105, № 7. -P. 1381-1388.
 16. Foti G., Lavanchy O., Comminelis C. // *J. Appl. Electrochem.* -2000. -30, № 11. -P. 1223-1228.
 17. Ploense L., Salazar M., Gurau B., Smotkin E.S. // *Solid State Ionics*. -2000. -136-137. -P. 713-720.
 18. Kim S., Haller G.L. // *Ibid.* -2000. -136-137. -P. 693-697.
 19. Poppe J., Volkening S., Schaak A. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* -1999. -1, № 22. -P. 5241-5249.
 20. Petrushina I.M., Bandur V.A., Cappeln F., Bjerrum N.J. // *J. Electrochem. Soc.* -2000. -147, № 8. -P. 3010-3013.
 21. Li Q., Hjuler H.A., Bjerrum N.J. // *J. Appl. Electrochem.* -2001. -31, № 7. -P. 773-779.
 22. Burch R., Ramli A. // *Appl. Catal.* -1998. -15, № 1-2. -P. 49-62.
 23. Burch R., Ramli A. // *Ibid.* -1998. -15, № 1-2. -P. 63-73.
 24. Watson J.M., Ozkan U.S. // *J. Catal.* -2002. -210, № 2. -P. 295-312.
 25. Watson J.M., Ozkan U.S. // *J. Molecular Catal.* -2003. -192, № 1-2. -P. 79-91.
 26. Shimokawabe M., Okumura K., Ono H., Takezawa N. // *React. Kinet. Catal. Lett.* -2001. -73, № 2. -P. 267-274.
 27. Okumura K., Shimokawabe M., Takezawa N. // *Ibid.* -2002. -77, № 1. -P. 181-188.
 28. Mariscal R., Rojas S., Gomez-Cortes A. et al. // *Catal. Today*. -2002. -75, № 1-4. -P. 385-391.
 29. Gutierrez L., Boix A., Petrunchi J. // *Ibid.* -1999. -54, № 4. -P. 451-464.
 30. Kikuchi E., Yogo K. // *Ibid.* -1994. -22, № 1. -P. 73-86.
 31. Kikuchi E., Ogura M., Aratani N. et al. // *Ibid.* -1996. -27, № 1-2. -P. 35-40.
 32. Kikuchi E., Ogura M. // *Catal. Surveys*. -1997. -1, № 2. -P. 227-237.
 33. Heinisch R., Jahn M., Yalamas C. // *Chem. Eng. Technol.* -1999. -22, № 4. -P. 337-341.
 34. Cowan A.D., Cant N.W., Haynes B.S., Nelson P.F. // *J. Catal.* -1998. -176, № 2. -P. 329-343.
 35. Cant N.W., Cowan A.D., Doughty A. et al. // *Catal. Lett.* -1997. -46, № 3, 4. -P. 207-212.
 36. Ohtsuka H., Tabata T. // *Appl. Catal.* -1999. -21, № 2. -P. 133-139.
 37. Ploense L., Salzar M., Gurau B., Smotkin E.S. // *Solid State Ionics*. -2000. -136-137. -P. 713-720.
 38. Tsiplakides D., Neophytides S.G., Enea O. et al. // *J. Electrochem. Soc.* -1997. -144, № 6. -P. 2072-2078.
 39. Pacchioni G., Illas F., Neophytides S., Vayenas C.G. // *J. Phys. Chem.* -1996. -100, № 41. -P. 16653-16661.
 40. Thevenin P.O., Menon P.G., Jaras S.G. // *Cattech*. -2003. -7, № 1. -P. 10-22.
 41. Yogo K., Tanaka S., Ono T. et al. // *Microporous Materials*. -1994. -3, № 1-2. -P. 39-46.
 42. Balint I., Miyazaki A., Aika K. // *J. Catal.* -2002. -207, № 1. -P. 66-75.
 43. Regalbuto J.R., Zheng T., Miller J.T. // *Catal. Today*. -1999. -54, № 4. -P. 495-505.
 44. Li Y., Slager T.L., Armor J.N. // *J. Catal.* -1994. -150, № 2. -P. 388-399.
 45. Qingfeng L., Bjerrum N.J. // *Battery Bimonthly*. -2002. -32, № 3. -P. 174-177.
 46. Qingfeng L., Hjuler H.A., Bjerrum N.J. // *Electrochem. Acta*. -2000. -45, № 25-26. -P. 4219-4226.
 47. Ji-An Gao, Department of Chemistry, Technical University of Denmark, Lyngby, by personal communication.

Technical University of Denmark, Lyngby

Received 20.05.2005

УДК 546.824

V.N. Nemykin, M. McGinn, A.Y. Kuposov, I.N. Tretyakova, E.V. Polshin, N.M. Loim, N.V. Abramova *

ASSESSING OF THE MIXED-VALENCE STATES IN ZINC MESO-FERROCENYLPORPHYRIN: EXPERIMENTAL AND THEORETICAL DATA

The formation of the stable at room temperature mixed-valence state in the zinc 5,10,15,20-tetra(ferrocenyl)porphyrin has been investigated by UV-VIS-NIR, Mössbauer, NMR, electrochemical, and theoretical (DFT) methods. On the basis of experimental and theoretical data it has been concluded that the first oxidation process involves

* V.N. Nemykin (В.Н.Немыкин) — канд. хим. наук (1995), работает с С.В.Волковым с 1993 г.; I.N. Tretyakova (И.Н.Третьякова) — мл. науч. сотр., работает в отделе С.В.Волкова с 1996 г.

three-electron oxidation and thus, the long-range metal-metal coupling can be observed not only for the systems with rotationally hindered ferrocene substituents, but also for the porphyrins with the free rotation of the ferrocene moieties.

Multinuclear-containing compounds with strong long-range metal-metal coupling represent an important class of metallocomplexes. These molecules are interesting both from the fundamental (multiredox processes, magnetic coupling, and unpaired electron density migration) and from practical (opto-electronic materials for application in high-speed photonic or redox devices) point of view [1]. Polyferrocenyl-containing molecules are among the best candidates for the multimetal redox active groups because of their well-known metal-metal coupling properties and thermal stability [2–5]. The formation of mixed-valence complexes in bisferrocenes was discovered a long time ago and the influence of different factors on the formation and stability of mixed-valence states has been intensively investigated [6–14]. However, in spite of the large progress in understanding of different factors, which are playing dominant role in the metal-metal coupling process, such as the type of connection, length of connector, and orientation of ferrocenyl units, useful molecular devices have not been prepared yet. The outstanding thermal and chemical stabilities as well as the possibility to tune macrocyclic redox potentials make porphyrins and related compounds the best candidates for the ligand, which can connect several redox-active metallocenters, in particular ferrocenes [15, 16]. It is commonly accepted that the iron centers should be located at a distance of less than 5.4 Å for the effective oxidation metal-metal coupling between the ferrocene units in the same molecule [1–4]. Kadish showed that the metal-metal coupling between two ferrocenyl substituents could be achieved when these groups are axially coordinated to germanium porphyrins [17, 18]. Recently, Barrell et al. have shown a rare example of pure atropisomer formation for the α,α -5,15-bis(ferrocenyl)-28,12,18-tetrabutyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin, which demonstrated a long-range (>10 Å) metal-metal coupling between two ferrocenyl substituents [19]. The same long-range metal-metal coupling and macrocycle metal dependence have been later observed for the ethyl analog of Barrell's porphyrin [20]. Both authors reasonably concluded that the possible reason of the observed long-range metal-metal interactions in the investigated porphyrins is the rotational hindrance of ferrocenyl groups. The first *meso*-tetraferrocenylporphyrins were described in 1977 [21]. In spite of the low purity of the reported compounds, the forma-

tion of mixed-valence derivatives was clearly documented. The synthesis of pure *meso*-tetraferrocenyl porphyrin and its metal complexes, however, has not been published until recently and allows us to obtain these complexes in relatively high yield and purity [22]. However, as has been reported by some of us and very recently by other authors, the purity of published in 1977 free-base 5,10,15,20-tetra(ferrocenyl)porphyrin and respective copper complex, based on reported spectra, is very low. This fact stimulated us to reinvestigate the free-base 5,10,15,20-tetra(ferrocenyl)porphyrin and new zinc 5,10,15,20-tetra(ferrocenyl)porphyrin complex in order to confirm the hypothesis concerning important role of the steric fixation of ferrocenyl moieties in the long-range metal-metal coupling in these compounds, and the results for the zinc complex are presented in this paper.

Synthesis and characterization of TFcPZn complex. Following Lindsey procedure for synthesis of *meso*-substituted porphyrins, the room temperature reaction between pyrrole and ferrocenecarbaldehyde leads to formation of porphyrinogen, which is readily oxidized by chloranil with the formation of desired TFcPH₂ complex with a 40 % yield. Free-base porphy-

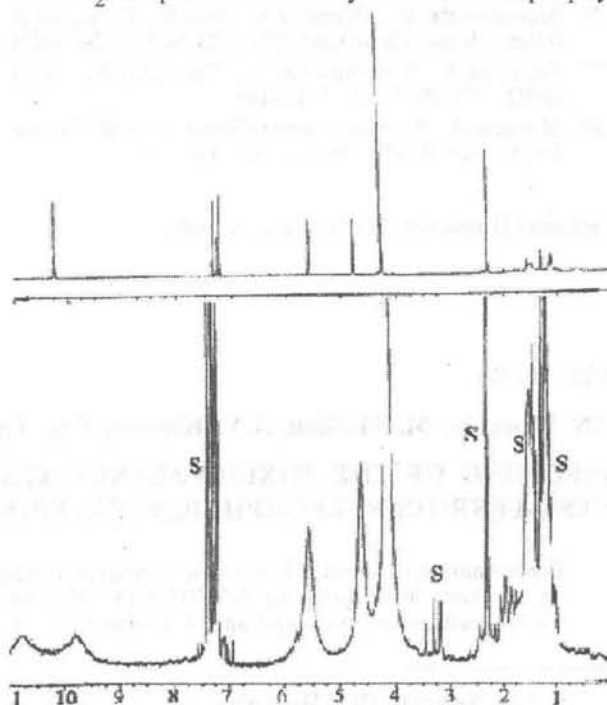
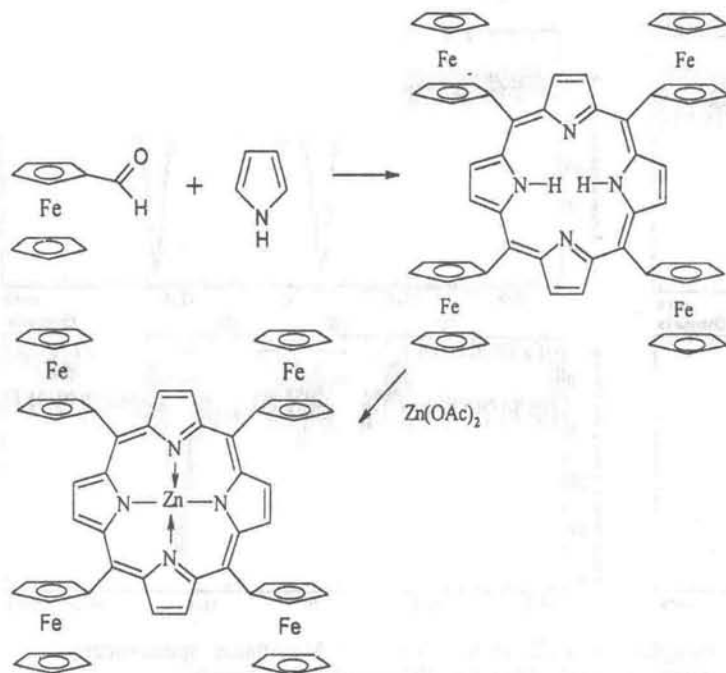


Fig. 1. Room-temperature (top) and low-temperature (210 K, bottom) ¹H NMR spectra of TFcPZn complex.



rin can be easily converted to the TFcPZn complex by the reaction with zinc acetate at 80 °C in benzene (scheme). In the ^1H NMR spectra of TFcPZn complex, three clear peaks corresponding to the protons in α -Cp (5.37 ppm, Cp ring A), β -Cp (4.80 ppm, Cp ring A), and Cp-H (4.07, Cp ring B) positions have been observed along with β -pyrrolic protons, they show clear narrow peak at 9.84 ppm (fig. 1). As was shown recently [19], the rotation of ferrocenyl moieties in a free-base $\alpha,\alpha-5,15$ -bis-(ferrocenyl)-2,8, 12,18-tetrabutyl-3,7,13,17-tetramethyl-porphyrin and its nickel complex is strictly limited because of the steric interaction between ferrocenyl moieties and alkyl chains attached to β -pyrrolic carbon atoms of porphyrin core. On the other hand, the variable-temperature ^1H NMR spectra of TFcPZn complex clearly indicate a free rotation of ferrocenyl moieties at room temperature. Thus, as can be expected, the initial sharp room-temperature signal of β -pyrrolic protons, located at 9.84 ppm for TFcPZn complex, splits into two broad singlets at 210 K with integral ratio of 1:1 (fig. 1). It is possible to estimate the rotational barriers for the ferrocenyl moieties in the TFcPZn complex from these spectral data using coalescent point temperature standard procedures. The activation energy ($\Delta G^\ddagger$) for the observed dynamic process was estimated to be 11.7 kcal/mol for the rotation of the ferrocenyl moieties in TFcPZn complex.

The UV-VIS spectrum of TFcPZn complex consists of a Soret band at 435 nm with a small shoulder at ca 490 nm and Q-band at 679 nm with a shoulder

at 618 nm (fig. 2). In general, the Soret and Q-bands in TFcPZn complex are significantly red-shifted as compared to zinc *meso*-tetraphenylporphyrin (TPPZn), revealing strong electronic coupling between the porphyrin π -system and the ferrocenyl moieties [16]. The Mössbauer spectrum of neutral TFcPZn complex is shown in fig. 3 with the parameters presented in table, clearly supporting the presence of only Fe^{2+} centers in the molecule [3, 4, 23]. The isomer shifts and quadrupole splitting in TFcPZn complex are close to those of ferrocene itself (isomer shift is 0.7, and quadrupole splitting is 2.37 mm/s) [23]. These data show that the porphyrin core does not affect significantly the electronic structure of the iron ions in TFcPZn complex.

Formation of the mixed-valence state in the TFcPZn complex by chemical oxidation. The electrochemical behavior of the TFcPZn complex was investigated by CV and DPV methods and will be published elsewhere. Briefly, the voltammogram of the TFcPZn complex in *o*-dichlorobenzene (DCB) shows a first quasi-reversible oxidation at 450 mV along with second irreversible oxidation wave at higher potential. The nature of the first prominent oxidation couple, namely, Ox_1 , observed at 450 mV (average values) for the TFcPZn complex was probed by chemical oxidation with tetracyanoethylene (TCE) at room temperature in order to determine the number of the oxidized ferrocenyl substituents. As has been pointed out recently [24], the Ox_1 process for TFcPH₂ complex can be defined as four-electron oxidation involving four ferrocenyl moieties. This assignment, however, was based only on electrochemical data and thus cannot be inadequately supportive. Therefore, we in-

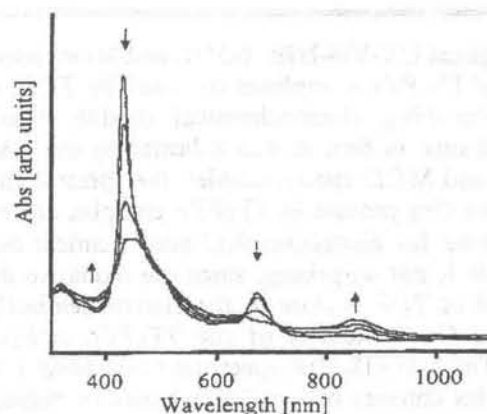


Fig. 2. Changes in the UV-VIS-NIR spectra of TFcPZn complex as a function of oxidation.

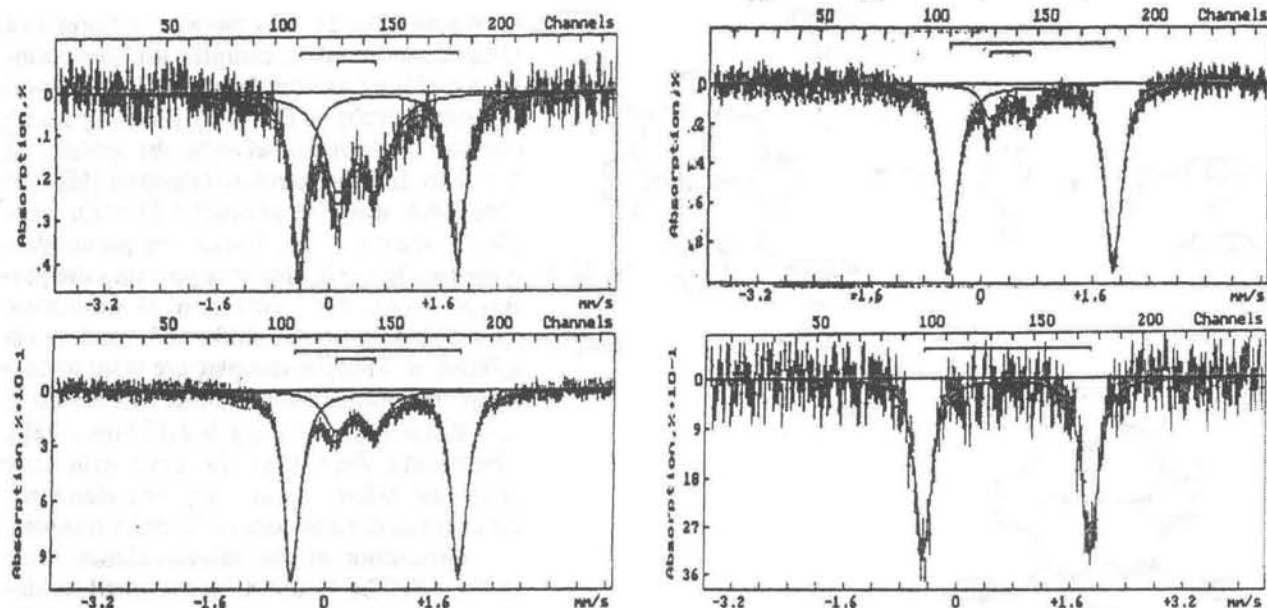


Fig. 3. Dynamics of oxidation of TFcPZn complex by TCE as monitored by Mossbauer spectroscopy (from the bottom to the top): starting material; TFcPZn : TCE = 1:0.5 (mol/mol); TFcPZn : TCE = 1:1 (mol/mol); TFcPZn : TCE = 1:3 (mol/mol).

⁵⁷Fe Mossbauer room-temperature spectral parameters of TFcPZn complex

Compound	Compo- und : oxidant	δ^*	ΔE_Q	Relative area
		mm/s		
TFcPZn		0.71	2.37	1.00
TFcPZn : TCE	1:0.5	0.71; 0.40	2.35; 0.60	0.86; 0.14
TFcPZn : TCE	1:1	0.71; 0.41	2.34; 0.61	0.72; 0.28
TFcPZn : TCE	1:2	0.71; 0.40	2.32; 0.60	0.65; 0.35
TFcPZn : TCE	1:3	0.70; 0.39	2.28; 0.56	0.51; 0.49

* Relative to sodium nitroprusside.

investigated UV-VIS-NIR, NMR, and Mossbauer spectra of TFcPZn complexes oxidized by TCE, which is mimicking electrochemical oxidation at Ox1 conditions. In fact, as was indicated by the UV-VIS-NIR and MCD spectroscopies, the spectral changes for the Ox1 process in TFcPZn complex are exactly the same for electrochemical and chemical oxidations. It is not surprising, since the oxidative on potential of TCE is close to the electrochemically observed Ox1 potential of the TFcPZn complex.

The UV-VIS-NIR spectrum of oxidized TFcPZn complex consists of two Soret bands of reduced intensity with the one component having a small blue shift and the other component having a small red shift as compared to neutral molecule. The Q-band

intensity decreases, and three new bands located at 633, 677, and 862 nm appear (fig. 2). The band located at 633 nm can be attributed to the ferricinium charge-transfer band, while the band at 862 nm to the intravalence charge-transfer transitions [1–4]. The position and intensity of 862 nm band is very close to intravalence charge-transfer band in the one-electron oxidized free-base α,α -5,15-bis(ferrocenyl)-2,8,12,18-tetrabutyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin recently reported by Burrell et al. [19]. Moreover, such an intensive near-IR band is a spectroscopic signature of most of the known mixed-valence (trapped valence state) poly(ferrocenyl)-containing systems [1–4]. The blue shift and decreased intensity of Soret band in oxidized TFcPZn complex is in good agreement with the formation of porphyrin cation-radical, which was observed for the other *d*-metal porphyrins [16].

Being intrigued by the presence of both IVCT band and porphyrin cation-radical, we recorded Mossbauer and NMR spectra of TFcPZn complex with different TCE to TFcPZn ratio. The Mossbauer spectroscopic changes are shown in fig. 3 and table. The Mossbauer spectra clearly indicate that only two ferrocenyl moieties in TFcPZn complex are oxidized in Ox1 process at room temperature even if a large excess (up to 1:100) of TCE has been applied. Thus, when TCE was added, a new doublet with param-

ters close to the ferricinium salts appears, and the final spectrum consists of two doublets with equivalent areas (table). The observed final spectrum is clearly indicated by so-called trapped valence situation in the oxidized TFcPZn complex. It has been shown that Mössbauer spectroscopy can be used to monitor the intramolecular electron-transfer rate in mixed-valence systems [26]. Indeed, when the electron-transfer rate is slower than $\text{ca } 10^7 \text{ s}^{-1}$, then the Mössbauer spectrum consists of a superposition of two quadrupole-split doublets with characteristics typical of Fe^{II} and Fe^{III} metallocenes [4, 26], as observed in the case of TFcPZn complex.

The results obtained from the NMR experiments support Mössbauer spectroscopy observations. For instance, the signals of starting α - and β -protons assigned to A-Cp ring directly attached to the porphyrin core become split when the starting TFcPZn complex is titrated by TCE. Again, the final product contains two singlets for ferrocene protons from A-rings and two singlets from ferricinium A-rings with the ratio 1:1 in excellent agreement with the Mössbauer data (fig. 1). The possibility of $\text{TFc}(\text{Fe}^{2+})\text{P}(2-)\text{Zn} / [\text{TFc}(\text{Fe}^{3+})\text{P}(2-)\text{Zn}]^{4+}$ mixture formation in TCE titration experiments can be almost excluded on the basis of Mössbauer spectra. In fact, as was discussed earlier for a large number of bis(ferrocenyl)-containing compounds, having metal-metal coupling, the quadrupole splittings in the ferrocene site of the one-electron oxidized species are lower as compared to starting materials because of electron donation from the non-oxidized ferrocene site to the oxidized ferricinium moiety [4, 23]. The Mössbauer spectra of TFcPZn complex in TCE titration experiments are in excellent agreement with the above observation. Thus, the quadrupole splitting for the ferrocenyl-containing sites in complex oxidized by TCE TFcPZn reduced significantly from 2.37 to 2.28 mm/s. Again, the clearly resolved doublet for the ferricinium-containing sites is in much better agreement with the proposed $2\text{Fe}^{2+}/2\text{Fe}^{3+}$ -containing structure than with possible $\text{TFc}(\text{Fe}^{2+})\text{P}(2-)\text{Zn} / [\text{TFc}(\text{Fe}^{3+})\text{P}(2-)\text{Zn}]^{4+}$ mixture formation, for which doublet for ferrocene-containing sites with quadrupole splitting 2.37–2.36 mm/s and poorly resolved doublet for ferricinium sites can be expected [4, 23]. Finally, if we suppose a $\text{TFc}(\text{Fe}^{2+})\text{P}(2-)\text{Zn} / [\text{TFc}(\text{Fe}^{3+})\text{P}(2-)\text{Zn}]^{4+}$ mixture formation in oxidative titration experiments, it is impossible to explain why all ferrocene moieties do not oxidize even if a large excess of TCE to porphyrin has been applied (up to 100:1). Thus, on the basis of Mössbauer and NMR spectra of oxidized TFcPZn com-

plex it can be clearly concluded that only two ferrocene units are oxidized with Ox_1 process. Taking this fact into consideration, it becomes understandable that the near-IR band centered at 868 nm can be assigned to intravalence charge-transfer band, as in the case of monooxidized α, α -5,15-bis(ferrocenyl)-2,8,12,18-tetrabutyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin [19]. However, as was pointed out above, in the case of TFcPZn complex, the ferrocene units show free rotation, at least at room temperature, as was clearly indicated by NMR spectroscopy. On the other hand, one of the reasonable postulates for strong long-range metal-metal coupling (steric fixation of the ferrocene units) now becomes to be an unnecessary condition. This is a very promising and important result, which opens a lot of interesting possibilities for the synthesis of other porphyrin-like systems having long-range metal-metal coupling. For instance, the main difference between 5,15-bis(ferrocenyl)-10,20-bis(tolyl)porphyrin [19] and TFcPZn complex (for which free rotation of ferrocenyl moieties is postulated) is the presence of *cis*-ferrocenyl moieties in the latter case. Thus, it can be expected that 5,10-bis(ferrocenyl)porphyrin will have a strong long-range metal-metal coupling (some of such compounds are now under investigation). Now we still have to discuss the following question: how many electrons withdraw in Ox_1 process from the starting TFcPZn complex? As was mentioned above, from the electrochemical data, the Ox_1 process can be assigned as a nearly three-electron process. From the Mössbauer and NMR data it can be clearly concluded that only two ferrocenyl moieties are oxidized under Ox_1 process conditions. Thus, if the Ox_1 process is three-electron, then the third electron should be withdrawn from the porphyrin core with the formation of respective porphyrin cation-radical species.

In order to confirm our experimental assignments, the electronic structure of neutral and oxidized TFcPZn complex as calculated at density functional theory level. Since the X-ray determined geometry of neutral and oxidized TFcPZn complex is unavailable, the starting geometry has been obtained by full geometry optimization at B3LYP//6-31G(d) level with the borders of S_4 and C_2 point groups for the neutral and oxidized compounds, respectively. The calculated spin densities of the oxidized TFcPZn complex indicate electrons withdrawal from two ferrocene substituents and porphyrin core with a good agreement with the experimental observations. In addition, Mulliken population analysis assigns iron center as Fe^{II} , while the other two as Fe^{III} . Finally, the DFT calculations on the oxidized TFcPZn

complex predict a large quadrupole splitting in Mössbauer spectrum for Fe^{II} centers and small quadrupole splitting for the Fe^{III} one. As expected, the calculated quadrupole splittings for the Fe^{II} centers are close for the neutral and oxidized compounds. The most intriguing result of the DFT calculation on oxidized TFcPZn complex is that the Fe^{III} centers are predicted to be at 5 and 10 positions. In other words, ferrocene to ferricinium oxidation takes place in the *cis*, not *trans* positions of *meso*-tetraferrocenyl porphyrin.

We have characterized the neutral and oxidized forms of zinc 5,10,15,20-tetra(ferrocenyl)porphyrin using UV-VIS-NIR, NMR, and Mossbauer spectroscopic methods as well as DFT calculations. The first oxidation process includes both oxidation of porphyrin core as well as two ferrocenyl moieties. For the chemically oxidized species a characteristic intravalence charge-transfer band was observed in UV-VIS spectra in the near-IR region. Finally, we have shown that steric fixation of the ferrocene units is not the necessary condition for the long-range metal-metal coupling in the polyferrocene-containing systems.

Details on the synthesis of zinc 5,10,15,20-tetra(ferrocenyl)porphyrin will be published elsewhere. Characterization data: Yield 0.028 g (83 %). UV-VIS (λ_{max} /nm, CH_2Cl_2 , $\epsilon \times 10^{-4}$): 436 (148), 489 sh, 618 sh, 679 (28.3). ^1H NMR (CDCl_3 , tms, δ): 9.84 (s, 8H, β -pyrr), 5.37 (m, 8H, α -Cp), 4.80 (m, 8H, β -Cp), 4.07 (s, 20H, CpH). MS (FAB, m-NBA, m/z): 1108 $[\text{M}]^+$. Found, %: C 64.29; H 4.31; N 5.13; Zn 5.42; Anal Calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Fe}_4\text{Zn} \cdot \text{H}_2\text{O}$, %: C 63.89; H 4.08; N 4.97; Zn 5.77.

All calculations were conducted using Gaussian 03 software [27] running under Windows and UNIX OS. The geometry optimizations were done using B3LYP exchange-correlation functional [28] and 6-31G(d) basis set in the borders of S_4 and C_2 point groups for the neutral and oxidized complexes, respectively. Single point calculations were conducted using the same exchange-correlation functional, Wachter's full electron basis set for iron and zinc atoms, 6-311G(d) basis set for nitrogen and carbon atoms, and 6-31G(d) basis set for hydrogen atoms.

РЕЗЮМЕ. Изучено образование смешановалентных состояний 5,10,15,20-тетра(ферроценил)порфирина цинка, устойчивых при комнатной температуре. На основании данных ЭСП, Мессбауэровской, ЯМР-спектроскопии, а также электрохимических и теоретических методов исследований сделан вывод, что пер-

вый процесс окисления включает трехэлектронный переход и, таким образом, дальнейшее взаимодействие металл—металл может наблюдаться не только для систем с затрудненным вращением ферроценовых заместителей, но и для порфиринов со свободным вращением ферроценовых групп.

1. Schatz P.N. // Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy / Ed by A.B.P. Lever, E.I. Solomon. - John Wiley & Sons, Inc., 1999. - Vol. 1. - P. 175—226.
2. Miller J.S., Epstein A.J. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. -1994. -33, № 4. -P. 385—415.
3. Epstein A.J., Miller J.S. // Synth. Met. -1996. -80, № 2. -P. 231—237.
4. Barlow S., O'Hare D. // Chem. Rev. -1997. -97, № 3. -P. 637—669.
5. Barlow S. // Inorg. Chem. -2001. -40, № 27. -P. 7047—7053.
6. Cowan D.O., Kaufman F. // J. Amer. Chem. Soc. -1970. -92, № 21. -P. 6198—6204.
7. Cowan D.O., Kaufman F. // Ibid. -1970. -92, № 1. -P. 219—220.
8. Morrison W.H.Jr., Hendrickson D.N. // Chem. Phys. Lett. -1973. -22, № 1. -P. 119—123.
9. Morrison W.H.Jr., Krogsrud S., Hendrickson D.N. // Inorg. Chem. -1973. -12, № 9. -P. 1998—2004.
10. Morrison W.H. Jr., Hendrickson D.N. // Ibid. -1975. -14, № 10. -P. 2331—2346.
11. Dong T.Y., Hendrickson D.N. // Bull. Inst. Chem., Acad. Sinica. -1987. -34. -P. 67—75.
12. Tolbert L.M., Zhao X., Ding Y., Bottomley L.A. // J. Amer. Chem. Soc. -1995. -117, № 51. -P. 12891, 12892.
13. Ribou A.-C., Launay J.-P., Sachtleben M.L. et al. // Inorg. Chem. -1996. -35, № 13. -P. 3735—3740.
14. Patoux C., Coudret C., Launay J.-P. et al. // Ibid. -1997. -36, № 22. -P. 5037—5049.
15. Phthalocyanines: properties and applications / Ed by C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. -VCH, 1989—1993. -Vol. 1—4.
16. The Porphyrin Handbook / Ed. By K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. -Academ. Press, 2000—2003. -Vol. 1—19.
17. Kadish K.M., Xu Q.Y., Barbe J.M. // Inorg. Chem. -1987. -26, № 16. -P. 2565, 2566.
18. Xu Q.Y., Barbe J.M., Kadish K.M. // Ibid. -1988. -27, № 13. -P. 2373—2378.
19. Burrell A.K., Campbell W.M., Jameson G.B. et al. // Chem. Commun. -1999. -7. -P. 637, 638.
20. Rhee S.W., Na Y.H., Do Y., Kim J. // Inorg. Chim. Acta. -2000. -309, № 1—2. -P. 49—56.
21. Wollmann R.G., Hendrickson D.N. // Ibid. -1977. -16, № 12. -P. 3079—3089.
22. Loim N.M., Abramova, N.V., Sokolov V.I. // Mendeleev Commun. -1996. -2. -P. 46—47.
23. Cranshaw T.E., Dale B.W., Longworth G.O., Johnson C.E. Mossbauer Spectroscopy and its Applications. -Cambridge: Cambridge University Press, 1985.
24. Narayanan S.J., Venkataraman S., Dey S.R. et al. // Synlett. -2000. -P. 1834.
25. Dong T.-Y., Hendrickson D.N., Pierpoint C.G., Moore

- M.F. // J. Amer. Chem. Soc. -1986. -108. -P. 963.
26. Cohn M.J., Dong T.-Y., Hendrickson D.N. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. -1985. -P. 1095.

27. Gaussian 03, Rev. C.1 / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. -Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
28. Becke A.D. // J. Chem. Phys. -1993. -98. -P. 5648.

Department of Chemistry and Biochemistry, University of Minnesota Duluth, Duluth
V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, Kyiv, Ukraine
Institute of Metal Physics, Kyiv, Ukraine
A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Moscow, Russia

Received 25.07.2005

УДК 546.831:667.287

И.Н. Третьякова, В.Я. Черний, Л.А. Томачинская, С.В. Волков *

ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

Рассмотрены возможности применения фталоцианиновых систем в качестве новых функциональных материалов — электрохромных, нелинейно-оптических, сенсорных, жидкокристаллических, а также использование их в биологии и медицине.

В 1928 году химики шотландской фирмы Scottish Dyes Ltd в процессе производства фталимида из фталевого ангидрида и аммиака нашли на стенках реактора темно-синее, чрезвычайно устойчивое по отношению к кислотам и основаниям, содержащее в себе железо вещество. Детальное изучение его свойств и строения привело к открытию нового класса макроциклических тетрапиррольных соединений — фталоцианинов (Pc) [1]. Исчерпывающий синтез фталоцианина железа (PcFe) был впервые описан в классических работах Р. Линстеда с сотрудниками [1—3].

Фталоцианины оказались не только новым, но и чрезвычайно перспективным практически классом макроциклических соединений благодаря их уникальным свойствам. Традиционно их используют в качестве светопрочных пигментов и красителей. В настоящее время в мире фталоцианиновые соединения выпускаются в больших объемах для удовлетворения потребностей в синих и зеленых пигментах и красителях для полиграфии, легкой промышленности, промышленности фотографических материалов, покрытий автомобилей, пластмасс. Например, фталоцианина меди производится около 50 000 т в год [4].

Наряду с высокой термической и химической стабильностью, способностью к сублимации, фталоцианины обладают замечательными оптическими, фотофизическими, электрохимическими и

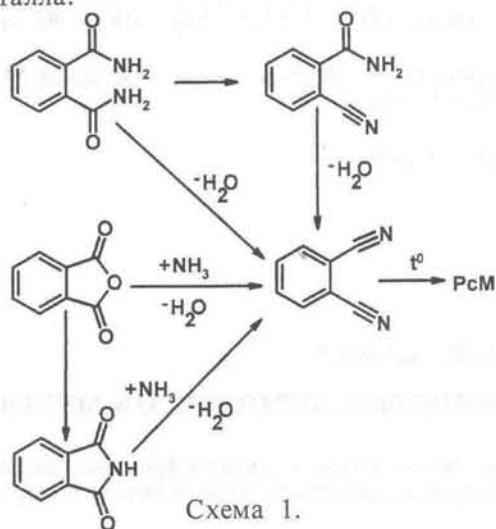
биологическими свойствами, что обеспечивает их использование не только в научных целях, но и в высокотехнологических отраслях производства [5—7]. Поэтому цель настоящего обзора — привлечь внимание исследователей из различных областей науки и техники к именно этим, интересным в практическом смысле соединениям.

Это не означает, что в литературе отсутствуют обзоры по химии фталоцианиновых соединений; первый обзор был сделан Moser F.H., Thomas A.L. уже через несколько лет после открытия фталоцианиновых комплексов [8], что свидетельствует об интересе к ним с первых дней их существования. Дальнейшие достижения в области химии фталоцианиновых красителей были обобщены Booth G. [9] и Leznoff C.C., Lever A.B.P. [10]. В 1989 г. под редакцией Е.А. Лукьянца был издан атлас спектров фталоцианиновых, нафтоцианиновых и других родственных соединений [11]. В 2002—2004 гг. вышел в свет справочник по химии порфиринов и родственных соединений, в котором несколько томов посвящено фталоцианиновым соединениям [12].

Методы синтеза фталоцианиновых комплексов. Основные методы синтеза Pc-систем были разработаны Р. Линстедом. Он показал, что фталоцианины можно получить исходя из различных производных фталевой кислоты, но ключевой всегда является стадия образования фталодинитри-

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

ла, который тетрамеризуется в макроцикл на ионе металла:



Синтезированная молекула фталоцианина с металлом — PcM (схема 2) — имеет уникальные возможности изменения строения, что создает благоприятные условия для целенаправленного поиска и исследования новых соединений этого ряда.

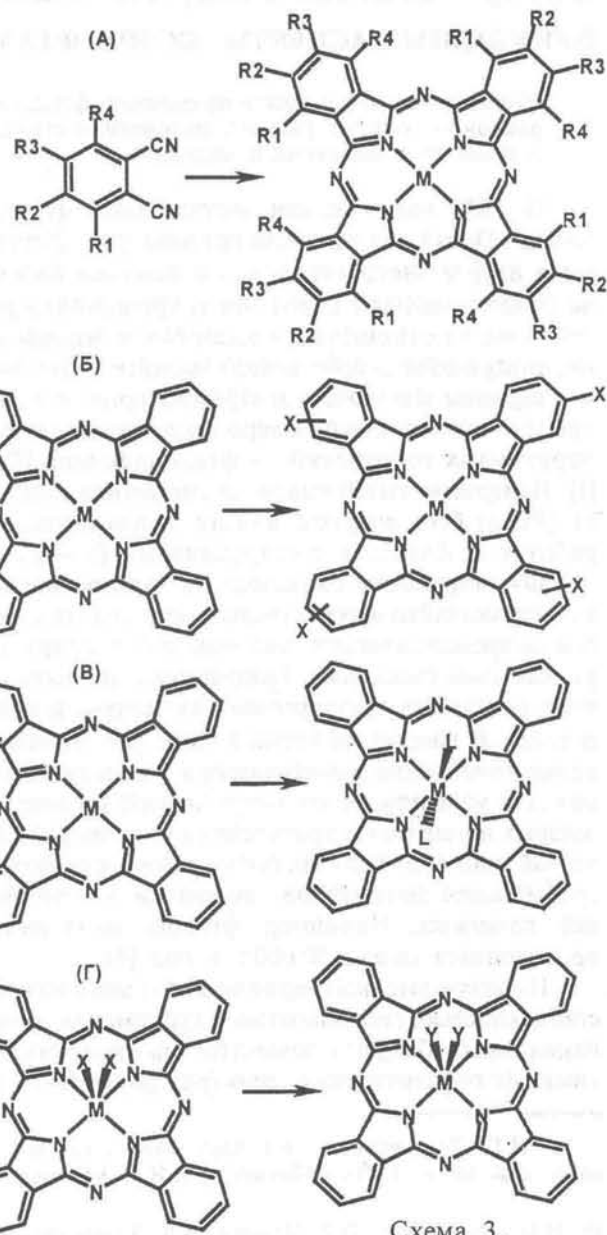


Схема 2.

В последующие годы Pc -системы становились все более сложными, старый синтетический аппарат не позволял получать комплексы с термолабильными или неустойчивыми заместителями. Были разработаны новые схемы синтеза фталоцианинов, и одними из первых для этого были использованы производные аминоиминоизоиндоленина [13], что позволило значительно понизить температуру проведения реакции. Мы предложили аналогичный способ получения Pc -металлокомплексов в среде абсолютного тетрагидрофурана в присутствии сильных оснований [14] или с использованием легко ароматизирующихся восстанавливающих реагентов [15]. Нами был найден интересный подход к синтезу Pc -комплексов из фталодинитрила и кислот Льюиса: во избежание галогенирования макроцикла в процессе синтеза в реак-

ционную смесь добавляли эквивалентное количество легко галогенирующегося соединения, например, метилнафталина [16].

Сейчас можно выделить четыре пути получения производных и замещенных фталоцианинов: синтез макроцикла из содержащего некоторые заместители прекурсора (А); введение заместителя в готовый макроцикл посредством электрофильной реакции (Б); присоединение аксиальных лигандов к координационно ненасыщенному центральному атому металла макроцикла (В) и по реакции обмена лигандов у центрального атома металла макроцикла (Г):



Области применения фталоцианинов. Фотодинамическая активность и биомедицина. Использование фталоцианинов в медицине основано на фотодинамическом действии, которое заключается в том, что при облучении светом клеток, содержащих фотосенсибилизатор, генерируется синглетный кислород, который вызывает их гибель. Впервые эта идея была реализована на водорастворимых порфириновых комплексах. Эффективность введенного фотосенсибилизатора зависит от его способности избирательно накапливаться в опухолевых тканях, области поглощения света (обычно используют свет, испускаемый лазерами и направляемый по оптическим волокнам) и от квантовых выходов синглетного кислорода.

Первым биомедицинским применением фталоцианина можно считать сообщение о том, что фталоцианиновые комплексы урана и меди накапливаются в опухолях [17]. В настоящее время клиническая фотодинамическая терапия (ФДТ) получила бурное развитие. Фталоцианиновые соединения относят ко второму поколению фотосенсибилизаторов. Преимуществами фталоцианиновых соединений, по сравнению с порфириновыми, являются область поглощения 640—690 нм, в которой здоровые ткани организма не поглощают света, и более высокий потенциал окисления, что снижает побочные эффекты при ФДТ. В клинической практике уже используются фталоцианиновые комплексы алюминия, цинка, кремния [18—22].

Некоторые Рс-комплексы, например аксиально замещенные фталоцианины циркония и гафния, обладают ярко выраженными цитотоксическими свойствами [23, 24], что делает их перспективными для применения в комбинированной терапии опухолевых заболеваний. Кроме того, Рс-системы могут использоваться как фотосенсибилизаторы для фотодинамической обработки крови с целью удаления вирусов [25] и как антимикробный агент [26].

Спектроскопия в биологических системах. Живая материя обладает собственными поглощением и флуоресценцией, которые используются в спектроскопических методах исследования в медицине и аналитической химии. Для сенсорного применения в биологических системах хорошо подходят красители, поглощающие в красной и ближней ИК-области спектра, так как собственная флуоресценция биологической материи уменьшается с увеличением длины волны и становится незначительной при длине волны больше 600 нм. Фталоцианины сочетают свойства длин-

новолнового поглощения и эмиссии с высокими квантовыми выходами, что обусловило их использование в качестве флуоресцентных меток для биологических систем. Аксиально замещенный РсSi используется для обнаружения ДНК и антител [27]. Разработаны флуоресцентные методы обнаружения микобактерий [28].

Способность Рс комплексов к генерации синглетного кислорода позволяет использовать их в качестве **фотодинамических дезодорантов и фотодезинфицирующих композиций** для очистки загрязненного воздуха, например, аммиаком [29]. Производные РсSi применяются в составе фотоактивных чистящих и фотодезинфицирующих композиций [30, 31]. Отходы, содержащие меркаптаны и сероводород, очищают, используя в качестве катализаторов растворы сульфотфалоцианинов кобальта и железа [32]. Разработана и апробирована в пилотном масштабе на водопроводной станции технология фотодинамического обеззараживания речной воды с использованием фталоцианинов в качестве фотосенсибилизаторов [33].

Электропроводность и фотопроводимость. В 1948 г. вышла работа [34], в которой РсCu был использован для демонстрации полупроводниковых свойств органических веществ. Было установлено, что на электропроводность Рс влияют различные факторы — способ приготовления образцов (пленки, напыленные в вакууме или высаженные из раствора; спрессованные образцы; монокристаллы) [35], кристаллическая модификация [36] и даже условия исследования.

В работе [35] приводятся значения энергии активации темновой проводимости ($E_{\text{акт}}$), полученные разными авторами для РсН₂. Наиболее достоверные эксперименты дают величину $E_{\text{акт}} = (2.7-3) \cdot 10^{-19}$ Дж и сопротивление $\rho = 10^{14}-10^{17}$ Ом·м при положительном знаке носителей заряда. Сопоставление значений $E_{\text{акт}}$ для монокристаллических образцов фталоцианинов Zn, Ni, Cu, Mn, Fe, Co [37] показывает, что величины темновой энергии активации мало изменяются от комплекса к комплексу, оставаясь в пределах $(1.6-3.2) \cdot 10^{-19}$ Дж; с другой стороны, удельное сопротивление снижается на несколько порядков.

Влияние строения макроцикла на электропроводность обнаружено в работе [38], где были сопоставлены свойства РсCu с тетрапиридинпорфиразином и тетрапиразинпорфиразином меди. Удельные сопротивления этих соединений составили $1 \cdot 10^{14}$, $3 \cdot 10^{12}$ и $3 \cdot 10^9$ Ом·м, энергии активации — $2.1 \cdot 10^{-19}$, $1.9 \cdot 10^{-19}$ и $1.3 \cdot 10^{-19}$ Дж соот-

ветственно. Существенное воздействие на электропроводность, по данным работы [39], оказывает координирование фталоцианином (PcOs) экстралигандов PcOsL_2 . В ряду $\text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ величина $E_{\text{акт}}$ снижается; за исключением иона SO_4^{2-} , этот ряд совпадает с ростом электроотрицательности экстралигандов.

В качестве таких лигандов может выступать ряд газообразных, как правило, электрохимически активных веществ — O_2 , H_2 , NH_3 , NO , NO_2 и др. Указанные эффекты описаны в литературе [40], они используются при создании газовых сенсоров.

Увеличение электропроводности Рс при освещении светом (фотопроводимость) была открыта в 1948 г. [41]. Величина $E_{\text{ф}}$ (энергия активации фотопроводимости) составляет $(0.16—0.48) \cdot 10^{-19}$ Дж. Фототок обычно превышает темновой ток на 2–3 порядка. [42]. Вопрос о механизме генерации носителей тока во фталоцианинах при освещении рассматривается в работе [43]. Рс-системы с высокой фотопроводимостью перспективны как активные компоненты в приборах, преобразующих световую энергию.

Сенсоры. При изучении полупроводниковых свойств фталоцианинов была обнаружена их зависимость от абсорбции и десорбции газов, что привело к созданию химических сенсоров на их основе [44, 45]. В этой связи РсМ различного строения исследованы в качестве материалов чувствительных элементов датчиков токсичных газов [46]. Установлено, что в присутствии H_2S , NO_2 , Cl_2 некоторые РсМ изменяют свою электропроводность на 1–2 порядка. Использование PcSiCl_2 , $\text{Pc}(4\text{-Cl})_4\text{AlCl}$ обеспечивает высокую чувствительность, селективность и быстрое действие электрического сигнала к воздействию газа. Пределы обнаружения H_2S , NO_2 , Cl_2 с применением чувствительных элементов датчиков на основе перечисленных соединений составляют 0.5, 0.2, 0.1 мг/м^3 соответственно, времена отклика находятся в пределах 60–80 с [10].

Полупроводниковые материалы для варисторов и термисторов. Некоторые замещенные РсCu исследованы в качестве органических полупроводников для изготовления варисторов. Описано также изготовление модельных образцов тонкопленочных терморезисторов на основе некоторых комплексов РсMCl [47].

Преобразователи световой энергии. Известно, что в солнечных элементах используются органические полупроводники, в том числе и металлофталоцианины. Созданы фотопреобразовате-

ли световой энергии в электрическую поверхностно-барьерного типа $\text{SnO}_2/\text{ОПП}/\text{Al}$, где ОПП — фоточувствительный Рс или его аналог [48]. Высокую эффективность имеют фотопреобразователи на основе PcInCl [49].

С целью расширения спектрального диапазона действия и повышения стабильности работы на воздухе изготовлены фотопреобразователи на основе гетеропереходов неорганический/органический полупроводник типа $\text{SnO}_2/\text{CdS}_{0.6}\text{Se}_{0.4}/\text{ClAlPcCl}/\text{CuI}$ [50].

Преобразование световой энергии в электрическую возможно не только в твердотельных фотопреобразователях, но и в фотоэлектрохимических системах, являющихся аналогами переходов металл—полупроводник, в которых вместо металла используется электролит [51].

Теплопоглощающие материалы. Красители с максимумом поглощения в ближней ИК-области эффективно поглощают тепловое излучение и поэтому могут использоваться в таких материалах. На практике такие материалы состоят из полимерной матрицы и красителя и применяются как материалы для окон, крыш, куполов, телефонных кабин и т.п. Хотя существует много хромофоров, поглощающих в ближней ИК-области, фталоцианины и их аналоги являются лучшими красителями для создания таких материалов благодаря своей устойчивости [52].

Электрохромные материалы. Электрохромизм — устойчивое, обратимое изменение цвета в ходе электрохимически индуцированных окислительно-восстановительных реакций — впервые был обнаружен для тонких пленок дифталоцианинов РЗЭ в 1970 г. [53]. С тех пор большое количество металлофталоцианинов было исследовано на наличие электрохромных свойств. В твердом состоянии электрохромизм наблюдался для фталоцианиновых соединений с более чем 30 металлами, преимущественно среди дифталоцианинов сендвичевого типа с лантаноидами и актиноидами, а также с иттрием и скандием. Кроме того, электрохромизм обнаружен у дифталоцианинов металлов IV группы Периодической системы элементов, таких, как олово, цирконий и гафний [54].

Среди комплексов лантаноидов наиболее полно изучен дифталоцианин лютеция Pc_2Lu , так как он обладает полным переходом цветов от оранжевого или красно-оранжевого до фиолетового и его пленки легко получают вакуумной сублимацией. На основе дифталоцианина лютеция были созданы электрохромные дисплеи для визуализации информации в компьютерных тех-

нологиях, которые обладают многоцветностью, высокой контрастностью, оптической памятью и независимостью от угла зрения [55]. Пленки бисфталоцианина празеодима, полученные по методике Ленгмюра–Блоджет, использованы в электрохромных тонкопленочных дисплеях [54]. Электрохромизм можно наблюдать не только на твердых пленках, но и в растворах [56].

Оптические носители информации. Развитие информационных технологий и увеличение количества пользователей компьютеров требует создания новых записывающих сред высокой плотности. Наиболее экономичной и простой в использовании системой длительного хранения данных являются оптические носители информации. Технология записи на CDR дисках основана на изменении отражающих свойств слоя органического красителя. Наиболее часто используются цианиновые красители, азокрасители и фталоцианиновые соединения. В качестве последних описано использование PcM ($M = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$), имеющих различные заместители в макрокольце и/или в аксиальном положении [57–60].

Красители для ксерографии и лазерных принтеров. Органические фотопроводники широко используются как ключевые материалы для ксерографии и лазерных принтеров. Цветные тонеры, которые содержат три основных цвета — желтый, красный и голубой, могут быть использованы для полной цветной печати. Обычно в цветных тонерах используют бензидиновый краситель для желтого цвета, хинокридиновый или нафтолазокрасители — для красного и фталоцианиновый или трифенилметановый красители — для голубого цвета [61].

Электрофотография в последние два десятилетия получила широкое распространение благодаря использованию в офисных копировальных аппаратах и лазерных принтерах. Наиболее широкое применение в качестве фоторецепторов для тонеров имеют фталоцианиновые системы, так как обладают спектрочувствительностью в частотной области около 800 нм, на которой излучают диодные лазеры.

Различные кристаллические формы фталоцианинов, например, α -форма безметалльного Pc и $PcCu$, ϵ -форма $PcCu$ и τ -форма безметалльного Pc [62, 63], характеризуются высоким максимумом поглощения в ближней ИК-области и хорошей фотопроводимостью, относящейся к этому поглощению. Второй тип фталоцианинов, используемых в устройствах, работающих на диодных лазерах, включает комплексы трех- или четырехва-

лентных металлов — Al, Ga, In [64], V, Ti [65], Sn [66]. Титанилфталоцианин входит в состав фоторецепторов для ряда лазерных принтеров [66].

Лазерные фильтры. Широкое использование лазеров в науке и технике обусловило необходимость создания оптических фильтров для обеспечения безопасной работы с мощными источниками света. Обычно поглощающие фильтры изготавливают из стекла, желатина или пластика, в котором растворен или суспендирован краситель. Основные требования к красителям — высокая устойчивость к свету и температуре, высокая растворимость, низкая токсичность. Фталоцианиновые и нафтолоцианиновые красители обладают всеми из вышеперечисленных свойств и поэтому активно изучаются в качестве оптических фильтров для лазеров [67].

Материалы для нелинейной оптики. Недавно фталоцианиновые комплексы стали исследовать с точки зрения их применения в качестве материалов для нелинейной оптики в оптических коммуникациях. Установлено, что фталоцианины обладают очень интересными нелинейно-оптическими свойствами второго и третьего порядков [68, 69], а также могут выступать в роли оптических ограничителей [70].

Жидкокристаллические дисплеи. Соединения, которые поглощают свет строго на длине волны лазера, используют как добавки, растворенные в жидкокристаллическом материале, в системах, работающих с использованием лазерного луча. Такие приборы утилизируют поглощенную красителем энергию лазера для нагрева, который изменяет оптические свойства прозрачных жидкокристаллических материалов. В частности, в проекционных дисплеях свет направляется через ячейку, содержащую жидкокристаллический материал и затем проецируется на экран. Фталоцианиновые соединения имеют сильное поглощение в области 665–750 нм, то есть в той области, в которой работают $GaAlAs$ лазеры [71].

В качестве светофильтров в жидкокристаллических дисплеях используют окрашенные прозрачные пленки на стеклянной подложке. Такие пленки получают из смеси пигментов, в том числе фталоцианиновых, например, $PcCuHal$ [72].

Анион-селективные электроды. Сферой применения комплексных соединений в химическом анализе является, в частности, ионометрия с использованием жидкостных ионоселективных электродов. К настоящему времени описан ряд анион-селективных электродов с селективностью, основанной на способности высокопрочных комп-

лексов металлов с липофильными органическими лигандами (корринами, порфиринами, фталоцианинами и др.) к экстраординированию анионов [73]. Описаны ионофоры на основе порфириновых и фталоцианиновых комплексов двухзарядных (Ru^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) [74], трехзарядных (Co^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+}) [75], четырехзарядных (Sn^{4+}) [76] катионов металлов.

Катализ. Металлокомплексы Pс с переходными металлами являются эффективными катализаторами [37].

Окислительную демеркаптанризацию нефти и нефтяных углеводородов в "мерокс" процессе осуществляют с применением PсCo и PсFe в качестве катализаторов [77].

Высокая каталитическая активность Pс(COOH)_nM (M = Cu, Zn, Co, Ni; n=4 или 8) используется для очистки газов от оксидов азота [78]. Степень очистки газовой смеси от оксидов азота в зависимости от структуры комплексов изменяется в пределах 87—99 %. В промышленности катализаторы на основе дисульфо- и тетрасульфофталоцианинов кобальта применяют для очистки газов коксовых печей от H₂S и HCN при жидкофазном окислении [79]. Катализаторы, содержащие PсM (M=Cu, Fe, Co), используют для оксигалогенирования ароматических соединений [80]; PсAl, ковалентно связанный с кремневой поверхностью молекулярных сит, катализирует реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам для получения циклических карбонатов [81].

В топливных элементах обычно в качестве катализаторов используют наночастицы платины или ее коллоидные растворы. В связи с тем, что платина — дорогостоящий металл, предпринимаются попытки заменить ее более доступными веществами. Макроциклы с координационным узлом N₄-металл (тетраазааннулены, тетрафенилпорфирины, фталоцианины железа и кобальта), адсорбированные на угле и пиролизованные в инертной атмосфере, подходят для этой цели [82, 83].

Как видим, прикладные возможности фталоцианиновых систем постепенно расширяются — от применения в качестве обычных красителей до таких современных функциональных материалов, как электрохромные, жидкокристаллические, нелинейно-оптические, оптико-информационные, сенсорные и т.д. и т.п. А учитывая то обстоятельство, что фталоцианиновые комплексы, их производные и замещенные соединения являются основой супрамолекулярных систем, то очевидны их горизонты в качестве вероятных моле-

кулярных органических фотоников и электроников, если уж не ионников.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто можливості застосування фталоціанінових систем в якості нових функціональних матеріалів — електрохромних, нелінійно-оптичних, сенсорних, рідкокристалічних, а також використання їх в біології та медицині.

SUMMARY. The possibilities of applications of phthalocyanine systems as new electrochromic, nonlinear optic, liquid crystal materials; sensors, semiconductor; in biology and medicine are reported.

1. Linstead R.P. // J. Chem. Soc. -1934. -№ 9. -P. 1016—1028.
2. Barrett P.A., Dent C.E., Linstead R.P. // Ibid. -1936. -№ 11. -P. 1719—1733.
3. Barrett P.A., Frue D.A., Linstead R.P. // Ibid. -1938. -№ 10. -P. 1157—1163.
4. Guillaud G., Simon J., Germain J.P. // Coord. Chem. Rev. -1998. -178—180. -P. 1433—1484.
5. Phthalocyanines — Chemistry and Functions / Ed. by H. Shirai, N. Kobayashi. -Tokyo: IPC, 1997.
6. McKeown N.B. Phthalocyanine Materials — Synthesis, Structure, and Function. -Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
7. Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials / Ed. by H.S. Nalwa. -San Diego: Academ. Press, 2001.
8. Moser F.H., Thomas A.L. The phthalocyanines. -Boca Raton, Florida: CRC Press Inc., 1983. -Vol. 1, 2.
9. Буме Г. Фталоцианины. Химия синтетических красителей / Под ред. К. Венкатарамана. -Л.: Химия, 1977.
10. Phthalocyanines — Properties and Applications / Ed. by C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. -New York: VCH, 1989—1996. -Vol. 1—4.
11. Электронные спектры фталоцианинов и родственных соединений / Под ред. Е.А. Лукьянца. -Черкассы: НИИТЭХИМ, 1989.
12. The Porphyrin Handbook / Ed. by K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. -Academ. Press, Elsevier, 2003. -Vol. 15—20.
13. Brach P.J., Grammatica S.S., Ossanna O.A., Weinberger L. // J. Heterocyclic Chem. -1970. -7. -P. 1403—1408.
14. Пат. 55010 А Україна, МПК 7 C07D487/22. -Опубл. 17.03.2003.
15. Пат. 41630 А Україна, МПК 7 C07D487/22, C07F19/00. -Опубл. 17.09.2001.
16. Пат. 38908 А Україна, МПК 7 C07D487/22, C07F19/00. -Опубл. 15.05.2001.
17. Pat. U.S. 3,027,391. -Publ. -1962.
18. Isele U., van Hoogevest P., Hilfiker R., Capraro H.G. // J. Pharm. Sci. -1994. -83. -P. 1608—1613.
19. Kassab K., Fabris C., Defilippis M.P. et al. // J. Photochem. and Photobiol. B: Biology. -2000. -55. -P. 128—137.
20. Li Z., van Lier J.E., Leznoff C.C. // Can. J. Chem.

- 1999. -77. -P. 138—145.
21. Cubeddu R., Canti G., D'Andrea C. et al. // J. Photochem. and Photobiol. B: Biol. -2001. -60. -P. 73—78.
22. DeRosa M.C., Crutchley R.J. // Coord. Chem. Rev. -2002. -233—234. -P. 351—371.
23. Tomachynski L., Chernii V., Gorbenko H. et al. // Chemistry & Biodiversity. -2004. -1. -P. 862—867.
24. Томачинская Л.А., Горбенко Е.Н., Филоненко В.В. и др. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 3. -С. 11—13.
25. Smetana Z. // J. Photochem. and Photobiol. -1998. -44. -P. 77—83.
26. Griffiths M.A., Wren B.W., Wilson M.J. // Antimicrobial Chemotherapy. -1997. -40. -P. 873—876.
27. Devlin R.F., Studholme R.M., Dandliker W.B. et al. // Clin. Chem. -1993. -39. -P. 1939—1943.
28. Walker G.T., Nadeau J.G., Linn C.P. et al. // Ibid. -1996. -42. -P. 9—13.
29. Pat. 08,295,740, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP. -Publ. 12.11.1996.
30. Pat. PCT Int. Appl. WO 97 05,202. -Publ. 13.02.1997.
31. Pat. PCT Int. Appl. WO 97 05,203. -Publ. 13.02.1997.
32. Pat. Eur. Appl. EP 793,996. -Publ. 10.09.1997.
33. Каля О.Л., Кузьмин С.Г., Лукьянец Е.А., Ворожцов Г.Н. // 9 Междунар. конф. по химии порфиринов и их аналогов, 8—12 сент. 2003, Суздаль (Россия). -Тр. конф. -С. 14, 15.
34. Eley D.D. // Nature. -1948. -162. -P. 819.
35. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. -М.: Мир, 1970.
36. Winkane K., Newkirk A. // J. Chem. Phys. -1961. -34, № 6. -P. 2184, 2185.
37. Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А. Катализ и электрокатализ металлопорфиринами. -М.: Наука, 1982.
38. Danzig M.J., Liang C., Passaglia E. // J. Amer. Chem. Soc. -1963. -85, № 6. -P. 668—671.
39. Вартамян А.Т., Карпович И.А. // Докл. АН СССР. -1956. -111, № 3. -С. 561—563.
40. Kaufhold J., Hauffe K. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. -1965. -69, № 2. -S. 168—178.
41. Вартамян А.Т. // Журн. физ. химии. -1948. -22. -С. 769—772.
42. Вартамян А.Т. // Физика и техника полупроводников. -1967. -1, № 10. -С. 1515—1521.
43. Chen H.-Z., Wang M., Yuan J. // J. Photochem. and Photobiol. A: Chem. -1995. -88. -P. 43—46.
44. Овчинников А.А., Хидекель Л.М., Спектор В.Н. // Успехи химии. -1991. -60, № 2. -С. 676—678.
45. Zhou R., Josse F., Gopel W. // Appl. Organomet. Chem. -1996. -10, № 8. -P. 557—577.
46. Пахомов Л.Г., Шапошников Г.П., Спектор В.Н. // Изв. АН. Серия хим. -1996. -№ 1. -С. 236—238.
47. Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. // Успехи химии порфиринов. -С-Пб: НИИ химии СПбГУ, 1999. -Т. 2. -С. 190—222.
48. А.с. 534 808 СССР. // Открытия. Изобрет. -1977. -№ 41.
49. Симон Ж., Андре Ж.-Ж. Молекулярные полупроводники. Фотоэлектрические свойства и солнечные элементы. -М.: Мир, 1988.
50. Hor A.M., Loutfy R.O. // Can. J. Chem. -1983. -61, № 5. -P. 901—905.
51. Илатовский В.А., Осипов Ю.М., Комиссаров Г.Г., Шапошников Г.П. // Журн. физ. химии. -1989. -63, № 8. -С. 2237—2239.
52. Matsuoka M. // Near-Infrared Dyes for high technology applications / Ed. by S. Daehne et al. -Kluwer Academ. Publ., 1998. -P. 203—231.
53. Москалев П.Н., Кирич И.С. // Опт. и спектр. -1970. -29, № 2. -С. 414—415.
54. Nicholson M.M. // Phthalocyanines: Properties and Applications / Ed. by C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. -Weinheim: VCH, 1993. -Vol. 3.
55. Somani P.R., Radhakrishnan S. // Materials Chem. and Phys. -2002. -77. -P. 117—133.
56. Москалев П.Н., Кирич И.С. // Журн. физ. химии. -1972. -46, № 7. -С. 1778—1781.
57. Pat. 08,282,108, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP. -Publ. 29.10.1996.
58. Pat. 08,291,261, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP. -Publ. 5.11.1996.
59. Pat. 09,175,020, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP. -Publ. 8.07.1997.
60. Pat. 09,226,249, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP. -Publ. 2.09.1997.
61. Matsuoka M. // Near-Infrared Dyes for high technology applications / Ed. by S. Daehne, U. Resch-Genger, O.S. Wolfbeis. -Kluwer Academ. Publ., 1998. -P. 203—231.
62. Inabe T., Tajima H. // Chem. Rev. -2004. -104. -P. 5503—5533.
63. Takano S., Enokida T., Kakuta A., Mori Y. // Chem. Lett. -1984. -P. 2037—2040.
64. Borsenberger P.M., Wiess D.S. // J. Imaging. Technol. -1989. -15, № 1. -P. 6—9.
65. Pat. 09,190,001, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP. -Publ. 22.07.1997.
66. Pat. 09,54,449, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP. -Publ. 25.02.1997.
67. Fabian J., Nakazumi H., Matsuoka M. // Chem. Rev. -1992. -92. -P. 1197—1226.
68. Perry J.W. // Nonlinear optics of organic molecules and polymers / Ed. by H.S. Nalwa, S. Miyata. -Florida: CRC Press, Boca Raton, 1997. -P. 813—840.
69. Law K.Y. // Chem. Rev. -1993. -93. -P. 449—486.
70. Law K.Y. // Handbook of organic conductive molecules and polymers / Ed. by H.S. Nalwa. -Chichester: Wiley, 1997. -Vol. 1. -P. 487—551.
71. Cook M.J., Dunn A.J., Howe S.D., Thomson A.J. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. -1988. -P. 2453—2458.
72. Pat. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09,05,512. -Publ. 15.01.1997.
73. Antonisse M.M.G., Reinhoudt D.N. // Electroanalysis. -1999. -11, № 4. -P. 1035—1038.
74. Trevin S., Bedioui F., Devynck J. // J. Electroanal. Chem. -1996. -408, № 1—2. -P. 261—265.
75. Bakker E., Malinowska E., Schiller R.D., Meyerhoff M.E. // Talanta. -1994. -41, № 6. -P. 881—883.
76. Malinowska E., Meyerhoff M.E. // Analyt. Chim. Acta. -1995. -300, № 1. -P. 33—37.

77. Borisenkova S.A. // *Petroleum Chem.* -1991. -31. -Р. 379—398.
78. А.с. 1 761 235 СССР // *Открытия. Изобрет.* -1992. -№ 34.
79. Назаров В.Г., Третьякова Г.Д., Другова Н.Я. // *Кокс. химия.* -1997. -3. -С. 22—25.
80. Raja R., Ratnasamy P. // *J. Catal.* -1997. -170, № 2. -Р. 244—253.

81. Lu X.-B., Wang H., He R. // *J. Molecular Catalysis A: Chemical.* -2002. -186. -Р. 33—42.
82. Kobayashi N., Janda P., Lever A.B.P. // *Inorg. Chem.* -1992. -31. -Р. 5172—5177.
83. Прокопчук А.Л., Пирский Ю.К., Черный В.Я., Кублановский В.С. // *Укр. хим. журн.* -2004. -70, № 9. -С. 47—50.

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

Поступила 12.04.2005

УДК 544.52

Ю.С. Краснов, Г.Я. Колбасов, В.Н. Зайченко, С.В. Волков *

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И НАНОСТРУКТУРА ПЛЕНОК АМОРФНОГО WO_3

Показано, что в составе катодно осажденных электрохромных пленок аморфного оксида вольфрама доминируют нанокластеры, восстановление которых сопровождается появлением полос поглощения, характерных для поливольфрамов со структурой Кеггина и их ассоциатов. Максимумы этих полос приходятся на видимую область спектра, что способствует повышению эффективности обратимого окрашивания таких пленок и позволяет увеличить чувствительность изготовленных на их основе оптических сенсоров водорода.

Пленки аморфного оксида вольфрама ($a-WO_3$) находят применение в электрохромных приборах [1—3]. Процесс их окрашивания (и обесцвечивания) в ближней инфракрасной и видимой областях оптического спектра осуществляется посредством двойной ион-электронной инъекции и экстракции [1, 4]. Окрашивание $a-WO_3$ -электрода по мере протекания катодного тока вызвано захватом инжектированных в пленку электронов на свободные d -орбитали $W(VI)$ -центров с восстановлением их до $W(V)$ -центров, которые и являются центрами окраски $a-WO_3$. Заряд этих электронов в объеме пленки скомпенсирован подвижными однозарядными катионами, такими, как H^+ , Li^+ или Na^+ , которые входят в пленку из электролита и располагаются вблизи атомов кислорода, образующих мостиковые и концевые связи типа $W-O-W$ и $W=O$ [5, 6]. Аналогичный механизм окрашивания $a-WO_3$ реализуется в оптических сенсорах водорода за счет инъекции в пленку оксида электронов и протонов из контактирующего с нею каталитически активного слоя платины или палладия, на поверхности которого происходит окисление молекулярного водорода по реакции: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ [7, 8].

Простым и экономичным методом получения пленок $a-WO_3$ на прозрачных токопроводящих подложках, с хорошей воспроизводимостью их электрохромных характеристик, является катодное электроосаждение из водного электролита, содержащего растворимые полиоксометаллаты и пероксометаллаты [9—14]. Получаемые осадки обычно рентгеноаморфны [9, 11, 14]; механизм катодного осаждения $a-WO_3$ рассмотрен в работе [9]. При использовании гальваностатического режима соблюдается линейная зависимость толщины пленки от времени осаждения, но гладкая однородная поверхность сохраняется у нее лишь до толщины не более одного микрона [9, 14]. Из-за высокой пористости и содержания молекул воды удельная плотность осадка на катоде на половину меньше плотности кристаллического WO_3 . Поэтому в обесцвеченном состоянии эти пленки характеризуются очень низким значением оптического показателя преломления $n = 1.6 \div 1.7$ (при $n = 2.5$ для кристаллического WO_3) [14—16].

По мере заполнения инжектированными электронами свободных d -орбиталей $W(VI)$ -центров в катодно осажденных пленках происходит катодное смещение потенциала $a-WO_3$ -электро-

* Ю.С. Краснов — канд. физ.-мат. наук (1972), Г.Я. Колбасов — докт. хим. наук (1991), В.Н. Зайченко — канд. хим. наук (1984).

да, а увеличение при этом энергии Ферми сопровождается обратимым смещением края фундаментального поглощения оксида к большим энергиям квантов (от 3.10 до 3.52 эВ [13, 14]). Окрашивание пленок начинается с появления в их оптическом спектре интенсивной полосы поглощения с максимумом при $h\nu \leq 1$ эВ, после чего инжектированные электроны начинают заполнять также более высокоэнергетичные d -орбитали W(VI)-центров, имеющих двойные связи, типа W=O. Это приводит к появлению дополнительных полос поглощения, максимумы которых приходятся на видимую область спектра при $h\nu \approx 1.6$ и 2 эВ [15, 16]. В данной работе приведены результаты исследований изменений спектрального распределения оптического поглощения катодно осажденных пленок, которые наблюдаются на различных стадиях окрашивания. Полученные данные свидетельствуют о том, что электроосажденные пленки α -WO₃ имеют нанокластерную структуру.

Пленки α -WO₃ были получены катодным электроосаждением из водного электролита на основе Na₂WO₄ (0.2 моль·л⁻¹) с добавлением 30 %-й перекиси водорода (0.13 моль·л⁻¹) и H₂SO₄ (до pH 1). Осаждение проводили в прозрачной электрохимической ячейке с платиновым противоэлектродом при постоянной плотности тока на катоде ~ 1 мА/см² и температуре 23—25 °С. Пленки α -WO₃ осаждали на прозрачную токопроводящую пленку SnO₂ толщиной 230 нм на стеклянной подложке, а также на полированную поверхность листового вольфрама. Конструкция электрохимической ячейки позволяла проводить интерферометрический контроль за ходом осаждения, регистрируя интерферограммы одновременно для двух лучей гелий-неонового лазера с различными углами падения на поверхность электрода. Компьютерный анализ этих интерферограмм по методике, описанной в работе [14], обеспечивал возможность раздельного определения текущих значений толщины и оптического показателя преломления растущего слоя α -WO₃.

Определение оптических и электрохимических характеристик электродов проводили в прозрачной электрохимической ячейке, заполненной 1 н. H₂SO₄, с платиновым противоэлектродом и хлорсеребряным электродом сравнения (ХСЭ), относительно которого даны все приведенные значения потенциала (E). Измерения оптических характеристик проводили также на лабораторных образцах оптических сенсоров водорода с различным его содержанием в составе водород-воз-

душной смеси. В этих сенсорах слой катализатора на внешней поверхности пленки α -WO₃ был нанесен электроосаждением Pt из электролита на основе платинохлористоводородной кислоты. При таком осаждении на поверхности оксида образуется пористый осадок каталитически активной платины с сильно развитой поверхностью и большим током обмена реакции окисления-восстановления водорода, что способствовало быстрому установлению потенциала при изменении концентрации водорода в газовой фазе.

Спектры электропоглощения катодно осажденных пленок α -WO₃ снимали на установке, аналогичной установкам для измерений спектров электроотражения полупроводников [17]. Чтобы повысить быстродействие окрашивания и обесцвечивания электрохромного слоя за счет снижения последовательного сопротивления в цепи протекания тока, такие измерения проводили на электродах с пленкой α -WO₃, осажденной на вольфраме. При этом на электроде задавался потенциал с наложением на его постоянную составляющую (E_s) переменного сигнала амплитудой 0.1 В на частоте 20 Гц. Переменную составляющую сигнала от фотоумножителя, пропорциональную изменению интенсивности монохроматического света, отраженного α -WO₃-электродом, регистрировали с использованием фазового детектора. Величину постоянной составляющей этого сигнала поддерживали на одном уровне с помощью следящей электронной схемы, управляющей напряжением питания фотоумножителя. Изменение интенсивности отраженного монохроматического света из-за обратимого окрашивания слоя α -WO₃ было при этом на 2–3 порядка больше, чем вызванное изменением коэффициента отражения на границах раздела WO₃/электролит и WO₃/W. Поэтому экспериментальные зависимости величины переменной составляющей сигнала фотоумножителя от λ можно рассматривать как спектры электропоглощения α -WO₃.

На рис.1 показаны экспериментальные зависимости плотности тока $i(E)$ и изменения нормированного коэффициента оптического пропускания $T(E)$ при различных значениях λ от величины потенциала катодно осажденной пленки α -WO₃. Эти зависимости, полученные в цикле окрашивание–обесцвечивание изменением величины задающего потенциала (E) между 0.5 и –0.5 В, демонстрируют обратимость процесса окрашивания пленки в ближней инфракрасной и видимой областях спектра, причем в области собственного поглощения α -WO₃ (на длине волны $\lambda = 330$ нм)

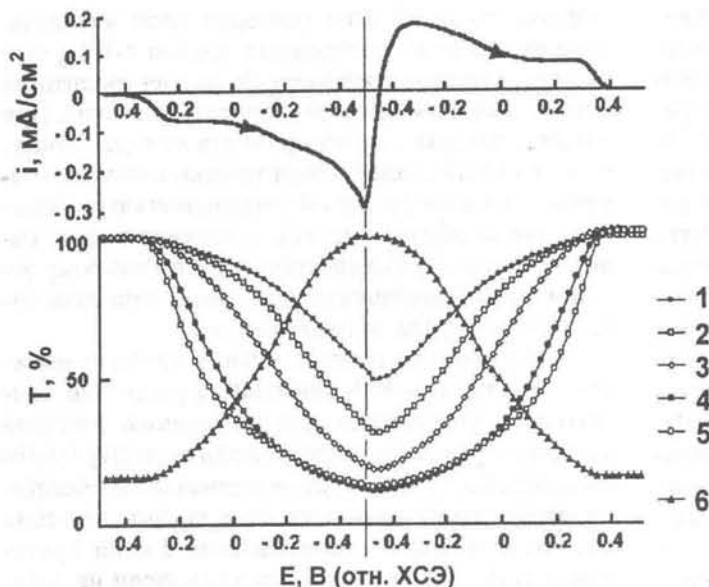


Рис. 1. Зависимость $i(E)$ и оптического пропускания $T(E)$ на длине волны 500 (1); 600 (2); 800 (3); 1000 (4); 1200 (5) и 330 нм (6) для пленки $\alpha\text{-WO}_3$ толщиной 0.28 мкм в цикле окрашивания–обесцвечивания по мере смещения задающего потенциала (E) между 0.5 и -0.5 В со скоростью развертки 10 мВ/с.

ее окрашивание сопровождается постепенным увеличением T на величину, сопоставимую с изменением T в области ~ 1 мкм (рис. 1). Уменьшение поглощения пленки в этой области спектра при окрашивании вызвано обратимым смещением края собственного поглощения $\alpha\text{-WO}_3$ к большим энергиям [14, 15].

Из приведенных зависимостей $i(E)$ и $T(E)$ (рис. 1) определялась зависимость от потенциала величин инжектированного в пленку электронного заряда $Q(E)$, оптической плотности пленки $D(E) = \log(1/T)$, а также эффективности процесса ее окрашивания и обесцвечивания как отношения dD/dQ . Зависимости dD/dQ от E , полученные для ряда фиксированных значений λ в области спектра между 500 и 1200 нм, приведены на рис. 2. Они показывают, какой вклад в оптическое поглощение пленки при этих значениях λ вносят $W(V)$ -центры, образованные из $W(VI)$ -центров при различных значениях потенциала. Наибольший вклад в окрашивание (величина dD/dQ достигает $\sim 270 \text{ см}^2/\text{Кл}$) вносят $W(V)$ -центры с максимумом поглощения в области 1100–1200 нм. Дальнейшее окрашивание пленки по мере ка-

точного смещения задающего потенциала сопровождается постепенным перераспределением эффективности ее окрашивания в пользу более коротких длин волн (рис. 2) благодаря образованию $W(V)$ -центров с максимумом поглощения в видимой области оптического спектра.

Изменение направления развертки потенциала приводит к обесцвечиванию пленки за счет изменения зарядового состояния $W(V)$ -центров до $W(VI)$ и по мере смещения потенциала от -0.5 В к его начальному значению 0.5 В эффективность обесцвечивания пленки dD/dQ увеличивается. При этом для каждого значения λ соблюдается близость тех значений E , которым соответствуют максимумы эффективности окрашивания и обесцвечивания (рис. 2). Отсюда следует, что потенциалы, при которых вольфрамовые центры изменяют зарядовое состояние, близки.

Поскольку катодно осажденный $\alpha\text{-WO}_3$ имеет нанокластерную структуру [10], сдвиг поглощения $W(V)$ -центров в область более коротких длин волн может быть связан с уменьшением размера кластеров, в которых происходит захват инжектированных электронов [18, 19]. Если принять во внимание, что, как и в работе [19], максимум поглощения при $\hbar\omega \approx 1.1$ эВ соответствует $W(V)$ -центрам окраски в кластерах размером ~ 7 нм, то поглощение в более коротковолновой области можно отнести за счет образования таких центров в кластерах меньшего размера. Из-за увеличения при этом в кластере

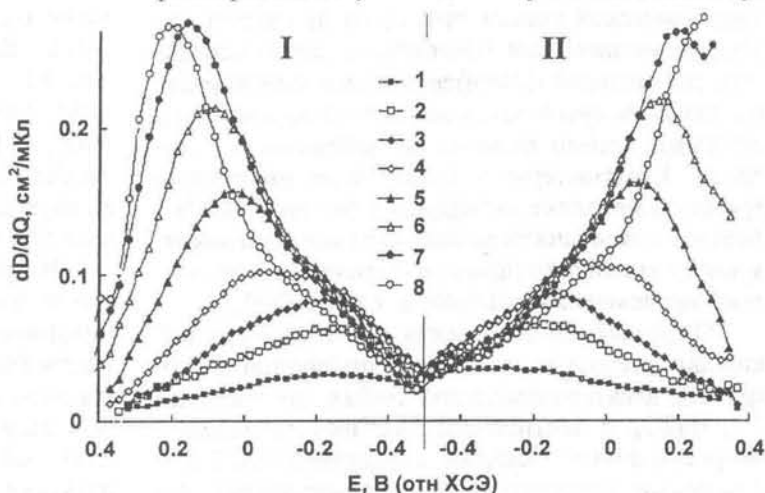


Рис. 2. Изменение эффективности dD/dQ от потенциала (E) между 0.5 и -0.5 В в цикле окрашивания (I) и обесцвечивания (II) пленки $\alpha\text{-WO}_3$ на длине волны 500 (1); 600 (2); 700 (3); 800 (4); 900 (5); 1000 (6); 1100 (7) и 1200 нм (8).

соотношения между количеством концевых и мостиковых связей ($W=O/W-O-W$) [18] следует ожидать, что в кластерах самого малого размера все ионы вольфрама имеют связи типа $W=O$ с концевыми атомами кислорода. Характерное для катодно осажденного $a-WO_3$ последовательное появление двух новых полос поглощения с максимумами при 1.6 и 2 эВ [15, 16] наблюдается и при восстановлении поливольфрамов с структурой Кеггина [20–22], что позволяет предположить их присутствие в таких пленках, например, в виде анионов $[(H_2)W_{12}O_{40}]^{6-}$. Это согласуется с выводом, сделанным нами в работе [14], о том, что появление полосы с максимумом при $h\omega \approx 2$ эВ соответствует восстановлению $W(VI)$ -центров с двойными связями типа $W=O$, поскольку все 12 атомов вольфрама в поливольфраматах кеггинской структуры имеют по одной такой связи с концевым атомом кислорода. Более детальное соответствие спектрам водных растворов таких поливольфрамов при их восстановлении на катоде имеют спектры электропоглощения катодно осажденного $a-WO_3$.

На рис. 3 приведены спектры электропоглощения пленки $a-WO_3$ толщиной 0.26 мкм при значениях постоянной составляющей задающего потенциала E_s 0.3 и 0 В. В этих спектрах можно выделить полосы с явными максимумами в области 1.2–1.3, 1.6 и 2 эВ, а также обнаружить дублетную структуру полосы в области 1.2–1.3 эВ и дополнительную полосу с максимумом при 2.4 эВ. Изменение E_s от 0.3 до 0 В сопровождается ростом интенсивности электропоглощения за счет увеличения количества электронов и протонов, периодически входящих в пленку и выходящих из нее. Но этот рост на различных участках спектра (рис. 3) неодинаков и приходится в

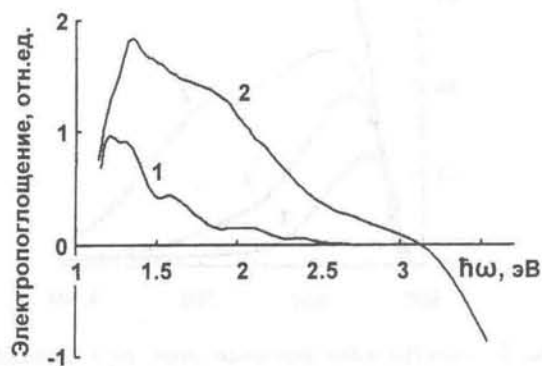


Рис. 3. Спектры электропоглощения пленки $a-WO_3$ толщиной 0.26 мкм при значении постоянной составляющей потенциала $E_s=0.3$ (1) и 0 В (2).

основном на область $h\omega \geq 1.5$ эВ. При $h\omega \geq 3.1$ эВ спектр электропоглощения на рис. 3 меняет свой знак и становится фактически спектром электропросветления, что вызвано периодическим, с частотой 20 Гц, обратимым уменьшением поглощения пленки в этой области спектра из-за коротковолнового смещения края собственного поглощения $a-WO_3$.

С уменьшением толщины слоя $a-WO_3$ структура спектров электропоглощения проявляется более четко. На рис. 4 приведены спектры электропоглощения, полученные для тонкого (толщиной ~ 0.08 мкм) катодно осажденного слоя оксида при значениях E_s 0.3, 0 и -0.3 В. Спектральное положение максимумов в этих спектрах — при $h\omega$ 1.2–1.3, 1.6, 2 и 2.4 эВ — практически не зависит от потенциала $a-WO_3$ -электрода. Катодное смещение E_s приводит к такому же перераспределению интенсивности поглощения полос, как и в случае толстой пленки (рис. 3). В спектрах, представленных на рис. 4, это показано путем приведения к одному уровню величины электропоглощения в максимуме при $h\omega = 1.2$ –1.3 эВ. Тонкими линиями на рис. 4 выделены отдельные гауссовы полосы поглощения.

Аналогичные спектры поглощения характерны для восстановленных форм изо- и гетерополианионов вольфрама, имеющих структуру Кеггина в виде комплекса из четырех одинаковых W_3O_{10} -групп [20–22]. Практически те же полосы, что показаны на рис. 4, зафиксированы, например, в спектрах оптического поглощения восстановленных форм анионов $PW_{12}O_{40}^{3-}$ и $SiW_{12}O_{40}^{4-}$. Таким полианионам свойственно обратимое поведение на электроде и близость величин $E_{1/2}$ для катодных волн восстановления и анодных волн окисления восстановленных форм [23], а их соли, например $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$ [24], обладают электрохромизмом. При одноэлектронном восстановлении в спектре поглощения появляется интенсивная полоса с максимумом в области 1.6–1.7 эВ и две менее интенсивные полосы с максимумами 1.0–1.1 и 2.4–2.5 эВ [20–22]. С введением второго электрона вместо полосы с максимумом 1.6–1.7 эВ в спектре поглощения появляется более интенсивная полоса с максимумом при 1.9–2.0 эВ, тогда как положение максимума более длинноволновой и менее интенсивной полосы проявляется в области 1.2–1.3 эВ. Как и в спектрах окрашенного $a-WO_3$, эти полосы соответствуют спектру переноса заряда типа $W(V) \rightarrow W(VI)$ [20, 22, 23, 25]. В составе кристаллизованных солей между отдельными такими анионами сферичес-

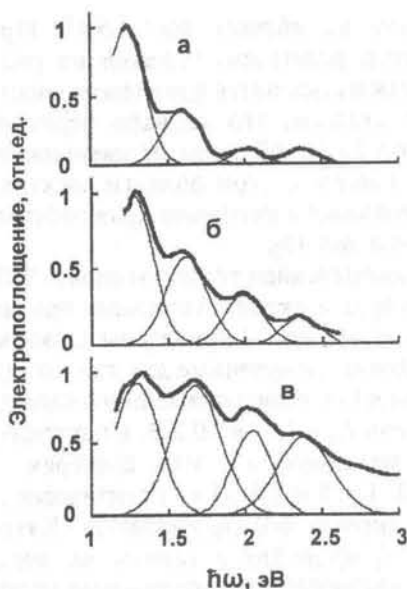


Рис. 4. Спектры электропоглощения тонкой (~ 0.08 мкм) пленки $\alpha\text{-WO}_3$ при $E_s = 0.3$ (а), 0 (б) и -0.3 В (в). Тонкими линиями показаны гауссовы полосы поглощения.

кой формы обычно имеются пустоты с большим количеством свободных молекул воды [20, 25].

Идентичность полос поглощения на рис. 4 полосам поглощения восстановленных полианионов со структурой Кеггина в растворах по положению отдельных максимумов в спектре и характеру изменений их интенсивности с потенциалом позволяет предположить наличие этих полианионов в исследованных нами пленках $\alpha\text{-WO}_3$. Наряду с кластерами таких анионов размером ~ 1 нм [20] в катодно осажденном $\alpha\text{-WO}_3$ имеются также кластеры большего размера. Окрашивание пленок, сопровождаемое появлением поглощения с максимумом в области 1100–1200 нм, начинается с одноэлектронного восстановления отдельных W(VI)-центров в составе больших нанокластеров. По мере катодного смещения задающего потенциала размер кластеров, в которых происходит восстановление атомов вольфрама, постепенно уменьшается, а максимум поглощения образующихся W(V)-центров смещается в область более коротких длин волн. Одноэлектронное восстановление наименьших кластеров в виде полианионов со структурой Кеггина сопровождается появлением в оптическом спектре полосы поглощения с максимумом ~ 1.6 эВ, а их восстановление вторым электроном приводит к появлению полосы с максимумом ~ 2 эВ и изменению положения длинноволнового максимума от 1.0–1.1 до ~ 1.35 эВ. Такие полианионы доминируют в наноструктуре

катодно осажденного $\alpha\text{-WO}_3$, так как основная часть электронов, инжектированных в пленку, расходуется в ней на образование центров окраски с максимумом поглощения при $\hbar\omega \approx 2$ эВ [14–16].

В оптических сенсорах водорода, помещенных в водород-воздушную среду, стационарный потенциал пленки $\alpha\text{-WO}_3$ соответствует компромиссному потенциалу платины [26]:

$$E = E^* + [RT/(1 - \alpha_0)F] \cdot \ln[\text{O}_2] - [RT/(1 - \alpha_0)F] \cdot \ln[\text{H}_2],$$

где α_0 — коэффициент переноса. При комнатной температуре и относительно небольших, не более нескольких процентов по объему, концентрациях водорода в воздухе, это уравнение выражается линейной зависимостью E от $\lg[\text{H}_2]$ с наклоном $0.059/(1 - \alpha_0)$, где, как и для ионизации кислорода на платине в растворах H_2SO_4 , $\alpha_0 \approx 0.5$. Этому значению стационарного потенциала, который устанавливается и в слое $\alpha\text{-WO}_3$, соответствует определенная степень окрашивания этого слоя. На рис. 5 приведена зависимость оптического пропускания сенсора со слоем WO_3 толщиной 2.4 мкм в интервале длин волн 400–1000 нм от объемного содержания водорода в смеси с воздухом. Такой сенсор позволяет визуально оценить объемное содержание водорода в воздухе, начиная примерно с одного процента, причем для более точных приборных измерений в области изменения $[\text{H}_2]$ до $\sim 1\%$ можно рекомендовать использование света в ближней ИК-области, где изменение светопропускания больше. При увеличении содержания водорода в смеси с воздухом выше 3 % поглощение ИК-света слоем катодно осажденного WO_3

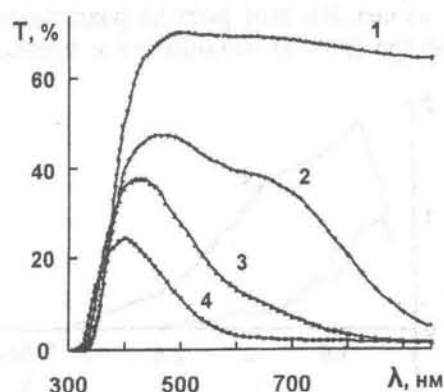


Рис. 5. Спектральное распределение нормированного коэффициента пропускания оптического сенсора (со слоем $\alpha\text{-WO}_3$ толщиной 2.4 мкм) после его окрашивания в зависимости от объемного содержания водорода в водород-воздушной смеси: 1 — 0; 2 — 1.2; 3 — 3; 4 — 30 %.

обнаруживает тенденцию к насыщению, но за счет восстановления атомов вольфрама в нанокластерах, имеющих структуру Кеггина, поглощение в видимой области оптического спектра продолжает расти (рис. 5).

Таким образом, результаты исследования спектров электропоглощения катодно осажденных пленок аморфного WO_3 укладываются в концепцию их нанокластерной структуры с преобладанием в ней поливольфрамов, имеющих структуру Кеггина. Уменьшение размера нанокластера сопровождается коротковолновым смещением максимума поглощения его $W(V)$ -центров по механизму оптического возбуждения переноса заряда типа $W(V) \rightarrow W(VI)$. При окрашивании катодно осажденных пленок в их оптическом спектре наряду с поглощением в ближней инфракрасной области появляются также полосы поглощения от восстановленных поливольфрамов со структурой Кеггина. Положение основных максимумов этих полос приходится на видимую область спектра, что способствует росту эффективности окрашивания пленок $\alpha-WO_3$ и позволяет повысить чувствительность оптических газовых сенсоров, применяемых для контроля содержания водорода.

РЕЗЮМЕ. Показано, що в складі катодно осаджених електрохромних плівок аморфного оксиду вольфраму домінують нанокластери, відновлення яких супроводжується появою смуг поглинання, характерних для полівольфрамов з структурою Кеггіна та їх асоціатів. Максимуми цих смуг приходяться на видиму область спектра, що сприяє підвищенню ефективності оборотного забарвлення таких плівок і дозволяє збільшити чутливість виготовлених на їхній основі оптичних сенсорів водню.

SUMMARY. It is shown, that in composition of cathodically deposited electrochromic films of amorphous tungsten oxide is dominated nanoclusters which reduction is accompanied by occurrence of absorption bands characteristic for polytungstates with Keggin structure and their associates. Maximums of these absorption bands fall to visible range of a spectrum that promotes to increase of efficiency of reversible colouring of such films and allows to increase of sensitivity of the hydrogen optical sensors manufactured on their basis.

1. *Grangvist C.G.* Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. -Amsterdam: Elsevier, 1995.
2. *Monk P.M.S.K.* // Handbook of Advanced Electronic

and Photonic Materials. -San Diego: Academ. Press, 2001. -Vol. 7. -P. 105—159.

3. *Aegerter M.A.* Sol-Gel Chromogenic Materials and Devices in Structure and Bonding. -Berlin: Springer, 1996. -Vol. 85. -P. 149—194.
4. *Фаунен Б.В., Крэнделл Р.С.* Электрохромные дисплеи на основе $\alpha-WO_3$: Дисплеи / Под ред. Ж. Панкова. -М.: Мир, 1982. -С. 228—266.
5. *Lee S.-H., Cheong H.M., Tracy S.Edvin et al.* // Electrochim. Acta. -2001. -46, № 22. -P. 3415—3419.
6. *Guéry C., Choquet C., Dujancourt F. et al.* // J. Solid State Electrochem. -1997. -1. -P. 199—207.
7. *Lee S.-H., Cheong H.M., Liu P. et al.* // Electrochim. Acta. -2001. -46, № 13—14. -P. 1995—1999.
8. *Georg A., Graf W., Wittwer V.* // Ibid. -2001. -46, № 13—14. -P. 2001—2005.
9. *Meulenkamp E.A.* // J. Electrochem. Soc. -1997. -144, № 5. -P. 1664—1671.
10. *Shiyonovskaya I., Hepel M., Tewksbury E.* // J. New Mat. Electrochem. Systems. -2000. -№ 3. -P. 241—247.
11. *Stevenson K.J., Hupp J.T.* // Electrochem. Solid-State Lett. -1999. -2, № 10. -P. 497—500.
12. *Pauprote T., Bernard M.C., Soldo-Olivier Y., Faure R.* // J. Electrochem. Soc. -2004. -151, № 1. -P. H21—H26.
13. *Краснов Ю.С., Колбасов Г.Я.* // Укр. хим. журн. -2001. -67, № 8. -С. 103—108.
14. *Krasnov Yu.S., Kolbasov G.Ya.* // Electrochim. Acta. -2004. -49, № 15. -P. 2425—2433.
15. *Краснов Ю.С., Колбасов Г.Я.* // Журн. прикл. химии. -2002. -75, № 2. -С. 231—236.
16. *Краснов Ю.С., Колбасов Г.Я.* // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 5. -С. 38—43.
17. *Кардона М.* Модуляционная спектроскопия. -М.: Мир, 1972.
18. *Kubo T., Nishikitani Y.* // J. Electrochem. Soc. -1998. -145, № 5. -P. 1729—1734.
19. *Niklasson G.A., Klasson J., Olsson E.* // Electrochim. Acta. -2001. -46, № 13—14. -P. 1967—1971.
20. *Пон М.С.* Гетерополи- и изополиоксометаллаты. -Новосибирск : Наука, 1990.
21. *Stonehart P., Koren J.G., Brinen J.S.* // Anal. Chim. Acta. -1968. -40. -P. 65—67.
22. *Varga G.M., Papaconstantinou E., Pope M.T.* // Inorg. Chem. -1970. -9, № 3. -P. 662—667.
23. *Алимарин И.П., Дорохова Е.Н., Казанский Л.П., Прохорова Г.В.* // Журн. аналит. химии. -1980. -35, № 10. -С. 2000—2025.
24. *T. Yamase* // Chem. Rev. -1998. -98, № 1. -P. 307—326.
25. *Baker L.C.W., Glick D.C.* // Ibid. -1998. -98, № 1. -P. 3—50.
26. *Укие Е.А., Леонова Л.С.* // Электрохимия. -1992. -28, № 10. -С. 1427—1437.

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

Поступила 03.06.2005

А.Н. Козачкова, Н.В.Царик, Н.А. Костромина, В.И.Пехньо *

ДИАГРАММЫ РАВНОВЕСИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ НИКЕЛЬ—ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВАЯ КИСЛОТА

Методом электронной спектроскопии и рН-потенциометрии изучено комплексообразование ОЭДФ с ионами никеля в водных растворах при соотношении $Ni:OЭДФ = 1:1, 1:2, 2:1$. Рассчитаны константы образования и константы устойчивости комплексов различного состава $NiH_2L^0, NiHL^-, NiL^{2-}, Ni_2L^0, Ni_2LH_{-1}^-, Ni(H_2L)_2^{2-}, Ni(HL)_2^{4-}$. На основании построенных диаграмм распределения равновесных концентраций комплексов никеля с ОЭДФ определены области рН образования комплексов различного состава.

Комплексообразование никеля (II) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой (ОЭДФ) в водных растворах исследовалось различными физико-химическими методами — рН-потенциометрическим [1—4], спектрофотометрическим [4, 5] и ЯМР-релаксацией [6]. Установлено образование большого числа комплексов никеля (II) с ОЭДФ состава от 1:1 до 1:4, а также полиядерных комплексов состава от 2:1 до 4:4, для большинства из которых рассчитаны константы устойчивости. Однако состав комплексов, определенный в различных работах, в ряде случаев не совпадает, наблюдаются также существенные различия в величинах констант устойчивости для одинаковых по составу комплексов.

Причинами различий в величинах констант, характеризующих устойчивость комплексов, могут быть: образование амбидентных структур, обусловленное тем, что реализующаяся в моноядерных комплексах дентатность (два–три) меньше потенциальной максимальной дентатности ОЭДФ (семь) [1]; неточность определения констант диссоциации ОЭДФ в кислой области ($pH < 2$), принятие различных допущений об основности ОЭДФ (4 или 5) и расчете констант диссоциации ОЭДФ в щелочной области [7]; образование комплексных соединений со щелочными металлами, которые используются в рН-титровании и для создания постоянной ионной силы [1]; установление равновесия во времени [8].

Цель настоящей работы — построение диаграмм равновесия комплексообразования в водных растворах при различных соотношениях металла и лиганда в зависимости от рН раствора; сопоставление областей образования комплексов со спектральными данными и составом комплексов в гетерогенных системах раствор—осадок [8].

Для построения диаграмм распределения нами был проведен расчет констант образования комплексов $Ni(II)$ с ОЭДФ по данным рН-потенциометрического титрования систем с соотношением $Ni:OЭДФ$, равным 1:1, 2:1 и 1:2.

В работе использовали ОЭДФ (ч.) и $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.). Концентрацию никеля в исходных растворах определяли трилонометрическим титрованием с мурексидом, концентрацию ОЭДФ — титрованием щелочью.

Потенциометрическое титрование проводили 0.2 М раствором КОН, свободным от карбонатов, при 20 °С. Концентрация никеля в исходном растворе составляла 0.01 моль/л, начальный объем титруемых растворов — 10 мл. рН измеряли на второй день после добавления щелочи и установления равновесия в растворе. Эти же растворы использовали для записи электронных спектров поглощения. Для определения рН растворов использовали Seven Easy рН-метр Mettler Toledo. Фоновый электролит не вводили. Электронные спектры записывали на спектрофотометре Specord M-40.

Константы протонирования ОЭДФ (H_4L) и константы образования комплексов ОЭДФ с никелем рассчитывали по программе PSEQUAD [9] по данным двух параллельных титрований. Состав комплексов описывали стехиометрической формулой общего вида $M_xL_yH_z$, где L^{4-} — остаток ОЭДФ с четырьмя депротонированными атомами кислорода фосфоновых групп лиганда. Известно, что лиганд может входить в состав комплекса также в виде частицы LH_{-1}^{5-} [11, 12]. Последнее обозначение лиганда принято для комплексов с депротонированной спиртовой группой. Такая форма лиганда в отсутствие металла не образуется [7].

Константы образования комплексов никеля с

* А.Н. Козачкова — канд. хим. наук (1993), Н.В.Царик — аспирантка, Н.А. Костромина — докт. хим. наук (1970), В.И.Пехньо — член-корр. НАН Украины (2003), докт. хим. наук (1997), работает с С.В. Волковым с 1999 г.

Т а б л и ц а 1

Константы протонирования ОЭДФ

Форма лиган-да	lgβ H _z L					Наши данные
	[2]	[3]	[6]	[12]	[13]	
NL ³⁻	10.3	10.98	11.32	10.87	10.93	10.92 ± 0.02
H ₂ L ²⁻	17.58	17.87	18.49	17.64	17.92	17.71 ± 0.04
H ₃ L ⁻	20.5	20.4	21.33	20.09	20.23	20.42 ± 0.02
H ₄ L ⁰	22.22	—	22.99	~21.0	—	22.2 ± 0.03

Т а б л и ц а 2

Константы образования и константы устойчивости комплексов никеля с ОЭДФ

Комплекс	lgβ	lgK	
		наши данные	[4]
NiH ₂ L ⁰	21.19 ± 0.06	3.48	2.71
NiHL ⁻	16.17 ± 0.04	5.25	4.74
NiL ²⁻	9.21 ± 0.06	9.21	9.85
Ni ₂ L ⁰	13.56 ± 0.03	13.56	13.82
Ni ₂ LH ⁻ ₁	6.81 ± 0.09	—*	18.53
Ni(H ₂ L) ₂ ²⁻	40.77 ± 0.07	5.35	4.03
Ni(HL) ₂ ⁴⁻	30.26 ± 0.15	8.42	6.38

* Для расчета константы устойчивости этого комплекса необходимо знать константу диссоциации спиртовой группы ОЭДФ.

ОЭДФ рассчитывали по уравнениям:

$$\beta_{M_x L_y H_z} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x [L]^y [H]^z}$$

В расчете использовали константы протонирования ОЭДФ, рассчитанные по данным рН-титрования:

$$\beta_{H_z L} = \frac{[H_z L]}{[L] [H]^z}$$

В табл. 1 приведены логарифмы констант протонирования ОЭДФ, рассчитанные нами и приведенные в литературе. Рассчитанные нами константы в пределах ошибки совпадают с данными работ [3, 12, 13].

В табл. 2 приведены константы образования комплексов никеля с ОЭДФ (β) и константы устойчивости (K):

$$K = \frac{[M_x H_z L_y]}{[M]^x [H_z L]^y}$$

рассчитанные из констант образования комплек-

сов и констант протонирования ОЭДФ. Определенные нами константы устойчивости комплексов наиболее близки к приведенным в работе [4].

На рис. 1 приведены диаграммы равновесия при соотношениях Ni : ОЭДФ = 1:1, 2:1 и 1:2 для общей концентрации никеля (II), равной 1·10⁻² моль/л.

Полученные данные о распределении равновесных концентраций комплексов никеля (II) с ОЭДФ были сопоставлены с изменениями в электронных спектрах поглощения растворов при увеличении рН (рис. 2, 3).

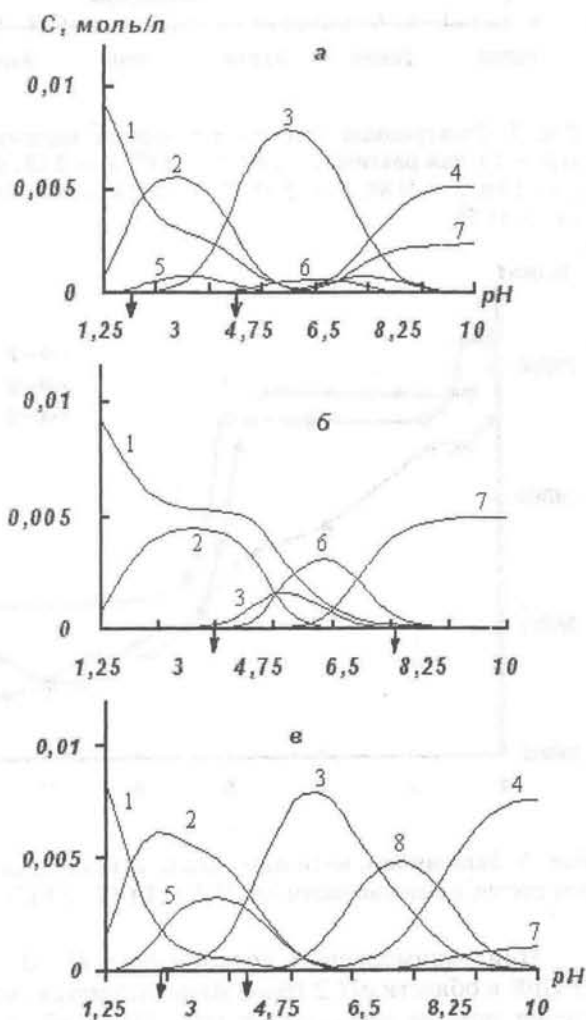


Рис. 1. Диаграммы равновесия комплексообразования при соотношениях Ni : ОЭДФ = 1:1 (а); 2:1 (б); 1:2 (в). Стрелками обозначены области выделения осадков из растворов: 1 — Ni_{aq}; 2 — NiH₂L; 3 — NiHL⁻; 4 — NiL²⁻; 5 — Ni(H₂L)₂²⁻; 6 — Ni₂L; 7 — NiLH⁻₁; 8 — Ni(HL)₂⁴⁻.

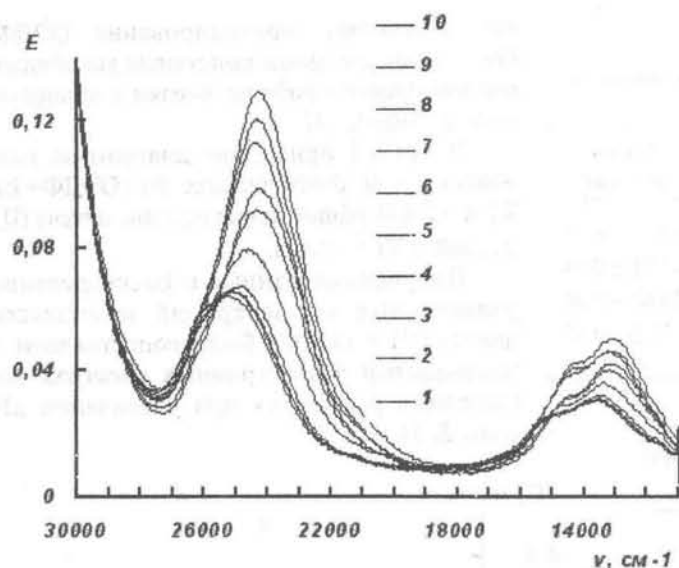


Рис. 2. Электронные спектры поглощения системы $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_4\text{L} = 1:1$ при различных pH: 1 — 2.17; 2 — 2.38; 3 — 2.70; 4 — 3.89; 5 — 4.84; 6 — 5.73; 7 — 7.38; 8 — 9.45; 9 — 1.31; 10 — 11.79.

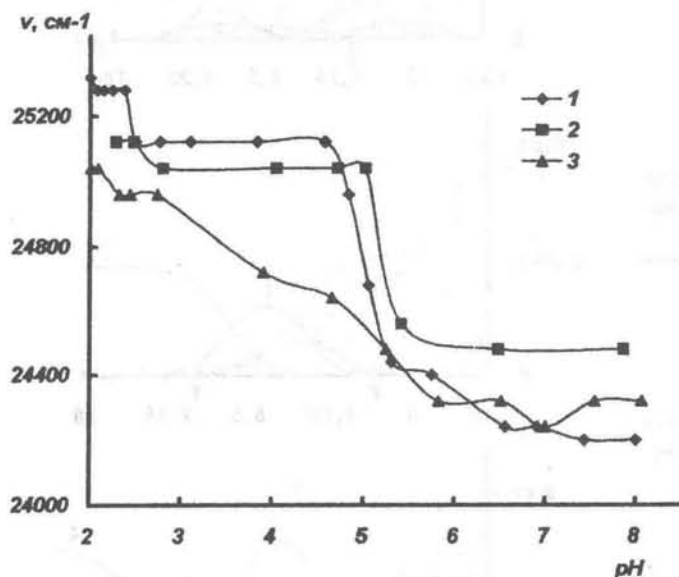


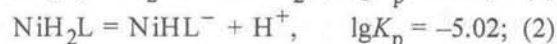
Рис. 3. Зависимость волнового числа в максимуме от pH для систем с соотношением $\text{Ni} : \text{H}_4\text{L} = 1:1$ (1); $2:1$ (2); $1:2$ (3).

При эквимольном соотношении Ni(II) и ОЭДФ в области pH 2.16—3.80 наблюдается смещение полосы поглощения при 25300 см^{-1} [5], соответствующей $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, в длинноволновую область к 25100 см^{-1} (рис. 2). В этой области pH образуется комплекс состава NiH_2L (рис. 1, а). При повышении pH растворов от 3.8 до 7.38 наблюдается дальнейшее смещение максимума полосы

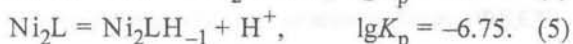
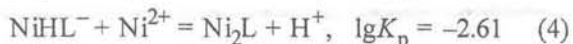
поглощения к 24300 см^{-1} , что соответствует образованию комплекса состава NiHL^- .

В щелочной области pH 7.38—11.8 происходит рост интенсивности полосы поглощения с максимумом 24300 см^{-1} , что обусловлено образованием комплекса NiL (рис. 1). Мы предполагаем, что образование этого комплекса происходит без изменения состава внутренней сферы при депротонировании некоординированного атома кислорода фосфоновой группы. В небольших количествах образуются комплексы Ni_2L , $\text{Ni}_2\text{LH}_{-1}^-$ и $\text{Ni}(\text{HL})_2^{4-}$.

Последовательное комплексообразование в системе, содержащей эквимольное соотношение Ni(II) и ОЭДФ, можно описать следующими уравнениями, которые согласуются с pH-потенциометрией и спектральными данными:



В системе с соотношением $\text{Ni(II)} : \text{ОЭДФ} = 2:1$ изменение волнового числа и оптической плотности носит такой же характер, как и в системе 1:1, что согласуется с образованием комплекса NiH_2L в области pH от 2 до 5 и комплексов Ni_2L и $\text{Ni}_2\text{LH}_{-1}^-$ при pH > 5 (рис. 1, б). Образование биядерных комплексов Ni(II) с ОЭДФ можно описать уравнениями:

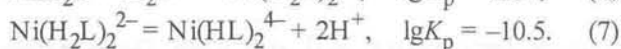
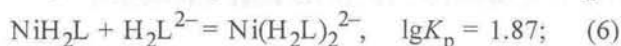


Мы предполагаем, что при образовании комплекса $\text{Ni}_2\text{LH}_{-1}^-$ происходит замещение протона спиртовой группы на ион K^+ . При этом ближайшее окружение ионов Ni(II) в комплексе $\text{Ni}_2\text{LH}_{-1}^-$ остается таким же, как и в комплексе Ni_2L . Косвенно это предположение подтверждается тем, что в электронных спектрах поглощения системы $\text{Ni(II)} : \text{ОЭДФ} = 2:1$ при pH выше 8 не наблюдается смещения полосы поглощения с максимумом при 24300 см^{-1} .

В системе с соотношением $\text{Ni(II)} : \text{ОЭДФ}$, равным 1:2, на основе расчета диаграмм по pH-потенциметрическим данным установлено образование комплексов с одним (NiH_2L , NiHL^- , NiL^{2-}) и двумя ($\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})_2^{2-}$, $\text{Ni}(\text{HL})_2^{4-}$) лигандами.

Значения констант равновесия реакций присоединения второй молекулы лиганда к комплексу NiH_2L (равновесие (6)) и депротонирования

комплекса состава $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})_2^{2-}$ (равновесие (7)) меньше, чем для равновесия (1) и (2), описывающих присоединение одной молекулы лиганда к аквиону $\text{Ni}(\text{II})$ и депротонирования комплекса NiH_2L .



Из диаграммы распределения равновесных концентраций комплексов в системе $\text{Ni}(\text{II}) : \text{ОЭДФ} = 1:2$ (рис. 1, в) следует, что концентрация сбразующихся комплексов NiH_2L и NiHL^- больше, чем концентрация комплексов $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})_2^{2-}$ и $\text{Ni}(\text{HL})_2^{4-}$. Монотонное изменение оптической плотности в области pH 1–6 обусловлено наличием смеси четырех комплексов и изменением их концентраций. Согласно диаграммам (рис. 1, в), состав комплекса, образующегося в щелочной области, такой же, как в системе 1:1, что подтверждается совпадением спектров в системах 1:1 и 1:2 (рис. 3).

Сопоставление диаграмм равновесия комплексообразования с составом комплексов, выделяющихся из растворов в осадок [8], показывает, что области образования электронейтральных комплексов, определенные при исследовании растворов и осадков, совпадают (рис. 1).

Таким образом, в результате проведенной работы получено хорошее соответствие рассчитанных нами диаграмм равновесия для комплексов никеля (II) с ОЭДФ различного состава, данных, полученных методом остаточных концентраций, и изменений в электронных спектрах изученных систем. Эти результаты могут быть использованы для направленного создания комплексов определенного состава в растворах.

РЕЗЮМЕ. Методами електронної спектроскопії і рН-потенціометрії вивчено комплексоутворення ОЕДФ з йонами нікелю у водних розчинах при співвідношенні $\text{Ni} : \text{ОЕДФ} = 1:1, 1:2, 2:1$. Розраховано константи утворення для комплексів складу NiH_2L^0 , NiHL^- , NiL^{2-} ,

Ni_2L^0 , $\text{Ni}_2\text{LH}_{-1}^-$, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})_2^{2-}$, $\text{Ni}(\text{HL})_2^{4-}$. На основі побудованих діаграм розподілу рівноважних концентрацій комплексів нікелю з ОЕДФ визначено області рН утворення комплексів різного складу.

SUMMARY. By means spectrophotometric and pH-potentiometric methods the complex formation of nickel (II) ion with OEDP in aqueous solutions at the ratios $\text{Ni} : \text{OEDP} = 1:1, 2:1, 1:2$ has been studied. Formation stability constants for complexes NiH_2L^0 , NiHL^- , NiL^{2-} , Ni_2L^0 , $\text{Ni}_2\text{LH}_{-1}^-$, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})_2^{2-}$, $\text{Ni}(\text{HL})_2^{4-}$ and concentration distribution of the complexes as function of pH have been computed.

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. -М.: Химия, 1988. -С. 544.
2. Кабачник М.И., Ластовский Р.П., Медведь Т.Я. // Докл. АН СССР. -1967. -177, № 3. -С. 582–585.
3. Rizkalla E.N., Zaki M.T.M., Ismail M.I. // Talanta. -1980. -27. -P. 715–719.
4. Амиров Р.Р., Сапрыкова З.А. // Журн. общ. химии. -1987. -57, № 7. -С. 1526–1533.
5. Rautschke R., Lux G., Schlosser U. // Acta Chim. Acad. -1976. -88, № 1. -P. 19–26.
6. Амиров В.Р., Сапрыкова З.А. // Журн. неорган. химии. -1984. -29, № 8. -С. 2138–2140.
7. Popov K., Niskanen E., Ronkkomaki H., Lajunen L.H.J. // New. J. Chem. -1999. -23. -P. 1209–1213.
8. Костромина Н.А., Царик Н.В., Пехньо В.И., Коваль Л.Б. // Укр. хим. журн. -2005. -71, № 5. -С. 12–16.
9. Zekany L., Nagypal I. // Computational methods for the determination of formation constants / Ed. by P.J. Leggett. -New York: Plenum, 1985. -P. 291–353.
10. Костромина Н.А., Трачевский В.В., Третьякова И.Н., Варзацкая И.В. // Укр. хим. журн. -1993. -59, № 7. -С. 679–683.
11. Серезжин В.Н., Серезжина Л.Б., Сергиенко В.С. // Журн. неорган. химии. -2000. -45, № 4. -С. 592–598.
12. Cumienna-Kontecka E., Silvagni R., Lipinski R. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2002. -339. -P. 111–118.
13. Wada N., Fernando Q. // Anal. Chem. -1971. -43, № 6. -P. 751–755.

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

Поступила 22.07.2005

С.И. Орысык, Л.Н. Рыбачук, В.И. Пехньо, С.В. Волков *

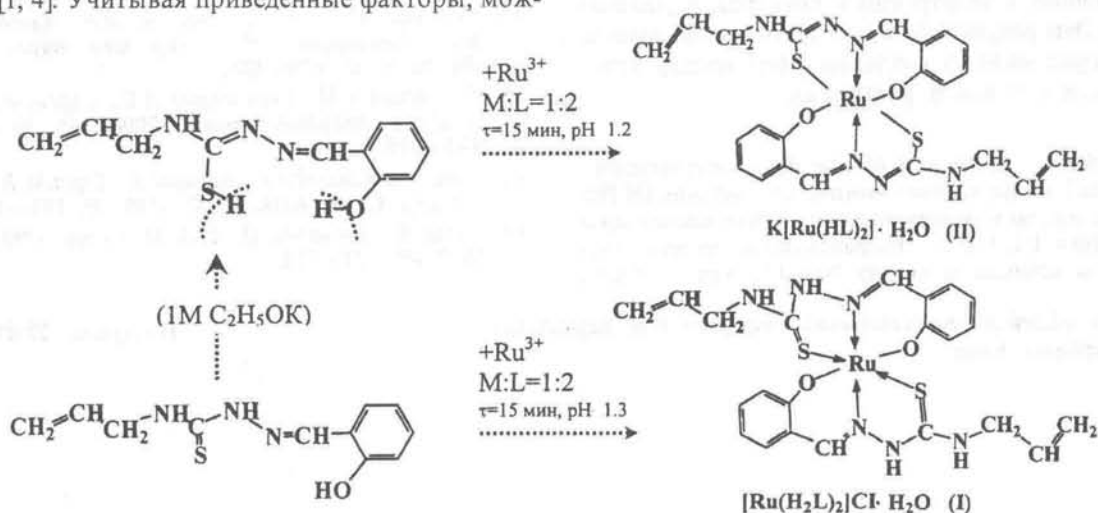
СИНТЕЗ, СПЕКТРОСКОПИЯ И АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Ru(III) С САЛИЦИЛИДЕНГИДРАЗОНОМ АЛЛИЛТИОСЕМИКАРБАЗОНА

Синтезированы и исследованы методами элементного химического анализа, ЭСП, ИК-, ЯМР ^1H -спектроскопии и электрофореза новые комплексные соединения Ru(III) с салицилиденгидразоном аллилтиосемикарбазона (Shatsk). Показано влияние условий синтеза на форму координированного лиганда и природу образующихся комплексных соединений, а также возможность применения анионного комплекса рутения $[\text{RuL}_2]\text{K}^+$ как аналитической формы экстракционно-фотометрического определения микроколичеств металла. Определены оптимальные условия протекания реакций комплексообразования, экстракции комплекса Ru(III) с Shatsk и основным цианиновым красителем — астрафлосином. Установлен состав ионных ассоциатов, их основные химико-аналитические характеристики.

Одно из направлений современной координационной химии — синтез комплексных соединений металлов со сложными многофункциональными органическими молекулами, содержащими несколько донорных реакционных центров. При этом, в зависимости от стерических факторов, формальной степени окисления и формы нахождения в реакционной среде металла-комплексообразователя, координация лиганда может осуществляться моно-, би- или полидентатно с образованием хелатных структур [1—3]. На процесс комплексообразования и, как следствие, на строение образующихся соединений, безусловно, влияют и особенности лиганда — вероятность существования его в различных таутомерных формах, возможность внутривхелатной изомеризации и др. [1, 4]. Учитывая приведенные факторы, мож-

но заранее формировать условия для целенаправленного синтеза тех или иных комплексов, с целью решения не только теоретических вопросов координационной химии, но и практического применения синтезированных соединений.

К перспективным в этом отношении лигандам относятся производные гидразонов, содержащие N-, O-, S-донорные атомы, и, в частности, салицилиденгидразон аллилтиосемикарбазона (Shatsk). Кроме возможности, в зависимости от условий синтеза, координации лиганда моно-, би- или тридентатным способом, в этом случае на форму образуемых координационных соединений с переходными металлами может накладываться и возможность координации в различных таутомерных формах:



* С.И. Орысык — канд. хим. наук (2002), работала с С.В. Волковым с 1999 по 2002 г., Л.Н. Рыбачук — инженер-технолог, работала с С.В. Волковым с 2001 по 2002 г., В.И. Пехньо — член-корр. НАН Украины (2003), докт. хим. наук, работает с С.В. Волковым с 1976 г.

Ранее [3] установлено, что Shatsk, в отличие от бензоилгидразонов [5, 7], независимо от условий синтеза и соотношения исходных компонентов координируется к центральному иону металла только тридентатноциклически, выступая в роли как одно-, так и двухосновной кислоты с образованием комплексов молекулярного или ионного характера.

В данной работе приведены результаты синтеза и спектральные характеристики комплексных соединений Ru (III) с салицилиденгидразоном аллилтиосемикарбазона. Продемонстрирована возможность стабилизации при комплексообразовании тион-тиольных таутомерных форм лиганда. Подобраны оптимальные условия синтеза комплекса Ru (III) с тиольной формой гидразона, количественно экстрагирующегося из водно-органических сред в виде окрашенного ионного ассоциата с астрафлксином — аналитической формой, удобной для разработки спектрофотометрического метода определения рутения.

Салицилиденгидразон аллилтиосемикарбазона (Shatsk, H_3L) — реагент, содержащий группировку $-NH-N=$ с сопряженной с ней тионной группой, обладает высокой комплексообразующей способностью с ионами металлов, образуя интенсивно окрашенные комплексные соединения. Это определяет выбор его в качестве реагента не только для синтеза новых комплексных соединений, в данном случае — Ru (III), но и для возможной разработки экстракционно-фотометрического метода определения микроколичеств рутения в присутствии других платиновых и цветных металлов. Нами изучены основные закономерности комплексообразования Ru (III) с Shatsk, разработаны оптимальные условия экстракции анионных комплексов из растворов.

Взаимодействие трихлорида рутения (III) с H_3L приводит к образованию координационных соединений, состав и строение которых зависят от pH-среды и других условий синтеза (схема).

В электронных спектрах поглощения гидразона присутствуют три максимума в области 34000, 32500 и 30000 cm^{-1} (рис. 1, а, кривая 2), которые соответствуют $\pi-\pi^*$ переходам в ароматическом кольце и внутрелигандных $C=N$, $C=S$ группах. При $pH > 10$ в спектре появляются два максимума при 33500 и 27000 cm^{-1} (кривая 1), что в соответствии с работами [3, 8] свидетельствует о переходе лиганда из тионной в тиольную таутомерную форму.

В слабокислых средах при $pH \leq 6$ доминирует в основном молекулярная (тионная) форма гидразона (рис. 1, а, кривая 2), а при $pH \geq 6.5$ про-

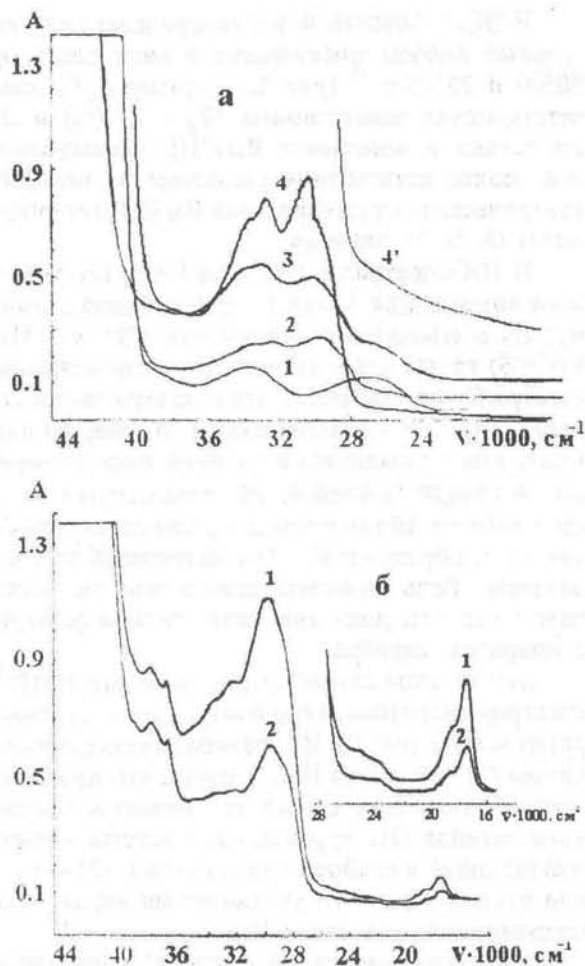


Рис. 1. Электронные спектры поглощения Shatsk (при разных значениях pH) и комплексных соединений (а) и ионных ассоциатов Ru (III) (б). а: 1 — pH 10.66, $C_L = 0.5 \cdot 10^{-4}$ M; 2 — pH 4.9, $C_L = 1.0 \cdot 10^{-4}$ M; 3 — pH 8.2, $C_L = 3.0 \cdot 10^{-4}$ M, $C_{Ru^{3+}} = 1.5 \cdot 10^{-5}$ M; 4 — pH 1.3, $C_L = 3.0 \cdot 10^{-4}$ M, $C_{Ru^{3+}} = 0.75 \cdot 10^{-5}$ M; 4' — d-d-переходы Ru^{3+} ; б: 1 — $C_{Ru^{3+}} = 3.0 \cdot 10^{-5}$, $C_L = 6.0 \cdot 10^{-4}$, $C_{AF} = 3.0 \cdot 10^{-5}$; 2 — $C_{Ru^{3+}} = 1.5 \cdot 10^{-5}$, $C_L = 3.0 \cdot 10^{-4}$, $C_{AF} = 1.5 \cdot 10^{-5}$; экстрагент — бутилацетат, pH 8.2. $\tau = 25$ мин, $l = 0.1$ см.

исходит переход его в тиольную таутомерную форму (кривая 1) и растворы содержат в основном анионные формы H_2L^- , HL^{2-} , L^{3-} реагента, о чем свидетельствуют данные электронных спектров поглощения и ЯМР 1H .

Эти факторы способствовали тому, что в кислой среде при pH 1.3 и соотношении исходных компонентов $M : L = 1:2$ получено комплексное соединение I с координацией лиганда через атомы кислорода, серы и азота соответственно фенольной, $C=S$ и $C=N$ групп тридентатноциклически в тионной монодепротонированной форме.

В ЭСП комплекса зафиксированы дополнительные полосы поглощения в виде плеча при 38000 и 26500 см⁻¹ (рис. 1, а, кривая 4, 4'), соответствующие электронным $^2T_2 \rightarrow ^2A_1(^2I)$ и $d-d$ переходам в комплексе Ru (III). Совокупность этих полос поглощения указывает на псевдооктаэдрическое окружение иона Ru (III) гетероатомами O, S, N лиганда.

В ИК-спектрах комплекса I отсутствует полоса поглощения фенольного фрагмента лиганда $\nu(\text{OH})$ и смещаются полосы $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{C}=\text{S})$ групп относительно их расположения в спектре Shatsk (таблица), что подтверждается данными ЭСП и свидетельствует о координации гидразона в комплексе в тионной форме посредством донорных атомов кислорода, серы и азота. При этом лиганд выступает в роли одноосновной кислоты, образуя с Ru (III) катионный тип соединения. Роль внешнесферного аниона выполняет хлор, что доказано качественной реакцией с нитратом серебра.

Эти выводы согласуются с данными ЯМР ^1H спектров гидразона и его комплексов с хлоридом рутения (III) (рис. 2). Из сравнения спектров комплекса I и гидразона H_3L следует, что при комплексообразовании, кроме исчезновения протонного сигнала OH группы, наблюдается и химический сдвиг в слабое поле сигналов NH группы при атомах серы, что указывает на образование координационной связи Ru-S.

При взаимодействии калиевой соли лиганда с трихлоридом рутения в кислой среде получен анионный тип комплексного соединения II с координацией лиганда в тиольной бидепротонированной форме (см. схему).

В ЭСП этого комплекса, по сравнению с комплексом I, наблюдается смещение полосы поглощения $^2T_2 \rightarrow ^2A_1(^2I)$ перехода в высокочастотную, а ППЗ C=N групп — в низкочастотную область на 200—500 см⁻¹, что связано, очевидно, с уменьшением длины связи между атомами об-

разовавшихся двух C=N групп при переходе лиганда из тионной в тиольную таутомерную форму (рис. 1, а, кривая 3) и удлинением гидразоновой группировки ($-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$) в целом.

Электронный спектр поглощения ионного ассоциата Ru (III) (рис. 1, б, кривые 1, 2), образовавшегося в оптимальных условиях экстракции, соответствует ЭСП комплексного соединения Ru (III) (рис. 1, а, кривая 3), за исключением наличия полос поглощения красителя при 18000 см⁻¹.

В области валентных колебаний связей N-H, C=S и C=N ИК-спектр комплекса II претерпевает значительные изменения по сравнению с ИК-спектром гидразона (таблица), но, исходя только из этих данных, сложно судить о способе координации лиганда, так как происходит наложение полос поглощения валентных и деформационных колебаний еще и NH-группы тиамидного фрагмента. Однако в связи с отсутствием в спектрах ЯМР ^1H сигналов протонов OH и NH азометиновой группы можно утверждать, что гидразон координирован к иону Ru (III) в тиольной форме тридентатноциклически через атомы O-, S-депротонированных OH, SH групп и азометиновый атом азота.

В низкочастотной области ИК-спектров комплексов I и II при 600 и 480 см⁻¹ присутствуют полосы поглощения одинаковой интенсивности, соответствующие валентным колебаниям связей Ru-O и Ru-N [2, 3]. Полоса поглощения связи Ru-S проявляется в виде очень слабоинтенсивного плеча при 298 см⁻¹ для комплекса II, в случае комплекса I — не фиксируется. Об участии атома серы в комплексообразовании можно судить по сильному длинноволновому смещению колебания $-\text{NH}-\text{C}=\text{S}-\text{NH}-$ группы на 35—45 см⁻¹ [2, 3].

На электрофореграммах комплексов I и II наблюдается сильное смещение окрашенного пятна их растворов, соответственно, к катоду и ано-

Данные ИК-спектров Shatsk и комплексных соединений Ru (III) с Shatsk

Соединение	$\nu(\text{O}-\text{H})_{\text{L}}$	$\nu(\text{N}-\text{H})$	$\nu(\text{C}=\text{H})$	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{Ru}-\text{N})$	$\nu(\text{Ru}-\text{O})$	$\nu(\text{Ru}-\text{S})$
Shatsk	3390	д 3160	3000	д 1625, 1605	д 1550, 1530	—	—	—
I	—	3130	д (2990, 2960), 2890	1615	д 1570, 1540	480	600	—*
II	—	3135	д (2990, 2970), 2900	—	д 1570, 1530	480	600	п 298

* Не определено из-за перекрытия полос поглощения; д — дублет; п — полоса поглощения в виде плеча.

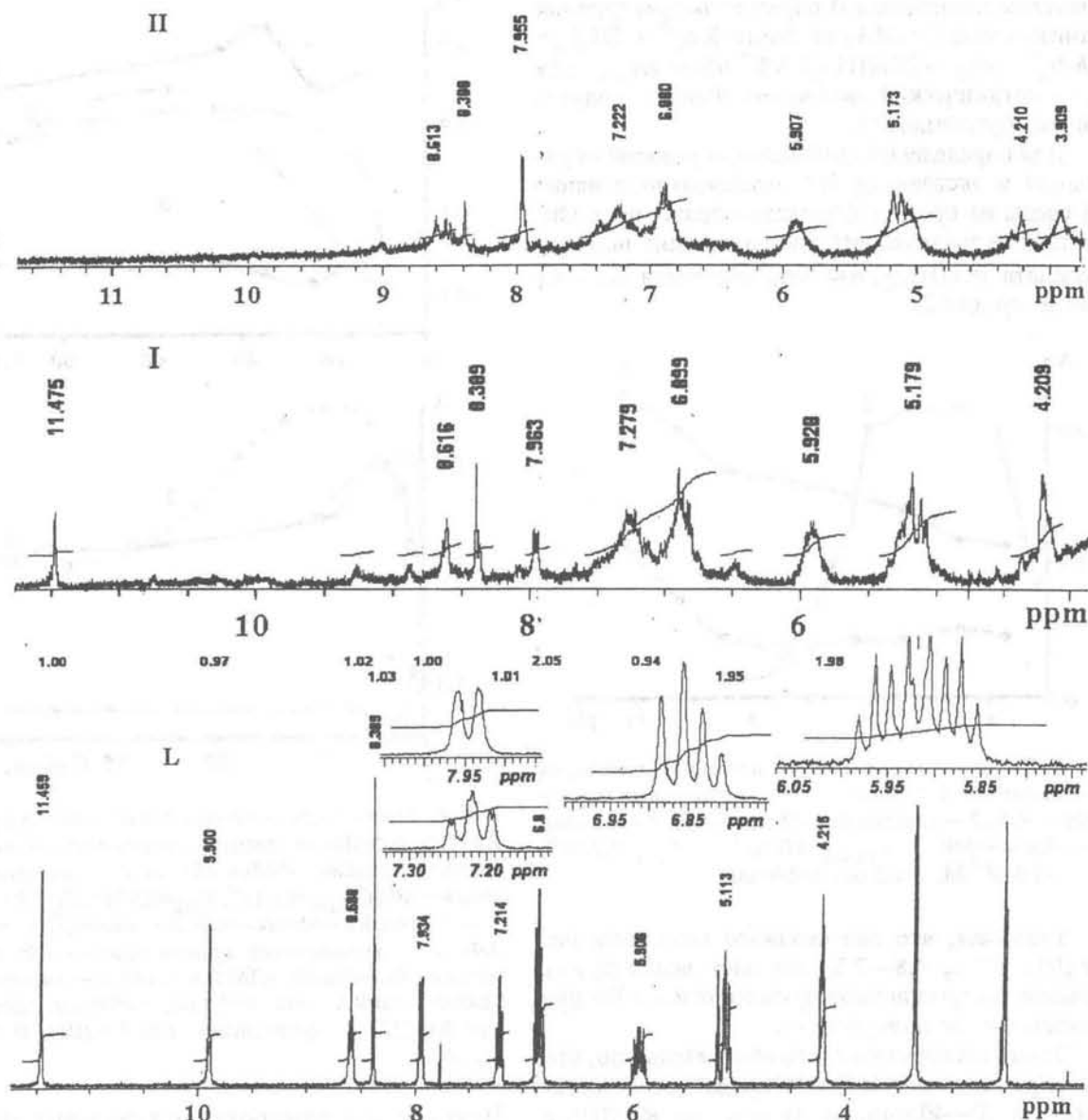


Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H Shatsk и комплексных соединений Ru (III) с Shatsk.

ду, что подтверждает именно ионный характер этих соединений.

Практический интерес представляет анионный комплекс Ru (III) с Shatsk, образующийся в кислых средах, поскольку дает возможность разработать экстракционно-фотометрический метод определения микроколичеств Ru (III) в промышленных объектах, содержащих целый ряд цветных металлов, либо не образующих мешающих комплексных соединений, либо легко отделяющихся.

Известны многие серусодержащие лиганды с хромофорными группировками $=\text{C}=\text{CH}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, предложенные в качестве аналитических реаген-

тов для фотометрического определения благородных металлов. Однако они мало растворимы, не избирательны и неустойчивы в сильноокислых средах [9]. Салицилиденгидразон аллилтиосемикарбазона устойчив в кислых средах, для него характерна хорошая избирательность к платиновым металлам, достигаемая благодаря различию скоростей взаимодействия исходных соединений металла с лигандом и подбору оптимальной pH среды образования анионных комплексов. Для реализации экстракции повышения чувствительности реакции в систему вводили основной цианиновый краситель — атрафлосин (АФ), который с

анионным комплексом II образует экстрагируемый ионный ассоциат (ИА) по схеме: $Ru_{B}^{3+} + 2H_3L_B + AF_B^{+} + nS_0 \rightarrow [Ru(HL)_2]_2^{+} AF^{+} \cdot nS_0 + 4H_B^{+}$, где S_0 — органический экстрагент (бензол, толуол, ксилол, бутилацетат).

Для определения оптимальных условий образования и экстракции ИА исследовано влияние pH среды на процесс комплексообразования. Оптимальные значения pH для извлечения ионного ассоциата $[Ru(HL)_2]_2^{+} AF^{+} \cdot nS_0$ составили 6.5—9.5 (рис. 3, кривая 2).

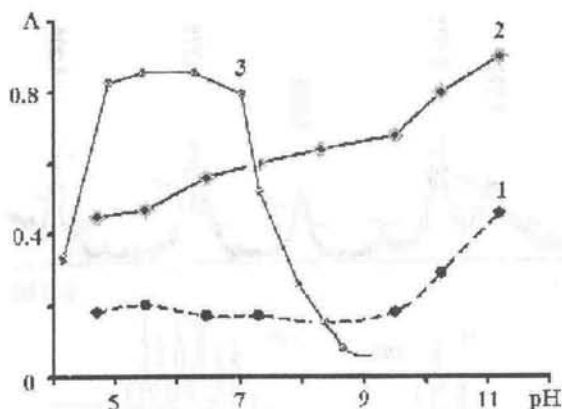


Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов комплексов от pH среды: 1 — контрольная кривая Shatsk—АФ; 2 — система Ru—Shatsk—АФ; 3 — система Rh—Shatsk—АФ. $C_{Shatsk} = 4.0 \cdot 10^{-4}$, $C_{AF} = 6.0 \cdot 10^{-5}$, $C_{Ru} = 2.0 \cdot 10^{-5}$ М, $l = 0.3$ см, $\lambda = 540$ нм.

Учитывая, что для сходного комплекса родия (III) $pH_{opt} 4.8—7.5$, это дает возможность провести экстракционное разделение Ru и Rh при совместном их присутствии.

Этому способствует и то обстоятельство, что при образовании ИА Ru (III) равновесие достигается за 30—40 мин, тогда как для Rh (III) и Ir (III) — за 20—30 и 60 мин соответственно, что также может быть использовано при разработке метода определения и экстракционного разделения рутения, родия и иридия (рис. 4, а).

Известно, что контрастность реакции может увеличиться при введении в систему растворителя, который способствует отщеплению протона оксогруппы молекулы реагента [10]. В качестве такого растворителя применен ДМФА. Оказалось, что с ростом концентрации ДМФА в водной фазе до 3 % об. экстракция свободного гидразона с красителем уменьшается, а комплекса увеличивается. Однако при дальнейшем увеличении концентрации ДМФА (≥ 2.5 % об.) (рис. 4, б) полнота извлечения комплекса Ru (III) понижается.

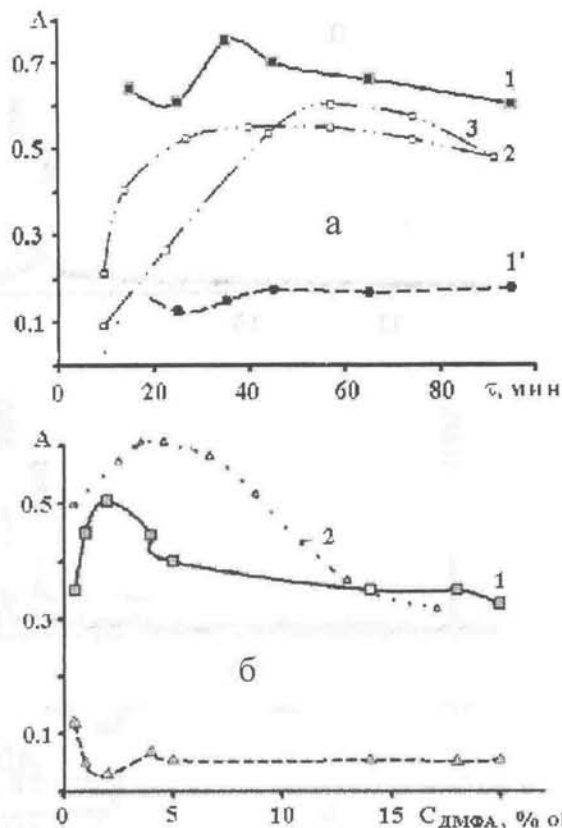


Рис. 4. Зависимость оптической плотности экстрактов Ru (III), Rh (III) от времени нагревания систем (а) и от концентрации ДМФА (б). а: 1 — система Ru—Shatsk—АФ, $C_{Shatsk} = 4.0 \cdot 10^{-4}$, $C_{AF} = 6.0 \cdot 10^{-5}$, $C_{Ru} = 2.0 \cdot 10^{-5}$ М; 2 — система Rh—Shatsk—АФ; 3 — система Ir—Shatsk—АФ; 1' — контрольная кривая Shatsk—АФ; б: 1 — система Ru—Shatsk—ДМФА—АФ; 2 — система Rh—Shatsk—ДМФА—АФ. $l = 0.3$ см, $\lambda = 540$ нм; экстрагент для Ru (III) — бутилацетат, для Rh (III), Ir (III) — толуол.

Поэтому при разработке оптимальных условий извлечения ИА Ru (III) в состав среды вводили 1 % об. ДМФА.

Для определения оптимальных концентраций лиганда и АФ, необходимых для полного связывания Ru (III) в комплекс, построены кривые зависимости оптической плотности экстрактов от концентрации гидразона и красителя (рис. 5, а). Результаты исследования показали, что с ростом концентрации реагента экстракция Ru (III) увеличивается до наступления состояния насыщения системы, что является важным фактором для определения количества металла.

Состав ионного ассоциата определяли методом сдвига равновесий и изомолярных серий. На рис. 5, б, в, показаны кривые изомолярных се-

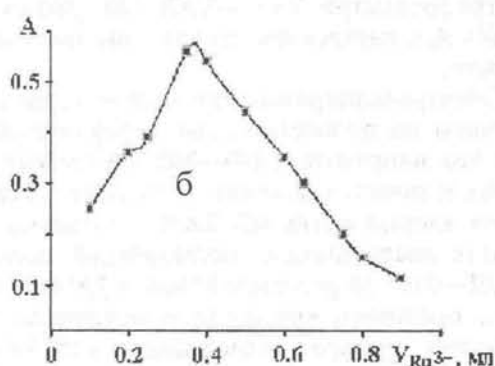
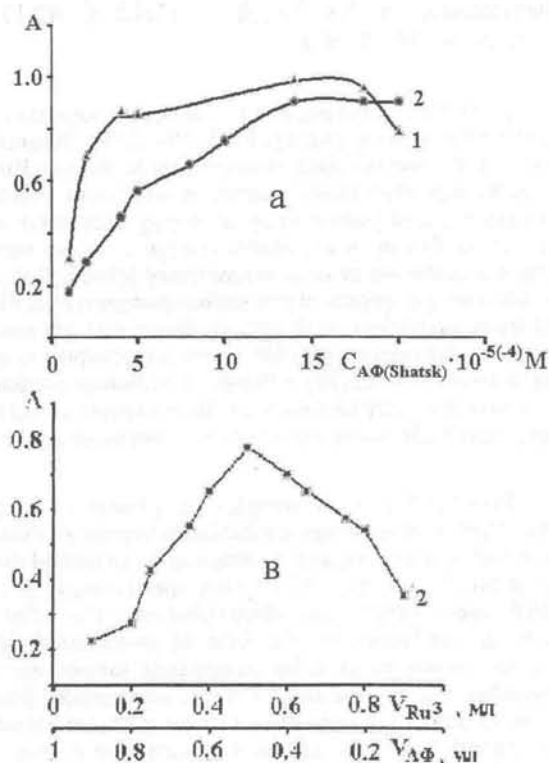


Рис. 5. Зависимость оптической плотности от концентрации Shatsk и красителя (а) и от соотношения исходных компонентов (кривые изомолярных серий) (б, в): 1 — $C_{\text{Shatsk}} = 1.0 \cdot 10^{-4}$; 2 — $C_{\text{AФ}} = 1.0 \cdot 10^{-5}$ М, экстрагент — бутилацетат (а); итоговая концентрация $\text{Ru} + \text{AФ} = 1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (б); итоговая концентрация $\text{Ru} + \text{Shatsk} = 1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (в). pH 8.2, $l = 0.3$ см, $\lambda = 540$ нм.

рий систем $\text{Ru}-\text{Shatsk}$, $\text{Ru}-\text{AФ}$, из которых видно, что кривая 1 имеет резкий перегиб при двукратном избытке лиганда, а кривая 2 — в точке соотношений $\text{M}:\text{AФ} = 1:1$, что отвечает составу ионного ассоциата $\text{AФ}^+[\text{Ru}(\text{HL})_2]^-$.

При оптимальных условиях комплексообразования и экстракции определены основные химико-аналитические характеристики исследуемого ИА $\text{Ru}(\text{III})$: молярный коэффициент поглощения $\epsilon = (0.4-8.5) \cdot 10^5$, закон Бугера—Ламберта—Бера соблюдается в интервале 0.005—9.9 мг/см³, $K_{\text{H}} = 0.029 \cdot 10^{-9}$, $\lambda_{\text{макс.ком}} = 560$ нм (17857 см^{-1}).

Реакции комплексообразования не мешают катионы щелочных и щелочно-земельных элементов, $\text{Cu}^{2+,1+}$, Ni^{2+} , Sn^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , а также анионы SO_4^{2-} , Cl^- , CH_3COO^- , H_2PO_4^- , NO_3^- , CO_3^{2-} . Мешают определению ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ru^{4+} .

В качестве экстрагентов использовали бензол, толуол, этилацетат, бутилацетат, хлороформ. Наиболее эффективным экстрагентом оказался бутилацетат ($R = 93.75\%$, $D = 15.00$).

Таким образом, нами синтезированы и спектрально охарактеризованы новые комплексные соединения $\text{Ru}(\text{III})$ с серусодержащим Shatsk, координированным к металлу как в тионной, так и в тиольной таутомерной форме. Установлено,

что в слабокислой среде при $\text{pH} \geq 6.5$ гидразон переходит в тиольную таутомерную форму, взаимодействует с $\text{Ru}(\text{III})$ как двухосновная кислота с образованием анионного типа комплексного соединения, которое вступает в реакцию обмена с основным красителем, образуя ионный ассоциат — аналитическую форму экстракционно-фотометрического определения рутения.

В качестве исходных соединений использовали коммерческий трихлорид рутения с содержанием рутения 43.73 %, салицилиденгидразон аллилтиосемикарбазона синтезирован по методике [10] и предварительно очищен перекристаллизацией этанолом.

Элементный химический состав комплексов установлен методом рентгеновского микрозонда образцов в таблетках KBr (спектрометр VRA-30, 45 кВ, W-анод, диаметр диафрагмы 7 мм, экспозиция 30 с). Относительная интенсивность RuK_α -линии — 0.0676 ± 0.0004 , возможная неопределенность по фону — ± 0.0020 . Относительная интенсивность BrK_α -линии — 1.647 ± 0.005 , неопределенность по фону — ± 0.0015 . Для определения концентрации элементов применена программа расчета интенсивностей аналитических рентгеновских линий по методу уравнений связей с фундаментальными параметрами.

ЭСП растворов комплексов записаны на спектрофотометре Specord UV-VIS ($15000-45000 \text{ см}^{-1}$, $l = 0.1$ см), инфракрасные ИК-спектры поглощения образцов — в таблетках KBr на спектрофотометре Specord M80, спектры ЯМР ^1H — на

спектрофотометре Varian-VXR-300 (300 мГц) в DMSO- d_6 с внутренним стандартом тетраметилсиланом.

Электрофореграммы растворов комплексов получены на полосках хроматографической бумаги при напряжении 280—300 В в течение 25—30 мин. В качестве фонового электролита использовали хлорид лития ($C=0.8$ н. в этаноле).

Для аналитических исследований применяли 0.01—0.001 М растворы Shatsk в ДМФА. В качестве основного красителя использовали коммерческий препарат астрафлорксин $AF^+BF_3^-$.

Оптическую плотность экстрактов измеряли на фотоколориметре КФК-2-УХЛ 4.2 ($l=0.3$). Кислотность среды, которую создавали 1 М ацетатной буферной смесью ($CH_3COOH + CH_3COONa + NaOH$), контролировали с помощью pH-метр-милливольтметра HI 8314 с редоксиметрическим электродом HI 3131В.

[Ru(C₁₁H₁₂N₃SO)₂]Cl·H₂O (I). К 25 мл горячего раствора, содержащего 0.058 г RuCl₃ (в минимальном количестве 6 н. HCl) при pH 1.2 прибавили 25 мл горячего раствора, содержащего 0.117 г гидразона в этаноле (M:L=1:2). Смесь нагревали на водяной бане (95 °C) при постоянном смешивании 15 мин в круглодонной двугорлой колбе с обратным холодильником. Через некоторое время выделялся осадок коричневого цвета, который отфильтровывали, промывали водой, эфиром и сушили в эксикаторе над CaCl₂. Выход комплекса — 43.0 %.

Найдено, %: Ru 15.32; N 13.66; C 42.58; H 4.28; Cl 6.12; S 11.02. [Ru(C₁₁H₁₂N₃SO)₂]Cl·H₂O. Вычислено, %: Ru 16.22; N 13.49; C 42.41; H 4.18; Cl 5.70; S 10.28.

K[Ru(C₁₁H₁₂N₃SO)₂]·H₂O (II). К 25 мл горячего раствора, содержащего 0.058 г RuCl₃ (в минимальном количестве 6 н. HCl) при pH 1.3 прибавили 25 мл горячего раствора, содержащего 0.117 г гидразона (в C₂H₅OH + 3–5 капель этанольного раствора 1 М KOH) (M:L=1:2). Смесь нагревали на водяной бане (95 °C) при постоянном перемешивании 15 мин в круглодонной двугорлой колбе с обратным холодильником. Через некоторое время выделялся осадок коричневого цвета, который отфильтровывали, промывали водой, эфиром и сушили в эксикаторе над CaCl₂. Выход комплекса — 46.9 %.

Найдено, %: Ru 15.28; N 13.22; C 42.08; H 4.03; S 10.13; K 6.11. K[Ru(C₁₁H₁₂N₃SO)₂]·H₂O.

Вычислено, %: Ru 16.13; N 13.42; C 42.17; H 4.15; S 10.22; K 6.23.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано та досліджено методами елементного хімічного аналізу, ЕСП, ІЧ-, ЯМР ¹H-спектроскопіями та електрофорезу нові комплексні сполуки Ru (III) з саліциліденгідразоном аліттіосемікарбазону (Shatsk). Показано вплив умов синтезу на форму координованого ліганду та будову комплексних сполук, а також можливість використання аніонного комплексу рутенія [RuL₂]⁺К⁺ як аналітичної форми екстракційно-фотометричного визначення мікрокількостей металу. Визначено оптимальні умови проходження реакцій комплексоутворення, екстракції комплексу Ru (III) з Shatsk та основним ціаніновим барвником — астрафлорксином. Встановлено склад йонних асоціатів, їх основні хіміко-аналітичні характеристики.

SUMMARY. New complex compounds of Ru (III) with allylthiosemicarbazone salicylidenehydrazone (Shatsk) have been synthesized and investigated by elemental chemical analysis, electronic absorption spectroscopy, IR, ¹H NMR spectroscopy, and electrophoresis. The effect of synthesis conditions on the form of coordinated ligand and the nature of complex compounds formed and the possibility of using the anionic ruthenium complex [RuL₂]⁺К⁺ as an analytical form of extraction spectrophotometric determination of trace amounts of metal are shown. The optimal conditions of the occurrence of complexation reactions and extraction of complex of Ru (III) with Shatsk and basic cyanine dye, astraphloxine, have been determined. The composition of ionic associates and their main chemical-analytical characteristics have been determined.

1. Гарновский А.Д., Гарновский Д.А., Васильченко И.С. // Журн. неорган. химии. -1992. -37, № 7. -С. 1474—1490.
2. Афзалетдинова Н.Г., Хисамутдинов Р.А., Муринов Ю.И. и др. // Там же. -1989. -34, № 6. -С. 1518—1527.
3. Волков С.В., Орисик С.І., Пехньо В.І. и др. // Укр. хим. журн. -2001. -67, № 3. -С. 3—6.
4. Гарновский А.Д., Васильченко И.С. // Успехи химии. -2002. -71, № 11. -С. 1064—1089.
5. Рыбачук Л.Н., Пехньо В.І., Орысык С.І., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 3. -С. 5—9.
6. Волков С.В., Рыбачук Л.Н., Орысык С.І., Пехньо В.І. // Журн. неорган. химии. -2004. -49, № 5. -С. 770—778.
7. Пехньо В.І., Костроміна Н.А., Орисик С.І., Рыбачук Л.М. // Укр. хим. журн. -2004. -70, № 7. -С. 22—32.
8. Волков С.В., Орисик С.І., Пехньо В.І., Чундак С.Ю. // Там же. -2001. -67, № 7. -С. 7—12.
9. Саввин С.Б., Гурьева Р.Ф. // Журн. аналит. химии. -1980. -35, № 9. -С. 1818—1830.
10. Химия гидразонов / Под. ред. Ю.П. Китаева. -М.: Наука, 1978.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ПРИВИТОГО СЛОЯ МЕТИЛИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ С РЕГУЛИРУЕМОЙ ГИДРОФОБНОСТЬЮ

Методами ИК-спектроскопии и термического анализа изучена термическая стойкость кремнийорганических нанокластеров на поверхности высокодисперсного кремнезема разной степени диметил- или триметилсилилирования. Предложен способ, позволяющий регулировать степень гидрофобности поверхности варьированием температуры и/или времени термообработки максимально гидрофобизованного кремнезема.

Как известно, гидрофобизация поверхности высокодисперсного кремнезема позволяет существенно расширить сферу его практического использования [1]. Подавляющее большинство научных работ в этой области посвящено разработке путей максимального замещения силанольных групп алкилсилильными. Однако не всегда полное замещение гидроксильных групп является целесообразным. В частности, модифицированные кремнеземы перспективны при разработке лекарственных препаратов на основе эмульсий и суспензий [2], причем в каждом случае существует оптимальная степень гидрофобизации частиц, при которой стабилизирующая способность кремнезема максимальна [3].

Степень модифицирования поверхности кремнезема можно регулировать количеством добавляемого модификатора или временем контакта с последним при его избытке. Однако возможен также способ получения кремнеземов с гидрофильно-гидрофобной поверхностью термообработкой максимально гидрофобизованного кремнезема, выпускаемого промышленностью. В этом случае для получения кремнеземов с заданным соотношением гидрофильных и гидрофобных центров на поверхности необходимо знать температуру и продолжительность термической обработки.

Исследование свойств гидрофобизованных кремнеземов в различных средах представляет существенный интерес [4], однако глубокое понимание процессов, происходящих на границе раздела фаз, невозможно без выявления взаимосвязи этих свойств со структурой привитого слоя. Кроме того, в некоторых областях применения, в частности, выступая наполнителями, модифицированные кремнеземы подвергаются воздействию высоких температур. Поэтому термообработка органокремнеземов имеет большое значение

как для получения материалов со структурой поверхности, отличающейся от полученной с использованием традиционных способов химического модифицирования, так и для определения термической стабильности привитого слоя.

Цель настоящей работы — изучение возможности получения нового класса наноматериалов с регулируемым соотношением гидрофильных и гидрофобных центров поверхности на примере исследования термостабильности привитых органических групп в зависимости от степени модифицирования поверхности кремнезема диметилдихлор- или триметилхлорсиланом и влияния термической обработки при разных температурах на скорость деструкции диметилсилилированного покрытия максимально гидрофобизованного кремнезема.

Для исследований использовали пирогенный высокодисперсный кремнезем (ВДК) с удельной поверхностью $200 \text{ м}^2/\text{г}$ (далее — А-200) и диметилсилилированный ВДК марки АМД-1, полученные на Калушском опытно-экспериментальном заводе Института химии поверхности НАН Украины, а также кремнеземы различной степени метилсилилирования, синтезированные путем парофазного химического модифицирования поверхности А-200 диметилдихлор- или триметилхлорсиланом (ДМДХС и ТМХС соответственно) в автоклаве. Модификаторы марки х.ч. перед использованием очищали перегонкой по стандартной методике [5]. Модифицирование осуществляли с учетом условий протекания поверхностных химических реакций диметил- и триметилсилилирования, обобщенных в работе [1], при температуре 300°C в течение часа. Подготовку поверхности А-200 проводили при 200°C , а после модифицирования образцы прогревались в потоке сухого воздуха при 200°C с целью удаления с

* П.А. Кузема — канд. хим. наук (2004), И.В. Лагута — канд. хим. наук (2000), В.М. Огенко — член-корр. НАН Украины (1997), работает с С.В. Волковым с 2002 г.

поверхности остатков непрореагировавших модификаторов и продуктов химических реакций. Продолжительность каждой из указанных операций составляла 2 ч.

Степень замещения силанольных групп поверхности А-200 метилсилильными группами регулировали количеством введенного модификатора и контролировали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали с помощью спектрометра UR-20.

Термическую стабильность привитых диметилсилильных групп АД-1 изучали методом ИК-спектроскопии, а диметил- и триметилсилилированного А-200 — методом термического анализа с помощью дериватографа марки Q-1500

фирмы МОМ (Венгрия).

В ИК-спектрах (рис. 1, а) модифицированных образцов наблюдали уменьшение интенсивности полосы поглощения с максимумом в области 3750 см^{-1} (валентные колебания изолированных силанольных групп) и появление полос поглощения с максимумами в области 2980 см^{-1} (валентные колебания метильных групп), что подтверждает протекание поверхностных химических реакций с участием свободных гидроксидов.

Из литературных данных [1, 6] следует, что процесс метилсилилирования протекает по механизму электрофильного замещения протона в изолированной силанольной группе поверхности ВДК. В нашем случае представляется наиболее

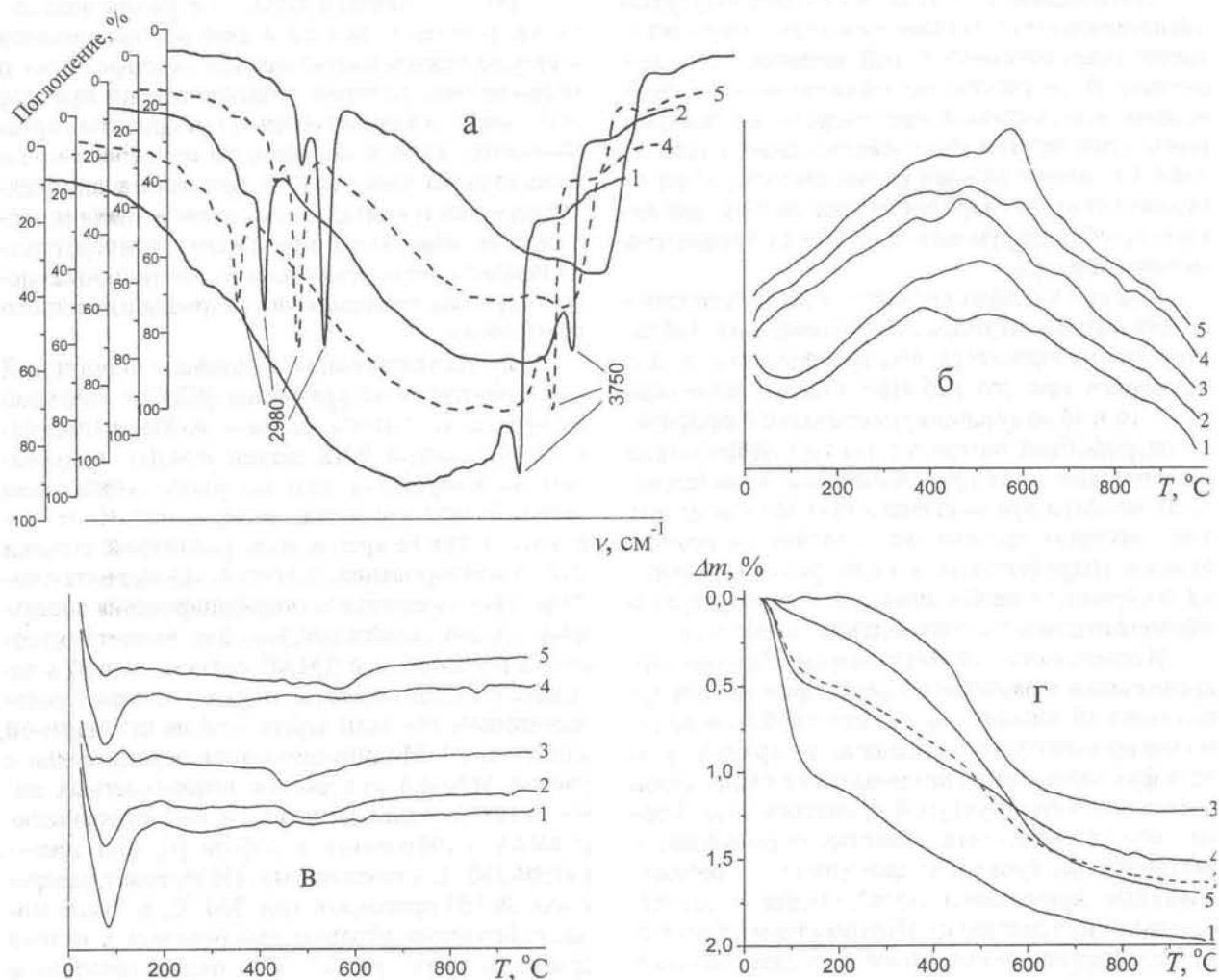
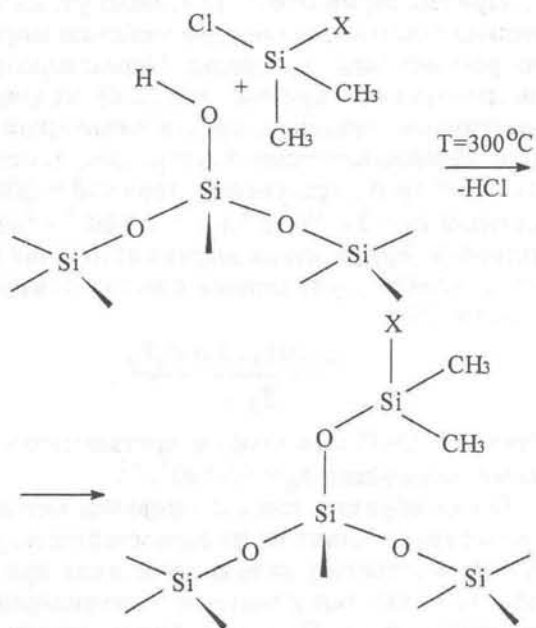


Рис. 1. ИК-спектры немодифицированного и модифицированного ТМХС и ДМДХС А-200 (а) и результаты термического анализа: б — ДТА, в — ДТГ, г — ТГ. Скорость нагрева $10^{\circ}/\text{мин}$, ν — волновое число, Δm — потеря массы, T — температура. Цифры у кривых: 1 — А-200; 2, 3 — триметилсилилированный А-200 (степень замещения гидроксидов 0.4 и max (≈ 1) соответственно); 4, 5 — диметилсилилированный А-200 (степень замещения гидроксидов 0.3 и max (≈ 1) соответственно).

вероятной следующей схема взаимодействия ДМДХС и ТМХС с поверхностью А-200:



X = Cl (ДМДХС) или CH₃ (ТМХС).

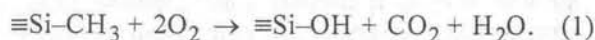
Поскольку модифицирование А-200 проводили не в вакуумных условиях, наличие дополнительного количества воды могло вызвать протекание реакций гидролиза атомов хлора диметилхлорсилильных групп и модификатора, а также возникновение других химических процессов (например, межмолекулярной конденсации модификатора), в результате которых на поверхности могут присутствовать олигодиметилсилоксановые или аромные структуры. Гидролиз диметилхлорсилильных групп возможен также при контакте диметилсилилированного кремнезема с влажным воздухом.

Особенности высокотемпературных превращений на поверхности метилсилилированных кремнезёмов с разной степенью замещения гидроксильных групп в вакуумных условиях были нами изучены методом температурно-программированной десорбционной масс-спектрометрии [7]. Начало интенсивной деструкции метилсилильных групп соответствует температуре около 630 °С и сопровождается выделением в основном метана. Величина энергии активации реакции образования метана при переходе от полностью к модифицированным на 50 % ВДК составляет 305—295 и 314—304 кДж/моль соответственно для три- и диметилсилилированных кремнезёмов.

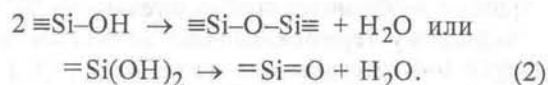
Поверхностные метилсилильные, в частности триметилсилильные, группы в воздушной среде не разрушаются при нагревании до 400 °С, а вакуу-

мированием при 500 °С эти группы удаляются, и в ИК-спектрах восстанавливается полоса поглощения с максимумом в области 3750 см⁻¹ [8].

Реакцию термического окисления метильных групп при наличии кислорода воздуха в общем виде можно представить следующей схемой [9]:



Процесс сопровождается незначительным увеличением массы образца вследствие замещения CH₃-группы более тяжелой группой OH. В основном потеря массы кремнезема с увеличением температуры обработки происходит за счет выделения воды — как физически адсорбированной, так и образующейся в результате конденсации исходных или новообразованных (согласно схеме (1)) гидроксильных групп. Общая схема процесса конденсации имеет следующий вид:

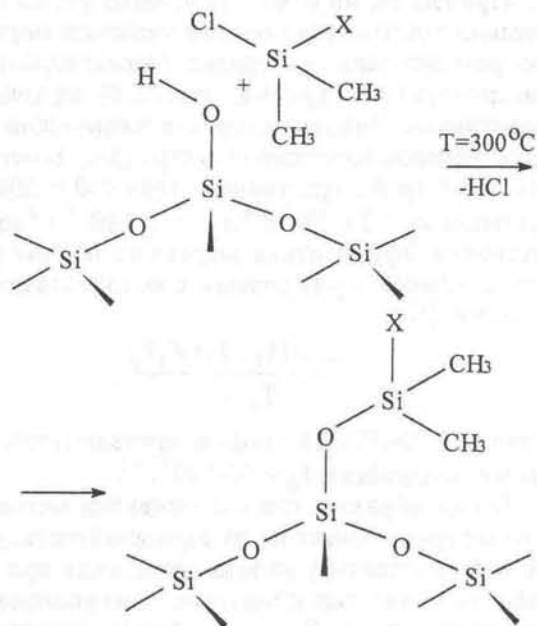


Не исключено, что потеря массы может быть связана также с удалением воды, координационно связанной с атомом кремния силанольной группы, которую, согласно предположениям [10, 11], содержит поверхность не полностью дегидратированного кремнезема.

На рис. 1, б-г приведены результаты термического анализа исследуемых кремнезёмов. Только кривые ДТА 1 и 2, соответствующие исходному и на 40 % триметилсилилированному кремнезему, имеют пик, отвечающий эндотермическому эффекту, с минимумом в области 100 °С, который характерен для десорбции физически сорбированной воды. Исходя из анализа кривых ТГ и ДТГ, таковая присутствует на поверхности всех исследуемых кремнезёмов, причем в случае полностью модифицированных кремнезёмов — в значительно меньшем количестве. Отсутствие эндотермического пика на кривой ДТА 4 может быть обусловлено тем, что на поверхности частично диметилсилилированного кремнезема присутствуют аромные структуры, и энергетическое состояние молекул воды в его поверхностном слое близко к их состоянию на поверхности гидрофобного ВДК.

На кривой ДТА 1 (рис. 1, б) наиболее четко наблюдаются два пика (T_{max} 370 и 430 °С), соответствующие протеканию экзотермических процессов и относящиеся к выделению воды по схеме (2). Наличие первого пика наблюдается и на остальных кривых, но с увеличением степени модифицирования он становится менее выраженным.

вероятной следующая схема взаимодействия ДМДХС и ТМХС с поверхностью А-200:



X = Cl (ДМДХС) или CH₃ (ТМХС).

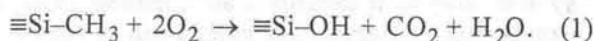
Поскольку модифицирование А-200 проводили не в вакуумных условиях, наличие дополнительного количества воды могло вызвать протекание реакций гидролиза атомов хлора диметилхлорсилильных групп и модификатора, а также возникновение других химических процессов (например, межмолекулярной конденсации модификатора), в результате которых на поверхности могут присутствовать олигодиметилсилоксановые или аромные структуры. Гидролиз диметилхлорсилильных групп возможен также при контакте диметилсилилированного кремнезема с влажным воздухом.

Особенности высокотемпературных превращений на поверхности метилсилилированных кремнезёмов с разной степенью замещения гидроксильных групп в вакуумных условиях были нами изучены методом температурно-программированной десорбционной масс-спектрометрии [7]. Начало интенсивной деструкции метилсилильных групп соответствует температуре около 630 °С и сопровождается выделением в основном метана. Величина энергии активации реакции образования метана при переходе от полностью к модифицированным на 50 % ВДК составляет 305—295 и 314—304 кДж/моль соответственно для три- и диметилсилилированных кремнезёмов.

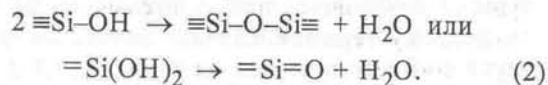
Поверхностные метилсилильные, в частности триметилсилильные, группы в воздушной среде не разрушаются при нагревании до 400 °С, а вакуу-

мированием при 500 °С эти группы удаляются, и в ИК-спектрах восстанавливается полоса поглощения с максимумом в области 3750 см⁻¹ [8].

Реакцию термического окисления метильных групп при наличии кислорода воздуха в общем виде можно представить следующей схемой [9]:



Процесс сопровождается незначительным увеличением массы образца вследствие замещения CH₃-группы более тяжелой группой OH. В основном потеря массы кремнезема с увеличением температуры обработки происходит за счет выделения воды — как физически адсорбированной, так и образующейся в результате конденсации исходных или новообразованных (согласно схеме (1)) гидроксильных групп. Общая схема процесса конденсации имеет следующий вид:



Не исключено, что потеря массы может быть связана также с удалением воды, координационно связанной с атомом кремния силанольной группы, которую, согласно предположениям [10, 11], содержит поверхность не полностью дегидратированного кремнезема.

На рис. 1, б-г приведены результаты термического анализа исследуемых кремнезёмов. Только кривые ДТА 1 и 2, соответствующие исходному и на 40 % триметилсилилированному кремнезему, имеют пик, отвечающий эндотермическому эффекту, с минимумом в области 100 °С, который характерен для десорбции физически сорбированной воды. Исходя из анализа кривых ТГ и ДТГ, таковая присутствует на поверхности всех исследуемых кремнезёмов, причем в случае полностью модифицированных кремнезёмов — в значительно меньшем количестве. Отсутствие эндотермического пика на кривой ДТА 4 может быть обусловлено тем, что на поверхности частично диметилсилилированного кремнезема присутствуют аромные структуры, и энергетическое состояние молекул воды в его поверхностном слое близко к их состоянию на поверхности гидрофобного ВДК.

На кривой ДТА 1 (рис. 1, б) наиболее четко наблюдаются два пика (T_{max} 370 и 430 °С), соответствующие протеканию экзотермических процессов и относящиеся к выделению воды по схеме (2). Наличие первого пика наблюдается и на остальных кривых, но с увеличением степени модифицирования он становится менее выраженным.

ции и исследования различных биообъектов, а также для синтеза новых наноматериалов.

РЕЗЮМЕ. Методами ІЧ-спектроскопії і термічного аналізу вивчено термічну стійкість кремнійорганічних нанокластерів на поверхні високодисперсного кремнезему різного ступеня диметил- або триметилсиліювання. Запропоновано спосіб, який дозволяє регулювати ступінь гідрофобності поверхні шляхом варіювання температури і/або часу термообробки максимально гідрофобізованого кремнезему.

SUMMARY. Thermal stability of organosilicon nanoclusters on high-disperse silica surface of varied degree of dimethyl- or trimethylsilylation was studied by means of IR spectroscopy and thermal analysis methods. The technique allowing to regulate the degree of surface hydrophobicity via variation of temperature and/or time of thermal treatment of maximum hydrophobized silica is suggested.

1. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. -К.: Наук. думка, 1991.
2. Чуйко А.А., Тертых В.А., Лобанов В.В. // Меди-

цинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. академика НАН Украины А.А. Чуйко. -К.: Наук. думка, 2003. -С. 9—21.

3. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. -М.: Химия, 1986.
4. Barthel H. // Colloid. Surf. A. -1995. -101. -Р. 217—226.
5. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. -М.: Химия, 1973.
6. Dufrenne N.G., Blitz J.P., Meverden C.C. // Microchem. J. -1997. -55. -Р. 192—199.
7. Кузема П.А., Мисчанчук Б.Г., Покровский В.А., Огенко В.М. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 8. -С. 103—107.
8. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. -М.: Мир, 1969.
9. Богатырев В.М., Борисенко Н.В. // Журн. прикл. химии. -1999. -72, № 2. -С. 292—298.
10. Тертых В.А., Чуйко А.А., Мащенко В.М., Павлов В.В. // Журн. физ. химии. -1973. -47, № 1. -С. 158—163.
11. Чуйко А.А., Мащенко В.М., Хабер Н.В. и др. // Физ.-хим. механика и лиофильность дисп. систем. -1973. -№ 4. -С. 43—48.
12. Березин И.В., Клесов А. А. Практический курс химической и ферментативной кинетики. -М.: Изд-во Московского ун-та, 1976.

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

Поступила 15.07.2005

УДК 541.49:541.183.2:546.59

К.Б. Яцимирский, А.Н. Козачкова *

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ТЕТРАХЛОРОАУРАТА (III) КАЛИЯ С ПОЛИМЕРНОСВЯЗАННЫМИ КРАУН-ЭФИРАМИ

Исследована хемосорбция золота (III) из водных растворов краун-эфиром ДБ18К6, иммобилизованным на поверхности полимерной матрицы. Изучено влияние кислотности раствора и природы добавляемой кислоты (HCl , HNO_3 и HClO_4) на термодинамические параметры хемосорбции золота (III). Показано, что константа хемосорбции золота (III) полимерносвязанным ДБ18К6 уменьшается в ряду $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$. На основании сравнения результатов хемосорбции $[\text{AuCl}_4^-]$ и изоэлектронных анионов $[\text{PdCl}_4^{2-}]$ и $[\text{PtCl}_4^{2-}]$ полимерносвязанным краун-эфиром ДБ18К6 установлено, что степень связывания металла увеличивается в ряду $\text{Pd (II)} < \text{Pt (II)} < \text{Au (III)}$.

Данная работа представляет собой продолжение исследования хемосорбции солей благородных металлов полимерносвязанными краун-эфирами. Ранее нами было показано, что иммобилизованный на поверхности полимерной матрицы краун-эфир ДБ18К6 способен сорбировать комп-

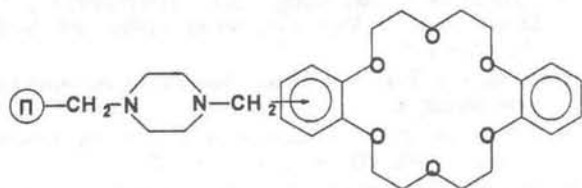
лексные галогениды палладия (II) и платины (II) из водных растворов [1—3]. Установлено, что в процессе взаимодействия образуются ионные ассоциаты иммобилизованного катиона $[\text{КДБ18К6}^+]$ с анионами $[\text{PdCl}_4^{2-}]$ и $[\text{PtCl}_4^{2-}]$.

Цель данного исследования — изучить взаи-

* К.Б. Яцимирский — академик НАН Украины (1964), А.Н. Козачкова — канд. хим. наук (1993).

модействие тетрахлороаурата (III) калия с полимерносвязанным краун-эфиром ДБ18К6, определить состав образующихся на поверхности полимерной матрицы комплексных соединений, получить термодинамические характеристики хемосорбции иммобилизованным на полимерной матрице краун-эфиром ДБ18К6 золотосодержащих анионов.

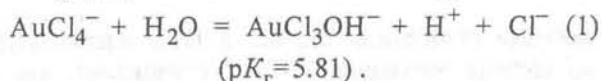
Полимерносвязанный краун-эфир ПДБ18К6 синтезировали в НПО Биолар (Олайне, Латвия) [4]:



где П — сополимер стирола и дивинилбензола. Содержание краун-эфирных единиц в полимерном материале составляет $0.79 \cdot 10^{-3}$ моль/г.

Взаимодействие KAuCl_4 с ПДБ18К6 изучали так же, как и в случае K_2PdCl_4 и K_2PtCl_4 [1], в стационарном режиме при встряхивании соответствующей навески полимерного материала с 4 мл водного раствора соли золота (III) различной концентрации при 20 °С. Смесь встряхивали при помощи лабораторного шейкера 358S. Концентрацию золота (III) в водных растворах определяли спектрофотометрически бромидным методом [5] ($\lambda_{\text{max}} [\text{AuBr}_4^-]$ равна 380 нм). Для измерения оптической плотности растворов использовали спектрофотометр Specol 11. Количество связанного полимером золота (III) определяли по разности между исходной и остаточной концентрациями этого металла в водном растворе.

Известно, что в кислых водных растворах золото (III) находится в виде комплексных анионов, простейшим из которых является $[\text{AuCl}_4^-]$. При изучении взаимодействия полимерносвязанного краун-эфира с KAuCl_4 в водном растворе необходимо учитывать процесс гидролиза аниона $[\text{AuCl}_4^-]$ [6], который описывается уравнением:



Гидролиз иона $[\text{AuCl}_4^-]$ отличается от взаимодействия с водой изоэлектронных ионов $[\text{PdCl}_4^{2-}]$ и $[\text{PtCl}_4^{2-}]$. Замещая хлорид-ион во внутренней координационной сфере комплекса золота (III), молекула воды легко отщепляет протон. При этом образуется комплекс состава $[\text{AuCl}_3\text{OH}^-]$, тогда как при взаимодействии с водой $[\text{PdCl}_4^{2-}]$ и $[\text{PtCl}_4^{2-}]$ образуются устойчивые комплексы состава

$[\text{PdCl}_3\text{H}_2\text{O}^-]$ и $[\text{PtCl}_3\text{H}_2\text{O}^-]$ соответственно. С целью предотвращения дальнейшего гидролиза $[\text{AuCl}_4^-]$ во всех исследуемых системах поддерживалась кислотность 0.1 и 1.0 моль/л при добавлении соляной, азотной и хлорной кислот.

Время контакта фаз, необходимое для установления равновесия в гетерогенной системе, определяли на основании зависимости увеличения степени связывания (α) золота (III) из раствора за счет хемосорбции. Из данных рис. 1 видно, что за 4.5 ч при начальном соотношении металл : лиганд = 1:1 степень связывания золота (III) составляет 78.5 % для растворов с $C_{\text{HCl}} = 0.1$ моль/л и 75.3 % для растворов с $C_{\text{HCl}} = 1$ моль/л. В течение последующих полутора часов величина степени связывания золота (III) практически остается постоянной. С учетом значения константы гидролиза $[\text{AuCl}_4^-]$ соотношение $[\text{AuCl}_3\text{OH}^-]/[\text{AuCl}_4^-]$ составляет примерно $1.55 \cdot 10^{-4}$ для растворов с $C_{\text{HCl}} = 0.1$ моль/л и $1.55 \cdot 10^{-6}$ для растворов с $C_{\text{HCl}} = 1.0$ моль/л. Таким образом, в системах, содержащих 0.1 и 1 моль/л HCl , золото (III) находится практически полностью в виде $[\text{AuCl}_4^-]$, что и объясняет близкие значения зависимостей, приведенных на рис. 1.

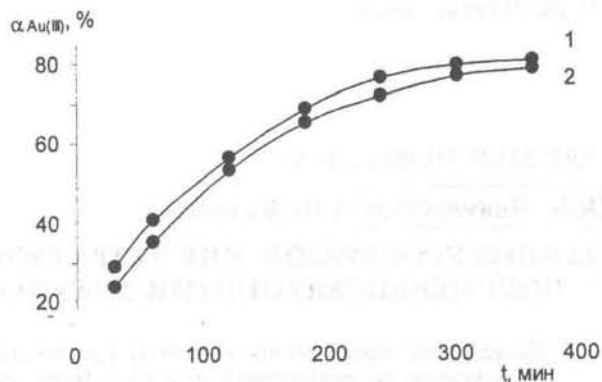
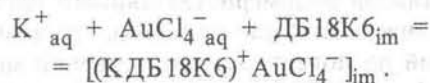


Рис. 1. Зависимость степени связывания (α) золота (III) из растворов с 0.1 (1) и 1 моль/л HCl (2) ПДБ18К6 от времени контакта фаз. $C_{\text{Au(III)}}^0 = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $m_{\text{ПДБ18К6}} = 0.0203$ г.

Хемосорбцию аниона $[\text{AuCl}_4^-]$ можно представить в виде:



Из приведенной схемы следует, что для связывания однозарядного аниона $[\text{AuCl}_4^-]$ и образования электронейтрального соединения необходим один иммобилизованный на поверхности катион состава $[\text{КДБ18К6}^+]$, тогда как двухзаряд-

ные анионы $[PdCl_4]^{2-}$ и $[PtCl_4]^{2-}$ координируются к двум однозарядным иммобилизованным на поверхности катионам с образованием соединения состава $[(KDB18K6^+)_2MCl_4]_{им}$, где $M = Pd(II), Pt(II)$.

Для выяснения состава образующихся при хемосорбции золота (III) иммобилизованным ДБ18К6 комплексов, влияния кислотности и природы аниона на процесс сорбции была изучена зависимость поглощения золота (III) из водных растворов от исходной концентрации $KAuCl_4$ ($1.2 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л) при постоянном количестве краун-эфирных единиц ($N_{КЭ} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль) для систем, содержащих 0.1 и 1 моль/л растворы соляной, азотной и хлорной кислот. Как видно из таблицы, степень связывания золота (III) в системах с различной кислотностью составляет от 70.5 до 79.0 % при начальных соотношениях золото (III) : ДБ18К6 = 1:1 и намного превышает степень связывания палладия (II) и платины (II), которая при эквимольных начальных концентрациях иммобилизованных краун-эфирных единиц и соли K_2MCl_4 (где $M = Pd(II), Pt(II)$) составляет 32.5 % для палладия (II) и 48.0 % для платины (II) [3].

Для всех изученных систем отношение молей хемосорбированного золота (III) к количеству молей краун-эфира не превышало значения 0.79. Это дает основание утверждать, что при хемосорбции золота (III) образуется комплекс, содержащий золото (III) и краун-эфир в соотношении 1:1.

Полученные данные о связывании $KAuCl_4$ можно описать уравнением Лэнгмюра:

$$\theta/(1 - \theta) = KC_{Au(III)}, \quad (2)$$

где $\theta = a/a_{\infty}$, a и a_{∞} — текущее и предельное количество хемосорбированного $Au(III)$; $C_{Au(III)}$

Величины хемосорбции золота (III) из водных растворов ПДБ18К6

Среда	$a \cdot 10^{-5}$, моль Au (III)*	$a_{\infty} \cdot 10^{-5}$, моль Au (III)	$K_{хем}$, л/моль
0.1 моль/л HCl	1.26	1.40	9987 ± 1930
1.0 моль/л HCl	1.20	1.32	10310 ± 2873
0.1 моль/л HNO ₃	1.21	1.48	3907 ± 334
1.0 М HNO ₃	1.14	1.28	4878 ± 1001
0.1 моль/л HClO ₄	1.13	1.34	3482 ± 423

* $Au(III)$ хемосорбировано при соотношении $Au(III)$: ПДБ18К6 = 1:1; $C_{Au(III)}^0 = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $m_{ПДБ18К6} = 0.0203$ г.

— равновесная концентрация $KAuCl_4$, моль/л, K — константа хемосорбции.

Подставив в уравнение (2) значение θ , после некоторых преобразований получаем:

$$1/a = 1/a_{\infty}(1 + 1/KC_{Au(III)}).$$

На рис. 2 в качестве примера приведены зависимости величин $1/a$ от $1/KC_{Au(III)}$, полученные на основании линеаризации изотерм хемосорб-

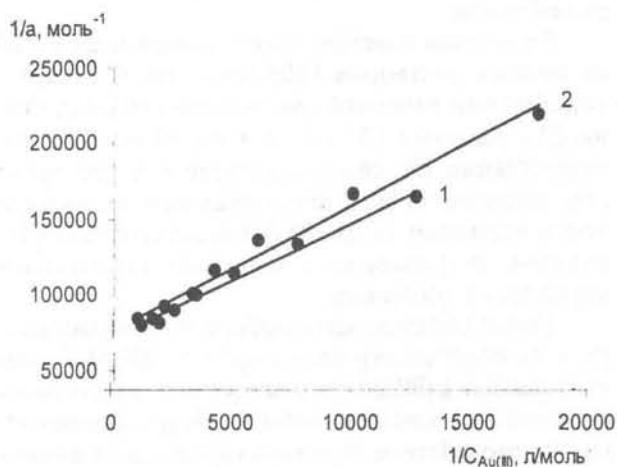


Рис. 2. Зависимость величины $1/a$ от $1/KC_{Au(III)}$ для систем $KAuCl_4$ —ПДБ18К6 в 0.1 (1) и 1.0 моль/л HCl (2). $C_{Au(III)} = 1.2 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $N_{КЭ} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль.

ции $Au(III)$ из растворов соляной кислоты. Коэффициент корреляции для всех изученных систем составлял 0.982—0.991. Полученные при экстраполяции прямых на ось $1/a$ предельные количества хемосорбированного $Au(III)$ и рассчитанные константы хемосорбции приведены в таблице.

Как видно из таблицы, константа хемосорбции золота (III) полимерносвязанным ДБ18К6 из водных растворов, содержащих соляную, азотную или хлорную кислоты, уменьшается в ряду $Cl^- > NO_3^- > ClO_4^-$. Наибольшие значения константы хемосорбции получены для систем, содержащих соляную кислоту с концентрацией 0.1 и 1 моль/л. Это можно объяснить изменением соотношения концентраций частиц $[AuCl_3OH^-]$ и $[AuCl_4^-]$ в растворах в зависимости от концентрации хлорид-ионов. При увеличении концентрации хлорид-ионов в соответствии с равновесием (1) возрастает концентрация аниона $[AuCl_4^-]$. Можно предположить, что анион $[AuCl_4^-]$ прочнее связывается с катионом $[KDB18K6^+]$ по сравнению с $[AuCl_3OH^-]$. Косвенно это предположение подтверждается тем фактом, что увеличение константы сорбции наблюдается и при повышении концентрации про-

тонов, что, в свою очередь, также приводит к увеличению концентрации аниона $[\text{AuCl}_4^-]$.

Следует отметить, что с увеличением концентрации кислоты наблюдается незначительное уменьшение количества сорбированного золота (III). По всей видимости, при высоких концентрациях кислоты становится возможным конкурентное связывание иммобилизованным катионом $[\text{КДБ18К6}^+]$ хлорид-, нитрат- и перхлорат-анионов.

Сравнение констант хемосорбции золота (III) из водных растворов ПДБ18К6 (см. таблицу) с константами хемосорбции палладия (II) и платины (II), равными 121 ± 21 и 476 ± 92 моль⁻¹·л соответственно [2], свидетельствует о более прочном связывании иммобилизованным на поверхности катионом $[\text{КДБ18К6}^+]$ золотосодержащих анионов по сравнению с палладий- и платиносодержащими анионами.

Таким образом, хемосорбция иммобилизованным на поверхности краун-эфиром ДБ18К6 анионов $[\text{PdCl}_4^{2-}]$, $[\text{PtCl}_4^{2-}]$ и $[\text{AuCl}_4^-]$ может быть представлена как многостадийное субстрат-рецепторное взаимодействие. В данном случае одной из важнейших является стадия образования рецептора, которая включает в себя внедрение иона калия в полость краун-эфира. В результате последующего ионного взаимодействия между образовавшимся рецептором — катионом $[\text{КДБ18К6}^+]$ и субстратом — анионами $[\text{PdCl}_4^{2-}]$, $[\text{PtCl}_4^{2-}]$ и $[\text{AuCl}_4^-]$ образуется сложное соединение состава полимер — краун-эфир — ион калия — комплексный палладий (II), платину (II) и золото (III) содержащий анион.

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского
НАН Украины, Киев

РЕЗЮМЕ. Вивчено сорбцію золота (III) з водних розчинів краун-ефіром ДБ18К6, іммобілізованим на поверхні полімерної матриці. Досліджено вплив кислотності розчинів та природи кислоти, що додається (HCl , HNO_3 та HClO_4), на термодинамічні параметри сорбції золота (III). Показано, що константа сорбції золота (III) полімернозв'язаним ДБ18К6 зменшується в ряду $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$. На підставі порівняння результатів сорбції $[\text{AuCl}_4^-]$ та ізоелектронних $[\text{PdCl}_4^{2-}]$ та $[\text{PtCl}_4^{2-}]$ полімернозв'язаним краун-ефіром ДБ18К6 встановлено, що ступінь зв'язування металу збільшується в ряду $\text{Pd (II)} < \text{Pt (II)} < \text{Au (III)}$.

SUMMARY. Gold (III) chemisorption into polymer-supported crown-ester DB18C6 from aqueous solution has been investigated. Influence of solution acidity as well as nature of added acid (HCl , HNO_3 or HClO_4) upon thermodynamic parameters of gold (III) chemisorption have been studied. It has been shown that the constant of gold (III) chemisorption with polymer-supported DB18C6 decreases in the row $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$. On the grounds of comparison of chemisorption results of $[\text{AuCl}_4^-]$ and isoelectronic $[\text{PdCl}_4^{2-}]$ and $[\text{PtCl}_4^{2-}]$ by polymer-supported DB18C6 it may be concluded, that metal sorption level increases in the row $\text{Pd (II)} < \text{Pt (II)} < \text{Au (III)}$.

1. Таланова Г.Г., Козачкова А.Н., Яцимирский К.Б. и др. // Координац. химия. -1996. -22, № 4. -С. 273—278.
2. Яцимирский К.Б., Таланова Г.Г., Козачкова А.Н. и др. // Укр. хим. журн. -1997. -63, № 10. -С. 73—77.
3. Talanova G.G., Yatsimirskii K.B., Kravchenko O.V. // Ind. Eng.Chem.Res. -2000. -39, № 10. -Р. 3611—3615.
4. А.с. 1288186 СССР // Открытия. Изобрет. -1987. -№ 5. -С. 86.
5. Бимшиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. -М.: Мир, 1969. -Ч. 2. -С. 270.
6. Пецевецкий Б.И., Белеванцев В.И., Курбатова Н.В. // Журн. неорганич. химии. -1971. -16, № 7. -С. 1898—1901.

Поступила 17.06.2005

УДК 544.651.11; 544.653.22

V.V. Pototskaya, S.V. Volkov, A.A. Omel'chuk *

NATURE OF BISTABLE STATES IN THE CASE OF ANODIC DISSOLUTION OF METALS IN MULTICOMPONENT ELECTROLYTES

A theoretical model is proposed, which describes the mechanism of the anodic dissolution of metals in multicomponent electrolytes. The relation between chemical reaction and transport processes may give rise to two stable states in the electrochemical system. It has been shown that in the case of controlling the rate of the mass transfer process

* V.V. Pototskaya (В.В. Потоцкая) — канд. хим. наук (1978); А.А. Omel'chuk (А.А. Омельчук) — докт. хим. наук (1991), работает с С.В. Волковым с 1978 г.

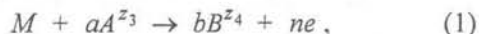
in electrochemical systems with a number of components of ≥ 3 , the outer Helmholtz plane potential may take on two values at the same electrode potential value. The question of the appearance of anodic dissolution limiting currents has been studied for electrolytes containing four sorts of ions with arbitrary charges and diffusion coefficients. The existence and magnitude of limiting current are also dependent on the charge of the complex formed.

The composition and concentration of electrolyte constituents, electrode potential, and the structure of double electrical layer affect [1] the rate of anodic dissolution of metals. Anodic dissolution and corrosion of metals give rise to concentration changes in the near-electrode layer [2], which may result in electrochemical-wave propagation [3–6]. The concentration changes may play [4] a determining role in the appearance of spatially distributed potential patterns at the interface. During the anodic dissolution of a metal, solution anions may form [1] with it intermediate complexes, which withdraw from the anode surface to the bulk electrolyte through a diffusion boundary layer. The diffusion control of electrodisolution is either by delivery of anions to the electrode or by the withdrawal of the complex formed from the electrode [7, 8].

Moreover it is known [9] that in the case of complex formation in the near-electrode layer of a multi-component electrolyte, two different values of ligand concentration may correspond to the same electrode potential value at the same electrolysis conditions. It may be assumed that this effect is due to the fact that outer Helmholtz plane potential takes on two different values at the same electrode potential. In its turn, outer Helmholtz plane potential is determined by diffusion-migration processes in the near-electrode layer. Mass-transfer-controlled anodic dissolution of metals is important in some types of local corrosion, in electropolishing, and in electrochemical treatment [9]. Theoretical aspects of the diffusion kinetics of anodic metal dissolution involving complex formation are discussed in Ref [2] for solutions containing three sorts of ions.

In this paper, we present a mathematical model of stationary diffusion-migration transport in anodic metal dissolution involving formation of a complex with anion of solution containing four sorts of ions with arbitrary charges and diffusion coefficients and examine the reasons of the appearance of bistability.

Consider a stationary process of anodic dissolution of metal M in an electrolyte solution consisting of cations $K_1^{z_1}$, $K_2^{z_2}$ and anions A^{z_3} , which involves formation of ionic complex B^{z_4} as a result of the following electrode reaction:



where $n = bz_4 - az_3$.

In terms of the Nernst diffusion model, the set

of equations of ionic mass transfer in anodic dissolution is of the form:

$$j_k = -D_k \frac{dc_k}{dx} - D_k z_k c_k \frac{F}{RT} \frac{dE}{dx}; \quad (2)$$

$$\sum_{k=1}^4 z_k c_k = 0, \quad (3)$$

here j_k is diffusion flows of ions $K_1^{z_1}$, $K_2^{z_2}$, A^{z_3} , B^{z_4} and c_k , D_k are the local concentrations and diffusion coefficients of these ions, and E is the electric potential which is reckoned from bulk solution. F , R , and T have their usual meaning.

If we denote anode current density by i and assume that cations $K_1^{z_1}$ and $K_2^{z_2}$ are not involved in the electrode reaction, then the following expressions will be valid for flows j_k :

$$j_1 = 0; j_2 = 0; j_3 = -\frac{ai}{nF}; j_4 = \frac{bi}{nF}. \quad (4)$$

We shall assume that the current density i is related to the electrode potential E by the Folmer equation:

$$i = Knc_{3s}^a \cdot \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT}(E_0 - E_s)\right], \quad (5)$$

here K and α are constants, and the subscript s implies that the corresponding quantity must be taken at $x=0$.

The boundary conditions for the set of equations (3), (4) are of the form:

$$c_1 = c_{1\infty}; c_2 = c_{2\infty}; c_3 = c_{3\infty}; c_4 = 0; E = 0, \quad (6)$$

at $x=\delta$. Here δ is the Nernst diffusion layer thickness.

Let us introduce dimensionless variables:

$$y = \frac{x}{\delta}; C_k = \frac{c_k}{c_{3\infty}}; \Psi = \frac{FE}{RT}; J_k = \frac{j_k \delta}{D_k c_{3\infty}}; I = \frac{i \delta}{nFD_3 c_{3\infty}}. \quad (7)$$

With dimensionless variables, the set of equations (2)–(3) and the boundary conditions (7) are written as:

$$\frac{dC_k}{dy} + z_k C_k \frac{d\Psi}{dy} + J_k = 0; \quad (8)$$

$$\sum_{k=1}^4 z_k C_k = 0; \quad (9)$$

$$C_1^0 = \frac{c_{1\infty}}{c_{3\infty}}; C_2^0 = \frac{c_{2\infty}}{c_{3\infty}}; C_3^0 = 1; C_4^0 = 0 \quad (10)$$

at $y=1$.

By multiplying all terms of eq (8) by z_k and summing with respect to k we obtain:

$$\frac{d\Psi}{dy} = -\frac{a(z_4 - \chi z_3)}{\chi} I \left(\sum_{k=1}^4 z_k^2 C_k \right)^{-1}; \quad (11)$$

$$\chi = \frac{aD_4}{bD_3}. \quad (12)$$

The characteristic parameter χ of the set of equations depends on the ratio of the diffusion coefficients of the complex formed and electrolyte anion and stoichiometric coefficients of eq (1).

Following [2], we use the dimensionless potential as a new independent variable. From eqs (8)–(11) we obtain the set of equations:

$$\frac{dC_k}{d\Psi} + z_k C_k + \frac{J_k \chi}{a(z_4 - \chi z_3) I} \sum_{k=1}^4 z_k^2 C_k = 0. \quad (13)$$

With the boundary conditions at $\Psi=0$

$$C_1^0 = \frac{c_{1\infty}}{c_{3\infty}}; \quad C_2^0 = -\frac{z_3 + z_1}{z_2} C_1^0; \quad C_3^0 = 1; \quad C_4^0 = 0. \quad (14)$$

The solution of the set of equations (13) with the boundary conditions (14) is of the form:

$$C_1 = C_1^0 \exp(-z_1 \Psi); \quad (15)$$

$$C_2 = C_2^0 \exp(-z_2 \Psi); \quad (16)$$

$$C_3 = a_{31} \exp(-z_1 \Psi) + a_{32} \exp(-z_2 \Psi) + a_{33} \exp\left[\frac{(\chi - 1) z_3 z_4}{z_4 - \chi z_3} \Psi\right]; \quad (17)$$

$$C_4 = a_{41} \exp(-z_1 \Psi) + a_{42} \exp(-z_2 \Psi) + a_{43} \exp\left[\frac{(\chi - 1) z_3 z_4}{z_4 - \chi z_3} \Psi\right]; \quad (18)$$

where:

$$a_{31} = C_1^0 \frac{z_1}{z_3} \frac{\chi z^*}{1 - \chi z^*}; \quad a_{32} = C_2^0 \frac{z_2}{z_3} \frac{\chi z^{**}}{1 - \chi z^{**}};$$

$$a_{33} = 1 - a_{31} - a_{32}; \quad a_{41} = -C_1^0 \frac{z_1}{z_4} \frac{1}{1 - \chi z^*};$$

$$a_{42} = -C_2^0 \frac{z_2}{z_4} \frac{1}{1 - \chi z^{**}}; \quad a_{43} = -a_{41} - a_{42};$$

$$z^* = \frac{z_3}{z_4} \frac{z_1 - z_4}{z_1 - z_3}; \quad z^{**} = \frac{z_3}{z_4} \frac{z_2 - z_4}{z_2 - z_3}.$$

Substituting the concentration distribution (15)–(18) into eq (11), we find the potential distribution in the diffusion layer:

$$\frac{I a(1 - \gamma)}{\chi} z_4 (1 - \chi z^*) = C_1^0 (z_1 - z_4) (1 - e^{-z_1 \Psi}) + C_2^0 (z_2 - z_4) (1 - e^{-z_2 \Psi}) + \frac{1}{(\chi - 1) z_3} \{ z_2 C_2^0 [(\chi z_3 z^{**} - z_4) \frac{1 - \chi z^*}{1 - \chi z^{**}} -$$

$$- z_4) \frac{1 - \chi z^*}{1 - \chi z^{**}} - \chi z_3 z^*] - z_3^2 - z_1 z_4 C_1^0 \} \{ 1 - \exp\left[\frac{(\chi - 1) z_3 z_4}{z_4 - \chi z_3} \Psi\right] \}. \quad (19)$$

Knowing the ion concentration distribution and potential distribution we can determine the current-voltage characteristic of the anodic dissolution process. The kinetic equation (5) may be rewritten with the dimensionless variables (7):

$$I = I_0 C_{3s}^a \exp[a n (\Psi_0 - \Psi_s)], \quad (20)$$

where

$$I_0 = \frac{K \delta c_{3\infty}^{(a-1)}}{F D_3}.$$

Substituting expression (17) for C_{3s} into eq. (20) yields:

$$I = I_0 e^{a n \Psi_s} \{ (1 - a_{31} - a_{32}) \exp\left[\frac{(\chi - 1) z_3 z_4}{z_4 - \chi z_3} \Psi_s\right] - \frac{\alpha n}{a} \Psi_s \} + a_{31} \exp\left[-(z_1 + \frac{\alpha n}{a}) \Psi_s\right] + a_{32} \exp\left[-(z_2 + \frac{\alpha n}{a}) \Psi_s\right] \}^a. \quad (21)$$

The outer Helmholtz plane potential can be found by making use of eq (19) for potential distribution setting $y=0$:

$$I = \frac{1}{a z_4 (1 - \chi z^*)} \{ (z_1 - z_4) C_1^0 (1 - e^{-z_1 \Psi}) + (z_2 - z_4) C_2^0 \frac{1 - \chi z^*}{1 - \chi z^{**}} (1 - e^{-z_2 \Psi}) + \frac{1}{z_3 (\chi - 1)} \{ z_2 C_2^0 [(\chi z_3 z^{**} - z_4) \frac{1 - \chi z^*}{1 - \chi z^{**}} - \chi z_3 z^*] - z_3^2 - z_1 z_4 C_1^0 \} \{ 1 - \exp\left[\frac{(\chi - 1) z_3 z_4}{z_4 - \chi z_3} \Psi_s\right] \} \}. \quad (22)$$

From eqs (21), (22) we derive functional dependence of outer Helmholtz plane potential on electrode potential:

$$I_0 \exp[(\Psi_0 - \Psi_s) a n] \{ a_{31} e^{-z_1 \Psi_s} + a_{32} e^{-z_2 \Psi_s} + (1 - a_{31} - a_{32}) \exp\left[\frac{(\chi - 1) z_3 z_4}{z_4 - \chi z_3} \Psi_s\right] \}^a = \frac{1}{a z_1 z_4 (1 - \chi z^*)} \{ (z_1 - z_4) C_1^0 (1 - e^{-z_1 \Psi_s}) + (z_2 - z_4) C_2^0 \frac{1 - \chi z^*}{1 - \chi z^{**}} (1 - e^{-z_2 \Psi_s}) + \frac{1}{z_3 (\chi - 1)} \{ z_2 C_2^0 [(\chi z_3 z^{**} - z_4) \frac{1 - \chi z^*}{1 - \chi z^{**}} -$$

$$- \chi z_3 z^* - z_3^2 - z_1 z_4 C_1^0 \left\{ 1 - \exp \left[\frac{(\chi - 1) z_3 z_4}{z_4 - \chi z_3} \Psi_s \right] \right\}.$$

Equations (22), (23) describes in parametric form the current-voltage characteristic of anodic metal dissolution involving complex formation. Relations (22), (23) obtained make it possible to investigate limiting current magnitudes in the case of anodic metal dissolution involving complex formation.

A condition for the appearance of limiting current is decrease to zero of the near-electrode concentration of anions directly involved in the metal dissolution reaction. Consider several cases.

1. *Formation of an anionic complex* ($z_4 < 0$, $z_1 = z_2 = z$). This case is realized when the anion concentration at the anode surface is zero. The entire process is controlled by diffusion, i.e. by delivery of anions to the anode surface. From eq (17) we derive an expression for the potential at which limiting current appears:

$$\Psi_s^l = \frac{(z_4 - \chi z_3) \ln \chi z^*}{z_4(z - z_3)(1 - \chi z^*)}.$$

In this case, limiting current is:

$$I_{\lim} = \frac{(z - z_3)}{az(\chi - 1)} [\chi - (\chi z^*)^\eta], \quad (24)$$

where η is defined by the expression:

$$\eta = \frac{z_3(\chi - 1)}{(z - z_3)(1 - \chi z^*)}.$$

For $\chi \rightarrow 1$ and $z < 0$, limiting current is:

$$I_{\lim} = \frac{z - z_3}{az} \left[1 + \frac{z_3 z_4}{z(z_4 - z_3)} \ln \frac{z_4(z - z_3)}{z_3(z - z_4)} \right]. \quad (25)$$

Consider the case where $\chi z^* = 1$. Limiting current will be:

$$I_{\lim} = \frac{\chi - (\chi z^*)^\eta}{\chi - 1} \left(\frac{z - z_3}{az} \right). \quad (26)$$

It should be noted that this limiting current is observed always when $z_4 < 0$ for any values of the χ parameter.

If the diffusion coefficient of the complex is much higher than that of anion ($\chi \rightarrow \infty$), the limiting current magnitude is determined by the charges of cations and anion:

$$I_{\lim} = \frac{z - z_3}{az}. \quad (27)$$

2. *Formation of a cationic complex* ($z_4 > 0$, $\chi > 1$). In this case, the limiting current magnitude depends on the parameter χ and the charge values of cations and anion:

$$I_{\lim} = \frac{\chi}{\chi - 1} \frac{z - z_3}{az}. \quad (28)$$

As is evident from the above expressions in terms of the present mathematical model, addition of one more cation in the case of $z_1 = z_2 = z$ does not change the dependence of limiting current on the characteristic parameters of an electrochemical system in comparison with three-component solution [2].

3. *Formation of a neutral complex* ($z_4 = 0$).

$$I_{\lim} = \frac{1}{az_3} [C_1^0 (z_3 - z_1) + C_2^0 (z_3 - z_2)].$$

The outer Helmholtz plane potential is the main variable for the description of dynamic instability and self-organization phenomena in an electrochemical system with nonlinear current-potential characteristics. Fig. 1 shows the theoretical dependence, calculated from eqs (21), (22), of outer Helmholtz plane potential on electrode potential for the case of anionic complex formation at the parameter values: $z_1 = z_2 = 1$; $z_3 = -1$; $z_4 = -2$; $\alpha = 1/2$; $n = -1$; $\chi = 1/2$.

As is seen from fig. 1, a region exists in which the relation between electrode potential and outer Helmholtz plane potential is ambiguous. In this electrode potential range, a bistability may arise in an electrochemical system. Bistability is of frequent occurrence and corresponds to the situation in which a system can exist in two stable steady states at the same conditions. The presence of several stationary states in the case of anodic dissolution is associated with a complexation reaction at the interface and with mass transfer processes, which determine the potential value on the outer Helmholtz plane. The

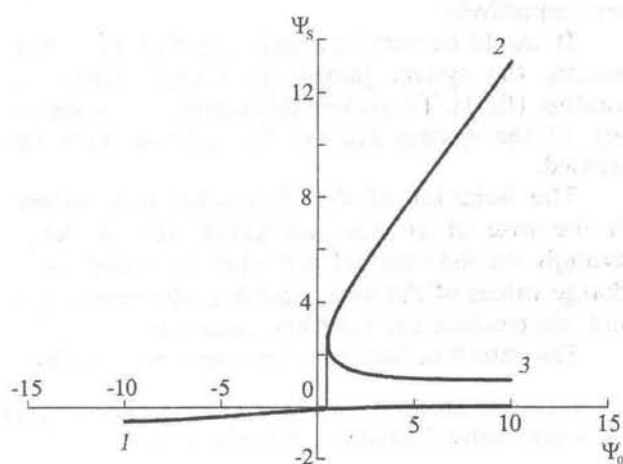


Fig. 1. The theoretical dimensionless dependence of outer Helmholtz plane potential Ψ_s on electrode potential Ψ_0 for the case of anionic complex formation.

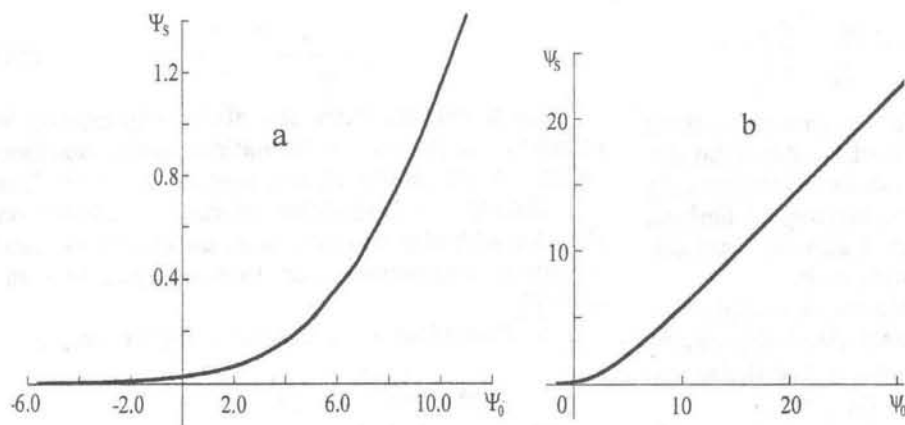


Fig. 2. The theoretical dimensionless dependence of outer Helmholtz plane potential Ψ_s on electrode potential Ψ_0 for the case of neutral (a) and cationic (b) complexes formation at the parameter values: a — $z_1=z_2=1$; $z_3=-1$; $z_4=0$; $\alpha=1/2$; $\chi=1/2$; b — $z_1=z_2=1$; $z_3=-1$; $z_4=1$; $\alpha=1/2$; $\chi=1/2$.

variation of outer Helmholtz plane potential through migration may affect greatly the concentration profile in the diffusion layer, which in turn may lead to variation of outer Helmholtz plane potential.

It should be noted that in the case of anionic complex formation, bistability is observed not always but only at certain values of the parameters that characterize the electrochemical system.

In the case of formation of a positive and a neutral complex, the relation between electrode potential and outer Helmholtz plane potential is unambiguous.

Fig. 2, a and b shows plots of outer Helmholtz plane potential against electrode potential for the case of formation of a neutral and a positive complex respectively.

It would be very interesting to find out when exactly the system jumps from one branch to another (fig 1). To answer this question, the stability of the system against fluctuations must be studied.

The behavior of the electrochemical system in the case of anodic dissolution depends very strongly on the ratio of diffusion coefficient and charge values of the ions present in the electrolyte and electrochemical reaction constants.

The interface between the electrode and elec-

trolyte is decisive for the kinetics of any electrochemical reaction. Pattern formation in electrochemical systems occurs at the electrode / electrolyte interface and results from the interplay between interfacial kinetics and transport processes near the electrode surface.

РЕЗЮМЕ. Предложена математическая модель, описывающая механизм анодного растворения металлов в многокомпонентных электролитах. Связь между химической реакцией комплексообразования растворяющихся ионов металла с анионом раствора и транспортными процессами может обуславливать появление двух стабильных состояний в электрохимической системе. Показано, что в случае, когда скорость процесса контролируется массопереносом, в электрохимической системе с числом компонентов ≥ 3 потенциал внешней плоскости Гельмгольца может принимать два значения при одном и том же значении потенциала электрода. Исследованы условия появления предельного тока в зависимости от величины заряда образующегося комплекса в растворе, содержащем четыре сорта ионов.

1. Колотыркин Я.М. // Успехи химии. -1962. -31, № 3. -С. 322—335.
2. Крылов В.С., Давыдов А.Д., Малиенко В.Н. // Электрохимия. -1972. -8, № 8. -С. 1461—1464.
3. Agladze K., Thouvenel-Romans S., Steinbock O. // J. Phys. Chem. A. -2001. -105. -P. 7356—7363.
4. Koper M.T.M. // Electrochim. Acta. -1992. -37. -P. 1771—1778.
5. Krischer K., Mazouz N., Flatgen G. // J. Phys. Chem. B. -2000. -104. -P. 7545—7553.
6. Krischer K., Varela H., Birzu A. et al. // Electrochim. Acta. -2003. -49. -P. 103—115.
7. Давыдов А.Д. // Электрохимия. -1991. -27, вып. 8. -С. 947—960.
8. Григин А.П., Давыдов А.Д. // Там же. -2002. -38, вып. 11. -С. 1334—1338.
9. Горюдынский А.В. Вольтамперометрия. Кинетика стационарного электролиза. -Киев: Наук. думка, 1988.
10. Ландольт Д. // Электрохимия. -1995. -31, вып. 3. -С. 228—234.

IV Український з'їзд з електрохімії

26—30 вересня 2005 року в Алушті відбувся IV Український з'їзд з електрохімії, присвячений 75-й річниці з дня народження видатного вченого, академіка НАН України О.В. Городиського, який впродовж багатьох років очолював наукову раду з проблеми "Електрохімія" НАН України.

Організаторами з'їзду виступили Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, наукова рада з проблеми "Електрохімія" НАН України, Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, Таврійський національний університет ім. В.І. Вернадського.

У роботі з'їзду взяли участь відомі вчені та молоді науковці України, а також вчені з Росії, Молдови, Польщі, Ізраїлю — всього близько 160 чоловік. На з'їзді працювали такі секції: фундаментальні проблеми електрохімії; технічна електрохімія; електрохімічна енергетика; електрохімія органічних сполук; електрохімічні аспекти екології; анодні процеси і корозія металів.

Загалом було представлено 190 доповідей, зокрема на пленарних та секційних засіданнях було заслухано та обговорено 46 доповідей провідних учених України та зарубіжних колег. Серед доповідачів і співавторів — 1 академік, 4 члени-кореспонденти НАН України, 55 докторів наук, 70 кандидатів наук.

Представлені доповіді охоплювали широкий спектр сучасних проблем електрохімії: створення наукових основ електрохімічних технологій одержання металів, сплавів, комплексних сполук, органічних продуктів, дослідження в галузі електрохімічної енергетики, моніторингу довкілля та знешкодження шкідливих викидів, електрохімічного синтезу наноструктур та їх дослідження.

Започатковувала з'їзд пленарна доповідь Е.В. Панова "Александр Владимирович Городиский (к 75-летию со дня рождения)" про науково-організаційну діяльність та найголовніші наукові результати видатного вченого-електрохіміка, праці якого мають великий вплив на розвиток сучасної електрохімії.

В оглядовій доповіді академіка НАН України С.В. Волкова, д.т.н. Л.Х. Козіна, д.х.н. А.О. Омельчука "Некоторые проблемы современной электрохимии. Техническая и прикладная электрохимия" розглянуті досягнення і тенденції розвитку сучасної та прикладної електрохімії, а також найважливіші проблеми, задачі, рішення яких визначатиме розвиток електрохімії в XXI столітті.

Велике зацікавлення викликала доповідь члена-кореспондента НАН України В.Г. Кошечка про електрохімічну конверсію "малих" молекул (CO_2 , CO , SO_2 , NO та інших) в цінні органічні продукти.

У доповіді Ф.І. Данилова про закономірності кінетики інгібування реакцій показано, що основною причиною зниження інгібуючої дії при переході від амальгамних до полікристалічних електродів є зміна орієнтації молекул адсорбата і пов'язаної з нею йон-дипольної взаємодії активованого комплексу з органічними молекулами в поверхневому шарі.

М.О. Мечдлов-Петросян доповів про різні способи оцін-

ки поверхневого електричного потенціалу наночастинок у ліофільних дисперсних системах, основані головним чином на використанні кислотно-основних індикаторів.

Про теоретичне обґрунтування і експериментальне доведення найбільш перспективних електрохімічних методів синтезу вуглецевих та оксидних наночастинок — через інтеркаляційні сполуки графіту, прямим відновленням карбонат-йона, електрохімічним хлоруванням карбідів лужно-земельних металів — йшлося в доповідях Е.В. Панова, С.В. Волкова, М.В. Огєнка, Г.Я. Колбасова та інших.

Особливостям електрохімічної поведінки сплавів на основі нікелю і молібдену в розплавленій евтектиці натрію та цирконію була присвячена доповідь А.О. Омельчука.

В.П. Чвірук доповів про досягнення у розвитку теоретичної бази та у створенні технічних засобів електрохімічних методів моніторингу для вирішення взаємообумовлених проблем з підвищення рівня екологічної безпеки техногенних середовищ.

Про основні напрямки розвитку виробництва свинцевих акумуляторів в Україні розповів Б.І. Байрачний, який відзначив, що використання автоматичного устаткування на сучасних заводах суттєво покращило умови праці та екологічну безпеку виробництва акумуляторних батарей, електричні та експлуатаційні параметри яких не поступаються аналогам закордонних фірм.

Низку актуальних проблем сучасної електрохімії, що досліджуються та розробляються в Україні, було висвітлено в змістовних доповідях Я.Ю. Тевтуля, В.М. Плахотника, Є.П. Ковальчука, М.Д. Сахненка, В.Ф. Варгальюка, М.Д. Кошеля.

Заслужують на увагу доповіді кандидатів наук Ф.Д. Манілевича, Ю.К. Пірського, І.А. Новосолової, О.М. Калугіна, В.С. Тітова, О.А. Пуда та ряду молодих спеціалістів і аспірантів як перспективні щодо захисту докторських і кандидатських дисертацій.

Слід відзначити доповіді закордонних доповідачів. Велике зацікавлення викликали доповіді професора В.В. Янілкіна (Інститут органічної та фізичної хімії ім. О.Є. Арбузова Казанського наукового центру РАН), Т. Zakroczynski і J. Flis (Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences), О.І. Дикурса (Інститут прикладної фізики АН Молдови, Кишинев).

Матеріали з'їзду завдяки оперативності та ефективній редакційно-видавничій діяльності, головним чином харківської групи організаційного комітету, були видані у вигляді чудово поліграфічно оформлених збірників наукових праць — це Вісник Харківського національного університету, № 648, 2005 та Вестник Национального технического университета "ХПИ", № 15–16, 2005.

Слід відзначити творчу атмосферу з'їзду й надану на ньому можливість неформального обговорення найбільш цікавих проблем сучасної електрохімії та її викладання у вищих навчальних закладах України.

Черговий V Український з'їзд з електрохімії вирішено провести на базі Чернівецького національного університету ім. Юрія Федьковича в 2008 році.

Т. Глушак, канд. хім. наук

Содержание тома

Авраменко Л.Ф., Ещенко Н.П., Кондратенко П.А., Новикова Е.А., Сыромятников В.Г. Фотохимические свойства и механизмы фотодиссоциации азид фталимида	3,	64
Андреев П.Ю., Галстян Г.А., Галстян А.Г. Кинетика и механизм окисления нитротолуолов озонем в растворе уксусной кислоты	3,	43
Антонович В.П., Мешкова С.Б., Турта К.И., Продиус Д.Н., Мереакре В.М., Кириак А.В. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства четырехядерных кластеров Fe_3LnO_2 с анионами трихлоруксусной кислоты и тетрагидрофураном	5,	23
Бабко Анатолий Кириллович (к 100-летию со дня рождения)	9,	3
Бабушкина О.Б., Науэр Г.Э. Исследование методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием частиц Ta (V), образующихся в ионной жидкости 1-бутил-1-метил-пирролидинхлорид — $TaCl_5$ с добавками галогенидов щелочных металлов	11-12,	70
Базилевская М.С., Богилло В.И. Адсорбция галогеналканов на поверхности модельных атмосферных твердых аэрозолей	2,	93
Бандера Ю.П., Емец С.В., Тимошенко В.М., Шермолевич Ю.Г. Реакции 1- <i>n</i> -толилсульфонил-1-тиоксо-полифторалкан-2-онов с олефинами	4,	105
Бандур В.А., Петрушина И.М., Рефсхауге Р., Бьеррум Н.Й. Исследование каталитического восстановления NO метаном в системе Pt—полибензимидазоловая мембрана—Pt с поляризацией и без нее	11-12,	74
Белоус А.Г., Пашкова Е.В., Вьюнов О.И., Данильченко К.П., Янчевский О.З., Товстоыт-кин А.И., Хоменко Б.С., Дурилин Д.А. Влияние способа получения на фазовые превращения, структуру и магниторезистивные свойства манганитов $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3+y}$	5,	17
Белякова Л.А., Ляшенко Д.Ю., Варварин А.М., Рябов С.В., Керча Ю.Ю., Дэнил де Намор А.Ф. Особенности взаимодействия кремнезема с тозил-β-циклодекстринами	8,	86
Бербец Н.А., Нечипорук В.В. Устойчивость электродных процессов с кинетическими осложнениями	7,	50
Билогубка О.Р., Складанюк Р.В., Шийчук А.В. Отверждение эпоксидных композиций в микроволновом поле	2,	124
Бильченко М.Н., Дмитрук Б.Ф., Зарубицкий О.Г. Растворимость оксида железа (III) в щелочно-солевых расплавах	6,	65
Блажеевский М.Е. Полярографическое определение пенициллинов с использованием пероксикислотного окисления	10,	90
Боднар В.Н., Брицун В.Н., Есипенко А.Н., Лозинский М.О. Синтез 2-арилгидразоно-1-этил-2-(2-R[1,3]гиазоло[3,2- <i>b</i>][1,2,4]триазол-5-ил)ацетатов	6,	110
Бондарь В.А., Брицун В.Н., Кудрявцев А.А., Лозинский М.О. Синтез и химические свойства 5-амино-7-трифторметил-1,2,3,4-тетрагидрохиноксалин-3-она	3,	56
Боровская Т.В., Анисимов Ю.Н. Активирование аминами процессов иницирования привитой сополимеризации олигомеров	6,	120
Братенко М.К., Черноус В.О., Вовк М.В. Синтез 2-арил-7-фенилпиразоло[3,4- <i>d</i>][1,2]оксазин-4(2H)-онов	4,	113
Братычак М.Н., Кутень О.И., Гагин М.Б. Формирование сшитых структур на основе эпоксиполимерных композиций	6,	124
Братычак М.Н., Червинский Т.И., Гагин М.Б., Гевусь О.И., Кинаш Н.И. Химическая модификация эпоксидных смол гидропероксидами в присутствии каталитической системы 18-краун-6+ $ZnCl_2$	5,	50
Брицун В.М., Борисевич А.М., Самойленко Л.С., Лозинский М.О. Усовершенствованный метод синтеза и кето-енольная таутомерия 3-оксо-3-R ¹ -N-R ² -пропантдиоамидов	8,	111
Бузько В.Ю., Арутюнян М.М., Сухно И.В., Панюшкин В.Т. Влияние иона Mg^{2+} на термодинамические характеристики реакций образования бутиратных комплексов некоторых ионов РЗЭ	1,	38

* Полужирным шрифтом обозначен номер журнала.

Булавин В.И., Вьюнник И.М. Равновесия ионизации HCl в разбавленных спиртовых растворах	2,	84
Буряк Н.И., Воронин Б.М. Фториды ряда металлов в низкотемпературных расплавах и высокотемпературных электролитах	11-12,	48
Варгалиук В.Ф., Болотин А.В. Теоретический анализ сложных электрохимических систем, характеризующихся динамической неустойчивостью	3,	47
Виленский В.А., Буато Ж., Гончаренко Л.А. Структура, свойства и особенности старения полиметилметакрилата, синтезированного в постоянном магнитном поле	2,	118
Волков С.В., 70-летие	11-12,	3
Волков С.В., Козин Л.Ф., Омельчук А.А. Некоторые проблемы современной электрохимии	7,	3
Волинский А.Б. Современная атомно-абсорбционная спектроскопия: достижения и перспективы развития	9,	25
Вострова Л.Н., Гренадерова М.В., Кладько Л.Г. Синтез и реакции гетерилзамещенных хинолинов	2,	110
Гавриленко О.М., Пашкова Е.В., Белоус А.Г. Кристаллохимические особенности и свойства Li^+ , $\{Na^+, K^+\}$ -замещенных ниобатов лантана со структурой дефектного перовскита	8,	73
Георгиевский В.П. Основные направления развития фармацевтического анализа в Украине	10,	79
Герда В.И., Кобылинская Н.Г., Зайцев В.Н., Ильин В.Г. Синтез и протолитические свойства периодически упорядоченных мезопористых органокремнеземов типа МСМ-41, функционализированных алкиламинами	10,	112
Гетьман Е.И., Лобода С.Н., Игнатов А.В. Изоморфное замещение стронция на лантан в синтетическом гидроксипатите	3,	30
Головко Л.И., Румянцев Л.Ю., Кроленко А.В. Влияние степени наполнения на адгезию полиуретановых покрытий	5,	55
Графов А.В., Абади М.Ж.М., Графова И.А. Полифункциональные неорганог-органические гибридные композитные материалы: состояние и тенденции развития и применения	11-12,	43
Графов А.В., Коваль Л.И., Диаш М.Л., Графова И.А., Бензи М.Р., Волков С.В. Новые дикетонаты никеля и РЗЭ и их каталитическая активность в гомогенной полимеризации α -олефинов	3,	20
Дрозд В.О., Солопан С.О., Недилько С.А., Габович О.М., Пекала М., Дзязько О.Г. Синтез и электрофизические свойства твердых растворов $Sr_{1-x}K_xPbO_{3-y}F_y$ ($0 \leq x, y \leq 0.20$)	8,	77
Дяченко В.Д., Красников Д.А. Многокомпонентные синтезы функционально замещенных 2-алкилтиопиридинов и тиено[2,3- <i>b</i>]пиридинов	6,	86
Дяченко В.Д., Постернак А.Г. Способ синтеза замещенных 2-алкилтио-7-амино-6-циано(этоксикарбонил)-5Н-пирано[2,3- <i>d</i>]пиримидин-4(3Н)-онов	8,	107
Евтушенко Н.Е., Тарасенко Ю.А. Модель импедансного спектра двух сопряженных электрохимических реакций с предшествующей стадией адсорбции	7,	67
Евтюгин Г.А., Будников Г.К., Иванов А.Н. Электрохимические биосенсоры на основе графитовых электродов, модифицированных полианилином, для определения фосфорорганических пестицидов	9,	51
Засуха В.А., Урубкова Е.В. Электронная структура и реакционная способность CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3	11-12,	32
Зайцев В.Н., Халаф В.А., Зайцева Г.Н., Алексеев С.А. Полиоксиэтилированный кремнезем для концентрирования фенола из водных растворов	9,	59
Зиновик М.А., Зиновик Е.В. Физико-химический анализ системы $Cu-Co-Fe-O$	6,	76
Зиятдинова Г.К., Будников Г.К. Кулонометрия в анализе антиоксидантов	9,	45
Зуй О.В. Новые аналитические формы для хемилюминесцентного определения микроуль-трамикрочисел ряда биологически активных анионов	9,	5
Зуй О.В., Гончарук В.В. Хемилюминесцентный анализ сегодня и завтра	1,	61
Ильченко А.Я. Несимметричные полиметиновые красители	8,	103
Каздобин К.А., Беляков В.Н., Гревийо Дж. Электрохимически управляемые сорбционные процессы на карбоновых электродах	7,	33
Калиниченко И.Е. Хемилюминесцентный анализ на основе реакций окисления люминола в специфических режимах	10,	86

Кац Б.М., Пурич А.Н., Солдаткина Л.М. Адсорбция красителей и ПАВ на активном угле Фильтрасорб 300	2,	89
Кисленко В.Н., Олийник Л.П. Поведение макромолекулярных клубков полиакриловой кислоты и ее сополимеров с акрилонитрилом в водных растворах	4,	120
Кисленко В.Н., Тыпило И.В. Образование частиц оксидов железа в водном растворе крахмала	6,	81
Ковальчук Е.П., Гринчишин И.В., Максимчук В.С., Блажеевский Е. Амперометрический глюкозный сенсор на полилюминольной платформе	7,	46
Ковальчук Е.П., Решетняк О.В., Сметанецкий В.Я. Растворение-ионизация меди в ацетонитрильных растворах тетрафторбората фенилдиазония	1,	46
Ковальчук Т.В., Костенко Л.С., Зайцев В.И. Разнолигандные комплексы лантана с ксилеоловым оранжевым на поверхности химически модифицированных кремнезёмов	9,	68
Ковтун Г.А. Ароматические амины в катализе обрыва цепей окисления	1,	3
Ковтун Г.А. Пероксиды в исследованиях Л.В. Писаржевского и некоторые аспекты их развития	4,	77
Козак Н.В., Мних Н.В., Косычук Л.Ф., Нестеренко Г.М., Низельский Ю.М. Влияние бис(этил-ацетоацетата) меди (2+) на подвижность парамагнитного зонда ТЕМПО и термоокислительную деструкцию полу-ВПС на основе полиуретана и полиметилметакрилата	8,	122
Козачкова А.Н., Царик Н.В., Костромина Н.А., Пехньо В.И. Диаграммы равновесий комплексообразования в системах никель—оксидэтилендифосфоновая кислота	11-12,	98
Колесниченко В.Л., Ву В., Головерда Г. Получение коллоидных металлов группы железа с непокрытой поверхностью в полярной апротонной среде	11-12,	65
Конференция XXII Международная Чугаевская по координационной химии	10,	127
Костромина Н.А., Царик Н.В., Пехньо В.И., Коваль Л.Б. Комплексы никеля и цинка с оксидэтилендифосфоновой кислотой в гетерогенных системах водный раствор—осадок	5,	12
Кравченко А.А., Гребенюк А.Г., Лобанов В.В. Квантово-химическое моделирование взаимодействия наночастиц кремнезёма с водным раствором хлорида натрия	8,	82
Краснов Ю.С., Колбасов Г.Я., Зайченко В.Н., Волков С.В. Оптические свойства и наноструктура пленок катодно осажденного аморфного WO_3	11-12,	92
Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чорненко Н.В. рН-потенциометрическое определение устойчивости глицинатных комплексов палладия (II)	7,	55
Кузема П.А., Лагута И.В., Огенько В.М. Изучение термостойкости привитого слоя метилированных кремнезёмов с регулируемой гидрофобностью	11-12,	109
Куцевол Н.В., Мельник Н.П., Высоцкая В.И., Гене Ж.-М., Сыромятников В.Г. Влияние температуры и добавок диметилформамида на состояние интерполимерного поликомплекса на основе поливинилового спирта и полиакриламида	5,	59
Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Кублановский В.С. Граничная диффузия гетерокатионов в поликристаллическом слое $CuCl$	1,	52
Ларин В.И., Хоботова Э.Б. Электрохимическое растворение и пассивация меди и ее сплавов в различных растворителях	7,	58
Лебедев Е.В., Ищенко С.С., Будзинская В.Л. Синтез и свойства кремний-, фосфор-, алюминийсодержащих полиуретанов	8,	117
Лесняк В.В., Стусь Н.В. Интеркалляция таллия в пентагональную монофосфатную вольфрамовую бронзу з пенттагональными каналами $(PO_3)_4(WO_3)_{14}$	6,	67
Липатов Ю.С., Тодосийчук Т.Т., Чорная В.Н. Поверхностная сегрегация при адсорбции в смесях полимеров и свойства адсорбционных слоев	5,	3
Липсон В.В., Бородин В.В., Широкова М.Г. Циклоконденсация 3,5-диамино-1,2,4-триа-зола с бензальдегидами и кислотой Мельдрума	6,	95
Лицов Н.И., Николаевская В.И., Лицов А.Н. Фотогенерация антиоксидантов и стабилизация полиэтиленовых пленок к термоокислению	3,	70
Мазуренко Е.А., Герасимчук А.И., Железнова Л.И. Химия летучих координационных β-дикетонатных соединений металлов	11-12,	20
Мешкова С.Б., Топилова З.М., Кирияк А.В., Чеботарская И.И. Способы увеличения чувствительности определения лантанидов люминесцентным методом	9,	12
Милюкин М.В. Твердофазная экстракция в определении ограниченно-летучих органических соединений в воде методом хромато-масс-спектрометрии	10,	93
Мирная Т.А., Яремчук Г.Г., Судовцова Л.С., Былина Д.В. Мезоморфизм и оптические свойства расплавов алканоев переходных металлов	11-12,	38

Наумов В.С. Межзонные переходы и "хвост" поглощения Урбаха в индивидуальных расплавах галогенидов щелочных металлов	11-12, 59
Недилько С.А., Багинский И.Л., Зеленко Т.А. Проблемы кислородной нестехиометрии в соединениях с высокотемпературной проводимостью	2, 77
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-ферроценилпорфинах: экспериментальные и теоретические данные	11-12, 79
Огенко В.М., Дубровина Л.В., Лысюк Л.С., Касумов М.М. Синтез наноструктур методами физико-неорганической химии	11-12, 16
Опейда И.А., Туровская Н.А., Туровская М.К. Кинетические закономерности реакций органических пероксидов с 4-[4-(диметиламино)стирил]пиридином в хлорбензоле	6, 92
Орысык С.И., Рыбачук Л.Н., Пехньо В.И., Волков С.В. Синтез, спектроскопия и аналитическое использование координационных соединений Ru(III) с салицилиденгидразоном аллилтиосемикарбазона	11-12, 102
Остапович Б.Б., Бужанская М.В., Турик З.Л., Ковальчук Е.П. Химические источники тока с гибридными катодами на основе полианилинов и ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$	3, 52
Памяти Константина Борисовича Яцимирского	8, 128
Пашинник В.Е., Гузырь А.И., Боровиков А.В., Шермолович Ю.Г. Взаимодействие 2,2'-бис(1,3-бензоксазолил)дисульфида с хлором в присутствии фторида калия	6, 100
Пашкова Е.В., Вьюнов О.И., Макаренко А.Н., Хоменко Б.С., Белоус А.Г. Полиморфные превращения при термообработке системы $ZrO(OH)_2 - Y(OH)_3 - Ce(OH)_4$	1, 14
Петко К.И., Брицун В.Н. Дифторметилирование 5-арил-1,2,4-триазилин-3-тионов	2, 107
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 о-гидроксизометиновыми лигандами	11-12, 5
Потоцкая В.В., Волков С.В., Омельчук А.А. Природа бистабильных состояний при анодном растворении металлов в многокомпонентных электролитах	11-12, 116
Протасова Н.В., Шевчук А.В., Клименко Н.С., Вортман М.Я., Шевченко В.В. Синтез и свойства анионоактивных олигоуретановых поверхностно-активных веществ с концевыми сульфатными группами	4, 116
Проценко В.С., Данилов Ф.И. Использование теорий анализа размерностей и подобия для описания кинетики электрохимических процессов	7, 41
Пунышев А.А. Механизм действия неорганических химических модификаторов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии	9, 17
Ревенко А.Г., Худоногова Е.В. Рентгенофлуоресцентное определение содержаний неосновных и следовых элементов в различных типах горных пород, почв и отложений с использованием спектрометра S4 Pioneer	9, 39
Ренский И.А., Рудницкая А.А., Фиалков Ю.Я. О температурном компенсационном эффекте в термодинамике активации вязкого течения жидкостей	5, 33
Рудниченко А.В., Тимошенко В.М., Шермолович Ю.Г. Фторсодержащие производные 1,3-тиазолидин-4-онов	4, 100
Рябов С.В., Кобылинский С.Н., Козак Н.В., Низельский Ю.Н., Керча Ю.Ю. Особенности комплексообразования ионов меди с хитозаном	1, 27
Савелова В.А., Белоусова И.А., Симащенко Ю.С., Вахитова Л.Н., Панченко Б.В. Катализ 1,4-диазабицикло[2,2,2]октаном и его смесью с пиридин-N-оксидом реакции карбоновой кислоты с 4-толуолсульфохлоридом	6, 103
Сапрыкин А.И., Шелпакова И.Р. Методы анализа высокочистых материалов с предварительным концентрированием примесей	10, 104
Середа О.А., Боровая О.Я., Семеншин Д.М. Синтез и физико-химическое исследование метиламин гексацианорутената (II)	8, 99
Скриптунов И.Н. Поведение оксида кадмия в щелочно-солевых расплавах	2, 81
Соловьев В.В., Черненко Л.А. Влияние катионного окружения на реакционную способность ЭАЧ в вольфраматсодержащих расплавах	6, 74
Соловьев В.В., Черненко Л.А. Квантово-химический анализ взаимодействий $nM^{m+} \dots WO_4^{2-}$ в вольфраматсодержащих расплавах	4, 91

Стерчо И.П., Цигика В.В., Сидей В.И., Переш Е.Ю. Физико-химическое взаимодействие компонентов в системах с двухионным замещением на основе тернарных галогенидов $Rb_3(Cs_3)Sb_2Br_9(I_9)$	5,	29
Стрельцова Е.А., Волювач О.В. Растворимость <i>n</i> -декана в водных растворах индивидуальных ПАВ	8,	96
Стрельцова Е.А., Волювач О.В. Солюбилизация <i>n</i> -декана водными растворами бинарных смесей ПАВ	3,	35
Съезд IV Украинский по электрохимии	11-12,	121
Тарасевич Ю.И. Становление и перспективы развития коллоидной химии в Украине	3,	3
Тельбиз Г.М., Герда В.И., Ильин В.Г., Стародуб Н.Ф. Мезопористые кремнеземные материалы как чувствительные компоненты для химических и биологических сенсоров	9,	64
Тенденции развития аналитической науки (по материалам конференции по аналитической химии PITTCON 2004)	1,	71
Титов Ю.А., Слободяник Н.С. Особенности синтеза и спекания Sc-, Nb-содержащего материала на основе дититаната лантана	3,	26
Титов Ю.А., Чумак В.В., Слободяник Н.С. Особенности образования пятислойных перовскитоподобных соединений $A_3B_5O_{17}$ ($A=Ca, Sr, La, B=Ti, Nb$) из систем совместноосажденных гидроксикарбонатов	1,	19
Трач Ю.Б., Булгакова Л.В. Начальные стадии жидкофазного окисления октена-1 в присутствии боридов хрома и молибдена	5,	38
Трач Ю.Б., Черний М.А. Закономерности разложения гидропероксида третбутила в присутствии боридов молибдена	4,	95
Третьякова И.Н., Черний В.Я., Томачинская Л.А., Волков С.В. Прикладные аспекты фталоцианиновых комплексов металлов	11-12,	85
Трохименко О.М. Комплексы цинка (II), кадмия (II) и ртути (II) с ненасыщенным гетерополианионом $PMo_{11}O_{39}^{7-}$	4,	83
Трунова Е.К., Бережницкая А.С., Мазуренко Е.А., Макотрик Т.А. Спектрофотометрическое изучение комплексообразования $Cu(II)$ с этилендиаминдисулфонатом	4,	87
Тураш Г.А., Слипенюк Т.С., Нечипорук В.В. Исследование флокуляционного структурирования в латексе поливинилхлорида	2,	98
Уминский М.В., Колесникова И.П., Колесников А.В. Зависимость электрокаталитических свойств никелькобальтовой шпинели от температуры синтеза	5,	46
Уминский М.В., Макордей Ф.В., Колесникова И.П., Макордей Р.И., Колесников А.В. Синтез и исследование электрофизических и электрохимических свойств оксидов кобальта и марганца	1,	57
Фокина З.А., Харькова Л.Б., Янко О.Г., Александрова Н.Г. Синтез в неводных растворах и термические превращения кластерных селенохлоридов родия	11-12,	25
Фреш Д.М., Бойчук В.М., Межиловская Л.И. Зарядовое состояние галлия и механизмы образования атомных дефектов в кристаллах $PbTe:Ga$	6,	70
Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Даценко В.В. Продукты химической и электрохимической обработки поверхности меди и ее сплавов	5,	42
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-дигидроксифенил)винил]-1-метилхинолин метилсульфатом	11-12,	55
Чивирева Н.А., Голик И.Н., Антонович В.П., Зинченко В.Ф., Стоянова И.В. Определение разновалентных форм компонентов в сульфидах и сульфотридах лантанидов по соотношению содержаний общей серы и суммы восстановителей	1,	67
Чмиленко Ф.А., Коробова И.В., Микуленко О.В. Ионметрическое определение полиэлектролитов в водных растворах	10,	120
Чмиленко Ф.А., Трофимчук А.К., Воропаев В.А. Использование медного коллектора при извлечении драгоценных металлов из руд и продуктов их переработки	10,	123
Шандрук М.И., Зинченко О.В., Костюк Л.И., Козак Н.В., Низельский Ю.Н., Лебедев Е.В. Влияние гидроксилсодержащего фосфата алюминия и дисперсного кварца на свойства эпоксидных композиций, отвержденных полиэтиленполиамином	6,	115

Шматкова Н.В., Сейфуллина И.Н., Ткаченко В.Н. Синтез и физико-химическое исследование комплексов германия (IV) с салицилальгидразонами аминзамещенных бензойной кислоты	1,	23
Шпанько И.В., Садовая И.В. Влияние структурных факторов на скорость и механизм реакций арилоксиранов с N-ароиларенсульфонамидами в ацетонитриле	3,	60
Шульгин В.Ф., Зуб В.Я., Ларин Г.М. Исследование слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди (II) методом ЭПР	1,	32
Экспериандова Л.П. Пробоподготовка в рентгенофлуоресцентном анализе жидких сред	9,	31
Ютилов Ю.М., Свертилова И.А., Смоляр Н.Н., Эйлазян Л.Г., Игнатенко А.Г. Циклизация ортодиаминопиридинов в имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридины и имидазо[4,5- <i>c</i>]пиридины	2,	103
Ягупольский Л.М., Петко К.И., Дронкина М.И. Реакции N,N-диэтиламинидинов и N,N,N',N'-тетраметилгуанидина с четырехфтористой серой	2,	116
Яцимирский В.К., Максимов Ю.В., Суздалев И.П., Ищенко Е.В., Захаренко Н.И., Гайдай С.В. Активность Fe – Co – Cu оксидных катализаторов в реакции окисления CO и их структурные особенности по данным Мессбауэровской спектроскопии	1,	42
Яцимирский В.К., Максимов Ю.В., Суздалев И.П., Ищенко Е.В., Захаренко Н.И., Филиппова Л.В. Каталитическая активность Fe-Cu оксидов в реакции окисления CO и их структурные особенности по данным Мессбауэровской спектроскопии	3,	39
Яцимирский В.К., Олексенко Л.П., Зуб В.Я., Шульгин В.Ф., Кузьмич И.В., Мельникова Е.Д. Каталитическая активность биядерных комплексов меди (II) с ацилдигидразонами трифторацетилацетона в реакции окисления CO	8,	92
Яцимирский К.Б., Козачкова А.Н. Комплексообразование тетрахлоаурата (II) калия с полимерносвязанными краун-эфирами	11-12,	113

IN COMMEMORATION OF THE 70th BIRTHDAY OF S.V. VOLKOV, EDITOR-IN-CHIEF OF THE JOURNAL,
MEMBER OF THE UKRAINIAN NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES

3

Inorganic and Physical Chemistry

PEKHNYO V.I., ORYSYK S.I., BON V.V., BOGUSLAVSKII A.Yu., SAGACH V.F. Synthesis, spectroscopy and cardioprotective properties of novel complexes of platinum melts with <i>o</i> -hydroxyazomethine ligands	5
OGENKO V.M., DUBROVINA L.V., LYSJUK L.S., KASUMOV M.M. Synthesis of nanostructures by methods of physico-inorganic chemistry	16
MAZURENKO Ye.A., GERASIMCHUK A.I., ZHELEZNOVA L.I. Chemistry of volatile coordination β -dicarboxylate compounds of metals	20
FOKINA Z.A., KHARKOVA L.B., YANKO O.G., ALEKSANDROVA N.G. Synthesis in nonaqueous solutions and thermal transformations of cluster rhodium selenochlorides	25
ZASUKHA V.A., URUBKOVA Ye.V. Electron structure and reactivity of CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3	32
MIRNAYA T.A., YAREMCHUK G.G., SUDOVTSOVA L.S., BYLINA D.V. Mesomorphism and optical properties of molten transition metal alkanoates	38
GRAFOV A.V., ABADI M.J.M., GRAFOVA I.A. Polyfunctional inorganic-organic hybrid composite materials: state and trends of development and application	43
BURYAK N.I., VORONIN B.M. Fluorides of some metals in low-temperature melts and high-temperature electrolytes	48
CHERNII V.Ya., TOMACHYNSKAYA L.A., TRETYAKOVA I.N., KOVALSKAYA V.B. Synthesis and spectral-luminescent properties Zr (IV) and Hf (IV) phthalocyanines with out plane coordinated 4-[(E)-2-(3,4-dihydroxyphenyl)vinyl]-1-methylquinolinium methyl sulphate	55
NAUMOV V.S. Interband transitions and Urbach absorption "tail" in individual alkali halide melts	59
KOLESNICHENKO V.L., VU V., GOLOVERDA G. Preparation of colloidal metals of iron group with uncapable surface in polar aprotic medium	65
BABUSHKINA O.B., NAUER G.E. FTIR-spectroscopic studies of the tantalum (V) species formed in 1-butyl-1-methyl-pyrrolidinium chloride— TaCl_5 ionic liquid with the additives of alkali halides	70
BANDUR V.A., PETRUSHINA I.M., REFSHAUGE R., BJERRUM N.J. Examination of the catalytic reduction of NO by CH_4 in a Pt—polybenzimidazole membrane—Pt system with and without polarization	74
NEMYKIN V.N., MCGINN M., KOPOSOV A.Y., TRETYAKOVA I.N., POLSHIN E.V., LOIM N.M., ABRAMOVA N.V. Accessing of the mixed-valence states in the zinc meso-ferrocenylporphyrin: experimental and theoretical data	79
TRETYAKOVA I.N., CHERNII V.Ya., TOMACHYNSKAYA L.A., VOLKOV S.V. Applications of phthalocyanine complexes	85
KRASNOV Yu.S., KOLBASOV G.Ya., ZAICHENKO V.N., VOLKOV S.V. Optical properties and nanostructure of films of amorphous WO_3	92
KOZACHKOVA A.N., TSARIK N.V., KOSTROMINA N.A., PEKHNYO V.I. Species distribution diagrams for nickel (II)—oxyethylenediphosphonic acid systems	96
ORYSYK S.I., RYBACHUK L.N., PEKHNYO V.I., VOLKOV S.V. Synthesis, spectroscopy and analytic applications of coordination compounds of Ru (III) with allylthiosemicarbazone salicylidenehydrazone	102
KUZEMA P.A., LAGUTA I.V., OGENKO V.M. Study on grafted layer thermal stability of methylated silicas with regulated hydrophobicity	109
YATSIMIRSKY K.B., KOZACHKOVA A.N. Formation of complex between potassium tetrachloroaurate (III) with polymer-supported crown-esters	113
POTOTSKAYA V.V., VOLKOV S.V., OMEL'CHUK A.A. Nature of bistable states in the case of anodic dissolution of metals in multicomponent electrolytes	116

Information. News Items

IVth Ukrainian Congress on Electrochemistry	121
Index of Volume 71 of Ukrainian Journal of Chemistry	122

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