

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 7

Том 80
июль
2014

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Шпальта редколегії

- КОЛБАСОВ Г.Я., ДАНИЛОВ М.О., СЛОБОДЯНЮК І.О., РУСЕЦЬКИЙ І.А. Синтез відновленого оксиду графену з багатопарових вуглецевих нанотрубок та його електрокаталітичні властивості 3

Неорганічна та фізична хімія

- ПЕХІНЬО В.І., КОЗАЧКОВА О.М., ЦАРИК Н.В., КУЦЕНКО І.П., ТРАЧЕВСЬКИЙ В.В., ШАРИКІНА Н.І., ТОЛСТОРОЖЕВ Г.Б. Особливості комплексоутворення паладію (II) з бісфосфоновими кислотами 23

- РУСАКОВА Н.В., ТРУНОВА О.К., ФАДЕЄВ Є.М., ШУРНИКОВА О.В., ТОПОРОВ С.В., СМОЛА С.С. Нові триалкоксисилілвмісні β -дикетонати лантанідів та гібридні матеріали на їх основі 31

- ГЕСЛЮК О.І., КИЛИМЕНЧУК О.Д., НОВІКОВА Н.С., МЕШКОВА С.Б., ДОГА П.Г. Спектрально-люмінесцентні властивості комплексних сполук лантанідів з похідними метилового ефіру 2,4-дигідроксibenзойної кислоти 42

- КИРІЄНКО П.І., ЛАРІНА О.В., СОЛОВІЙОВ С.О. Вплив допантів (Na^+ , La^{3+}) та вторинного носія (Al_2O_3 , ZrO_2) у складі структурованих паладій-оксиднокобальтових каталізаторів на їх активність у процесі вибіркового гідрування O_2 у присутності NO 47

Електрохімія

- ПОТАПЕНКО О.В., ПАНОВ Е.В., ДІАМАНТ В.А. Синтез та електрохімічні характеристики композиту LiFePO_4/C в електроліті на основі LiBOB 52

- ЧОРНЕНЬКА Н.В. Анодне окислення 2,3-димеркаптопропіонової кислоти і модифікація платинового електрода 57

Хімія високомолекулярних сполук

- АЛЕКСЕЄВА Т.Т., БОЙКО В.В., МАРТИНЮК І.С., БОРТНИЦЬКИЙ В.І., ДМИТРИЄВА Т.В. Дослідження методом піролітичної мас-спектрометрії утворення Ti -вмісного кополімеру 63

- ЛЮБКО Є.В., КОЗАК Н.В., МЕШКОВА С.Б., ДОГА П.Г., КОКОЗЕЙ В.М., ЧИГОРИН Е.М., КЛЕПКО В.В. Люмінесцентні та механічні властивості сітчастих поліуретанів, модифікованих гетерополіядерним комплексом $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8]\cdot 4\text{DMFA}\cdot \text{H}_2\text{O}$ 69

Содержание

Колонка редколлегии

- КОЛБАСОВ Г.Я., ДАНИЛОВ М.О., СЛОБОДЯНЮК И.А., РУСЕЦКИЙ И.А. Синтез восстановленного оксида графена из многослойных углеродных нанотрубок и его электрокаталитические свойства 3

Неорганическая и физическая химия

ПЕХНЬО В.И., КОЗАЧКОВА А.Н., ЦАРИК Н.В., КУЩЕНКО И.П., ТРАЧЕВСКИЙ В.В., ШАРЫКИНА Н.И., ТОЛСТОРОЖЕВ Г.Б. Особенности комплексообразования палладия (II) с бисфосфоновыми кислотами	23
РУСАКОВА Н.В., ТРУНОВА Е.К., ФАДЕЕВ Е.Н., СМУРНИКОВА О.В., ТОПОРОВ С.В., СМОЛА С.С. Новые триалкоксилсилсодержащие β -дикетонаты лантанидов и гибридные материалы на их основе	31
ТЕСЛЮК О.И., КИЛИМЕНЧУК Е.Д., НОВИКОВА Н.С., МЕШКОВА С.Б., ДОГА П.Г. Спектрально-люминесцентные свойства комплексных соединений лантанидов с производными метилового эфира 2,4-дигидроксibenзойной кислоты	42
КИРИЕНКО П.И., ЛАРИНА О.В., СОЛОВЬЕВ С.А. Влияние допантов (Na^+ , La^{3+}) и вторичного носителя (Al_2O_3 , ZrO_2) в составе структурированных палладий-оксиднокобальтовых катализаторов на их активность в процессе избирательного гидрирования O_2 в присутствии NO	47

Электрохимия

ПОТАПЕНКО А.В., ПАНОВ Э.В., ДИАМАНТ В.А. Синтез и электрохимические характеристики композита LiFePO_4/C в электролите на основе LiBOB	52
ЧОРНЕНЬКА Н.В. Анодное окисление 2,3-димеркаптопропионовой кислоты и модификация платинового электрода	57

Химия высокомолекулярных соединений

АЛЕКСЕЕВА Т.Т., БОЙКО В.В., МАРТЫНЮК И.С., БОРТНИЦКИЙ В.И., ДМИТРИЕВА Т.В. Исследование методом пиролизической масс-спектрометрии образования Ti-содержащего сополимера	63
ЛОБКО Е.В., КОЗАК Н.В., МЕШКОВА С.Б., ДОГА П.Г., КОКОЗЕЙ В.Н., ЧИГОРИН Э.Н., КЛЕПКО В.В. Люминесцентные и механические свойства сетчатых полиуретанов, модифицированных гетерополиядерным комплексом $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8] \cdot 4\text{DMFA} \cdot \text{H}_2\text{O}$	69

Contents

Editorial board's column

KOLBASOV G.Ya., DANILOV M.O., SLOBODYANYUK I.A., RUSETSKII I.A. Synthesis of reduced graphene oxide obtained from multiwalled carbon nanotubes and its electrocatalytic properties	3
--	---

Inorganic and Physical Chemistry

PEKHNYO V.I., KOZACHKOVA A.N., TSARYK N.V., KUTSENKO I.P., TRACHEVSKII V.V., SHARYKINA N.I., TOLSTOROZHEV G.B. Peculiarities of the complex formation of palladium (II) with bisphosphonic acids	23
RUSAKOVA N.V., TRUNOVA Ye.K., FADEYEV Ye.M., SMURNIKOVA O.V., TOPOROV S.V., SMOLA S.S. New trialkoxysilyl-containing lanthanide β -diketonates and hybrid materials based on them	31
TESLYUK O.I., KILIMENCHUK Ye.D., NOVIKOVA N.S., MESHKOVA S.B., DOGA P.G. Spectral-luminescent properties of complex compounds of lanthanides with derivatives of 2,4-dihydroxybenzoic acid methyl ether	42
KYRIENKO P.I., LARINA O.V., SOLOVIEV S.A. Effect of the dopants (Na^+ , La^{3+}) and the second supports (Al_2O_3 , ZrO_2) in structured palladium-cobalt oxide catalysts on their activity in the selective hydrogenation of O_2 in NO presence	47

Electrochemistry

POTAPENKO A.V., PANOV E.V., DIAMANT V.A. Synthesis and electrochemical properties of composite LiFePO_4/C on the LiBOB electrolyte based	52
CHORNENKA N.V. Modification of the platinum electrode of 2,3-dimercaptopropionic acid	57

Chemistry of High-Molecular Compounds

ALEKSEEVA T.T., BOYKO V.V., MARTYNIUK I.S., BORTNITSKII V.I., DMITRIEVA T.V. Thermal mass-spectrometry investigation of formation of Ti-containing copolymer	63
LOBKO Ye.V., KOZAK N.V., MESHKOVA S.B., DOGA P.G., KOKOZEI V.N., CHIGORIN E.N., KLEPKO V.V. Luminescent and mechanical properties of cross-linked polyurethanes, modified with heteropoly-nuclear complex $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$	69

Одним из интенсивно развивающихся направлений современной химии является химия графена и графеноподобных структур. В мировой литературе по нанохимии публикации по этим материалам занимают ведущее место. Их уникальные физико-химические свойства стимулируют развитие теоретических и прикладных исследований в области катализа, электрокатализа, процессов фотостимулированного переноса заряда в гетерогенных системах, а также в других областях химии и представляют значительный интерес для создания на их основе новых наноматериалов и систем, перспективных для практического использования. В статье приведены сведения о физико-химических методах получения графена, оксида графена и восстановленного оксида графена (ВОГ) и экспериментальных методах их идентификации. Основное внимание уделено синтезу оксида графена и ВОГ из углеродных нанотрубок, сопоставлена электрокаталитическая активность полученных наноматериалов при восстановлении кислорода.

УДК 546.26-162: 541.13:549.21

Г.Я.Колбасов, М.О.Данилов, И.А.Слободянюк, И.А.Русецкий

СИНТЕЗ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА ИЗ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ЕГО ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Представлен обзор современного состояния исследований графена — двумерной гексагональной структуры, составленной из атомов углерода. Рассмотрены его структурные особенности и основные методы получения, способы идентификации, химические свойства. Большое внимание уделено химическим методам синтеза графеноподобных материалов из углеродных нанотрубок. Исследованы электрохимические характеристики восстановленного оксида графена в газодиффузионном кислородном электроде и установлена их зависимость от окислительно-восстановительной способности применяемых реагентов. Полученный восстановленный оксид графена является перспективным электродным материалом.

ВВЕДЕНИЕ. Углерод является наиболее распространенным и самым изученным химическим элементом. Несмотря на это, открываются новые свойства и новые возможности его применения. В 1985 году группой авторов (Крото, Хиз, Керл и Смолли) при исследовании спектров паров графита, полученных лазерным облучением его твердого образца, были открыты фуллерены (C_{60} и C_{70}). В 1991 году японский исследователь Ииджима, изучая осадки на катоде при распылении графита в электрической дуге, обнаружил нанотрубки [1]. В 2006 году расщеплением графита на липкой ленте был получен монослой графита — графен (Новоселов, Гейм) [2]. Все это привело к лавинообразному развитию фундаментальных исследований свойств этих экзоти-

ческих форм углерода и к интенсивному поиску их сфер приложений. Следует отметить, что первенство Ииджимы в открытии нанотрубок оспаривается многими предшествующими работами [3].

Углерод относится к элементам с богатой аллотропией. Различают следующие структурные формы твердофазного углерода (рис. 1, а–з): алмаз с его тетраэдрической решеткой (а); графит с гексагональной структурой базовых плоскостей (графенов), упакованных в слоистую плотноупакованную решетку (б); лонсдейлит (в), также называемый гексагональным алмазом; фуллерены, включая C_{60} (г–е); аморфный углерод (ж); углеродные нанотрубки (з).

Помимо представленных на рис. 1 аллотропных форм углерода, имеется также карбин

— линейная цепочечная модификация углерода, либо с полииновым ($-C\equiv C-$), либо с поликумуленовым ($=C=C=$) строением.

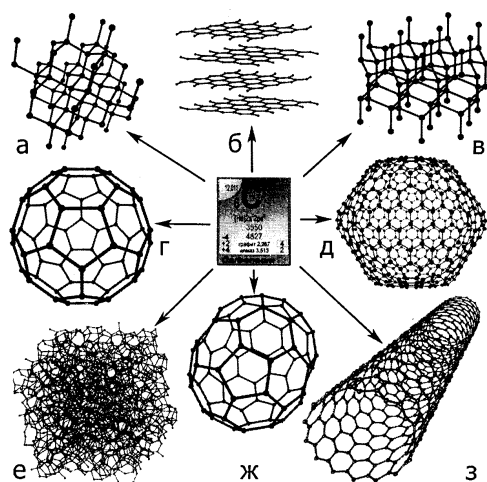


Рис. 1. Аллотропные формы углерода: алмаз (а), графит (б), лонсдейлит (в), фуллерены (г, д, ж), включая C_{60} (г), аморфный углерод (е), углеродные нанотрубки (з).

Графен — это плоская полиядерная ароматическая макромолекула с двумерной упорядоченностью атомов углерода, соответствующей упорядоченности атомов на базисной грани кристалла графита, то есть он состоит из углеродных гексагонов C_6 , образованных атомами углерода, находящимися в sp^2 -гибридизованном состоянии. Толщина графена, исходя из ван-дер-ваальсового радиуса атома углерода, равна 0.34 нм.

Более 70 лет назад Ландау и Пайерлс с помощью термодинамического анализа, основанного на суммировании флуктуации положений атомов [4, 5], указали на неустойчивость как одномерных, так и двумерных кристаллических структур. На данный момент существование стабильных листов графена объяснено тем, что в равновесном состоянии поверхность графена является не плоской, а волнообразной [6], с латеральными размерами пространственных неоднородностей около 5–10 нм и высотой 1 нм [7].

Международная организация IUPAC в 1995 году постановила, что “предыдущие описания, такие как “графитовые слои”, “углеродные слои” или “углеродные листы”, отныне могут быть заменены на термин “графен”. Применение по отношению к одиночным слоям термина “графит” решено считать некорректным. “Графит” относится

исключительно к трехмерной структуре. Термин “графен” может быть использован, если речь идет о реакциях, структурных или других свойствах, присущих только индивидуальным слоям [8].

Анализируя массив накопленной базы публикаций по графену, можно констатировать, что основная доля работ проводится с малослойными графитоподобными материалами турбостратной структуры, исследования имеют феноменологический характер.

При получении графена наиболее трудоемкой задачей является не столько синтез образцов, сколько идентификация и установление их основных параметров (размеры, число слоев, функциональные поверхностные группы).

С целью идентификации графена используют спектроскопию комбинационного рассеяния (КР) [9, 10], позволяющую определять не только число слоев, но и взаимное их расположение в графеновой структуре. Число слоев в образцах графена может быть определено и методом дифракции медленных электронов (ДМЭ). Природе функциональных групп выявляют методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) совместно с инфракрасной спектроскопией (ИК). Используют также поглощение золь в ультрафиолете, методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), атомно-силовой (АСМ) [11] и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), позволяющие увидеть дефектность структуры полученного графена. Размеры частиц графенов в суспензиях устанавливают с помощью метода динамического рассеяния света. В качестве макроскопических параметров измеряют удельную электропроводимость и поверхность. Современное состояние этих методов в применении к графену описано в обзоре [12].

Спектроскопия КР является неdestructивным и быстрым методом идентификации графенов, позволяет надежно отличить его от дисперсного графита, а также от двух-, трехслойного графита [9]. В работе [10] показано, что для графита и графена в спектрах КР присутствуют два главных пика: G -линия, соответствующая дважды вырожденным деформационным колебаниям шестичленного кольца в электронной конфигурации E_{2g} кристаллической симметрии D_{6h}^{4g} (колебания системы sp^2 -углеродных связей, графитоподобная зона, $\sim 1580\text{ см}^{-1}$), и $2D$ -линия ($\sim 2700\text{ см}^{-1}$), являющаяся обертоном D -линии,

отвечающая вибрационным состояниям разрушенной гексагональной решетки вблизи границы кристалла (не полностью упорядоченные переходные формы углерода — измельченный графит, пирографит, уголь, сажа; дефектная зона ($\sim 1350 \text{ см}^{-1}$)). На рис. 2 приведены типичные КР-спектры для графита и графена.

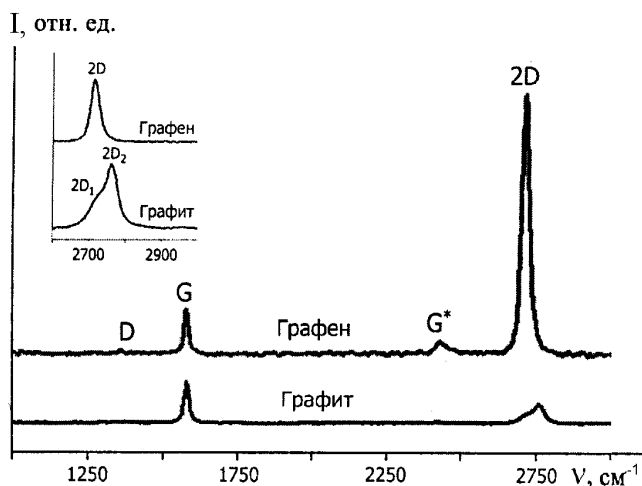


Рис. 2. Типичные КР-спектры графита и графена.

Для графена наблюдается симметричный острый пик 2D-линии, в то время как для графита — неразрешенный уширенный пик, смещенный в длинноволновую область по отношению к графену. Данный метод не позволяет определять точное количество слоев, когда их число возрастает до 5–10. В то же время прецизионное исследование КР-спектров графена дает возможность установить степень дефектности структуры за счет рассеяния на дефектах π -электронов, возбужденных лазерным излучением. Отношение интенсивностей полос (I_D/I_G) характеризует степень кристалличности (разупорядочения графеновых слоев) или усредненный диаметр микрокристалла, аналогичный тому, что рассчитывается из данных по дифракции рентгеновских лучей.

Латеральный размер листов графенов, находящихся в виде дисперсии в растворителе, надежно определяется методом динамического рассеяния света, который дает верхний предел размеров листов графенов, ничего не говоря об их толщине. Методом, пригодным для определения толщины листов графенов, а следовательно, и числа слоев, является АСМ, однако качество ре-

зультатов его использования в значительной степени зависит от подготовки образца и нанесения его на подложку, а также от выбора подложки [11].

Согласно методу ДМЭ, отношение интенсивностей дифракционных пиков (1100) и (2110), I_{1100}/I_{2110} , несет информацию о числе слоев. Бимодальный характер распределения с пиками $I_{1100}/I_{2110} \sim 0.35$ и ~ 1.5 указывает на наличие двухслойных и однослойных образцов графена [6]. В работе [6] идентификация однослойных листов графена подтверждается совпадением измеренных значений отношений интенсивностей с результатами ранних измерений $I_{1100}/I_{2110} \sim 0.4$ для двухслойных листов графена и $I_{1100}/I_{2110} \sim 1.4$ для однослойных, а также с результатами измерений методом КР.

В методе РФЭС основной пик при 284.6 эВ относится к C^{1s} атомов углерода в графите. Плечо основного пика при 286.3 эВ появляется при наличии гидроксильных групп $\equiv C-OH$, плечо при 287.6 эВ — карбонильных групп $>C=O$, а при 288.8 эВ — карбоксильных групп $-C(O)OH$. В спектре O^{1s} проявляются три компоненты — при 531.6, 533.3 и 534.7 эВ, соответствующие связям $O=C$, $O-C$ и $H-O-H$.

В ИК-спектроскопии о присутствии группы $-C(O)OH$ можно судить по наличию характеристических полос $\nu_{C=O} = 1614-1620$ ($-COO^-$) и $\nu_{C=O} = 1710-1735 \text{ см}^{-1}$ ($-COOH$), а также полос при $1585-1590$, $1200-1205$ и 1080 см^{-1} . Колебаниям эфирных групп $C-O-C$ соответствуют полосы 1207 см^{-1} (асимметричные) и 1040 см^{-1} (симметричные), колебаниям эпоксидных групп — полосы 1267 и 822 см^{-1} , колебаниям групп $-OH$ — полосы $3350-3500 \text{ см}^{-1}$. При наличии CN -групп проявляются полосы $2820-2950$ (2850 и 2922) см^{-1} , а также $1450-1470 \text{ см}^{-1}$.

Ультрафиолетовые спектры поглощения определяются возбуждением электронных уровней атомов и молекул и обладают максимумами, положение которых характерно для определенных атомных группировок, сопряженных двойных связей и др. Для графенов и тонкослойных графитов в водной среде характерны пики поглощения в диапазоне $230-310 \text{ нм}$, соответствующие $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ -переходам электрона.

При измерении удельной поверхности, вследствие ограничений адсорбционных методов (БЭТ, t -метод, α -метод и др.), включающих в качестве

допущений модель полислоистой адсорбции [13], исследование текстуры полидисперсных углеродных материалов может быть достигнуто только путем применения целого комплекса экспериментальных методов — БЭТ [13], капиллярной конденсации [13, 14], адсорбции из растворов [14], снятия кривых зарядки [15], малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, электронной микроскопии, ртутной [14] и эталонной [16] порометрии.

Графен синтезируют физико-химическим воздействием на углеродсодержащие материалы. Методы его получения следующие:

- физико-механические способы расщепления графитовых материалов [2];
- высокотемпературный синтез (выращивание на подложке [17], химическое осаждение из газовой фазы (CVD) разложением углеводородов [18]; термическое разложение карбидов металлов [19] и SiC [20], электродугового нагрева графитовых электродов в атмосфере водорода [21]);
- органический синтез [22];
- физико-химическое жидкофазное расщепление углеродных материалов со стабилизацией золя [23];
- электрохимический синтез [24].

Перечисленные методы были рассмотрены в обзорах [2, 12, 17, 22, 25], каждый из них имеет свои достоинства и недостатки.

Опыт мировых производителей свидетельствует, что CVD и физико-химические методы синтеза углеродных наноструктур наиболее адаптированы к промышленному применению. Главное преимущество физико-химических жидкофазных подходов к получению графена заключается в их перспективности для крупномасштабного производства и в относительно несложном модифицировании его свойств в зависимости от области применения. Кроме того, перевод графена в коллоидные дисперсии необходим для самых разных технологических операций — смешения, нанесения, пропитки, функционализации и т.д.

Методом CVD достигнут прогресс в получении графена большой площади [26]. Графен выращивался на ме-

дной фольге при температуре 1000 °C в потоке смеси CH₄ и H₂ в отношении 3:1 при давлении 460 мТорр со скоростью 32 см³/мин. По окончании этой процедуры образец быстро (со скоростью 10 °C/с) охлаждался в потоке водорода при давлении 90 мТорр до комнатной температуры. Далее графеновый лист с медной фольги присоединялся к полимерной пленке прокатыванием между двумя вальками (усилие ~2 кг/см²), а фольга подвергалась электрохимическому травлению.

Химическим методом синтеза графенов посвящено несколько обзорных статей [23], а более подробно проблема получения жидкофазными методами высокомонослоистых графенов рассмотрена авторами работы [25]. Схематически получение графена физико-химическими методами представлено на рис. 3.

Используя опыт в области диспергирования углеродных нанотрубок [27], авторы работы [28] показали, что наиболее эффективные органические растворители, ПАВ, характеризуются значением поверхностной энергии, близким к величине поверхностной энергии графенов. Найдено,

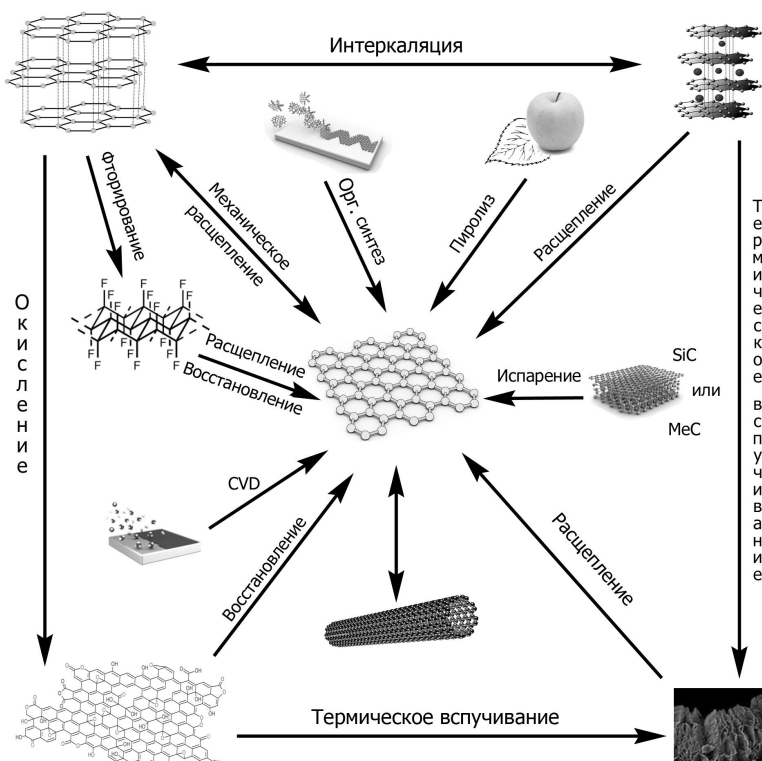


Рис. 3. Методы получения графена из различных углеродных материалов.

что оптимальное поверхностное натяжение (поверхностная энергия Гельмгольца) растворителя для графита (графена) составляет $\sim 40\text{--}50$ мДж/м², что подтверждает ван-дер-ваальсову природу взаимодействия растворитель—графит [27, 29]. Согласно работе [29], для успешного диспергирования графита (графена) параметр растворимости Гильдебранда (δ_r) должен составлять ~ 23 МПа^{1/2}, а параметры растворимости Хансена — $\delta_d \sim 18$, $\delta_p \sim 9.3$ и $\delta_h \sim 7.7$ МПа^{1/2}.

Другой подход заключается в диспергировании графита в воде ультразвуком с тетранатриевой солью пирен-1,3,6,8-тетрасульфоновой кислоты [30]. Метод дает высокий выход (до 90 %) однослойных графенов с модифицированной электронной структурой.

Химические свойства графена аналогичны свойствам графита с поправкой на квантовые и большие поверхностно-краевые эффекты. Поэтому обширный фактический материал по химическим свойствам графита можно приложить и к графену. Реакционная способность графена определяется наличием в нем протяженной полиароматической π -системы и концевыми координационно ненасыщенными атомами С, связанными кислородсодержащими группами (рис. 4). Легко поляризуемая π -система в равной степени активна как по отношению к электрофильным, так и нуклеофильным реагентам, а легкий диеновый таутомерный переход $2(6\pi) \rightarrow 3(4\pi)$, для внутренних циклов, делает систему восприимчивой также к радикальным реагентам [31].

В работе [32] приведен краткий обзор химических методов идентификации кислородсодержащих поверхностных групп. Участок на графене, образовавший ковалентную связь, увеличивает реакционную способность соседнего участка. Повышенной реакционной способностью обладают также места геометрической деформации (напряженности). Края графена — “зигзаг” или “кресло” — также имеют различную реакционную способность, поскольку структура типа “зигзаг” термодинамически нестабильна и более активна, однако контроль за строением краев графена затруднителен [23].

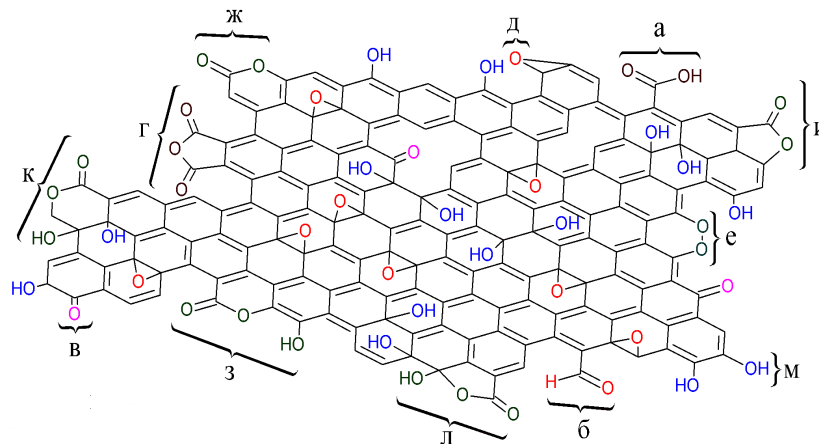


Рис. 4. Кислородсодержащие поверхностные группы: карбоксильная (а); альдегидная (б); карбонильная хинонного типа (в); кислая карбоксильная (г); эпоксидная (д); циклическая пероксидная (е); лактонная (ж,и); лактонная флуоресцентного типа (з); лактольная (к, л); фенольная (м).

Химические методы синтеза графенов включают стадии получения окисленного графена (графита) и его последующего восстановления. Синтез, структура и химические свойства окисленного графена (графита) были систематизированы и подробно описаны в обзорах [33].

Изучение окисления графита началось в XIX веке. Впервые реакция образования бисульфата графита, сопровождающаяся слабым электрохимическим окислением, в 1840 году была описана Шауфхейтлем [34] и довольно подробно исследована Броди [35], который окислял графит хлоратом калия в дымящей азотной кислоте. Метод был усовершенствован Штауденмайером [36], а в 1958 году Хаммерс и Оффеман [37] предложили окислять графит действием KMnO_4 в концентрированной серной кислоте, что впоследствии было модифицировано Ковтюховой с соавторами [38].

Полученные таким образом вещества состоят из гидрофильных слоев оксида графена (межплоскостные расстояния от 6 до 12 Å) и интеркалированных молекул воды [33, 39, 40].

В силу наличия адсорбированной воды и нестехиометрического состава оксида графена (графита), который зависит как от типа исходного углеродсодержащего материала, так и от продолжительности процессов окисления и восстановления, структура и эмпирическая формула оксида графена (графита) точно не установлены. Многие авторы пытались по-разному представить

эмпирическую формулу оксида графита: Тиле [41] изобразил ее в виде $[C_6(OH)_3]_n$, Франклин [42] предложил формулу $[C_8O_4H_2]_n$, Бур — $[C_7H_2O_4]_n$ [43]. Предельная форма окисления графена (графита) — меллитовая кислота $[C_6(COOH)_6]$, а состав восстановленного оксида графита можно записать как $[C_7OH]_n$ [44]. Оксид графена (графита) идеального состава $[C_8O_2(OH)_2]_n$ почти бесцветен и является диэлектриком [44].

С течением времени уточняется и структура оксида графена (графита) (рис. 5), предложено несколько моделей [33]: Хоффман [45], Руесс [46], Шольц-Боем [47], Накадзима-Мацуо [48], Лерф-Клиновски [39], Декани [40], Гао [49].

Окисленный графит легко образует в воде устойчивые коллоидные растворы с концентрацией до 14 г/л, что наблюдалось еще в работах 60-х годов XX века [50] и было более подробно изучено позднее в связи с возросшим интересом к данному материалу как к предшественнику графена [33, 51].

Предложена расчетная модель на основании DFT (теории функционала электронной плотности) [52], хорошо описывающая известные экспериментальные результаты. Показано, что энергетически выгоднее 75 %-е покрытие графенового листа кислородными функциональными группами. Также, в случае 25 %-го покрытия, функционализация одновременно атомами кислорода и гидроксильными группами энергетически более выгодна, чем одними гидроксильными. Согласно расчетам, восстановление покрытия графенового листа с 75 до 6.25 % (отношение C:O равно 16:1) происходит сравнительно легко, но в дальнейшем оно значительно затруднено. При степени покрытия графена кислородными функциональными группами свыше 25 % такой материал является изолятором, в то время как при меньших покрытиях он проводит электричество.

Для получения проводящей структуры окис-

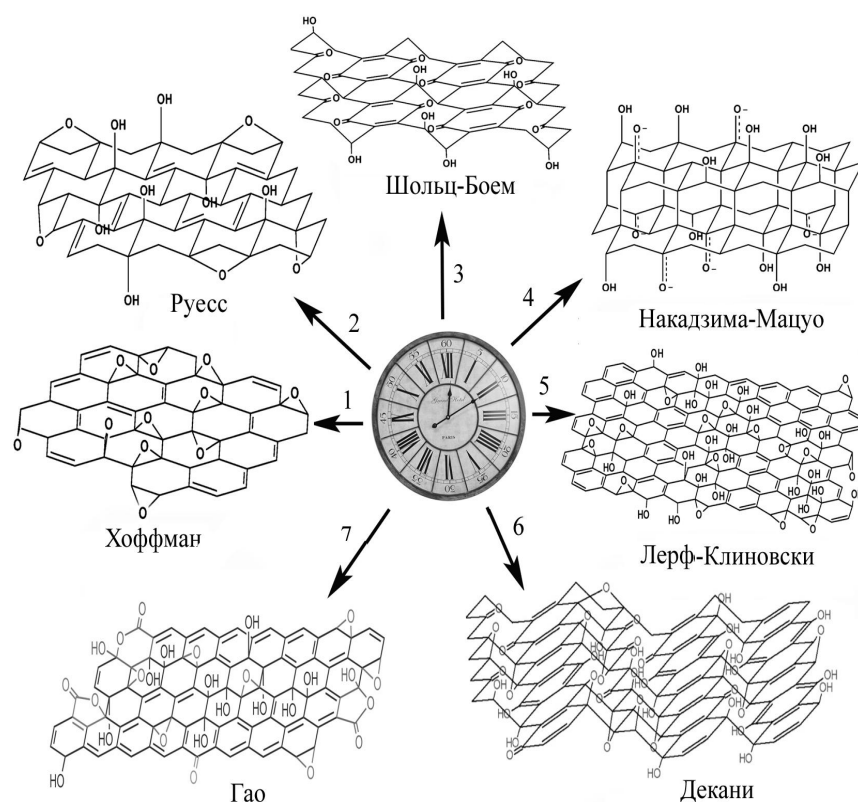


Рис. 5. Генеалогия структуры оксида графена.

ленный графен восстанавливают различными реагентами, в результате образуется так называемый восстановленный оксид графена (ВОГ). В качестве восстановителей чаще всего используют водные растворы гидразина [51, 53, 54, 55, 56] или безводный гидразин [57, 58], предложены также процессы с применением диметилгидразина [59], гидрохинона [60], тетрагидридобората натрия [61], системы $NaBH_4$ —концентрированная серная кислота [49], *n*-фенилендиамина [62], гидрида натрия [63], гипофосфита натрия [64], HI [65], соединений серы [66], алюминия [67] и цинка [68]. Детальное обсуждение процесса восстановления окисленного графена и образования ВОГ можно найти в обзоре [33]. Согласно данным работы [56], гидразин не восстанавливает карбоксильные группировки на краях графеновых плоскостей.

По мере восстановления гидрофильность окисленного графена постепенно уменьшается и происходит осаждение восстановленных графеновых листов. Осадок невозможно редиспергировать даже действием ультразвука или ПАВ

[54]. Для предотвращения необратимой агрегации часто в реакционную среду добавляют полимеры [51, 59], ПАВ [56], биомолекулы [53] либо большие ароматические донорные или акцепторные молекулы, способные стабилизировать графены за счет π - π -взаимодействий [57]. Другие подходы к стабилизации коллоидов восстановленного графена состоят в использовании реагентов, одновременно выполняющих функции восстановителя и стабилизатора или растворителя [58, 62, 63], в тщательном контроле условий восстановления [55, 69, 70] и в химическом ковалентном модифицировании графенов. Тонкие графеноподобные слои можно также получить из окисленного графена, если проводить восстановление нанесенных на подложку его листов в парах гидразина [71] или водородом [72].

В работе [57] окисленный графен восстанавливали гидразином в присутствии пирен-1,3,6,8-тетрасульфоновой кислоты (это же соединение использовалось при диспергировании графита ультразвуком) [30]. Графеновые листы имели большую площадь (30×50 мкм), а выход однослойных графенов превышал 80 %.

Применение таких восстановителей, как гидрид натрия и *n*-фенилендиамин, представляет интерес в силу возможности одновременного восстановления и стабилизации коллоида графенов. Восстановленный *n*-фенилендиамином графен электростатически стабилизируется адсорбцией продуктов его окисления и образует стабильные коллоиды положительно заряженных графеновых листов в этиловом спирте [62]. Гидрид натрия очень быстро (< 1 мин) восстанавливает коллоид оксида графена в метаноле с формированием метилат-ионов, стабилизирующих восстановленный ВОГ [63]. Безводный гидразин также позволял получать коллоид ВОГ, выступая одновременно как восстановитель, растворитель и стабилизатор благодаря ионам $N_2H_4^+$ [58]. Латеральный размер полученных таким путем графенов составлял до 20×40 мкм.

Часто присутствие стабилизаторов в образце графена нежелательно, поэтому был предложен метод получения коллоидных дисперсий ВОГ, стабилизированных электростатическим взаимодействием краевых карбоксильных групп [55]. Очищенный от примесей оксид графена (графита) восстанавливали гидразином в тщательно контролируемых условиях (рН 10), что поз-

воляло сохранять отрицательный заряд на карбоксильных группах. При этом удалялось большинство кислородсодержащих групп, кроме карбоксильных, и получался стабильный коллоид ВОГ (проводимость пленок — 7200 См/м). В работе [70] перед восстановлением гидразином проводили реакцию поверхностных групп окисленного графена (карбоксильных, гидроксильных, эпоксидных) с КОН, в результате чего его поверхность приобретала отрицательный заряд и окружение из ионов K^+ . Проводимость пленок такого материала равна 690 См/м.

Органические дисперсии ВОГ без стабилизаторов и ПАВ получены в работе [69]. Предварительно диспергированный в водно-органической смеси (вода : ДМФА = 1:9) окисленный графен восстанавливали гидразином. Толщина графенов, по данным АСМ, — 0.7–0.8 нм. Проводимость материала, высушенного при комнатной температуре, составила 1690, а после отжига при $150^\circ C$ — 16400 См/м. Отношение С:О равнялось 11.

Сообщалось [73], что нагревание (50 – $90^\circ C$) окисленного графена в концентрированной щелочи приводит к удалению кислородсодержащих групп. Полученные дисперсии стабильны в течение нескольких суток. Механизм восстановления остается неясным, хотя предполагается, что он должен быть “обратным” по отношению к процессам окисления графита в сильных кислотах. Скорость реакции восстановления растет с увеличением рН среды.

С технологической точки зрения наиболее перспективен электрохимический метод восстановления оксида графена (графита), позволяющий реализовать практически любой необходимый восстановительный потенциал, но работ в этом направлении пока мало [74].

Наноленты графена могут применяться в различных технологических приложениях. У них с уменьшением ширины ленты плавно растут полупроводниковые свойства, вплоть до изолятора [75]. Также наноленты обладают большим отношением своего периметра к площади, соответственно и большим количеством активных краевых атомов углерода. Поскольку структура края графеновой поверхности типа “зигзаг” термодинамически нестабильна и более активна, то, изменяя структуру края вдоль наноленты на “зигзаг” или “кресло”, можно получать материал различной химической активности.

Наиболее простым и очевидным способом получения нанолент графена является раскрытие углеродных нанотрубок. В результате использования данного прекурсора образуются наноленты определенной ширины вдоль всей их длины. Это направление описывается в ряде обзорных работ [76].

В настоящее время самыми распространенными методами производства углеродных нанотрубок являются лазерная абляция, HiPco (High pressure carbon monoxide process), дуговой метод (arcdischarge) и метод CVD.

Идеальная нанотрубка — это цилиндр, полученный при свертывании плоской гексагональной сетки графита без швов. Взаимная ориентация гексагональной сетки графита и продольной оси нанотрубки определяет хиральность нанотрубки. Для получения нанотрубки (n, m) графитовую плоскость надо разрезать по направлениям пунктирных линий и свернуть вдоль направления вектора (рис. 6).

Хиральность — это стереохимическое свойство, означающее несовместимость объекта со своим зеркальным отображением. Хиральность характеризуется двумя целыми числами (m, n) , которые указывают местонахождение того шестиугольника сетки, который в результате свертывания должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Хиральность нанотрубки может быть также однозначно определена углом α , образованным направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором у соседних шестиугольников общая сторона. Имеется очень много вариантов свертывания нанотрубок, но среди них выделяются те, в результате реализации которых не происходит искажения структуры гексагональной сетки. Этим направлениям отвечают углы α 0° и 30° , что соответствует хиральности $(m, 0)$ и $(2n, n)$. Индексы хиральности однослойной нанотрубки опреде-

ляют ее диаметр: $d = (d_0/\pi) \cdot (3(n^2 + m^2 + nm))^{1/2}$, где $d_0 = 0.142$ нм — расстояние между атомами углерода в гексагональной сетке графита. Приведенное выше выражение позволяет по диаметру нанотрубки определить ее хиральность.

Классификация нанотрубок. Основная классификация нанотрубок проводится по способу сворачивания графитовой плоскости, который определяется двумя числами n и m , задающими разложение направления сворачивания на векторы трансляции графитовой решетки (рис. 6). По значению параметров (n, m) различают: прямые (ахиральные) нанотрубки «кресло» или «зубчатые» ($n=m$); зигзагообразные ($m=0$ или $n=0$); спиральные (хиральные) нанотрубки. По числу графеновых слоев выделяют: однослойные; многослойные (русская матрешка); спиральные (свернутый свиток). Нетрудно догадаться, что при зеркальном отражении (n, m) -нанотрубка переходит в (m, n) -нанотрубку, поэтому трубка общего вида зеркально не симметрична.

Различают также «металлические» и «полу-

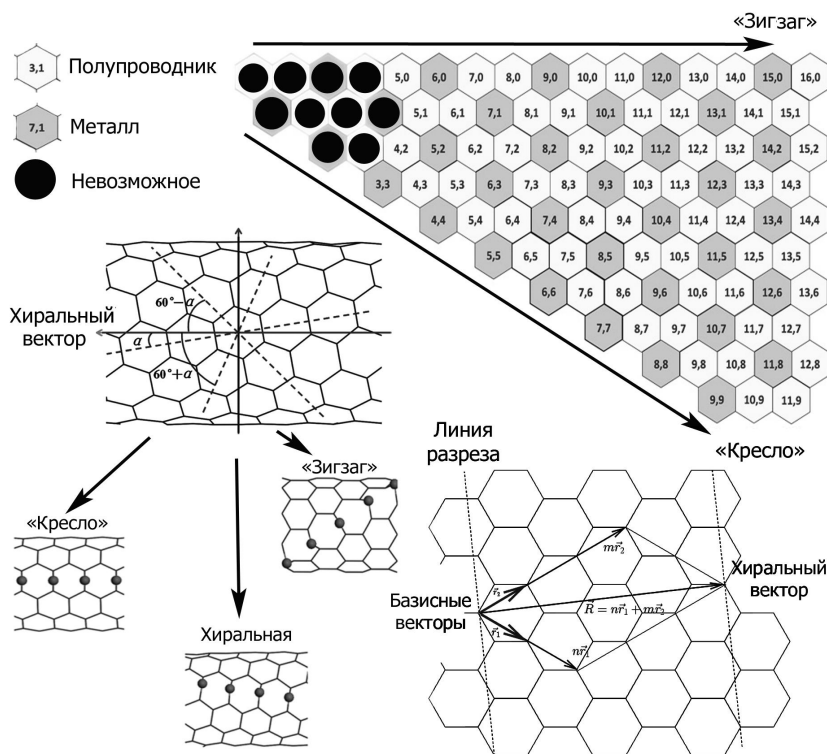


Рис. 6. Схема образования и проводимости нанотрубок разной хиральности (m, n) при сворачивании графенового листа в направлении хирального вектора.

Т а б л и ц а 1

Сводный обзор экспериментальных методов получения графеновых нанолент

Методы	Условия	Выход, %	Ширина, нм	Литера- тура
Химические	~330–373 К, раствор с окислителем $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ (модифицированный метод Хаммера)	~100	100–500	[79], [83]
Интеркаляция	~196 К, раствор Li/NH_3 интеркалят, отжиг ~1300 К;	~60	100–250	[84]
	~520 К, пары К, деинтеркаляция в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;	100	100–250	[85]
	~77 К, жидкость N_2 , резкий нагрев до 373 К, отжиг Ag ~1300 К	36	~162	[86]
Ультразвуковые	Нагрев при 773 К на воздухе, обработка ультразвуком в 1,2-дихлорэтаноле (с добавкой полимера)	2	10–30	[87], [88]
Плазменное травление	Обработка МУНТ в аргонной плазме (10 Вт, 40 мТор);	~20	10–20	[90]
	Si-подложка, CF_4 плазма;	—	6–7	[91]
	Si-подложка, повторная стадия, пассивации в SF_6 плазме и отжиг в H_2 плазме	—	~100	[92]
Каталитическое раскрытие наночастицами металлов	Si-подложка, Co- или Ni-наночастицы, гидрогенизация в Ag/H_2 при ~1120 К;	~5	15–40	[93]
	Si-подложка, Ni-наночастицы, гидрогенизация в Ag/H_2 при ~1100–1200 К	—	20–22	[94]
Микроволновое вскрытие	Водная среда, Pd-наночастицы (10 %), микроволновая обработка при ~473 К;	~4–8	1000–3000	[96]
	Ионная жидкость EMID- BF_4 , микроволновая обработка при ~573 К	>80	~100	[97]
Вскрытие лазерным излучением	Кварцевая подложка, мощность лазера ~200–350 мДж	60	60–160	[98]
Вскрытие нанотрубок сканирующим туннельным микроскопом	Подложка, МУНТ с привитой α -аминокислотой, глубокий вакуум	—	—	[99]
Электрическое разворачивание нанотрубок	Подложка, глубокий вакуум при ~3000 К	—	~45	[100]
Электрохимическое разворачивание нанотрубок	Раствор 0.5 М H_2SO_4 , анодная (0.7 В)/катодная (–0.7 В) поляризация в течение 6 ч	—	60–110	[24]

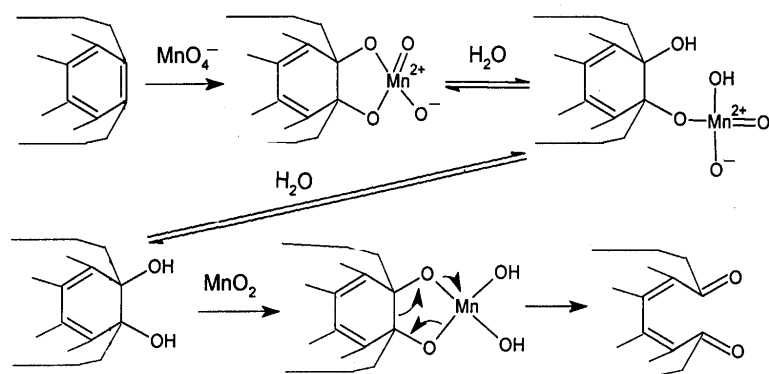
проводниковые” нанотрубки. С металлическим типом проводимости нанотрубки электропроводны даже при абсолютном нуле температур, в то время как проводимость нанотрубок полупроводникового типа равна нулю при абсолютном нуле и возрастает с повышением температуры. Трубка оказывается “металлической”, если $(n-m)/3 = 1, 2, 3, \dots, n$, в частности, такими являются все трубки типа “кресло”.

На данный момент в научной литературе приведено немногим более 10 эксперименталь-

ных методов получения графеновых нанолент из углеродных нанотрубок (табл. 1). Рассмотрим эти методы более подробно.

Химическое воздействие. В 1995 году Хван [77] сообщил о вскрытии концов углеродных нанотрубок (выход 85–91 %) нагреванием их в разбавленных растворах KMnO_4 (0.2 моль/л), OsO_4 и RuO_4 (75 ммоль/л) (нанотрубки, полученные дуговым методом и лазерной абляцией, на концах, как правило, закрыты углеродными конструкциями, имеющими пентагональное и геп-

тагональное строение). Был предложен механизм окисления связи C=C подобно окислению олефинов [78] до диола посредством образования сложного марганцевого эфира (см. схему). Далее диол окислялся MnO_2 с образованием кетогрупп и полным разрывом связи C=C. Воздействие реагентов с более высоким окислительно-восстановительным потенциалом ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{H}^+$ и $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}^+$) не приводило к раскрытию концов нанотрубок, что свидетельствует о кинетической природе окисления связи C=C перманганатом.



Тур и соавторы [79], действуя на МУНТ ($d = 40\text{--}80$ нм, 15–20 слоев), диспергированные в концентрированной серной кислоте, перманганатом калия (KMnO_4 : C = 5:1 по массе) 1 ч при комнатной температуре и 1 ч при $55\text{--}70^\circ\text{C}$, продольно развернули их с образованием окисленных графеновых нанолент с выходом почти 100 %. Наноленты длиной до 4 мкм имели ширину порядка сотен нанометров с различной толщиной до 30 графеновых слоев.

Описан механизм окисления [79], предложенный ранее Хваном, термодинамические предпосылки реакции перманганата калия с углеродными нанотрубками даны в работе [80]. Реакция с перманганатом калия протекает последовательно на соседних атомах, при этом происходит продольное разрезание нанотрубок, сопровождающееся их “распаковкой”, напоминающее растягивание молнии. В случае реакции с концентрированной азотной кислотой атака иона нитрония осуществляется по случайным участкам и нанотрубки рвутся хаотически.

Образующиеся окисленные графеновые наноленты отличаются высокой растворимостью в воде (12 г/л), спирте и других полярных растворителях. После такого “вскрытия” МУНТ на

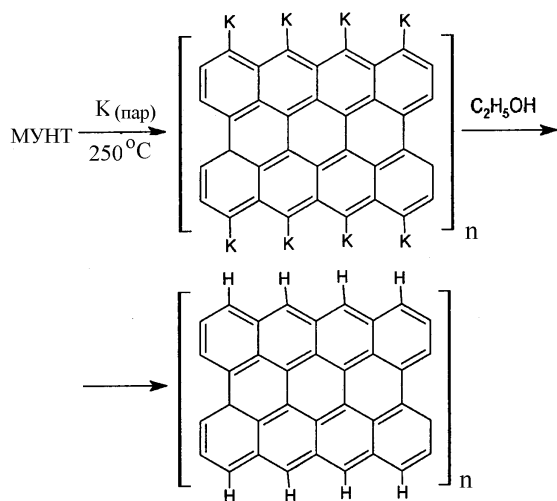
краях образовавшихся плоскостей графена находятся окисленные группы, присутствие которых может негативно сказаться на проводимости графеновых лент.

Реакция с гидразингидратом в присутствии додецилсульфата натрия обеспечивает восстановление нанолент и улучшение электрической проводимости [79]. В работе [81] авторы продемонстрировали использование описанной методики для создания графеновых полевых транзисторов, а также возможности ковалентного модифицирования нанолент [82]. Авторы статьи [83] указывают на синергетический эффект окислительной деструкции и интеркалирования при раскрытии тонкостенных углеродных нанотрубок по модифицированному методу Хаммерса.

Интеркалирование. Для продольного “разрыва” углеродных нанотрубок Кано-Маркес и соавторы [84] предлагают подход, основанный на одновременной интеркаляции Li и жидкого NH_3 в многослойные нанотрубки с последующим расщеплением под действием HCl , а затем термической обработкой при 1000°C . Они использовали CVD-выращенные МУНТ, диспергированные в сухом тетрагидрофуране (ТГФ) с последующим добавлением жидкого NH_3 (99.95 %), поддерживая в ванне сухим льдом температуру -77°C . Литий добавляли в соотношении 10:1 (Li:C) и в течение нескольких часов проводили интеркаляцию МУНТ. Предварительно проводилась “обрезка” и раскрытие концов нанотрубок в смеси $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$. Процесс начинался на дефектах, где проще происходит внедрение комплекса $\text{Li}(\text{NH}_3)_n$ и отщепление графеновых слоев. Конечными продуктами являются как графеновые наноленты, так и сложенные листы графена, выход достигает 60 %.

Авторы работы [85] предположили, что тепловое движение углеродного каркаса МУНТ в боковых стенках при повышенной температуре может создать достаточно большие отверстия для проникновения атомов щелочных металлов. Графен синтезировали в огнеупорной ампуле в вакууме (0.05 Торр) путем плавления калия над МУНТ. Процесс проходил в течение 14 ч при температуре 250°C с последующей деинтеркаляцией калия этанолом и получением про-

должно разрезанных МУНТ с выходом 100 % :



Группа Теронеса [86] продемонстрировала вскрытие допированных азотом МУНТ посредством интеркаляции жидкого азота и последующего термического удара. Чистые, допированные азотом МУНТ ($d \sim 54\text{--}74$ нм) синтезировали CVD-методом в инертной аргоновой атмосфере, несущей аэрозоль раствора, состоящего из 5 % мас. ферроцена в 95 % мас. бензиламина, с расходом 2.5 л/мин при 825 °С. Кислотную обработку проводили, добавляя 200 мг нанотрубок в 30 мл раствора $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (3:1) и воздействуя ультразвуком 6 ч. Полученный раствор фильтровали, промывали деионизированной водой и сушили. Затем нанотрубки опускали в сосуд с жидким азотом на 5 мин. Резкая распаковка заключалась в добавлении кипящей воды к смеси нанотрубок и жидкого азота, температура изменялась от -200 до 45 °С за 5–10 с после добавления кипятка. Дисперсию выдерживали под ультразвуком при 80 °С 30 мин. Термическую обработку расслоившихся нанотрубок выполняли при 1000 °С в атмосфере аргона 1 ч.

Выход нанолент составил 46 %, из них 10 % — частично раскрытые нанотрубки и 36 % с атомно совершенными ровными краями, средняя ширина — 162 нм. Полученные наноленты слабо окислены, преимущественно одно-, двухслойные, площадь поверхности — $45.7 \text{ м}^2/\text{г}$ (БЭТ), исходных нанотрубок — $32.9 \text{ м}^2/\text{г}$ (БЭТ). Метод экономичен и прост.

Механизм распаковки многослойных нанотрубок аргументирован моделированием с использо-

ванием молекулярной динамики и теории функционала плотности.

Ультразвуковое раскрытие углеродных нанотрубок. Согласно методу Цзяо и соавторов [87] предлагается двустадийное разворачивание многослойных нанотрубок: сначала трубки нагревают при 500 °С на воздухе, что приводит к окислению стеночных дефектов и концов нанотрубок, а затем проводится диспергирование ультразвуком в 1,2-дихлорэтаноле в присутствии поли(*m*-фениленвинилена-со-2,5-диоктилоркси-*n*-фениленвинилена), во время которого прокаленные нанотрубки эффективно разворачиваются, начиная с дефектных мест, с образованием нанолент (выход — 2 %). Одно-, двух- и трехслойные наноленты имели ширину 10–30 нм. По данным Хе [88] этот метод позволяет получать большое количество графеновых нанолент с прямыми кромками, при неровности краев менее 1 нм.

Авторы [89] продемонстрировали обратное превращение окисленных графеновых листов в растворимые нанотрубки действием ультразвука на оксид графена в 70 %-й азотной кислоте.

Плазменное травление. В работе Цзяо и соавторов [90] предлагается наносить суспензию чистых МУНТ (диаметр $\sim 4\text{--}18$ нм) на кремниевую подложку, предварительно обработанную в 3-аминопропилтриэтоксисилане. Затем на субстрат с МУНТ наносили раствор полиметилметакрилата (ПММА, 5 % в анизоле) методом плакирования вращением (*spin-coated*) (3000 об/мин) 1 мин с последующей сушкой при 170 °С в течение 2 ч. Далее пленку ПММА/МУНТ отслаивали от подложки в растворе 1 М КОН при 80 °С, травили в аргоновой плазме (10 Вт, 40 мТорр), при этом часть “незащищенных” полимером атомов углерода уходила и получались наноленты (шириной 10–20 нанометров). Матрицу ПММА удаляли в парах ацетона (рис. 7). Авторы [90] утверждают, что, варьируя толщину полимерного покрытия и время воздействия аргона, можно добиться получения лент (в том числе и многослойных) определенной ширины и с очень ровными краями (выход до 40 %).

Валентини [91] также продемонстрировал раскрытие нанотрубок под действием плазмы CF_4 . Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) диспергировали ультразвуком 1 ч в ацетонитриле (10 г/л). Дисперсию наносили на кремниевую подложку и сушили 2 ч при 70 °С. Поверхност-

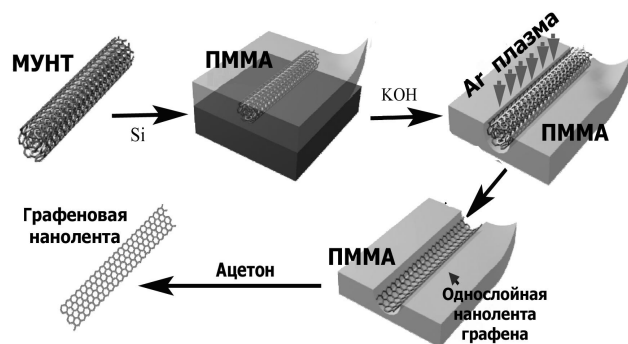


Рис. 7. Схема получения графеновых нанолент из углеродных нанотрубок методом плазменного травления.

ную плазменную обработку ОУНТ проводили при комнатной температуре 8 мин при входящей ВЧ-мощности 4 Вт и 1 мин при 15 Вт разложенным CF_4 , используя разработанный высокочастотный (13.56 МГц) плазменный генератор. Расход CF_4 составлял $20 \text{ см}^3/\text{мин}$. Таким образом получали фторированные монослойные нанополосы графена (11 % ат. F) шириной 6–7 нм.

В работе [92] авторы показали раскрытие МУНТ, используя двухстадийную плазменную обработку: пассивацию SF_6 и травление H_2 . Выращенные на кремниевой подложке CVD методом МУНТ ($d = 30\text{--}60 \text{ нм}$) приводили в горизонтальное положение, затем пассивировали газами $\text{O}_2/\text{H}_2/\text{SF}_6$ (расход $230/13/620 \text{ см}^3/\text{мин}$) в течение 30 с при мощности плазменного потока 100 Вт. Последующее травление вели плазмой водорода ($100 \text{ см}^3/\text{мин}$) мощностью 100 Вт длительностью 1 мин. Описанные действия повторяли многократно для полного раскрытия МУНТ. Были получены наноленты графена шириной около 100 нм, высотой — 3–7 нм.

Каталитическое раскрытие УНТ наночастицами металлов. Элиас и соавторы [93] продемонстрировали раскрытие углеродных нанотрубок каталитической гидрогенизацией наночастицами переходных металлов (Co и Ni) (рис. 8). Для формирования наночастиц Co МУНТ 1 мин диспергировали ультразвуком в 3 % мас. метанольном растворе CoCl_2 . Далее дисперсией покрывали кремниевую подложку, сушили ее при комнатной температуре и отжигали при 500°C 1 ч. Наночастицы Ni наносили магнетронным

распылением импульсным током в течение 5 с в плазме Ar (10^{-7} Торр) на вертикально ориентированные МУНТ на кремниевой подложке. Каталитическую гидрогенизацию углерода вели при 850°C 30 мин с использованием газовой смеси Ar/ H_2 (90:10 по объему). Наноленты имели ширину 15–40 нм и длину 100–500 нм, выход полностью раскрытых нанотрубок — 5 %. Наночастицы Ni проявили лучшую эффективность в раскрытии нанотрубок.

Авторы работы [94] вскрывали МУНТ ($d \sim 50 \text{ нм}$, длиной несколько микрон) каталитической гидрогенизацией наночастицами Ni. Нанотрубки 90 мин диспергировали ультразвуком (0.8 г/л) в метанольном растворе NiCl_2 (2 моль/л). Дисперсию наносили на кремниевую подложку и сушили при комнатной температуре, далее 1 ч отжигали при 500°C (скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$) в атмосфере Ar/ H_2 (95:5 по объему) при расходе газа 1.3 л/мин. Затем, с такими же параметрами, разогревали и отжигали при $750\text{--}1000^\circ\text{C}$ 20 мин. Были получены 1–2-слойные наноленты графена шириной 20–22 нм и длиной 0.7–1 мкм. Указано, что при 800°C начинается процесс раскрытия нанотрубок, а длина продольного разреза трубки имеет параболическую зависимость от размера наночастиц Ni.

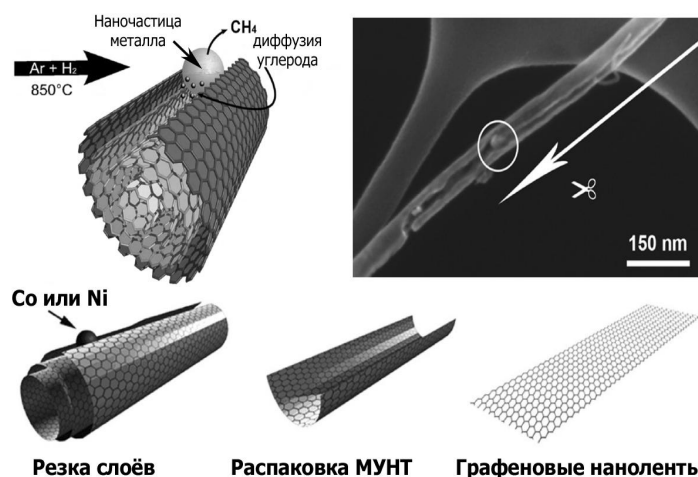


Рис. 8. СЭМ-микрофотография и схема разрезания МУНТ вдоль их оси металлическими наночастицами.

Ван и соавторы [95] провели расчетное моделирование процесса раскрытия ОУНТ переходными металлами путем гидрирования в во-

дородной атмосфере при низких температурах (200–300 °С). Исходя из энергетического барьера обрыва связи С–С переходным металлом, можно построить ряд металлов по эффективности раскрытия углеродных нанотрубок в порядке убывания: Ni > Co > Fe > Pt > Pd > Mn.

Микроволновое вскрытие нанотрубок. В работе [96] одно-, двух- и многослойные нанотрубки покрывали наночастицами палладия (10 % Pd) и подвергали микроволновой обработке в водной среде (мощность излучения 300 Вт, при 200 °С) 1–2 ч. Суспензию графена отделяли от катализатора и непрореагировавших нанотрубок декантацией либо экстракцией толуолом. Продукты состояли из графеновых слоев в 3–20 листов шириной 1–3 мкм. Такие размеры, вероятно, являются результатом “самосшивания” небольших листов и нанолент с минимизацией поверхностной энергии системы. Выход графеновых нанолент составил 4–8 % мас. Методом ПЭМ подтверждено отсутствие частиц катализатора (Pd) в графеновых листах; это дает повод предположить, что наночастицы палладия закрепляются на дефектных участках неразвернутых нанотрубок. Высушенный графеновый материал редиспергировали в системе вода–толуол и восстанавливали NaBH_4 при 80 °С.

Отмечена важность кислородсодержащей жидкой среды. Метод перспективен для получения допированных графенов из допированных нанотрубок и указывает на возможность синтеза композитов нанотрубки–графен.

Авторы статьи [97] продемонстрировали получение нанолент воздействием микроволнового излучения на МУНТ в ионной жидкости, содержащей фтор-ионы. Высокочистые МУНТ (99 %, диаметром 10–15 нм, средней длиной 200 мкм, CVD-метод) гомогенизировали 30 мин ультразвуком в 1-этил-3-метил имидазол тетрафторборате (0.17 % мас.) и опускали в микроволновый реактор (мощность излучения 700 Вт, длительность 4 мин). Реагирующая смесь разогревалась микроволнами до 300 °С. Остывшую смесь диспергировали 30 мин ультразвуком в ацетонитриле, затем фильтровали на ААО (алюминиевой анодно оксидированной) мембране, промывали метиловым спиртом и сушили. Таким путем были получены фторсодержащие наноленты средней шириной 100 нм с выходом более 80 %.

Вскрытие нанотрубок лазерным излучением. Рао и соавторы [98] продемонстрировали расщепление МУНТ, нанесенных на кварцевое стекло, воздействием излучения эксимерного лазера (Lambda Physik KrF excimer laser, 248 нм, 30 нс). Суммарная мощность облучения варьировалась количеством импульсов и составляла 200–350 мДж. Такое воздействие обеспечивало 60 %-й выход нанолент графена шириной 60–160 нм.

Вскрытие нанотрубок сканирующим туннельным микроскопом. Павия с соавторами [99] произвел вскрытие углеродных нанотрубок, модифицированных α -аминокислотой в параформальдегиде, воздействуя зондом высоковакуумного сканирующего туннельного микроскопа. Предложена модель процесса, основанная на возмущении π -сопряженных связей атомов углерода вдоль нанотрубки.

Электрическое разворачивание нанотрубок. Авторы работы [100] предлагают разворачивать углеродные нанотрубки до графена, пропуская электрический ток через них. Предварительно МУНТ ($d \approx 30$ нм) нанесли на алюминий. В исследовании используется подвижный вольфрамовый зонд туннельного электронного микроскопа, который контактирует с МУНТ. Разворачивание наружных стенок индуцируется с помощью приложенного электрического тока через контакт электрода с нанотрубкой. Скорость разворачивания составляла 1–10 нм/с. Получены наноленты шириной приблизительно 45 нм и длиной около 300 нм.

Электрохимическое разворачивание нанотрубок. Группа Пиллай [24] показала возможность электрохимического разворачивания МУНТ ($d \approx 40$ –60 нм) путем последовательной анодной (0.7 В) и катодной (–0.75 В) поляризации, относительно ртутно-сульфатного электрода сравнения. Использовались электроды, приготовленные из МУНТ в 0.5 М H_2SO_4 . Длительность анодной/ катодной поляризации — 6 ч. Были синтезированы наноленты графена с хорошим выходом шириной 60–110 нм, длиной несколько микрон.

Разворачивание нанотрубок высокотемпературным гидрированием. Еще один метод распаковки УНТ до графеновых нанолент предложили авторы работы [101]. Длительным (78 ч) гидрированием УНТ в водородной атмосфере при 50 Бар, в температурном интервале 400–550 °С,

происходит разворачивание нанотрубок. ОУНТ были синтезированы CVD-методом разложением СО на аэрозоле частиц железа, полученных пиролизом паров ферроцена. Наночастицы катализатора чаще всего прикрепляются в конце нанотрубки и, вероятно, выступают в качестве отправных точек для распаковки нанотрубок.

Химический синтез ВОГ из МУНТ и его электрокаталитические характеристики. Исходя из стандартных окислительно-восстановительных потенциалов углерода [102] (табл. 2), для его окисления в кислой среде необходимо использовать

Т а б л и ц а 2

Стандартные электродные потенциалы углерода в воде при 298 К [102]

Кислая среда, рН 0	E^0 , В	Щелочная среда, рН 14	E^0 , В
$C_{(s)}, H^+/CH_3OH$	-320	$C_{(s)}/CH_3OH, OH^-$	-1.148
$C_{(s)}, H^+/CH_4$	0.089	$C_{(s)}/CH_{4(g)}, OH^-$	-0.6965
$H_2CO_3, H^+/C_{(s)}$	0.27	$CO_3^{2-}/C_{(s)}, OH^-$	-0.766
$HCHO_2, H^+/C_{(s)}$	0.528	$CHO_2^-/C_{(s)}, OH^-$	-0.603
$CO_{(g)}, H^+/C_{(s)}$	0.5184		
$CO_2, H^+/C_{(s)}$	0.229		
$CO_{2(g)}, H^+/C_{(s)}$	0.2073		

окислители с потенциалами более электроположительными, чем +0.528 В. Можно предположить, что в щелочной среде для окисления углерода необходим потенциал электроположительнее -0.603 В. Наиболее известные сильные окислители (рН < 7/рН > 7) — $KMnO_4$ (+1.69/+0.588 В); озон (+2.075/+1.247 В); $Cr_2O_7^{2-}$ (+1.36 В/—); OsO_4 (+1.02/+0.17 В); FeO_4^{2-} (+2.07/+0.8 В), а также ряд других [102]. Однако если процесс разрыва углеродных связей в нанотрубках обусловлен кинетическими ограничениями, то использование термодинамической редокс-шкалы для данного процесса не применимо.

Исходя из стандартных окислительно-восстановительных потенциалов реакций [102], для максимального восстановления окисленного графена в щелочной среде необходимо использовать восстановители с потенциалами меньшими, чем -1.148 В, а в кислой среде — с потенциалами меньшими, чем -0.320 В. Такими восстанови-

телями также могут быть атомарный водород, цинк, магний и другие.

Типичным восстановителем для оксида графена является гидразин [79], имеющий стандартный окислительно-восстановительный потенциал в щелочной среде $E = -1.16$ В [102]. Нами [64] было показано, что в щелочной среде для получения восстановленного оксида графена может применяться гипохлорит натрия ($E = -1.51$ В) [102], а также сульфит натрия ($E = -0.936$ В) [102]. Данные восстановители нетоксичны, что является их преимуществом.

Для синтеза окисленного графена применяли модифицированный метод Хаммерса [37, 79]. В качестве прекурсора использовали многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), средний диаметр которых составлял ~10–30 нм, удельная поверхность — 230 м²/г (по методу БЭТ). 1 г МУНТ диспергировали 1 ч перемешиванием в 300 мл концентрированной серной кислоты, добавляя 5 г $KMnO_4$ при температуре, не превышающей 17 °С. Смесь нагревали на водяной бане до 55 °С за 30 мин и выдерживали 1 ч. Затем температуру раствора доводили до 65 °С и оставляли остывать до комнатной температуры. Для предотвращения образования диоксида марганца полученную смесь разбавляли в 400 мл бидистиллированной воды со льдом, которая содержала 5 мл 30 %-й H_2O_2 . Затем смесь фильтровали на узкопористом бумажном фильтре, осадок диспергировали в бидистиллированной воде.

Для восстановления отбирали две пробы. Одну пробу окисленного продукта восстанавливали щелочным раствором гипохлорита натрия (рН 11, 0.14 моль), другую — щелочным раствором сульфита натрия (рН 11, 0.14 моль). Восстановленное вещество отфильтровывали на узкопористом бумажном фильтре, после чего отделяли от фильтра и высушивали в сушильном шкафу при температуре 140 °С в течение 3 ч.

Твердый фильтрат исследовали с помощью электронной микроскопии и рентгенофазового анализа, жидкий — методами спектральной фотометрии. На рис. 9 приведены рентгенограммы восстановленных продуктов. Как следует из анализа рентгенограмм ВОГ, он сначала расслаивается на отдельные пластинки, а затем агрегируется, основной пик наблюдается при $2\theta \approx 23-24^\circ$ [2]. Анализ литературных данных

дает возможность оценить расстояние между слоями как 3.7–3.8 Å [2].

На рис. 10 приведены микрофотографии ВОГ с использованием различных восстановителей. На рис. 11 показан спектр поглощения щелочной дисперсии (рН 11) ВОГ в диапазоне 200–800 нм. Как видно, пик поглощения дисперсии ВОГ находится в диапазоне от 231 до 270 нм [55]. Основной пик при ~250 нм связан с π - π^* -пере-

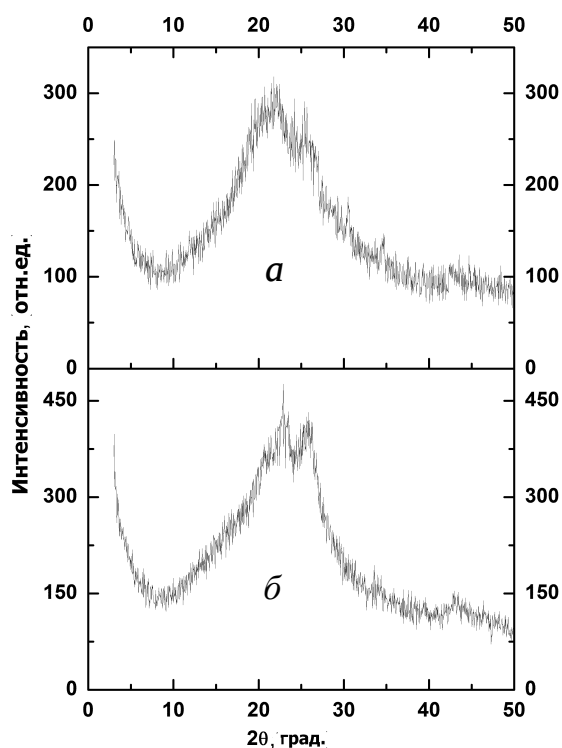


Рис. 9. Рентгенограмма образцов оксида графена, восстановленного гипофосфитом (а) и сульфитом натрия (б).

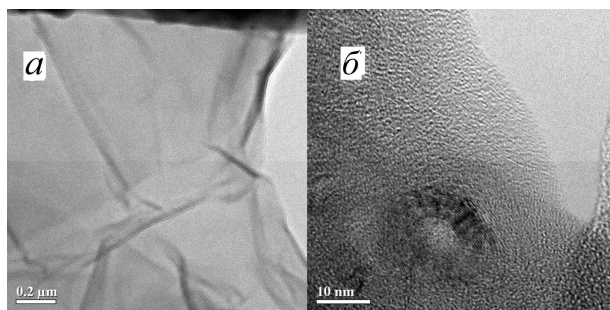


Рис. 10. Микрофотографии образцов оксида графена, восстановленного сульфитом натрия (а) и гипофосфитом натрия (б).

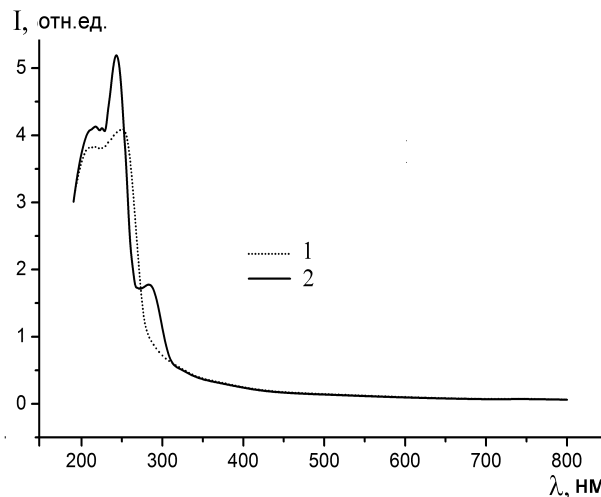


Рис. 11. Спектры поглощения оксида графена, восстановленного гипофосфитом (1) и сульфитом натрия (2). Здесь и на рис. 12 толщина кюветы — 1 см.

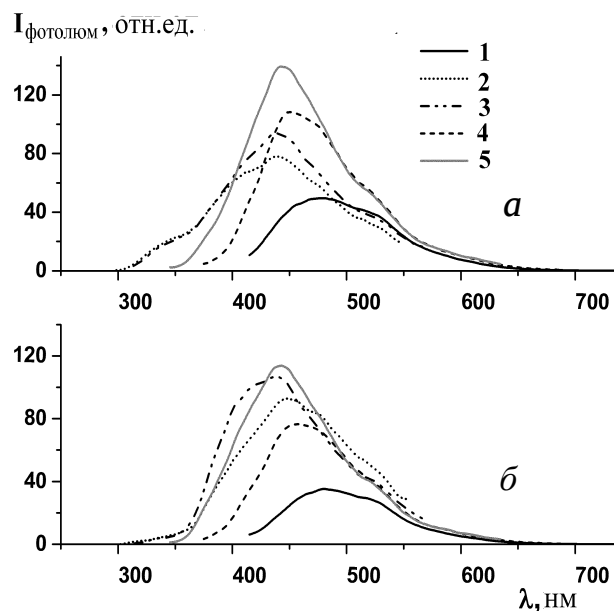


Рис. 12. Спектры фотолюминесценции оксида графена, восстановленного сульфитом натрия (а) и гипофосфитом натрия (б). λ = 400 (1), 285 (2), 300 (3), 360 (4), 330 (5).

ходом связей C–C и C=C в области sp^2 -гибридизации, а перегиб при ~300 нм — с переходом в область sp^3 -гибридизации связи C=O [103].

На рис. 12 представлены эмиссионные спектры флуоресценции дисперсии ВОГ в щелочной среде (рН 11) с длиной волны возбуждения λ = 285–400 нм. Пики фотолюминесценции распо-

ложены в области коротких длин волн ($\lambda = 430\text{--}450\text{ нм}$), что соответствует водной дисперсии восстановленного оксида графена [103].

Таким образом, при изучении спектров поглощения и спектров фотолюминесценции дисперсии ВОГ, а также анализа электронных микрофотографий и сравнения пиков на рентгенограммах с литературными данными можно сделать вывод, что по приведенной выше методике получают нанолиты восстановленного оксида графена.

Электрокаталитические характеристики ВОГ. Восстановленный оксид графена был изучен в качестве электродного материала кислородного электрода топливного элемента. Прессованием изготовили двухслойные кислородные электроды, где ВОГ применялся в качестве активного слоя. Исследования проводили на макете топливного элемента с щелочным электролитом [104]. Для сравнения изготовили электроды с активным слоем из исходных МУНТ.

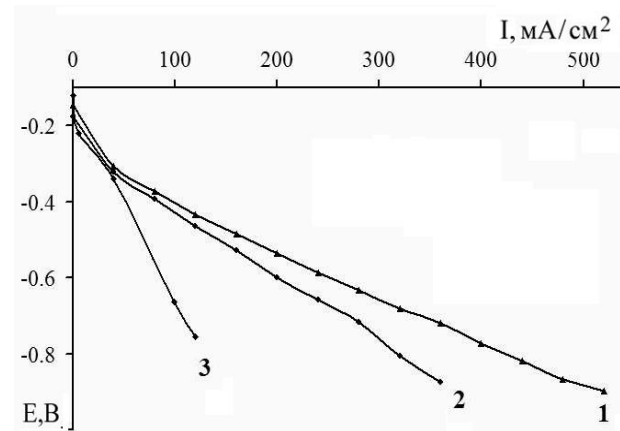


Рис. 13. Вольт-амперные характеристики кислородных электродов с активным слоем (0.02 г/см^2) на основе оксида графена, восстановленного: 1 — гипофосфитом натрия; 2 — сульфитом натрия. Кривая 3 — исходные многостенные углеродные нанотрубки.

На изготовленных кислородных электродах измерялись вольт-амперные характеристики. На рис. 13 представлены зависимости потенциала от плотности тока для кислородных электродов на основе оксида графена, восстановленного гипофосфитом (Г-ВОГ) и сульфитом натрия (С-ВОГ). Для сравнения на этом рисунке (кривая 3) приведены характеристики электродов с исходными МУНТ. Лучшими являются кислородные

электроды на основе Г-ВОГ. Полученные результаты можно объяснить тем, что окислительно-восстановительный потенциал сульфита натрия более электроположительный, чем у гипофосфита натрия.

Установлено, что вольт-амперные характеристики в реакции восстановления кислорода для электрода из ВОГ-ГН в 3–4 раза превосходят характеристики электрода из исходных МУНТ. Также электроды на основе ВОГ имеют лучшие характеристики, чем у нанокompозита МУНТ— MnO_2 , что следует из сравнения с данными, приведенными в работе [104]. Характеристики кислородных электродов на основе восстановленного оксида графена были стабильны в процессе полугодовых испытаний.

Оценка электрокаталитических характеристик нанокompозитов для кислородных электродов. Не существует единой теории, позволяющей описать электрокаталитические процессы. Поэтому, основываясь на описанных в литературе подходах [105], можно предложить следующее: в основе всех электрокаталитических процессов лежит компромиссный потенциал электрохимических реакций на электроде, состоящем из катализатора и носителя. Величина этого компромиссного потенциала зависит от потенциалов и токов обмена электрохимических реакций, происходящих параллельно на этом электроде. Если предположить, что адсорбция реагента и присоединение электронов локализуются и протекают либо на катализаторе, либо на носителе, а реагенты диффундируют через границу раздела катализатор—носитель, то, подбирая соответствующую пару катализатор—носитель, можно влиять на электрокаталитические свойства такого электрода. Для проверки этого предположения в качестве модельного материала были выбраны многостенные углеродные нанотрубки, которые, как и графен, обладают относительно небольшой энергией адсорбции молекулярного кислорода.

В качестве катализатора использовали металлы — Pt, Ni, Pb и оксиды — марганца, молибдена, хрома, кобальта и ниобия. Катализаторы были нанесены согласно разработанным нами электрохимическим и химическим методам [104], средний размер частиц $\sim 10\text{--}15\text{ нм}$.

На рис. 14 приведены зависимости потенциала от плотности тока для кислородных электродов с активной массой на основе композитов

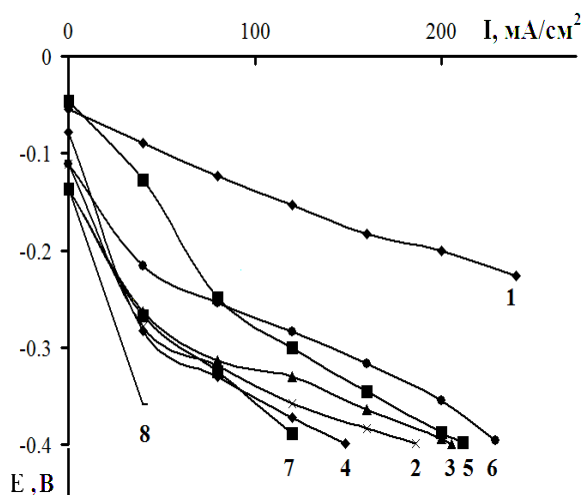


Рис. 14. Зависимость потенциала от плотности тока для кислородных электродов с активным слоем (0.02 г/см^2) на основе композитов из МУНТ с нанесенным катализатором, 10 % мас.: 1 — платины; 2 — оксида молибдена; 3 — оксида ниобия; 4 — оксида кобальта; 5 — диоксида марганца; 6 — свинца; 7 — оксида хрома; 8 — никеля.

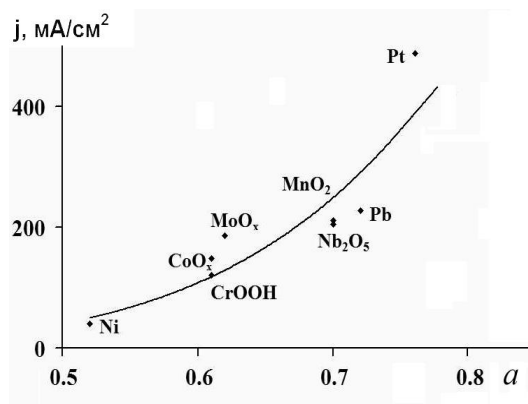


Рис. 15. Зависимость каталитической активности кислородных электродов на основе композитов из МУНТ с нанесенным катализатором от величины коэффициента a . $R^2 = 0.8845$, $y = 1722.3x^{5.4176}$.

из углеродных нанотрубок с нанесенными катализаторами. Получены поляризационные кривые выделения кислорода на этих катализаторах и рассчитаны коэффициенты a для уравнения Тафеля (при малых значениях плотностей тока и поляризации). На рис. 15 показана зависимость плотности тока от коэффициента a , согласно экспериментальным данным. Как видно из рисунка, наблюдается корреляция между величи-

ной коэффициента a и плотностью тока на нанокompозитах на основе МУНТ в реакции восстановления кислорода: чем больше a , тем лучше электрохимические характеристики электрода.

Если предположить различную локализацию стадий электрохимического процесса на поверхности гетерогенной системы катализатор—носитель с разными энергетическими барьерами, то, подбирая соответствующую пару катализатор—носитель, можно изменять каталитическую активность этой композиции. Нами найдено, что для реакции восстановления кислорода в щелочном электролите на углеродном носителе, например, графене или углеродных нанотрубках, обладающих в данной среде малым перенапряжением выделения кислорода, в качестве катализатора необходимо использовать материал с высоким перенапряжением выделения кислорода. На основании этого можно проводить целенаправленный синтез или подбор каталитических материалов для химических источников тока, а также для других электрохимических систем и реакций.

Благодаря своим уникальным свойствам в настоящее время графен [12] начал применяться в фотоэлектрохимических преобразователях [106], суперконденсаторах [107], литий-ионных аккумуляторах и источниках тока [108], в качестве носителя катализатора для электродов топливных элементов [109].

ВЫВОДЫ. Дан обзор методов синтеза восстановленного оксида графена из многостенных углеродных нанотрубок. Приведены методы получения графена, исследования свойств и применение его как электродного материала для кислородных электродов химических источников тока. Рассмотрены методы получения из углеродных нанотрубок нанолент оксида графена и его восстановления. Даны рекомендации по подбору окислителей и восстановителей на основе электрохимического подхода. В качестве восстановителей предложены гипофосфит и сульфит натрия. Установлено, что вольт-амперные характеристики в реакции восстановления кислорода для электрода из оксида графена, восстановленного гипофосфитом натрия, превосходят характеристики электрода из исходных многостенных углеродных нанотрубок. Разработан метод выбора катализаторов, которые можно наносить

на графен и получают эффективные нанокомпозитные материалы для кислородных электродов химических источников тока.

РЕЗЮМЕ. Представлено огляд сучасного стану досліджень в області графену — двовимірної гексагональної структури, складеної з атомів вуглецю. Розглянуто структурні особливості графена і основні методи його одержання, способи ідентифікації, хімічні властивості. Приділено особливу увагу хімічним методам синтезу графеноподібних матеріалів з вуглецевих нанотрубок. Досліджено електрохімічні характеристики відновленого оксиду графену в газодифузійному кисневому електроді. Встановлено, що електрохімічні характеристики електродів з відновленого оксиду графену залежать від окислювально-відновної здатності застосовуваних реагентів. Отриманий відновлений оксид графена є перспективним електродним матеріалом.

SUMMARY. The current status of research in the field of graphene — a two-dimensional hexagonal structure composed of carbon atoms was presented. The structural features of graphene and basic methods of its preparation, methods of identification, and chemical properties were considered. Much attention is paid to chemical methods of synthesis of graphene materials from carbon nanotubes. The electrochemical characteristics of reduced graphene oxide in the gas-diffusion oxygen electrode were investigated. It is found that the electrochemical characteristics of the electrodes from the reduced graphene oxide depended of the redox ability used reagents. It is shown that the obtained reduced graphene oxide is a promising electrode material.

ЛИТЕРАТУРА

1. Iijima S. // Nature. -1991. -**354**. -P. 56—58.
2. Geim A.K., Novoselov K.S. // Nat. Materials. -2007. -**6**. -P. 183—191.
3. Chan R.W., Harris B. // Nature. -1969. -**221**. -P. 132—141.
4. Peierls R.E. // Ann. I. H. Poincare. -1935. -**5**. -P. 177—222.
5. Landau L.D. // Phys. Z. Sowjet union. -1937. -**11**. -P. 26.
6. Meyer J.C., Geim A.K., Katsnelson M.I. et al. // Solid State Commun. -2007. -**143**. -P. 101—109.
7. Bunch J.S., Zande A.M., Verbridge S.S. et al. // Science. -2007. -**26**. -P. 490—493.
8. Fitzer E., Kochling K.-H., Boehm H.P., Marsh H. // Pure Appl. Chem. -1995. -**67**. -P. 473—506.
9. Ferrari A.C. // Solid State Commun. -2007. -**143**. -P. 47—57.
10. Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardasi V. et al. // Phys. Rev. Lett. -2006. -**97**. -P. 187401—187405.
11. Obratsova E.A., Osadchy A.V., Obratsova E.D. et al. // Phys. Status Solidi. B. -2008. -**245**. -P. 2055—2059.
12. Allen M.J., Tung V.C., Kaner R.B. // Chem. Rev. -2010. -**110**. -P. 132—145.
13. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, surface area, & porosity. -London: Academ. Press, 1982.
14. Dubinin M.M. // Russ. Chem. Rev. -1982. -**51**, № 7. -P. 605—611.
15. Khrushcheva E.I., Tarasevich M.R. // Ibid. -1978. -**47**, № 5. -P. 416—424.
16. Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Shkolnikov E.I., Bagotzky V.S. // Dokl. Akad. Nauk SSR. -1977. -**232**, № 3. -P. 603—606.
17. Soldano C., Mahmood A., Dujardin E. // Carbon. -2010. -**48**. -P. 2127—2150.
18. Eizenberg M., Blakely J.M. // Surf. Sci. -1979. -**82**. -P. 228—236.
19. Oshima C., Nagashima A. // J. Phys.: Condens. Materials. -1997. -**9**. -P. 1—20.
20. Berger C., Song Z., Li X. et al. // Science. -2006. -**312**. -P. 1191—1196.
21. Subrahmanyam K.S., Panchakarla L.S., Govindara A., Rao C.N.R. // J. Phys. Chem. -2009. -**113**. -P. 4257—4259.
22. Zhi L., Mullen K. // J. Materials Chem. -2008. -**18**. -P. 1472—1484.
23. Loh K.P., Bao Q., Ang P.K., Yang J. // Ibid. -2010. -**20**. -P. 2277—2289.
24. Shinde D.B., Debgupta J., Kushwaha A. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2011. -**133**. -P. 4168—4171.
25. Green A.A., Hersam M.C. // J. Phys. Chem. Lett. -2010. -**1**. -P. 544—549.
26. Bae S., Kim H., Lee Y. et al. // Nat. Nanotech. -2010. -**5**. -P. 574—578.
27. Coleman J.N. // Adv. Funct. Materials. -2009. -**19**. -P. 3680—3695.
28. Lotya M., Hernandez Y., King P.J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2009. -**131**. -P. 3611—3620.
29. Hernandez Y., Lotya M., Rickard D. et al. // Langmuir. -2010. -**26**. -P. 3208—3213.
30. Dong X., Shi Y., Zhao Y. et al. // Phys. Rev. Lett. -2009. -**102**. -P. 135501—135505.
31. Margine E.R., Bocquet M.L., Blase X. // Nano Lett. -2008. -**8**. -P. 3315—3319.
32. Donnet J.B. // Carbon. -1968. -**6**. -P. 161—165.
33. Dreyer D.R., Park S., Bielawski W., Ruoff R.S. // Chem. Soc. Rev. -2010. -**39**. -P. 228—240.
34. Schafheutl C. // J. Prakt. Chem. -1840. -**21**, № 1. -P. 129—157.
35. Brodie B.C. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. -1859. -**149**. -P. 249—259.
36. Staudenmaier L. // Ber. Dtsch. Chem. Ges. -1898. -**31**, № 2. -P. 1481—1487.
37. Hummers W.S.Jr., Offeman R.E. // J. Amer. Chem. Soc. -1958. -**80**, № 6. -P. 1339.
38. Kovtyukhova N.I., Ollivier P.J., Martin B.R. et al. // Chem. Materials. -1999. -**11**. -P. 771—778.
39. Lerf A., He H., Forster M., Klinowski J. // J. Phys.

- Chem. B. -1998. -**102**. -P. 4477—4482.
40. Szabo T., Berkesi O., Forgo P. et al. // Chem. Materials. -2006. -**18**. -P. 2740—2749.
 41. Thiele H. // Z. anorg. Chem. -1930. -**190**. -P. 145—160.
 42. Franklin R.E. // J. Chim. Phys. -1953. -**50**. -P. 26.
 43. Boer J.H., Doom A.B.C. // Proc. K. Ned. Akad. Wet. B. -1958. -**61**. -P. 302—308.
 44. Ubbelohde A.R., Lewis F.A. Graphite and its crystal compounds. -Oxford: Clarendon Press, 1960.
 45. Hofmann U. // Erg. d. exakt. Naturwiss. -1939. -**18**. -P. 229—256.
 46. Ruess G. // Monatshefte fur Chemie. Bd. -1946. -**76**, № 3—5. -P. 381—417.
 47. Scholz W., Boehm H.P. // Z. anorg. allg. Chem. -1969. -**369**. -P. 327—340.
 48. Nakajima T., Matsuo Y. // Carbon. -1994. -**32**, № 3. -P. 469—475.
 49. Gao W., Alemany L.B., Ci L., Ajayan P.M. // Nat. Chem. -2009. -**1**. -P. 403—408.
 50. Boehm H.P., Clauss A., Fischer G.O., Hofmann U. // Carbon. -1962. -**5**. -P. 73—80.
 51. Stankovich S., Piner R.D., Chen X. Q. et al. // J. Materials Chem. -2006. -**16**. -P. 155—158.
 52. Boukhalval D.W., Katsnelson M.I. // J. Amer. Chem. Soc. -2008. -**130**. -P. 10697—10701.
 53. Patil A.J., Vickery J.L., Scott T.B., Mann S. // Adv. Materials. -2009. -**21**. -P. 3159—3164.
 54. Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D. et al. // Carbon. -2007. -**45**. -P. 1558—1565.
 55. Li D., Muller M.B., Gilje S. et al. // Nat. Nanotechnol. -2008. -**3**. -P. 101—105.
 56. Lomeda J.R., Doyle C.D., Kosynkin D.V. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2008. -**130**. -P. 16201—16206.
 57. Dong X., Su C.Y., Zhang W. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. -2010. -**12**. -P. 2164—2169.
 58. Tung V.C., Allen M.J., Yang Y., Kaner R.B. // Nat. Nanotechnol. -2009. -**4**. -P. 25—29.
 59. Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B. et al. // Nature. -2006. -**442**. -P. 282—286.
 60. Wang G., Yang J., Park J. et al. // J. Phys. Chem. C. -2008. -**112**. -P. 8192—8195.
 61. Shin H.-J., Kim K.K., Benayad A. et al. // Adv. Funct. Materials. -2009. -**19**. -P. 1987—1992.
 62. Chen Y., Zhang X., Yu P., Ma Y. // Chem. Commun. -2009. -**30**. -P. 4527—4529.
 63. Mohanty N., Nagaraja A., Armesto J., Berry V. // Small. -2010. -**6**. -P. 226—231.
 64. Danilov M.O., Kolbasov G.Ya., Rusetskii I.A., Slobodyanyuk I.A. // ABAF. -2012. -**13**. -P. 17—22.
 65. Pei S., Zhao J., Du J. et al. // Carbon. -2010. -**48**, № 15. -P. 4466—4474.
 66. Chen W.F., Yan L.F., Bangal P.R. // J. Phys. Chem. C. -2010. -**114**. -P. 19885—19890.
 67. Fan Z., Wang K., Wei T. et al. // Carbon. -2010. -**48**. -P. 1686—1689.
 68. Liu P., Huang Y., Wang L. // Materials Lett. -2013. -**91**. -P. 125—128.
 69. Park S., An J., Jung I. et al. // Nano Lett. -2009. -**9**. -P. 1593—1597.
 70. Park S., An J., Piner R.D. et al. // Chem. Materials. -2008. -**20**. -P. 6592—6594.
 71. Gilje S., Han S., Wang M. et al. // Nano Lett. -2007. -**7**. -P. 3394—3398.
 72. Wang X., Zhi L., Mullen K. // Ibid. -2008. -**8**. -P. 323—327.
 73. Fan X., Peng W., Li Y. et al. // Adv. Materials. -2008. -**20**, № 23. -P. 4490—4493.
 74. Guo Y., Wu B., Liu H. et al. // Ibid. -2011. -**23**, № 40. -P. 4626—4630.
 75. Chen Z.H., Lin Y.M., Rooks M. J., Avouris P. // Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures. -2007. -**40**, № 2. -P. 228—232.
 76. Grayfer E.D., Makotchenko V.G., Nazarov A.S. et al. // Russ. Chem. Rev. -2011. -**80**, № 8. -P. 751—770.
 77. Hwang K.C. // J. Chem. Soc. Chem. Comm. -1995. -**2**. -P. 173—174.
 78. Ohloff G., Giersch W. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. -1973. -**12**, № 5. -P. 401—402.
 79. Kosynkin D.V., Higginbotham A.L., Sinitskii A. et al. // Nature. -2009. -**458**. -P. 872—876.
 80. Yumura T., Kanemitsu T. // J. Nanomaterials. -2012. -March. <http://downloads.hindawi.com/journals/jnm/2012/612672.pdf>.
 81. Zhang Z., Sun Z., Yao J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2009. -**131**, № 37. -P. 13460—13463.
 82. Zhu Y., Higginbotham A.L., Tour J.M. // Chem. Materials. -2009. -**21**, № 21. -P. 5284—5291.
 83. Zhang S., Zhu L., Song H. et al. // J. Materials Chem. -2012. -**22**. -P. 22150—22154.
 84. Cano-Marquez A.G., Rodriguez-Macias F.J., Campos-Delgado J. et al. // Nano Lett. -2009. -**9**, № 4. -P. 1527—1533.
 85. Kosynkin D.V., Lu W., Sinitskii A. et al. // ACS Nano. -2011. -**5**, № 2. -P. 968—974.
 86. Morelos-Gomez A., Vega-Diaz S.M., Gonzalez V.J. et al. // Ibid. -2012. -**6**, № 3. -P. 2261—2272.
 87. Jiao L., Wang X., Diankov G. et al. // Nat. Nanotechnol. -2010. -№ 5. -P. 321—325.
 88. Xie L., Wang H., Jin C. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2011. -**133**, № 27. -P. 10394—10397.
 89. Wang S., Tang L.A.I., Bao Q. et al. // Ibid. -2009. -**131**, № 46. -P. 16832—16837.
 90. Jiao L., Zhang L., Wang X. et al. // Nature. -2009. -**458**. -P. 877—880.
 91. Valentini L. // Diamond & Related Materials. -2011. -**20**. -P. 445—448.
 92. Mohammadi S., Kolahdouz Z., Darbari S. et al. // Carbon. -2013. -**52**. -P. 451—463.
 93. Elias A.L., Botello-Mendez A.S.R., Meneses-Rodriguez D. et al. // Nano Lett. -2009. -**10**, № 2. -P. 366—372.
 94. Parashar U. K., Bhandari S., Srivastava R. K. et al. // Nanoscale. -2011. -**3**. -P. 3876—3882.

95. Wang J., Ma L., Yuan Q. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* -2011. -**50**. -P. 8041—8045.
96. Janowska I., Ersen O., Jacob T. et al. // *Appl. Catal. A.* -2009. -**371**. -P. 22—30.
97. Vadahanambi S., Jung J-H., Kumar R. et al. // *Carbon*. -2013. -**53**. -P. 391—398.
98. Kumar P., Panchakarla L.S., Ra, C.N.R. // *Nanoscale*. -2011. -**3**. -P. 2127—2129.
99. Pavia M.C., Xu W., Proenca M.F. et al. // *Nano Lett.* -2010. -**10**. -P. 1764—1768.
100. Kim K., Sussman A., Zettl A. // *ACS Nano*. -2010. -**4**. -P. 1362—1366.
101. Talyzin A.V., Luzan S., Anoshkin I.V. et al. // *Ibid.* -2011. -**5**. -P. 5132—5140.
102. Bratsch S.G. // *J. Phys. Chem.* -1989. -**18**. -P. 1—21.
103. Shang J., Ma L., Li J. et al. // *Sci. Reports*. -2012. -**2**, № 792. -P. 1—8.
104. Danilov M.O., Melezhyk A.V. // *J. Power. Sourc.* -2006. -**163**, № 1. -P. 376—381.
105. Pletcher D. // *J. Appl. Electrochem.* -1984. -**14**. -P. 403—418.
106. Singh V., Joung D., Zhai L. et al. // *Progr. Materials Sci.* -2011. -**56**. -P. 1178—1271.
107. Jeong H.M., Lee J.W., Shin W.H. et al. // *Nano Lett.* -2011. -**11**, № 6. -P. 2472—2477.
108. Ma C.C., Shao X.H., Cao D.P. // *J. Materials Chem.* -2012. -**22**, № 18. -P. 8911—8915.
109. Lin Z., Waller G.H., Liu Y. et al. // *Carbon*. -2013. -**53**. -P. 130—136.

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

Поступила 07.05.2014

УДК 661.898+543.48+543.429.23

**В.І.Пехньо, О.М.Козачкова, Н.В.Царик, І.П.Куценко, В.В.Трачевський,
Н.І.Шарикіна, Г.Б.Толсторожев****ОСОБЛИВОСТІ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ПАЛАДІЮ(II)
З БІСФОСФОНОВИМИ КИСЛОТАМИ***

Методами рН-потенціометрії, електронної та ЯМР ^{31}P спектроскопії досліджено комплексоутворення $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ з метилendifосфоновою (МДФ), 1-гідроксиетиліден-1,1-дифосфоновою (ОЕДФ), 3-аміно-1-гідроксипропіліден-1,1-дифосфоновою (АГПрДФ), 1-аміноетиліден-1,1-дифосфоновою (АЕДФ), 1-аміноциклопропілметилден-1,1-дифосфоновою (АЦПрМДФ), 1-амінобутиліден-1,1-дифосфоновою (АБДФ), 1-амінопенталіден-1,1-дифосфоновою (АПДФ), 1-аміно-2-метилпропіліден-1,1-дифосфоновою (АМПрДФ) та 1-гідрокси-2(1Н-імідазол-1-іл)етиліден-1,1-дифосфоновою (Zol) кислотами в водних розчинах при фізіологічній концентрації аніонів хлору (0.15 моль/л KCl). Встановлено склад, будову, стійкість та області рН утворення комплексів паладію (II) з бісфосфоновими кислотами. Визначено різний спосіб координації бісфосфонових кислот до паладію (II). Виявлено залежність біологічної активності бісфосфонатів паладію (II) від їх будови та складу.

ВСТУП. Бісфосфонові кислоти та солі на їх основі є новим класом лікарських препаратів, що застосовується для лікування хвороб кісткової системи, які обумовлені порушенням метаболізму кальцію в організмі, та для профілактики розвитку кісткових метастазів у хворих з формами раку, які метастазують у кістки [1—6]. Наведені факти свідчать про актуальність синтезу, дослідження хімічних та біологічних властивостей нових похідних бісфосфонових кислот та комплексних сполук на їх основі для створення ефективних протипухлинних препаратів.

Нові дані про високу протипухлинну активність ряду комплексів паладію та меншу токсичну дію, ніж аналогічних сполук платини, обумовлюють доцільність вивчення комплексів паладію (II) з новими біологічно активними сполуками [7, 8]. Поєднання в складі однієї сполуки менш токсичного металу протипухлинної дії з біологічно активними лігандами — похідними фосфонових кислот — може забезпечити підвищення протипухлинної активності сполуки в цілому з одночасним зменшенням токсичності в

порівнянні з тими, що застосовуються.

Наведена в літературі незначна кількість даних про комплексні сполуки паладію (II) з фосфоновими та бісфосфоновими кислотами не дозволяє встановити залежність між проявом біологічної активності та їх складом і будовою [7, 9—11]. Тому основне завдання роботи — дослідження комплексоутворення паладію з рядом бісфосфонових кислот, зокрема з тими, що нині застосовуються в медицині, та встановлення зв'язку між будовою комплексів та їх біологічною активністю.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. рН-потенціометричне титрування бісфосфонових кислот проводили 0.1 моль/л розчином KOH , вільним від карбонатів, при 20 ± 0.1 °C. Концентрація бісфосфонові кислоти у вихідному розчині — $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, початковий об'єм розчинів, що титрували, — 20 мл, йонна сила — 0.15 моль/л KCl .

Спектрофотометричне та рН-потенціометричне вивчення комплексоутворення в системах $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ —бісфосфорова кислота проводили для серії розчинів з постійною концентрацією $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ та змінною концентрацією ліганду. Дослід-

* Роботу виконано при частковій фінансовій підтримці по гранту № 5.16.3.19 згідно із Державною цільовою науково-технічною програмою “Нанотехнології та наноматеріали” на 2010—2014 роки та гранту № Ф54.3/002 відповідно до конкурсу спільних наукових проектів Державного фонду фундаментальних досліджень України і Білоруського республіканського фонду фундаментальних досліджень “ДФФД—БРФФД” (Ф54).

жували також серії розчинів, що містили $K_2[PdCl_4]$ і бісфосфонову кислоту у співвідношенні 1:1 та 1:2, при зростанні рН. Усі ці розчини мали постійну іонну силу ($I=0.15$ моль/л KCl).

Визначення рН та запис електронних спектрів поглинання здійснювали через 24 год після приготування розчинів. рН розчинів вимірювали на рН-метрі 827 рН lab фірми Metrohm при 20 ± 0.1 °C. Калібрування рН-метру проводили з використанням стандартних буферних розчинів з рН 1.68, 4.01, 6.86 і 9.18 з урахуванням залежності їх рН від температури. Електронні спектри поглинання записували на спектрофотометрі Specord-M40 у кварцевій кюветі ($l = 1$ см).

Константи протонування бісфосфонових кислот, константи утворення комплексів паладію (II) та їх рівноважні концентрації розраховували за програмою PSEQUAD [12] з використанням даних рН-потенціометрії та електронної спектроскопії за формулами:

$$\beta_{H_zL} = [H_zL]/[L][H]^z;$$

$$\beta = [M_xL_yH_zCl_q]/[M]^x[L]^y[H]^z[Cl]^q.$$

У розрахунках використовували константи утворення хлороаквакомплексів Pd(II): $\lg\beta[PdCl]^+ = 4.47$, $\lg\beta[PdCl_2] = 7.76$, $\lg\beta[PdCl_3]^- = 10.17$, $\lg\beta[PdCl_4]^{2-} = 11.54$ ($I=1$ моль/л $HClO_4 + NaClO_4$, $t=25$ °C) [13].

Спектри ЯМР ^{31}P з пригніченням спин-спінової взаємодії з протонами для серії розчинів, що містили $K_2[PdCl_4]$ та бісфосфонову кислоту, записували на спектрометрі AVANCE 400 фірми Bruker (161.98 МГц для ядер ^{31}P) та реєстрували їх без дейтерієвої стабілізації умов резонансу. Величини хімічних зсувів сигналів ^{31}P δ (м.ч.) визначені відносно 85 % H_3PO_4 (0 м.ч.).

Т а б л и ц я 1

Кислотно-основні властивості бісфосфонових кислот

Бісфосфонові кислоти	Молекулярна будова	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4
Метилендифосфкислота (МДФ, медронова кислота)		<2	3.16	6.85	9.36
1-Гідроксиетиліде 1,1-дифосфоновата (ОЕДФ, етинова кислота)		<2	2.91	7.15	11.54
3-Аміно-1-гідроксипропіліден-1,1-дифосфоновата (АГПДФ, паміднова кислота)		2.77	6.00	9.65	10.36
1-Аміноетилідендифосфоновата (АЕДФ)		<2	5.44	8.68	11.64
1-Аміноциклопропіл метилен-1,1-дифосфоновата (АЦПМДФ)		<2	5.35	8.35	11.00
1-Амінобутиліде 1,1-дифосфоновата (АБДФ)		<2	5.39	9.36	11.59
1-Амінопенталіде 1,1-дифосфоновата (АПДФ)		<2	5.53	9.13	11.36
1-Аміно-2-метилпропілідендифосфоновата (АМПДФ)		<2	5.14	9.14	11.80
1-Гідрокси-2(1Н-імідазол-1-іл)етиліден-1,1-дифосфоновата (Зоіледронова)		2.50	6.00	8.18	11.07

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У табл. 1 наведено формули та розраховані константи дисоціації досліджених бісфосфонових кислот. Слід відмітити, що амінодифосфонові кислоти (АЦПрМДФ, АМПрДФ, АБДФ та АПДФ) синтезовані та досліджені вперше. Їх структури визначено методом рентгеноструктурного аналізу (РСА) [14—18]. За результатами проведених досліджень встановлено, що за способом координації до центрального атома наведені бісфосфонові кислоти умовно можна поділити на три групи. В першу входять бісфосфонові кислоти, що не містять у своєму складі атома азоту, або містять аміногрупу, що віддалена від гемінального вузла і не зв'язана безпосередньо з атомом вуглецю в α -положенні (МДФ, ОЕДФ та АГПрДФ) [19—21]. Друга група — це α -амінобісфосфонові кислоти, що відрізняються природою вуглецевого бічного ланцюга (АЕДФ, АЦПрМДФ, АМПрДФ, АБДФ та АПДФ) [22, 23]. Третій спосіб координації виявлено в комплексах паладію з Zol [24].

Згідно з даними рН-потенціометрії, спектрофотометрії та спектроскопії ЯМР ^{31}P , при комплексоутворенні паладію з МДФ, ОЕДФ та АГПрДФ у розчинах з фізіологічною концентрацією аніонів хлору (0.15 моль/л) формуються комплекси еквімолярного складу, для яких розраховані константи утворення (табл. 2) та побудовано діаграми розподілу їх рівноважних концентрацій в залежності від рН розчину (рис. 1).

З діаграми розподілу системи K_2PdCl_4 —МДФ (рис. 1,а) та подібної до неї діаграми системи K_2PdCl_4 —ОЕДФ видно, що при рН близько 3 починає утворюватися комплекс складу $[\text{PdHLC}_2]^{3-}$, при збільшенні рН розчинів вище

Т а б л и ц я 2

Константи утворення та спектральні характеристики комплексів Pd(II) з МДФ, ОЕДФ та АГПрДФ

Ліганд	$\lg\beta_{\text{PdHLC}_2}^{3-}$	$\lg\beta_{\text{PdLC}_2}^{4-}$	$\delta^{31}\text{P}$, м.ч.	
			координувана PO_3	вільна PO_3
МДФ	23.23(10)	17.99(8)	40.9–40.0	17.2–17.4
ОЕДФ	25.13(4)	20.84(3)	42.2–42.0	19.6–19.0
АГПрДФ	30.2 (6)	—	40.5–40.3	40.5–40.3

П р и м і т к а. Для всіх лігандів $\nu_{\text{макс}}=24600\text{ см}^{-1}$.

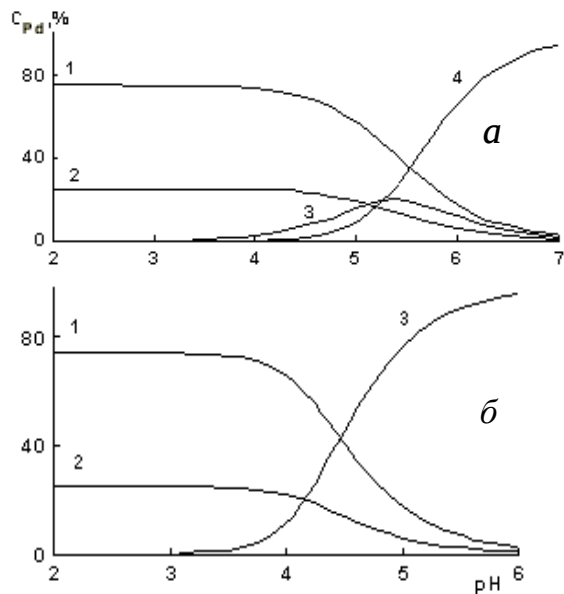
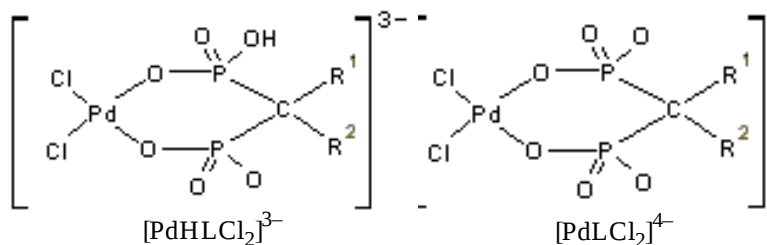


Рис. 1. Діаграми розподілу рівноважних концентрацій комплексів K_2PdCl_4 : МДФ=1:1 (а); K_2PdCl_4 : АГПрДФ=1:1 (б) в 0.15 моль/л KCl: 1 — $[\text{PdCl}_4]^{2-}$; 2 — $[\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$; 3 — $[\text{PdHLC}_2]^{3-}$; 4 — $[\text{PdLC}_2]^{4-}$.

4 відбувається відщеплення протону і формування комплексу складу $[\text{PdLC}_2]^{4-}$, який переважає при наближених до фізіологічних значеннях рН. При взаємодії K_2PdCl_4 з АГПрДФ домінуючим при фізіологічних значеннях рН є комплекс складу $[\text{PdHLC}_2]^{3-}$ (рис. 1,б). Висновки про спосіб координації лігандів до Pd(II) зроблено за даними електронної та ЯМР ^{31}P спектроскопії. В електронних спектрах поглинання (ЕСП) систем при співвідношенні метал:ліганд 1:1, 1:2 та підвищенні рН спостерігався зсув максимуму смуги поглинання ($\nu_{\text{макс}}$) від 21400 см^{-1} , що співвідноситься з вихідними хлороаквакомплексами паладію, до 24600 см^{-1} (рис. 2). Такий зсув відповідає утворенню комплексів з хромофором $[\text{Pd}; 2\text{Cl}; 2\text{O}_{\text{фосфон}}]$, в яких ліганд координувано до Pd(II) двома атомами кисню двох фосфонових груп при замиканні шестичленного $[\text{Pd}, \text{O}, \text{P}, \text{C}, \text{P}, \text{O}]$ циклу (схема на с. 26).

Запропонована будова комплексів підтверджена на основі результатів дослідження взаємодії Pd(II) з МДФ, ОЕДФ та АГПрДФ у залежності від рН середовища та співвідношення метал—ліганд методом ЯМР ^{31}P (табл. 2). Таким чином, при взає-



де $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$ (МДФ); $\text{R}^1=\text{OH}$, $\text{R}^2=\text{CH}_3$ (ОЕДФ);
 $\text{R}^1=\text{OH}$, $\text{R}^2=\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+$ (АГПрДФ).

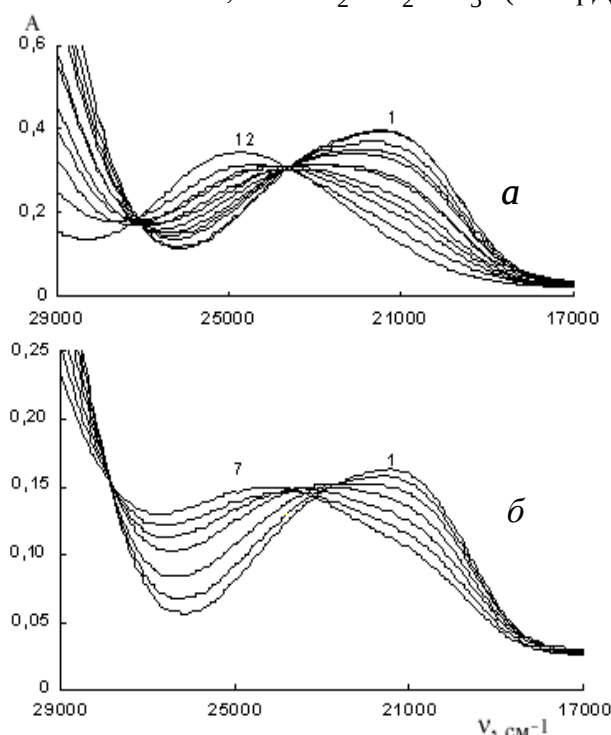


Рис. 2. ЕСП систем: *a* — $\text{K}_2[\text{PdCl}_4] : \text{МДФ} = 1:1$ ($C_{\text{Pd(II)}} = C_{\text{H}_4\text{L}} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л у 0.15 моль/л KCl ; рН: 1 – 2.56; 2 – 4.34; 3 – 4.76; 4 – 4.89; 5 – 4.95; 6 – 5.09; 7 – 5.14; 8 – 5.27; 9 – 5.37; 10 – 5.48; 11 – 5.69; 12 – 6.01); *б* — $\text{K}_2[\text{PdCl}_4] : \text{АГПрДФ} = 1:1$ в 0.15 моль/л KCl ($C_{\text{Pd(II)}} = C_{\text{H}_4\text{L}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; рН: 1 – 3.25; 2 – 3.39; 3 – 3.59; 4 – 3.92; 5 – 4.21; 6 – 4.38; 7 – 4.49).

модії Pd(II) з дифосфоновими кислотами, які не містять у своєму складі атома азоту або містять аміногрупу, що віддалена від гемінального вузла, при фізіологічній концентрації аніонів хлору утворюються еквімолярні аніонні комплекси зі складом хромофору $[\text{Pd}; 2\text{Cl}; 2\text{O}_{\text{фосфон}}]$, в яких ліганд координовано до центрального іона двома атомами кисню двох різних фосфонових груп.

При взаємодії Pd(II) з α -амінобісфосфоно-

вими кислотами в ЕСП спостерігався зсув максимуму поглинання до 25200 cm^{-1} (метал : ліганд = 1:1) (рис. 3, *a*) та до 29400 cm^{-1} при співвідношенні метал : ліганд = 1:2 (рис. 3, *б*). Положення максимуму смуги поглинання при 25200 cm^{-1} відповідає утворенню комплексу з хромофором $[\text{Pd}; 2\text{Cl}; \text{N}_{\text{амін}}; \text{O}_{\text{фосфон}}]$ при бідентатній координації ліганду до Pd(II) атомами азоту аміногрупи та кисню фосфонові групи із замиканням п'ятичленного $[\text{Pd}, \text{N}, \text{C}, \text{P}, \text{O}]$ -циклу. Зсув положення максимуму смуги поглинання до 29400 cm^{-1} обумовлений формуванням біслігандного комплексу з хромофором $[\text{Pd}; 2\text{N}_{\text{амін}}; 2\text{O}_{\text{фосфон}}]$ при координації другої молеку-

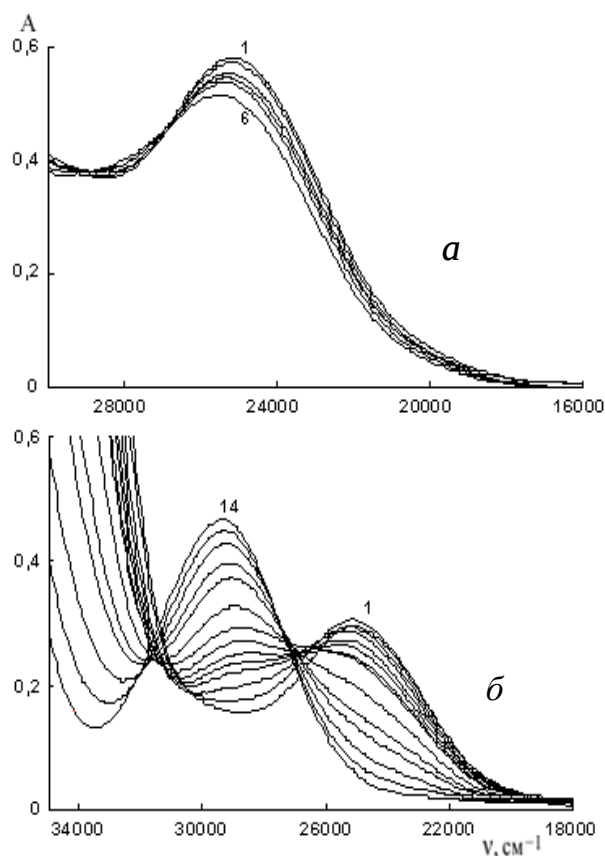
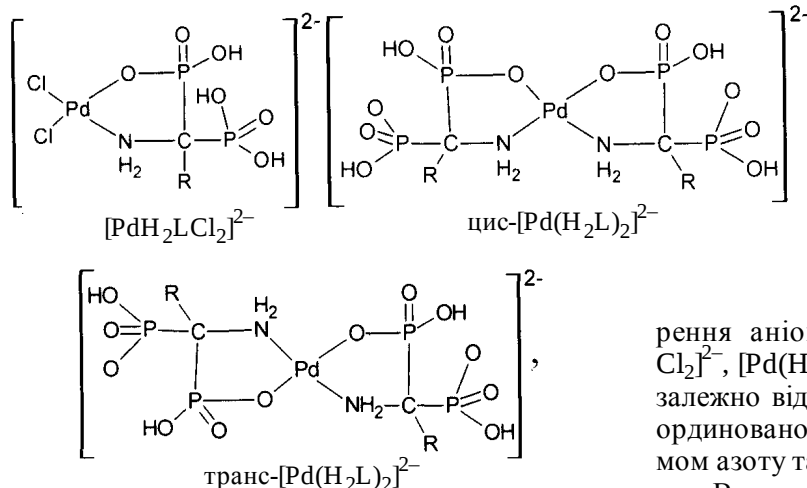


Рис. 3. ЕСП систем $\text{K}_2[\text{PdCl}_4] : \text{АЕДФ} = 1:1$ (*a*) та 1:2 (*б*) в 0.15 моль/л KCl . *a* — $C_{\text{Pd(II)}} = C_{\text{H}_4\text{L}} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; рН: 1 – 3.76; 2 – 3.85; 3 – 4.14; 4 – 4.35; 5 – 4.49; 6 – 4.79; *б* — $C_{\text{Pd(II)}} = 1.25 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{H}_4\text{L}} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; рН: 1 – 2.64; 2 – 2.79; 3 – 2.99; 4 – 3.14; 5 – 3.23; 6 – 3.31; 7 – 3.41; 8 – 3.49; 9 – 3.70; 10 – 3.97; 11 – 4.14; 12 – 4.47; 13 – 4.87; 14 – 6.21.

ли α -амінодифосфонової кислоти із замиканням другого п'ятичленного [Pd, N, C, P, O]-циклу:



де R = $-\text{CH}_3$ (АЕДФ), $-\text{HC} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ (АЦПрМДФ), $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$ (АБДФ), $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (АПДФ), $-\text{HC} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (АМПрДФ).

За даними спектрофотометрії та рН-потенціометрії розраховані константи утворення комплексів Pd(II) з рядом α -амінобісфосфонових кислот, які наведені у табл. 3.

На прикладі побудованої діаграми розподілу рівноважних концентрацій комплексів Pd(II) з АЕДФ видно, що домінуючим при фізіологічних значеннях рН є біслігандний комплекс (рис. 4).

У спектрах ЯМР ^{31}P системи K_2PdCl_4 — α -амінобісфосфонова кислота при співвідношенні метал : ліганд 1:1 та 1:2 зафіксовано сигнали із зна-

ченням δ_{P} у межах 41—37 та 38—34 м.ч., що відносяться до координованих фосфоновоїх груп у комплексах еквімолярного та біслігандного складу відповідно, і сигнали в області 15—13 м.ч., що відповідають некоординованим фосфоновим групам лігандів (табл. 4). Таким чином, при взаємодії $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ з α -амінобісфосфоновими кислотами при співвідношенні метал : ліганд 1:1 та 1:2 у водних розчинах у залежності від рН доведено утворення аніонних комплексів складу $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}_2]^{2-}$, $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L})_2]^{2-}$ та $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})]^{3-}$, в яких незалежно від ступеня депротонування ліганд координовано до центрального атома металу атомом азоту та кисню фосфонової групи.

Виходячи з будови золедренової кислоти та положення максимуму смуги поглинання комплексу в електронному спектрі при 24200 см^{-1} (рис. 5), можна припустити утворення як комплексу з хромофором $[\text{Pd}; 2\text{O}_{\text{фосфон}}; 2\text{Cl}]$ при бідентатній координації ліганду двома атомами кисню фосфоновоїх груп, так і комплексу, де ліганд координовано монодентатно атомом азоту імідазольного кільця, з хромофором $[\text{Pd}; \text{N}_{\text{імід}}; 3\text{Cl}]$. Одно-

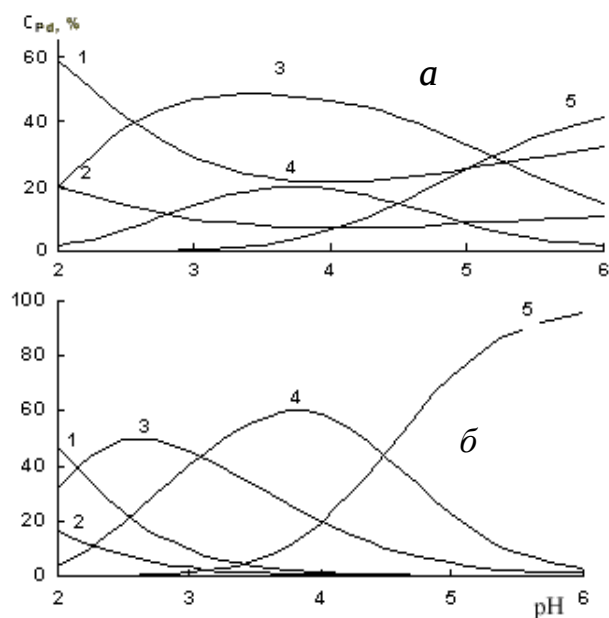


Рис. 4. Діаграми розподілу рівноважних концентрацій комплексів у системі K_2PdCl_4 : АЕДФ=1:1 (а) та 1:2 (б) у 0.15 моль/л KCl: 1 – $[\text{PdCl}_4]^{2-}$; 2 – $[\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$; 3 – $[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{2-}$; 4 – $[\text{Pd}(\text{H}_4\text{L}_2)]^{2-}$; 5 – $[\text{Pd}(\text{H}_3\text{L}_2)]^{3-}$.

Таблиця 3

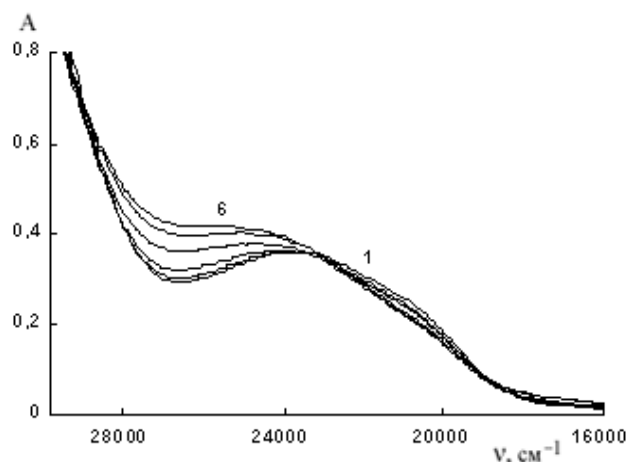
Константи утворення комплексів Pd(II) з α -амінобісфосфоновими кислотами

Бісфосфонова кислота	$\lg \beta [\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{2-}$	$\lg \beta [\text{Pd}(\text{H}_4\text{L}_2)]^{2-}$	$\lg \beta [\text{Pd}(\text{H}_3\text{L}_2)]^{3-}$
АЕДФ	36.48(0.07)	60.73(0.06)	56.24(0.06)
АЦПрМДФ	35.22(0.06)	57.83(0.07)	53.84(0.04)
АБДФ	36.87(0.06)	60.68(0.09)	57.19(0.04)
АПДФ	36.59(0.02)	60.82(0.09)	56.34(0.08)
АМПрДФ	36.76(0.06)	61.78(0.04)	57.22(0.1)

Т а б л и ц я 4

Хімічні зсуви в спектрах ЯМР ^{31}P розчинів систем Pd(II) —а-бісфосфоновіа кислота

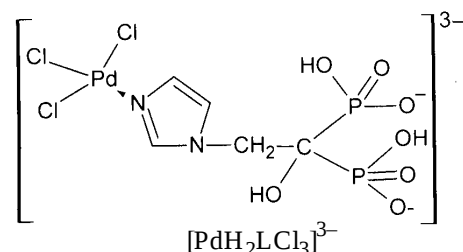
Система	рН	$\delta^{31}\text{P}$, м.ч.	
		Координована PO_3	Не координована PO_3
$\text{Pd(II)} : \text{АЕДФ} = 1:1$	3.39	40.66; 37.68	13.73
$\text{Pd(II)} : \text{АЕДФ} = 1:2$	7.70	37.63; 35.45	16.47; 16.05
$\text{Pd(II)} : \text{АЦПрМДФ} = 1:1$	2.21	36.68	14.23; 13.04
$\text{Pd(II)} : \text{АЦПрМДФ} = 1:2$	5.23	36.90; 34.50	15.31
$\text{Pd(II)} : \text{АБДФ} = 1:1$	3.09	40.76; 37.60	13.24
$\text{Pd(II)} : \text{АБДФ} = 1:2$	6.23	37.93; 35.32	16.04; 15.40
$\text{Pd(II)} : \text{АПДФ} = 1:1$	2.92	41.16; 37.88	13.87
$\text{Pd(II)} : \text{АПДФ} = 1:2$	4.02	39.89; 37.07	14.33; 13.35
$\text{Pd(II)} : \text{АМПрДФ} = 1:1$	5.05	37.56; 34.28	15.30; 12.74
$\text{Pd(II)} : \text{АМПрДФ} = 1:2$	4.87	38.36; 35.07	14.95; 12.87

Рис. 5. ЕСП системи $\text{K}_2[\text{PdCl}_4] : \text{Zol} = 1:1$. $C_{\text{Pd(II)}} = C_{\text{Zol}} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л у 0.15 моль/л KCl . рН: 1 – 2.76; 2 – 2.84; 3 – 2.94; 4 – 3.17; 5 – 3.28; 6 – 3.43.

значно спосіб координації Zol у комплексі з Pd(II) встановлено методом спектроскопії ЯМР ^{31}P (табл. 5).

Наявність у спектрах ЯМР ^{31}P сигналів ядер фосфору в складі фосфонових груп вільної кислоти з $\delta^{31}\text{P}$ 14.4—13.9 м.ч. та ядер фосфору некоординованих фосфонових груп зв'язаної в комплекс кислоти з $\delta^{31}\text{P}$ 15.2—14.8 м.ч. одночасно з відсутністю сигналу ядер фосфору координованих до Pd(II) фосфонових груп в області 40 м.ч. свідчать про монодентатний спосіб

координації Zol до Pd(II) атомом азоту імідазольного кіл ця, а фосфонові групи ліганду не приймають участі в формуванні координаційної сфери комплексу:



За даними спектрофотометрії та рН-потенціометрії розраховано константу утворення комплексу еквімолярного складу $[\text{PdH}_2\text{LCl}_3]^{3-}$ ($\lg \beta = 37.82(0.09)$) та діаграму розподілу рівноважних концентрацій комплексів Pd(II) в залежності від рН (рис. 6). Як видно з рисунку, координація зольдронної кислоти до Pd(II) відбувається в кислому середовищі при рН ~ 2 . За співвідношенням інтегральних інтенсивностей сигналів ядер

Т а б л и ц я 5

Відношення інтегральних інтенсивностей (%) сигналів ядер фосфору в спектрах ЯМР ^{31}P системи Pd(II) — Zol у залежності від рН та співвідношення реагентів

рН	I_1	I_2	I_1/I_2^*
$\text{K}_2[\text{PdCl}_4] : \text{Zol} = 1:1$ ($C_{\text{Pd(II)}} = 0.01$ моль/л)			
2.04	55.1	44.9	1.2
2.26	67.0	33.0	2.0
$\text{K}_2[\text{PdCl}_4] : \text{Zol} = 1:2$ ($C_{\text{Pd(II)}} = 0.005$ моль/л)			
2.46	51.0	49.0	1.0
7.14	100.0	—	—
$\text{K}_2[\text{PdCl}_4] : \text{Zol} = 1:3$ ($C_{\text{Pd(II)}} = 0.0025$ моль/л)			
3.11	53.0	47.0	1.1
7.18	100.0	—	—
$\text{K}_2[\text{PdCl}_4] : \text{Zol} = 1:4$ ($C_{\text{Pd(II)}} = 0.0025$ моль/л)			
3.29	56.1	43.9	1.3
8.02	100	—	—
$\text{K}_2[\text{PdCl}_4] : \text{Zol} = 1:5$ ($C_{\text{Pd(II)}} = 0.0016$ моль/л)			
3.15	51.0	49.0	1.0
7.10	82.0	18.0	4.6
$\text{K}_2[\text{PdCl}_4] : \text{Zol} = 1:6$ ($C_{\text{Pd(II)}} = 0.0016$ моль/л)			
3.64	45.2	54.8	0.8
7.09	70.5	29.5	2.4

* I_1 — інтегральна інтенсивність сигналу ядер фосфору фосфонових груп координованої Zol ($\delta^{31}\text{P}$ 15.2—14.8 м.ч.), I_2 — вільної Zol ($\delta^{31}\text{P}$ 14.4—13.9 м.ч.).

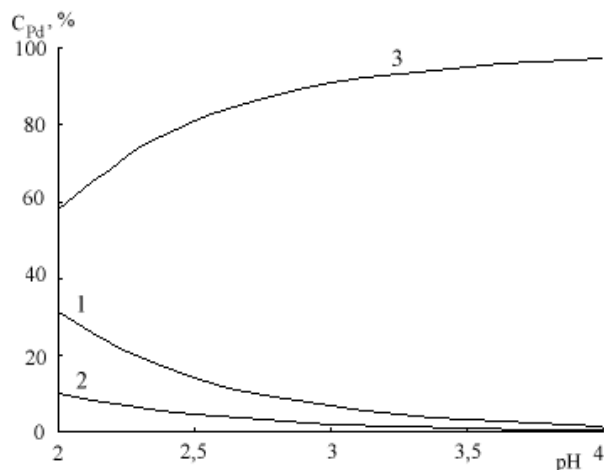


Рис. 6. Діаграма рівноважних концентрацій комплексів у системі $K_2[PdCl_4]:Zol=1:1$ в 0.15 моль/л KCl: 1 – $[PdCl_4]^{2-}$; 2 – $[PdCl_3(H_2O)]^-$; 3 – $[PdH_2LCl_3]^{3-}$.

Т а б л и ц я 6

Пряма цитотоксична дія на ракові клітини лінії MCF-7S та токсичність бісфосфонатів Pd(II)

Бісфосфонат Pd(II)	IC ₅₀ *, мкг/мл	ЛД ₅₀ *, мг/кг
Pd(II)—ОЕДФ	15.3	27.3
Pd(II)—МДФ	12.5	54.0
Pd(II)—АГПрДФ	1.95	8.7
Pd(II)—АЕДФ	31.3	11.7
Pd(II)—2АЕДФ	41.7	12.0
Pd(II)—АМПрДФ	12.5	12.4
Pd(II)—АБДФ	41.7	11.0
Pd(II)—Zol	3.1	16.7
Цисплатин	4.0	8.42

* У перерахунку на Pd або Pt.

фосфору в складі фосфонових груп координованої та вільної кислоти встановлено утворення комплексів Pd(II) при монодентатній координації від 1 до 4 молекул Zol.

Проведено дослідження цитотоксичної активності (IC₅₀ — концентрація, при якій гине 50 % клітин пухлини) та гострої токсичності (ЛД₅₀ — доза, при якій гине 50 % піддослідних тварин) розчинів бісфосфонатів Pd(II) (табл. 6). Протипухлинну активність визначали в системі *in vitro* на клітинах лінії MCF-7S (клітинна лінія, яка отримана з ракової пухлини молочної залози людини). При визначенні середньої леталь-

ної дози (ЛД₅₀) розчини бісфосфонатів Pd(II) вводили білим мишам внутрішньочеревинно одноразово до годування в різних дозах.

Наведені в табл. 6 результати дали змогу встановити залежність між будовою бісфосфонатів Pd(II) та їх протипухлинною активністю і токсичністю. Встановлено, що досліджені системи Pd(II)—МДФ та Pd(II)—ОЕДФ, в яких утворюються еквімолярні комплекси при бідентатній координації лігандів до Pd(II) атомами кисню фосфонових груп, проявляють меншу, ніж у цисплатина, цитотоксичну активність при відповідній в 6.5 і 3.2 разів нижчій токсичності. Слід відмітити, що в системі Pd(II)—АГПрДФ з таким же способом координації молекул ліганду до Pd(II) протипухлинна активність вища, ніж у цисплатина, при майже однаковій токсичності. Високу цитотоксичність проявляє і комплекс Pd(II) із золедреновою кислотою, в якому встановлено монодентатну координацію ліганду атомом азоту імідазольного кільця. Дещо нижчу цитотоксичну активність та вищу токсичність виявлено в системах Pd(II)— α -амінобісфосфонові кислота зі співвідношенням Pd(II):ліганд 1:1 та 1:2, в яких утворюються еквімолярні та біслігандні комплекси, з координацією однієї чи двох молекул ліганду до паладію атомами азоту аміногрупи та кисню фосфонові групи.

Результати досліджень свідчать про можливість створення нового протипухлинного препарату на основі бісфосфонатів Pd(II). Очікується, що найкращі терапевтичні властивості будуть проявляти комплекси Pd(II) з бісфосфоновими кислотами МДФ, ОЕДФ, АГПрДФ та Zol, які за своїми протипухлинними властивостями близькі до цисплатину.

РЕЗЮМЕ. Методами рН-потенциометрії, електронної спектроскопії та спектроскопії ЯМР ³¹P досліджено комплексобразование $K_2[PdCl_4]$ з метилendifосфоновой (МДФ), 1-гидроксиетилиден-1,1-дифосфоновой (ОЕДФ), 3-амино-1-гидроксипропилиден-1,1-дифосфоновой (АГПрДФ), 1-аминоетилиден-1,1-дифосфоновой (АЕДФ), 1-аминоциклопропилметилиден-1,1-дифосфоновой (АЦПрМДФ), 1-аминобутилиден-1,1-дифосфоновой (АБДФ), 1-аминопенталиден-1,1-дифосфоновой (АПДФ), 1-амино-2-метилпропилиден-1,1-дифосфоновой (АМПрДФ) и [1-гидрокси-2(1H-имидазол-1-ил)етилиден]-1,1-дифосфоновой (Zol) кислотами в водных растворах при физиологической концентрации анионов хлора (0.15

моль/л KCl). Установлені склад, будова, стійкість і області рН утворення комплексів палладію (II) з бисфосфоновими кислотами. Визначено різний спосіб координації бисфосфонових кислот до палладію (II). Виявлено залежність біологічної активності бисфосфонатів палладію від їх будови, складу і способу координації лігандів до центрального іону металу.

SUMMARY. By means of pH-potentiometric, spectrophotometric and NMR ^{31}P spectroscopic methods the complex formation of $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ with methylenediphosphonic (MDP), 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic (HEDP), 3-amino-1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic (ANPrDP), 1-aminoethylidene-1,1-diphosphonic (AEDP), 1-aminocyclopropanemethylene-1,1-diphosphonic (ACPrMDP), 1-aminobutylidene-1,1-diphosphonic (ABDP), 1-aminopentylidene-1,1-diphosphonic (APDP), 1-amino-2-methylpropylidene-1,1-diphosphonic (AMPrDP), [1-hydroxy-2-(1H-imidazol-1-yl)ethylidene]bisphosphonic (zoledronic, Zol) acids in aqueous solutions at physiological chloride ion concentration (0.15 mol/l KCl) has been studied. The structure, composition, stability and pH range of existence of palladium (II) complexes with bisphosphonic acids have been determined. A different mode of coordination of bisphosphonic acids to palladium (II) has been established. A dependence of the biological activity of palladium bisphosphonates on their structure, composition and mode of ligand coordination to the central metal ion has been discovered.

ЛІТЕРАТУРА

1. Матковская Т.А., Попов К.И., Юрьева Э.А. Бисфосфонаты. Свойства, строение и применение в медицине. -М.: Химия, 2001.
2. Zhang S., Gangal G., Uludag H. // Chem. Soc. Rev. -2007. -№ 36. -Р. 507—531.
3. Widler L., Jaeggi K. A., Glatt M. et al. // J. Med. Chem. -2002. -45. -Р. 3721—3738.

4. Жабина А.С. // Практическая онкология. -2011. -12, № 3. -С. 124—131.
5. Иванов В.Г., Семглазов В.Ф., Палтуев Р.М. и др. // Онкология. -2007. -152, № 18. -С. 23—28.
6. Кондратьев В.Б., Мартынюк В.В., Ли Л.А. // Практическая онкология. -2000. -№ 2. -С. 41—45.
7. Abu-Surrah A. S., Al-Sa'doni H.Y., Abdalla M.Y. // Cancer Therapy. -2008. -№ 6. -Р. 1—9.
8. Juribasic M., Molcanov K., Kojic-Prodic B. et al. // J. Inorg. Biochem. -2011. -№105(6). -Р. 867—879.
9. Pat. USA, № 7342122. -Publ. 11.03.2008.
10. Tusek-Bozic L., Frausin F., Scarcia V., Furlani A. // J. Inorg. Biochem. -2003. -№ 95. -Р. 259—269.
11. Tusek-Bozic L., Curic M., Traldi P. // Inorg. Chim. Acta. -1997. -№ 254. -Р. 49—55.
12. Zekany L., Nagypal I. // Computational methods for the determination of formation constants / Ed. by P.J.Leggett. -New York: Plenum, 1985. -Р. 291.
13. Elding L.I. // Inorg. Chim. Acta. -1972. -6, № 4. -Р. 647.
14. Дудко А.В., Бонь В.В., Козачкова и др. // Укр. хим. журн. -2008. -72, № 9—10. -С. 104—108.
15. Пат. на корисну модель №47927, Україна, МПК C07F 9/00, u200910180. -Опубл. 25.02.2010; Бюл. № 4.
16. Dudco A., Bon V., Kozachkova A., Pekhnyo V. // Acta Cryst. -2009. -E65. -Р. o1961.
17. Bon V.V., Dudko A.V., Kozachkova A.N., Pekhnyo V.I. // Ibid. -2008. -E64. -Р. o2436.
18. Bon V.V., Dudko A.V., Kozachkova A.N., Pekhnyo V.I. // Ibid. -2008. -E64. -Р. o2340.
19. Козачкова А.Н., Царик Н.В., Пехньо В.И. и др. // Укр. хим. журн. -2012. -78, № 3. -С. 15—20.
20. Царик Н.В., Козачкова А.Н., Костромина Н.А., Пехньо В.И. // Там же. -2006. -72, № 1. -С. 19—22.
21. Царик Н.В., Козачкова А.Н., Трачевский В.В. и др. // Координац. химия. -2008. -34, №7. -С. 500—505.
22. Козачкова А.Н., Дудко А.В., Царик Н.В. и др. // Журн. неорган. химии. -2011. -56, № 9. -С. 1571.
23. Козачкова А.Н., Дудко А.В., Царик Н.В. и др. // Координац. химия -2011. -37, № 12. -С. 943—949.
24. Козачкова А.Н., Царик Н.В., Куценко И.П. и др. // Укр. хим. журн. -2013. -79, № 11. -С. 27—32.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ
Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова
НАН України, Київ
ДУ "Інститут фармакології та токсикології"
НАМН України, Київ
Інститут фізики ім. Б.І.Степанова
НАН Білорусі, Мінськ

Надійшла 07.05.2014

Н.В.Русакова, Е.К.Трунова, Е.Н.Фадеев, О.В.Снурникова, С.В.Топоров, С.С.Смола

**НОВЫЕ ТРИАЛКОКСИСИЛИЛСОДЕРЖАЩИЕ β -ДИКЕТОНАТЫ ЛАНТАНИДОВ
И ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ ***

Впервые проведена модификация триалкоксисилильными заместителями разнолигандных комплексов лантанидов ($Ln = Eu(III), Lu(III)$) с β -дикетонами (ацетилацетоном и бензоилацетоном) и 1,10-фенантролином. Золь-гель методом синтезированы новые люминесцентные органо-неорганические материалы на основе диоксида кремния, содержащие ковалентно закрепленные модифицированные комплексы лантанидов. Проанализированы спектрально-люминесцентные свойства полученных соединений и композитов во взаимосвязи со строением лигандов, условиями синтеза и составом материалов.

ВВЕДЕНИЕ. Постоянно растущее число исследований β -дикетонатов и их комплексов с лантанидами объясняется интенсивно расширяющимся спектром их практического применения. Ранее эти лиганды использовали в качестве перспективных экстрагентов и хелатирующих реагентов для комплексообразования с катионами металлов, а β -дикетонаты лантанидов — как активные компоненты лазерных оптических материалов и сдвигающих агентов в ЯМР-спектроскопии [1, 2]. В настоящее время исследование β -дикетонатов ионов лантанидов связано с разработкой новых электролюминесцентных материалов для органических светоизлучающих диодов (OLED), а также летучих реагентов при химическом осаждении из газовой фазы (CVD) и катализаторов в органических реакциях. Параллельно с технологическим применением непрерывно увеличивается число работ, посвященных исследованиям лантанидсодержащих комплексов β -дикетонатов в биомедицинских исследованиях, в частности в иммунофлуоресцентном анализе [3]. К материалам, применяемым в фотонике, лазерной оптике, в электролюминесцентных устройствах, биомедицинских маркерах, предъявляются определенные требования по стабильности спектрально-люминесцентных характеристик в различных средах, механической прочности, химической инертности, электропроводности и другим характеристикам.

Один из способов решения данной задачи — создание гибридных материалов, в которых активный центр (в данном случае, комплекс лантанида) распределен в среде органической (полимерной) либо неорганической матрицы. Преимуществом аморфного диоксида кремния по сравнению с полимерными материалами является “жесткость” неорганической матрицы, которая приводит к повышению термостабильности и ограничению колебаний связей в молекулах комплексов, и, как следствие, к уменьшению безызлучательных потерь энергии. Кроме того, золь-гель синтез материалов на основе диоксида кремния исключает применение высоких температур, которые необходимы, например, при получении активированных ионами лантанидов кристаллофосфоров, но, в то же время, позволяет получать люминесцентные материалы с высокими квантовыми выходами и интенсивной люминесценцией при использовании длинноволнового УФ-облучения (300–400 нм) [4–6]. С прецизионной точки зрения, по сравнению с остальными неорганическими матрицами, существует большой выбор алкилзамещенных триалкоксисиланов, позволяющих направленно синтезировать материалы с различным соотношением органической и неорганической компонент и, таким образом, влиять на многие свойства конечного продукта. В связи с этим задача данного исследования — разработка оптимального способа ко-

* Работа выполнена в соответствии с проектом “Нові типи нанокompозитних систем поліфункціональної дії на основі лантанідвмісних інфрачервоних випромінювачів” Государственной целевой научно-технической программы “Нанотехнології та наноматеріали” на 2010—2014 гг.

валентной иммобилизации β -дикетонатов лантанидов в диоксиде кремния и изучение спектрально-люминесцентных свойств полученных материалов во взаимосвязи с их составом и строением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В работе использовали тетраэтилортосиликат (ТЕОС), триэтоксисилилпропил изоцианат (ТЕСПИЦ), ацетилацетон (АА), бензоилацетон (БА), 1,10-фенантролин (Фен), соляную кислоту, триэтиламин и органические растворители квалификации х.ч. (Aldrich). Хлориды лантанидов ($\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Lu}$) получали из соответствующих оксидов (99.98–99.99 %, Aldrich). Комплексы лантанидов с ацетилацетоном ($\text{Ln}(\text{AA})_3\text{Фен}$) и бензоилацетоном ($\text{Ln}(\text{БА})_3\text{Фен}$) синтезировали согласно методике, описанной в работе [7].

Модификацию β -дикетонатов лантанидов триэтоксисилильными фрагментами осуществляли следующим образом. Непосредственно перед проведением синтеза исходные комплексы $\text{Ln}(\text{AA})_3\text{Фен}$ или $\text{Ln}(\text{БА})_3\text{Фен}$ сушили азеотропной отгонкой с абсолютным бензолом. Комплекс в количестве 0.3 ммоль растворяли в 5 мл абсолютного *o*-ксилола при нагревании и по каплям добавляли 1.8 ммоль ТЕСПИЦ. Полученную смесь перемешивали в атмосфере азота при температуре $115 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 5 и 8 ч в случае ацетилацетоната и бензоилацетоната соответственно. Реакцию контролировали методом ТСХ на пластинках Lucefol в системах этилацетат–гексан (1:1) и ксилол–гексан (1:1). После окончания синтеза добавляли 20 мл гексана. Растворитель декантировали, продукт растворяли в 10 мл диэтилового эфира и осаждали, приливая 20 мл гексана. Выход целевых соединений составил 30–40 %.

$\text{Eu}(\text{AA}-\text{Si})_3\text{Фен}$. Найдено, %: С 49.80; Н 6.58; N 4.93; Eu 11.24. $\text{C}_{57}\text{H}_{92}\text{EuN}_5\text{O}_{18}\text{Si}_3$. Вычислено, %: С 49.91; Н 6.76; N 5.11; Eu 11.08. ИК-спектр, см^{-1} : 392 ($\nu \text{ N}-\text{Eu}$), 442 ($\delta \text{ O}-\text{Si}-\text{O}$), 656 ($\nu \text{ O}-\text{Eu}$), 845 ($\nu \text{ C}=\text{C}_{\text{Фен}}$), 1020–1123 ($\nu_{\text{ас}} \text{ Si}-\text{O}-\text{C}$), 1411, 1445 ($\nu \text{ C}=\text{N}$, $\delta \text{ H}-\text{C}-\text{H}$), 1519, 1552, 1601, 1654, 1715 ($\nu \text{ C}=\text{O}$, $\nu \text{ C}=\text{C}$, $\nu \text{ CONH}$), 2890, 2932, 2974 ($\nu \text{ C}-\text{H}$), 3354 ($\nu \text{ N}-\text{H}$).

$\text{Eu}(\text{БА}-\text{Si})_3\text{Фен}$. Найдено, %: С 55.68; Н 6.20; N 4.72; Eu 9.90. $\text{C}_{72}\text{H}_{98}\text{EuN}_5\text{O}_{18}\text{Si}_3$. Вычислено, %: С 55.51; Н 6.34; N 4.50; Eu 9.76; ИК-спектр, см^{-1} : 394 ($\nu \text{ N}-\text{Eu}$), 440 ($\delta \text{ O}-\text{Si}-\text{O}$), 658 ($\nu \text{ O}-\text{Eu}$), 845 ($\nu \text{ C}=\text{C}_{\text{Фен}}$), 1028–1104 ($\nu_{\text{ас}} \text{ Si}-\text{O}-\text{C}$), 1411,

1462 ($\nu \text{ C}=\text{N}$, $\delta \text{ H}-\text{C}-\text{H}$), 1523, 1569, 1597, 1693 ($\nu \text{ C}=\text{O}$, $\nu \text{ C}=\text{C}$, $\nu \text{ CONH}$), 2886, 2927, 2974 ($\nu \text{ C}-\text{H}$), 3340 ($\nu \text{ N}-\text{H}$).

$\text{Lu}(\text{AA}-\text{Si})_3\text{Фен}$. Найдено, %: С 49.23; Н 6.46; N 4.88; Lu 12.69. $\text{C}_{57}\text{H}_{92}\text{LuN}_5\text{O}_{18}\text{Si}_3$. Вычислено, %: С 49.09; Н 6.65; N 5.02; Lu 12.55. ЯМР ^1H -спектр, δ , м.д. (CDCl_3): 0.62 м (6H, $-\text{CH}_2-\text{Si}$), 1.20 с (27H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.62 м (6H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$), 1.75 с (18H, $-\text{CO}-\text{CH}_3$), 3.19 м (6H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$), 3.80 кв (18H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 7.57 д (2H, Фен), 7.80 д (2H, Фен), 8.25 д (2H, Фен), 9.18 д (2H, Фен). ИК-спектр, см^{-1} : 417 ($\nu \text{ N}-\text{Eu}$), 443 ($\delta \text{ O}-\text{Si}-\text{O}$), 652 ($\nu \text{ O}-\text{Eu}$), 845 ($\nu \text{ C}=\text{C}_{\text{Фен}}$), 1018–1126 ($\nu_{\text{ас}} \text{ Si}-\text{O}-\text{C}$), 1410, 1444 ($\nu \text{ C}=\text{N}$, $\delta \text{ H}-\text{C}-\text{H}$), 1519, 1549, 1603, 1656, 1717 ($\nu \text{ C}=\text{O}$, $\nu \text{ C}=\text{C}$, $\nu \text{ CONH}$), 2891, 2930, 2973 ($\nu \text{ C}-\text{H}$), 3350 ($\nu \text{ N}-\text{H}$).

$\text{Lu}(\text{БА}-\text{Si})_3\text{Фен}$. Найдено, %: С 54.61; Н 6.14; N 4.31; Lu 11.27. $\text{C}_{72}\text{H}_{98}\text{LuN}_5\text{O}_{18}\text{Si}_3$. Вычислено, %: С 54.70; Н 6.25; N 4.43; Lu 11.07; ЯМР ^1H -спектр, δ , м.д. (CDCl_3): 0.63 м (6H, $-\text{CH}_2-\text{Si}$), 1.20 с (27H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.61 м (6H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$), 2.00 с (9H, $-\text{CO}-\text{CH}_3$), 3.18 м (6H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$), 3.82 кв (18H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 7.08–7.34 м (9H, *m*-Ph, *n*-Ph), 7.63 д (2H, Фен), 7.68 д (6H, *o*-Ph), 7.88 д (2H, Фен), 8.21 д (2H, Фен), 9.10 д (2H, Фен). ИК-спектр, см^{-1} : 416 ($\nu \text{ N}-\text{Eu}$), 444 ($\delta \text{ O}-\text{Si}-\text{O}$), 656 ($\nu \text{ O}-\text{Eu}$), 845 ($\nu \text{ C}=\text{C}_{\text{Фен}}$), 1028–1104 ($\nu_{\text{ас}} \text{ Si}-\text{O}-\text{C}$), 1414, 1458 ($\nu \text{ C}=\text{N}$, $\delta \text{ H}-\text{C}-\text{H}$), 1520, 1574, 1601, 1698 ($\nu \text{ C}=\text{O}$, $\nu \text{ C}=\text{C}$, $\nu \text{ CONH}$), 2880, 2925, 2976 ($\nu \text{ C}-\text{H}$), 3345 ($\nu \text{ O}-\text{H}$).

Органо-неорганические материалы с иммобилизованными комплексами лантанидов получали следующим образом. Комплекс в количестве, необходимом для синтеза материала с определенным составом, растворяли в диметилформамиде и добавляли к смеси, состоящей из ТЕОС, этанола и воды в объемном соотношении 1.12:1.50:0.30 соответственно, которую предварительно перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре. Молярное соотношение ТЕОС : H_2O : комплекс составляло 100:333:*n*, где *n* варьировалось от 0.04 до 2. Полученные золи выдерживали сутки при комнатной температуре и сутки — при $60 \pm 5^\circ\text{C}$. Образовавшиеся гели сушили на протяжении двух недель, с постепенным повышением температуры от 60 до 100°C . Образцы — прозрачные монолитные стекла — растирали до порошкообразного состояния для проведения дальнейших исследований.

Синтезированные соединения и материалы охарактеризованы методами элементного анализа, FAB-масс-спектрометрии, ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии. Элементный анализ проведен на CHN-анализаторе Perkin–Elmer CHN-240. Содержание лантанидов в комплексах определяли комплексонометрическим титрованием. FAB-масс-спектры записывали на масс-спектрометрах Varian MAT CN-112, VG 7070 EQ (матрица — *m*-нитробензиловый спирт). ^1H ЯМР-спектры получены на спектрометре Bruker Avance AV 400 (400 МГц) в CDCl_3 при 25 °С. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Perkin–Elmer Frontier в таблетках KBr. Спектры люминесценции твердых образцов при 298 и 77 К записывали на спектрофлуориметре Fluorolog FL 3-22 (Horiba Jobin Yvon) с использованием ксеноновой лампы (450 Вт). Значения времени жизни (τ_{exp}) возбужденного состояния европийсодержащих образцов определяли из кривых затухания 4f-люминесценции при использовании фосфориметра FL-1040 Horiba Jobin Yvon с импульсной ксеноновой лампой (частота импульсов — 0.05–25 Гц, ширина импульса при максимуме длины волны — 3 мкс, ширина малоинтенсивного “хвоста” — 30 мкс). Квантовую эффективность (Φ_{tot}) образцов рассчитывали по формуле [8]:

$$\Phi_{\text{tot}} = \Phi_{\text{st}} \cdot \frac{1 - R_{\text{st}}}{1 - R_x} \cdot \frac{I_x}{I_{\text{st}}},$$

где Φ_{st} — квантовая эффективность люминесцентного стандарта; R_{st} , R_x , I_{st} , I_x — отражение и интегральная интенсивность люминесценции стандарта и исследуемого образца. В качестве стандарта использовали $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ 3 %, для которого $\Phi_{\text{st}} = 85\%$ при $\lambda_{\text{ex}} = 254$ нм [9]. Отражение, выраженное в долях единицы, устанавливали посредством сканирования монохроматора люминесценции в диапазоне 250–260 нм, в то время как монохроматор возбуждения был фиксирован на значении $\lambda_{\text{ex}} = 254$ нм [8]. В качестве стандарта отражения использовали MgO ($R = 0.97$), точность определения квантовой эффективности составляла $\pm 10\%$.

Вероятность излучательных (A_r) и безызлучательных (A_{nr}) переходов с возбужденного уровня иона Eu(III) , а также их суммарную вероятность (A_{tot}), значение излучательного времени жизни (τ_r), внутреннего квантового выхода лан-

танида (Φ_{Ln}) и эффективность переноса энергии на ион лантанида (Φ_{ET}) определяли по известным формулам [10, 11]:

$$A_r = A_{\text{MD}} \cdot \frac{I_{\text{tot}}}{I_{\text{MD}}}; \quad A_{\text{tot}} = \frac{1}{\tau_{\text{exp}}};$$

$$A_{nr} = A_{\text{tot}} - A_r;$$

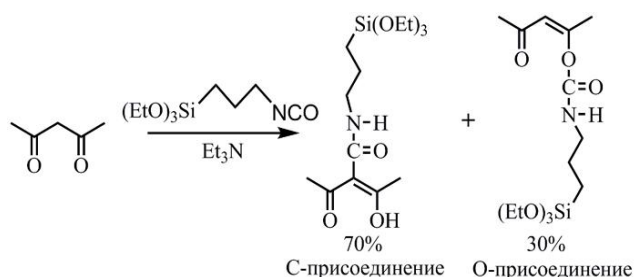
$$\tau_r = \frac{1}{A_r}; \quad \Phi_{\text{Ln}} = \frac{A_r}{A_{\text{tot}}} = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_r}; \quad \Phi_{\text{ET}} = \frac{\Phi_{\text{tot}}}{\Phi_{\text{Ln}}},$$

где A_{MD} — вероятность магнитно-дипольного перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, I_{tot} и I_{MD} — интегральная интенсивность всех переходов в спектре люминесценции ионов Eu(III) и магнитно-дипольного перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ соответственно. A_{MD} практически не зависит от окружения иона металла и рассчитывается по формуле $A_{\text{MD}} = 14.65 \cdot n^3$, где n — показатель преломления среды. Согласно данным работы [11], A_{MD} равно 50 с^{-1} ($n = 1.5$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Ковалентная иммобилизация комплексных соединений в структуре диоксида кремния подразумевает введение в молекулу лиганда триалкоксисилильного фрагмента, способного к сополиконденсации с кремнийсодержащими прекурсорами в процессе золь-гель синтеза [4–6]. Можно выделить два основных подхода к функционализации β -дикетонных и их комплексов. Первый заключается в электрофильной атаке углеродного атома метиленовой (метиновой) группы, у которой находится “кислый” C–H протон. Второй метод — это функционализация с использованием реакционноспособных заместителей на периферии молекул. Недостатком второго способа является усложнение синтеза, связанное с необходимостью дополнительной модификации β -дикетонных требуемыми группами. Поэтому присоединение через метиленовую группу является более оптимальным.

Известны работы, в которых исходный лиганд подвергался действию триэтоксисилилпропил изоцианата (ТЕСПИЦ) либо триэтоксисилилпропил хлорида как электрофильных реагентов [12–15]. Гибридные материалы были получены смешиванием продукта реакции с солью лантанида и тетраэтоксисиланом в водно-органической среде. Недостатком данного способа является то, что атаковать данные реагенты могут одновременно как углеродный (C-присоединение), так и кислородный атомы (O-присоединение).

ние). При этом соотношение продуктов реакции зависит от многих факторов, например, от “мягкости”/“жесткости” соответствующих нуклеофильных и электрофильных центров, от используемого основания и т.д. Например, в случае ацетилацетона было показано, что продукты С- и О-присоединения под действием ТЕСПИЦ образуются в соотношении 70:30 % [16]. Взаимодействие ацетилацетона с триэтоксисилилпропилизоцианатом показано на схеме:

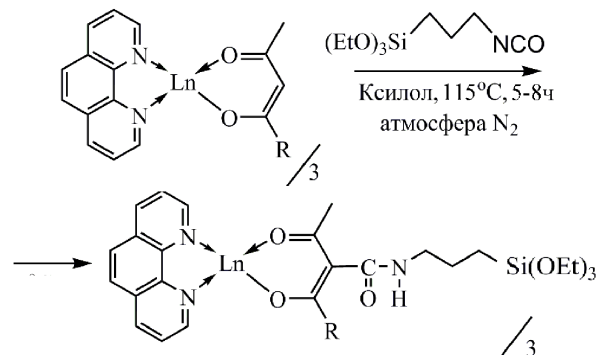


Что касается молекул, содержащих объемные ароматические заместители — бензоилацетон, дибензоилметан и другие, то для них, вероятно, доля продукта О-замещения будет возрастать как из-за стерических препятствий для атаки углеродного атома, так и благодаря пребыванию их преимущественно в енольной форме. Кроме того, получение комплексов “in situ” непосредственно во время золь-гель процесса с использованием кислот в качестве катализаторов позволяет предположить, что в конечном материале может присутствовать смесь комплексов разного состава, а также некоординированные протонированные лиганды. Это, в свою очередь, исключает целенаправленное изучение спектрально-люминесцентных свойств таких материалов в зависимости от их строения.

Схема синтеза, приводящая к однозначному строению β-дикетонатных комплексов, была предложена в работах [16, 17]. По данной методике действию ТЕСПИЦ подвергали не исходный лиганд, а трис-комплекс лантанида. Известно, что из растворов β-дикетонаты лантанидов выделяются в виде соединений, имеющих состав $\text{LnL}_3(\text{solv})_x$ и содержащих во внутренней сфере несколько молекул растворителя (как правило, воды) [1—3]. Поэтому для предотвращения гидролиза триэтоксисилильных групп авторы предварительно получали безводные β-дике-

тонаты Eu(III) , Tb(III) с использованием в качестве исходных солей их безводных изопророксидов. Применение дегидратированных соединений является принципиально важным, поскольку за гидролизом кремнийсодержащих фрагментов следует их поликонденсация с образованием смеси олигомеров и выпадение осадка, который не пригоден для проведения золь-гель процесса.

В данном исследовании разработан метод модификации β-дикетонатов лантанидов, в котором вместо безводных соединений применяются смешанолигандные комплексы с нейтральным основанием — 1,10-фенантролином. Синтез соединений $\text{Ln}(\text{AA-Si})_3\text{Фен}$ ($\text{R}=\text{CH}_3$) и $\text{Ln}(\text{BA-Si})_3\text{Фен}$ ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$), $\text{Ln} = \text{Eu(III)}, \text{Lu(III)}$ представлен схемой:



Использование 1,10-фенантролина в качестве “второго” лиганда позволило вытеснить молекулы воды из внутренней координационной сферы лантанида, что привело к исключению процессов гидролиза и значительному возрастанию интенсивности 4f-люминесценции. С другой стороны, конденсированная ароматическая система лиганда является дополнительной “фотоантенной”, способной передавать энергию иону лантанида, усиливая люминесцентный сигнал.

Применение смешанолигандных комплексов требует увеличения соотношения комплекс : изоцианат до 1:6 (по сравнению с [16, 17]) и проведения синтеза при температуре 110—120 °C в ксилоле в течение 5—8 ч. Это, вероятно, связано с возрастанием стерических препятствий при взаимодействии изоцианатной группы с β-дикетонатным фрагментом при введении молекулы фенантролина. Таким образом, продукты реакции представляют собой комплексы, содержащие замещенные триэтоксисилилпропилиной гру-

пной β -дикетоны, координирующие ион лантанида и одну молекулу 1,10-фенантролина, аналогично $\text{Ln}(\text{AA})_3\text{Фен}$. Соединения хорошо растворимы в большинстве органических растворителей, что затрудняет их выделение. Реакционную массу упаривали с последующим осаждением целевых продуктов из смеси гексан—диэтиловый эфир с выходом 30—40 %.

Присоединение трех кремнийсодержащих фрагментов к молекуле комплекса подтверждают соответствующие изменения ^1H ЯМР-спектров соединений $\text{Lu}(\text{III})$. Наблюдается исчезновение сигналов метиновых C—H-протонов, которые в спектрах исходных комплексов находятся при 5.15 и 5.88 м.д. для ацетилацетоната и бензоилацетоната соответственно. Наиболее интенсивными в спектре полученных соединений являются сигналы триэтоксисилильного заместителя: триплет при 1.20—1.22 и квартет при 3.79—3.83 м.д., принадлежащие этоксигруппам, а также серия сигналов при 0.62—0.63, 1.61—1.71, 3.15—3.23 м.д., соответствующих метиленовым группам силилпропильного фрагмента. Протоны 1,10-фенантролина проявляются в виде четырех сигналов в области 7.55—9.85 м.д., которые практически не изменяют своего положения по сравнению со спектрами исходных комплексов, за исключением сигнала от двух протонов в положении 2 и 9, который сдвигается в область сильных полей ($\Delta\delta = 0.42\text{—}0.44$ м.д.).

Изменения в ИК-спектрах, наряду с данными ЯМР-анализа, свидетельствуют об образовании модифицированных β -дикетонатов лантанидов. В ИК-спектрах кремнийсодержащих соединений появляются полосы при 955—958 и 1028—1123 см^{-1} , которые относятся к симметричным и асимметричным валентным колебаниям Si—O соответственно, и полоса деформационных колебаний Si—O—Si (449 см^{-1} , рис. 1). В то же время отсутствуют колебания изоцианатной группы при 2271 см^{-1} . Кроме того, в спектре появляется широкая полоса валентных колебаний $\nu(\text{N—H})$ 3353 см^{-1} . Сигналы колебаний метинового C—H-протона при 3060—3092 см^{-1} исчезают, что подтверждает его замещение. Колебания при 1715 и 1552 см^{-1} являются характерными для вторичной амидной группы. Остальные сигналы в области 1600—1700 см^{-1} относятся к дикарбонильным фрагментам.

В ИК-спектре ксерогеля диоксида кремния,

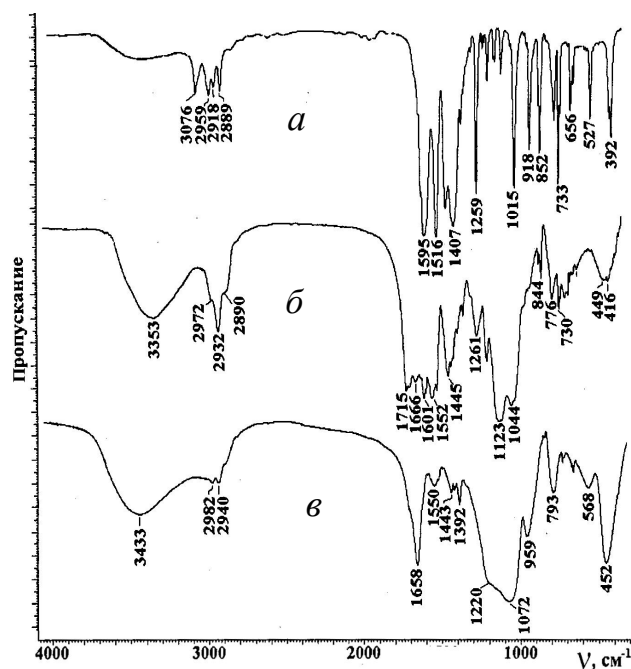


Рис. 1. ИК-спектры $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Фен}$ (а), $\text{Eu}(\text{AA-Si})_3\text{Фен}$ (б) и $\text{Eu}(\text{AA-Si})_3\text{Фен}/\text{SiO}_2$ (в) в таблетках KBr.

который получен по приведенной методике, но без добавления комплекса лантанида, присутствуют следующие полосы: деформационные колебания связей O—Si—O и Si—O—Si проявляются в виде сигналов при 468 и 799 см^{-1} соответственно; симметричные и асимметричные колебания связей Si—O—Si — при 970 и 1088 см^{-1} . Кроме того, оставшиеся в структуре силикагеля гидроксильные группы, которые по стерическим причинам не подверглись дегидратации, приводят к возникновению полосы при 1639 см^{-1} (деформационные колебания Si—OH) и широкой полосы при 3459 см^{-1} (валентные колебания O—H). ИК-спектры готовых материалов содержат сигналы неорганической матрицы и комплекса (рис. 1, в). При этом положение полос β -дикетоната не претерпевает существенных изменений, что означает сохранение строения комплекса в гибридном материале.

Метод ФАВ-масс-спектрометрии не позволил зафиксировать пики молекулярных ионов триэтоксисилилзамещенных комплексов, что, вероятно, связано с их низкой летучестью в условиях проведения эксперимента. В то же время в масс-спектрах не наблюдались пики, соответствующие исходным комплексам, для которых ха-

рактен отрыв одного дикетонат-иона и 1,10-фенантролина с образованием положительно заряженных частиц $\text{LnL}_2\text{Фен}^+$ и LnL_2^+ ($\text{L} = \text{AA}, \text{BA}$). Более того, в спектрах отсутствовали сигналы с расщеплением, характерным для соединений Eu(III) , который существует в виде двух приблизительно равнораспределенных изотопов ^{151}Eu и ^{153}Eu . То есть образующиеся продукты не способны к переходу в газовую фазу под действием бомбардировки быстрыми атомами из среды *m*-нитробензилового спирта, используемого в качестве матрицы.

Методами ЯМР-спектроскопии и тонкослойной хроматографии установлено, что оптимальное соотношение комплекс : изоцианат в синтезе составляет 1:6. Применение избытка кремнийсодержащего прекурсора связано с тем, что изоцианаты способны к образованию димерных, тримерных и олигомерных продуктов, которые менее реакционноспособны, чем исходные молекулы [18]. Высказанное предположение подтверждается данными масс-спектрометрии. В спектрах реакционной смеси как со стехиометрическим содержанием изоцианата, так и с его избытком наблюдались интенсивные сигналы с $m/z = 423, 469, 671, 715$, которые принадлежат димерным ($[\text{M}_2 + 2\text{H} - \text{CO} - \text{OEt}]^+$, $[\text{M}_2 + 3\text{H} - \text{CO}]^+$) и тримерным ($[\text{M}_3 + 2\text{H} - \text{CO} - \text{OEt}]^+$, $[\text{M}_3 + 3\text{H} - \text{CO}]^+$) частицам соответственно. В то же время пик исходного изоцианата ($m/z = 247$) мало интенсивен. Следовательно, по данным масс-спектрометрии большая часть реагента переходит в инертную форму.

Проведенные на примере $\text{Eu}(\text{AA-Si})_3\text{Фен}$ синтезы показали, что в материалах, полученных как из реакционной среды, так и со стадией выделения комплекса, люминесцентные характеристики совпадают. Поэтому в дальнейшем материалы получали без выделения комплексов в твердом виде.

Для определения энергий синглетных и триплетных уровней в полученных системах были синтезированы лютецийсодержащие комплексы. Установлено, что синглетные и триплетные уровни $\text{Lu}(\text{AA})_3\text{Фен}$ и $\text{Lu}(\text{BA})_3\text{Фен}$ находятся в области $22900\text{—}23300$ и $20400\text{—}20650\text{ см}^{-1}$ соответственно. Модификация комплексов кремнийсодержащими радикалами приводит к понижению возбужденных уровней на $200\text{—}300\text{ см}^{-1}$, вероятно, вследствие увеличения степени делокализа-

ции электронной плотности в молекуле лиганда. Таким образом, энергетический зазор между триплетными и возбужденными уровнями иона Eu(III) ($17270\text{ }(^5D_0)$ и $19020\text{ см}^{-1}\text{ }(^5D_1)$) составляет приблизительно $2900\text{—}3300$ и $1380\text{—}1630\text{ см}^{-1}$, что является оптимальным для эффективного внутримолекулярного переноса энергии.

Спектры возбуждения $4f$ -люминесценции исходных комплексов европия состоят из широких полос в УФ-области ($250\text{—}370\text{ нм}$), в которой происходит возбуждение как органических лигандов, так и самого иона европия (переходы $^7F_0 \rightarrow ^5L_6, ^5D_2, ^5D_1, ^5D_0$) (рис. 2, *a*, кривая 1). В спектрах возбуждения модифицированных комплексов наблюдается снижение интенсивности $f\text{-}f$ -полос, а

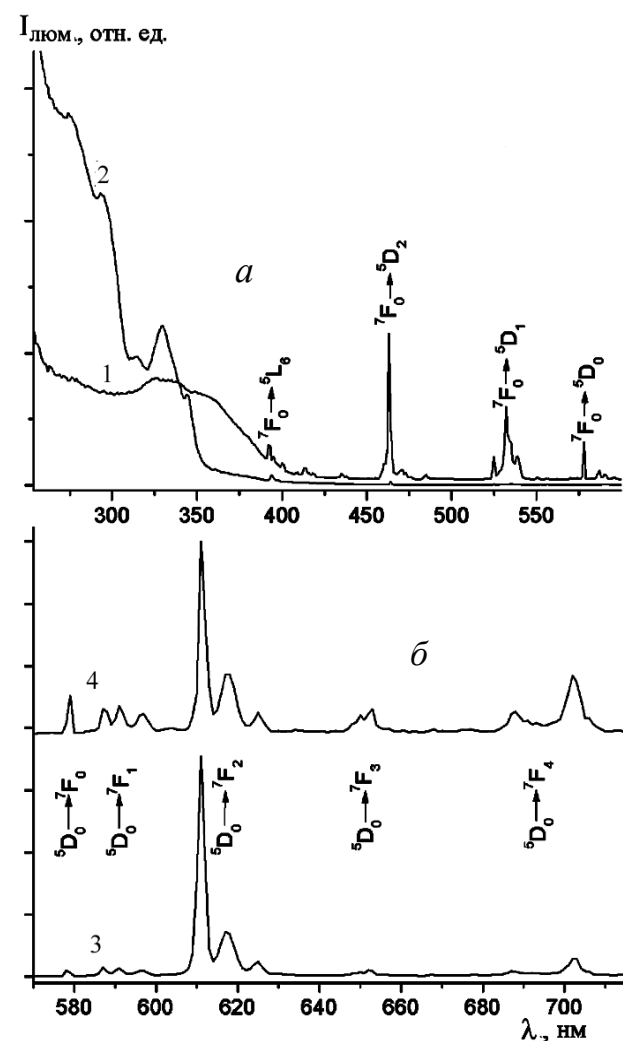


Рис. 2. Спектры возбуждения (*a*) и $4f$ -люминесценции (*б*) $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Фен}$ (1, 3) и $\text{Eu}(\text{AA-Si})_3\text{Фен}$ (2, 4) при 298 К .

Спектрально-люминесцентные свойства европийсодержащих комплексов и материалов

Комплекс/материал	$\lambda_{\text{ex}}, \text{ нм}$	$I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$	$A_r, \text{ с}^{-1}$	τ_r	τ_{exp}	A_{tot}	A_{nr}	Φ_{Ln}	Φ_{ET}	Φ_{tot}^{**}	$I_{\text{отн}}$
				мкс		с^{-1}		%			
Eu(AA) ₃ Фен	325	10.07	722	1385	775	1290	568	56	66	37	16
Eu(AA–Si) ₃ Фен	274	8.85	582	1718	1100	909	327	64	63	40	68
Eu(AA) ₃ Фен/SiO ₂ *	271	5.58	440	2273	724	1381	941	32	75	24	87
Eu(AA–Si) ₃ Фен/SiO ₂ *	272	5.99	459	2179	859	1164	705	39	67	26	100
Eu(БА) ₃ Фен	362	12.61	869	1151	703	1422	553	61	77	47	45
Eu(БА–Si) ₃ Фен	363	12.92	1026	974	691	1447	421	71	68	48	41
Eu(БА) ₃ Фен/SiO ₂ *	365	12.16	817	1223	477	2096	1279	39	82	32	31
Eu(БА–Si) ₃ Фен/SiO ₂ *	365	12.89	862	1172	547	1828	966	47	74	35	33

* Значения приведены для материалов с содержанием комплекса 2 % мол.; ** значения квантовой эффективности получены при $\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ нм}$.

также гипсохромное смещение и структурирование с появлением компонент при 270—274 и 290—292 нм, относящихся к переходам органической части комплекса, функционализированной триэтоксисилильными фрагментами (рис. 2,а, кривая 2).

В спектрах люминесценции комплексов Eu(AA–Si)₃Фен и Eu(БА–Si)₃Фен наблюдаются характеристичные полосы с максимумами в области 579, 588—596, 610—625, 650, 687—705 нм, соответствующие переходам с возбужденного уровня ⁵D₀ на подуровни основного мультиплета ⁷F_J (J=0–4) (рис. 2,б). При этом в спектрах исходных и модифицированных комплексов полоса сверхчувствительного перехода (⁵D₀ → ⁷F₂) расщеплена на три компоненты с $\lambda_{\text{макс}} = 611, 616\text{—}618 \text{ и } 624 \text{ нм}$. В спектре комплекса Eu(AA–Si)₃Фен (рис. 2,б, кривая 4) по сравнению с исходным происходит уменьшение вклада основного перехода ⁵D₀ → ⁷F₂. Соотношение интенсивностей электро-дипольного и магнитно-дипольного переходов $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ снижается с 10.07 до 8.85 (таблица), что связано с уменьшением вероятности излучательных переходов (A_r). В то же время в случае комплексов с бензоилацетоном наблюдается некоторое повышение соотношения $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ и вероятности A_r при введении кремнийсодержащих заместителей. Возможно, такие отличия объясняются наличием бензольных колец, которые экранируют излучающий центр от воздействия периферийных заместителей.

При замораживании до 77 К происходит ха-

рактерное для разнолигандных β-дикетонатов лантанидов расщепление полос люминесценции, что, согласно литературным данным [19], подтверждает реализацию координационного числа 8 ионом лантанида с образованием координационного полиэдра в виде искаженной квадратной антипризмы для всех исследуемых соединений.

Спектры возбуждения 4f-люминесценции ионов Eu(III) в гибридных материалах аналогичны исходным модифицированным комплексам. Спектры Eu(AA)₃Фен/SiO₂ и Eu(AA–Si)₃Фен/SiO₂ состоят из интенсивных полос в области 250—310 нм и полос при 330 и 345 нм с меньшей интенсивностью (рис. 3,а). В спектрах Eu(БА)₃Фен/SiO₂ и Eu(БА–Si)₃Фен/SiO₂ также присутствуют полосы в области 250—300 нм, но более интенсивной является полоса при 300—380 нм (рис. 3,б). Сравнивая спектры гибридных материалов, допированных ковалентно и нековалентно закрепленными комплексами, можно сказать, что наличие полос при 270—300 нм не зависит от способа иммобилизации в неорганической матрице и их положение практически не изменяется при переходе от AA к БА. Данные полосы присутствуют и в спектрах нековалентно иммобилизованных β-дикетонатов, описанных ранее [20]. Это позволяет предположить, что их возникновение связано с переносом энергии от неорганической матрицы, хотя нельзя исключить возможности возбуждения органических лигандов в данной области, поскольку расположение их энергетических уровней в составе материала может изменяться.

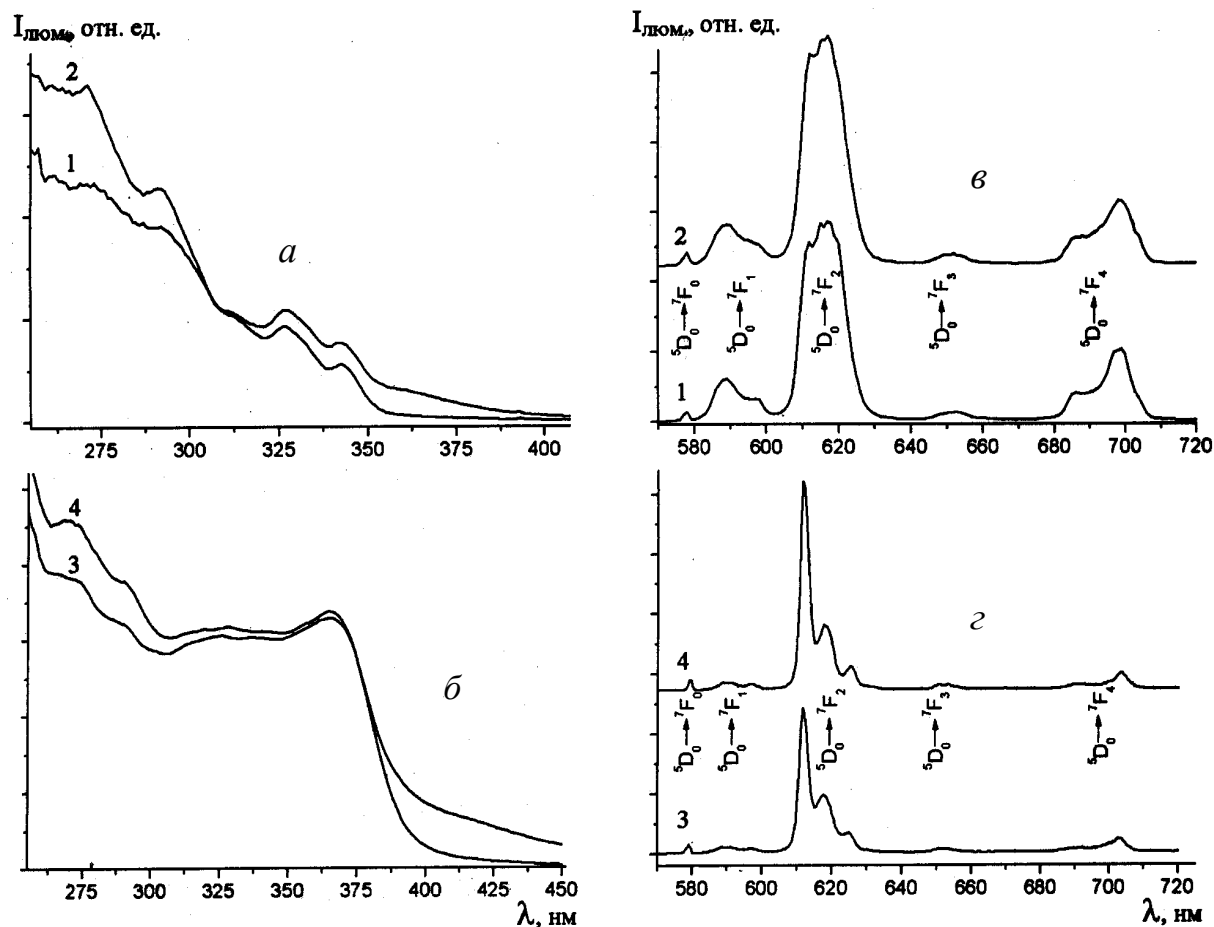


Рис. 3. Спектры возбуждения (*а, б*) и *4f*-люминесценции (*в, г*) $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Фен}/\text{SiO}_2$ (1), $\text{Eu}(\text{AA}-\text{Si})_3\text{Фен}/\text{SiO}_2$ (2), $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Фен}/\text{SiO}_2$ (3), $\text{Eu}(\text{BA}-\text{Si})_3\text{Фен}/\text{SiO}_2$ (4) при 298 К. Содержание комплексов в материалах — 2 % мол.

В спектрах *4f*-люминесценции силикагелей, содержащих ковалентно и нековалентно иммобилизованные β -дикетонаты европия, происходит значительное уширение линий по сравнению с исходными соединениями (рис. 3, *в, г*). Наблюдаемые изменения, вероятно, связаны с различным окружением молекул комплекса, а именно, расположением в пространстве функциональных групп неорганической матрицы — силоксановых и силанольных, размерами сформированной полости, которую занимает комплекс, и количеством адсорбированных молекул растворителей, находящихся внутри данных полостей. Такие изменения силоксановой матрицы во время сушки геля могут приводить к некоторой деформации координирующих лигандов [4–6], и, соответственно, его донорных атомов. Уширение полос в спектрах *4f*-люминесценции орга-

но-неорганических материалов по сравнению с исходными комплексами, наблюдаемое вследствие смещения донорных атомов, является неоднородным. Замораживание образцов силикагелей до 77 К не позволило получить более разрешенные спектры, что подтверждает существование неоднородного уширения. Однако, несмотря на возможное неравноценное положение излучающих центров в материалах, во всех случаях были получены кривые затухания люминесценции, которые описываются одноэкспоненциальной зависимостью (таблица). Таким образом, указанные различия в локальном окружении затрагивают внешнюю координационную сферу, однако координационный узел β -дикетонатов европия сохраняется при переходе от комплексов к материалам.

Следует отметить, что в спектрах люминесценции силикагелей на основе ацетилацетона-

тов Eu(III) (рис. 3,в) наблюдается более существенное уширение полос по сравнению с бензоилацетонатами (рис. 3,з). При этом для первых соотношения сигналов $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ уменьшается практически в два раза по сравнению с соответствующими значениями для исходных комплексов — до 5.58–5.99 (таблица). Для бензоилацетонатов данное соотношение практически не изменяется по сравнению с исходными комплексами и составляет 12.13–12.89. Более существенные изменения спектральных характеристик в случае ацетилацетонатных комплексов по сравнению с бензоилацетоном подтверждает высказанное ранее допущение об экранировании координационного центра бензольными заместителями, что, вероятно, приводит к снижению влияния деформации силоксановой матрицей координационного полиэдра лантанида.

Чтобы установить влияние концентрации излучающих комплексов на люминесцентные характеристики материалов, были синтезированы и исследованы композиты с различным содержанием комплексов Eu(AA)₃Фен и Eu(AA–Si)₃Фен (рис. 4). Область линейной зависимости интенсивности люминесценции от молярной доли комплекса в материале наблюдается в интервале концентраций от 0 до 0.25 % мол. (рис. 4, вставка). При дальнейшем повышении концентрации (0.5–1.5 % мол.) заметного изменения интенсивности люминесценции в обеих сериях обнаружено не было. Повышение концентрации до 2 % мол. приводит к тому, что в случае материалов, содержащих нековалентно закрепленный комплекс Eu(AA)₃Фен, наблюдается концентрационное тушение. Вероятно, при возрастании содержания комплексов происходит образование ассоциатов комплексных частиц, взаимодействие между которыми может привести к безызлучательной дезактивации возбужденного состояния иона европия. В случае модифицированных комплексов интенсивность люминесценции практически не изменяется в широком диапазоне концентраций (до 2 % мол.). Можно предположить, что это связано с более равномерным распределением Eu(AA–Si)₃Фен в полученных материалах за счет наличия кремнийсодержащего заместителя, который, согласно литературным данным, участвует в процессах гидролиза и сополиконденсации с тетраэтилортосиликатом и впослед-

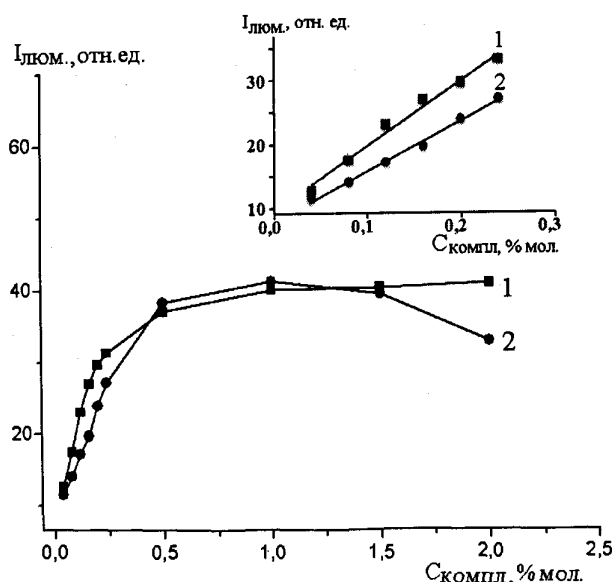


Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции материалов от содержания комплексов Eu(AA–Si)₃Фен (1) и Eu(AA)₃Фен (2): 1 – $y = 10237x + 945.4$, $R^2 = 0.985$; 2 – $y = 7854.3x + 784.4$, $R^2 = 0.9938$.

ствии встраивается в неорганическую матрицу.

Благодаря полученным значениям времен жизни и интегрированию спектров люминесценции были рассчитаны вероятности излучательных (A_r) и безызлучательных (A_{nr}) переходов с возбужденного уровня 5D_0 иона Eu(III), а также значения внутренних квантовых выходов, которые не учитывают процессы возбуждения и переноса энергии (таблица). Модифицированные комплексы Eu(AA–Si)₃Фен и Eu(BA–Si)₃Фен характеризуются пониженными значениями безызлучательных переходов по сравнению с исходными комплексами в 1.3–1.7 раза. Снижение A_{nr} , в частности, может быть следствием удаления кристаллизационных молекул растворителей, присутствующих в исходных комплексах. При переходе от немодифицированных комплексов к гибридным материалам на их основе наблюдается увеличение A_{nr} , вызванное большим количеством гидроксильных силанольных групп, дезактивирующих возбужденное состояние иона Eu(III). Так, например, для ацетилацетоната происходит возрастание A_{nr} с 568 до 941 с^{–1}. Модификация комплексов кремнийсодержащим фрагментом приводит к снижению этого параметра в силикагеле Eu(AA–Si)₃Фен/SiO₂ до 705 с^{–1}, что

объясняется возросшей гидрофобностью полученных соединений и возможным увеличением жесткости комплекса вследствие ограничения C–H-, C–O-колебаний. Аналогично, при переходе от $\text{Eu}(\text{BA-Si})_3\text{Фен}$ к $\text{Eu}(\text{BA-Si})_3\text{Фен}/\text{SiO}_2$ $A_{\text{пр}}$ возрастает с 553 до 1279 с^{-1} , а использование модифицированного комплекса снижает этот параметр до 966 с^{-1} .

В таблице приведены значения квантового выхода переноса энергии на ион лантанида (Φ_{ET}), внутреннего квантового выхода лантанида (Φ_{Ln}) и квантовой эффективности (Φ_{tot}). Первая величина отражает процессы возбуждения неорганической матрицы и органических лигандов, интеркомбинационную конверсию (переход из синглетного в триплетное состояние) и перенос энергии с триплетного уровня на возбужденный уровень лантанида. Вторая — зависит исключительно от процессов излучательной и безызлучательной релаксации возбужденного уровня самого иона f -металла. Квантовая эффективность является произведением данных величин. Как в случае ацетилацетоната, так и бензоилацетоната внутренние квантовые выходы ионов $\text{Eu}(\text{III})$ снижаются при переходе от комплексов к силикагелям, что связано с возросшими безызлучательными потерями энергии. Однако в материалах с ковалентным закреплением комплексов этот параметр на 10–15 % выше по сравнению с материалами, где оно отсутствует. Эффективность переноса энергии во всех системах находится в пределах 63–82 %. Таким образом, квантовая эффективность изменяется аналогично внутренним квантовым выходам $\text{Eu}(\text{III})$ и составляет 24–26 % для материалов на основе ацетилацетонатов и 32–35 % — на основе бензоилацетонатов.

Сравнивая интенсивность люминесценции исходных комплексов и полученных материалов, следует отметить, что, несмотря на значительное снижение содержания ионов-излучателей в силикагелях, интенсивность люминесценции $\text{Eu}(\text{BA-Si})_3\text{Фен}/\text{SiO}_2$ составляет до 73 % от исходного $\text{Eu}(\text{BA-Si})_3\text{Фен}$, а в случае $\text{Eu}(\text{AA-Si})_3\text{Фен}/\text{SiO}_2$ происходит приблизительно шестикратное увеличение интенсивности, по сравнению с $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Фен}$ за счет одновременного переноса энергии с органического лиганда и неорганической матрицы. Возрастание интенсивности в случае ацетилацетонатов, вероятно, связано с тем, что зна-

чения интегральной интенсивности люминесценции во многом зависят от ширины спектральных линий. Наблюдаемые различия в уширениях линий в спектрах люминесценции ацетилацетонатов и бензоилацетонатов европия при введении их в состав гибридных материалов наблюдалось также ранее [20]. Причина данных явлений в настоящий момент однозначно не установлена и является предметом последующих исследований.

ВЫВОДЫ. Разработан новый подход к получению органо-неорганических материалов с ковалентно закреплёнными β -дикетонатами лантанидов, основанный на функционализации смешанолигандного комплекса с 1,10-фенантролином. При этом исключается необходимость получения безводных комплексов лантанидов, и атака изоцианатной группы происходит селективно по метиновому атому углерода. Определено оптимальное соотношение исходного комплекса и кремнийорганического прекурсора (1:6) для замещения по всем трем β -дикетонатным фрагментам, что позволило предложить методику синтеза гибридных материалов без стадии выделения промежуточных продуктов. Для полученных композитов зарегистрирована 4f-люминесценция ионов европия с высокой квантовой эффективностью. Установлено, что оптимальное содержание комплекса в материалах составляет 0.5–1.0 % мол. Показано, что ковалентное закрепление приводит к возрастанию квантовой эффективности материалов на 10–15 %, что связано со снижением безызлучательных потерь энергии. Полученные модифицированные комплексы, в отличие от исходных, обладают высокой растворимостью в используемых для золь-гель синтеза системах растворителей, что дает возможность получать материалы с более высоким их содержанием.

РЕЗЮМЕ. Вперше проведено модифікацію триалкоксисилієвими замісниками різнолігандних комплексів лантанідів ($\text{Ln} = \text{Eu}(\text{III}), \text{Lu}(\text{III})$) з β -дикетонами (ацетилацетоном і бензоїлацетоном) та 1,10-фенантроліном. З використанням золь-гель методу синтезовано нові люмінесцентні органо-неорганічні матеріали на основі діоксиду силіцію, що містять ковалентно закріплені комплекси лантанідів. Проаналізовано спектрально-люмінесцентні властивості отриманих сполук і композитів у взаємозв'язку з будовою лігандів, умовами синтезу і складом матеріалів.

SUMMARY. Modification of lanthanide (Ln = Eu(III), Lu(III)) ternary complexes with β -diketones (acetylacetone, benzoylacetone) and 1,10-phenanthroline by trialkoxysilyl substituents was carried out for the first time. New silica-based organic-inorganic luminescent materials containing covalently grafted lanthanide complexes were obtained by means of a sol-gel method. The spectral-luminescent properties of these compounds and composites in relation with the structure of ligands, synthesis conditions and composition of materials were analyzed.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Строение, свойства и применение β -дикетонатов металлов* / Под ред. В.И.Спицына. -М.: Наука, 1978.
2. *β -Дикетонаты металлов* / Под ред. В.И.Спицына. -М.: Наука, 1978.
3. *Binnemans K.* // Handbook on the physics and chemistry of rare earths. -2005. -**35**. -P. 107—272.
4. *Binnemans K.* // Chem. Rev. -2008. -**109**, № 9. -P. 4283—4374.
5. *Yan B.* // RSC Advances. -2012. -**2**, № 25. -P. 9304—9324.
6. *Carlos L.D., Ferreira R.A., Bermudez V.Z. et al.* // Chem. Soc. Rev. -2011. -**40**, № 2. -P. 536—549.
7. *Melby L.R., Rose N.J., Abramson E., Caris J.C.* // J. Amer. Chem. Soc. -1964. -**86**, № 23. -P. 5117—5125.
8. *Nazarov M., Noh D.Y., Sohn J., Yoon C.* // J. Solid State Chem. -2007. -**180**, № 9. -P. 2493—2499.
9. *Justel T., Krupa J.-C., Wiechert D.U.* // J. Luminescence. -2001. -**93**, № 3. -P. 179—189.
10. *Carlos L.D., Ferreira R.A., Bermudez V.Z.* // Adv. Mater. -2009. -**21**, № 5. -P. 509—534.
11. *de Sa' G.F., Malta O.L., de Mello Donega C.* // Coord. Chem. Rev. -2000. -**196**, № 1. -P. 165—195.
12. *Ambili R.D.B., Biju S., Reddy M.L.* // J. Mater. Chem. -2009. -**19**, № 42. -P. 7976—7983.
13. *Li Y.-Y., Yan B., Guo L.* // J. Fluorescence. -2011. -**22**, № 2. -P. 729—736.
14. *Guo L., Yan B., Liu J.-L. et al.* // Dalton Trans. -2011. -**40**, № 3. -P. 632—638.
15. *DeOliveira E., Neri C.R., Serra O.A., Prado A.G.* // Chem. mater. -2007. -**19**. -P. 5437—5442.
16. *Семенов В.В., Золотарёва Н.В., Клапшина Л.Г. и др.* // Журн. общ. химии. -2009. -**79**, № 9. -С. 1447—1455.
17. *Семенов В.В., Золотарева Н.В., Лопатин М.А., Домрачев Г.А.* // Там же. -2010. -**80**, № 9. -С. 1439—1442.
18. *Горбатенко В.И., Журавлев Е.З., Самарай Л.И.* // Изоцианаты. Методы синтеза и физико-химические свойства алкил-, арил- и гетерилизоцианатов. -Киев: Наук. думка, 1987.
19. *Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гайгерова Л.С.* Спектры люминесценции европия. -М.: Наука, 1974.
20. *Strek W., Sokolnicki J., Legendziewicz J. et al.* // Optical Mater. -1999. -**13**, № 1. -P. 41—48.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса
Одесский национальный университет
им. И.И.Мечникова
Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 01.04.2014

546.661 + 546.663

О.И.Теслюк, Е.Д.Килименчук, Н.С.Новикова, С.Б.Мешкова, П.Г.Дога

**СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНИДОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ
МЕТИЛОВОГО ЭФИРА 2,4-ДИГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ**

Получены комплексные соединения тербия с производными метилового эфира 2,4-дигидроксibenзойной кислоты. Оценено влияние концентрации лантанида, органических реагентов, кислотности среды, природы растворителя, а также донорно- и поверхностно-активных веществ на интенсивность люминесцентного сигнала комплексов. Установлены оптимальные условия комплексообразования и состав соединений. Изучены основные спектрально-люминесцентные характеристики лигандов и полученных комплексов.

ВВЕДЕНИЕ. Координационные соединения (КС) лантанидов (Ln(III)), обладающие люминесцентными свойствами, постоянно привлекают внимание исследователей. Сочетание в одной молекуле ионов металла и органических лигандов позволяет целенаправленно изменять состав и строение КС и открывает возможности создания на их основе молекулярных материалов с широким диапазоном функциональных свойств. Особенности электронного строения соединений позволяют использовать их в качестве узкополосных люминофоров разнообразного назначения [1, 2]. Комплексы данного типа перспективны как материалы для создания защитных покрытий с заданными светопреобразующими свойствами, люминесцентных зондов и меток, новых источников света, органических светодиодов и функциональных материалов различного назначения в химии и биологии [3–5].

Большинство работ по люминесцирующим комплексам Ln(III) с органическими лигандами посвящено β -дикетонатам и пиразолонатам лантанидов [6–9]. Однако комплексные соединения лантанидов с производными ароматических карбоновых кислот обладают не только хорошими поглощающими свойствами в УФ-области, высокой интенсивностью люминесценции, но также фото- и термической стабильностью. Этот факт является существенным преимуществом и позволяет производить на основе КС ароматических кислот высококачественные промышленные изделия, превосходящие по основным характеристикам соответствующие аналоги [10, 11].

Широкое применение материалов на основе

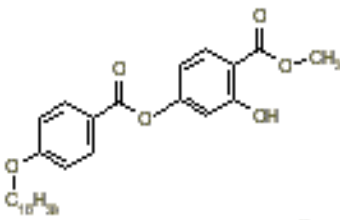
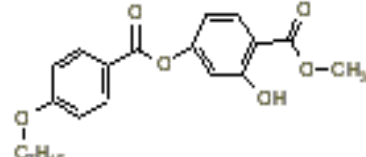
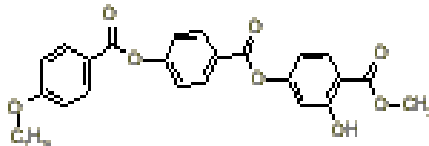
соединений лантанидов в различных областях науки и техники вызывает необходимость поиска новых люминесцентных материалов, обладающих высокими фотолюминесцентными характеристиками. В связи с этим представлялось целесообразным исследовать возможность и условия получения КС ионов лантанидов с производными метилового эфира 2,4-дигидроксibenзойной кислоты: 5-(4-гексадецилоксибензоилокси)-2-метоксикарбонилфенолом (ГДБКФ), 5-(4-гептилоксибензоилокси)-2-метоксикарбонилфенолом (ГОбКФ) и 5-[4-(4-гептилоксибензоилокси)бензоилокси]-2-метоксикарбонилфенолом (ГОбОФ) [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Хлориды Ln(III) готовили растворением высокочистых оксидов (99.988 %) в хлористоводородной кислоте (1:1) с последующим удалением ее избытка упариванием. Концентрацию РЗЭ устанавливали комплексонометрическим титрованием. Растворы производных метилового эфира 2,4-дигидроксibenзойной кислоты готовили растворением точных навесок веществ в этиловом спирте и ацетоне соответственно. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) очищали перекристаллизацией из этанола, а затем точные навески растворяли в бидистиллированной воде. Раствор 1,10-фенантролина готовили растворением точной навески вещества в бидистиллированной воде с подкислением соляной кислотой до pH 5, растворы триоктилфосфиноксида (ТОФО) и трифенилфосфиноксида (ТФО) — растворением соответствующих навесок веществ в этаноле.

Спектры люминесценции и возбуждения, а

Т а б л и ц а 1

Спектрально-люминесцентные характеристики производных метилового эфира 2,4-дигидроксibenзойной кислоты

Реагент		ϵ , л/моль·см	$\lambda_{\text{погл}}$	$\lambda_{\text{возб}}$	E_T , см ⁻¹
Название	Формула		нм		
5-(4-Гексадецил- оксибензоилокси)-2- метоксикарбонилфенол (ГДБКФ)		23200	266.1	273, 345	21186
5-(4-Гептилоксибензоилокси)-2- метоксикарбонилфенол (ГОВКФ)		41700	265.6	340	21090
5-[4-(4-Гептилоксибензоил- окси)бензоилокси]-2-меток- сикарбонилфенол (ГОВОФ)		44000	265.0	340	20700

также времена жизни регистрировали с помощью спектрометра Cary Eclipse Varian (Австралия) с двойным источником света (ксеноновая лампа 150 Вт сплошного спектра и импульсная лампа) и спектрофлуориметра Fluorolog FL3-22 Horiba Jobin Yvon (Франция) с ксеноновой лампой 450 Вт. Все измерения проводили при комнатной температуре (21—23 °С). Спектры люминесценции ионов Eu(III) и Tb(III) записывали в области 560—650 и 450—650 нм соответственно.

Спектры поглощения снимали на спектрофотометрах Lambda-9 UV/VIS/NIR (Perkin Elmer) и UV-2401 PC Shimadzu (Япония).

Значения энергии триплетных уровней органических реагентов определяли по спектрам фосфоресценции их комплексов с иттрием или гадолинием при 77 К.

Величину pH растворов измеряли pH-метром ОР-211/1 (Radelkis, Венгрия) со стеклянным электродом, калибровку которого проводили по стандартным буферным растворам.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Оптические характеристики производных метилового эфира 2,4-дигидроксibenзойной кислоты. Для оценки реакционной способности производных метило-

го эфира 2,4-дигидроксibenзойной кислоты, содержащих в своей структуре потенциальную комплексообразующую группу, были определены основные спектральные характеристики соединений. Перечень и люминесцентные характеристики органических соединений приведены в табл. 1. Как видно из данных таблицы, ГДБКФ, ГОВКФ и ГОВОФ поглощают коротковолновое излучение в области 220—300 нм с $\lambda_{\text{макс}} = 265$ —266 нм и характеризуются высокими значениями молярных коэффициентов поглощения. Величина энергии триплетных уровней ГДБКФ, ГОВКФ и ГОВОФ выше энергии возбужденного ⁵D₄-уровня иона Tb(III) (20500 см⁻¹), вследствие чего принципиально возможен эффективный перенос энергии возбуждения на резонансный уровень Tb(III). В то же время значительный энергетический зазор между триплетными уровнями лигандов и излучающим уровнем иона Eu(III) ⁵D₀ (17300 см⁻¹) способствует увеличению степени безызлучательных потерь энергии возбуждения, и интенсивность сенсibilизированной люминесценции ($I_{\text{люм}}$) в этом случае практически равна нулю.

Спектры люминесценции лигандов пред-

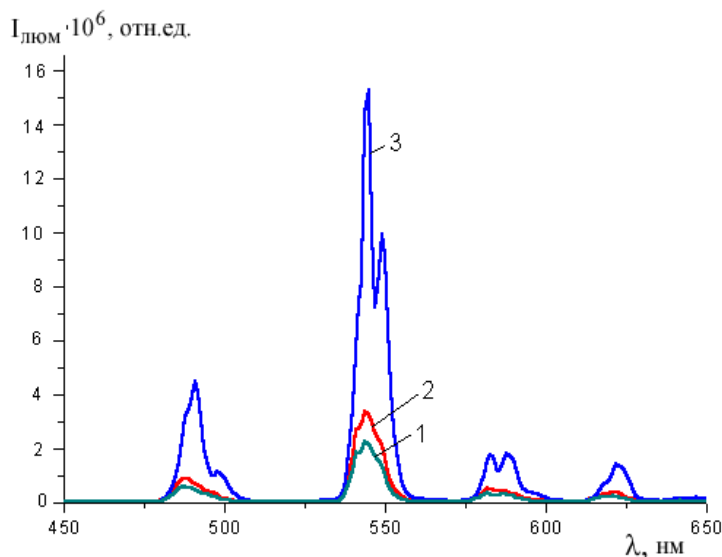


Рис. 1. Спектры люминесценции Tb(III) в комплексе с ГДБКФ ($\lambda_{\text{возб}} = 345$ нм) (1), ГОБОФ ($\lambda_{\text{возб}} = 340$ нм) (2) и ГОБКФ ($\lambda_{\text{возб}} = 340$ нм) (3). $C_{\text{Tb}} = 1 \cdot 10^{-4}$; $C_{\text{L}} = 5 \cdot 10^{-4}$ М.

ставляют собой широкие полосы с максимумами при 454—462 нм, так что наиболее интенсивные полосы в спектре люминесценции Tb(III), соответствующие переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ($\lambda = 490$ нм) и $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ($\lambda = 545$ нм), перекрываются длинноволновым крылом спектра лигандов.

Установлено, что производные метилового эфира 2,4-дигидроксibenзойной кислоты образуют комплексные соединения с ионами Tb(III), проявляющие интенсивную люминесценцию. В спектре люминесценции Tb(III), обусловленной переходами с излучающего уровня 5D_4 на подуровни основного уровня: 7F_6 ($\lambda = 490$ нм), 7F_5 ($\lambda = 544$ нм), 7F_4 ($\lambda = 584$ нм), 7F_3 ($\lambda = 592$ нм) и 7F_2 ($\lambda = 620$ нм), наиболее интенсивной является полоса, соответствующая электродипольному переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, сверхчувствительному к влиянию поля лиганда (рис. 1).

Условия образования комплексов в системах Tb(III)—ГДБКФ; Tb(III)—ГОБКФ; Tb(III)—ГОБОФ. Изучение влияния pH растворов на люминесценцию комплексных соединений Tb(III) с исследуемыми лигандами показало, что комплексы образуются в широком интервале значений pH (3–9) с максимумом люминесценции при pH 6.8–7.1, который достигается добавлением 0.2 мл 40 %-го раствора уротропина. В кислых растворах степень образования комплексных соеди-

нений мала, а в щелочных происходит разрушение комплексов с образованием гидроксидов лантанидов. Наибольшее значение $I_{\text{люм}}$ достигается при комплексообразовании в водных растворах. Изучена зависимость $I_{\text{люм}}$ комплексов от концентрации тербия и лигандов. Оптимальное содержание Tb составило $1 \cdot 10^{-4}$, лигандов — $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Максимальная $I_{\text{люм}}$ комплексов наблюдается сразу после сливания компонентов и остается постоянной в течение 72 ч. По значениям $I_{\text{люм}}$ растворов комплексов с помощью метода ограниченного логарифмирования было определено соотношение компонентов в комплексных соединениях Tb : Lig = 1:2.

За счет большой координационной емкости ионы Ln(III) в комплексах с органическими лигандами разных классов координируют максимально возможное количество молекул воды (“ОН-осцилляторов”) — сильных тушителей люминесценции. С целью снижения (исключения) их тушащего действия используют вытеснение H_2O из внутренней координационной сферы комплекса путем введения второго лиганда, органических растворителей, ПАВ, увеличения гидрофобности лигандов [13—15]. Известно, что в комплексных соединениях ПАВ и донорно-активные добавки (ДАД) могут принимать участие в процессах передачи энергии возбуждения от лиганда к иону Ln(III) [13]. Вследствие этих процессов возможно снижение безызлучательных потерь энергии, а также увеличение интенсивности и квантового выхода люминесценции. Было исследовано влияние катионных, анионных, неионогенных ПАВ и ДАД, содержащих в своей структуре донорные атомы азота и кислорода.

Наибольшее увеличение $I_{\text{люм}}$ Tb(III) в комплексах с ГДБКФ наблюдали в присутствии органических оснований ТОФО, ТФФО и α, α' -Дип (в 1.2; 1.3 и 1.6 раза соответственно) (табл. 2). Увеличение аналитического сигнала происходит в результате вытеснения молекул воды из внутренней координационной сферы лантанида и образования разнолигандных комплексов (РЛК), что способствует уменьшению безызлучательных потерь энергии возбуждения. В случае комплекса Tb(III) с ГОБКФ в присутствии α, α' -Дип интен-

Т а б л и ц а 2

Влияние ДАД на интенсивность люминесценции комплексов Tb(III) с производными метилового эфира 2,4-дигидроксibenзойной кислоты

Комплекс	I_0 , отн.ед.	I , отн.ед.			I/I_0 , n раз		
		ТОФО	ТФФО	α,α' -Дип	ТОФО	ТФФО	α,α' -Дип
Tb-(ГДБКФ) ₂	502	590	645	781	1.2	1.3	1.6
Tb-(ГОВКФ) ₂	3060	1820	3100	3645	0.6	1.0	1.2
Tb-(ГОВОФ) ₂	723	721	925	715	1.0	1.3	0.9

П р и м е ч а н и е. $C_{Tb} = 1 \cdot 10^{-4}$, $C_L = 5 \cdot 10^{-4}$, $C_{ДАД} = 4 \cdot 10^{-4}$ М; $\lambda_{люм} = 544$ нм; ширина щели 1.0–1.0.

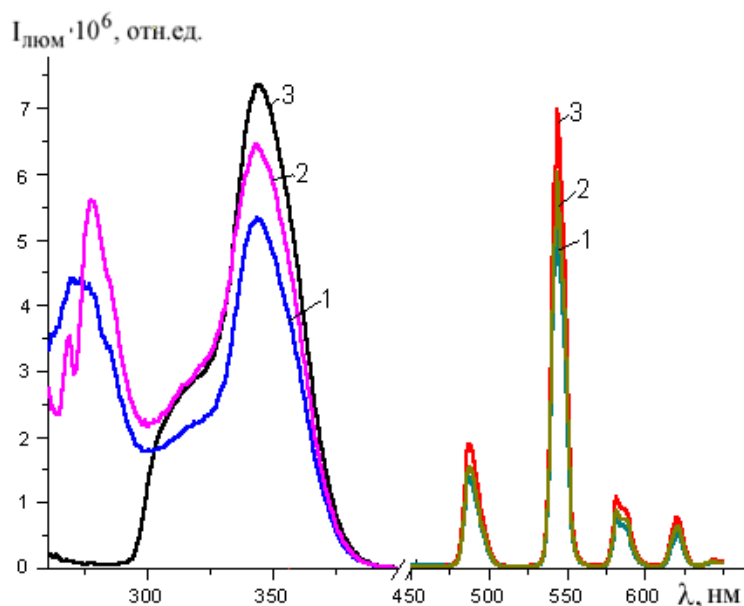


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции Tb(III) в комплексах с ГДБКФ (1); РЛК в присутствии ТФФО (2) и α,α' -Дип (3). $C_{Tb} = 1 \cdot 10^{-4}$, $C_{ГДБКФ} = 5 \cdot 10^{-4}$, $C_{Lig2} = 4 \cdot 10^{-4}$ М.

сивность люминесценции возрастает в 1.2 раза. Для соединения Tb(III) с ГОВОФ характерно образование РЛК с ТФФО, интенсивность люминесценции при этом увеличивается в 1.3 раза.

Образование разнолигандных комплексов подтверждено спектрофотометрическим и люминесцентным методами, как результат наблюдения смещения и расщепления полосы, соответствующей сверхчувствительному переходу Ln(III) при вхождении в комплекс второго лиганда. Так, при образовании РЛК Tb(III)—ГДБКФ— α,α' -Дип наблюдали изменение характера спектра возбуждения люминесценции (рис. 2). В спектрах

возбуждения люминесценции соединения Tb(III) с ГДБКФ имеет широкая полоса в области 250—400 нм с максимумами при 273 и 345 нм. В случае РЛК Tb(III) с ГДБКФ и α,α' -Дип полоса в области 250—300 нм не обнаруживается, остается только полоса в области 300—400 нм с максимумом при $\lambda_{макс} = 345$ нм. При образовании РЛК с ТФФО в полосе 250—300 нм наблюдали расщепление спектра и bathochromic сдвиг максимума на 5 нм ($\lambda_{макс} = 278$ нм). Для комплексного соединения Tb(III) с ГОВКФ в присутствии α,α' -Дип отмечены изменения, аналогичные для РЛК Tb(III)—ГДБКФ— α,α' -Дип. Максимум люминесценции при этом bathochromic сдвинут на 10 нм и находится при $\lambda_{макс} = 350$ нм.

Методом ограниченного логарифмирования установлено, что во внутреннюю координационную сферу комплексов входит одна молекула органического основания, и соотношение компонентов в разнолигандных комплексах составляет Tb(III)—ГДБКФ(ГОВКФ)(ГОВОФ)—Lig2 = 1:2:1.

Значительное увеличение люминесцентного сигнала отмечено при добавлении высокомолекулярных неионогенных ПАВ — Твин-80 и поливинилового спирта (ПВС). Для соединения Tb(III)—ГДБКФ $I_{люм}$ при этом возрастает в 1.5 раза и в 2 раза — для комплекса Tb(III)—ГОВОФ. Оптимальное со-

держание ПАВ составляет $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что выше значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ). В этом случае комплексообразование протекает в мицеллярной среде и образующиеся комплексы фиксированы на мицеллах ПАВ за счет поверхностной сольubilизации.

Длительность люминесценции, которая определяется временем жизни возбужденного состояния (τ), является одной из ее основных характеристик. Изучена кинетика затухания люминесценции ионов Tb(III) в комплексах с производными метилового эфира 2,4-дигидроксibenзойной кислоты. Как видно из табл. 3, время

Т а б л и ц а 3

Кинетика затухания люминесценции иона Tb(III) в комплексных соединениях с производными метилового эфира 2,4-дигидроксibenзойной кислоты

Соединение	τ , мкс	Соединение	τ , мкс
TbCl ₃ ·6H ₂ O	420	Tb-(ГОВБФ) ₂	1059
Tb-(ГДБКФ) ₂	689	Tb-(ГОВБФ) ₂ -Дип	1089
Tb-(ГДБКФ) ₂ -Дип	708	Tb-(ГОВОФ) ₂	839
Tb-(ГДБКФ) ₂ -ПВС	810	Tb-(ГОВОФ) ₂ -ТФФО	875
		Tb-(ГОВОФ) ₂ -ПВС	905

П р и м е ч а н и е. $C_{Tb} = 1 \cdot 10^{-4}$, $C_L = 5 \cdot 10^{-4}$, $C_{Lig2} = 4 \cdot 10^{-4}$ М; $\lambda_{люм} = 544$ нм.

жизни возбужденного состояния Tb(III) в комплексах увеличивается в несколько раз, что также подтверждает эффективность переноса энергии от лигандов к иону лантанида.

Из сопоставления значений τ и интенсивностей люминесценции следует, что производные метилового эфира 2,4-дигидроксibenзойной кислоты являются эффективными сенситизаторами люминесценции иона Tb(III) в координационных соединениях с ними. Высокие значения $I_{люм}$, получение оптимального аналитического сигнала в водной среде и при физиологическом значении pH позволяет рассматривать комплексные соединения Tb(III) с ГОВОФ и ГДБКФ как потенциальные люминесцентные зонды и метки при определении нуклеиновых кислот в биологии и медицине, а также для целей иммунофлуоресцентного анализа.

РЕЗЮМЕ. Отримано комплексні сполуки тербію (III) з похідними метилового ефіру 2,4-дигідроксibenзойної кислоти. Оцінено вплив концентрації ліганду, кислотності середовища, природи розчинника, а також донорно- і поверхнево-активних речовин на інтенсивність люмінесцентного ($I_{люм}$) сигналу комплексів. Встановлено оптимальні умови комплексоутворення та склад сполук. Вивчено основні спектрально-люмінесцентні характеристики лігандів та одержаних комплексів.

Физико-химический институт им. А.В.Богатского
НАН Украины, Одесса

SUMMARY. New complex compounds terbium with 2,4-dihydroxybenzoic acid derivatives was obtained. The optimal complexation conditions of lanthanide ions have been found. The dependence of the luminescence intensity (I_{lum}) of complexes on pH value, on types of solvents and surfactants has been established. Spectral and luminescent characteristics of ligands and formed complexes have been investigated.

ЛІТЕРАТУРА

1. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // Успехи химии. -2005. -74, № 12. -С. 1194—1214.
2. Кузьмина Н.П., Елисеева С.В. // Журн. неорган. химии. -2006. -51, № 1. -С. 80—96.
3. Brunet E., Juanes O., Rodriguez-Ubis J. // Curr. Chem. Bio. -2007. -№ 1. -Р. 11—39.
4. Marchetti F., Pettinari C., Pettinari R. // Coord. Chem. Rev. -2005. -249, № 24. -Р. 2909—2945.
5. Demchenko A.P. Introduction to fluorescence sensing. -New York: Springer, 2008. -Р. 586.
6. Lin A., Fu L., Zheng Y. et al. // J. Rare Earths. -2002. -20, № 4. -Р. 264.
7. Колечко Д.В., Колоколов Ф.А., Михайлов И.Е., Душенко Г.А. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. -2008. -№ 6. -С. 28—30.
8. Еремина Н.С., Мешкова С.Б., Дегтяренко К.М. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. -2012. -79, № 2. -С. 214—219.
9. Wu F., Tian W., Zhang Z. et al. // Thin Solid Films. -2000. -363, № 1—2. -Р. 214—217.
10. Lin A., Fu L., Zheng Y. et al. // J. Rare Earths. -2002. -20, № 4. -Р. 264.
11. Падалка С.Д., Колоколов Ф.А., Колечко Д.В., Панюшкин В.Т. // Журн. орган. химии. -2011. -81. -Вып. 10. -С. 1117—1118.
12. Пат. № 99082, Україна. МПК 51 C07C 69/773, C07C 69/78, C07C 69/84, C07C 69/90, C07C 39/235, C07F 5/00. -Опубл. 10.07.2012; Бюл. № 13.
13. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества (Аналитические реагенты). -М.: Наука, 1991.
14. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефреюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. -Киев: Наук. думка, 1989.
15. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Кирияк А.В., Чеботарская И.И. // Укр. хим. журн. -2005. -71, № 9. -С. 12—17.

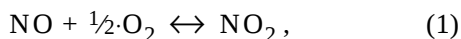
Поступила 01.04.2014

П.И.Кириенко, О.В.Ларина, С.А.Соловьев

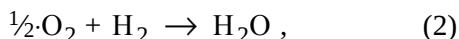
ВЛИЯНИЕ ДОПАНТОВ (Na^+ , La^{3+}) И ВТОРИЧНОГО НОСИТЕЛЯ (Al_2O_3 , ZrO_2) В СОСТАВЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ПАЛЛАДИЙ-ОКСИДНОКОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ АКТИВНОСТЬ В ПРОЦЕССЕ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ГИДРИРОВАНИЯ O_2 В ПРИСУТСТВИИ NO

Допирование катионами натрия и лантана катализатора Pd-Co/кордиерит приводит к повышению его активности в реакции гидрирования кислорода в присутствии NO . Это может быть обусловлено образованием активных центров, характеризующихся большей реакционной способностью в окислительно-восстановительных процессах вследствие образования фаз совместных оксидов кобальта и натрия или лантана, а также дополнительных кислородных вакансий. Показано, что использование вторичного носителя (Al_2O_3 , ZrO_2) способствует повышению активности катализатора Pd-Co-La/кордиерит.

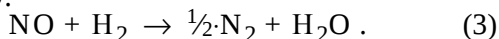
ВВЕДЕНИЕ. В промышленном процессе синтеза гидроксиламинсульфата используют оксид азота (II), который получают путем окисления аммиака кислородом на платиновом катализаторе [1]. Непрореагировавший кислород участвует в побочной реакции



которая уменьшает выход целевого продукта. Поэтому удаление остаточного кислорода осуществляют путем каталитического гидрирования:



что позволяет снизить концентрацию O_2 на 70—75 % от исходной величины. Одновременно с реакцией (2) возможно протекание нежелательной реакции восстановления монооксида азота NO :



Процесс очистки технологического газа от примеси кислорода в существующих промышленных схемах производства гидроксиламинсульфата осуществляют при температуре 280—320 °С в присутствии гранулированного катализатора на основе оксидов серебра (5—6 % мас.), марганца, кобальта, хрома и железа, нанесенных на оксид алюминия [2, 3]. Такой катализатор характеризуется удовлетворительной активностью и избирательностью в процессе гидрирования O_2 в присутствии NO . Однако он термически недостаточно стабилен [4], а также создает высокое газодинамическое сопротивление. В модер-

низированных технологических схемах синтеза гидроксиламинсульфата процесс очистки от кислорода предполагается проводить при более высоких температурах (400—550 °С), что позволит сместить равновесие реакции (1) в сторону образования монооксида азота и снизить содержание NO_2 в синтез-газе [5]. Поэтому описанный выше гранулированный катализатор не пригоден для использования в указанных условиях вследствие недостаточной термической устойчивости.

Альтернативой промышленному гранулированному контакту могут быть разработанные нами структурированные металлоксидные катализаторы, содержащие 0.1 % мас. палладия [6—8]. В настоящей работе было изучено влияние промоторов (Na^+ , La^{3+}) и вторичного носителя (Al_2O_3 , ZrO_2) на активность катализаторов Pd/Co₃O₄-(La₂O₃)/кордиерит в процессе гидрирования кислорода в присутствии NO .

Известно, что путем введения катионов щелочных металлов в структуру оксидов 3d-металлов [9, 10] и перовскитоподобных оксидов [11, 12], содержащих переходные и редкоземельные металлы, можно регулировать окислительно-восстановительные характеристики оксидных композиций за счет образования дополнительных кислородных вакансий, что увеличивает их активность в реакциях с участием молекулярного кислорода. В работе [13] также показано, что добавление натрия в состав Pt/Al₂O₃ ингибирует реакцию (1). В настоящей статье приведены результаты исследования влияния добавки на-

Результаты исследования катализаторов в процессе избирательного восстановления кислорода в присутствии NO

Образец	Состав активной фазы катализатора, нанесенной на кордиерит	Катализатор	Конверсия кислорода, %				
			350 °C	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C
1	0.1%Pd/3%Co ₃ O ₄	Pd-Co	63.0	65.0	71.0	79.0	81.0
2	0.1%Pd/3%Co ₃ O ₄ —0.4%La ₂ O ₃	Pd-Co-La	87.5	90.2	91.5	93.4	93.4
3	0.1%Pd/2.9%Co ₃ O ₄ —0.1%Na ₂ O	Pd-Co—01Na	65.4	86.1	90.6	92.8	93.6
4	0.1%Pd/2.7%Co ₃ O ₄ —0.3%Na ₂ O	Pd-Co—Na	67.6	88.5	89.4	91.8	93.1
5	0.1%Pd/2.7%Co ₃ O ₄ —0.4%La ₂ O ₃ —0.3%Na ₂ O	Pd-Co—La—Na	69.0	84.0	88.0	90.0	91.0
6	0.1%Pd/3%Co ₃ O ₄ —0.4%La ₂ O ₃ /5%Al ₂ O ₃	Pd-Co—La/Al	93.0	92.0	95.0	97.0	97.0
7	0.1%Pd/3%Co ₃ O ₄ —0.4%La ₂ O ₃ /5%ZrO ₂	Pd-Co—La/Zr	95.0	97.0	96.0	95.0	93.0
8	0.1%Pd/2.7%Co ₃ O ₄ —0.3%Na ₂ O/5%ZrO ₂	Pd-Co—Na/Zr	63.9	88.5	94.6	95.7	95.7

трия на структурные характеристики Pd-Co- и Pd-Co-La-катализаторов и их активность в процессе избирательного гидрирования кислорода в присутствии NO.

Одним из способов повышения активности катализаторов на керамических носителях с невысокой удельной поверхностью является нанесение на них вторичного носителя с развитой пористой структурой, что приводит к увеличению дисперсности фазы активного компонента [14, 15]. Однако использование вторичного носителя не всегда обеспечивает повышение активности катализатора [16], что может быть связано с его влиянием как на фазовый состав, так и на функциональные свойства каталитического покрытия. Поэтому нами было изучено влияние вторичного носителя (Al₂O₃ и ZrO₂) на свойства исследованных катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве носителя катализаторов использовали керамические блоки сотовой структуры из синтетического кордиерита (2Al₂O₃·2MgO·5SiO₂), основные характеристики которых описаны в работе [15]. На их поверхности формировали покрытие из вторичного носителя в виде Al₂O₃ или ZrO₂ (5 % мас.) путем пропитки керамических блоков по влагоемкости водными растворами солей Al(NO₃)₃·9H₂O или ZrOCl₂·8H₂O, последующими высушиванием на воздухе при температуре 110 °C и прокаливанием при 600 °C. Ниже приведены значения удельной поверхности (S_{уд}) исходного и покрытого вторичным носи-

телем блока из кордиерита:

Носитель	Кордиерит	Al ₂ O ₃ / кордиерит	ZrO ₂ / кордиерит
S _{уд} , м ² /г	0.45	5.0	4.5

Активный слой формировали, пропитывая блочные носители растворами солей в следующей последовательности: Co(NO₃)₂·6H₂O или ее смесь с солями La(NO₃)₃·6H₂O, NaNO₃; Pd(NO₃)₂, с последующими высушиванием на воздухе при температуре 110 °C и прокаливанием при 600 °C. Составы приготовленных для исследования образцов приведены в таблице.

Образцы катализаторов испытывали в модельной реакционной смеси, содержащей (% об.): O₂ – 1.0, H₂ – 2.0, NO – 9.5, Ar – остальное. Использовали фрагмент каталитического блока диаметром 8 мм и высотой 10 мм (вес – 0.33 г). Опыты проводили в установке проточного типа при объемной скорости газового потока 15000 ч⁻¹. Анализ компонентов и продуктов реакции — хроматографический: колонки CaA для определения H₂, O₂, NO, N₂ и Полисорб-1 — для N₂O. Активность катализаторов характеризовали конверсией кислорода.

Удельную поверхность определяли хроматографическим методом по тепловой десорбции азота на приборе ГХ-1. Использовали газовую смесь, содержащую 5 % об. N₂ в гелии.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием дифрактометра Bruker AXS GmbH D8 Advance (CuK_α, λ = 0.15184 нм). Область когерентного рассеивания (ОКР) расчи-

тывали по формуле Шеррера [17]. Для исследования методом РФА образцы готовили путем упаривания растворов азотнокислых солей элементов, высушиванием (110 °С) и прокаливанием (600 °С) на воздухе, с последующим нанесением палладия и такой же термической обработкой.

Катализаторы исследовали методом электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) в области спектра 200—700 нм на приборе Specord M40.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В таблице представлены результаты исследования активности катализаторов в процессе избирательного гидрирования кислорода в присутствии NO. Введение оксида лантана в состав Pd–Co-катализатора вызывает существенное увеличение конверсии кислорода (образцы 1 и 2). Добавка натрия в количестве 0.1 % мас. (в пересчете на Na_2O) приводит к увеличению активности Pd–Co-катализатора при температурах выше 400 °С (образцы 1, 3 и 4). При повышении содержания натрия в составе катализатора до 0.3 % мас. дальнейшего увеличения активности не наблюдается (образцы 3 и 4). Вместе с тем с введением добавки щелочного металла (0.3 % мас.) в состав Pd–Co-катализатора, модифицированного La_2O_3 , существенно снижается его активность в интервале 350—400 °С (образцы 2 и 5).

Влияние добавки натрия на структурные характеристики Pd–Co- и Pd–Co–La-катализаторов можно проанализировать, используя данные рентгеновской дифракции (рис. 1). При введении натрия в состав Pd–Co-катализатора наблюдается появление рефлексов, свидетельствующих об образовании бинарных оксидов натрия и кобальта $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ (2θ , град = 32.62, 37.16, 38.42, 46.38, 53.99, 58.85, 66.23) и $\text{Na}_{0.73}\text{CoO}_2$ (2θ , град = 32.85, 36.58, 40.26, 44.51, 49.97, 50.19, 63.69, 65.85) при одновременном угасании рефлексов (2θ , град = 31.35, 36.90, 44.90, 59.40, 55.90, 59.40), отвечающих Co_3O_4 . Можно предположить, что образование новых фаз приводит к возрастанию активности Pd–Co–Na-катализатора по сравнению с Pd–Co. Обращает на себя внимание, что образование высокодисперсной новой фазы сопровождается увеличением ОКР оксида кобальта (от 47 до 63 нм).

На дифрактограммах Pd–Co–La–Na-ката-

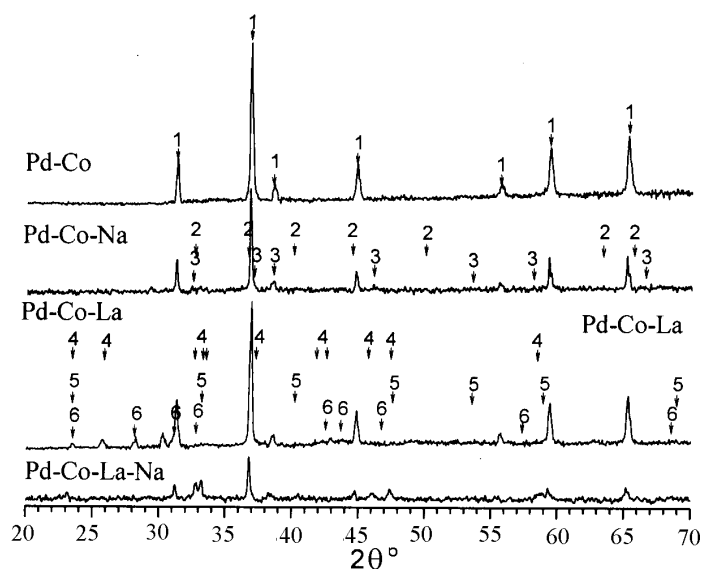


Рис. 1. Дифрактограммы каталитических композиций. Перечень идентифицированных фаз: 1 — Co_3O_4 ; 2 — $\text{Na}_{0.73}\text{CoO}_2$; 3 — $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$; 4 — $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$; 5 — LaCoO_3 ; 6 — La_2CoO_4 .

лизатора (рис. 1, кривые 3,4) наблюдается угасание интенсивности пиков, отвечающих бинарным оксидам лантана и кобальта — $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ (2θ , град = 23.3, 25.59, 32.34, 32.69, 33.00, 37.26, 41.97, 42.25, 45.6, 47.16, 59.13), LaCoO_3 (2θ , град = 3.27, 33.14, 40.88, 47.57, 53.6, 59.2, 69.56) и La_2CoO_4 (2θ , град = 28.2, 31.26, 32.49, 42.76, 43.69, 46.74, 57.50, 68.4), с наличием которых может быть связана более высокая активность Pd–Co–La-катализатора по сравнению с Pd–Co [8]. И в этом случае образование высокодисперсной рентгеноаморфной фазы, включающей катионы кобальта, лантана и натрия, сопровождается увеличением ОКР кристаллитов кобальта в каталитической композиции Pd–Co–La от 46 до 67 нм.

На рис. 2 приведены результаты исследования синтезированных катализаторов методом ТПВВ. В спектрах ТПВВ Pd–Co-катализатора (кривая 1) присутствуют два пика с $T_{1\text{max}} = 210^\circ\text{C}$ и $T_{2\text{max}} = 370^\circ\text{C}$. После введения модифицирующей добавки натрия наблюдается сдвиг в область более низких температур как низкотемпературного (185 °С), так и высокотемпературного (320 °С) пика. Низкотемпературный пик характеризует восстановление слабосвязанного кислорода, который в условиях эксперимента, по видимому, не является ответственным за протекание каталитической реакции в интервале тем-

ператур 350—550 °С. Увеличение площади под кривой в области высокотемпературного пика (320 °С) (кривая 3) может свидетельствовать об увеличении лабильности и концентрации кислорода в структуре каталитической композиции Pd-Co за счет образования новых фаз и кислородных вакансий после введения натрия, что обуславливает более высокую активность Pd-Co-Na-катализатора по сравнению с Pd-Co.

В спектре ТПВВ Pd-Co-La-катализатора также присутствуют два пика: низкотемпературный (190 °С) и высокотемпературный (380 °С). При допировании этого катализатора натрием наблюдается сдвиг в область более высоких температур как низкотемпературного (240 °С), так и высокотемпературного (490 °С) пика (рис. 2,

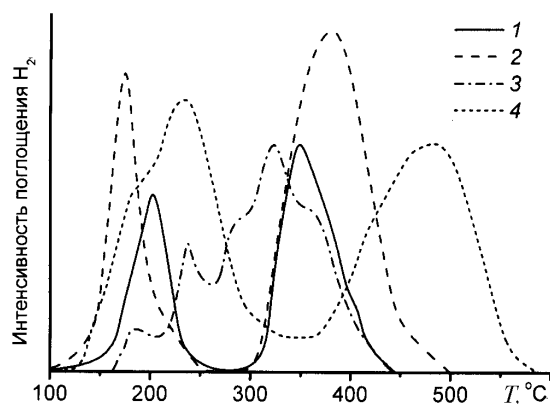


Рис. 2. Профили температурных зависимостей восстановления водородом катализаторов: 1 — Pd-Co; 2 — Pd-Co-La; 3 — Pd-Co-Na; 4 — Pd-Co-La-Na.

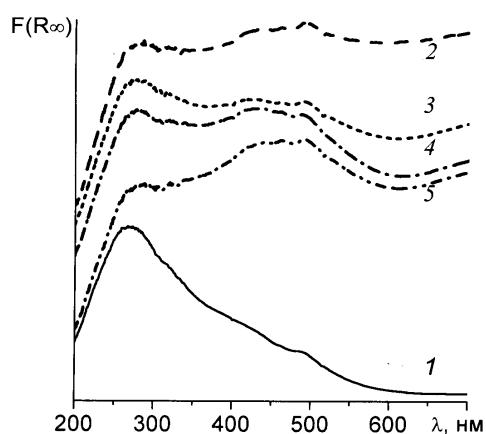


Рис. 3. Спектры диффузионного отражения в УФ и видимой областях кордиерита (1) и катализаторов: 2 — Pd-Co; 3 — Pd-Co-La; 4 — Pd-Co-Na; 5 — Pd-Co-La-Na.

кривые 2, 4). Этим можно объяснить более низкую активность Pd-Co-La-Na-катализатора в исследуемом процессе по сравнению с Pd-Co-La.

Из спектров диффузного отражения в УФ-видимой области (рис. 3) видно, что интенсивность полос, отвечающих более окисленному состоянию кобальта (280—300 и 430—450 нм) [18], для катализаторов Pd-Co-La и Pd-Co-Na выше, чем для образца Pd-Co-La-Na, сопоставимых с их интенсивностью для образца Pd-Co. Также для катализаторов Pd-Co и Pd-Co-La-Na интенсивность полос 490—510 нм, отвечающих менее окисленному состоянию кобальта, несколько выше, чем интенсивность полос 280—300 и 430—450 нм.

Таким образом, снижение активности Pd-Co-La-катализатора после допирования натрием может быть обусловлено меньшей подвижностью кислорода в Pd-Co-La-Na-катализаторе по сравнению с Pd-Co-La-катализатором, что согласуется с результатами ТПВВ.

Палладий может внедряться в структуру сложного лантан-кобальтового оксида, что обеспечивает увеличение активности образовавшейся композиции в окислительно-восстановительных реакциях [19, 20]. Возможно, присутствие натрия препятствует встраиванию палладия в структуру лантан-кобальтового оксида, поскольку натрий также способен занимать вакантные позиции. Это может приводить к его агрегации на поверхности оксидной композиции, уменьшению количества окислительно-восстановительных центров, включающих палладий, и снижению скорости реакции гидрирования кислорода. Подобное наблюдалось в работе [21], в которой было установлено, что введение добавки натрия в состав каталитической системы Pt/ZSM-5 вызывает снижение дисперсности платинового металла в катализаторе, поскольку натрий занимает вакансии в структуре цеолита, куда может встраиваться платина.

Вторичный носитель в виде оксидов алюминия или циркония увеличивает активность каталитической композиции Pd-Co-La, нанесенной на керамическую блочную матрицу из кордиерита, в реакции гидрирования кислорода (таблица, образцы 2, 6, 7). Это может быть обусловлено увеличением удельной поверхности каталитической композиции и повышением дисперсности активных компонентов. Некоторое от-

личие в активности катализаторов с вторичным носителем различной природы (Al_2O_3 , ZrO_2) может быть связано с проявлением эффекта сильного взаимодействия активный компонент—вторичный носитель, как наблюдали в работе [16]. С другой стороны, вторичный носитель не оказывает заметного влияния на активность композиции Pd–Co–Na (таблица, образцы 4,8). По-видимому, увеличение удельной поверхности нивелируется эффектом сильного взаимодействия активный компонент—вторичный носитель, которое усиливает присутствие модифицирующей добавки с ярко выраженными основными свойствами. Подобное влияние наблюдали для композиций $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$: при введении модифицирующей добавки щелочной природы (Na или Li) происходил рост кристаллитов меди, уменьшение поверхности катализатора и снижение его активности в реакции окисления CO [22—24].

Таким образом, введение катионов Na или Ln в состав палладий-оксиднокобальтовой каталитической композиции приводит к повышению ее активности в процессе гидрирования кислорода в присутствии оксида азота (II). Причиной этого может быть образование фаз совместных оксидов кобальта и натрия или лантана, а также дополнительных кислородных вакансий. Вторичный носитель (Al_2O_3 , ZrO_2) увеличивает активность катализатора Pd–Co–La/кордиерит.

РЕЗЮМЕ. Допування катіонами натрію і лантану катализатора Pd–Co/кордієрит сприяє підвищенню його активності у реакції гідрювання кисню в присутності NO. Це може бути обумовлене утворенням активних центрів, які характеризуються більшою реакційною здатністю в окисно-відновних умовах у результаті утворення фаз спільних оксидів кобальту і натрію або лантану, а також додаткових кисневих вакансій. Показано, що використання вторинного носія (Al_2O_3 , ZrO_2) сприяє підвищенню активності катализатора Pd–Co–La/кордієрит.

SUMMARY. Doping of Pd–Co/cordierite catalyst with sodium and lanthanum cations increases its activity in oxygen hydrogenation in NO presence. This may be caused by formation of active sites with higher reactivity in the redox processes because of the formation of combined oxide phases of cobalt and sodium or lanthanum, as well as the additional oxygen vacancies. It is shown

that second supports (Al_2O_3 , ZrO_2) promote the activity of Pd–Co–La/cordierite catalyst.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герасименко В.И., Огарков А.А., Ардамаков С.В. и др. // Рос. хим. журн. -2006. -Л. -Вып. 3. -С. 64—71.
2. Пат. № 892763, Российская Федерация, МПК B01J 023/84, B01J023/50, B01J037/00. -Опубл. 10.08.99.
3. Пат. № 2161533, Российская Федерация, МПК B01J 023/58, B01J023/656, B01J023/89, B01J037/04, B01D053/56, B01D053/94. -Опубл. 10.01.2001.
4. Бунина Р.В., Сазонова И.С., Мороз Э.М. и др. // Сиб. хим. журн. -1992. -Вып. 4. -С. 134—138.
5. Справочник азотчика / Под ред. Н.М.Жайворонкова. -М.: Химия, 1987.
6. Пат. № 45633, Украина, МНК B01J 23/76. -Опубл. 25.11.2009; Бюл. № 22.
7. Кириенко П.И., Соловьев С.А. // Теорет. и эксперимент. химия. -2009. -45, № 4. -С. 253—256.
8. Соловьев С.А., Кириенко П.И. // Катализ в промышленности. -2010. -№ 4. -С. 13—19.
9. Ohnishi C., Asano K., Iwamoto S. et al. // Catal. Today. -2007. -120, № 2. -P. 145—150
10. Doheim M.M., Hanafy S.A., El-Shobaky G.A. // Mater. Lett. -2002. -55, № 5. -P. 304—311.
11. Mizusaki J., Tagawa H., Naraya K., Sasamoto T. // Solid State Ionics. -1991. -49, № 1. -P. 111—118.
12. Недилько С.А., Фесич И.В., Дзязько О.Г. и др. // Теорет. и эксперимент. химия. -2011. -47, № 3. -P. 174—178.
13. Yentekakisa I.V., Telloub V., Botzolakib G., Rapakousios I.A. // Appl. Catal. B. -2005. -56, № 3. -P. 229—239.
14. Cybulski A., Moulijn J.A. Structure catalysts and reaction (second ed.). -New York: Taylor & Francis Group, LLC, 2006.
15. Соловьев С.А., Курилец Я.П., Орлик С.Н. // Теорет. и эксперимент. химия. -2003. -39, № 1. -С. 50—54.
16. Соловьев С.А., Кириенко П.И., Швець А.В. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 12. -С. 86—91.
17. Hammond C. The basics of crystallography and diffraction. -London: Oxford, 1997.
18. Яцимирський В.К., Олексенко Л.П., Луценко Л.В. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 8. -С. 94—99.
19. Twagirashema I., Frere M., Gengembre L. et al. // Top. Catal. -2007. -42/43, № 1—4. -P. 171—176.
20. Twagirashema I., Engelmann-Pirez M., Frere M. et al. // Catal. Today. -2007. -119. -P. 100—105.
21. Machida M., Watanabe T. // Appl. Catal. B. -2004. -52, № 4. -P. 281—286.
22. El-Shobaky G.A., El-Nabarawy T., Fagal G.A. // Appl. Catal. -1989. -52, № 1. -P. 33—40.
23. El-Shobaky G.A., Radwan F.M., Turky A.E.-M., Abd A. // Adsorpt. Sci. Technol. -2000. -18, № 9. -P. 799—811.
24. Mokhtar M., El-Shobaky H.G., Ahmed A.S. // Colloids Surf. A. -2002. -203, № 1—3. -P. 205—215.

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

Поступила 03.02.2014

УДК: 66.091.3+661.834:544.6.018.47-039.7

А.В.Потапенко, Э.В.Панов, В.А.Диамант**СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КОМПОЗИТА LiFePO_4/C В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ LiBOV**

Проведен твердофазный синтез композитного электродного материала LiFePO_4/C . Показано, что при данном методе синтеза происходит укрупнение частиц с образованием агрегатов, средний размер которых составляет около 1 мкм, а количество углерода, образовавшегося в процессе синтеза, соответствует 19 %. Удельная емкость LiFePO_4 изменяется от 142 до 70 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ при увеличении плотности тока от 0.2 до 5С. Значение коэффициента диффузии лития по данным циклических вольтамперограмм (ЦВА) в LiFePO_4/C составляет $1.94\cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ при катодном и $3.87\cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ — при анодном процессе соответственно.

ВВЕДЕНИЕ. Литий-ионные аккумуляторы обрели широкую популярность в связи с тем, что мировые запасы топлива весьма ограничены, а также из-за того, что они являются наиболее энергоемкими среди перезаряжаемых электрохимических систем. В таких аккумуляторах в качестве отрицательного электрода преимущественно используется графит, а положительного — такие материалы, как LiCoO_2 , LiMn_2O_4 и замещенные шпинели со структурной формулой $\text{Li}_x\text{Me}_y\text{Me}_{2-y}\text{O}_4$ [1]. Однако LiCoO_2 — дорогой и экологически не безопасный электродный материал [2]. А ключевой проблемой LiMn_2O_4 , согласно данным работ [3, 4], является его химическое растворение, приводящее к уменьшению удельной емкости и количества зарядно-разрядных циклов, особенно в электролитах, способных к образованию кислот Льюиса.

В связи с этим большинство исследовательских работ в последнее время сосредоточено на изучении литий железо-фосфата (LiFePO_4) со структурой оливина, который впервые был предложен в работе [5]. К преимуществам LiFePO_4 относится его низкая себестоимость, экологическая безопасность, высокая удельная емкость (теоретическая емкость составляет 170 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$). К недостаткам данного материала можно отнести его низкую электронную проводимость и малую величину коэффициента диффузии лития, что существенно ограничивает глубину проработки частиц LiFePO_4 . Одним из путей решения этой проблемы является создание электропро-

водящего слоя на поверхности частиц литий железо-фосфата. Причем, согласно работе [6], введение углерода в LiFePO_4 в процессе синтеза не только увеличивает его электронную проводимость, но также препятствует образованию трехвалентного железа и предотвращает агломерацию частиц активного вещества.

Цель настоящей работы — изучение кинетических и диффузионных характеристик композитного материала LiFePO_4/C в электролитах на основе бис(оксалато)бората лития.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исходными компонентами для получения углеродного композита LiFePO_4/C были Li_2CO_3 (х.ч.), $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ (ч.д.а.) и $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Источником углерода служила сахароза ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), которая является дешевым и широко распространенным веществом. Композит LiFePO_4/C синтезировали в 2 стадии с использованием трубчатой печи в атмосфере аргона (99.997 %). Перед проведением каждой стадии компоненты тщательно перетирались в фарфоровой ступке. На первой стадии осуществляли пиролиз при $t = 400^\circ\text{C}$ в течение 4 ч (согласно работе [7] оптимальная температура составляет $350\text{--}400^\circ\text{C}$). На второй стадии выполняли термообработку при $t = 650^\circ\text{C}$ в течение 10 ч (согласно работам [7, 8] оптимальная температура составляет $450\text{--}750^\circ\text{C}$; при более высокой температуре происходит разложение LiFePO_4/C с образованием Fe_2P и $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [9]). Скорость нагрева/охлаждения при получении прекурсора и композита LiFePO_4/C — $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Образец для исследования морфологии готовили путем нанесения порошка композита LiFePO_4/C на латунный столик с последующим напылением слоя золота на ионном распылителе FINE COAT JFC-1100. Изображение образца получали на сканирующем электронном микроскопе JSM-6060 LA (JEOL, Япония) при напряжении 30 кВ. Прибор оснащен энергодисперсионным полупроводниковым спектрометром JED-2300 для микрорентгеноспектрального анализа по всем элементам, начиная с бора. Анализ элементного состава поверхности осуществлялся при ускоряющем напряжении 15 кВ. Время накопления сигнала составляло 120 с.

Катодные массы готовили, смешивая композит LiFePO_4/C , карбонизированную сажу и поливинилидендифторид, взятый в соотношениях 0.8:0.1:0.1. Полученную массу наносили на подложку из нержавеющей стали. Electrodes сушили в вакууме при температуре 120–140 °C на протяжении 5–6 ч. Операции по сборке ячейки проводили в сухом боксе, электрохимические измерения образцов — на потенциостате IPC Compaq (Россия). В качестве электролита использовали 0.6 молярный раствор бис(оксалато)бората лития (LiBOB) в эквимольной смеси этиленкарбоната (EC) и диметилкарбоната (DMC). Коэффициенты диффузии ионов лития рассчитывали с применением метода ЦВА. Спектры электрохимического импеданса снимали на электрохимическом модуле Autolab-30 модели PG-STAT 302N Metrohm Autolab, оснащенный модулем FRA (Frequency Response Analyzer) в интервале 10^{-3} – 10^6 Гц. Модулем FRA управляли при помощи программы Autolab 4.9 при амплитуде возмущающего сигнала ± 5 мВ с последующей обработкой полученных результатов в пакете Zview 2.0.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Морфология поверхности композита по данным СЭМ и рентгенофазового анализа LiFePO_4/C показана на рис. 1, 2. Расчет размера кристаллитов по формуле Шеррера [10] составил 18 нм, однако, как можно наблюдать, при температуре отжига 650 °C происходит укрупнение частиц за счет спекания. Средний размер агрегатов, согласно изображениям, полученным с помощью метода СЭМ, составил 1 мкм. Данный факт является одним из препятствий на пути использования классического твердофазного метода. Подтвержде-

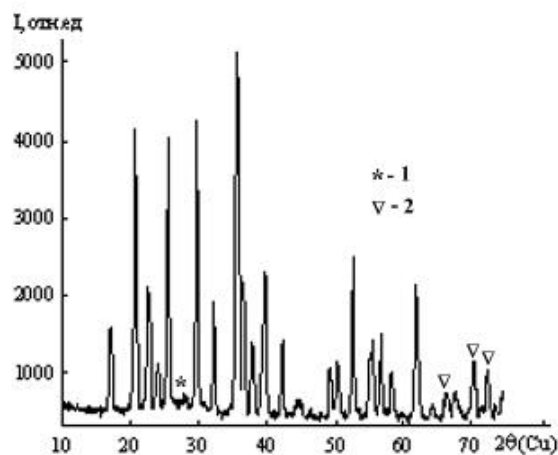


Рис. 1. Дифрактограмма LiFePO_4/C :
1 – $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$; 2 – Fe_2P .

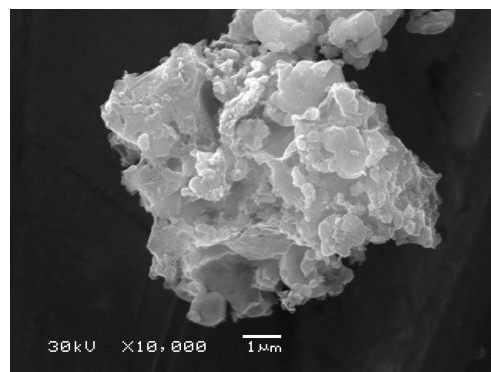


Рис. 2. Микрофотография образца LiFePO_4/C .

ем затруднений, связанных с интеркаляцией/деинтеркаляцией лития в структуру электродного материала, может служить и то, что коэффициенты диффузии, рассчитанные при помощи метода ЦВА, невысоки (см. описание далее).

С помощью локального микроанализа композита LiFePO_4/C установлено стехиометрическое соотношение элементов, входящих в его состав. На рис. 3, 4 показана область определения элементов согласно рентгенофлуоресцентному анализу. Из результатов, представленных в таблице, видно, что содержание углерода в композите превышает его количество, полученное при пиролизе из углеродсодержащей добавки (7.1 %), этот факт свидетельствует о дополнительном образовании углерода при синтезе из оксалата железа. Данный вывод согласуется с результатами авторов работы [11].

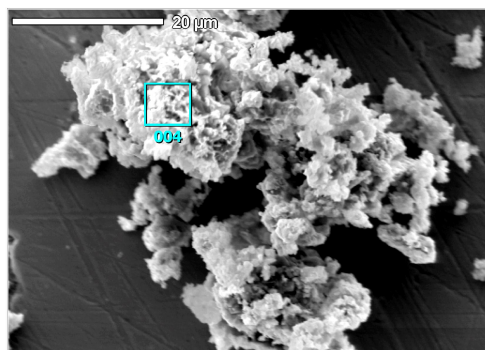


Рис. 3. Микрофотография образца LiFePO_4/C (квадратом отмечен участок проведения РФА).

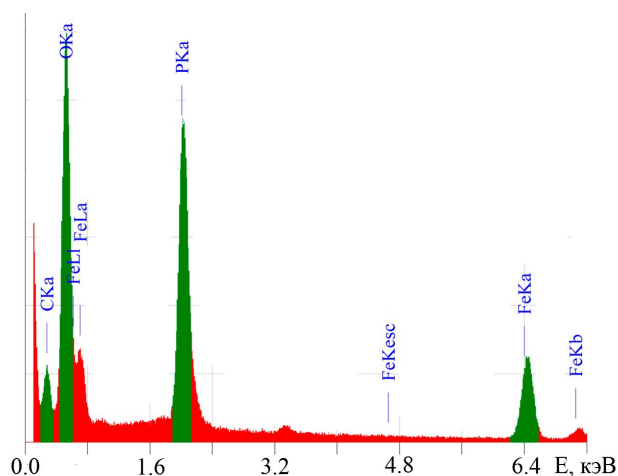


Рис. 4. Спектр композита LiFePO_4/C , полученного с помощью РФА.

Элементный состав композита LiFePO_4/C

Элемент	ω , % мас.	S_r , %
C	19.07	0.42
O	34.61	0.52
P	17.27	0.49
Fe	29.05	2.77

Циклирование композита LiFePO_4/C проводили в области потенциалов 2.2–4.2 В (относительно Li^+/Li) (рис. 5). На зарядно-разрядной кривой наблюдается полка в области потенциалов 3.4–3.5 В (относительно Li^+/Li), отвечающая за интеркаляцию / деинтеркаляцию лития в структуру оливина. Удельная емкость LiFePO_4 при плотности тока 30 мА/г составила 142 мА·ч/г, что

может быть связано с присутствием ионов Fe^{3+} в композите, наличие которых, согласно [12], вызывает уменьшение удельной емкости образца. Увеличение плотности разрядного тока от 30 до 921 мА/г приводит к снижению удельной емкости в 2 раза (рис. 6).

Циклические вольтамперограммы образца LiFePO_4/C в зависимости от скорости развертки потенциала приведены на рис. 7.

Метод ЦВА дает возможность определить кинетические параметры электроактивных частиц. Согласно работе [13], линейная зависимость плотности тока пика (i_p) от корня квадратного из скорости развертки потенциала (v) позволяет рассчитать коэффициент диффузии лития (D) для обратимого процесса (рис. 8). Адаптированное уравнение для расчета интеркаляционных электродов имеет следующий вид [14, 15]:

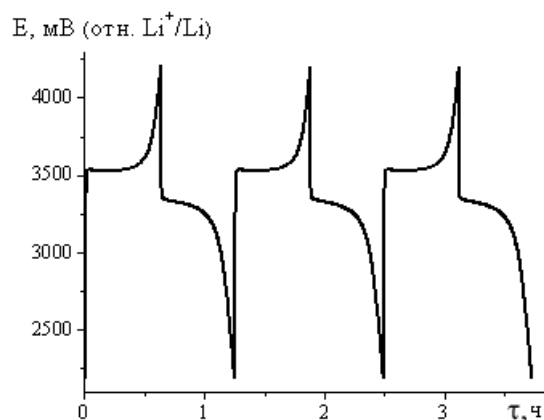


Рис. 5. Стационарные зарядно-разрядные характеристики LiFePO_4/C . $I = 0.6$ мА.

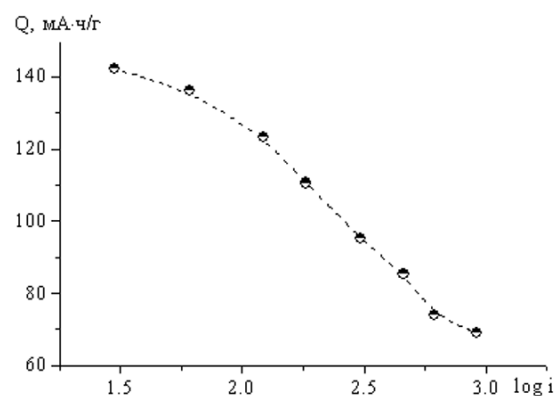


Рис. 6. Зависимость емкости образца от плотности разрядного тока.

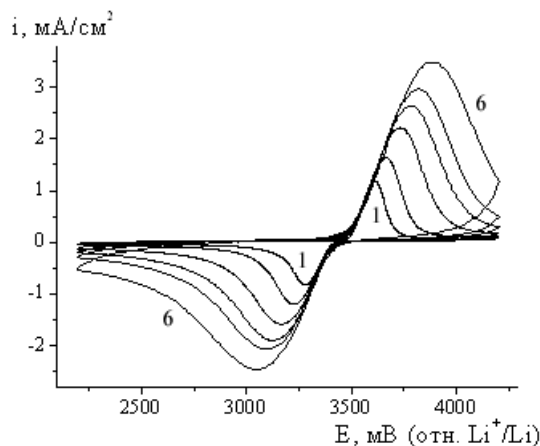


Рис. 7. Вольтамперограмма образца LiFePO_4/C . Скорость развертки потенциала — 0.1 (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5) и 1.2 (6) мВ/с соответственно.

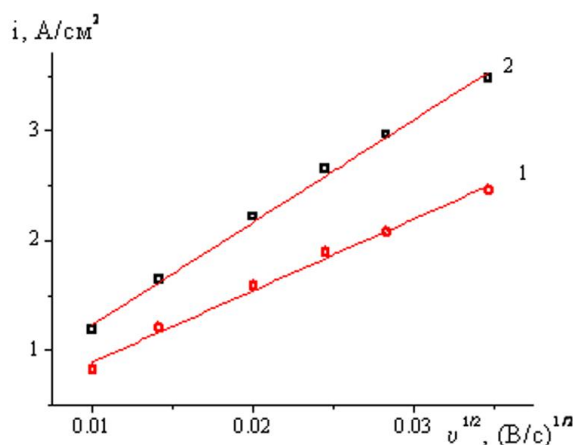


Рис. 8. Зависимость плотности тока в пике вольтамперограммы от скорости развертки потенциала катодного (1) и анодного (2) процессов.

$$i_p = 2.99 \cdot 10^5 \cdot (\alpha \cdot n)^{1/2} \cdot A \cdot \Delta C \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2}, \quad (1)$$

где α — коэффициент переноса заряда; n — число электронов; ΔC — начальная концентрация вакантных мест в интеркаляте для катодного процесса и исходная концентрация лития в интеркаляте — для анодного; A — площадь электрода.

Усредненный коэффициент переноса заряда (α) для композита LiFePO_4/C составляет 0.11 и, согласно [14], может быть получен из наклона зависимости $(E - E^0) - \log v$ (рис. 9). Выражение (1) справедливо для оценки величины коэффициента диффузии одноэлектронного процесса при температуре 25 °С. Рассчитанная по вышеприведен-

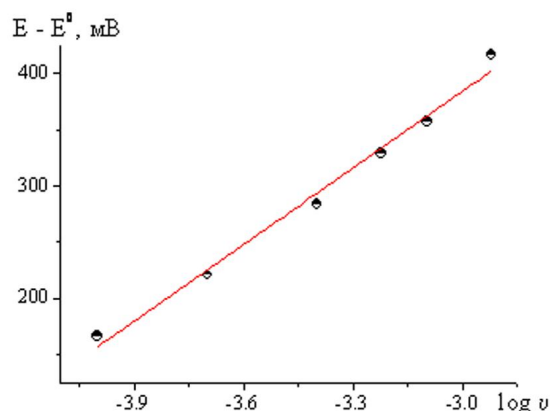


Рис. 9. Зависимость $(E_p - E^0) - \log v$ для LiFePO_4/C -электродов.

ному уравнению величина усредненного коэффициента диффузии лития в LiFePO_4/C составила $1.94 \cdot 10^{-13}$ в катодном и $3.87 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ — в анодном процессе соответственно. Полученная нами величина коэффициента диффузии хорошо согласуется с литературными данными [16–20].

РЕЗЮМЕ. Проведено твердофазный синтез композитного электродного материала LiFePO_4/C . Показано, що при даному методі синтезу відбувається збільшення частинок з утворенням агрегатів, середній розмір яких складає близько 1 мкм, а кількість вуглецю, що утворюється в процесі синтезу, відповідає 19 %. Питома ємність LiFePO_4 змінюється від 142 до 70 мА·год/г при збільшенні густини струму з 0.2 до 5 С. Значення коефіцієнту дифузії літію за даними ЦВА в LiFePO_4/C складає $1.94 \cdot 10^{-13}$ при катодному і $3.87 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ — при анодному процесі відповідно.

SUMMARY. LiFePO_4/C cathode materials were synthesized through to solid-state reaction using FeC_2O_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Li_2CO_3 , as a raw materials. It is shown that the particles are formed by aggregates with an average size about of 1 micron. The amount of carbon formed during the synthesis corresponding to 19 %. Specific capacity of LiFePO_4 is changed from 142 to 70 mA·h/g at the current density increases from 0.2 to 5 C. The average D_{Li} values calculated from the cyclic voltammetry results were about of $10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ohzuku T., Takeda S., Iwanaga M. // J. Power Soc. -1999. -**81**–**82**, № 1. -Р. 90–94.
2. Каневский Л.С., Дубасова В.С. // Электрохимия. -2005. -**41**, № 1. -С. 3–19.

3. Vetter J., Novak P., Wagner M.R. *et. al.* // J. Power Soc. -2005. -**147**, №1-2. -P. 269—281.
4. Wang X., Nakamura H., Yoshio M. // J. Ibid. -2002. -**110**, № 1. -P. 19—26.
5. Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Masquelier C. *et. al.* // J. Electrochem. Soc. -1997. -**144**, № 5. -P. 1609—1613.
6. Yamada A., Hosoya M., Chung S.-C. *et. al.* // J. Power Soc. -2003. -**119**—**121**, № 1. -P. 232—238.
7. Wang Y., Feng Z.-S., Chen J.-J. *et. al.* // Mater. Lett. -2012. -**71**, № 1. -P. 54—56.
8. Shi Z., Huang M., Yang K. *et. al.* // J. Solid State Electrochem. -2012. -**16**, № 2. -P. 811—818.
9. Yu F., Zhang J., Yang Y. *et. al.* // Electrochem. Acta. -2009. -**54**, № 28. -P. 7389—7395.
10. Sadjadi M.S., Pourahmad A., Sohrabnezhad Sh. *et. al.* // Mater. Lett. -2007. -**61**, №19-20. -P. 2923—2926.
11. Herle P.S., Ellis B., Coombs N. *et. al.* // Nature Mater. -2004. -**3**, № 3. -P. 147—152.
12. Камзин А.С., Бобыль А.В., Еришенко Е.М. и др. // Физика тв. тела. -2013. -**55**. -Вып. 7. -С. 1288—1297.
13. Галлюс З. // Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.
14. Zhao D., Feng Y.-L., Wang Y.-G. *et. al.* // Electrochim. Acta. -2013. -**88**, № 1. -P. 632—638.
15. He P., Zhang X., Wang Y.-G. *et. al.* // J. Electrochem. Soc. -2008. -**155**, № 3. -P. 144—150.
16. Tang K., Yu X., Sun J. *et. al.* // Electrochim. Acta. -2011. -**56**, № 13. -P. 4869—4875.
17. Churikov A.V., Ivanishchev A.V., Ivanishcheva I.A. *et. al.* // Ibid. -2010. -**55**, № 8. -P. 2939—2950.
18. Gao F., Tang Z. // Ibid. -2008. -**53**, № 15. -P. 5071—5075.
19. Tang X.-C., Li L.-X., Lai Q.-L. *et. al.* // Ibid. -2009. -**54**, № 8. -P. 2329—2334.
20. Zhang P., Zhang D., Yuan Q. *et. al.* // Solid State Sci. -2011. -**13**, № 8. -P. 1510—1515.

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

Поступила 30.01.2014

Н.В.Чорненька

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ 2,3-ДИМЕРКАПТОПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ И МОДИФИКАЦИЯ ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА *

Изучено анодное окисление дитиола 2,3-димеркаптопропионовой кислоты (ДМПК, $C_3H_6O_2S_2$) на платиновом гладком электроде в 1М водном растворе перхлората натрия. Определены потенциалы окисления ДМПК в зависимости от скорости развертки напряжения. Предложен электрохимический метод модификации платинового электрода ДМПК. Показано, что образующаяся ковалентная связь платина–дитиол $Pt-(S)_2-C_3H_4O_2$ при электрохимической модификации более прочно удерживает анионы дитиола по сравнению с хемосорбцией.

ВВЕДЕНИЕ. Чувствительность и селективность таких современных методов электрохимического анализа как вольтамперометрия органических и неорганических соединений [1–4], электрокатализ [5, 6], моделирование разнообразных биосенсоров [7–10] и другие можно повысить, используя модифицированные электроды.

Под модификацией твердого электрода подразумевается химическое или электрохимическое воздействие на его поверхность с целью приобретения новых свойств и, как следствие, изменение вольт-амперного отклика. Это может быть адсорбция (хемосорбция) на поверхности электрода, химическое присоединение модификатора с образованием ковалентных связей или электрохимический синтез на поверхности электрода [2, 6].

Тиолы ($R-SH$) часто используются как якорные группы [11–15] для поверхностной модификации электродов различными функциональными группами. Они же отвечают за фиксацию модификатора.

Цель данной статьи — изучение анодного окисления 2,3-димеркаптопропионовой кислоты и получение электрохимически модифицированного платинового электрода.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В работе использовали 2,3-димеркаптопропионовую кислоту (ДМПК) (схема 1), которая состоит из C_3 углеродного скелета, карбоксильной и двух тиольных групп $C_3H_6O_2S_2$ ($M_r = 138 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$) и является дитиолом. ДМПК растворима в воде, что позволяет проводить ее

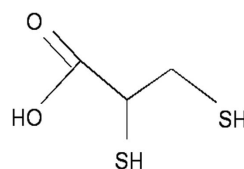


Схема 1

анодное окисление в водном растворе при комнатной температуре. Для этого использовали электролит, состоящий из $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ДМПК, растворенной в водном растворе 1 М $NaClO_4$ (pH 2.5). Дитиол окисляли на гладком платиновом ($d = 1 \text{ мм}$) электроде. Электрод сравнения — хлорсеребряный ($Ag/AgCl/KCl$), а платиновая проволока — вспомогательный электрод. Перед началом записи ЦВА ячейку продували аргоном в течение 5 мин, объем электролита — 5 мл. Вольт-амперные зависимости регистрировали с помощью потенциостата 797 VA Computrace фирмы Metrohm (Швейцария).

Для модификации дитиолом в качестве электрода использовали платиновую пластинку площадью 4.5 см^2 . Вольт-амперные зависимости в этом случае записывали при более высоких плотностях тока с помощью потенциостата ИРС-рго (“Вольта”, Санкт-Петербург).

Электрохимическое окисление ДМПК на платиновом электроде исследовали методом циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Для этого были записаны циклические вольтамперограммы (ЦВА) фона и окисления ДМПК на платиновом электроде при скоростях развертки потенциала от 50 до $500 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ (рис. 1).

* Работа выполнена при поддержке гранта IRSES, проект №295160.

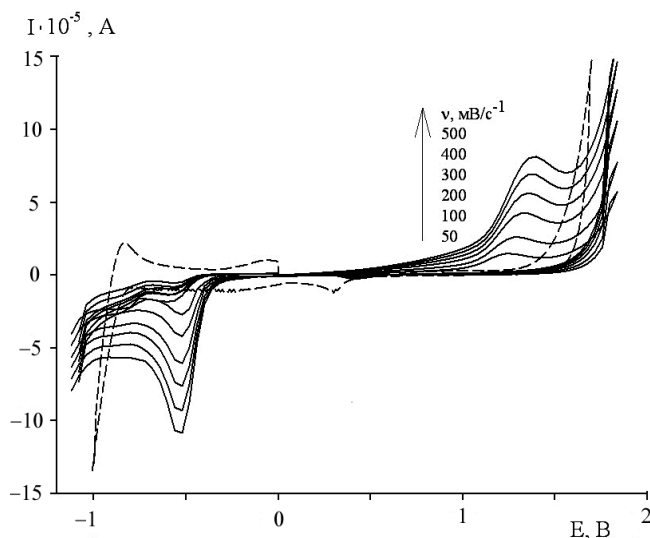


Рис. 1. ЦВА ДМПК на платиновом электроде в зависимости от скорости развертки потенциала v . Пунктир — ЦВА фонового электролита без дитиола ($100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$).

На ЦВА $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ДМПК в 1 М NaClO_4 на платиновом электроде наблюдаются анодный и катодный пики (отсутствуют на ЦВА фона), которые намного отдалены друг от друга по потенциалам. Величина энергетической щели между анодным и катодным потенциалами $\Delta(E_{pa} - E_{pc})$ свидетельствует о термодинамической необратимости процесса окисления ДМПК на платиновом электроде. Потенциал анодного пика при увеличении скорости развертки сдвигается в положительную область, а потенциал катодного пика остается постоянным.

Для необратимых электрохимических процессов потенциал пика (E_p) является сложной функцией константы скорости электродной реакции, коэффициента переноса (α), числа электронов (n) и скорости развертки потенциала (v) [16]. Графически из зависимости E_{pa} от $\ln v$ по тангенсу угла наклона прямой можно определить αn [17]. Из рис. 2 рассчитано среднее значение кажущегося коэффициента переноса заряда $\alpha' = 0.034$, что указывает на практически полную необратимость [16] процесса окисления ДМПК на платиновом электроде и объясняет вид полученных ЦВА.

Основные вольт-амперные характеристики процессов окисления и восстановления на платиновом электроде в исследуемом санимолярном электролите ДМПК на одномолярном фоне перхлората натрия приведены в табл. 1.

Зависимость анодного пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала прямолинейна (рис. 3,а), а экстраполяция прямой на ось ординат отсекает некоторый участок тока $I = -1.731 \cdot 10^{-5} \text{ А}$, отвечающий за прохождение химической реакции наряду с реакцией переноса заряда. Такая зависимость указывает на смешанный диффузионно-кинетический контроль электродного процесса, осложненный прохождением химической гетерогенной реакции. Для уточнения предшествующей или последующей наблюдаемой химической реакции рассмотрено отношение анодного пика к катодному в зависимости от скорости развертки потенциала (рис. 3,б). Вид полученной кривой в форме максимума, выходящего на плато, указывает на необратимую

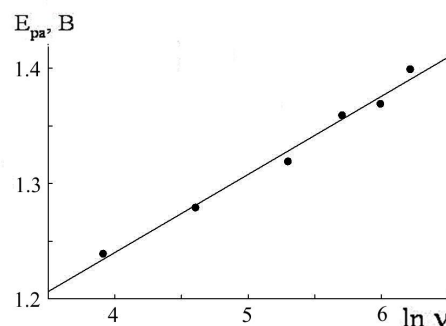


Рис. 2. Зависимость потенциала анодного пика E_{pa} от $\ln v$ при окислении ДМПК на платиновом электроде.

Т а б л и ц а 1

Вольт-амперные характеристики окисления-восстановления ДМПК при различных скоростях развертки потенциала

$v, \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$	$E_{pa}, \text{ В}$	$I_{pa} \cdot 10^5, \text{ А}$	$-E_{pc}, \text{ В}$	$-I_{pc} \cdot 10^5, \text{ А}$	$\Delta(E_{pa} - E_{pc}), \text{ В}$	$(I_{pa}/I_{pc}) \cdot 10^5$
50	1.239	1.462	0.519	2.738	1.759	0.5339
100	1.279	2.588	0.519	4.205	1.799	0.6155
200	1.319	4.239	0.519	6.072	1.839	0.6980
300	1.359	5.625	0.519	7.634	1.879	0.7369
400	1.369	6.901	0.519	9.313	1.889	0.7410
500	1.399	8.122	0.519	10.857	1.919	0.7481

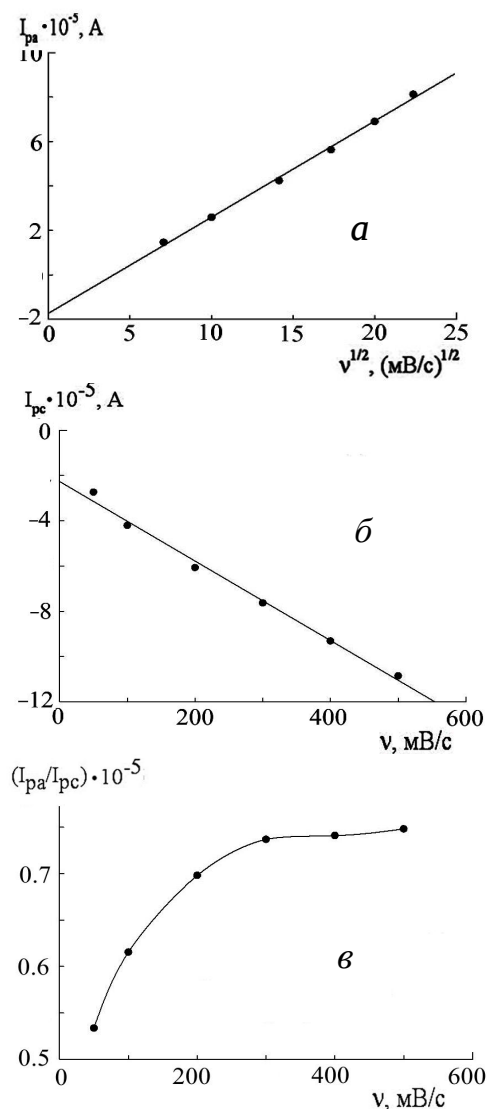


Рис. 3. Зависимость тока пиков анодного I_{pa} от $v^{1/2}$ (а), катодного I_{pc} от v (б) и функция соотношения I_{pa} к I_{pc} при различных скоростях развертки потенциала v (в) в реакции окисления ДМПК на платиновом электроде.

химическую реакцию, следующую за переносом электрона [17].

На основании роста токовых соотношений в зависимости от скорости развертки потенциала можно судить о слабой адсорбции ДМПК при адсорбируемости продуктов электрохимической реакции [17] на платиновом аноде. При сильной адсорбции молекул дитиола на анодной кривой наблюдался бы дополнительный пик [1].

Прямолинейная зависимость тока в пике на

катодной кривой ЦВА от скорости, а не от корня квадратного из скорости развертки потенциала также свидетельствует о наличии адсорбции продуктов реакции [1]. Участок катодного тока $I = -2.266 \cdot 10^{-5} A$, отсекаемый на оси ординат (рис. 3, б), указывает на присутствие химической реакции, подобной той, что протекает при прохождении анодной реакции.

Учитывая полученные данные, можно утверждать, что на платиновом электроде реакция окисления ДМПК в водном растворе электролита состоит из непосредственно электрохимической реакции и последующей гетерогенной химической, что согласуется с данными работ [18, 19]. Происходит необратимое окисление дитиола и при этом продукты окисления хемосорбируются на поверхности платины [20]. При реверсе тока в отрицательном направлении это проявляется в наличии катодного пика (рис. 1), ток которого зависит прямолинейно (рис. 3, б), а потенциал не зависит от скорости развертки потенциала (табл. 1).

Такое поведение продуктов окисления ДМПК на платиновом электроде дает возможность получения модифицированного электрода. Электрохимическая модификация заключалась в 15-кратном циклическом окислении ДМПК на платиновом электроде в виде пластинки размером $1.5 \times 1.5 \text{ см}^2$. Для сравнения проведена химическая модификация, под которой подразумевается выдерживание платинового электрода в растворе электролита на протяжении 4 ч без подачи напряжения. После модификации каждым из предложенных методов электроды промывали бидистиллированной водой и сушили. После высушивания на модифицированных электродах записывали катодные вольтамперограммы в 1 М $NaClO_4$ и сравнивали их с I, E -кривой, полученной на немодифицированном платиновом электроде (рис. 4).

На платиновом электроде, модифицированном ДМПК как электрохимическим (рис. 4, кривые 1 и 1'), так и химическим (кривые 2 и 2') методом, катодный процесс выделения водорода характеризуется большим перенапряжением, чем на немодифицированном электроде (кривая 3). Проведя касательную к катодной кривой и опустив ее на ось потенциалов, получим перенапряжение η , В выделения водорода. Значения η для каждой из полученных кривых приведены в табл. 2.

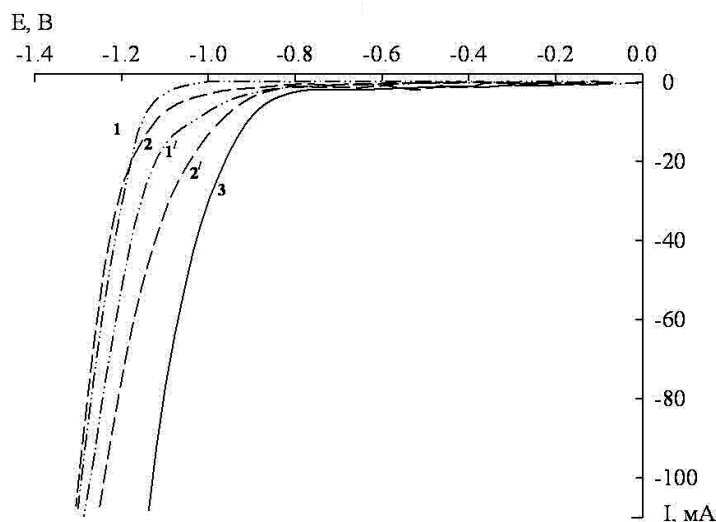


Рис. 4. Катодные вольтамперограммы выделения водорода из 1 М NaClO₄ на немодифицированном (3) платиновом электроде и на модифицированном ДМПК электрохимическим (1, 1') и химическим методами (2, 2').

Торможение катодного процесса на кривых 1, 1' и 2, 2' по сравнению с кривой 3 свидетельствует о присутствии слоя дитиола на платиновой пластинке, то есть подтверждает получение модифицированного электрода. Интересным является тот факт, что вольт-амперные кривые 1 и 2, записанные на электрохимически и химически модифицированных электродах, практически совпадают. Это позволяет провести сравнительную характеристику по изменению перенапряжения в зависимости от количества проведенных катодных циклов на полученных модифицированных электродах. Вольтамперограмму выделения водорода на модифицированных электродах записывали до начала искажения ее первоначального вида. Необходимо подчеркнуть, что на электрохимически модифицированном электроде было записано 10 катодных вольтамперограмм без их искажения, в то время как на химически модифицированном электроде — только 5 кривых, после которых I, E -кривая теряла свой изначальный вид. Таким способом было установлено количество рабочих циклов. На рис. 4 для сравнения приведены 10-я и 4-я катодные кривые выделения водорода на электрохимически и химически модифи-

цированных электродах соответственно. Для удобства и наглядности эксперимента разницу в потенциалах между 1-й и 10-й для электрохимически, 1-й и 4-й — для химически модифицированных электродов рассчитывали при одинаковой силе тока -0.6 мА. Из значений, приведенных в табл. 2, видно, что разница между кривыми 2' и 2 составляет 83 мВ (1.255–1.172 В), а между кривыми 1' и 1 — 33 мВ (1.245–1.212 В). Следовательно, химически модифицированный платиновый электрод выдерживает до 4, а электрохимически модифицированный — до 10 циклов, разница между изначальной вольт-амперной кривой и n -й говорит о потере слоя ДМПК в процессе протекания катодной реакции.

Электрохимическая модификация платинового электрода путем анодного окисления ДМПК представлена на схеме 2. Молекула ДМПК из объема электролита $[C_3H_4O_2-(SH)_2]_v$ под действием процесса диффузии подходит к электроду, на поверхности которого происходит последовательная потеря первого $[C_3H_4O_2-(SH)-SH^{+}]_{surf}$ и второго электронов с образованием катион-радикала $[C_3H_4O_2-SH^{++}SH^{+}]_{surf}$. Последующая необратимая химическая реакция депротонирования является гетерогенной и протекает на поверхности электрода, а не в объеме электролита. Это связано с тем, что при данном pH 2.5 тиольная группа практически не диссоциирует [21, 22]. Отрыв одного протона $[C_3H_4O_2-SH^{++}S^{\bullet}]_{surf}$, а затем и второго генерирует дитиильный радикал $[C_3H_4O_2-S^{\bullet}S^{\bullet}]_{surf}$, обладающий высокой реакционной активностью, что способствует обра-

Т а б л и ц а 2

Вольт-амперные характеристики выделения водорода из 1 М NaClO₄ на немодифицированном и модифицированных ДМПК платиновых электродах (см. рис. 4)

Электрод	$-\eta$, В	$I = -0.6$ мА	
		$-E$, В	$\Delta(E_{Pt}-E_{Pt\text{ мод}})$, В
Pt _{эл/хим.мод} , 1-й цикл (кр.1)	1.146	1.245	0.175
Pt _{эл/хим.мод} , 10-й цикл (кр.1')	1.101	1.212	0.142
Pt _{хим.мод} , 1-й цикл (кр.2)	1.161	1.255	0.185
Pt _{хим.мод} , 4-й цикл (кр.2')	1.046	1.172	0.102
Pt (кр.3)	0.960	1.070	0.000

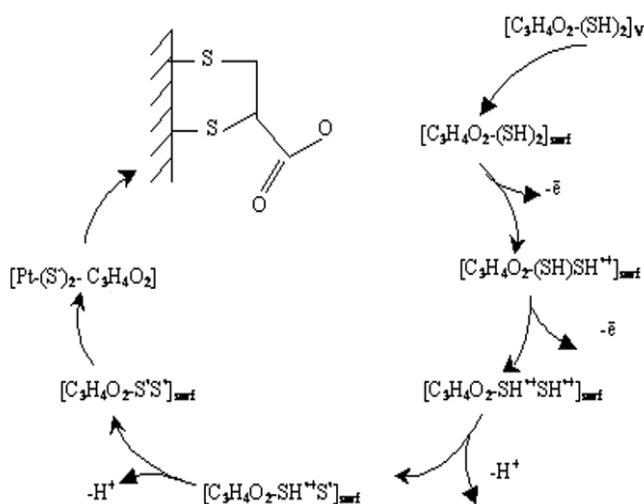


Схема 2.

зованию связи с поверхностными слоями электрода $[Pt-(S)_2-C_3H_4O_2]$.

По количеству проведенных циклов катодного выделения водорода на модифицированных электродах косвенно можно предположить, что при электрохимической модификации анионы дитиола более прочно удерживаются на поверхности платинового электрода. Это можно объяснить следующими факторами. Образующиеся при анодном окислении ДМПК дитиильные радикалы обладают повышенной реакционной активностью [23, 24]. В то же время при значительных положительных потенциалах на платине начинают появляться поверхностные окислы [25], что способствует образованию связи с верхним слоем платинового анода. В случае химической модификации дитиильные радикалы не образуются, имеет место лишь хемосорбция молекул ДМПК на гладком платиновом электроде.

С учетом полученных результатов можно предложить циклическое окисление ДМПК как метод электрохимической модификации платинового электрода дитиолом. По сравнению с химической модификацией электрохимический метод быстр и более эффективен. Модифицированный дитиолом платиновый электрод (схема 2) имеет свободную карбоксильную группу, к которой в дальнейшем могут быть привиты исследуемые молекулы (белки, ферменты и пр.), что актуально для изучения различных медико-биологических систем.

РЕЗЮМЕ. Вивчено анодне окислення дитіолу 2,3-димеркаптопропіонової кислоти (ДМПК) на платиновому електроді в 1 М водному розчині перхлорату натрію. Визначено потенціали окислення ДМПК у залежності від швидкості подачі напруги. Запропоновано електрохімічний метод модифікації платинового електрода ДМПК. Показано, що утворений зв'язок платина—дитіол $Pt-(S)_2-C_3H_4O_2$ при електрохімічній модифікації міцніше утримує аніони дитіолу в порівнянні з хемосорбцією.

SUMMARY. The anodic oxidation of 2,3-dimercaptopropionic acid (DMPA) at Pt electrode in 1M $NaClO_4$ has been study. The potential of the oxidation of DMPA at Pt electrodes has been determined depending on the speed of the sweep voltage. Proposed the electrochemical method modifications of Pt electrode of DMPA. It was shown that a bond platinum-dithiol $Pt-(S)_2-C_3H_4O_2$ formed by electrochemical modification more firmly holds anions dithiol compared to chemisorptions.

ЛИТЕРАТУРА

1. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Васелев М.Р. // Основы современного электрохимического анализа. -М.: Мир, Бином, 2003.
2. Будников Г. К., Евтюгин Г. А., Майстренко В. Н. // Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. -М.: Мир, Бином, 2010. -С. 18—49.
3. Миомандр Ф., Садки С., Одебер П., Меалле-рено Р. Электрохимия. -М.: РИЦ "Техносфера", 2008. -С. 342—348.
4. Katz E., Shipway A.N., Willner I. Медиаторы электронного переноса. -Гл.10. <http://chem.kcn.ru/science/Katz1/Content.htm>
5. Берберова Н.Т., Смоляков И.В., Охлобыстин А.О. и др. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева). -2005. -**XLIX**, № 5. -С. 67—74.
6. Тарасевич М.П., Богдановская В.А. // Успехи химии. -1987. -**56**, № 7. -С. 1139—1166.
7. Жауэн Ж. // Биометаллоорганическая химия. -М.: Мир, Бином, 2009. -С. 214—226.
8. Будников Г.К. // Соросовский образоват. журн. -1996. -№ 12. -С. 26—32.
9. Преснова Г.В., Рубцова М.Ю., Егоров А.М. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева). -2008. -**LII**, № 2. -С. 60—65.
10. Штыков С.Н., Русанова Т.Ю. // Там же. -2008. -**LII**, № 2. -С. 92—100.
11. Ромашина Р.Б., Должикова В.Д., Белоглазкина Е.К. и др. // Вестн. Моск. ун-та. -2008. -Сер. 2. Химия. -**49**, № 5. -С. 323—327.
12. Jaeyeun Noh, Eisuke Itso, Mashahiko Hara // J.colloid and interface science. -2010. -**324**, № 2. -Р. 513—517.

13. *Ferratio A., Scaramuzza M., Pasqualotto E. et al.* // J.electroanal. chem. -2013. -**689**, № 5. -Р. 57—62.
14. *Voloshin Y. Z., Belov A.S., Varzatskii O.A. et al.* // Inorg. Chim. Acta. -2009. -**362**, № 9. -Р. 2982—2988.
15. *Pchelintsev N.A., Vakurov A., Hays H.H., Miller P.A.* // Electrochem. Acta. -2011. -**56**, № 6. -Р. 2696—2702.
16. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А.* // Электрохимия. -М: Колос С, 2006. -С. 508—511.
17. *Гороховская В.И., Гороховский В.М.* // Практикум по электрохимическим методам анализа. -М: Высш. шк., 1983. -С. 42—45.
18. *Шинкарь Е.В.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Астрахань, 2012.
19. *Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Разуева А.В.* // Вестн. Астраханского гос. техн. ун-та. -2005. -Химия. -**29**, № 6. -С. 29—34.
20. *Дамаскин Б.Б.* // Практикум по электрохимии. -М: Высш. шк., 1991. -С. 182—199.
21. *Лейтес Е.А., Катюхин В.Е.* // Изв. Астраханского гос. техн. ун-та. -Химия. -2001. -**3**, № 21. -С. 28—31.
22. *Дорожко Е.В.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Томск, 2010.
23. *Смолянинов И.В., Полякова Н.В., Берберова Н.Т.* // Вестн. Астраханского гос. техн. ун-та. -Химия. -2008. -**47**, № 6. -С. 16—22.
24. *Anthony Casare* // MacMillan Group Meeting. -2011. http://www.princeton.edu/chemistry/macmillan/group-meetings/ADC_Radical-Cations.pdf.
25. *Корыта И., Дворжак И., Богачкова В.* // Электрохимия. -М.: Мир, 1977. -С. 381—383.

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

Поступила 18.03.2014

УДК 541.64:547.4

Т.Т.Алексеева, В.В.Бойко, И.С.Мартынюк, В.И.Бортницкий, Т.В.Дмитриева

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ
ОБРАЗОВАНИЯ Тi-СОДЕРЖАЩЕГО СОПОЛИМЕРА**

Методом пиролизической масс-спектрометрии изучена термическая деструкция Ti-содержащего сополимера на основе 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и изопропоксида титана при варьировании содержания Ti-компонента. Установлено, что изопропоксид титана полностью реагирует с ГЭМА с включением фрагментов ($-\text{TiO}_2-$) в полимерную цепь ПГЭМА при образовании органо-неорганического сополимера. С увеличением содержания Ti-компонента изменяется характер зависимости интенсивности общего ионного тока от температуры, что связано со структурными особенностями органо-неорганических сополимеров, при этом повышается их термостойкость.

ВВЕДЕНИЕ. В последнее десятилетие научный и практический интерес вызывает проблема создания органо-неорганических гибридных материалов, которые сочетают свойства органических и неорганических компонентов. Подобные материалы отличаются повышенной механической прочностью, термической стабильностью и оптимальными параметрами теплопереноса [1—3]. Недостатки, характерные для органических полимеров, такие как низкие механические параметры и низкая термическая стабильность, не могут быть устранены и при создании традиционных взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС). Однако данную проблему можно решить при получении органо-неорганических композитных материалов.

Особое внимание привлекают ВПС на основе различных модификаций полититаноксида в связи с их уникальными электрическими, оптическими и химическими свойствами. Практическое применение гелей ($-\text{TiO}_2-$)_n в частности в фотонике, сдерживается нестабильностью их свойств и отсутствием формостойкости, обуславливающей необходимость получения материалов, в которых полититаноксид может быть иммобилизован в твердой органической матрице [4, 5]. В качестве матриц успешно могут быть использованы ВПС.

Нами были изучены [6] особенности формирования взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) на основе сетчатого полиуретана (ПУ) и органо-неорганического сополимера (ОНС) на

основе гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и изопропоксида титана ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$) методом ИК-спектроскопии. Показано, что при синтезе органо-неорганических ВПС образуются трехмерные сетчатые структуры с включением фрагментов ($-\text{TiO}_2-$) в полимерную цепь полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА).

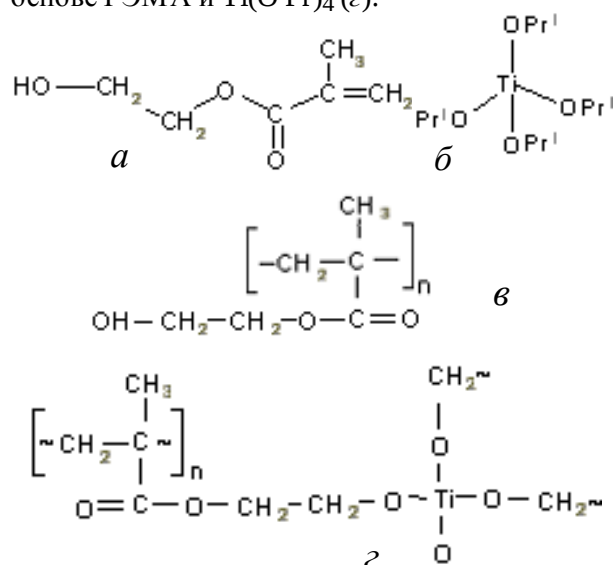
В данной работе представлялось целесообразным изучить структурные особенности образования Ti-содержащего сополимера на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и изопропоксида титана методом пиролизической масс-спектрометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Органо-неорганический сополимер синтезировали на основе ГЭМА и $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ с инициатором радикальной полимеризации — 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом (АИБН). Концентрация АИБН составляла 0.025 моль/л. Мольное соотношение ГЭМА/ $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ равно 16/1 и 4/1. ОНС отверждали при температуре 60 (10 ч) и 100 °С (2 ч). Полимеризацию ГЭМА проводили также с АИБН при концентрации 0.025 моль/л. Полученные пленки ПГЭМА и ОНС вакуумировали до постоянной массы.

Исходные вещества ГЭМА, $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, ПГЭМА и Ti-содержащие сополимеры при двух мольных соотношениях ($\text{ГЭМА}/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4 = 16/1$ и $4/1$) были изучены методом пиролизической масс-спектрометрии, который, как известно, является информативным методом для характеристики органических объектов и позволяет оценить особенности их молекулярного строения по составу продуктов их термодеструкции [7].

© Т.Т.Алексеева, В.В.Бойко, И.С.Мартынюк, В.И.Бортницкий, Т.В.Дмитриева, 2014

Ниже представлено схематическое изображение молекул ГЭМА (а), изопророксида титана (б) и структуры ПГЭМА (в) и сополимера на основе ГЭМА и $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (г):



Изучение состава летучих продуктов и интенсивности их выделения при пиролизе исследованных образцов осуществляли на масс-спектрометре МХ-1321, который обеспечивает определение компонентов газовых смесей в диапазоне массовых чисел 1–4000. Перед проведением исследований образцы вакуумировали в течение 30 мин при температуре 25 °С. Вакуумирование пиролитической ячейки, подключенной к анализатору спектрометра, выполняли до давления $1.33 \cdot 10^{-4}$ Па. Все соединительные коммуникации, включая вакуумный вентиль, прогревались до температуры, которая предотвращает конденсацию на них продуктов пиролиза. Пиролиз проводили в условиях линейного программированного нагрева в области температур 25–400 °С со скоростью нагрева (6 ± 1) °С/мин. Точность определения температуры образца ± 1 °С. Обработку масс-спектров летучих продуктов термодеструкции исследованных образцов выполняли по специально разработанной компьютерной программе, регистрирующей интенсивность каждого газоподобного компонента по интегральной площади под соответствующими пиками.

Исследовали температурную зависимость изменения интенсивности выделения летучих продуктов (общий ионный ток J , отн.ед.) при термодеструкции исследованных образцов, состав ион-

ных фрагментов, образующихся при терморазложении, а также их индивидуальную удельную интенсивность (I , отн.ед.).

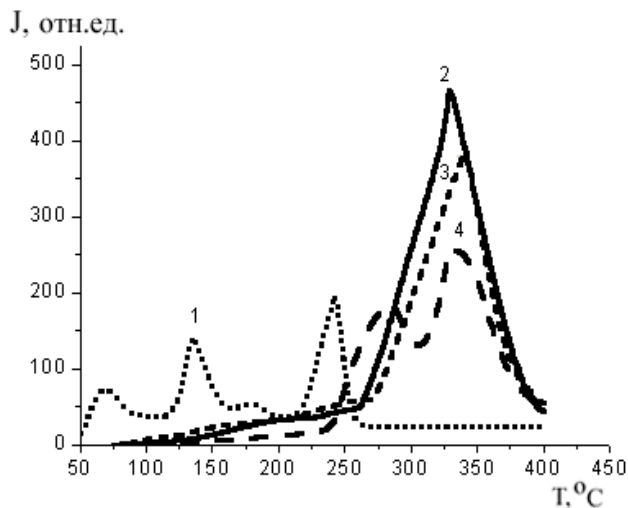
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Исследование исходного 2-гидроксиэтилметакрилата показало, что мономер ГЭМА является легколетучим соединением, которое начинает разлагаться при 25 °С с образованием 26 летучих компонентов (табл. 1), из которых наиболее интенсивными являются продукты с m/z : 69 ($\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$); 41 (C_2HNO); 87 ($\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$); 39 (C_3H_3); 100 ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$); 45 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$); 18 (H_2O ; CH_4); 44 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$; CO_2); 99 ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$); 70 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$). Показатель общего ионного тока плавно снижается с 55 при 25 °С до 16 и 10 отн.ед. при 100 и 400 °С соответственно. В масс-спектре мономера при 100 °С регистрируются всего 4 ионных фрагмента (ИФ) с m/z = 69, 18, 41 и 87.

Изопророксид титана начинает деструктировать уже при нагревании до 50 °С, а при температуре 68 °С на кривой температурной зависимости интенсивности общего ионного тока наб-

Т а б л и ц а 1

Температура разложения (T), общий ионный ток (J) и количество ионных фрагментов (n), образующихся при пиролизе ПГЭМА, $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ и сополимеров ГЭМА/ $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ при различных температурах

Объект исследования	ГЭМА/ $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ моль	T , °С	J , отн. ед.	n
$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$	—	68	75	15
		136	143	21
		180	55	14
		240	178	22
		242	196	—
ГЭМА	—	400	23	9
		25	55	26
ПГЭМА	—	400	10	4
		200	34	6
		288	184	—
		334	458	39
ОНС-1	16/1	400	44	—
		190	32	15
		340	382	90
ОНС-2	4/1	400	54	—
		200	13	6
		288	184	34
		334	256	53
		400	50	—



Температурная зависимость общего ионного тока выделения летучих продуктов при пиролизе $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (1), ПГЭМА (2), сополимера при мольном соотношении ГЭМА/ $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4 = 16/1$ (3) и $4/1$ (4).

людаются первый пик выделения летучих продуктов (рисунок, кривая 1). При этой температуре образуются 15 ионных фрагментов с общим ионным током $J = 75$ отн.ед. (табл. 1). Всего на термограмме $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ наблюдаются 4 экстремальных пика при температурах 68, 136, 180 и 242 °C, а после 265 °C общий ионный ток остается постоянным в пределах 23 отн.ед., и даже при 400 °C в масс-спектре изопропоксида титана регистрируются 9 ионных фрагментов (табл. 2). Набор ионных фрагментов в масс-спектрах $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ при различных температурах максимального выделения летучих продуктов практически одинаковый (табл. 2). Следует отметить наличие при температурах 68, 136, 180 °C молекулярного осколка с $m/z = 269$, что соответствует молекулярной массе изопропоксида титана, за исключением группы CH_3 (табл. 2). Причем при температуре 136 °C его пик является вторым по интенсивности на термограмме общего ионного тока (рисунок, табл. 2). При этой же температуре в масс-спектре регистрируется также ионный фрагмент с $m/z 225$ ($\text{TiO}_3(\text{C}_3\text{H}_7)_3$) и 270 (табл. 2).

Термограмма ПГЭМА имеет ступенчатый характер (рисунок, кривая 2). До 75 °C газообразные продукты не выделяются. Ниже 132 °C показатель общего ионного тока составляет всего 5 отн.ед. При повышении температуры от 132 до 200 °C наблюдается первый подъем на тер-

мограмме и рост общего ионного тока на 29 отн.ед. (табл. 1). Масс-спектр ПГЭМА при 200 °C состоит из тех же ионных фрагментов, что и масс-спектр мономера при 100 °C (табл. 2). Значение $J = 34$ отн.ед. остается постоянным до 230 °C. Затем наблюдается второй незначительный подъем на термограмме, и до 260 °C общий ионный ток возрастает на 13 отн.ед. (до 47 отн.ед.). Как видно из табл. 1, $J_{\text{ПГЭМА } 260^\circ\text{C}} < J_{\text{ГЭМА } 25^\circ\text{C}}$, что может свидетельствовать о термической прочности полимерной системы до 260 °C. Далее наблюдается резкое увеличение общего ионного тока и при 329 °C показатель $J = 466$ отн.ед., то есть при увеличении температуры на 69 °C данный показатель вырос в 27 раз. При 333 °C в масс-спектре ПГЭМА имеются 39 летучих продуктов, в том числе регистрируются ионные фрагменты с большой молекулярной массой (m/z 99, 100, 112, 113, 170) (табл. 2), то есть, очевидно, происходит разрушение полимерной цепи.

Термограмма общего ионного тока сополимера ГЭМА $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ при мольном соотношении, равном 16/1 (образец ОНС-1), по внешнему виду близка к термограмме ПГЭМА с повторением ступенчатого подъема (рисунок, кривая 3). Интересно, что нисходящая часть термограммы сополимера полностью совпадает с таковой для ПГЭМА. Можно предположить, что по структуре образец ОНС-1 близок к исходному ПГЭМА. Однако до 260 °C показатель общего ионного тока сополимера несколько выше (на 6 отн.ед.), что обусловлено, очевидно, наличием летучих компонентов как ГЭМА, так и $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$. Но при этом начало подъема общего ионного тока сдвигается на 15 °C, а экстремальная точка — на 7 °C в область более высоких температур, общий ионный ток для сополимера в экстремуме уменьшается по сравнению с ПГЭМА на 17 % (табл. 1).

Качественный состав летучих продуктов разложения сополимеров (ОНС-1, ОНС-2) и ПГЭМА практически одинаков, но отличается интенсивностью выделенных фрагментов (табл. 2, 3). Так, удельная интенсивность ионных фрагментов в масс-спектре ОНС-1 значительно ниже, чем у ПГЭМА. Например, показатель I для ионных фрагментов с m/z 69 уменьшается в 5 раз, с m/z 112 и 113 на 79 и 69 % соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о том, что образец ОНС-1 термически более устойчив, чем ПГЭМА.

Анализ температурной зависимости выде-

Т а б л и ц а 2

Состав ионных фрагментов и их интенсивность в масс-спектрах ПГЭМА и $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ при максимальных температурах газовой выделения

<i>m/z</i>	Ионный фрагмент	<i>I</i> ·10 ⁴ , отн. ед.					
		ПГЭМА		$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$			
		200 °C	333 °C	68 °C	136 °C	180 °C	240 °C
15	CH_3^-	—	0.11	0.06	0.11	0.03	0.08
17	OH^-	—	—	—	—	—	0.10
18	H_2O	0.05	0.11	0.07	0.10	0.06	0.59
27	$\text{CH}=\text{CH}_2$	—	0.19	0.22	0.33	0.13	0.84
28	CO , C_2H_4	—	0.28	—	0.01	—	0.02
29	COH , C_2H_5	—	0.31	0.08	0.15	0.04	0.06
31	$-\text{CH}_2\text{OH}$	0.03	0.37	0.11	0.15	0.04	0.06
39	C_3H_3	0.07	0.87	0.07	0.14	0.06	1.92
40	C_3H_4	—	0.29	—	—	—	0.75
41	C_3H_5	0.32	2.96	0.14	0.24	0.13	3.59
42	C_3H_6	—	0.22	—	0.08	0.05	2.58
43	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	—	0.35	0.33	0.57	0.22	0.30
44	CO_2 , CH_2CHOH	—	1.02	0.10	0.18	0.05	0.07
45	CH_3CHOH	—	0.27	2.84	4.55	1.71	1.84
59	$\text{CH}_3\text{CHOCH}_3$	—	—	0.13	0.20	0.07	0.07
69	$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$	0.55	5.91	—	—	—	—
70	$\text{C}_4\text{H}_5\text{OH}$	—	0.28	—	—	—	—
86	$\text{C}_3\text{H}_5\text{COOH}$	—	0.34	—	—	—	—
87	$\text{C}_3\text{H}_6\text{COOH}$	0.27	0.64	—	—	—	—
100	$\text{CH}_3\text{OCO}-\text{C}-\text{CH}_3\text{CH}_2$	—	0.15	—	—	—	—
112	$\text{CH}_2\text{CH}_3\text{OCO}-\text{C}-\text{CH}_3\text{CH}_2$	—	0.81	—	—	—	—
113	$\text{CH}_3\text{CH}_3\text{OCO}-\text{C}-\text{CH}_3\text{CH}_2$	—	1.21	—	—	—	—
114	$\text{CH}_3\text{CH}_3\text{OCO}-\text{C}-\text{CH}_3\text{CH}_3$	—	0.09	—	—	—	—
169	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3$	—	0.14	—	—	—	—
225	$\text{TiO}_3(\text{C}_3\text{H}_7)_3$	—	—	—	0.15	—	—
269	$\text{TiO}_4(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_2\text{H}_4$	—	—	0.25	0.68	0.10	—

ления летучих продуктов термодеструкции образца сополимера ОНС-2 ($\text{ГЭМА}\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4=4/1$ моль) показывает, что данный сополимер термически устойчив до температуры 240 °C. При данной температуре общий ионный ток выделения летучих продуктов при термодеструкции сополимера ОНС-2 в 2 раза ниже, чем у ПГЭМА и сополимера ОНС-1 (рисунок, кривая 4). В отличие от ПГЭМА и ОНС-1 на термограмме ОНС-2 наблюдаются два максимума выделения летучих продуктов при 288 и 334 °C. Причем по значению показатель общего ионного тока при 288 °C для ОНС-2 такой же, как у ПГЭМА (184 отн. ед.), а при 334 °C показатель *J* для ОНС-2 на 45 %

ниже, чем у ПГЭМА, и на 33 % ниже, чем у ОНС-1 (табл. 1). Снижается и удельная интенсивность образующихся при термодеструкции ОНС-2 летучих продуктов, что свидетельствует о большей термоустойчивости образца ОНС-2 по сравнению с образцами ОНС-1 и ПГЭМА (табл. 2, 3). Наличие двух максимумов на термограмме по общему ионному току образца ОНС-2 (рисунок, кривая 4), очевидно, можно объяснить изменением микрогетерогенной структуры данного сополимера. Как было показано методом малоуглового рентгеновского рассеяния, минимальное содержание фрагментов ($-\text{TiO}_2-$) равномерно распределяется в пределах областей, содержащих

Т а б л и ц а 3

Состав ионных фрагментов и их интенсивность в масс-спектрах сополимеров на основе ГЭМА и $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ при максимальных температурах газовой выделения

m/z	Ионный фрагмент	$I \cdot 10^4$, отн.ед. при ГЭМА : $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$				
		4/1 моль			16/1 моль	
		200 °C	288 °C	334 °C	190 °C	340 °C
15	CH_3^-	—	0.13	0.10	0.05	0.32
17	OH^-	—	0.15	0.14	0.05	0.17
18	H_2O	0.18	0.87	0.75	0.37	1.02
27	C_2H_3	—	0.29	0.36	0.03	0.77
28	CO , C_2H_4	—	0.64	0.92	—	1.62
29	$-\text{C}_2\text{H}_5$, CHO	—	0.53	0.49	0.06	1.38
31	$-\text{CH}_2\text{OH}$	0.10	0.25	0.06	0.71	0.23
39	C_3H_3	—	0.54	0.35	0.01	0.88
40	C_3H_4	—	0.18	0.10	—	0.28
41	C_3H_5 , C_2HO	0.04	1.13	0.79	0.17	1.83
42	C_3H_6 , CHCHO	—	0.63	0.29	—	0.67
43	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$	—	0.50	0.76	0.08	1.32
44	CO_2 , CH_2CHOH	—	0.94	1.96	0.02	3.97
45	CH_3CHOH , $-\text{COOH}$	0.10	0.21	0.15	0.14	0.39
59	$\text{CH}_3\text{CHOCH}_3$	—	0.02	—	—	0.07
69	$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$	0.08	0.83	0.39	0.26	—
70	$\text{C}_4\text{H}_5\text{OH}$	—	0.08	0.13	—	0.39
86	$\text{C}_3\text{H}_5\text{COOH}$	—	0.15	0.14	—	0.46
87	$\text{C}_3\text{H}_6\text{COOH}$	—	0.11	0.13	0.08	0.09
100	$\text{CH}_3\text{OCO}-\text{C}-\text{CH}_3\text{CH}_2$	—	0.10	0.11	—	0.16
112	$\text{CHCH}_2\text{OCO}-\text{C}-\text{CH}_3\text{CH}_2$	—	0.02	—	—	0.17
113	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-\text{C}-\text{CH}_3\text{CH}_2$	—	0.10	—	—	0.38

ПГЭМА, а повышение Ti-компонента приводит к частичной его агрегации [8]. Это сопровождается систематическим уменьшением периодичности пространственно-упорядоченной структуры и повышением общего уровня гетерогенности сополимерной составляющей.

Следует отметить, что на термограммах органо-неорганических сополимеров (рисунки 3, 4) отсутствуют пики разложения изопропоксида титана. Кроме того, в масс-спектрах сополимеров нет ионных фрагментов с m/z 225, 269 и 270, характерных для $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, а также отмечаются только следы изопропилового фрагмента с m/z = 59 (табл. 3). Полученные результаты могут свидетельствовать о том, что $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ полностью

реагирует с ГЭМА с включением фрагментов ($-\text{TiO}_2-$) в полимерную цепь ПГЭМА при образовании органо-неорганического сополимера. Такой вывод можно сделать на основании ранее проведенных методом пиролитической масс-спектрометрии исследований полимерных систем, включающих по меньшей мере два компонента, в частности, комплексов включения β -циклодекстрина с различными органическими веществами и физическими смесей данных соединений [9—11]. Как правило, в физической смеси отсутствуют химические взаимодействия между компонентами, что проявляется на термограмме в виде отдельных пиков и наличия характерных ионных фрагментов при соответствующих температурах разложения каждого из компонентов смеси.

Таким образом, полученные результаты подтвердили, что введение небольшого количества Ti-содержащего компонента при мольном соотношении ГЭМА/ $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ = 16/1 (в пересчете на TiO_2 — 3.2 % мас.) отражается только на повышении температуры разложения.

Увеличение содержания Ti-содержащего компонента при мольном соотношении, равном 4/1 (в пересчете на TiO_2 — 10 % мас.) отражается и на характере температурной зависимости интенсивности общего ионного тока. С увеличением содержания TiO_2 изменяется характер зависимости интенсивности общего ионного тока от температуры, что связано со структурными особенностями органо-неорганических сополимеров при варьировании Ti-содержащего компонента.

РЕЗЮМЕ. Методом піролітичної мас-спектрометрії вивчено термічну деструкцію Ti-вмісного кополімеру на основі 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) та ізопропоксиду титану при варіюванні вмісту Ti-

компоненту. Встановлено, що ізопропоксид титану повністю реагує з ГЕМА з включенням фрагментів ($-\text{TiO}_2-$) у полімерний ланцюг ПГЕМА при утворенні органо-неорганічного кополімеру. Зі збільшенням вмісту Ті-компоненту змінюється характер залежності інтенсивності загального йонного струму від температури, що пов'язано зі структурними особливостями органо-неорганічних кополімерів, при цьому підвищується їх термостійкість.

SUMMARY. Thermal mass-spectrometry has been employed to investigate a process of thermal destruction of Ti-containing copolymer based on 2-hydroxyethyl-methacrylate (HEMA) and titanium isopropoxide at varying of contents of Ti-component. It was established that titanium isopropoxide fully reacts with HEMA with inclusion of the fragments ($-\text{TiO}_2-$) in a polymeric chain PHEMA at formation organic-inorganic copolymer. With the increase of maintenance of Ti-component character of dependence of intensity of general ionic current changes from a temperature, that it is related to the structural features of organic-inorganic copolymers, their thermal stability rises thus.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

ЛИТЕРАТУРА

1. Young S.K. // U.S. Army Research Laboratory: Report. -2002. -P. 1—19.
2. Ogoshi T., Chujo Y. // Composite Interfaces. -2005. -11, № 8–9. -P. 539—566.
3. Sanchez C., Soler-Illia A.A., Ribot F. et.al. // Chem. Mater. -2001. -13, № 10. -P. 3061—3083.
4. Wu C.S. // J. Appl. Polym. Sci. -2004. -92. -P. 1749—1757.
5. Kameneva O., Kuznestov A.I., Smirnova L.A. et.al. // J. Mater. Chem. -2005. -15. -P. 3380—3383.
6. Алексеева Т.Т., Менжерес Г.Я., Мартинюк І.С. та інші. // Вопросы химии и хим. технологии. -2012. -№ 3. -С. 54—59.
7. Хмельницький Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. -М.: Химия, 1980.
8. Алексеева Т.Т., Гомза Ю.П., Мартинюк И.С. и др. // Докл. НАН Украины. -2013. -№ 9. -С. 136—141.
9. Рябов С.В., Бойко В.В., Бортницький В.І. та інші. // Полімер. журн. -2009. -31, № 4. -С. 294—298.
10. Рябов С.В., Бойко В.В., Бортницький В.І. та інші. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 11. -С. 58—63.
11. Рябов С.В., Бойко В.В., Кобрина Л.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -2006. -48, № 8. -С. 1448—1461.

Поступила 05.03.2014

Е.В.Лобко, Н.В.Козак, С.Б.Мешкова, П.Г.Дога, В.Н.Кокозей, Э.Н.Чигорин, В.В.Клепко
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫМ КОМПЛЕКСОМ
 $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8]\cdot 4\text{ДМФА}\cdot \text{H}_2\text{O}$ *

Исследованы люминесцентные свойства сшитых полиуретанов с иммобилизованным *in situ* гетерополиядерным комплексом $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8]\cdot 4\text{ДМФА}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (H_2L — продукт конденсации салицилового альдегида и моноэтаноламина). Показано увеличение интенсивности люминесценции комплекса, иммобилизованного в полиуретановой матрице и смещение области люминесценции из красной (740 нм для исходного комплекса) в голубую (445 нм для комплекса в полиуретановой матрице). Установлено улучшение прочностных характеристик полиуретановых сеток, модифицированных таким гетерополиядерным комплексом.

ВВЕДЕНИЕ. Комплексные соединения металлов являются активными модификаторами полимеров, которые широко используются в последнее время [1—4]. При реакционном формировании полимеров в присутствии координационных соединений металлов меняется характер структурирования системы вследствие процессов комплексообразования между функциональными группами полимера и центральным атомом [1, 2]. Применяя гетерополиядерные координационные соединения металлов для модификации полимеров, в частности полиуретанов, можно воздействовать на структурирование систем и улучшить ряд свойств таких полимерных материалов благодаря комплексному действию атомов металлов различной электронной конфигурации и влиянию природы лигандов [5, 6]. Модифицирование полиуретанов металлосодержащими низкомолекулярными соединениями, способными к люминесценции, дает возможность получать оптически активные эластичные, механически устойчивые материалы [6, 7].

В данной работе исследовано влияние иммобилизации гетерополиядерного комплекса $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8]\cdot 4\text{ДМФА}\cdot \text{H}_2\text{O}$ в матрице сетчатого полиуретана на люминесцентные и механические свойства металлосодержащих систем, а также на характер их термоокислительной деструкции и подвижность нитроксильного парамагнитного зонда, по сравнению с немодифицированным полиуретаном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Реакцию формирования сетчатых полиуретанов (СПУ) осуществляли через стадию форполимера — макродиизоцианата (МДИ) на основе полипропиленгликоля (ППГ) ($M = 1000$) и толуилендиизоцианата (ТДИ) (смесь 2,4-/2,6-изомеров = 80/20), взятых в соотношении 1:2. Вакуумную сушку ППГ проводили при 120 °С на протяжении 3 ч. МДИ синтезировали при 90 °С в течение 1.5 ч.

ПУ сшивали триметилпропаном (ТМП) (рис. 1). ТМП сушили вакуумированием при температуре 40—42 °С. Растворяли ТМП в МДИ на масляной бане при 63—64 °С в течение 20 мин. Соотношение МДИ:ТМП = 3:2.

Реакционную смесь отливали в тефлоновую форму, заполненную осушенным аргоном. Затем реакционную смесь в форме вакуумировали в течение 3 ч при температуре 40 °С. Далее выдерживали при атмосферном давлении и температуре 40 °С в течение примерно 80 ч. Остатки растворителя удаляли вакуумированием пленок до постоянной массы.

В качестве модификатора использовали комплекс $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8]\cdot 4\text{ДМФА}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 2), введенный в полиуретановую матрицу в количестве 0.5 и 1 % мас. (СПУ — 0.5 Co_4Fe_2 и СПУ — 1 Co_4Fe_2 соответственно). Модификаторы в СПУ вводили на стадии сшивания в виде раствора в дихлорометане (CH_2Cl_2) (~5 мл). При перегонке CH_2Cl_2 отбирали фракцию с температурой кипения 40 °С.

* Работа выполнена при частичной поддержке ГФФИ Украины (проект Ф54.3/005).

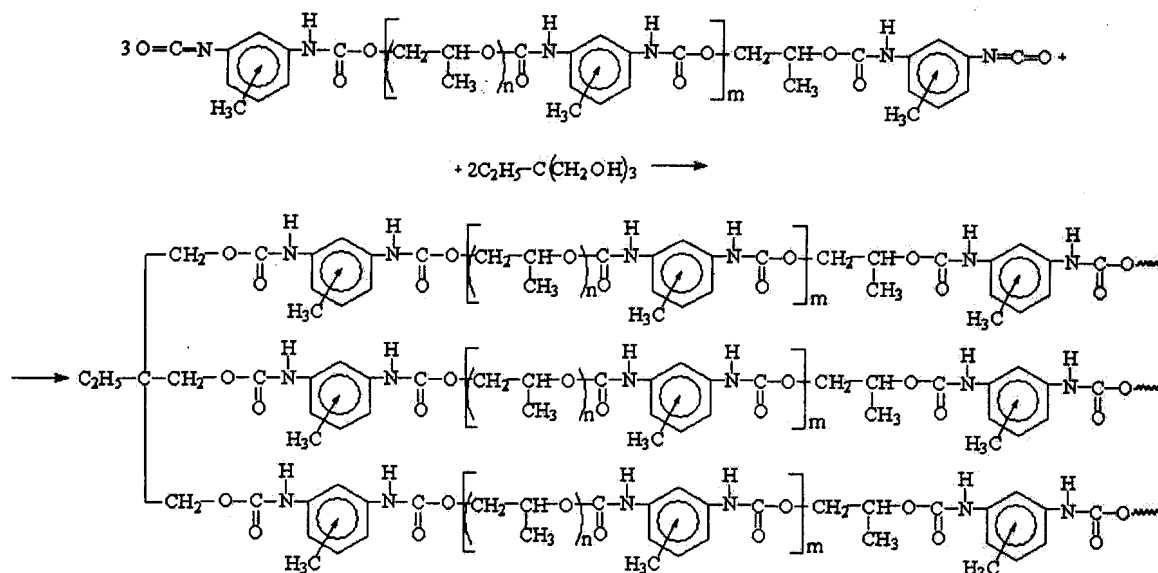


Рис. 1. Сшивание макродиизоцианата (МДИ) триметилпропаном (ТМП) с образованием полиуретановой сетки.

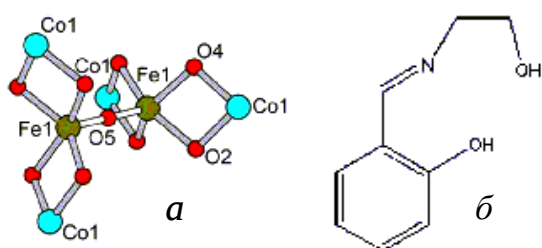


Рис. 2. Шарово-стержневое строение ядра комплекса $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8] \cdot 4\text{DMFA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а), структурная формула хелатирующего лиганда H_2L (б).

Спектры люминесценции получали с помощью спектрофлуориметра Fluorolog FL 3-22, в котором источником возбуждения являлась ксеноновая лампа. Регистрацию спектров люминесценции твердого комплекса и металлосодержащих полиуретановых пленок осуществляли в диапазоне 375–800 нм.

Механические свойства исследовали согласно [8] на разрывной машине Р-50 с использованием гири 50 кг (нагрузка 0.5 кН). Скорость растяжения составляла 10 мм/мин.

Динамический ТГА-анализ выполняли с применением дериватографа Derivatograph Q-1500D system Paulik–Paulik–Erdely в интервале температур от 293 до 973 К в атмосфере воздуха при одновременном удалении газообразных продуктов деградации. Скорость нагрева – 10 град/

мин. Начальная масса образцов – 50 мг. Образцы предварительно измельчали в условиях, минимизирующих механодеструкцию полимера. Температурные интервалы стадий разложения оценивали по дифференциальным кривым потери массы (ДТГ), учитывая тот факт, что площадь пика кривой ДТГ пропорциональна потере массы на соответствующей стадии, а степень разделения стадий на кривых ДТГ существенно превышает возможности интегральных кривых потери массы (ТГ) [9]. Тепловой эффект различных стадий разложения СПУ определяли по кривым ДТА.

Для оценки влияния модификаторов на молекулярную динамику и структуру СПУ исследовали вращательную подвижность нитроксильного парамагнитного зонда (ПМЗ) в полимере методом ЭПР. В качестве ПМЗ был использован стабильный нитроксильный радикал ТЕМПО (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил). Введение ТЕМПО в СПУ проводили путем его диффузии в полимерную матрицу из насыщенных паров при 40 °С в течение 2 ч. После этого образцы выдерживали при комнатной температуре в течение суток.

Спектры ЭПР записывали в термостатируемом резонаторе трехсантиметрового радиоспектрометра РЕ-1306. Калибровку проводили с использованием Mn^{2+} в матрице MgO ($g = 2.0015$).

Время корреляции вращения ТЕМПО рассчитывали по формуле [10]:

$$\tau = 6.65\Delta H_{+1}(\sqrt{I_{+1}/I_{-1}} - 1) \cdot 10^{-10} \text{ с},$$

где ΔH_{+1} — ширина компоненты спектра ЭПР ТЕМПО в слабом поле; I_{+1} , I_{-1} — интенсивности компонент спектра в слабом и сильном полях соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На рис. 3 представлены спектры возбуждения люминесценции и спектры люминесценции кристаллического гетерополиядерного комплекса $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8] \cdot 4\text{DMFA} \cdot \text{H}_2\text{O}$, его раствора в ДМФА и пленок СПУ с различным содержанием комплекса.

В табл. 1 представлены основные характеристики люминесценции кристаллического комплекса $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8] \cdot 4\text{DMFA} \cdot \text{H}_2\text{O}$, его раствора в ДМФА и в матрице СПУ.

Как видно из приведенных спектров, для исходного комплекса люминесценция наблюдается в красной области спектра при 740 нм. Сток-

сов сдвиг, являющийся важной характеристикой оптических свойств полупроводников [11], то есть смещение полос люминесценции относительно спектра возбуждения для твердого комплекса, составляет 377 нм (рис. 3,а). Все исследованные системы при облучении ультрафиолетовым светом с длиной волны 358—365 нм характеризуются достаточно интенсивной люминесценцией в голубой (коротковолновой) области видимого спектра при 445 нм. Малоинтенсивная полоса люминесценции присутствует также в длинноволновой видимой области спектра при 611 нм. В отличие от исходного комплекса Стоксов сдвиг для систем с участием растворителя или полимерной матрицы составляет до 80 нм.

Из полученных результатов (рис. 3, табл. 1) видно, что интенсивность люминесценции гетерополиядерного комплекса $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8] \cdot 4\text{DMFA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в твердом состоянии (рис. 3,а)

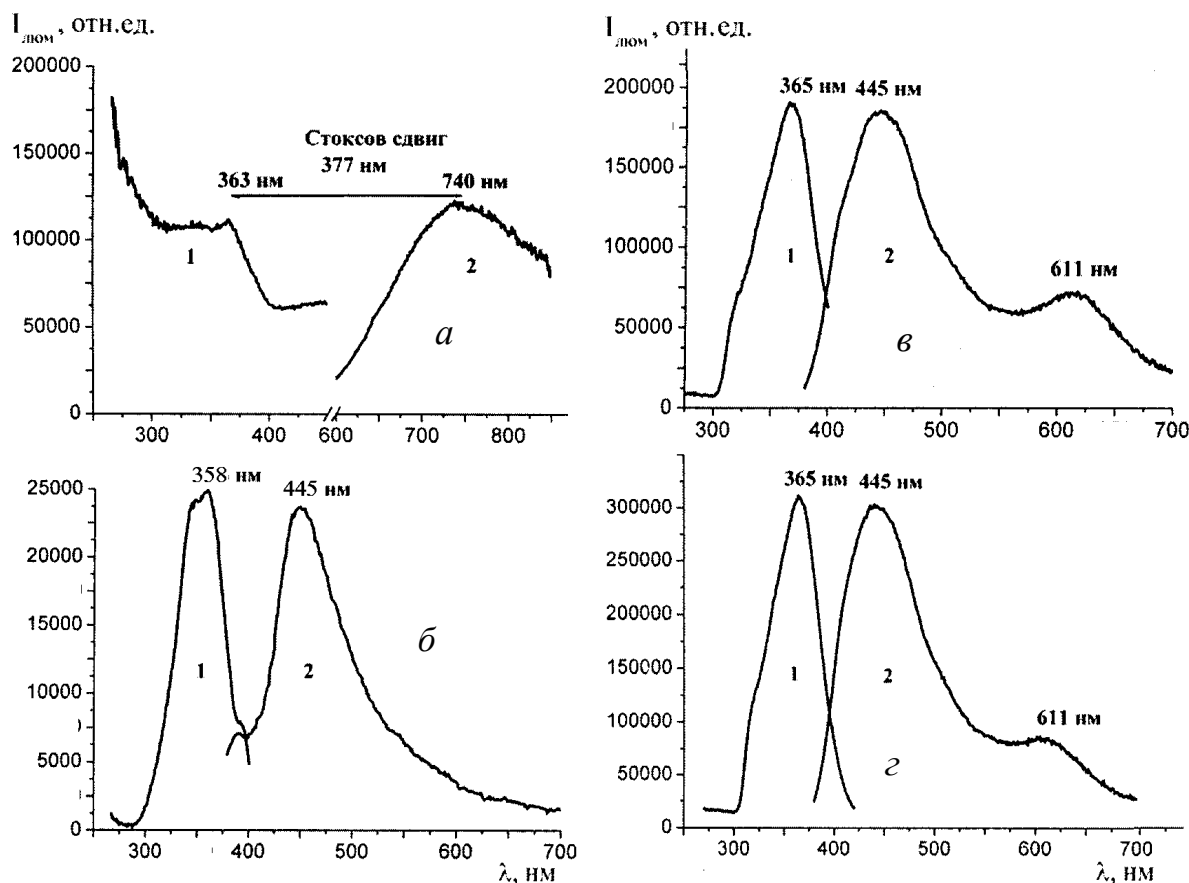


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции (1) и спектры люминесценции (2) кристаллического комплекса $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8] \cdot 4\text{DMFA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а), его раствора в ДМФА (б), СПУ-0.5 Co_4Fe_2 (в) и СПУ-1 Co_4Fe_2 (г).

Т а б л и ц а 1

Люминесцентные характеристики комплекса $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8]\cdot 4\text{ДМФА}\cdot \text{H}_2\text{O}$ в различном состоянии

Система	$\lambda_{\text{возб}}$	$\lambda_{\text{люм}}$	$I_{\text{люм}} \cdot 10^3$, отн.ед.	Щель
	нм			
$[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8] \cdot 4\text{ДМФА} \cdot \text{H}_2\text{O}$	365	740	115	12–12
$[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8] \cdot 4\text{ДМФА} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в ДМФА	358	445	25	7–7
СПУ–0.5 Co_4Fe_2	365	445	177	3–3
СПУ–1 Co_4Fe_2	365	445	300	3–3

Т а б л и ц а 2

Механические характеристики СПУ, модифицированных исследованным комплексом

Система	σ , МПа	ϵ_p , %	E , МПа
СПУ-0	4.9	243	0.34
СПУ–0.5 Co_4Fe_2	5.4	226	0.21
СПУ–1 Co_4Fe_2	6.8	207	0.24

меньше, чем его раствора в ДМФА и значительно меньше, чем в СПУ-матрице. Согласно литературным данным [12, 13], такое усиление интенсивности люминесценции в растворе и полимерной матрице можно связать со следующими факторами: уменьшение взаимного экранирования молекул комплекса для возбуждающего излучения, дополнительное внешнесферное координирование ионов металлов вследствие комплексообразования с донорными атомами полимера и передача фотовозбуждения от полимера на центры люминесценции. Учитывая большие изменения значения Стоксова сдвига, можно считать комплексообразование преобладающей причиной, которая вызывает усиление интенсивности люминесценции и ее спектрального смещения.

При увеличении содержания гетерополиядерного комплекса в СПУ интенсивность люминесценции пленки возрастает. В частности, при увеличении содержания комплекса от 0.5 до 1 % мас. интенсивность люминесценции СПУ при 445 нм растет на 123 отн.ед.

Модификация полиуретана комплексом $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8]\cdot 4\text{ДМФА}\cdot \text{H}_2\text{O}$, помимо приобретения люминесцентных свойств, приводит к заметному изменению его механических характери-

стик. В табл. 2 приведены значения механических показателей для СПУ, модифицированных исследованным комплексом, введенным в разных количествах. Из таблицы видно, что прочность на разрыв (σ) СПУ–1 Co_4Fe_2 выше на 1.9 МПа, чем для СПУ-0. Модуль Юнга (E) для СПУ–1 Co_4Fe_2 в 1.4 раза меньше, чем для СПУ-0. При этом удлинение при разрыве (ϵ_p) для СПУ–1 Co_4Fe_2 на 36 % меньше, чем для СПУ-0, что обусловлено увеличением жесткости системы, ко-

торую придают ей ионы железа в комплексе $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8]\cdot 4\text{ДМФА}\cdot \text{H}_2\text{O}$.

При увеличении концентрации $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8]\cdot 4\text{ДМФА}\cdot \text{H}_2\text{O}$ в СПУ от 0.5 до 1 % мас. σ повышается на 0.8 МПа, модуль Юнга — на 0.036 МПа, однако ϵ_p при этом уменьшается на 19 %. Последнее свидетельствует о росте жесткости системы с увеличением количества модификатора.

На возрастание жесткости СПУ при введении гетерополиядерного модификатора указывает также анализ вращения нитроксильного парамагнитного зонда в матрице СПУ. Время корреляции вращения ПМЗ ТЕМПО в СПУ, модифицированных исследованным комплексом, приведено ниже:

Система	СПУ-0	СПУ–0.5 Co_4Fe_2	СПУ–1 Co_4Fe_2
$\tau \cdot 10^{-10}$, с	45	64	66

Увеличение времени корреляции для вращательной диффузии ТЕМПО в модифицированных СПУ, по сравнению с немодифицированным указывает на уменьшение подвижности полимерного окружения зонда, как следствие более плотной упаковки СПУ в присутствии модификатора. При этом наибольшее уплотнение системы происходит для СПУ, модифицированных 1 % мас. гетерополиядерного комплекса $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8]\cdot 4\text{ДМФА}\cdot \text{H}_2\text{O}$.

Влияние модифицирования на характер термоокислительной деструкции СПУ заключается в незначительном изменении характерных температур стадий разложения и величины потери массы на различных стадиях (табл. 3). Наибольшим отличием кривых ТГА модифицированных СПУ есть присутствие коксового остатка, появление которого можно связать с образованием оксидов металлов.

Т а б л и ц а 3

Термические характеристики СПУ, модифицированных исследованным комплексом

Система	II стадия				III стадия			
	Потеря массы, %	$T_{\text{п}}-T_{\text{к}}$	$T_{\text{макс}}$	ΔT	Потеря массы, %	$T_{\text{п}}-T_{\text{к}}$	$T_{\text{макс}}$	ΔT
		°C				°C		
СПУ-0	34	205–320	275	115	77	250–385	355	135
СПУ–0.5Co ₄ Fe ₂	21	185–340	285	155	62	250–390	350	140
СПУ–1Co ₄ Fe ₂	39	195–310	280	115	59	250–385	345	135

Из приведенных в табл. 3 величин температуры начала и конца интенсивных стадий разложения, потери массы на момент достижения максимальной скорости разложения на стадии и соответствующей ей температуры видно, что термоокислительная деструкция как СПУ-0, так и модифицированных СПУ является многостадийным процессом.

Эндотермическая стадия потери массы (0.6—1 %) в интервале температур 30—100 °C может быть вызвана удалением молекул растворителя. Вторую стадию средней скорости потери массы СПУ, в области температур 185—340 °C, принято считать обусловленной разложением уретановых связей. Третья стадия быстрой потери массы в температурном интервале 250—400 °C, которая сопровождается интенсивным тепловыделением, характерна для окислительной деструкции карбамидных связей и окисления продуктов деструкции СПУ. Процессы, происходящие в интервале температур 400—600 °C (высокотемпературная стадия), чаще всего связывают с выгоранием углеродного каркаса.

Модифицирование СПУ исследуемым полигетероядерным комплексом ведет к снижению температуры начала II стадии разложения при одновременном росте температуры максимальной скорости разложения на этой стадии. На III стадии термоокислительной деструкции наблюдается уменьшение потери массы и понижение температуры максимальной скорости разложения на 5 °C. Следует отметить, что при разложении СПУ-0 коксовый остаток отсутствует, а при модификации комплексом [Co₄Fe₂O(L)₈]·4ДМФА·Н₂O в количестве 0.5 и 1 % коксовый остаток составляет 2.3 и 4 % соответственно, что связано с разложением исследованного комплекса.

ВЫВОДЫ. Таким образом, введение *in situ* гетерополиядерного комплекса [Co₄Fe₂O(L)₈]·4ДМФА·Н₂O в сетчатые полиуретаны приводит к приобретению модифицированными полиуретанами люминесцентных свойств. При этом наблюдается рост интенсивности люминесценции комплекса и смещение области люминесценции от красной (740 нм) к голубой (445 нм). Выявлено повышение прочностных характеристик сетчатых полиуретанов, модифицированных исследованным комплексом, и заметный рост жесткости системы с увеличением количества модификатора. Незначительное влияние модифицирования на характер термоокислительной деструкции СПУ свидетельствует о том, что исследованный комплекс не является катализатором термического разложения полимера.

РЕЗЮМЕ. Досліджено люмінесцентні властивості зшитих поліуретанів з іммобілізованим *in situ* гетерополиядерним комплексом [Co₄Fe₂O(L)₈]·4ДМФА·Н₂O (Н₂L — продукт конденсації саліцилового альдегіду і моноетаноламіну). Показано збільшення інтенсивності люмінесценції комплексу, іммобілізованого в поліуретановій матриці та зміщення області люмінесценції від червоної (740 нм для вихідного комплексу) в блакитну (445 нм для комплексу в поліуретановій матриці). Встановлено покращення міцнісних характеристик поліуретанових сіток, модифікованих таким гетерополиядерним комплексом.

SUMMARY. The luminescence properties of cross-linked polyurethanes with immobilized *in situ* polyheteronuclear complex [Co₄Fe₂O(L)₈]·4DMF·H₂O was investigated. It was shown, that luminescence intensity of the complex immobilized in polyurethane matrix increases. The influence of polyurethane matrix results in luminescence shift from the red region (740 nm for solid complex)

to blue region (445 nm for modified polyurethane matrix). The improvement of mechanical properties of modified polyurethanes was established.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Nizelskii Yu., Kozak N.* // J. Macromol. Sci.-2006. -Pt B. -**46**, № 1. -P. 97—110.
2. *Kozak N., Nizelskii Y., Mnikh N. et al.* // Macromol. Symp. -2006. -**243**, № 1. -P. 243—262.
3. *Jayakumar R., Nanjundan S., Prabakaran M.* // Reactive & Functional Polymers. -2006. -**6**, № 3. -P. 299—314.
4. *Moroi G.* // Macromol. Symp. -2009. -**279**, № 1. -P. 29—40.
5. *Низельський Ю.Н., Козак Н.В., Кленко В.В. и др.* // Физ. конденс. высокомолекуляр. систем. -2007. -Вып. 12. -С. 48—57.
6. *Лобко Е.В., Козак Н.В., Мешкова С.Б. и др.* // Полимер. журн. -2010. -№ 5. -С. 410—415.
7. *Лобко Е.В., Козак Н.В., Мешкова С.Б. и др.* // Физикохимия полимеров: синтез, свойства, применение. -2011. -Вып. 17. -С. 57—62.
8. *ГОСТ 14236-81.* Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение. -М.: Гос. ком. по стандартам, 1981.
9. *Омельченко С.И.* Новые методы получения и исследования полимеров. -Киев: Наук. думка, 1978.
10. *Вассерман А.М., Коварский А.Л.* Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. -М.: Наука, 1986.
11. *Барашков Н.Н., Гундер О.А.* Флуоресцирующие полимеры. -М.: Химия, 1987.
12. *Kozak N., Lobko E.* // Polyurethanes. -Croatia: In-Tech, 2012. -Ch. 4. -P. 51—78.
13. *Полуэкттов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В.* Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантанидов. -Киев: Наук. думка, 1989.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 04.04.2014