НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. В.И. ВЕРНАДСКОГО
КИЕВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. ТАРАСА ШЕВЧЕНКО

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 11

Том 81
ноябрь
2015

Научный журнал | Основан в январе 1925 года | Выходит 6 раз в год

Зміст

АКАДЕМІК СЕРГІЙ ВАСИЛЬОВИЧ ВОЛКОВ (до 80-річчя з дня народження) 3

Неорганічна та фізична хімія

МИРНА Т.А., АСАУЛА В.М., ЯРЕМЧУК Г.Г., ВОЛКОВ С.В. Синтез наночастинок сульфідів і селенідів цинку та свинцю в розплавах мезогенних каприлатів металів 6

ШАРАНДА Л.Ф., ОГЕНКО В.М., ЛИСЮК Л.С., ВОЛКОВ С.В. Особливості синтезу нанорозмірних гетерогенних Pd-вуглецьвмісних каталітичних систем та їх застосування в реакціях крос-сполучення 11

ВАРЗАЦЬКИЙ О.А., КАЦ С.В., ВОЛКОВ С.В. Шляхи синтезу і молекулярний дизайн макробіциклічних трис-діімінатів *d*-металів (клатрохелатів) 24

ЧЕРНІЙ В.Я., ТРЕТЯКОВА І.М., ДОВБІЙ Я.М., ВОЛКОВ С.В. Синтез фталоціанінових комплексів *d*- і *f*-металів 34

ТРУНОВА О.К., ЖЕЛЕЗНОВА Л.І., ГЕРАСИМЧУК А.І., БЕРЕЖНИЦЬКА О.С. Металокомплекси β-дикетонів як базові компоненти нанокомпозитних систем 39

ПЕХНЬО В.І., КОЗАЧКОВА О.М., ЦАРИК Н.В., КУЦЕНКО І.П., ШТОКВИШ О.О., ТРАЧЕВСЬКИЙ В.В. Будова та стійкість комплексів паладію (II) з 1-амінобутиліден-1,1-бісфосфоновою кислотою . . 53

ЯНКО О.Г., ХАРЬКОВА Л.Б., БАРАНЕЦЬ С.О., ФОКІНА З.А., АЛЕКСАНДРОВА Н.Г., МАШКОВА Е.М., СУБОТІН В.В. Синтез і будова халькогенгалогенідів платинових і рідкісних металів . 61

КОЛЕСНІЧЕНКО В.Л., ГОЛОВЕРДА Г.З. Синтез колоїдних наночастинок оксидів заліза в координованих неводних розчинах 68

БУРЯК М.І. Електрохімічні покриття металів титаном в карбамід-хлоридному розплаві 74

Содержание

АКАДЕМИК СЕРГЕЙ ВАСИЛЬЕВИЧ ВОЛКОВ (к 80-летию со дня рождения) 3

Неорганическая и физическая химия

МИРНАЯ Т.А., АСАУЛА В.Н., ЯРЕМЧУК Г.Г., ВОЛКОВ С.В. Синтез наночастиц сульфидов и селенидов цинка и свинца в расплавах мезогенных каприлатов металлов 6

ШАРАНДА Л.Ф., ОГЕНКО В.М., ЛЫСЮК Л.С., ВОЛКОВ С.В. Особенности синтеза наноразмерных гетерогенных Pd-углеродсодержащих каталитических систем и их использование в реакциях кросс-сочетания 11

ВАРЗАЦКИЙ О.А., КАЦ С.В., ВОЛКОВ С.В. Пути синтеза и молекулярный дизайн макробициклических трис-дииминатов *d*-металлов (клатрохелатов) 24

ЧЕРНИЙ В.Я., ТРЕТЬЯКОВА И.Н., ДОВБИЙ Я.М., ВОЛКОВ С.В. Синтез фталоцианиновых комплексов *d*- и *f*-металлов 34

© Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, 2015

ТРУНОВА Е.К., ЖЕЛЕЗНОВА Л.И., ГЕРАСИМЧУК А.И., БЕРЕЖНИЦКАЯ А.С. Металлокомплексы β-дикетонов как базовые компоненты нанокомпозитных систем 39
ПЕХНЬО В.И., КОЗАЧКОВА А.Н., ЦАРИК Н.В., КУЦЕНКО И.П., ШТОКВИШ О.А., ТРАЧЕВСКИЙ В.В. Строение и устойчивость комплексов палладия (II) с 1-аминобутилиден-1,1-бисфосфоновой кислотой 53
ЯНКО О.Г., ХАРЬКОВА Л.Б., БАРАНЕЦ С.А., ФОКИНА З.А., АЛЕКСАНДРОВА Н.Г., МАШКОВА Э.М., СУББОТИН В.В. Синтез и строение халькогенгалогенидов платиновых и редких металлов 61
КОЛЕСНИЧЕНКО В.Л., ГОЛОВЕРДА Г.З. Синтез коллоидных наночастиц оксидов железа в координируемых неводных растворителях 68
БУРЯК Н.И. Электрохимические покрытия металлов титаном в карбамид-хлоридном расплаве 74

Contents

SERGEI VASILYEVICH VOLKOV, Member of the Ukrainian NAS (in commemoration of the eightieth birthday) 3

Inorganic and Physical Chemistry

MIRNAYA T.A., ASAULA V.N., YAREMCHUK G.G., VOLKOV S.V. Synthesis of zinc and lead sulfide, selenide nanoparticles into mesogenic metal caprylate melts 6
SHARANDA L.F., OGENKO V.M., LYSYUK L.S., VOLKOV S.V. Features of the synthesis of nanosized heterogeneous Pd-carbon-containing catalytic systems and their using in the crosscoupling reactions 11
VARZATSKII O.A., KATS S.V., VOLKOV S.V. Synthesis pathway and molecular design of macrobicyclic tris-diiminates of *d*-metals (clathrochelates) 24
CHERNII V.Ya., TRETYAKOVA I.N., DOVBII Y.M., VOLKOV S.V. Synthesis of phthalocyanine complexes of *d*- and *f*-metals 34
TRUNOVA Ye.K., ZHELEZNOVA L.I., GERASIMCHUK A.I., BEREZHNYTSKAYA A.S. Metal complexes of β-diketone as basic components of nanocomposite systems 39
PEKHNYO V.I., KOZACHKOVA A.N., TSARYK N.V., KUTSENKO I.P., SHTOKVISH O.A., TRACHEVSKII V.V. Structure and stability of complexes of palladium (II) with 1-aminobutylidene-1, 1-bisphosphonic acid 53
YANKO O.G., KHARKOVA L.B., BARANETS S.A., FOKINA Z.A., ALEKSANDROVA N.G., MASHKOVA E.M., SUBBOTIN V.V. Synthesis and structure of chalcohalides of platinum and rare metals . . 61
KOLESNICHENKO V.L., GOLOVERDA G.Z. Synthesis of colloidal nanoparticles of iron oxide in coordinated non-aqueous solvents 68
BURYAK N.I. Titanium coatings electrodeposited on metals from a carbamide-chloride melt 74

Содержание журнала № 12 см. на с. 77

АКАДЕМИК СЕРГЕЙ ВАСИЛЬЕВИЧ ВОЛКОВ

(К 80-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

16 ноября 2015 года исполнилось 80 лет главному редактору "Украинского химического журнала" академику Национальной академии наук Украины Сергею Васильевичу Волкову — одному из крупнейших ученых в области неорганической химии, основателю научных школ высокотемпературной координационной химии и физико-неорганической химии.

С.В.Волков родился в Москве. В 1959 году окончил Московский химико-технологический институт им. Д.И.Менделеева и был приглашен в Институт общей и неорганической химии АН УССР (ИОНХ), где реализовал свой выдающийся природный потенциал как ученый, лидер и организатор науки. В ИОНХ окончил аспирантуру и в 1964 году защитил кандидатскую диссертацию, в 1974 — докторскую в Институте физической химии АН УССР (будучи заместителем директора ИОНХ АН УССР), в 1983 году ему присвоено ученое звание профессора. С 1975 года С.В.Волков руководит отделом высокотемпературной неорганической химии (в настоящее время — отдел физико-неорганической химии), с 1992 — директор ИОНХ НАНУ.

Круг научных интересов С.В.Волкова весьма значителен и, согласно логике развития науки, расширяется и видоизменяется со временем. Им основано получившее мировую известность научное направление — высокотемпературная координационная химия в расплавах и парах-газах (спектроскопия, строение, термодинамика, реакционная способность). Открыт металлокомплексный катализ в расплавах (прямое окисление метана в формальдегид, метанол); создана единая классификация химических реакций в расплавленных солях. Установлены закономерности формирования ионных жидких кристаллов на основе алканоатов металлов, правила ионной мезогенности, выявлен новый класс оптически анизотропных мезоморфных стекол. Синтезированы и изучены новые виды легколетучих термостабильных β-дикетонатных комплексов *sp*-, *d*-, *f*-металлов и их производных для гетерофазных процессов получения функциональных материалов и покрытий.

Под руководством С.В.Волкова впервые в Украине были начаты исследования лазерохимических реакций и процессов, развита квантовая химия координационных соединений в конденсированном состоянии, разработана теория квантовых переходов — переносов электрона и вибронных эффектов в комплексах различного состава и симметрии. По этим проблемам С.В.Волковым в соавторстве с коллегами опубликованы монографии, среди которых "Координационная химия солевых расплавов", "Спектроскопия расплавленных солей", "Квантовая химия координационных конденсированных систем", "Electron Structure & High Temperature Chemistry of Coordination Compounds", "Термодинамические свойства расплавов солевых систем", "Растворы. Расплавы" и другие.

В настоящее время С.В.Волков активно развивает новые подходы в физико-неорганической химии особо чистых веществ, функциональной гетерофазной координационной химии, химии метастабильного состояния вещества (нанохимии и др.), "green"-химии, альтернативной энергетике. Создана экологически чистая халькогенгалогенидная сольватометаллургия золота, платиновых и рассеянных металлов (синтезировано более 200 новых халькогенгалогенидов металлов); получены и исследованы структуры фуллереноподобных веществ, нанотрубок, кластерных соединений углерода с трехмерным фрактальным строением, каталитически активных металл-углеродных композитов; усовершенствованы методы синтеза и созданы новые фталоцианиновые, клатрохелатные супрамолекулярные системы. Эти вопросы освещены им в содружестве с коллегами в монографиях: "Химия и технология высокочистых металлов и металлоидов", "Водородная энергетика и экология", "Современная энергетика и экология", "Green Industrial Applications of Ionic Liquids", "Холодне горіння", "Modern Hydrogen Energetics & Ecology", "Molten Salts: from Fundamental to Applications", "Нанохімія, наносистеми, наноматеріали".

Список научных трудов С.В.Волкова включает более 1300 оригинальных работ, в том чис-

ле 30 монографий, из них 7 — на английском языке, свыше 100 авторских свидетельств и патентов.

С.В.Волков удостоен высоких государственных и академических званий и наград. В 1978 году его избрали членом-корреспондентом АН УССР, в 1992 — действительным членом Академии наук Украины. Его работы отмечены именными научными премиями — Л.А.Чугаева АН СССР, Л.В.Писаржевского АН УССР, А.И.Бродского НАН Украины, Государственной премией Украины в области науки и техники; присвоено почетное звание "Заслуженный деятель науки и техники Украины". Награжден Почетной грамотой Верховного Совета Украины, орденом князя Ярослава Мудрого V степени, орденом Дружбы (РФ), орденом Чести (Грузия), наградой неправительственного экологического фонда им. В.И. Вернадского "Орден В.И.Вернадского" (РФ) и др.

Многогранна научно-организационная работа, которую ведет С.В.Волков не только как директор Института общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, но и как главный редактор "Украинского химического журнала", председатель научного совета НАН Украины по проблеме "Неорганическая химия"; член экспертного совета Комитета по государственным премиям Украины в области науки и техники, научных советов целевых комплексных программ фундаментальных исследований НАН Украины, комиссии НАН Украины по сотрудничеству с учреждениями КНР. В течение многих лет возглавлял экспертный совет по химии ВАК Украины, работал в экспертном совете по неорганической химии ВАК СССР. Входил в состав бюро научных советов АН СССР и РАН: по неорганической химии, физической химии ионных расплавов и твердых электролитов, физикохимии и технологии высокочистых веществ, электрохимии; был членом редколлегий журналов "Координационная химия", "Теоретическая и экспериментальная химия", "Plasmas & Ions".

Сергей Васильевич активно участвует в международной научной жизни: в составе Украинской секции ИЮПАК, Международного электрохимического общества, возглавляет и членствует в оргкомитетах и выступает как докладчик на многих международных съездах, конференциях, симпозиумах, являлся соруководителем нескольких ASI и ARW NATO; читает лекции в университетах Франции, Японии, Дании, Германии, Италии, КНР; руководит выполнением работ по комплексным международным программам.

Представители научной школы С.В.Волкова, среди которых 46 докторов и кандидатов наук, успешно работают в научных, учебных, промышленных центрах Украины, Канады, США, Австрии, Финляндии, Венгрии, Грузии, России.

Свой юбилей С.В.Волков встречает, исполненный мудрости, энергии, жизненного опыта и креативных идей. В этом году опубликована его новая книга "Избранные заметки и зарисовки современной химии".

Бюро Отделения химии НАН Украины, коллектив Института общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, редколлегия "Украинского химического журнала" поздравляют Сергея Васильевича с юбилеем, желают ему крепкого здоровья и новых научных свершений.

* * *

Посвящая этот номер "Украинского химического журнала" своему главному редактору, юбиляру, академику НАН Украины Сергею Васильевичу Волкову, редколлегия решила представить в нем исключительно его статьи и учеников-соратников, отражающие их многолетнюю совместную научную деятельность. В статье "A celebration of inorganic lives: interview with Sergei V. Volkov" (Coord. Chem. Rev. – 2006. – **250**. – P. 1843 –1850) об этом – в переводе с английского – сказано следующее:

"В 1975 году С.В.Волков организовал лабораторию высокотемпературной неорганической химии в ИОНХ АН УССР. Ее основными научными направлениями стали: химия координационных соединений в ионных расплавах, высококипящих молекулярных растворителях и газовой фазе, а также лазерохимия и квантовая химия конденсированных систем ... В последние годы научные интересы С.В.Волкова сосредоточены в области физико-неорганической химии, нанохимии, координационной химии гетерогенных систем, "green"-химии и химии метастабильных состояний".

Публикуемые статьи практически полностью освещают как эти традиционные научные направления, так и настоящие и возникающие — будущие перспективные их ответвления.

Традиционное "старое" направление — химия координационных соединений в высококипящих молекулярных растворителях и ионных ра-

сплавах — характеризуют статьи О.Г.Янко, Л.Б.Харьковой и др. "Синтез и строение халькогенгалогенидов платиновых и редких металлов" и Н.И. Буряка "Електрохімічні покриття металів титаном у карбамід-хлоридному розплаві". Активно развивающиеся и также традиционные направления — легколетучие комплексы в газовой фазе и их трансформация, координационные комплексы платиновых металлов — представлены обзором д.х.н. Е.К.Труновой с коллегами "Металлокомплексы β-дикетонов как базовые компоненты нанокомпозитных систем" и статьей чл.-корр. НАНУ В.И.Пехньо с сотрудниками "Строение и устойчивость комплексов палладия (II) с 1-аминобутилиден-1, 1-бисфосфоновой кислотой".

Материал перечисленных статей по традиционным, сложившимся направлениям существенно углублен, а главное, практически ориентирован и подготовлен коллективами нового поколения ученых, возглавляемыми сегодня уже учениками Сергея Васильевича Волкова.

Совершенно новые направления исследований — из области физико-неорганической химии, включающей нанохимию, и гетерогенной биокоординационной химии — представлены работами С.В.Волкова и его коллег. Это статьи в основном о синтезах новых типов перспективных соединений, веществ и материалов:

– д.х.н. Т.А.Мирной с сотрудниками "Синтез наночастиц сульфидов и селенидов цинка и свинца в расплавах мезогенных каприлатов металлов";

– чл.-корр. НАНУ В.М.Огенко и др. "Особливості синтезу нанорозмірних гетерогенних паладій-вуглецьвмісних каталітичних систем та їх застосування в реакціях крос-сполучення";

– д.х.н. О.А.Варзацкого и др ."Пути синтеза и молекулярный дизайн макроциклических трис-дииминатов *d*-металлов (клатрохелатов)";

– д.х.н. В.Я.Черния и др "Синтез фталоцианиновых комплексов *d*- и *f*-металлов".

Именно этими публикациями, отражающими наиболее свежие научные направления, и открывается юбилейный номер "Украинского химического журнала".

Редколлегия

УДК 54.057 + 538.958: 544.25:54-38: 546.48:5465 / .24(–022.532)

Т.А.Мирная, В.Н.Асаула, Г.Г.Яремчук, С.В.Волков

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДОВ И СЕЛЕНИДОВ ЦИНКА И СВИНЦА В РАСПЛАВАХ МЕЗОГЕННЫХ КАПРИЛАТОВ МЕТАЛЛОВ

Представлены результаты по получению, оптическим и флуоресцентным свойствам нанокомпозитов на основе сульфидов и селенидов цинка и свинца в каприлатной матрице. Морфология наночастиц исследована методом электронной просвечивающей микроскопии. Показано влияние природы матрицы на спектральные свойства синтезированных нанокомпозитов.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, наночастицы халькогенидных полупроводников, оптические свойства, нанокомпозиты, алканоаты металлов, флуоресценция.

ВВЕДЕНИЕ. В последние годы интенсивно исследуются композитные материалы, содержащие ультрадисперсные частицы или квантовые точки халькогенидных полупроводников (ZnSe, ZnS, CdSe, CdS, PbSe, PbS). В таких наночастицах проявляются эффекты размерного квантования, позволяющие создавать нанокомпозиты для применения в нанофотонике и оптоэлектронике в качестве светодиодов, лазеров и сенсоров [1—4].

Среди широкозонных полупроводников особое место занимают наночастицы селенида цинка, поскольку они являются превосходными эмиттерами в УФ-голубой области спектра и поэтому подходят для создания коротковолновых приложений, например, низковольтных электролюминесцентных устройств или голубых диодных лазеров [1]. Ультрамалые наночастицы сульфида цинка можно использовать как компоненты элементов преобразования солнечной энергии [3], а наночастицы селенидов и сульфидов кадмия и свинца перспективны для создания нового поколения элементов нанофотоники ближнего ИК-диапазона и оптически активных материалов [4—7].

Несмотря на разнообразие методов получения халькогенидных наночастиц (мицеллярный, гидротермический, ультразвуковой, микроволновой, золь–гель метод), еще не предложен простой метод получения нанокомпозитов с монодисперсными наночастицами полупроводниковых халькогенидов металлов [1]. Для этих целей успешно применяются расплавы алканоатов металлов, поскольку они не только позволяют синтезировать различные наночастицы заданного размера и формы, но и, вследствие их выраженной склонности к формированию мезоморфных стекол, создавать новые оптические материалы [8—10].

Данная работа посвящена синтезу монодисперсных наночастиц сульфидов и селенидов цинка, кадмия и свинца в расплавах каприлатов цинка, кадмия и свинца, созданию стекловидных нанокомпозитов на основе каприлатной матрицы с квантовыми точками халькогенидов металлов, а также исследованию оптических и флуоресцентных свойств полученных нанокомпозитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Наночастицы халькогенидов цинка и свинца синтезированы в расплавах каприлатов цинка и свинца соответственно. Каприлат цинка $(C_7H_{15}COO)_2Zn$ плавится при 140 °С с переходом в вязкую изотропную жидкость. Каприлат свинца $(C_7H_{15}COO)_2Pb$ обнаруживает твердофазный переход при 79 °С и плавится с образованием смектической мезофазы при 81 °С, которая имеет температуру просветления 107 °С [11].

Способ получения нанокомпозитов с халькогенидами металлов заключается в следующем. Для синтеза наночастиц халькогенидов цинка или свинца реакционную смесь каприлата металла (Zn или Pb) с тио- или селеномочевиной в течение 1 ч выдерживали в их расплавах при 145 или 85 °С. Ранее [12, 13] нами было установлено, что именно указанное время является оптимальным для полного завершения реакции между матричными катионами металла и халькогенидсодержа-

© Т.А.Мирная, В.Н.Асаула, Г.Г.Яремчук, С.В.Волков , 2015

щими прекурсорами. Суммарная концентрация тио- или селеномочевины для всех экспериментов составляла 4 % мол. Гомогенизация реакционной смеси осуществлялась барботированием аргона. Затем расплав охлаждали до комнатной температуры. При этом получали стекло с общим содержанием халькогенидных наночастиц ~4 % мол. Окраска нанокомпозитов изменялась от белого (ZnS) до серого (ZnSe, PbSe) и черного (PbS).

Морфологию наночастиц изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 1230 (U = 100 кВ). Электронные спектры поглощения регистрировали в диапазоне 250—800 нм на спектрофотометре Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35. Использовали кварцевые кюветы толщиной 40 мкм. Спектры флуоресценции записывали в интервале 300—700 нм (Perkin Elmer LS 55). Источником света являлась ксеноновая (Xe) дуговая лампа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Рост полупроводниковых нанокристаллитов принято описывать по механизму оствальдовского созревания [14]. Но в большинстве случаев этот механизм применим для больших наночастиц, размер которых соответствует радиусу Бора экситонов. Ультрамалые наночастицы и/или наночастицы иррегулярной или анизотропной формы могут образовываться в соответствии с так называемыми неклассическими механизами роста – согласованным ростом [15,16] или ориентированным прикреплением [17]. Согласованный рост нанокристаллитов включает в себя дробление частиц на более мелкие фрагменты или отслаивание со временем, он, вероятно, обусловлен структурированностью реакционной среды и зависит от природы растворителя, кислотности и полярности среды, природы лиганда [16]. Рост по механизму ориентированного прикрепления вызван самоорганизацией и сращиванием частиц в отдельные кристаллы через общие кристаллографические плоскости и/или рекристаллизацию. При этом значительное увеличение дискретности наночастиц приводит к сильному голубому смещению положения максимума полосы поглощения [17].

Ранее нами получены стеклообразные оптические композиты на основе каприлата кадмия с наночастицами CdS и CdSe и изучены их оптические свойства (оптическое поглощение и флуоресценция), а также морфология наночастиц методом электронной просвечивающей микроскопии [9, 10]. Было показано, что образуются сферические наночастицы CdS [9] и пластинчатые наночастицы CdSe [10] ультрамалых размеров (1–2 нм), рост которых происходит по механизму ориентированного прикрепления.

Поскольку расплавы на основе каприлатов цинка и свинца имеют такое же мезоморфное бислоевое строение, как и матрица на основе каприлата кадмия, ожидалось формирование в них ультрамалых наночастиц сульфидов и селенидов цинка и свинца. На рис 1, *а* представлены спектры поглощения застеклованных каприлатных нанокомпозитов с наночастицами сульфидов цинка и свинца. Как видно из рисунка, полоса поглощения нанокомпозита с наночастицами ZnS (кривая *1*) характеризуется наличием максимума при λ 287 нм и краем поглощения при 322 нм. Относительно узкая полоса экситонного поглощения наночастиц свидетельствует об их практической монодисперсности. В то же время малая интенсивность полосы поглощения — об аморфности образца. Размер наночастиц ZnS был оценен согласно формуле [3] и составляет ~1.7—2.0 нм.

Спектр поглощения каприлатного нанокомпозита с наночастицами PbS (рис. 1, *а*, кривая *2*) характеризуется наличием широкой полосы экситонного поглощения с максимумом при 345—355 нм и краем поглощения при 422 нм. Размер наночастиц был оценен согласно формуле [4, 18] и составляет приблизительно 2.0—7.0 нм. Широкая полоса поглощения свидетельствует о значительно большем разбросе размеров полученных наночастиц PbS, чем наночастиц ZnS.

Спектры флуоресценции каприлатных нанокомпозитов с наночастицами ZnS и PbS показаны на рис. 1, *б*. Спектр характеризуется широкой полосой эмиссии с двумя максимумами при λ 320 и 405 нм. Первый небольшой максимум связан с экситонной флуоресценцией, а второй интенсивный широкий максимум можно объяснить рекомбинацией носителей заряда на поверхности наночастицы. Такой характер спектров флуоресценции свидетельствует, с одной стороны, о малом размере наночастиц, а с другой — об их аморфной природе. На полосе эмиссии композитов с наночастицами PbS наблюдаются несколько четко выраженных полос с максимумами при 385, 420, 460, 485 нм. Положение полосы эмиссии совпадает с полосой поглощения, что позволяет отнести ее к экситонной флуоресцен-

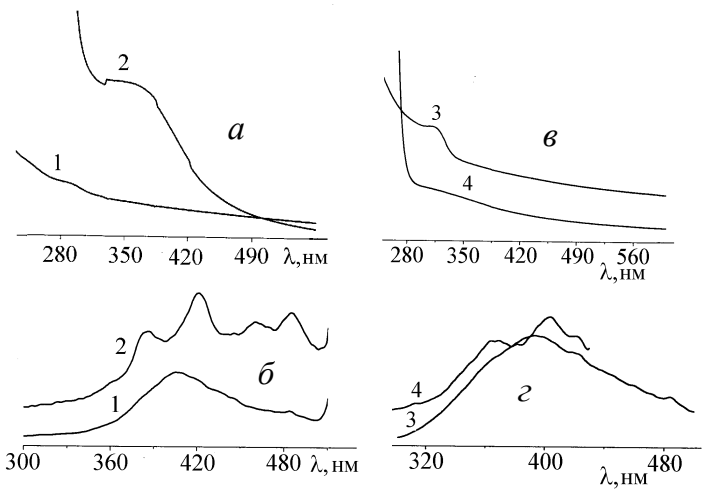


Рис. 1. Спектры поглощения (*а,в*) и флуоресценции (*б,г*) нанокомпозитов на основе каприлата цинка с наночастицами ZnS (*1*), ZnSe (*3*) и каприлата свинца с наночастицами PbS (*2*), PbSe (*4*). Длина волны возбуждения — 270 нм (*а,б*).

ции наночастиц разных размеров. Отсутствие широких полос эмиссии может свидетельствовать о кристалличности образцов.

Спектры поглощения каприлатных нанокомпозитов с наночастицами селенидов цинка и свинца приведены на рис. 1, *в*. Как видно, полоса поглощения нанокомпозита с наночастицами ZnSe (кривая *3*) характеризуется наличием максимума при λ 311 нм и края поглощения при 332 нм. Относительно узкая полоса говорит о малом разбросе размеров наночастиц, а незначительная интенсивность пика может свидетельствовать об аморфности образца. Размер наночастиц ZnSe оценен по формуле согласно [16] и составляет приблизительно 2.0—3.0 нм. Кривая *4* отображает полосу поглощения нанокомпозита с наночастицами PbSe, которая имеет широкий максимум при λ 315—355 нм и край полосы поглощения при λ 440 нм. Широкая полоса экситонного поглощения соответствует большему разбросу размеров наночастиц PbSe по сравнению с ZnSe. Размер наночастиц PbSe оценен по значению края полосы поглощения согласно [19, 20] и составляет приблизительно 2.0—4.0 нм. В работе [20] утверждается о так называемой мультиэкситонной генерации ультрамалыми наночастицами PbSe. Согласно приведенным данным, уменьшение размера наночастиц PbSe приблизительно до 5 нм приводит к резкому голубому сдвигу с области видимого спектра в ультрафиолетовую, что и наблюдается в наших исследованиях.

Спектр флуоресценции каприлатного композита с наночастицами ZnSe (рис. 1, *г*, кривая *3*) отличается широкой полосой эмиссии с двумя максимумами при 360 и 400 нм: первый, слабовыраженный, можно отнести к экситонной флуоресценции, а второй широкий — к рекомбинации носителей заряда на поверхности наночастицы, свидетельствующей о малом размере и аморфности наночастиц. В случае композитов с наночастицами PbSe наблюдаются несколько четко выраженных полос эмиссии с максимумами при λ 360, 402, 418 нм. Положения максимумов полос эмиссии накладываются на положения полос поглощения, что позволяет отнести их к экситонной флуоресценции наночастиц разных размеров.

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изучена морфология синтезированных наночастиц. На рис. 2 представлены микрофотографии и диаграммы распределения наночастиц ZnS и PbS по размеру. Видно, что диаметр наночастиц ZnS ≈ 2 нм, распределение практически монодисперсное. Гало на картине дифракции (рис. 2, *а*) свидетельствует об аморфном состоянии исследуемого вещества, что подтверждает результаты абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии. Средний диаметр наночастиц PbS 3—4 нм, но варьируется в диапазоне малых размеров от 2 до 8 нм. Вместе с тем вид дифракции на рис. 2, *б* (а именно, тонкие кольца) указывает на наличие кристалличности в исследуемых наночастицах.

Как видно из рис. 2, *в*, размер наночастиц ZnSe составляет ≈ 3 нм, распределение их практически монодисперсное. Картина дифракции показывает, что в исследуемом образце есть как аморфное вещество, так и поликристаллы, что может быть связано с малым размером кристаллитов и соотносится с результатами абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии. Из диаграммы распределения наночастиц PbSe по размерам (рис. 2, *г*) следует, что средний диаметр наночастиц составляет 3 нм, но варьируется в диапазоне малых размеров от 1 до 5 нм. Тонкие кольца на фоне гало свидетельствуют о сосущес-

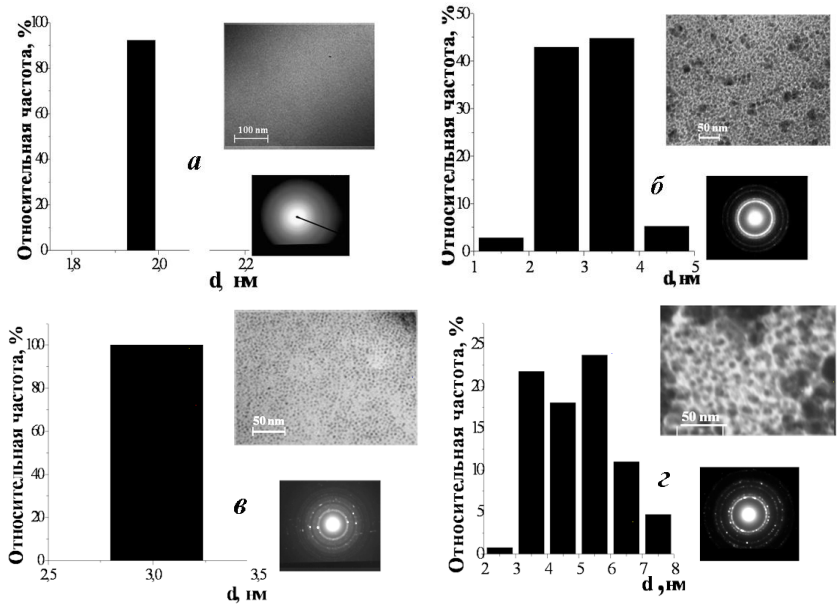


Рис. 2 ПЭМ-микрофотографии и диаграммы распределения размеров наночастиц сульфидов (*а*, *б*) и селенидов (*в*, *г*) цинка и свинца в нанокомпозитах на основе каприлата цинка с наночастицами сульфида (*а*) и селенида (*в*) цинка и каприлата свинца с наночастицами сульфида (*б*) и селенида (*г*) свинца.

твовании аморфного вещества и поликристаллов, что согласуется с уширенными спектрами эмиссии, приведенными на рис. 1, *г*.

Для всех изученных нанокомпозитов установлено, что наночастицы халькогенидов металлов характеризуются сферической формой.

Изложенные и некоторые ранее полученные результаты позволяют сделать вывод о влиянии структурированности и полярности среды на синтез и спектральные свойства наночастиц халькогенидов кадмия. В работе [16] показано, что при pH 4 формируются наночастицы ZnS меньшего размера, чем при pH 11, и при этом спектр эмиссии для pH 4 более уширенный, чем для pH 11.

В ряду металлов Zn – Cd – Pb с увеличением радиуса иона возрастает ионная сила каприлатных матриц и уменьшаются их кислотные свойства. При этом растет кристалличность наночастиц халькогенидов металлов, синтезированных в этих матрицах, что приводит к переходу от значительной поверхностной (ZnS, ZnSe) к четко структурированной экситонной эмиссии (PbS, PbSe). Для наночастиц CdS, CdSe характерны четкие полосы как экситонной, так и поверхностной эмиссии, но с преобладанием первой [9, 10].

В ряду металлов Zn – Cd – Pb изменяется структурированность ионного расплава каприлатной матрицы: от изотропного расплава каприлата цинка до анизотропных жидкокристаллических каприлатов кадмия и свинца. Также в этом ряду снижается температура плавления каприлатов металлов: 140–100–85 °C. С увеличением структурированности расплава повышается кристалличность синтезируемых в нем наночастиц халькогенидов металлов, при этом уменьшается их монодисперсность.

На основании изложенного можно утверждать, что повышение полярности и структурированности алканоатной среды приводит к повышению кристалличности синтезируемых в ней наночастиц и улучшению люминесцентных свойств нанокомпозитов, содержащих эти наночастицы. Такая закономерность, вероятно, связана с указанными выше механизмами роста наночастиц (согласованный рост или ориентированное прикрепление [15, 16]). С повышением ионности расплава-матрицы уменьшается энергетический барьер для движения наночастиц, то есть увеличивается возможность обмена и перестройки наночастиц, а с усилением структурированности среды возрастает возможность более упорядоченной реорганизации наночастиц, то есть усиления их кристалличности.

Таким образом, получены оптические нанокомпозиты с ультрамалыми наночастицами, то есть квантовыми точками, халькогенидов цинка и свинца на основе застеклованной каприлатной матрицы. Показано, что катионный состав матрицы влияет на строение и размер синтезируемых наночастиц, а соответственно, и на спектральные свойства нанокомпозитов.

РЕЗЮМЕ. Представлено результати з одержання, оптичних і флуоресцентних властивостей нанокомпозитів на основі сульфідів і селенідів цинку і свинцю

в каприлатній матриці. Морфологію наночастинок досліджено методом електронної просвічуючої мікроскопії. Показано вплив природи матриці на спектральні властивості синтезованих нанокомпозитів.

Ключові слова: рідкі кристали, наночастинки халькогенідних напівпровідників, оптичні властивості, нанокомпозити, алканоати металів, флуоресценція.

SUMMARY. Results for obtaining, optical and fluorescence properties of nanocomposites based on zinc and lead sulfide and selenide nanoparticles into caprylate matrix have been represented. Nanoparticle morphology has been investigated by transmission electron microscopy. The matrix nature was shown to affect the spectral properties of nanocomposites synthesized.

Keywords: liquid crystals, semiconductor chalcogenides nanoparticles, optical properties, nanocomposites, alcanoates of metals, fluorescence.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Huang L., Han H.* // Materials Lett. -2010. -**64**. -P. 1099—1101.
2. *Oluwafemi O.S., Adeyemi O.O.* // Ibid. -2010. -**64**. -P. 2310—2313.
3. *El-Kemary M., El-Shamy H.* // J. Photochem. Photobio A: Chem. -2009. -**205**. -P. 151—155.
4. *Chakraborty I., Moulik S.P.* // J. Nanoparticle Res. -2005. -**7**. -P. 237—247.
5. *Xu Y., Sun W., Liu Ch., Chu Y.* // Materials Res. Bull. -2014. -**50**. -P. 1—6.
6. *Goncalves L., Silva C.J.R., Kanodarwala F.K. et al.* // Material Chem. Phys. -2014. -**147**, № 1–2. -P. 86—94.
7. *Kim H.S., Yoon K.B.* // Coord. Chem. Rev. -2014. -**263–264**. -P. 239—256.
8. *Mirnaya T.A. , Volkov S.V.* // Green industrial application of ionic liquids / Eds. R.D.Rogers, K.R.Seddon, S.V.Volkov. -Dodrecht; Boston; London: Kluwer publ., 2002. -P. 439—456.
9. *Mirnaya T.A., Asaula V.N., Volkov S.V. et al.* // Physics and Chemistry of Solid State. -2012. -**13**, № 1. -P. 131—136.
10. *Lyashchova A., Dmytruk A., Dmitruk I. et al.* // Nanoscale Res. Lett. -2014. -**9**, № 1. -P. 88—91.
11. *Мирная Т.А., Яремчук Г.Г., Токменко И.И., Асаула В.Н.* // Укр. хим. журн. -2013. -**79**, № 9. -С. 10—13.
12. *Асаула В.М., Мирна Т.А., Яремчук Г.Г.* // Там же. -2011. -**77**, № 1. -С. 24—27.
13. *Пат. №58140, Україна, u 2010 03708*. -Опубл. 11.04.2011. -Бюл. № 7.
14. *Henglein A.* // Ber. Bunsenges. Phys.Chem. -1982. -**86**. -P. 301—305.
15. *Green M., Harwood H., Barrowman C. et al.* // J. Materials Chem. -2007. -**17**. -P. 1989.
16. *Oluwafemi O.S. , Revaprasadu N., Adeyemi O.O.* // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. -2010. -**79**. -P. 126—130.
17. *Akhtar J., Azad Malik M., O'Brien P., Revaprasadu N.* // Mater. Lett. -2012. -**77**. -P. 78—81.
18. *Behboudnia M., Habibi-Yangjeh A., Jafari-Tarzanag Y., Khodayari A.* // Bull. Korean Chem. Soc. -2008. -**29**, № 1. -P. 53—56.
19. *Schaller R.D., Petruska M.A., Klimova V.I.* // Appl. Phys. Lett. -2005. -**87**. -V. 253102-1 – 253102-3.
20. *Su W.A., Shen W.Z.* // Solid State Commun. -2012. -**152**. -P. 798—801.

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

Поступила 21.04.2015

УДК 544.478.03: 546.98: 547.786.1+547.788+641.183

Л.Ф.Шаранда, В.М.Огенко, Л.С.Лисюк, С.В.Волков

ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ НАНОРОЗМІРНИХ ГЕТЕРОГЕННИХ Pd-ВУГЛЕЦЬВМІСНИХ КАТАЛІТИЧНИХ СИСТЕМ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ В РЕАКЦІЯХ КРОС-СПОЛУЧЕННЯ

Розроблено методи стабілізації вуглецевих наностуктур та металічних наночастинок Pd(0) в оксидних композиційних матеріалах і на їх основі створено нанорозмірні паладієві вуглецьвмісні каталітичні системи з непористою, мезопористою та біпористою (мікро- і мезопористою) структурами. Синтезовані гетерогенні паладієві вуглецьвмісні каталізатори проявляють високу каталітичну активність у реакціях крос-сполучення С–С-зв'язку (вихід продуктів 91—100 %) і дозволяють проводити реакції в екологічно безпечному розчиннику — воді, за відсутності інертної атмосфери, легко регенеруються, не втрачають своєї активності при багаторазовому використанні.

Ключові слова: композиційні наноматеріали, паладій, гетерогенний каталіз, вуглецеві плівки, вуглецеві нанотрубки, оксид алюмінію, оксид кремнію, оксид титану, реакції крос-сполучення.

ВСТУП. Нині 20 % валового світового продукту виробляється із застосуванням гетерогенних каталізаторів і надалі цей показник буде тільки зростати [1]. Створення високоефективних та селективних каталітичних систем дозволить забезпечити ефективне використання природних ресурсів та енергії і, таким чином, сприятиме збереженню навколишнього середовища та сталому розвитку суспільства в цілому. В останні десятиліття активно ведуться дослідження зі створення каталізаторів на основі наноматеріалів із використанням нанотехнологій. Переваги нанорозмірних частинок у гетерогенному каталізі загально визнані [2—5]. Перехід від макрооб'єктів до частинок розміром менше за 5 нм приводить до появи незвичайних електронних та квантово-розмірних ефектів, що зумовлює значне посилення каталітичної активності та селективності [6—8]. Активність та селективність каталізатора визначається не тільки природою і розміром каталітичної фази, але й специфікою взаємодії його з носієм. Згідно з літературними даними [1, 9—11], розмірний ефект може виникати при зміні структури частинки та локалізації електронів під дією поверхні, властивості якої впливають на стабілізацію частинок, їхній розмір, форму та реакційну здатність.

Роботи останніх років демонструють інтерес до створення нанорозмірних мультикомпонентних металоксидних каталітичних систем з використанням наночастинок перехідних металів. Це зумовлено тим, що композиційні наноматеріали можуть мати нові унікальні фізико-хімічні властивості внаслідок утворення нетипових поверхневих структур, реалізація яких у структурно однорідних системах принципово неможлива [12, 13]. Так, у роботі [14] показано, що в системі CeO_x—TiO_2 (110) під впливом підкладинки оксиду титану утворюються стабільні наночастинки церію Ce^{3+}, структурна геометрія та електронний стан яких відрізняється від об'ємного церію або від церію, нанесеного на металічну підкладинку, та які виявляють підвищену хімічну і каталітичну активність. Більш того, введення в таку CeO_x—TiO_2-систему наночастинок золота приводить до надзвичайно високої каталітичної активності в рекціях одержання водню ($H_2O + CO \rightarrow H_2 + CO_2$) та окиснення монооксиду вуглецю ($2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$).

На наш погляд, вуглецеві наноструктури (графени, вуглецеві нанотрубки), завдяки своїм унікальним електронним, хімічним, механічним, теплопровідним, термічним властивостям, є одними з найбільш перспективних матеріалів у нанотехнології взагалі та для створення композиційних матеріалів зокрема [15—17]. У графені зі стільниковою структурою кожний атом вуглецю, який має чотири валентні електрони, зв'язаний з трьома сусідніми атомами через sp^2-гібридизацію орбіталей, розташованих практично в одній площині під кутами 120° з утворенням ковалентних σ-зв'язків, а четвертий електрон займає перпендикулярно орієнтовану площині $2p_z$-орбіталь і делокалізований по всій поверхні

© Л.Ф.Шаранда, В.М.Огенко, Л.С.Лисюк, С.В.Волков , 2015

графену, що зумовлює появу енергетичних зон (єдиної π-системи) та надає вуглецевим матеріалам особливі електрофізичні властивості. Завдяки делокалізованим π-електронам відбувається взаємодія між графеновими шарами, графеном та металами [18, 19], між графеном та оксидами [20]. Крім того, електронні властивості вуглецевих матеріалів можна змінювати шляхом введення гетероатомів, зокрема, атомів азоту та створенням дефектів у структурі, що збільшує концентрацію носіїв заряду на поверхні графену і, як результат, підвищує хімічну активність його поверхні [21—24].

На нашу думку, поєднання металоксидної та вуглецевої складових у композиційному матеріалі дає змогу створювати наноструктури з регульованою морфологією, структурою, гідрофобно-гідрофільним балансом та термічними властивостями, що може сприяти стабілізації металічних наночастинок, забезпечити оптимальні енергетичні та структурні властивості каталітичної системи і, таким чином, привести до високої селективності та стабільності роботи каталізатора. При розробці таких композиційних матеріалів вкрай важливо досягти однорідного розподілу вуглецевих структур у матриці, що досить проблематично через їх високу здатність до агрегації. Крім того, відомо, що в процесі роботи каталізатора може відбуватися укрупнення металічних частинок на поверхні носія, до значного (>1 мкм) розміру, внаслідок чого втрачається каталітична активність. Разом з тим великою проблемою при роботі гетерогенних каталізаторів є розчинення в реакційній суміші металічних наночастинок, зокрема, паладію [25], що також знижує їх активність при повторному використанні. Тому питання закріплення та стабілізації каталітичних частинок на поверхні носія є надзвичайно важливим.

Сьогодні спостерігається інтерес до створення паладієвих каталізаторів, що обумовлено можливістю проводити численні каталітичні реакції, зокрема, селективного гідрування та окиснення, дегідрохлорування, крос-сполучення для тонкого органічного синтезу та інших екологічно важливих реакцій [26—28]. Реакції крос-сполучення важливі для побудови нових С–С-зв'язків в органічному синтезі для одержання поліфункціональних біарилів, арильованих олефінів та ацетиленів, а також їх гетероциклічних аналогів. Сполуки такого типу є структурними елементами сучасних лікарських препаратів, складовими рідкокристалічних композитів, електропровідних полімерів тощо. Про важливість робіт у цій області свідчить присудження Нобелівської премії з хімії в 2010 році професорам Сузукі, Негіші, Хеку за роботи по проведенню реакцій крос-сполучення із застосуванням гомогенних каталізаторів [29—32]. Останнім часом все більш уваги приділяється розробкам гетерогенних паладієвих каталізаторів (оскільки вони, на відміну від гомогенних, легко відділяються від продуктів реакції і можуть бути використані неодноразово), а також вивченню каталітичних процесів у водних середовищах — самого екологічного з усіх відомих розчинників.

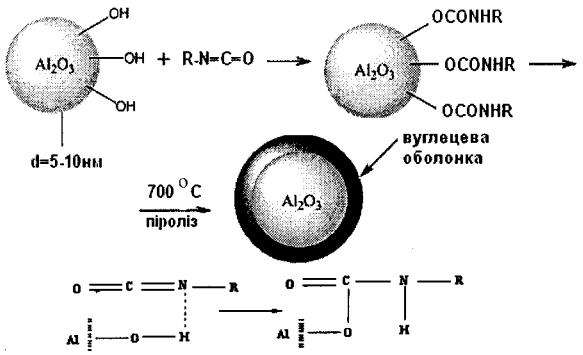
Мета наших досліджень — розробка нових підходів до стабілізації вуглецевих наноструктур у нанорозмірних оксидних композиційних матеріалах, створення паладієвих каталітичних систем на їх основі та дослідження каталітичної активності в реакціях крос-сполучення С–С-зв'язку у водному середовищі.

Нанорозмірна паладієва каталітична система зі структурою ядро(Al_2O_3)—вуглецева оболонка—паладій

У даній роботі розроблено непористу каталітичну наносистему на основі гібридного алюмовуглецевого носія з подальшим формуванням на його поверхні наночастинок нуль-валентного паладію. Необхідно було створити на поверхні наночастинок пірогенного оксиду алюмінію вуглецеве покриття, частина атомів вуглецю в якому заміщена атомами азоту, що може сприяти стабілізації металічних наночастинок.

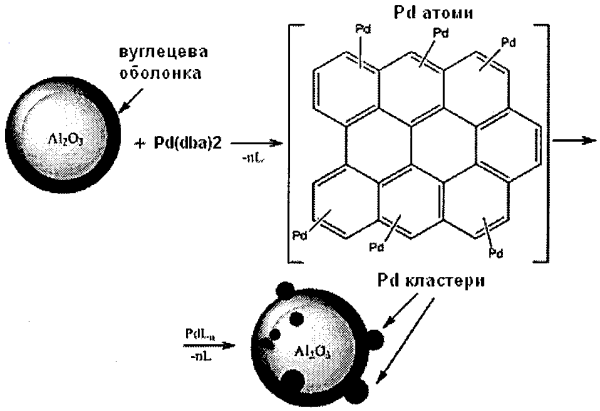
Синтез паладієвої каталітичної системи проводили в дві стадії. На першій одержано вуглецеве покриття на поверхні пірогенного оксиду алюмінію. Непористий пірогенний оксид алюмінію ($S_{пит}(N_2)$ = 150 м^2/г) із середнім розміром частинок 5—8 нм, синтезований високотемпературним гідролізом хлориду алюмінію, використали як ядро для алюмовуглецевого носія. 4,4-метилендифенілдіізоціанат (МДІ) слугував вуглецьформуючою сполукою. Адсорбцію 4,4-метилендифенілдіізоціанату проводили із застосуванням 0.04 М розчину МДІ в ксилолі. Оксид алюмінію з нанесеним метилендифенілдіізоціанатом у кварцевій кюветі вакуумували протягом 10 год, збі-

льшуючи температуру до 700 °С при постійній відкачці. Для завершення піролізу хемосорбованого ізоціанату та видалення летких продуктів розкладу зразок витримували при 700 °С і тиску $1 \cdot 10^{-2}$ Па впродовж 2 год. Для приготування зразка оксиду алюмінію з більшим вмістом вуглецю цикл прищеплення—піроліз повторювали. В результаті одержані зразки із вмістом вуглецю 8.0 та 15.2 % мас. позначено далі як C(8.0)–N–Al_2O_3 та C(15.2)–N–Al_2O_3 відповідно. Нижче представлена схема взаємодії –NCO-груп ізоціанату з гідроксильними групами оксиду алюмінію:



На другій стадії синтезували паладієвий каталізатор на основі алюмовуглецевого носія. 100 мг C(8.0)–N–Al_2O_3 або C(15.2)–N–Al_2O_3 зразка та 2 мл хлороформу диспергували за допомогою ультразвукової бані протягом 10 хв. До суміші додавали розчин 0.0054 г біс(дибензиліденацетона) паладію ($Pd(dba)_2$) у 2 мл хлороформу та перемішували протягом 15 хв при нагріванні до 60 °С. У результаті такої взаємодії змінювався колір суміші: винно-червоний колір комплексу переходив у світло-жовтий ліганду. Зразки центрифугували, промивали чистим хлороформом та висушили на повітрі при кімнатній температурі. Синтезовані паладієві каталізатори позначили як Pd–C(8.0)–N–Al_2O_3 та Pd–C(15.2)–N–Al_2O_3. Загальна схема синтезу наночастинок паладію на поверхні алюмовуглецевого носія наведена далі.

З метою вивчення взаємодії 4,4-метилендифенілдіізоціанату з поверхнею пірогенного оксиду алюмінію був використаний метод інфрачервоної спектроскопії. ІЧ-спектр чистого МДІ характеризується наявністю інтенсивної смуги поглинання при 2268 $см^{-1}$, яка належить до коливань ізоціанатної (–NCO) групи. Після взаємодії МДІ з вихідним Al_2O_3, а також зі зразком C(8.0)–



N–Al_2O_3 смуга поглинання при 2268 $см^{-1}$ не спостерігається. Крім того, з'являються нові смуги поглинання при 1670 $см^{-1}$ з плечем в області 1545 $см^{-1}$ та при 1319 $см^{-1}$, що свідчить про формування (NH–CO)- та N–H-+C–N-зв'язків відповідно [33—35]. Спостерігаються також широкі інтенсивні смуги поглинання при 3520 та 3340 $см^{-1}$, які належать до вільних та зв'язаних водневими зв'язками N–H-груп. На підставі ІЧ-спектральних вимірювань можна зробити висновок, що відбувається хімічна взаємодія МДІ з поверхнею пірогенного оксиду алюмінію та зразком C(8.0)–N–Al_2O_3 внаслідок реакції N=C=O-груп з гідроксильними групами Al_2O_3 та функціональними групами вуглецевого покриття, в результаті чого формуються прищеплені метилендифенілдіізоціанатні комплекси на поверхні.

За даними низькотемпературної адсорбції азоту, форма ізотерм адсорбції азоту для вихідного пірогенного оксиду алюмінію та оксиду алюмінію з вуглецевим покриттям подібна для всіх зразків і є типовою для непористих матеріалів. Це свідчить, що структурні характеристики пірогенного оксиду алюмінію не змінились після нанесення вуглецевого покриття. Величина питомої поверхні для всіх зразків є однаковою і складає 150 $м^2/г$. Згідно з результатами хімічного аналізу, вміст азоту в зразках C(8.0)–N–Al_2O_3 та C(15.2)N–Al_2O_3 складає 1.5 і 2.4 % мас. відповідно.

Синтезовані алюмовуглецеві носії були досліджені методом сканувальної електронної мікроскопії. На мікрофотографії вихідного пірогенного оксиду алюмінію видно окремі його частинки з середнім розміром 5—10 нм, а також агломерати 50—100 нм. У порівнянні з вихідним пірогенним оксидом морфологія зразків Al_2O_3

після хемосорбції 4,4-метилендифенілдіізоціанату істотно відрізняється. Спостерігаються сферичні, не агломеровані наночастинки, що вказує на формування метилендифенілдіізоціанатних комплексів, які вкривають кожну індивідуальну наночастинку. Після піролізу нанесеного МДІ ми також бачимо сферичні, не агломеровані наночастинки з середнім розміром 8—10 нм та чіткими границями між ними. Це означає, що вуглецева плівка формується на поверхні пірогенного оксиду алюмінію вже після проведення першого циклу прищеплення МДІ—піроліз. Морфологія зразків C(15.2)–N–Al_2O_3 та C(8.0)–N–Al_2O_3 є подібною. Таким чином, повторення циклу прищеплення МДІ—піроліз приводить до подальшого нарощування вуглецевого покриття на поверхні пірогенного оксиду алюмінію.

Метод комбінаційного розсіювання світла є одним із самих чутливих та інформативних методів для дослідження структури вуглецевих матеріалів [36]. У спектрі комбінаційного розсіювання (КРС) C(8.0)–N–Al_2O_3 зразка спостерігається широка смуга поглинання з максимумом при 1603 $см^{-1}$ (відома як *G*-смуга) ((рис. 1, крива *1* (вставка)), обумовлена тангенціальними валентними коливаннями атомів із sp^2-типом хімічного зв'язку в графеновій гратці.

Відомо [37], що в залежності від упорядкованості графенового шару *G*-смуга може відрізнятися по положенню, інтенсивності та ширині. Для чистого високовпорядкованого графіту ця смуга знаходиться в області ~1580 $см^{-1}$ і є інтенсивною, вузькою, симетричною. Для C(8.0)–N–Al_2O_3-зразка положення *G*-смуги зміщується у високочастотну область, що, очевидно, є наслідком вбудовування в графітові кільця атомів азоту. Спостерігається в спектрі також смуга при 1360 $см^{-1}$, яка є характерною для неупорядкованої графітової гратки (*D*-смуга) і характеризує дефектність структури та ступінь порушення симетрії ідеального графітового шару з sp^2-гібридизацією атомів вуглецю. По співвідношенню інтенсивності ліній I_D/I_G можна оцінити ступінь розупорядкованості вуглецевої структури: для зразка C(8.0)–N–Al_2O_3 воно становить 0.90, для окисленого графіту або для аморфного вуглецю $I_D/I_G \geq 1.2$. Отже, можна припустити, що на поверхні пірогенного оксиду вже після першого циклу прищеплення МДІ—піроліз формується доволі упорядкований графеновий шар, який має

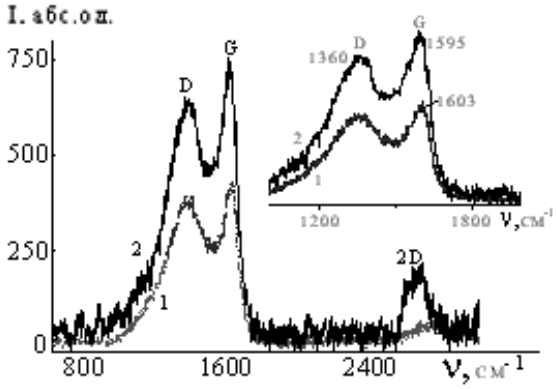


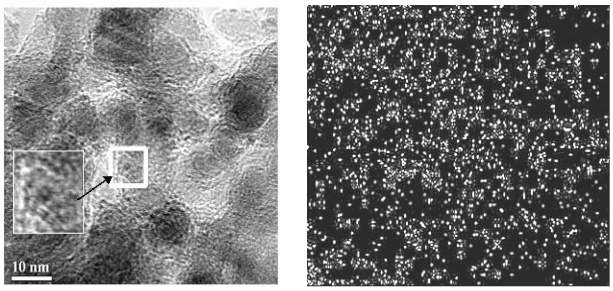
Рис. 1. Спектри КРС зразків C(8.0)–N–Al_2O_3 (*1*), C(15.2)–N–Al_2O_3 (*2*) в інтервалі 600—3000 $см^{-1}$. На вставці — спектри зразків C(8.0)–N–Al_2O_3 (*1*), C(15.2)–N–Al_2O_3 (*2*) в діапазоні 1000—2000 $см^{-1}$.

дефектну стуктуру. КРС-спектр зразка C(15.2)–N–Al_2O_3 представлений на рис. 1, крива *2*. Порівняно зі зразком C(8.0)–N–Al_2O_3 положення *G*-смуги зміщується в низькочастотну область (1603 → 1595 $см^{-1}$) ((рис. 1, крива *2* (вставка)), співвідношення I_D/I_G зменшується і становить 0.85. Крім того, в високочастотній області можна бачити так званий спектр другого порядку — лінію 2*D* при 2654 $см^{-1}$, що є першим обертоном *D*-смуги (рис. 1, крива *2*). Співвідношення інтенсивності 2*D*- та *G*-смуг (I_{2D}/I_G), що характеризує ступінь графітизації, для зразка C(15.2)–N–Al_2O_3 становить ≈ 0.28 [38]. Аналізуючи одержані дані, можна зробити висновок, що після другого циклу прищеплення МДІ—піроліз на поверхні C(8.0)–N–Al_2O_3-зразка формується другий графеновий шар з більш впорядкованою вуглецевою структурою.

Таким чином, нами розроблена методика синтезу вуглецевого покриття на поверхні оксиду алюмінію з азотвмісними групами та наступним формуванням на його поверхні наночастинок нуль-валентного паладію шляхом нанесення біс(дибензиліденацетона) паладію.

Електронна просвічуюча мікроскопія (ПЕМ) була використана для дослідження розподілення та розмірів паладієвих частинок на поверхні. З мікрофотографій каталізаторів Pd–C(8.0)–N–Al_2O_3 та Pd–C(15.2)–N–Al_2O_3 виявлено, що паладій на поверхні паладієвих каталізаторів знаходиться у високодисперсному стані з середнім розміром частинок 0.5—2.0 нм.

На рис. 2, *а* для прикладу наведена ПЕМ-мікрофотографія зразка Pd–C(15.2)–N–Al_2O_3. За-

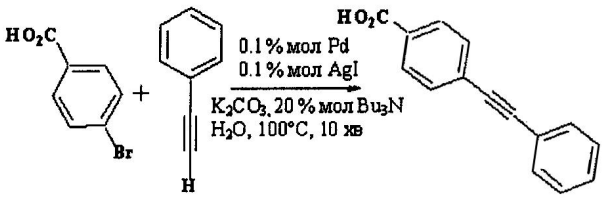


а *б*

Рис. 2. ПЕМ-мікрофотографія (*а*) та карта розподілення паладію (*б*) для Pd–C(15.2)–N–Al_2O_3-зразка.

стосування локального енергодисперсійного аналізу ПЕМ показало, що наночастинки паладію на поверхні синтезованих Pd–C(8.0)–N–Al_2O_3- або Pd–C(15.2)–N–Al_2O_3-каталізаторів розподілені рівномірно (рис. 2, *б*).

Синтезовані каталітичні системи були випробувані в реакціях крос-сполученя, зокрема, в реакціях Сузукі, Хека, Соногашіри. Всі вони проходили у водному середовищі за короткий проміжок часу (10—20 хв) на повітрі за відсутності інертної атмосфери, хоча, зазвичай, реакції цього типу проводять в атмосфері аргону або азоту. Результати досліджень показали, що розроблені гетерогенні каталізатори проявляють високу каталітичну активність у випробуваних реакціях та дозволяють одержати відповідні продукти кроссполучення з високими виходами (91—100 %). Можливість повторного використання синтезованих каталізаторів досліджували на модельній реакції 3-бромбензойної кислоти з фенілацетиленом (реакція Соногашіри), представленій нижче:



Випробувані каталітичні Pd–C(8.0)–N–Al_2O_3- та Pd–C(15.2)–N–Al_2O_3-системи проявляють у вивчених умовах близьку каталітичну активність, яка зберігалась незмінною протягом 10 рециклів з виходом продуктів реакції 92—99 %.

Таким чином, створена нанорозмірна паладієва каталітична система зі структурою ядро (Al_2O_3)—вуглецева оболонка—паладій на основі оксиду алюмінію, вкритого вуглецевою плівкою з азотвмісними групами та наступним формуванням на його поверхні наночастинок Pd(0) [39]. Синтезовані паладієві каталізатори на основі алюмовуглецевого носія проявляють високу каталітичну активність у реакціях Сузукі, Хека, Соногашіри (вихід, за даними ЯМР, 91—100 %) і дозволяють проводити реакції у воді — екологічно безпечному розчиннику, легко регенеруються, не втрачають своєї активності при багаторазовому використанні.

Аналіз реакційної суміші методом атомно-абсорбційної спектроскопії після завершення реакцій та відділення каталізатора не виявив наявності у розчині паладію в діапазоні 1 м.д. (у межах чутливості методу).

Нанорозмірна гібридна кремнезем-вуглецева паладієва каталітична система на основі вуглецевих нанотрубок

Робота направлена на створення нанорозмірної, гібридної паладієвої каталітичної системи шляхом інкорпорування наночастинок нульвалентного паладію в мезопористу, функціоналізовану органічними групами, полісилоксанову матрицю з рівномірно розподіленими в ній вуглецевими нанотрубками.

Паладієві кремнезем-вуглецеві каталізатори синтезували за золь–гель технологією, використовуючи тетраетоксисилан $Si(OC_2H_5)_4$ (TEOC) як прекурсор кремнезему та метилтриетоксисилан $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ (MTEOC) як функціональний алкоксисилан та прекурсор кремнезему. Цетилтриметиламонійбромід $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$ (ЦТАБ) та щавлева кислота $H_2C_2O_4$ були у ролі темплата і кислотного каталізатора гідролізу алкоксисиланів відповідно. Вуглецевим матеріалом слугували очищені багатостінні вуглецеві нанотрубки (ВНТ) (ООО ТМ Спецмаш, Україна), розчинник — дистильована вода.

З метою визначення умов синтезу, за якими відбувається однорідне розподілення вуглецевих нанотрубок у кремнеземній матриці, необхідно було встановити оптимальні концентраційні інтервали алкоксисиланів та ВНТ і дослідити вплив функціонального силану на стабілізацію вуглецевих нанотрубок.

Визначення концентраційних інтервалів алкоксисиланів. Вуглецеві нанотрубки, воду, $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br$ обробляли в ультразвуковій бані протягом 2 год і додавали до суміші тетраетоксиси-

лану та спирту. Потім до одержаної суміші прибавляли водний розчин щавлевої кислоти і перемішували далі на магнітній мішалці протягом 4 год. Синтезували ряд кремнезем-вуглецевих золів, масовий процентний вміст тетраетоксисилану в яких складав 20.8, 15.6, 10.4, 5.2, 2.1, 1.7, 1.0 % мас. Кінцеве мольне співвідношення ЦТАБ та етилового спирту по відношенню до тетраетоксисилану становить: 1 $Si(OC_2H_5)_4$: 0.1 $C_{16}H_{33}N^+$-$(CH_3)_3Br^-$: 2 C_2H_5OH. Вміст вуглецевих нанотрубок в усіх золях складав 0.1 % мас.; розчинник — дистильована вода. Встановлено, що однорідна кремнезем-вуглецева система формується при вмісті тетраетоксисилану від 10.4 до 2.1 % мас.

Дослідження впливу функціонального силану на стабілізацію вуглецевих нанотрубок. Синтези проводили по описаній вище методиці при наступному мольному співвідношенні реагентів: 1 X ТЕОС : X МТЕОС : 0.8 $H_2C_2O_4$: 0.1 ЦТАБ : 2 C_2H_5OH : 529 H_2O, де X = 0, 0.2, 0.3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 1.0 у розрахунку на загальний вміст алкоксисиланів. Гелі, що утворилися з кремнезем-вуглецевих золей, нагрівали при температурі 400 °С на повітрі зі швидкістю 5 °С/хв і витримували при даному режимі протягом 2 год для видалення темплату.

У табл. 1 наведені результати досліджень впливу мольного співвідношення ТЕОС : МТЕОС на стабільність вуглецевих нанотрубок в кремнезем-вуглецевому золі після розбавлення його водою 1:100. Як показують одержані результати, введення метилтриетоксисилану від 0.3 до 0.65 моль приводить до стабілізації вуглецевих нанотрубок у кремнезем-вуглецевому золі. Дослідження також показали, що синтезовані кремнезем-вуглецеві матеріали проявляють гідрофобні властивості, кут змочування водою (Θ) яких, у залежності від вмісту метилтриетоксисилану, змінюється від 45 до 150 ° (рис. 3).

Таблиця 1

Вплив вмісту МТЕОС на стабільність кремнезем-вуглецевого золю

Зразок	ТЕОС : МТЕОС співвідношення		Стабільність ВНТ у золі
1 SiO_2–ВНТ	1.0	0	Осадження часткове
0.2 CH_3–SiO_2–ВНТ	0.8	0.2	,,
0.3 CH_3–SiO_2–ВНТ	0.7	0.3	Не осаджуються
0.4 CH_3–SiO_2–ВНТ	0.6	0.4	,,
0.5 CH_3–SiO_2–ВНТ	0.5	0.5	,,
0.6 CH_3–SiO_2–ВНТ	0.4	0.6	,,
0.7 CH_3–SiO_2–ВНТ	0.35	0.65	,,
0.8 CH_3–SiO_2–ВНТ	0.3	0.7	Осадження часткове

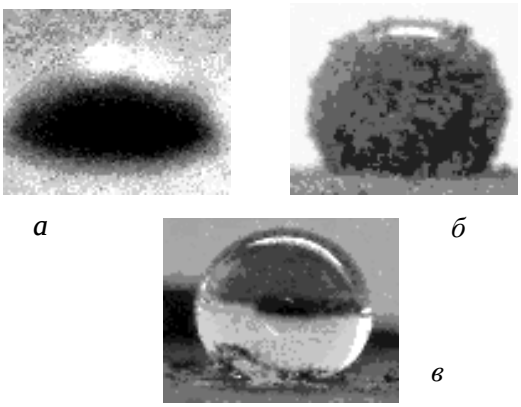


Рис. 3. Фотографії краплі води на поверхні зразків 0.2 CH_3–SiO_2–ВНТ (*а*); 0.4 CH_3–SiO_2–ВНТ (*б*); 0.6 CH_3–SiO_2–ВНТ (*в*), прогрітих при температурі 400 °С.

Визначення концентраційних інтервалів вуглецевих нанотрубок, за яких формується стабільна та однорідна кремнезем-вуглецева система. Синтези проводили по описаній вище методиці при наступному мольному співвідношенні реагентів: 1 ТЕОС : 1 МТЕОС : 0.15 $H_2C_2O_4$: 5 C_2H_5OH : 100 H_2O. Вміст вуглецевих нанотрубок по відношенню до оксиду кремнію складав 1.7, 3.4, 6.2, 14, 25, 33, 40, 45 % мас. Співвідношення ВНТ : ЦТАБ було однаковим для всіх золей і становило 1:4. Синтезовані кремнезем-вуглецеві матеріали позначено як SiO_2–ВНТ(X), CH_3/SiO_2–ВНТ (X), де в дужках — вміст ВНТ, розрахований у % мас. по відношенню до загального вмісту оксиду кремнію, X = 3.4, 6.2, 14, 25, 33, 40. Дослідження показали, що оптимальний вміст вуглецевих нанотрубок, при якому кремнезем-вуглецевий золь проявляє стабільність, знаходиться в інтервалі 3.4—40 % мас.

Паладієві каталізатори на основі кремнезем-вуглецевого матеріалу синтезували по наведеній вище методиці з використанням біс(дибензиліденацетона) паладію ($Pd(dba)_2$). Вони були позначені як Pd–SiO_2–ВНТ(X) і Pd–CH_3–SiO_2–ВНТ(X), де X — вміст вуглецевих нанотрубок (% мас.).

Дослідження кремнезем-вуглецевих матеріалів методом інфрачервоної спектроскопії. Інфрачервоні спектри синтезованих кремнезем-вуглецевих матеріалів з різним вмістом вуглецевих нанотрубок представлені на рис. 4.

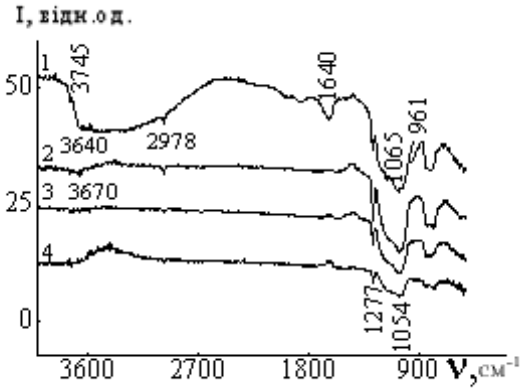


Рис. 4. ІЧ-спектри зразків CH_3–SiO_2 (*1*); CH_3–SiO_2–ВНТ(3.4) (*2*); CH_3–SiO_2–ВНТ(6.2) (*3*); CH_3–SiO_2–ВНТ(14) (*4*), прогрітих на повітрі при 400 °С.

В ІЧ-спектрі CH_3–SiO_2–ВНТ(3.4)-зразка (крива *2*) спостерігається ряд смуг поглинання при 1190, 1060, 825 $см^{-1}$, характерних для валентних коливань Si–O-зв'язків, що свідчить про формування кремнеземної сітки [40]. У спектрі також проявляються смуги поглинання при 1277 та 2978 $см^{-1}$, які відповідають деформаційним та валентним С–Н-коливанням Si–CH_3-груп [41]. У високочастотній області спектру спостерігаються малоінтенсивні смуги поглинання при 3745 та 3600 $см^{-1}$, які належать до коливань ізольованих Si–OH-груп і гідроксильних груп, зв'язаних водневими зв'язками відповідно. Навпаки, в ІЧ-спектрах CH_3–SiO_2–ВНТ(6.2)- та CH_3–SiO_2–ВНТ(14)-зразків такі смуги поглинання не проявляються. Водночас відбувається зміщення смуги коливання Si–O–Si-зв'язків, і для зразка CH_3–SiO_2–ВНТ(14) цей зсув (1060→1054 $см^{-1}$) становить 6 $см^{-1}$, більш того, спектр для цього зразка у високочастотній області подібний до спектру вихідних вуглецевих нанотрубок (рис. 4, криві *2,3*). Це свідчить, що збільшення концентрації ВНТ у композиційному матеріалі приводить до формування однорідної кремнезем-вуглецевої структури. З метою з'ясування питання взаємодії вуглецевих нанотрубок з оксополімерною сіткою кремнезему був проведений синтез кремнеземного гелю при подібних умовах, але без додавання ВНТ (рис. 4, крива *1*). Видно, що ІЧ-спектри зразків до та після введення вуглецевих нанотрубок значно відрізняються. Передусім, звертає на себе увагу наявність смуги поглинання при 961 $см^{-1}$, яка вказує на наявність несконденсованих гідроксильних груп у сформованій кремнеземній сітці. Крім того, спостерігаються доволі інтенсивні смуги поглинання при 3745 $см^{-1}$ (ізольовані Si–OH-групи) та при 3500 і 1643 $см^{-1}$, що свідчить про наявність гідроксильних груп, зв'язаних водневими зв'язками, та води в зразку. Такі відмінності в спектрах, очевидно, є наслідком взаємодії гідроксильних та метильних груп кремнезему з функціональними групами та π-електронною системою ВНТ, що і приводить до однорідного розподілення вуглецевих нанотрубок у кремнеземній матриці.

Структурно-сорбційні властивості одержаних кремнезем-вуглецевих матеріалів вивчали методом низькотемпературної адсорбції–десорбції азоту. Ізотерми адсорбції азоту для синтезованих зразків є ізотермами IV типу, і за формою петлі гістерезису всі ізотерми можна віднести до типу Н3 за класифікацією IUPAC. Питому поверхню і розподіл пор за розмірами розраховували методом BET і BJH відповідно. Деякі поверхневі властивості зразків наведено в табл. 2.

Т а б л и ц я 2

Текстурні характеристики кремнезем-вуглецевих матеріалів з використанням вуглецевих нанотрубок

Зразок	$D_{сер}$, нм	$S_{пит}$, $м^2/г$
ВНТ	12.3	217
SiO_2–ВНТ(14)	3.8	848
CH_3/SiO_2–ВНТ(14)	2.5	1333

З отриманих даних видно, що питома поверхня синтезованих кремнезем-вуглецевих матеріалів значно зростає в порівнянні з вихідними вуглецевими нанотрубками. Проведення золь–гель синтезу з використанням метилтриетоксисилану як функціонального алкоксисилану привело до шестикратного збільшення питомої поверхні, що відповідає питомій поверхні ізольованих вуглецевих нанотрубок. Аналіз структурно-сорбційних характеристик синтезованих кремнезем-вуглецевих матеріалів показує, що використання золь–гель-технології із застосуванням функціональних

силанів дозволило отримати матеріал з розвиненою поверхнею та мезопористою структурою.

Дослідження кремнезем-вуглецевих матеріалів методом комбінаційного розсіювання світла. В спектрі КРС вихідних багатостінних вуглецевих нанотрубок спостерігаються інтенсивні смуги при 1578 та 1348 $см^{-1}$, які відносяться до *G*- та *D*-смуг відповідно (рис. 5, криві *1*) [42, 43].

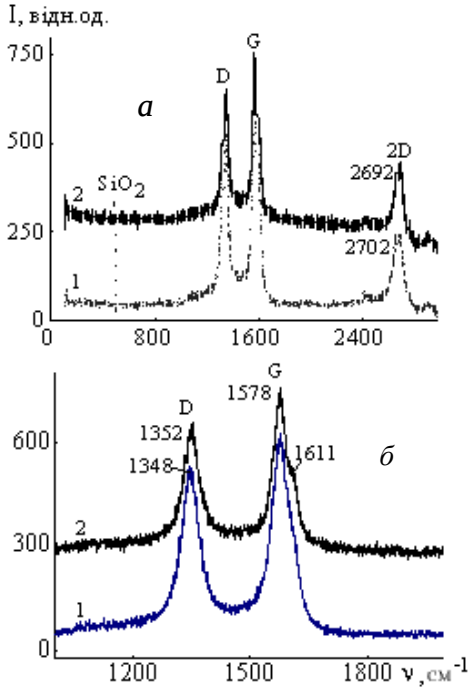


Рис. 5. Спектри комбінаційного розсіювання зразками вихідних ВНТ (*1*), CH_3–SiO_2–ВНТ(14) (*2*) в інтервалі 0—3000 (*а*) і 1000—2000 $см^{-1}$ (*б*).

У високочастотній області проявляється також 2*D*-смуга при 2670 $см^{-1}$. На рис. 5, криві *2*, представлений КРС-спектр CH_3–SiO_2–ВНТ(14). Можна бачити, що інтенсивність *G*- і *D*-смуг зменшується, положення *D*-смуги зміщується (1348→1352 $см^{-1}$), співвідношення інтенсивності I_D/I_G-ліній не змінюється. У високочастотній області спостерігається зсув 2*D*-смуги (2693→ 2702 $см^{-1}$), на лінії *G*-смуги — плече в області 1611 $см^{-1}$. У КРС-спектрі зразка інтенсивних ліній в області 500 $см^{-1}$, характерних для об'ємного SiO_2, не виявлено [44]. Аналізуючи одержані результати, можна припустити, що вуглецеві нанотрубки взаємодіють з кремнеземним золем, в результаті чого формується тонка кремнеземна плівка на поверхні ВНТ. Зазначимо, що ці дані погоджуються з дослідженнями методом ІЧ-спектроскопії.

Методи електронної просвічуючої та скануваль ної мікроскопії були використані для дослідження морфології синтезованих кремнезем-вуглецевих носіїв та паладієвих каталізаторів на їх основі. Дослідження показали, що вуглецеві трубки в композиційному кремнезем-вуглецевому матеріалі не агломеровані і вкриті кремнеземною плівкою, товщина якої 1—2 нм. На рис. 6 представлена ПЕМ-мікрофотографія Pd–CH_3–SiO_2–ВНТ(14)-зразка, на якій можна бачити окремі вуглецеві нанотрубки, що рівномірно вкриті кремнеземною плівкою, а також наночастинки паладію з середнім розміром 1—3 нм.

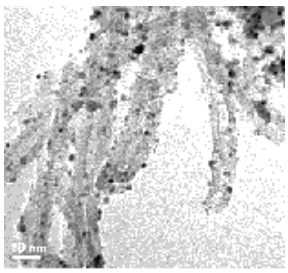
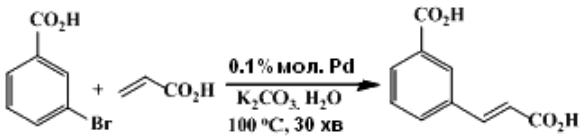


Рис. 6. ПЕМ-мікрофотографія паладієвого каталізатора Pd–CH_3–SiO_2–ВНТ(14).

Синтезовані композиційні паладієві кремнезем-вуглецеві системи на основі вуглецевих нанотрубок проявили високу каталітичну активність у реакціях Сузукі, Хека, Соногашіри (вихід продуктів, за даними ЯМР, 93—99 %), в усіх експериментах вже за 10—30 хв відбувалась повна конверсія реагентів. Дослідження показали, що проблему агломерації вуглецевих нанотрубок вдалося вирішити. В порівнянні з Pd–ВНТ-каталізаторами ефективність розроблених паладієвих композиційних каталітичних систем значно вище [45]. Синтезовані паладієві кремнезем-вуглецеві системи були випробувані в якості багаторазових каталізаторів на модельній реакції 3-бромбензойної кислоти з акриловою кислотою (реакції Хека), представленій нижче:



Каталітичні реакції завершувались за 30 хв з високим виходом продукту арилювання 3-[(E)-2-карбоксівініл]бензойної кислоти (93—100 %). Результати тестування показали, що каталізатори

не втратили своєї активності при повторних десяти рециклах.

Таким чином, розроблено золь–гель метод синтезу стабільних композиційних кремнезем-вуглецевих матеріалів на основі вуглецевих нанотрубок з регульованою мезопористою структурою, питомою поверхнею ($S_{пит}$=800—1330 м^2/г) і гідрофобно-гідрофільними (Θ=45—150^o) властивостями та створені паладієві каталітичні системи на їх основі, які виявили високу каталітичну активність та стабільність.

Нанорозмірні гібридні титан-кремнеземні наноматеріали, модифіковані вуглецем з наступним нанесенням паладію

Композиційні титан-кремнеземні матеріали, модифіковані вуглецем, синтезували золь–гель методом. Для регулювання пористої структури композиційного матеріалу ми використали полівініловий спирт — полімер гідрофільної природи, який може утворювати координаційні сполуки з іонами атомів металів та має полярні гідроксильні групи в полімерних ланцюгах, здатних до водневого зв'язування молекул ПВС і гідроксильних груп неорганічної матриці та до формування гібридної органотитан-кремнеземної асоціативної системи. Після дозрівання ПВС-титан-кремнеземних золів та прогрівання їх при 750 °С у потоці аргону внаслідок піролізу полімеру було сформовано вуглецевий компонент титан-кремнеземного матеріалу. Отже, у синтезі гібридного титан-кремнезем-вуглецевого матеріалу полівініловий спирт відігравав подвійну роль — як структуруючий і стабілізуючий агент, а також прекурсор вуглецю. Ми очікуємо, що формування вуглецевих структур у титан-кремнеземному носії забезпечить, зокрема, стабілізацію розмірів нанесених паладієвих частинок за рахунок взаємодії їх з π-електронною системою вуглецю.

Для синтезу титан-кремнезем-вуглецевих матеріалів були використані тетраетоксисилан, $Si(OC_2H_5)_4$ (ТЕОС; 98 %, Aldrich); тетраізопропоксид титану $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ (ТТІП; 98 %, Aldrich), щавлева кислота ($C_2H_2O_4$, (х.ч.)), оцтова кислота (CH_3COOH (х.ч.)), полівініловий спирт (M=13.000—23.000; Aldrich), етиловий спирт, бідистильована вода.

Синтез титан-кремнезем-вуглецевих матеріалів проводили шляхом кислотного гідролізу тетраетоксисилану (ТЕОС) та тетраізопропоксиду титану (ТТІП) у присутності полівінілового спирту (ПВС). До ТЕОС додавали воду, спирт, водний розчин щавлевої кислоти та суміш ТТІП, оцтової кислоти і ПВС, перемішуючи на магнітній мішалці протягом 4 год до завершення гідролізу. Кінцеве мольне співвідношення реагентів становило: 1 ТЕОС : X ТТІП : 0.02 $H_2C_2O_4$: 0.5 CH_3COOH : 2 C_2H_5OH : 98H_2O, де X = 0, 0.008, 0.04, 0.08, 0.08, 0.25, 0.5. Вміст полівінілового спирту в усіх золях складав 0.1 % мас. Розчинник — бідистильована вода.

Після перетворення TiO_2–SiO_2–ПВС золей у гелі їх нагрівали при температурі 750 °С в атмосфері азоту зі швидкістю 5 °С/хв для формування вуглецевої структури. Синтезовані титан-кремнезем-вуглецеві носії позначено як TiO_2(X)–C–SiO_2, де в дужках вказаний вміст титану, розрахований у % мас. TiO_2 по відношенню до загального вмісту оксиду кремнію, X = 1, 5, 10, 25, 50.

Синтез паладієвих каталізаторів на основі титан-кремнезем-вуглецевих носіїв проводили по наведеній вище методиці з використанням $Pd(dba)_2$. Вміст паладію в зразках становив 2 % мас. Позначили ці каталізатори як Pd–TiO_2(X)–C–SiO_2.

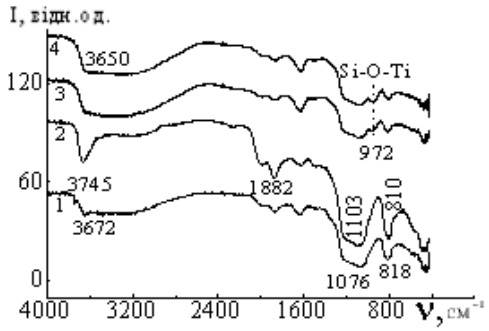


Рис. 7. ІЧ-спектри зразків SiO_2 (*1*), SiO_2–ПВС (*2*), TiO_2(1)–SiO_2/ПВС (*3*), TiO_2(10)–SiO_2–ПВС (*4*), прогрітих на повітрі при температурі 800 °С.

З метою виявлення впливу полівінілового спирту на формування кремнеземної структури для порівняння був синтезований також матеріал без додавання ПВС (позначений як SiO_2). ІЧ-спектри кремнеземних гелів SiO_2 та SiO_2–ПВС, прогрітих при 800 °С на повітрі, наведено на рис. 7, криві *1, 2*. Як видно, ІЧ-спектри зразків SiO_2 та SiO_2–ПВС істотно різняться: смуги поглинання, які відносять до коливань Si–O–Si-зв'язків для SiO_2 та SiO_2–ПВС, розташовані при 1076 та 1103 см$^{-1}$ відповідно. Окрім того, в

спектрі SiO_2–ПВС-зразка, на відміну від SiO_2, смуга при 3745 $см^{-1}$, характерна для ізольованих гідроксильних груп, не проявляється (рис. 7, крива *2*) [46]. Одержані дані показують, що полівініловий спирт взаємодіє з гідроксильними групами кремнеземного золю, внаслідок чого, очевидно, формується гібридна кремнезем-полімерна сітка. В ІЧ-спектрах зразків (рис. 4, криві *2, 3*), отриманих у присутності тетраізопропоксиду титану, маємо зміщення смуг валентних коливань зв'язків Si–O–Si (1103 → 1092 $см^{-1}$). Крім того, у спектрах усіх титан-кремнеземних зразків присутня смуга в області 972 $см^{-1}$, що свідчить про наявність зв'язку Si–O–Me, який, на відміну від зв'язку Si–OH, є термостабільним і не руйнується при нагріванні до високої температури [47, 48]. Водночас в ІЧ-спектрі зразка SiO_2–ПВС смуга поглинання в області 980—930 $см^{-1}$, яка відповідає коливанням зв'язків Si–O–H, не спостерігається, що є результатом конденсації гідроксильних груп за такої високої (800 °C) температури (рис. 4, крива *1*). Слід зазначити, що в ІЧ-спектрах титан-кремнезем-вуглецевих матеріалів, отриманих шляхом нагрівання гелів в атмосфері азоту при 750 °C, також присутня смуга при 968 $см^{-1}$. Узагальнюючи одержані дані, можна зробити висновок про вбудовування титану в кремнеземну сітку та утворення зв'язку Si–O–Ti.

Титан-кремнезем-вуглецеві матеріали при низькому вмісті титану (1–10 % мас.) мають аморфну структуру. Дифрактограма характеризується широким асиметричним рефлексом при $2\theta = 20.8^o$ з плечем при 23.4^o. Із збільшенням вмісту оксиду титану спостерігаються чіткі рефлекси при 2θ = 25.2, 38.1, 48.2, 54.6, 62.8^o, що свідчить про формування кристалічного оксиду титану анатазної модифікації.

Структурно-сорбційні властивості одержаних титан-кремнезем-вуглецевих матеріалів досліджували методом низькотемпературної адсорбції–десорбції азоту. Ізотерма адсорбції вуглець-кремнеземного зразка C/SiO_2 (рис. 8, крива *1*) є типовою для непористих або макропористих адсорбентів (тип II) і за формою петлі гістерезису належить до типу H3 за класифікацією IUPAC [49]. Питома поверхня такого матеріалу, розрахована за *BET* (методом Брунауера–Еммета–Теллера), становить 25 $м^2/г$ (табл. 3).

Т а б л и ц я 3

Текстурні характеристики титан-кремнезем-вуглецевих матеріалів

Зразок	V_Σ	V_{mic}	V_{mes}	D_{DFT}	D_{DR}	D_{DA}	$D_{ср}$	S_{BET}	S_{DFT}
	$см^3/г$			Å				$м^2/г$	
C–SiO_2	0.09	0.008	0.082	81.4	20.5	17.4	141.8	25	24
Ti(1)C–SiO_2	0.13	0.09	0.04	25.8	22.9	17.2	23.2	217	189
Ti(5)C–SiO_2	0.12	0.08	0.04	25.8	21.9	17.0	24.5	193	165
Ti(10)C–SiO_2	0.18	0.11	0.07	25.0	18.7	16.6	25.2	285	251
Ti(25)C–SiO_2	0.19	0.15	0.04	13.8	18.8	15.6	20.0	373	407
Ti(50)C–SiO_2	0.20	0.13	0.07	52.8	20.4	3.7	25.5	318	351

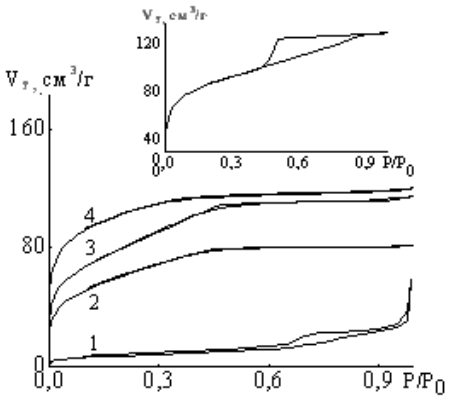


Рис. 8. Ізотерми низькотемпературної адсорбції–десорбції азоту зразками C–SiO_2(*1*); TiO_2(1)–C/SiO_2 (*2*); TiO_2(10)–C/SiO_2 (*3*); TiO_2(25)–C/SiO_2 (*4*). Вставка — зразок TiO_2(50)–C/SiO_2.

Введення в кремнеземну структуру титану в межах 1–10 % мас. приводить до зміни текстурних характеристик матеріалу. Ізотерми адсорбції–десорбції N_2 для зразків TiO_2(1)–C–SiO_2 та TiO_2(10)–C–SiO_2 наведені на рис. 8, криві *2, 3*. Видно, що при низьких значеннях відносного тиску ($P/P_0 < 0.3$) відбувається різке збільшення адсорбції азоту, що свідчить про наявність мікропор у матеріалі. Водночас в області відносного тиску $0.3 < P/P_0 < 0.6$ спостерігається незначний гістерезис, характерний для мезопористих систем. Для TiO_2(10)–C–SiO_2-зразка спостерігається незначне збільшення об'ємів мікро-

пор (V_{mic} 0.09→0.11 см^3/г) та мезопор (V_{mes} 0.04→0.07 см^3/г). Синтезовані титан-кремнезем-вуглецеві матеріали характеризуються біпористою (мікро- та мезопористою) структурою. Порівняно зі зразком C–SiO_2 їхня питома поверхня, розрахована за рівняннями *BET* або *DFT*, збільшується: S_{BET} = 25 →285 м^2/г; S_{DFT} = 24 →251 м^2/г. Зі збільшенням вмісту титану до 25 % мас. форма ізотерми адсорбції–десорбції азоту змінюється і стає типовою для мікропористих матеріалів (I тип) (рис. 8, крива *4*). Із табл. 3 видно, що об'єм мікропор та питома поверхня зразка TiO_2(25)–C–SiO_2 збільшуються: V_{mic} = 0.15 см^3/г, S_{DFT} = 407 м^2/г. При подальшому зростанні вмісту титану до 50 % мас. титан-кремнезем-вуглецевий композиційний матеріал набуває біпористої структури, ізотерму адсорбції якого можна віднести до IV+I типу та до H2 за формою петлі гістерезису (рис. 8, вставка). Видно, що при низькому значенні P/P_0 величина адсорбції незначно зменшується, водночас в області відносного тиску $0.4<P/P_0<0.9$ на ізотермі маємо чітко виражений гістерезис адсорбції–десорбції, що свідчить про наявність у матеріалі пляшкоподібних мезопор.

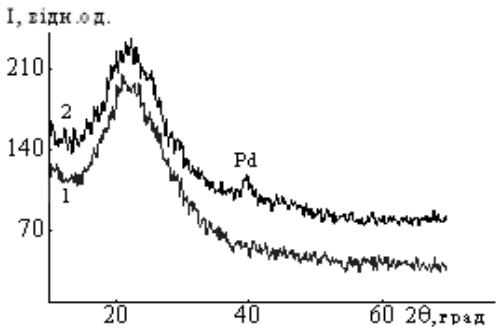
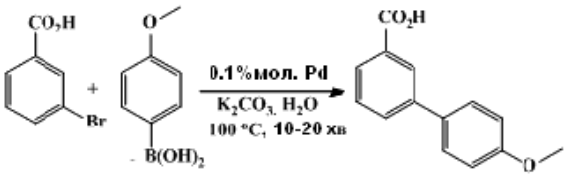


Рис. 9. Дифрактограми зразків TiO_2(10)–C/SiO_2 (*1*) та Pd/Ti(10)–CSiO_2 (*2*).

На рис. 9 приведено результати рентгенофазових досліджень паладієвого каталізатора, синтезованого нанесенням комплексу Pd(dba)$_2$) на титан-кремнезем-вуглецевий носій. На дифрактограмі зразка Pd–Ti(10)C–SiO_2 (рис. 9, крива *2*) спостерігається рефлекс при $2\theta = 40.8^o$, який показує наявність металічного паладію на поверхні синтезованого титан-кремнезем-вуглецевого каталізатора (JCPDS № 99-101-2995).

Синтезовані гетерогенні паладієві каталізатори на основі титан-кремнезем-вуглецевих носіїв були випробувані на каталітичну активність на модельній реакції 3-бромбензойної кислоти з 4-метоксіфенілборною кислотою (реакція Сузукі):



Каталітичні випробування, які проводили у воді без додавання органічного розчинника при температурі 100 °C, показали, що синтезовані паладієві титан-кремнезем-вуглецеві каталізатори виявили високу активність: вже через 10—20 хв спостерігалася повна конверсія реагентів з кількісним утворенням продукту крос-сполучення (вихід 98—100 %). На підставі цих даних були розраховані значення частоти оборотів (TOF) та числа оборотів (TON), які характеризують каталітичну активність випробуваних каталізаторів у реакції Сузукі. Результати досліджень показали, що для зразків з високим вмістом (25—50 % мас. TiO_2) число каталітичних циклів на одному активному центрі каталізатора за одиницю часу знижується, що може свідчити про їх меншу каталітичну активність. Гетерогенні паладієві титан-кремнезем-вуглецеві каталітичні системи були випробувані в якості багаторазових каталізаторів. Активність всіх каталізаторів після проведення 6 рециклів залишається високою, так, на шостому рециклі рекції Сузукі вихід продуктів реакції складає 95—97 %.

Таким чином, розроблено золь-гель метод синтезу титан-кремнезем-вуглецевих матеріалів з регульованою пористою структурою шляхом кислотного гідролізу тетраетоксисилану і тетраізопропоксиду титану в присутності полівінілового спирту та наступного нагрівання гелів в атмосфері азоту при 750 °C. Показано, що титан-кремнезем-вуглецеві матеріали при низькому вмісті титану (1—10 % мас.) характеризуються аморфною, біпористою структурою, з подальшим збільшенням (25—50 % мас.) TiO_2 спостерігається формування окремої фази мікрокристалічного оксиду титану зі структурою анатазу. Встановлено, що відбувається вбудовування титану в кремнеземну сітку з утворенням гідролітичностійкого зв'язку Si–O–Ti. Синтезовані паладієві

каталізатори виявляють високу каталітичну активність та селективність у реакціях крос-сполучення при багаторазовому їх використанні [50].

ВИСНОВКИ. Розроблено нанорозмірні паладієві вуглецьвмісні каталітичні системи багаторазового застосування: зі структурою ядро–(Al_2O_3)–вуглецева оболонка–паладій; кремнезем-вуглецева паладієва каталітична система на основі вуглецевих нанотрубок; паладієві титан-кремнеземні системи, модифіковані вуглецем. Синтезовані гетерогенні каталізатори виявляють високу стабільність та селективність у реакціях кросс-сполучення з утворенням вуглець-вуглецевого зв'язку (вихід в реакціях Сузукі, Хека, Соногашіри складає 91—100 %), дозволяють проводити реакції в екологічно безпечному розчиннику — воді, легко регенеруються, не втрачають своєї активності при багаторазовому використанні.

Аналіз реакційної суміші після завершення реакцій та відділення каталізатора не виявив у розчині паладію в діапазоні 1 м.д. Для виділення продуктів реакцій не потрібно застосування дорогих і трудомістких хроматографічних методів і великої кількості токсичних органічних розчинників. Після завершення реакцій каталізатор легко відділяється від продуктів реакції декантацією, фільтруванням або центрифугуванням.

ІЧ-спектри синтезованих зразків реєстрували в режимі відбиття в інтервалі 400—4000 $см^{-1}$ з використанням спектрометра з Фур'є-перетворенням Nexus Nikolet (Thermo Scientific), який був оснащений приставкою відбиття Smart Collector. Спектри комбінаційного розсіювання записували при кімнатній температурі за допомогою раманівського спектрометра Horiba Jobin-Yvon T64000 (Франція), оснащеного охолоджувальним CCD-детектором. Для збудження використовували випромінення ArKr-лазера із довжиною хвилі 488.0 нм. Питому поверхню та об'єм пор зразків визначали методом низькотемпературної адсорбції азоту на приладах TriStar 3000 V6.04A та Quantachrome ASIQwin^{TM}. ПЕМ-мікрофотографії одержано на електронному мікроскопі JEOL JSM-6700F за стандартною методикою.

Каталітичні дослідження синтезованих каталізаторів проводили на модельних реакціях крос-сполучення: арилгалогенідів і арилборних кислот (реакція Сузукі); реакції 3-бромбензойної кислоти з фенілацетиленом (реакція Соногашіри); реакції 3-бромбензойної кислоти з акриловою кислотою (реакція Хека) в присутності 0.1 % мол. каталізатора при 100 ^{o}C у воді, на повітрі з використанням в якості основи K_2CO_3.

Автори висловлюють подяку професору Московського державного університету ім. М.В.Ломоносова М.О.Бумагіну за проведення каталітичних досліджень, обговорення результатів роботи та плідну співпрацю.

РЕЗЮМЕ. Разработаны методы стабилизации углеродных наноструктур и металлических наночастиц Pd(0) в оксидных композиционных материалах и на их основе созданы наноразмерные палладиевые углеродсодержащие каталитические системы с непористой, мезопористой и бипористой (микро- и мезопористой) структурой. Синтезированные гетерогенные палладиевые углеродсодержащие катализаторы проявляют высокую каталитическую активность в реакциях кросссочетания (выход 91—100 %) и позволяют проводить реакции в экологически безопасном растворителе — воде, легко регенерируются и не теряют своей активности при многократном использовании.

Ключевые слова: композиционные наноматериалы, палладий, гетерогенный катализ, углеродные пленки, углеродные нанотрубки, оксид алюминия, оксид кремния, оксид титана, реакции кросс-сочетания.

SUMMARY. A novel approaches for the stabilization carbon nanostructures and metallic nanoparticles Pd(0) within oxide-containing composite materials were developed and the nanosized carbon-containing palladium catalytic systems with nonporous, mesoporous or biporous (micro- and mesoporous) structure at their base were synthesized. The synthesized heterogeneous carbon-containing palladium nanocatalysts show excellent catalytic activity in the cross-coupling reactions (yield is 91—100 %), allow carrying out the reaction in water — an environmentally safe solvent, easily regenerate and do not lose their activity if reused.

Keywords: composite nanomaterials, palladium, heterogeneous catalysis, carbon films, carbon nanotubes, alumina, silica, titanium oxides, cross-coupling reactions.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Norskov J.K., Abild-Pedersen F., Studt F., Bligaard T.* // PNAS. -2011. -**108**, № 3. -P. 937—943.
2. *Bell A.T.* // Science. -2003. -**299**. -P. 1688—1691.
3. *Zaera F.* // Chem. Soc. Rev. -2013. -**42**. –P. 2746—2762.
4. *Campbell C.T., Parker S.C., Starr D.E.* // Scince. -2002. –**29**. –P. 811—814.

5. *Бухтияров В.И., Слинько М.Г.* // Успехи химии. -2001. -**70**, № 2. -С. 167—181.
6. *Campbell C.T.* // Acc. Chem. Res. -2013. -**46**, № 8.-P. 1712—1719.
7. *Cuenya B.R.* // Thin Solid Films. -2010. -**518**. -P. 3127—3150.
8. *Wagner M., Kohler K., Djakovitch L. et al.* // Topics in catalysis. -2000. -**13**, № 3. -P. 319—326.
9. *Сергеев Г.Б.* // Рос. хим. журн. -2002. -**46**, № 5. -Р 22—29.
10. *Auer E., Freund A., Pietsch J., Tacke T.* // Appl. Catal. A. -1998. -**173**. -P. 259—271.
11. *Cuong N.T., Sugiyama A., Fujiwara A. et al.* // Phys. Rev. B. - 2009. -**79**. -P. 235417.1—235417.7.
12. *Wachs I.E.* // Catal. Today. -2005. -**100**. -P. 79—94.
13. *Opris C.M., Pavel O.D., Moragues A. et al.* // Catal. Sci. Technol. -2014. -**4**. -P. 4340—4355.
14. *Park J.B., Graciani J., Evans J. et al.* // PNAS. -2009. -**106**, № 13. -P. 4975—4980.
15. *Сагалянов І.Ю., Прилуцький Ю.І., Радченко Т.М., Татаренко В.А.* // Успехи физ. мет. -2010. -**11**. -Р. 95—138.
16. *Чернозатонский Л.А., Сорокин П.Б., Артюх А.А.* // Успехи химии. -2014. -**83**, № 1. -Р. 251—279.
17. *Harris P.J.F.* // Inter. Mater. Rev. -2014. -**49**, № 1. -P. 31—43.
18. *Xu Y., Liu Q., Zhu Y. et al.* // Nano Lett. -2013. -**13**. -P. 470—474.
19. *Li Q., Mahmood N., Zhub J. et al.* // Nano Today. -2014. -**9**. -P. 668—683.
20. *Yim C.H., Baranova E. A., Courtel F. M. et al.* // J. Power. Source. -2011. -**196**. -P. 9731—9736.
21. *Razmjooei F., Singh K.P., Song M.Y., Yu J.S.* // Carbon. -2014. -**78**. -P. 257—267.
22. *Pentsak E.O., Kashin A.S., Polynski M.V. et al.* // Chem. Sci. -2015. -**6**. -P. 3302—3313.
23. *Yang S., Zhi L., Tang K. et al.* // Adv. Funct. Materials. -2012. -**22**. -P. 3634—3640.
24. *Kim Y.T., Matin M.A., Kwon Y.U.* // Carbon. -2014. -**66**. -P. 691—698.
25. *Heidenreich R.G., Kohler K., Krauter J.G.E., Pietsch J.* // Synlett. -2002. -**7**. -P. 1118—1122.
26. *Prechtl M.H.G., Scholten J.D, Dupont J.* // Molecules. -2010. -**15**. -P. 3441—3461.
27. *Афанасьев В.В., Беспалова Н.Б., Белецкая И.П.* // Рос. хим. журн. -2006. -**L**, № 4. -Р. 81—93.
28. *Aiken III J.D., Finke R.G.* // J. Mol. Catal. A. Chem. -1999. -**145**. -P. 1—44.
29. *Miyaura N., Suzuki A.* // Chem. Rev. -1995. -**95**. -P. 2457—2483.
30. *Negishi E.* // Acc. Chem. Res. -1982. -**15**, № 11. -P. 340—348.
31. *Heck R.F.* // Pure Appl. Chem. -1978. -**50**, № 8. -P. 651—701.
32. *Sonogashira K., Tohda Y., Hagihara N.* // Tetrahedron Lett. -1975. -**50**. -P. 4467—4470.
33. *Dechant J.* Ultrarotspektroskopische Untersuchungen An Polymeren / Ed. R.Danz, W.Kimmer, R.Schmolke. -Berlin: Akademie-Verlag, 1972. -P. 347.
34. *Stankovich S., Piner R.D., Nguyen S.B.T., Ruoff R.S.* // Carbon. -2006. -**44**. -P. 3342—3347.
35. *Radhakrishnan Nair M.N., Gopinahtan Nair M.R.* // J. Mater. Sci. -2008. -**43**. -P. 738—747.
36. *Robertson J.* // Adv. Physics. -1986. -**35**. -Р 317—374.
37. *Tung A.V.C.M.J., Kaner R.B.* // Chem. Rev. -2009. -**109**. -P. 3885—3902.
38. *Parvez K., Li R., Puniredd S.R.* // ACS NANO. -2013. -**7**. -P. 3598—3606.
39. *Шаранда Л.Ф.,. Бумагин Н.А, Голанцов Н.Е. и др.* // Доп. НАН України. -2013. -**7**. -С. 131—137.
40. *Гордон А.,Форд Р.* Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. -М.: Изд-во Мир, 1976.
41. *Al-Oweini R., El-Rassy H.* // J. Molec. Str. -2009. -**919**. -P. 140—145.
42. *Christian T., Stephanie R.* // Light Scattering in Solid IX. -Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag , 2007. -P. 115—232.
43. *Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R., Jorio A.* // Phys. Reports. -2005. -**409**. -P. 47—99.
44. *Ferrari M.C.S., Masciovecchio C.F.A., Mermet A. et al.* // J. Non-Cryst. Sol. -2005. -**409**. -P. 47—99.
45. *Бумагин Н.А., Шаранда Л.Ф.,. Веселов И.С. и др.* // Наноструктур. материаловедение. - 2013. -**1**. -С. 33—48.
46. *Morrow B.A., McFarlan A.J.* // J. Phys. Chem. -1992. -**96** (3). -P. 1395—1400.
47. *Brinker C.J., Scherer G.W.* Sol–Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. -USA, California: Academ. Press, 1990.
48. *Ortega-Zarzosa G., Araujo-Andrade C., Compean-Jasso M.E. et al.* //J. Sol–Gel Sci & Tech. -2002. -**24**. -P. 23—29.
49. *Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al.* // Pure Appl. Chem. -1985. -**57**. -P. 603.
50. *Шаранда Л.Ф., Бумагін М.О., Огенко В.М. и др.* // Наноструктур. материаловедение. -2013. -**3–4**. -С. 55—64.

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

Надійшла 24.06.2015

УДК 546.02+546.05+547.898

О.А.Варзацкий, С.В.Кац, С.В.Волков

ПУТИ СИНТЕЗА И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН МАКРОБИЦИКЛИЧЕСКИХ ТРИС-ДИИМИНАТОВ *d*-МЕТАЛЛОВ (КЛАТРОХЕЛАТОВ)

Рассмотрены основные методы синтеза клатрохелатов: прямой темплатный и "принудительный" синтез макробициклических комплексов "инертных" *d*-металлов; синтез клатрохелатов на основе лигандов с низкими донорными способностями (дигалогендиоксимы) и бинуклеирующих лигандов, а также псевдомакробициклических комплексов на основе оксимгидразонов и пиразолоксимов. Представлены методы постадийной темплатной сборки несимметричных каркасных макробициклических соединений с неэквивалентными реберными группами, методы синтеза клатрохелатов с применением реакций переметаллирования апикальных групп, а также с использованием поверхности металлоксидных матриц в качестве топохимической защитной группы. Приведены реакции синтеза гибридных макроциклических соединений, в молекулярных структурах которых объединяются как клатрохелаты, так и другие макроциклы. Для изучения состава, строения и структуры соединений использовался элементный анализ, спектральные методы исследования, для многих из них определена структура прямым рентгеноструктурным анализом монокристаллов. В представленных методах были достигнуты высокие выходы целевых продуктов, селективность реакций позволяла, в большинстве случаев, выделять продукт без хроматографического разделения.

Ключевые слова: макроциклические трис-дииминаты *d*-металлов, клатрохелаты, "принудительный" синтез сольватокомплексов, направленный темплатный синтез, псевдоклатрохелатные комплексы.

ВВЕДЕНИЕ. Макробициклические комплексы *d*-металлов представляют собой отдельный класс координационных соединений, в которых ион металла находится в полости трехмерного каркасного лиганда. Они интересны как с точки зрения фундаментальных исследований строения, свойств, молекулярного дизайна координационных соединений, так и изучения редокс-процессов, создания молекулярных магнитов и катализаторов. Особое место среди них занимают макробициклические трис-дииминаты (клатрохелаты) — клеточные комплексы с конформационно-жестким лигандным каркасом. Уникальность строения клатрохелатов – наличие металлоцентра, практически полностью изолированного от внешних воздействий, делает их привлекательными объектами исследования для фотохимии, магнетохимии, электрохимии и биомиметики; конформационно-жесткая структура клатрохелатов, мягкие условия синтеза с использованием простых предшественников — перспективные "молекулярные платформы" для конструирования полифункциональных и многоцентровых молекулярных и супрамолекулярных систем. С учетом возможности стабилизации необычных степеней окисления ионов металла направленной функционализацией клатрохелатного остова эти системы могут использоваться для создания редокс-катализаторов, а также функциональных материалов и устройств молекулярной электроники и фотоники [1, 2].

Концепция "клатрохелатов" была сформулирована Бушем в 1964 году [3] и впервые реализована Бастоном и Роузе (1973 г.) для первого макробициклического трис-диоксимата кобальта (III) [4]. Открытие клатрохелатов совпало с ростом интереса к макроциклам и их комплексам, вызванным работами Педерсена (1967—1971 гг.), в которых сообщалось о синтезе краун-эфиров и их комплексов с ионами щелочных металлов [5]. В последующих работах Лена были описаны кислородсодержащие макрополициклические соединения – криптаты [6]. Результатом этих исследований стало появление новых представлений в химии, а именно: биомиметика, молекулярное распознавание, комплексы гость–хозяин. С 80-х годов прошедшего столетия по настоящее время систематические исследования макробициклических комплексов *d*-металлов проводятся в Институте общей и неорганической химии им. В.И.

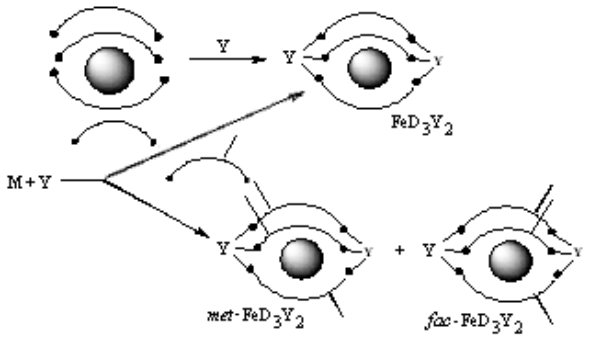
© О.А.Варзацкий, С.В.Кац, С.В.Волков , 2015

Вернадского НАН Украины. На протяжении последних 20 лет в институте разработаны методы темплатного синтеза трисдиоксиматных клатрохелатов Fe(II), Co(II), Co(III), Ru(II), содержащих в качестве апикальных сшивающих групп борфторидные, органоборные, оловохлоридные, бромидные и германийоксидные фрагменты [7, 8]. Детально исследованы физико-химические свойства этих соединений и корреляции спектральный параметр—структура—свойства [9]. Впервые получены комплексы с бинуклеирующими лигандами [10], разработаны методы молекулярного конструирования несимметричных клатрохелатов [11, 12], а также "принудительного" синтеза клатрохелатов "инертных" платиновых металлов и слабодонорных дигалогеноксимных лигандов [13, 14]. Разработаны подходы к синтезу новых клатрохелатных и псевдоклатрохелатных комплексов на основе оксимгидразонов и пиразолоксимов [15]. Обнаружены многие необычные свойства этих соединений, детально исследованы их реакции функционализации, рециклизация макробициклического остова, металлпромотируемые и редокс-реакции [16]. Зафиксировано образование ионных ассоциатов в газовой фазе, рассмотрены анион-акцепторные свойства пиразолоксимных комплексов, найдены перспективы практического применения соединений этого типа в электрокатализе и биомедицинских исследованиях [17]. Результаты этих исследований суммированы здесь для обобщения синтетических методов молекулярного конструирования клатрохелатных комплексов *d*-металлов заданной структуры и функциональности.

Принципы и методология темплатного синтеза трисдиоксиматных макробициклических комплексов *d*-металлов

Из класса конформационно-жёстких макробициклических дииминатов закономерно выделить в отдельную группу макробициклические трис-диоксиматы, в которых сильное электростатическое взаимодействие между катионом металла и отрицательно заряженным лигандом определяют характерные особенности синтеза веществ этого типа и специфику их химического поведения. В отличие от конформационно-лабильных макробициклов (криптатов, сепулкратов, саркафагинатов) макробициклические трисдиоксиматы не могут быть получены металлированием каркасного лиганда, эти лиганды не существуют без иона металла. Поэтому для синтеза таких комплексов можно использовать следующие подходы: прямой темплатный синтез; направленное конструирование путем постадийной сборки из топологически более простых предшественников; модифицирование координированного лиганда или скелетные перегруппировки комплексов, полученных прямым или направленным темплатным синтезом.

Темплатный синтез макробициклических трисдиоксиматов можно рассматривать как молекулярную самоорганизацию трех диоксимных лигандов и двух сшивающих фрагментов посредством иона металла, играющего роль матрицы. Процесс включает в себя стадию образования промежуточного немакроциклического комплекса и макроциклизацию, основанную на взаимодействии реакционноспособных оксимных групп трисдиоксиматных комплексов с кислотами Льюиса [7]. Общие стратегии синтеза приведены ниже:

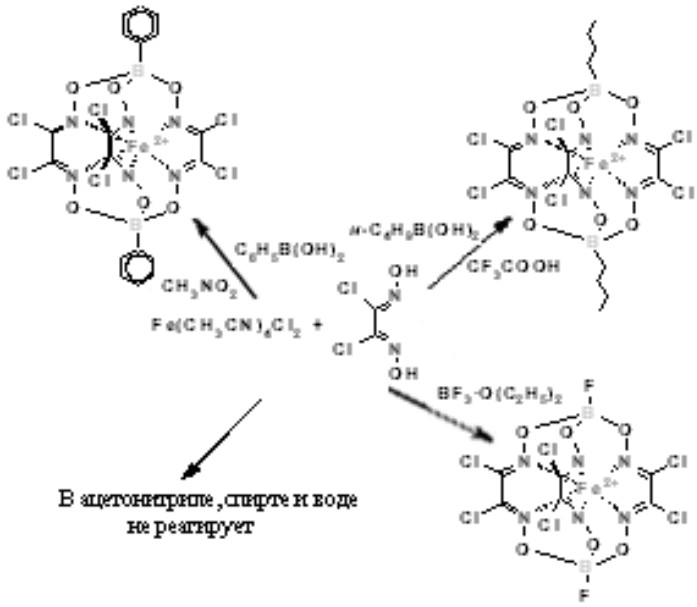


Образование конформационно-жесткой клатрохелатной полости предъявляет высокие требования к соответствующим размерам инкапсулированного иона металла и его электронному строению, что существенно ограничивает круг ионов, способных к инкапсулированию. Наиболее эффективными темплатами оказались ионы железа (II) и кобальта (II, III), а наилучшими сшивающими агентами — органические и неорганические соединения бора, в которых последний находится в тригональном окружении и является кислотой Льюиса [8].

Большое количество трис-диоксиматных клатрохелатов было получено реакцией прямого темплатного синтеза, среди них комплексы с алифатическими, ациклическими, алициклическими,

ароматическими диоксимами и с бор- и оловосодержащими апикальными группами, такими как BF, BOH, BOAlk, BAr, BAlk, $SnCl_3$ и $SnBr_3$, а также полимерные германийсодержащие клатрохелаты с различными донорными диоксиматными фрагментами [7]. Однако данный метод применим только для получения симметричных клатрохелатов.

Методы направленного темплатного синтеза клатрохелатов заданного строения несимметричных соединений, а также комплексов, содержащих реакционноспособные функциональные группы, основаны на знаниях о механизмах реакций темплатного синтеза, реакционной способности исходных лигандов, промежуточных металлокомплексов и целевых макробициклических продуктов.

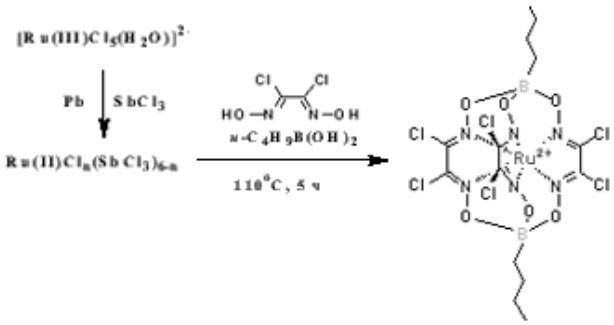


Метод "принудительного" синтеза функциональных полигалогенклатрохелатов и клатрохелатных комплексов "инертного" металла (Ru(

"Принудительный" синтез клатрохелатов сводится к самосборке макробицикла по определенному маршруту посредством активации центрального иона металла за счет образования лабильных сольватокомплексов, а также активацией сшивающего агента или α-диоксима. Под термином "принудительный" синтез понимается управление реакцией темплатного синтеза макробицикла вследствие подбора ее условий: донорно-акцепторных свойств растворителя, применения активирующих или блокирующих реагентов, связывания и удаления выделяющихся частиц и малых молекул на равновесных стадиях реакции.

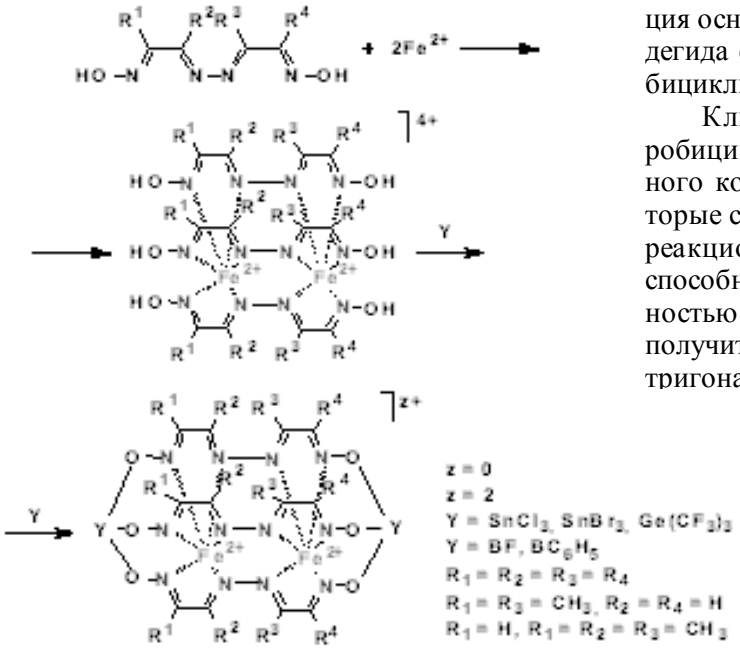
Данный подход применяли при синтезе макробициклических комплексов, содержащих слабодонорные галогеноксимные фрагменты. Используя слабодонорные и акцепторные растворители в неравновесных условиях, что обеспечивает промежуточное образование лабильных сольватокомплексов и активацию сшивающего агента, мы получили гексахлоридные клатрохелаты железа (II) с различными бор- и оловосодержащими сшивающими фрагментами в среде CF_3COOH, $BF_3{\cdot}O(C_2H_5)_2$, $SbCl_3$ и CH_3NO_2 [18] (см. схему далее).

По методу "принудительного" синтеза получены галогенидные клатрохелаты рутения (II). Кинетическая инертность исходных сольватокомплексов рутения, их способность претерпевать внутри- и межмолекулярные редокс-процессы (в том числе с участием координированных лигандов) не позволяют получать клатрохелаты рутения прямым темплатным синтезом. Поэтому синтез хлоридных клатрохелатов рутения (II) был осуществлен в жестких условиях в среде акцепторных растворителей (кипящей CF_3COOH, $BF_3O(C_2H_5)_2$ или смеси $SbCl_3$—нитрометан). Применение $SbCl_3$ в качестве растворителя позволяет активировать катион рутения (II) восстановлением $[RuCl_5(H_2O)]^{2-}$ металлическим свинцом *in situ*, непосредственно в реакционной среде [19]:



ным дихлорглиоксимом, применимы только при использовании сшивающих агентов, устойчивых к протолитической диссоциации. Для сшивающих агентов, имеющих склонность к протолитической диссоциации (в частности, фенилборной кислоты), при образовании клатрохелатного комплекса наблюдается снижение выхода продукта, обусловленное частичным разрушением сшивающего агента в ходе реакции.

Синтез новых типов макробициклических металлокомплексов бинуклеирующих лигандов. Для получения биядерных азиндиоксиматных клатрохелатов железа (II), содержащих два металлоцентра, инкапсулированных в одной полости жесткого макробициклического бинуклеирующего лиганда, применили метод прямого темплатного синтеза на матрице — ионе железа (II), исходя из предварительно синтезированного ряда азаполиеноксиматных лигандов путем сшивки бор-, олово- и германийсодержащими кислотами Льюиса [20]:



В данной реакции лимитирующей стадией является не образование немакроциклического трис-комплекса, как в случае моноядерных клатрохелатов, а реакция сшивки, которая требует использования апротонных сред и реализуется только с наиболее активными сшивающими агентами — кислотами Льюиса. Легче всего конформационно жесткие биядерные азиндиоксиматные клатрохелаты образуются в случае оловодержащего сшивающего агента, что можно объяснить увеличением угла захвата сшивающего атома оксимными группами, в результате чего предпочтительным является больший по величине и более поляризуемый атом олова (IV) по сравнению с меньшим по размеру и жестким атомом бора (III).

Молекулярный дизайн псевдомакробициклических металлокомплексов оксимгидразонатного типа, стабилизированных водородными связями, и их реакции

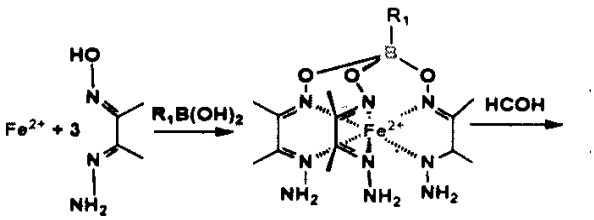
Использование α-оксимгидразонов в качестве хелатирующих лигандов привело к созданию новых металлокомплексов оксимгидразонатного типа. На первом этапе темплатной сборки образуется полуклатрохелатный комплекс с оксиборатным триподным фрагментом и тремя пространственно-ориентированными гидразонатными атомами азота. Дальнейшая макроциклизация основана на реакции конденсации формальдегида с гидразонными группами псевдомакробициклического комплекса.

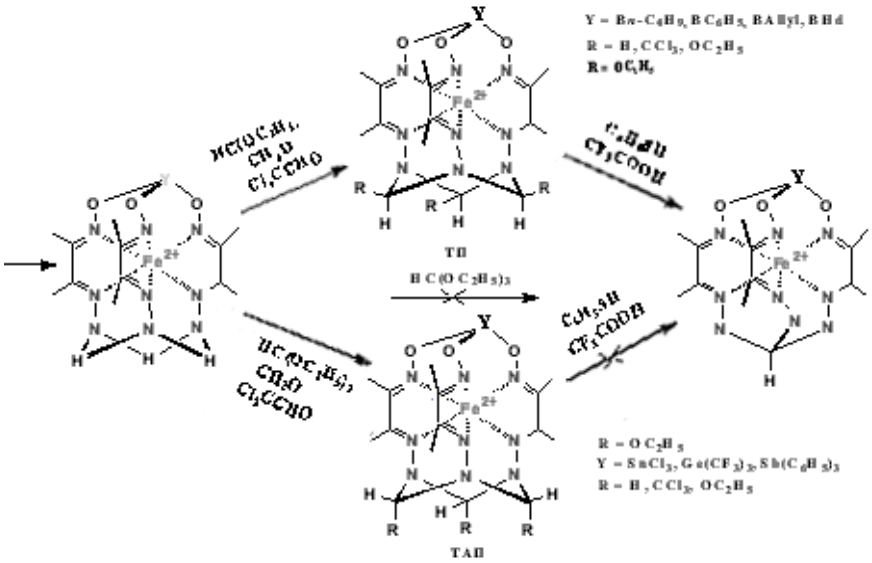
Ключевую роль в образовании псевдомакробициклической структуры оксимгидразонатного комплекса играют водородные связи, которые стабилизируют комплекс, определяют его реакционную способность и обеспечивают неспособность к координации аминогрупп. Полностью макробициклический комплекс удалось получить только для бор-сшитых комплексов с тригонально-призматической геометрией коор-

ного полиэдра.

ция рециклизации протекает постадийно, через образование промежуточного комплекса, с деалкилированным триазациклогексановым фрагментом с последующим деформилированием и макроциклизацией с образованием триподного сшивающего фрагмента. Реакция происходит под действием тиофенола в присутствии сильной кислоты, которая активирует алкоксигруппу, подвергающуюся нуклеофильной атаке тиофенолом (см. схему ниже).

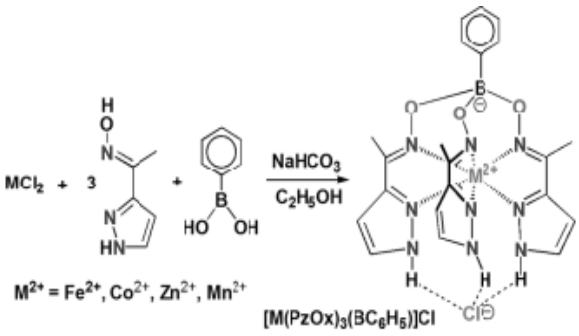
Для олово-, германий- и сурьмасодержащих комплексов с тригонально-антипризматической геометрией ни прямым синтезом, ни путем рециклизации этот тип макробициклов получить не удалось [21].





Молекулярный дизайн гибридных псевдомакробициклических металлокомплексов

Использование 3-ацетилпиразолоксима в качестве хелатирующего лиганда привело к созданию нового типа гибридных псевдомакроциклических металлокомплексов с такими *d*-металлами, как Fe(II), Co(II), Mn(II) и Zn(II). Выбор лиганда обусловлен наличием трех линейно расположенных донорных атомов азота различной природы и сопряженной системы двойных связей, что делает его "координационно-центровым" аналогом α-диоксимов и оксимгидразонов. Реакцию проводили по методу прямой темплатной сшивки 3-ацетилпиразолоксима, борсодержащего сшивающего фрагмента на матрице из иона металла. Важным условием для синтеза данных комплексов оказалось наличие аниона хлора, что можно объяснить их галогенид-рецепторными свойствами. Синтез псевдоклатрохелатных трис-пиразолоксиматов приведен на схеме :



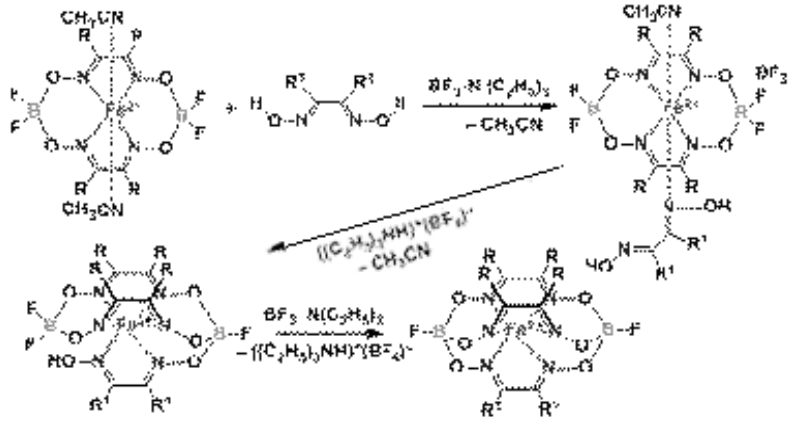
Особенностью псевдоклатрохелатных трис-пиразолоксиматов является наличие псевдоапикальной группы $(NH)_3$...Cl, сформировавшейся в результате водородного связывания аниона хлора ион-рецепторным трис-пиразольным фрагментом. Следует отметить, что комплексы Fe(II), Co(II) и Mn(II) оказались высокоспиновыми, что не характерно для трис-диоксиматных макробициклических комплексов. Это можно объяснить лабильностью трис-пиразольного фрагмента, благодаря которой псевдочастички способны расширяться и сжиматься вдоль псевдооси вращения C_3, что позволяет инкапсулировать ионы металлов с немного большим радиусом в высокоспиновом состоянии [22].

Методы направленного темплатного синтеза несимметричных трисдиоксиматных комплексов *d*-металлов

Несмотря на удобство и простоту прямого темплатного синтеза этот метод позволяет получать макробициклические комплексы только симметричного строения. Реакции модификации и функционализации клатрохелатного лиганда существенно расширяют сферы применения клатрохелатов, однако требуют более конструктивного и многостадийного подхода. Исходя из общего строения клатрохелатов модификацию клатрохелатного остова можно проводить двумя способами: введением нового реберного фрагмента в клеточный каркас комплекса (реберно-несимметричные клатрохелаты) либо замещением одного из апикальных фрагментов на другой (апикально-несимметричные клатрохелаты).

Синтез рёберно-несимметричных клатрохелатов Fe(II) методом постадийной сборки макроцикла. Для синтеза реберно-несимметричных клатрохелатов состава FeD_2DY_2 разработан метод постадийного направленного синтеза с использованием предшественника макроциклического плоскоквадратного бис-диоксимата $FeD_2(BR)_2L_2$. Синтез провели в две стадии: на первой прямым темплатным синтезом из комплекса

$Fe(DH)_2Py_2$ в присутствии акцепторных лигандов (в частности, ацетонитрила) выделили плоскоквадратный комплекс. В этой реакции ацетонитрил играет роль блокирующей защитной группы, которая препятствует легко протекающей реакции симметризации макроциклических соединений в клатрохелат $FeD_3(BR)_2$. На второй стадии макроциклический продукт конденсировали с диоксимом D' с образованием целевого макробициклического комплекса $FeD_2D'(BR)_2$:



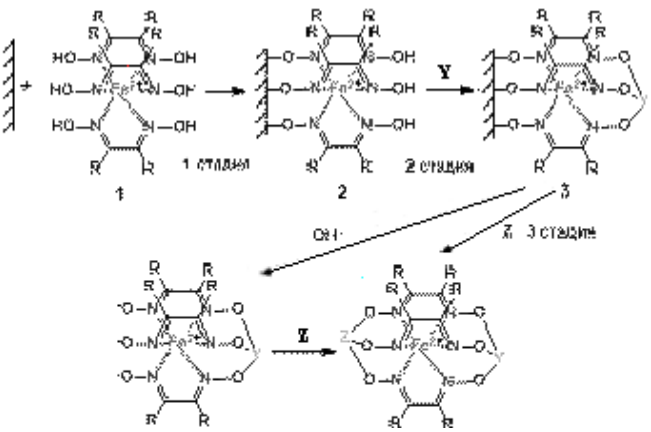
Направление и маршрут реакции определяются следующими условиями: активацией макроциклического комплекса с образованием координационно-ненасыщенного соединения; повышением донорной способности вводимого в реакцию α-диоксима путем депротонирования; активацией связи B–F исходного макроциклического комплекса под действием кислоты Льюиса; эффективным связыванием выделяющихся в ходе реакции фторид-ионов. Реакция протекает под действием комплекса BF_3 с третичным алифатическим амином (например, с $(C_2H_5)N(изо\text{-}C_3H_7)_2$), являющимся одновременно акцептором фторид-иона (кислотой Льюиса), активирующим связь B–F в апикальной группе макроцикла, акцептором водорода (основанием Льюиса), активирующим α-диоксим, и акцептором выделяющегося HF. Для этой реакции необходимо также применение полярных слабодонорных растворителей (например, нитрометана) и удаление образующегося ацетонитрила азеотропной отгонкой.

Развитие этой методологии позволило получить не только комплексы с различающимися алифатическими и ароматическими α-диоксимами, но и осуществить реакции для диоксимов с низкими донорными способностями (хлор-, дихлор-, дибром- и дииодглиоксимов), что открывает путь к получению монореберно-функционализированных клатрохелатов [23—25].

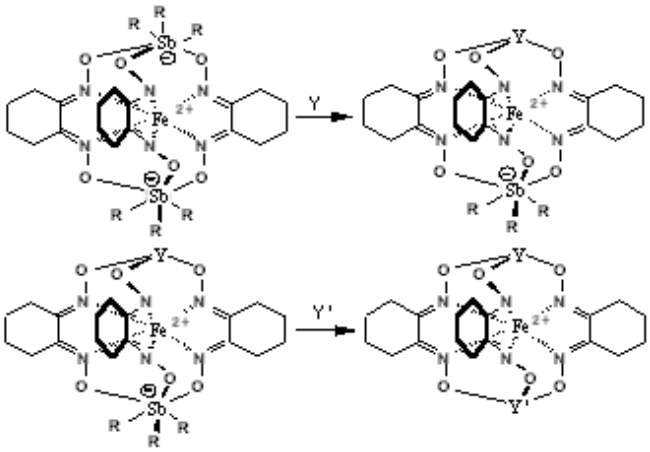
Синтез апикально-несимметричных клатрохелатов Fe(II) на основе топохимических реакций на поверхности элементоксимных матриц. Для синтеза апикально-несимметричных клатрохелатов был разработан метод направленного синтеза постадийной сборкой на поверхности элементоксидных подложек с использованием элементоксидной матрицы как носителя для твердофазного синтеза и, одновременно, гопохими ческой защитной груп- пы. В качестве матрицы лучше всего применять гидроксид алюминия, по- лученный в результате гидролиза *изо*-пропилата алюминия (см. схему ниже).

Полуклатрохелатный (лакунарный) комплекс 4, который образуется при деструкции матрицы под действием водной щелочи, достаточно стабилен реакции и может быть экстрагирован -бутиламмониевой соли. Под действием сшивающих агентов он легко образу- несимметричные клатрохелаты 5. Лакунарные комплексы такого типа не удается получить прямым синтезом из-за их лабильности и высокой склонности к диспропорционированию в условиях реакции. Таким способом синтезировали ряд клатрохелатов железа с неэквивалентными апикальными группами: $FeNx_3(BC_6H_5)(BF)$, $FeDm_3$-$(BC_6H_5)(BF)$, $FeBd_3(BF)(Bн C_4H_9)$, $((Bн\text{-}C_4H_9)_4N)[FeNx_3$ -$(BC_6H_5)(SnCl_3)]$ [23].

Синтез апикально-несимметричных клатрохелатов Fe(II) по реакции постадийного переметаллирования симметричных клатрохелатов с лабильными органосурмьяными группами. Исследование клатрохелатов с органосурьмяными апика-



льными группами показало, что они гораздо легче вступают в реакцию переметаллирования, чем их бор- и оловосодержащие аналоги. Кроме этого, сурьмяно-сшитые клатрохелаты являются единственными из известных сегодня клатрохелатных комплексов, способных постадийно обменивать апикальные группы. Таким образом, рассматривая сурьмасодержащие клатрохелаты в качестве синтонов защищенного трисдиоксиматного фрагмента, можно постадийно осуществлять направленный синтез макробициклических комплексов с неэквивалентными апикальными фрагментами:



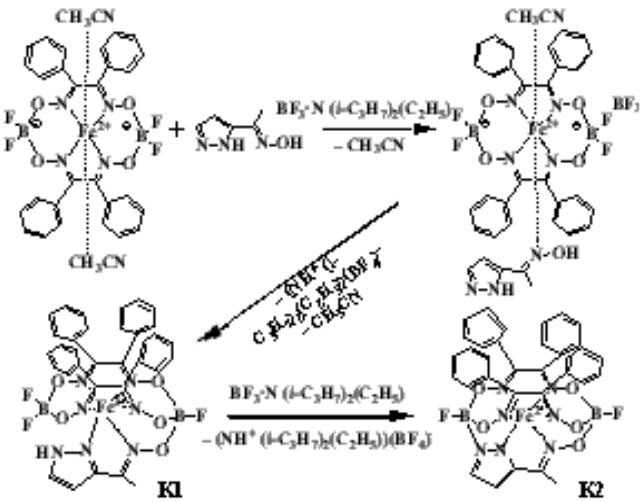
Следует отметить, что такой синтез несимметричных клатрохелатов можно проводить, поочередно добавляя сшивающие агенты, в достаточно мягких условиях (комнатная температура, растворитель — смесь метанола и хлористого метилена), что позволяет использовать их для синтеза полифункциональных комплексов с реакционноспособными группами. В частности, так был получен клатрохелат с гидроксиборатным заместителем в апикальном фрагменте [26].

Синтетические подходы к конструированию гибридных клатрохелатных комплексов

Химические и структурные свойства трисдииминатных клатрохелатов, особенности синтеза, а также широкие возможности направленной функционализации реберных и апикальных фрагментов позволяют рассматривать их как "молекулярную платформу" для дизайна многоцентровых гибридных молекулярных систем, функциональных материалов и элементов молекулярной электроники. Особый интерес вызывает возможность варьирования структуры и физико-химических свойств образующихся соединений путем введения структурных элементов, характерных для других классов соединений. С этой целью были разработаны подходы к направленному конструированию гибридных клатрохелатных комплексов.

Разработанные ранее методы направленного синтеза клатрохелатов были использованы для дизайна новых гибридных комплексов клатрохелатного типа методом постадийной темплатной сборки, а также функционализацией клатрохелатного остова комплексов, содержащих реакционноспособные апикальные и реберные группы.

Клатрохелато-скорпионаты. Для создания нового гибридного макробициклического комплекса клатрохелатно-скорпионатного типа использовали метод направленного темплатного синтеза, который ранее применяли для получения реберно-несимметричных клатрохелатов. Особенностью данной макробициклической системы является наличие реберного пиразолоксимного фрагмента в составе макроцикла. Синтез основан на конденсации плоского макроциклического предшественника бис(α-бензилдиоксимата) железа (II) $[Fe(Bd)_2(BF_2)_2(CH_3CN)_2]$ с хелатирующим лигандом 3-ацетилпиразолоксимом в присутствии комплекса BF_3 с пространственно-затрудненным амином $(C_2H_5)N(изо\text{-}C_3H_7)_2$ и нитрометаном в качестве слабодонорного растворителя. Далее приводим схему синтеза реберно-несимметричного клатрохелата (К2) и лакунарного интермедиата (К1):



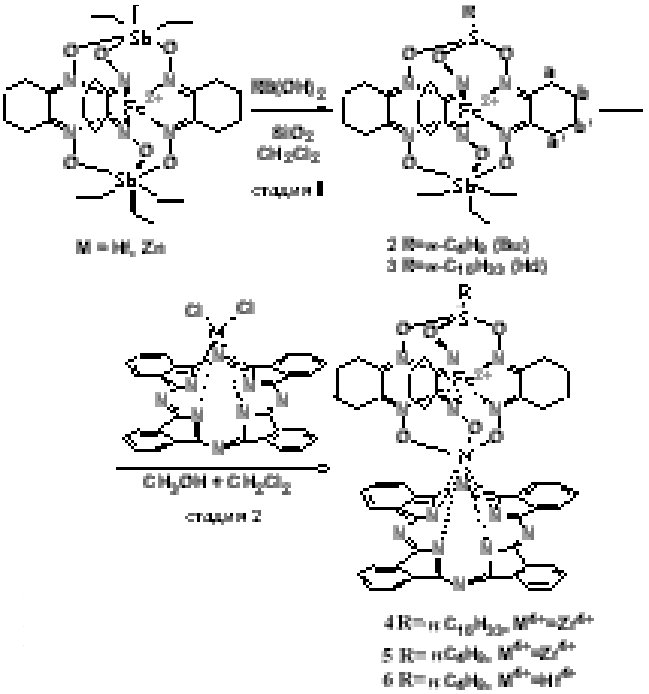
В отличие от аналогичного циклоприсоединения α-диоксимов реакция с пиразолоксимом

протекает в две стадии: сначала образуется связь B–O, затем –B–N, а при 70—80 °C — промежуточный продукт частичного присоединения лиганда по оксимной группе, который выделен хроматографически. При дальнейшем кипячении реакционной смеси образуется полностью макробициклический продукт. Это свидетельствует о том, что образование пиразолборатного фрагмента требует более жестких условий по сравнению с оксиборатным, что объясняет неудачные попытки получить скорпионаты с реакционноспособными оксимными группами. В этой схеме впервые реализовано образование пиразолил-боратного фрагмента после координации пиразола к атому металла, тогда как в хорошо известных пиразол-боратных комплексах предварительно синтезируется хелатирующий борсодержащий лиганд, а затем координируется ион метала [27, 28].

Фталоцианино-клатрохелаты. Способность сурьмасодержащих комплексов к постадийному обмену апикальными группами позволяет получить клатрохелаты, содержащие нестандартный апикальный фрагмент и недоступные для получения прямым темплатным синтезом. С использованием в качестве сшивающих агентов фталоцианинов дихлороциркония (IV) и дихлорогафния (IV) были получены первые гибридные фталоцианиноклатрохелаты, содержащие фталоцианиновый фрагмент в составе апикальной группы. Реакция протекает через стадию образования бор-сурьмасшитого клатрохелата, который обеспечивает стабилизацию макроциклического остова (см. схему далее).

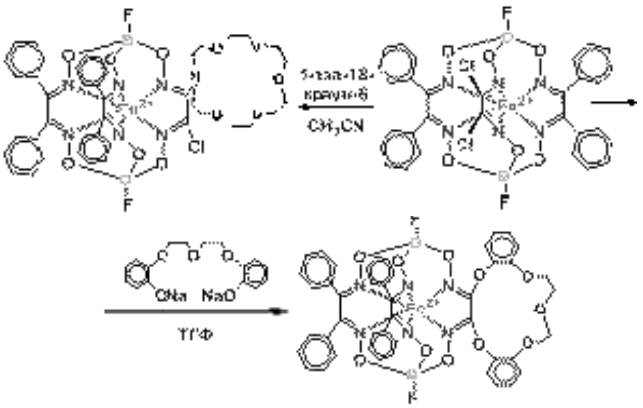
Гибридные комплексы проявляют свойства, характерные как для клатрохелатов, так и для фталоцианинов [29, 30].

Краун-клатрохелаты. Введение реакционноспособных галогенсодержащих реберных фрагментов в макробициклическую структуру клатрохелатов открывает пути к синтезу функционализированных и политопных систем с использованием реакций нуклеофильного замещения. Причем и ди-, и гексагалогенидные клатрохелаты, содержащие подвижные атомы галогена в *орто*-положениях, являются естественным темплатом для синтеза политопных комплексов. Как электрофильные функционализированные макробициклы, галогенсодержащие клатрохелаты легко вступают в реакцию нуклеофильного замещения



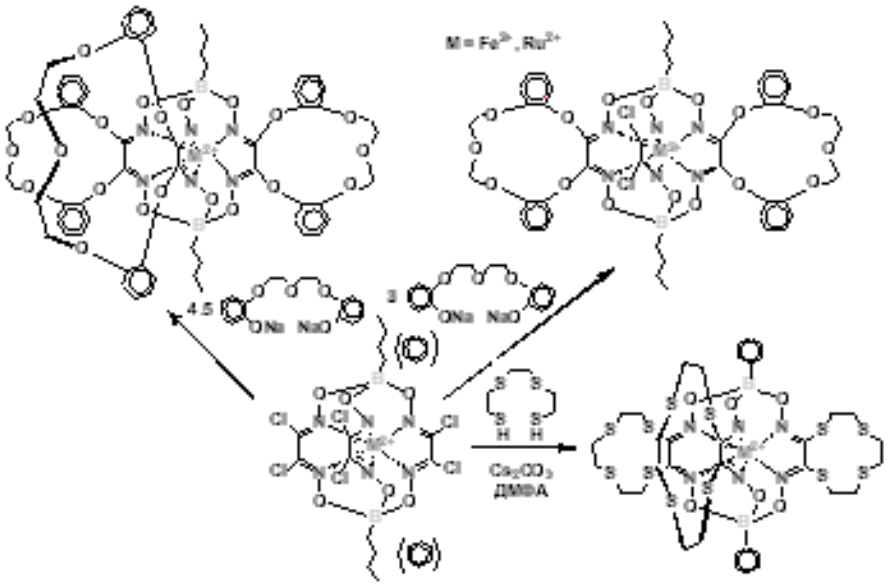
краун- и тиокраун-эфирные фрагменты в составе клатрохелатного остова, что делает их перспективными синтонами для конструирования молекулярных рецепторов. Так, реакцией нуклефильного замещения был получен политопный комплекс, содержащий единственный аза-краун-эфирный фрагмент и второй реакционноспособный атом хлора [31].

Для синтеза дитопного краун-клатрохелатного комплекса использовали подход “межфазно-темплатного” синтеза (см. схему ниже): введение в смесь дихлорзамещенного клатрохелата и натриевой соли *бис*-(2-(*о*-оксифенокси)диэтилового) эфира хлорида тетрабутиламмония в качестве межфазного переносчика, способствующего образованию хорошо растворимой тетрабутиламмо-



нийной соли натриевого комплекса *бис*(2-(*о*-оксифенокси)диэтилового) эфира.

Этот же подход был распространен на гексахлорзамещенные клатрохелаты железа и рутения (II) [18]:



ВЫВОДЫ. Представлены основные подходы и пути синтеза и молекулярного дизайна сравнительно нового класса макроциклических соединений — клатрохелатов. Развитие таких методов, как направленный и "принудительный" темплатный синтез привели не только к значительному увеличению доступных и функционализированных комплексов, но и существенно расширили количество структурных типов данного класса соединений. Возможности направленного темплатного синтеза и функционализация макробициклического остова N,O,S,C-нуклеофильным замещением моно- и полигалогенсодержащих клатрохелатов позволяет создавать различные типы реберно-функционализированных клатрохелатов и их производных, которые могут представлять интерес в качестве биологически активных молекул. Так, монореберно-функционализированные клатрохелаты железа — производные мета- и парамеркаптобензойной кислоты проявляют ингибирующую активность в транскрипции Т7 РНК полимеразы [32], тиофосфорилсодержащие комплексы оказались эффективными катализаторами в реакции Сузуки [33]. Кроме этого, выяснилось, что бис-клатрохелаты железа являются агентами, подавляющими процесс агрегации белковых молекул [34], высокоспиновые клатрохелаты железа, кобальта и марганца (гексахлорзамещенные трис-диоксиматы и трис-пиразолоксиматы) рассматриваются в качестве перспективных магнитных зондов для изучения структуры биомолекул, а гибридный трис-пиразолоксимат кобальта — как мономолекулярный магнит [35].

Поиск подходов и применение уже разработанных методов молекулярного конструирования комплексов клатрохелатного типа и гибридных структур на их основе открывают путь к созданию молекулярных структур и материалов с заданными свойствами для практического применения в различных областях науки и техники и при биомедицинских исследованиях.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто основні методи синтезу клатрохелатів: прямий темплатний та "примусовий" синтез макробіциклічних комплексів "інертних" *d*-металів, синтез клатрохелатів на основі слабкодонорних (дигалогендіоксимів) та бінуклеюючих лігандів, синтез псевдомакробіциклічних комплексів на основі оксимгідразонів та піразолоксимів. Представлено методи постадійного темплатного складання для синтезу несиметричних каркасних макробіциклічних сполук з нееквівалентними реберними групами, синтезу клатрохелатів із застосуванням реакцій переметалювання апікальних груп і з використанням поверхні металоксидних матриць в якості топохімічної захисної групи. Для встановлення складу, будови і структури сполук використано елементний аналіз, спектральні методи (ЯМР-, електронну, інфрачервону та мас-спектрометрію), і для більшості з них визначено структуру прямим рентгеноструктурним аналізом монокристалів. У представлених методах були досягнуті високі виходи цільових продуктів, селективність реакцій дозволяла, в основному, виділяти продукт без хроматографічного розділення.

Ключові слова: макроциклічні трис-діімінати *d*-металів, клатрохелати, темплатний синтез, "примусовий" синтез сольватокомплексів, спрямований темплатний синтез, псевдоклатрохелатні комплекси, біядерні клатрохелати, фталоціанінокатрохелати, реакції перемитилювання апікальних груп.

SUMMARY. Describes the main methods for the synthesis of clathrochelates: direct template and "forced" synthesis of macrobicyclic complexes of “inert” *d*-metals, synthesis of binuclear complexes and clathrochelates based on the ligands with weak donor properties (dihalogendioximes), the synthesis of pseudomacrobicyclic complexes based on oximehydrazones and pyrazoloximes. There are also provided the methods of stepwise template assembly for the synthesis of unsymmetrical frame macrobicyclic compounds with non-equivalent apical and rib groups by remetallation apical groups, stepwise framework assembly and application of surface metaloxide matrices as topochemical protective group. The composition and structure of molecules were determined by elemental analysis, by the complex of spectral methods (NMR-, UV-Viz, infrared and mass-spectrometry). In the described reactions the high yields were reached and the selectivity of these reactions made possible to purificate the target products without the use of chromatography in most cases.

Keywords: macrocyclic tris-diiminates of *d*-metals, clathrochelates, template synthesis, "forced" synthesis of solvatocomplexes, aimed template synthesis, psevdoclatrochelates complexes, dinuclear clathrochelates, phtalotsianine clathrochelates, transmetallation reaction apical groups.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Voloshin Y.Z., Dolganov A.V., Varzatskii O.A. et al.* // Chem. Commun. -2011. -**47**, № 27. -P. 7737—7739.
2. *Voloshin Y.Z., Belov A.S., Vologzhanina A.V. et al.* // Dalton Trans. -2012. -**41**, № 20. -P. 6078—6093.
3. *Busch D.H.* // Rec. Chem. Progr. -1964. -**25**. -P. 107—126.
4. *Boston D.R., Rose N.J.* // J. Amer. Chem. Soc. -1973. -**95**, № 13. -P. 4163—4168.
5. *Pedersen C.J.* // Ibid. -1967. -**89**, № 10. -P. 2495—2496.
6. *Lehn J.-M.* // Struct. Bond. -1973. -**16**. -P. 1.
7. *Костромина Н.А., Волошин Я.З., Назаренко А.Ю.* Клатрохелаты: синтез, структура, свойства. -Киев: Наук. думка, 1992.
8. *Voloshin Y.Z., Kostromina N.A., Kramer R.* Clathrochelates: synthesis, structure and properties. -Amsterdam: Elsevier, 2002.
9. *Волошин Я.З.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -М.,1993.
10. *Ткаченко Е.Ю.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 2002.
11. *Варзацкий О.А.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1999.
12. *Коробко С.В.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 2005.
13. *Варзацкий О.А.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Киев, 2007.
14. *Пальчик А.В.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 2005.
15. *Kats S.V., Varzatskii O.A., Penkova L.V. et al.* // Макрогетероциклы. -2014. -**7**, № 1. -P. 34—39.
16. *Шульга С.В.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 2012.
17. *Шульга С.В., Варзацкий О.А., Волков С.В. и др.* // Укр. хим. журн. -2011. -**77**, №7. -С. 3—6.
18. *Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Kron T.E. et al.* // Inorg. Chem. -2000. -**39**. -P. 1907—1918.
19. *Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Kron T.E. et al.* // Dalton Trans. -2002. -**6**. -P. 1203—1211.
20. *Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Tkachenko E.Y. et al.* // Inorg. Chim. Acta. -1997. -**255**, № 2. -P. 255—268.
21. *Stash A.I., Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A. et al.* // Ibid. -1999. -**284**, № 2. -P. 180—190.
22. *Varzatskii O.A., Penkova L.V., Kats S.V. et al.* // Ibid. -2014. -**53**, № 6. -P. 3062—3067.
23. *Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Palchik A.V. et al.* // Polyhedron. -1998. -**17**, № 25–26. -P. 4315—4326.
24. *Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Denisenko I.N. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. -2013. -**17**. -P. 3178—3184
25. *Varzatskii O.A., Shul’ga S.V., Voloshin Y. Z. et al.* // Dalton Trans. -2014. -**43**. -P. 17943—17948.
26. *Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Korobko S.V. et al.* // Inorg. Chim. Acta. -2004. -**357**, № 1. -P. 3187—3204.
27. *Varzatskii O.A., Kats S.V., Penkova L.V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. -2013. -**12**. -P. 1987—1992.
28. *Trofimenko S.* Scorpionates: The Coordination Chemistry of Poly (pyrazolyl) borate Ligands. -London: Imperial College Press, 1999.
29. *Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Volkov S.V. et al.* // Inorg. Chem. -2005. -**44**. -P. 822—824.
30. *Varzatskii O.A., Voloshin Y.Z., Nemykin V.N. et al.* // Ibid. -2012. -**51**. -P. 8362—8372.
31. *Voloshin Y.Z., Zavodnik V.E., Varzatskii O.A. et al.* // Dalton Trans. -2002. -**6**. -P. 1193—1202.
32. *Novikov V.V., Varzatskii O.A., Negrutska V.V. et al.* // J. Inorg. Biochem. -2013. -**124**. -P. 42—45.
33. *Artyushin O.I., Odinets I.L., Matveeva E.V. et al.* // Dalton Trans. -2014. -**43**, № 25. -P. 9677—9689.
34. *Kovalska V.B., Varzatskii O.A., Volkov S.V. et al.* // Bioorg. Med. Chem. -2014. -**22**, № 6. -P. 1883—1888.
35. *Novikov V.V., Varzatskii O.A., Nelyubina Y.V. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. -2015. -**137**, № 31. -P. 9792—9795.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 04.09.2015

УДК 543.51:546.(831+832):667.287.5

В.Я.Черний, И.Н.Третьякова, Я.М.Довбий, С.В.Волков

СИНТЕЗ ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ *d*- И *f*-МЕТАЛЛОВ *

Рассмотрены методы синтеза макроциклических комплексов фталоцианинов и их аналогов с *d*- и *f*-металлами. Обсуждены особенности их строения, влияние природы центрального атома, периферических и внеплоскостных заместителей на физико-химические свойства. Показана возможность их модификации введением заместителей как на периферию макроцикла, так и к центральному атому металла. Приведены методы синтеза бис(8-оксихинолинато)фталоцианинов циркония и гафния.

Ключевые слова: фталоцианиновые комплексы, *d*-металлы, *f*-металлы, синтез, ПМР, ЭСП.

ВВЕДЕНИЕ. Макроциклические соединения играют важную роль в химии, биологии и медицине, а также в создании новых высокотехнологичных материалов. К ним относятся фталоцианины и их аналоги — нафталоцианины, тетраазапорфирины и другие, способные образовывать комплексы с большинством металлов Периодической системы Д.И.Менделеева. Макроциклический эффект, электронные эффекты координации, влияние функциональных заместителей на фотофизические, электрохимические и биологические свойства обусловливают научный интерес к этим соединениям, а их использование как фотосенсибилизаторов, электрокатализаторов, сенсоров, элементов нелинейной оптики и других материалов стимулирует поиск новых методов синтеза и исследование физико-химических свойств, открывающих перспективные пути их применения.

Исследования фталоцианиновых комплексов и их аналогов в ИОНХ НАН Украины начали проводить в середине 80-х годов прошлого века под руководством профессора Н.А.Костроминой. С 90-х годов работы по химии фталоцианиновых соединений выполняются в отделе академика НАН Украины С.В.Волкова. Так, в 1988 году Н.Б.Субботиным была защищена диссертация по теме “Синтез, структура и свойства фталоцианинов РЗЭ” [1]. В ней описаны разработанные им методы синтеза фталоцианинов путем спекания реагентов: синтез безметального фталоцианина (*а*), безметального фталоцианина с заместителями на периферии макроцикла [2], а также некоторых смешанолигандных монофталоцианинов РЗЭ (*б*) (β-дикетонато-, ацетато-) [3—6] и дифталоцианинов РЗЭ (*в*) несимметричного строения [7]:

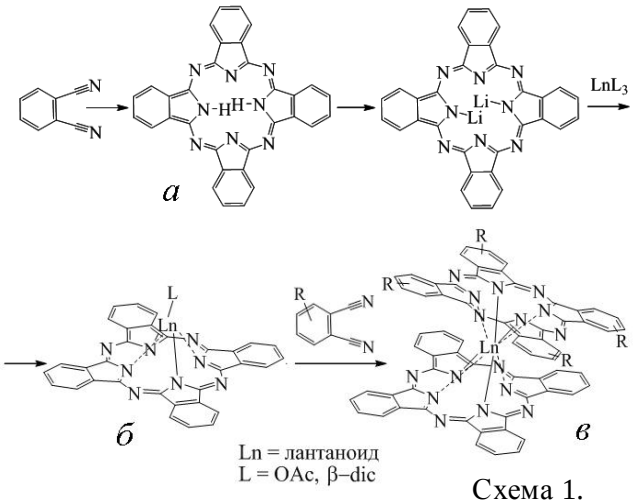


Схема 1.

Установлено, что в ряду монофталоцианинов РЗЭ его природа не влияет на положение полос в ЭСП [6]. Для дифталоцианинов РЗЭ исследовано влияние нарушения симметрии на ЭСП. Спектрально-электрохимические исследования монофталоцианинов РЗЭ позволили предложить их в качестве катодно-активных материалов для литиевых ХИТ и электрохромных материалов [5].

Продолжением этой темы были работы В.Н. Немыкина, направленные на синтез ряда смешанолигандных монофталоцианиновых комплексов [8]. Им получены моно- (практически для всех РЗЭ) [6] и динафтодибензопорфиразиновые

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проектов УНТЦ-НАНУ № 5508 и 5972.

© В.Я.Черний, И.Н.Третьякова, Я.М.Довбий, С.В.Волков, 2015

комплексы (Eu, Dy) [9, 10], впервые синтезированы смешанолигандные монотетраазапорфириновые комплексы (Lu, Eu) [11]. Для получения несимметричных соединений и их аналогов разработан метод направленного синтеза, состоящий в том, что при взаимодействии двух нитрилов, один из которых имеет объемные группы в орто-положениях к нитрильным, образуется нестатистическая смесь несимметричных соединений [12]. В случае использования тетрафенилфталодинитрила (схема 2) выходы фталоцианиновых комплексов уменьшаются в следующей последовательности: AAAA>AAAB>ABAB>AABB>ABBB, а комплекс BBBB (перфенилфталоцианин) не образуется вообще. Если в качестве исходного динитрила (A) взят фталодинитрил, то продукт AAAA представляет собой нерастворимый незамещенный фталоцианин, который легко удаляется из реакционной смеси. Остальные четыре продукта существенно отличаются по своим свойствам и разделяются с помощью хроматографии [13, 14].

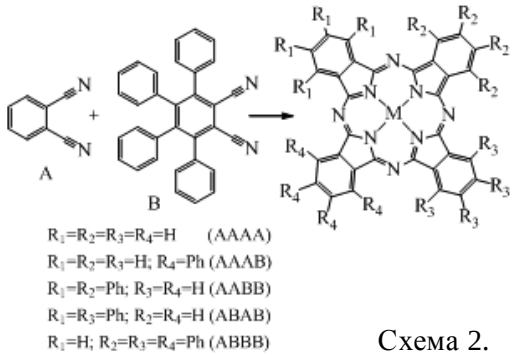


Схема 2.

Введение различных заместителей в макроциклические лиганды несимметричных бис-макроциклических комплексов РЗЭ и актиноидов позволяет варьировать их окислительно-восстановительные потенциалы, что открывает возможность их применения в электро- и хемиохромных сенсорных устройствах [10].

Были разработаны также простые методы синтеза фталоцианиновых комплексов с использованием метоксида натрия в тетрагидрофуране, органических восстановителей [15], дисперсного железа [16], алканоатов металлов в качестве реакционной среды и доноров ионов металла [17]. Это позволило получать фталоцианиновые комплексы в более мягких, чем по классическим методам, условиях. Предложен темплатный синтез фталоцианиновых комплексов при комнатной температуре (обычно подобные реакции проводят при $t > 130$ ^{o}C), что дает возможность получать комплексы из низкоустойчивых динитрилов [18]. Исходя из тетрахлоридов металлов, разработан новый метод синтеза дихлоридных комплексов фталоцианинатов титана, циркония и гафния, который заключается во введении в реакционную смесь соединения, легко подвергающегося хлорированию, в результате чего не происходит хлорирование макроцикла [19, 20].

Работы по синтезу фталоцианиновых комплексов с периферическими заместителями нашли продолжение в синтезе гетероядерных платиносодержащих комплексов В.М.Мыцыком с сотрудниками [21—23]. Известно, что фталоцианиновые соединения применяются в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической противоопухолевой терапии. Идея работы заключалась в комбинации фотодинамической активности фталоцианиновых фотосенсибилизаторов с высокой способностью к селективному накоплению в злокачественных образованиях некоторых комплексов платины с высокой противоопухолевой активностью. Были разработаны методы синтеза новых, фотодинамически и каталитически активных фталоцианиновых комплексов алюминия, кобальта и цинка, содержащих на периферии макроцикла различные донорные группы и гетерополиядерные комплексы с цито-статическими платиносодержащими фрагментами.

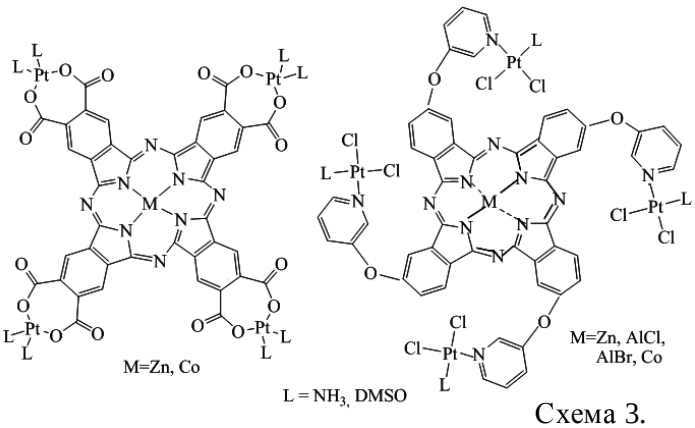


Схема 3.

При исследовании спектральных свойств ацетатных, бета-дикетонатных и бис-фталоцианинов РЗЭ обнаружено влияние внеплоскостного ли-

ганда на характер электронных спектров поглощения (ЭСП) комплексов. Более детально это влияние исследовано на примере аксиально-координированных комплексов фталоцианина железа [24]. Установлена селективность аксиальной координации фталоцианина железа (II) в реакциях с первичными, вторичными и третичными аминогруппами полифункциональных аминов. Показано, что бис-аксиально-координованированные комплексы с алифатическими аминами менее устойчивы по сравнению с их гетероциклическими аналогами, а в ряду комплексов с алифатическими аминами обнаружено влияние электронных и стерических свойств лигандов не только на положение полос в ЭСП, но и на квадрупольное расщепление в мессбауэровских спектрах и химический сдвиг протонов аминогруппы в ПМР. Полученные корреляции позволили прогнозировать направление изменения спектральных характеристик в бис-аксиально-координированных комплексах фталоцианина железа в зависимости от природы аксиального лиганда [25—27].

Перспективным подходом к синтезу новых фталоцианиновых комплексов оказалось использование способности центрального атома металла с высокими координационными числами связывать дополнительные лиганды вне плоскости макроцикла. Следует отметить, что такие соединения, например, ацетатные и дикетонатные комплексы фталоцианинов РЗЭ и их аналогов были известны и ранее [6, 8, 11], но их направленный синтез не проводился, внеплоскостной лиганд всегда вводился на стадии сборки макроцикла. Нами была предложена реакция обмена атомов хлора, оксо-, гидрокси- или других внеплоскостных лигандов во фталоцианиновых комплексах циркония и гафния в среде апротонных растворителей для получения новых соединений [28—30]. Особенностью этого метода является возможность введения свободных β-дикетонов, β-кетоэфиров, алифатических карбоновых кислот, замещенных пирокатехинов и салициловых кислот в реакцию с фталоцианинами циркония и гафния, что позволяет легко синтезировать ряд новых координационных соединений в одну стадию. Эти комплексы можно получить не только в апротонных средах, но и в протонных, например, в воде [31, 32].

Таким образом, была установлена возможность синтеза внеплоскостно-координированных комплексов фталоцианинов циркония и гафния с достаточно широким кругом лигандов. Подобные комплексы с азотсодержащими хелатирующими лигандами на сегодняшний день описаны не были. Способность 8-оксихинолина образовывать со многими катионами металлов хелаты позволила использовать его в качестве внеплоскостных лигандов для синтеза новых фталоцианиновых комплексов. Ниже приведена схема синтеза бис(8-оксихинолинато)фталоцианинов циркония и гафния путем реакций обмена пеларгонатных лигандов в апротонной среде и хлоридных — в водной:

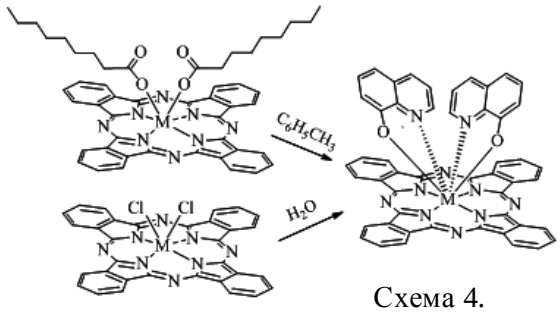
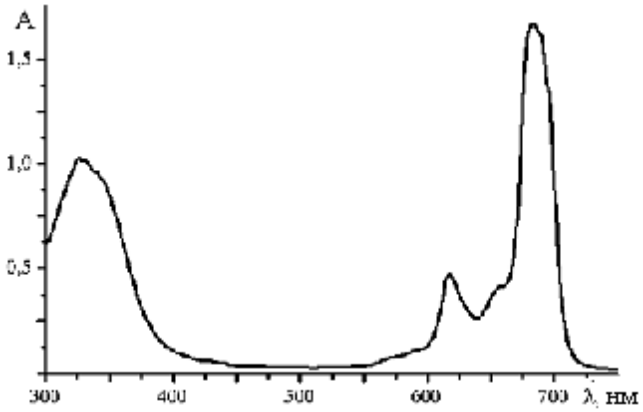


Схема 4.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Бис(8-оксихинолинато)фталоцианины циркония и гафния представляют собой мелкокристаллические вещества темно-синего цвета. Их состав и строение установлены элементным анализом и ПМР-спектроскопией. По данным ПМР-спектроскопии два лиганда присоединяются в цис-положение к центральному атому металла фталоцианинового макроцикла. Следует отметить, что по сравнению с бис-β-дикетонатными комплексами фталоцианинов циркония и гафния, ПМР-спектры полученных комплексов имеют более сложную морфологию в области ароматических протонов. Это может быть связано с наличием взаимодействия между двумя ароматическими системами — фталоцианинового макрокольца и двух 8-оксихинолинатных внеплоскостных лигандов.

Электронные спектры поглощения синтезированных комплексов являются типичными для фталоцианиновых комплексов. Они характеризуются *B*-полосами в области 342 нм, *Q*-полосами в области 682 нм и ее сателлитами — 616 нм (рисунок). Уширение *Q*-полосы свидетельствует о понижении симметрии молекулы в результате присоединения двух 8-оксихинолинатных ли-

гандов в цис-положение относительно фталоцианинового макроцикла.



ЭСП бис(8-оксихинолинато)фталоцианина циркония в толуоле.

Синтез путем реакции обмена внеплоскостных карбоксилатных лигандов. 307 мг (0.3 ммоль) дипеларгонатофталоцианина циркония или 335 мг (0.3 ммоль) дипеларгонатофталоцианина гафния растворяли при нагревании в 4 мл толуола. В смесь добавляли 110 мг (0.76 ммоль) 8-оксихинолина, растворенного в 3 мл толуола, и кипятили с обратным холодильником на протяжении 2.5 ч. Реакционную смесь оставляли на ночь, затем доводили до кипения, добавляли 3 мл гептана, охлаждали и фильтровали. Дважды промывали гептаном на фильтре и перекристаллизовывали из 3 мл толуола. Фильтровали, 2 раза промывали гептаном и метанолом на фильтре, а затем сушили в вакууме при 50 °С. Выход бис(8-оксихинолинато)фталоцианина циркония 230 мг (77 %), бис(8-оксихинолинато)фталоцианина гафния — 245 мг (75 %).

Синтез в водной среде. В 223 мг (0.3 ммоль) дихлоридофталоцианина циркония или 251 мг (0.3 ммоль) дихлоридофталоцианина гафния и 145 мг 8-оксихинолина (1 ммоль) добавляли 10 мл воды и 0.2 мл пиридина. Смесь при постоянном перемешивании кипятили с обратным холодильником на протяжении 4 ч, а затем фильтровали горячей. Промывали 3 раза горячей водой (по 30 мл) и 2 раза метанолом. Твердый остаток экстрагировали хлористым метиленом (4 раза по 5 мл), упаривали до объема 5 мл и разбавляли гептаном в 2 раза. Выделившиеся кристаллы фильтровали и дважды промывали гептаном на фильтре, а затем сушили в вакууме при 50 °С. Выход бис(8-оксихинолинато)фталоцианина циркония 190 мг (64 %), бис(8-оксихинолинато)фталоцианина гафния 175 мг (54 %).

Бис(8-оксихинолинато)фталоцианин циркония. Найдено, %: C 65.51, H 3.11, N 14.81, Zr 10.75. $C_{50}H_{28}N_{10}O_2Zr$. Вычислено, %: C 67.32, H 3.16, N 15.70, Zr 10.23. ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО) δ 9.76–9.55 (м, *J* = 19.9, 9.0 Гц, 1H), 9.54–9.39 (м, *J* = 20.4, 12.8 Гц, 1H), 9.33–9.17 (м, *J* = 20.4, 13.7 Гц, 1H), 9.01–8.79 (м, *J* = 22.5, 18.9, 13.1 Гц, 1H), 8.59–8.29 (м, 6H), 8.21–7.94 (м, 2H), 7.90 (д, 3H), 7.42–7.09 (м, 3H), 7.12–6.98 (м, 3H), 6.77 (дд, 3H), 6.51 (д, 1H), 6.30 (с, 1H), 5.77 (д, 2H). ЭСП (толуол, λ, нм): 342, 619, 682.

Бис(8-оксихинолинато)фталоцианин гафния. Найдено, %: C 61.17, H 2.73, N 14.02, Hf 18.46. $C_{50}H_{28}N_{10}O_2Hf$. Вычислено, %: C 61.32, H 2.88, N 14.30, Hf 18.23. ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО) δ 9.70 (д, *J* = 7.1 Гц, 1H), 9.42 (д, *J* = 7.3 Гц, 1H), 9.24 (д, *J* = 7.7 Гц, 1H), 8.83 (д, *J* = 7.1 Гц, 1H), 8.52–8.26 (м, 4H), 8.18 (д, 1H), 8.10–7.82 (м, 5H), 7.42–7.28 (м, 2H), 7.27–6.93 (м, 5H), 6.75 (дд, *J* = 16.3, 8.3 Гц, 3H), 6.47 (д, *J* = 8.2 Гц, 1H), 6.23 (с, 1H), 5.73 (д, *J* = 7.7 Гц, 2H). ЭСП (толуол, λ, нм): 345, 617, 683.

ПМР-спектры регистрировали на спектрометре Varian VXR (рабочая частота 300 МГц), внутренний стандарт — ТМС, растворитель — дейтерохлороформ. Электронные спектры поглощения записывали на спектрометре Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35 в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм в ДМСО, концентрация комплексов составляла $1\cdot10^{-5}$ моль/л.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто методи синтезу макроциклічних комплексів фталоціанінів та їх аналогів з *d*- і *f*-металами. Обговорено особливості їх будови; закономірності впливу природи центрального атома, периферичних і позаплощинних замісників на фізико-хімічні властивості. Показано можливість їх модифікації шляхом введення замісників на периферії макроциклу і до центрального атома металу. Наведено методи синтезу біс(8-оксіхінолінато)фталоціанінів цирконію та гафнію.

Ключові слова: фталоціанінові комплекси, *d*-метали, *f*-метали, синтез, ПМР, ЕСП.

SUMMARY. Methods for the synthesis of macrocyclic complexes of phthalocyanines and their analogues

with *d*- and *f*-metals have been considered. The characteristic features of their structure; patterns of influence of the nature of the central atom, the peripheral and out-of-plane substituents on the physico-chemical properties were discussed. Possibility of their modification by introduction of substituents at the periphery of the macrocycle and to the central metal atom was shown. Methods for the synthesis of bis (8-hydroxyquinolato)phthalocyanines zirconium and hafnium are given.

Keywords: phthalocyanine complexes, *d*-metals, *f*-metals, synthesis, NMR, UV-vis spectroscopy.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Субботин Н.Б.* // Дисс. ... канд хим. наук. - Киев, 1988.
2. *А. с. №1325885*. -Опубл. 22.03.1987.
3. *А. с. №1262933*. -Опубл. 8.06.1986.
4. *А. с. №1241696*. -Опубл. 01.03.1986.
5. *Субботин Н.Б., Томилова Л.Г., Костромина Н.А., Лукьянец Е.А.* // Журн. общ. химии. -1986. -**56**, № 2. -С. 397—400.
6. *Немыкин В.Н., Цивадзе А.Ю., Субботин Н.Б. и др.* // Координац. химия. -1996. -**22**, № 4. -С. 315—320.
7. *Субботин Н.Б., Томилова Л.Г., Костромина Н.А., Лукьянец Е.А.* // Журн. общ. химии. -1986. -**56**, № 1. -С. 232.
8. *Немыкин В.Н., Волков С.В.* // Координац. химия. -2000. -**26**, № 6. -С. 465—480.
9. *Немыкин В.Н., Субботин Н.Б., Костромина Н.А.и др.* // Журн. неорган. химии. -1995. -**40**, № 7. -С. 1183—1188.
10. *Немыкин В.Н., Костромина Н.А., Волков С.В.* // Изв. Акад. наук. Сер. хим. -1995. -№ 10. -С. 1963—1965.
11. *Немыкин В.Н., Костромина Н.А., Волков С.В.* // Укр. хим. журн. -1997. -**63**, № 7. -С. 3—6.
12. *Nemykin V., Lukyanets E.* // ARKIVOC. -2010. -№ 1. -P. 136—208.
13. *Subbotin N.B., Nemykin V.N., Voloshin Y.Z.* // Mendeleev Commun. -1993.-№ 3. -P. 121—122.
14. *Nemykin V.N., Subbotin N.B., Kostromina N.A., Volkov S.V.* // Ibid.-1995. -№ 2. -P. 71—72.
15. *Декларац. пат. 41630 А, Україна, МПК 7 C07D487/22, C07F19/00.* -Опубл. 17.09.2001; Бюл. № 8.
16. *Пат. на корисну модель 49784, Україна, МПК (2009 C09B 47/04*. -Опубл. 11.05.2010; Бюл. № 9.
17. *Пат. на корисну модель 54080 Україна, МПК (2009) C09B 47/04*. -Опубл. 25.10.2010; Бюл. № 20.
18. *Декларац. пат. 55010, Україна, МПК А 7 C07D487/22*. -Опубл. 17.03.2003; Бюл. № 3.
19. *Пат. 38908 А, 7 C07D487/22, C07F19/00.* -Опубл. 15.05. 2001; Бюл. № 4.
20. *Томачинская Л.А., Черний В.Я., Волков С.В.* // Журн. неорган. химии. -2002. -**47**, № 2. -С. 254—257.
21. *Немыкин В.Н., Мыцык В.М., Волков С.В.* // Укр. хим. журн. -2000. -**66**, № 8. -С. 67—70.
22. *Nemykin V.N., Mytsyk V.M., Volkov S.V., Kobayashi N.* // J. Porph. Phthalocyan. -2000. -**4**, № 5. -P. 551—554.
23. *Пат. 38332 А, МПК 7 C07D487/22, C07F19/00*. -Опубл. 15.05.2001; Бюл. № 4.
24. *Костромина Н.А., Черний В.Я., Немыкин В.Н., Комаров И.В.* // Журн. неорган. химии. -1995. -**40**, № 9. -С. 1491—1495.
25. *Немыкин В.Н., Черний В.Я., Трачевский В.В., Волков С.В.* // Укр. хим. журн. -1997. -**63**, № 11. -С. 3—6.
26. *Немыкин В.Н., Черний В.Я., Польшин Э.В., Волков С.В.* // Там же. -1997. -**63**, № 12. -С. 75—84.
27. *Nemykin V. N., Polshina A. E., Chernii V.Y. et al.* // Dalton Trans. -2000. -**7**. -P. 1019—1025.
28. *Томачинская Л.А., Черний В.Я., Волков С.В.* // Укр. хим. журн. - 2001. -**67**, № 5. -С. 3—5.
29. *Пат. 38909 А, 7 C07D487/23, C07F19/00.* -Опубл. 15.05. 2001; Бюл. № 4.
30. *Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Volkov S.V.* // J. Porph. Phthalocyan. -2002. -№ 6. -P. 114—121.
31. *Пат. на корисну модель № 79344, Україна, u 201209344 МПК (2006.01) C07D 487/22*. -Опубл. 25.04.2013; Бюл. № 8.
32. *Пат. на корисну модель №85648, Україна, u 201307075 C07D 487/22.* -Опубл. 25.11.2013; Бюл. №22.

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

Поступила 18.06.2015

УДК 541.49:546.7+546.650+546.289+547.442-54-386

Е.К.Трунова, Л.И.Железнова, А.И.Герасимчук, А.С.Бережницкая

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ β-ДИКЕТОНОВ КАК БАЗОВЫЕ КОМПОНЕНТЫ НАНОКОМПОЗИТНЫХ СИСТЕМ

Разработаны методы синтеза координационных соединений Ge(IV), 3*d*-металлов и лантанидов с насыщенными и ненасыщенными β-дикетонами. Физико-химическими методами исследования определены их состав, строение и термические характеристики. Установлена корреляция между составом, устойчивостью и свойствами синтезированных комплексов в зависимости от природы лиганда и электронного строения металлов. Показана возможность применения координационных соединений как прекурсоров для получения нано- и субмикронных частиц германия разной морфологии, сложнооксидных покрытий лантана, меди, марганца, металлических и оксидных структур кобальта на углеродных нанотрубках методами CVD-технологий (PE MOCVD, спрей-пиролиз, плазмохимический). Синтезированы металлополимеры на основе комплексов лантанидов с ненасыщенными β-дикетонами и определено влияние природы металла и лигандов на скорость полимеризации. На основе металлополимеров получены наноразмерные пленки (толщина ~10—30 нм) на кремниевых подложках и созданы планарные гетероструктуры сэндвичевого типа ИТО/PEDOT:PSS/$[Ln(mphpd)_3]_n$/PVC/Al, для которых наблюдается электролюминесценция. Лантанидсодержащие металлополимеры могут быть использованы в качестве эмиссионных слоев в органических электролюминесцентных устройствах.

Ключевые слова: комплексы, 3*d*-металлы, лантаниды, β-дикетоны, синтез, наночастицы, люминесценция, полимеры, наноразмерные пленки, светодиоды, CVD-технологии.

ВВЕДЕНИЕ. Развитие современных высоких технологий базируется на использовании новых функциональных материалов с ценными свойствами. Особое внимание уделяется наноматериалам не только по причине уникальной возможности миниатюризации устройств, но и их фундаментального отличия от обычных материалов вследствие приобретения новых свойств, в том числе возникновения квантовых и туннельных эффектов, высочайшей площади поверхности, избыточной поверхностной энергии и реакционной способности наночастиц. В качестве исходных веществ при получении наночастиц из химических соединений используют металлокомплексы (МК) с полидентатными ациклическими или макроциклическими органическими лигандами. Среди огромного класса МК перспективными прекурсорами для синтеза наночастиц являются β-дикетонатные комплексы благодаря относительной простоте их синтеза и низким температурам разложения.

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины в течение последних десятилетий занимает ведущие позиции в стране по исследованиям в области химии летучих β-дикетонатов металлов. Первые работы в Украине по изучению координационных соединений в газовой фазе проводились в отделе высокотемпературной неорганической химии (впоследствии — отдел физико-неорганической химии) под руководством академика НАН Украины С.В.Волкова [1—6]. Были разработаны гомо- и гетерофазные методы синтеза β-дикетонатов *sp*-, *d*- и *f*-металлов, определены состав, устойчивость и основные физико-химические свойства соединений. Исследования электронного строения и геометрической структуры β-дикетонатных МК показали, что они представляют собой молекулярные кристаллы, то есть энергия межмолекулярных связей в них существенно меньше энергии внутримолекулярных связей. Эти обстоятельства и определяют способность перехода данных соединений в газообразное состояние без разложения. Следует отметить, что летучесть комплексов не является только следствием принадлежности соединений к молекулярным кристаллам, а существенно зависит от типа межмолекулярных контактов и способов упаковки молекул в кристаллах, а термостабильность во многом определяется их электронным строением. Используя квантово-химические расчеты, спектроскопические исследования, установили закономерности строе-

© Е.К.Трунова, Л.И.Железнова, А.И.Герасимчук, А.С.Бережницкая , 2015

ния прекурсоров и протекания CVD-процессов, важных для дизайна молекул и проектирования систем и процессов.

В дальнейшем исследования по химии β-дикетонатных комплексов были успешно продолжены в отделе гетерофазного синтеза неорганических соединений и материалов ИОНХ НАН Украины учениками академика С.В.Волкова — Е.А. Мазуренко, Л.И.Железновой, А.И.Герасимчуком:

— разработаны методы синтеза наноразмерных систем на основе новых гомо-, гетероядерных и разнолигандных β-дикетонатов Ge(IV), 3*d*-металлов и лантанидов, исследованы их структурные характеристики (в твердой и газовой фазах) и термофизические свойства;

— показана возможность применения синтезированных комплексов в качестве прекурсоров наноструктур для CVD-технологий (PE MOCVD, спрей-пиролиз);

— получены образцы сложнооксидных наноматериалов с использованием синтезированных комплексов;

— на основе изученных особенностей строения и свойств β-дикетонатов показана возможность применения их как прекурсоров при создании эмиссионных слоев в органических электролюминесцентных устройствах полимеризацией, сополимеризацией или интеркаляцией в полимерные матрицы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Теоретические предпосылки использования хелатов металлов в качестве молекулярных строительных блоков основаны на выявленной квантово-химическими расчетами, термическими и масс-спектрометрическими данными зависимости их летучести от координационной насыщенности комплексов, строения лигандов, природы металла, а также газофазной термостабильности и структурных изменений в молекулах прекурсоров, происходящих при их переходе в газовую фазу.

При исследованиях по получению наноматериалов прежде всего проводились квантово-химические расчеты влияния строения координационных соединений на пути и энергетические характеристики фрагментации, механизма и кинетики осаждения, формирование структуры осаждаемого материала. Пути фрагментации координационных систем могут быть предсказаны согласно динамической теории, на основании величин двуцентровых компонент энергии связи. Однако не все комплексы могут быть рассчитаны. Поэтому, создавая прогностическую модель, необходимо исходить из модели изменения величин энергии связи при воздействии на нее внешнего возбуждения: учитывать свойства координационной связи, изменения заселенности связи, определяющие пути элиминации (лигандный, кислородный, углекислый и др.) при термической фрагментации в реакциях гетерогенного распада комплексов, согласно которым образуются соответствующие фрагменты при осаждении из газовой фазы.

Квантово-химическое моделирование составляет основу для целенаправленного синтеза летучих координационных соединений с заданными свойствами. Возможность “конструирования” молекул посредством сборки скелетной группы атомов лиганда, “подстановки” заместителей и “вставки” центрального атома предполагает гибкое использование различных методов синтеза.

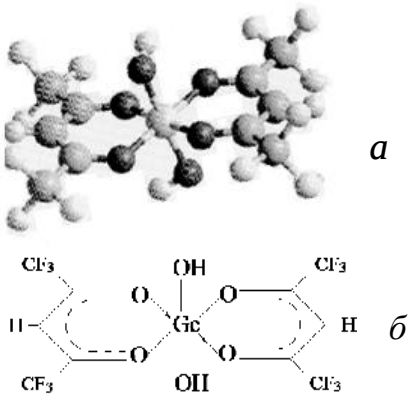
Рассмотрим деструкцию прекурсора и осаждение продуктов реакции на подложке. Нанореактор — это локальный приповерхностный объем, в котором происходят процессы сорбции–десорбции, активации, фрагментации и эпитаксиального роста или других форм самоорганизации наноструктур. Нанореактор можно рассматривать как открытую систему, в которой, в результате воздействия внешних полей и излучений, снижается энтропия и образуются упорядоченные атомно-молекулярные объекты. Их размер и форма определяются механизмом фрагментации молекул прекурсора и механизмом взаимодействия осаждаемых атомных групп.

На макрокинетическом уровне было установлено, что морфология осадков CVD-процессов зависит от температурного режима осаждения [7]. Различаются кинетические области с высокой, средней и низкой энергией активации, характеризуемые, соответственно, высокой, средней и низкой упорядоченностью образующейся молекулярной структуры. Это позволяет предположить изокинетическую зависимость $\Delta H^{\#} \approx k \cdot \Delta S^{\#}$, где $\Delta H^{\#}$, $\Delta S^{\#}$ — энтальпийный и энтропийный эффекты при осаждении, k — изокинетический размерный коэффициент. При наличии локального связывающего потенциала атомно-молекулярных фрагментов с поверхностью подложки или между собой на микрокинетическом уровне энтропийный эффект отрицательный ($\Delta S^{\#} < 0$), что приво-

дит к формированию упорядоченных структур. Уменьшить локальный энтальпийный эффект может также наложение полей, вносящих анизотропию в область нанореактора, что автоматически сопровождается образованием упорядоченных наноструктур. Однако главный фактор влияния внешних налагаемых полей — уменьшение порога активации процессов распада молекул наиболее распространенных прекурсоров для CVD. Это является основной причиной того, что для получения тонких пленок и синтеза наноструктур (нанотрубки, квантовые точки, нанопорошки и др.) стали применять модифицированные методы CVD: дополненные или активированные внешними полями и излучениями (PE MOCVD, LA CVD и др.), упорядоченными потоками (молекулярные и ионные пучки, спрей-пиролиз), сопровождающиеся разложением упорядоченных кристаллических структур [8–10].

Установлено, что любой CVD-процесс начинается со стадии зародышеобразования, за которой следуют стадии начального роста, увеличения зерен, перекрывания зерен, и заканчивается образованием сплошной структуры [11]. Этот процесс осаждения является сугубо гомогенным, и толщина слоя осажденного вещества определяется параметрами массопереноса и временем экспозиции. Наноструктуры образуются на стадии первоначального роста и до слияния зерен. Если процесс происходит на подложке, то форма наноструктур зависит от соотношения гомогенной и гетерогенной составляющих роста осадка. Чисто гомогенным является CVD-процесс в объеме, при котором образующиеся наноструктуры представляют собой сфероидные нанопорошки [12]. Состав наноструктур зависит, прежде всего, от состава комплекса-прекурсора, используемого для получения наночастиц. Кроме металла, формирующего комплекс, особую роль играет сам лиганд. Этот факт продемонстрирован на примере получения наночастиц Ge(IV) из его летучих комплексов на основе ацетилацетона (Hacac) и гексафторацетилацетона (Hhfa) [13, 14, 16].

Для определения геометрической структуры комплекса Ge(IV) с Hhfa выполнены квантово-химические расчеты его молекулы методом PM3, которые показали, что единственным устойчивым соединением является комплекс, соответствующий составу $Ge(hfa)_2(OH)_2$ с геометрической структурой, приведенной на рис. 1, *а*. Рассматриваемая молекула представляет собой координационное соединение, в котором лиганды hfa связаны с Ge обычной координационной связью (порядок связи 0.46). Длины и порядки связей в лиганде имеют величины, характерные для hfa в комплексах с другими металлами [15].



а *б*

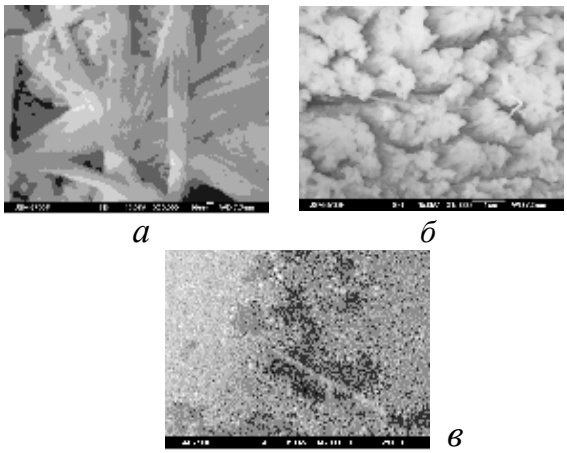
Рис. 1. Оптимизированная (*а*) и экспериментально определенная (*б*) структура $Ge(hfa)_2(OH)_2$. Энергии граничных орбиталей: $E_{ВЗМО}$= –10.65, $E_{НСМО}$= –1.86эВ.

Что касается группы атомов $Ge–(OH)_2$, то порядок связи $Ge–O_{(OH)}$ (0.86) выше, чем можно было ожидать (0.5) и приближается к порядку связи C–CF лиганда с акцепторными заместителями. Анализируя величины зарядов на OH-группе, можно сделать вывод, что эта гидроксильная группа играет роль донорного экстралиганда с заметной ионной составляющей связи. Подобное строение комплекса подтверждено результатами спектроскопических исследований (ЭСП, ЯМР, ИК) [14]. Изучение термических свойств $Ge(OH)_2(hfa)_2$ (низкие температуры сублимации (90—110 °C) и разложения (~140 °C)) показало, что комплекс полностью удовлетворяет требованиям к прекурсору для синтеза наночастиц германия, которые были получены методом высокочастотного низкотемпературного активированного плазмой химического осаждения из газовой фазы (rf PE MOCVD) на различных подложках ($Al/Al_2O_3/Au$; $Si/SiO_2/Au$; SiO_2/Co_3O_4). Условия rf PEMO CVD-синтеза наноструктур германия (IV) приведены ниже:

$T_{субл}$, °C	$T_{синт}$, °C	P, Па	Газ-носитель	v_{Ar}, см^3/мин	τ, мин
90	120	10^3	Ar	50	10

В зависимости от подложки показана возможность получения германиевых наночастиц

разной морфологии (нанотрубки, наноусы, нанодиски) и разного размера (рис. 2). Данные EDX-метода подтвердили присутствие в выращенных структурах подавляющего числа элементного германия (89—92 %) [16]. Замена в β-дикетонате Ge(IV) лиганда (Hhfa на Hacac) приводит к образованию оксидных наноструктур германия. В качестве прекурсора для получения вы-



а *б* *в*

Рис. 2. SEM-микрофотографии наночастиц германия: *а* — нанотрубки (подложка $Al/Al_2O_3/Au$, d — 70–200 нм); *б* — наноусы (подложка SiO_2/Co_3O_4, d — 70 нм, длина ~2.5 мкм); *в* — нанодиски (подложка $Si/SiO_2/Au$, d ~30–70 нм). Масштабная метка — 100 нм.

сокодисперсных структур оксида германия использовали водный раствор разнолигандного комплекса ацетилацетоната германия с α,α-дипиридилом с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ М. Синтез наноразмерных структур оксида германия (IV) проводили спрей-пиролизом. Оптимальная температура синтеза нано- и субмикронных частиц оксида германия 290 °С. Дальнейшее повышение температуры не приводит к каким-либо образованиям, что может быть объяснено предварительным разложением прекурсора перед его попаданием на реакционную поверхность.

С помощью электронной сканирующей микроскопии исследована морфология полученных структур, энергодисперсионным методом (EDAX) установлен элементный состав соединений. Анализ результатов показал, что структуры представляют собой агломераты сферической формы разной плотности, образованные из наноглобулярных единиц со средним размером частиц 35 нм (рис. 3).

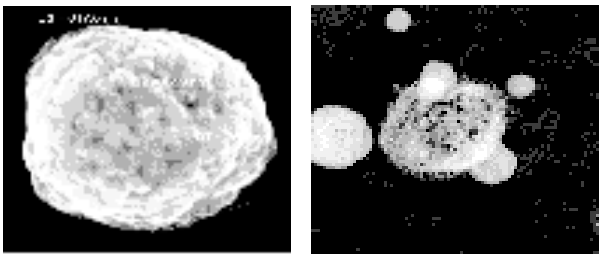


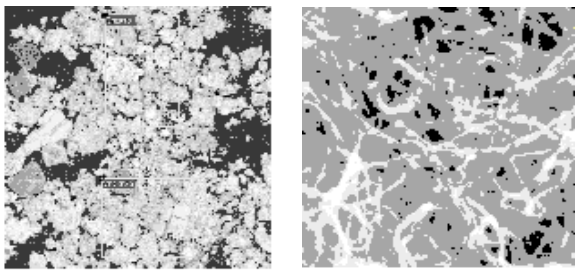
Рис. 3. SEM-микрофотографии образцов наностуктур оксида германия.

Перспективным для получения нанокомпозитов, содержащих 3*d*-металлы, является метод низкотемпературного пиролиза при использовании летучих разнолигандных β-дикетонатных комплексов благодаря относительной легкости удаления продуктов разложения этих соединений. Пиролиз солевых композиций комплексов различных металлов позволяет получать порошковые и керамические сложные оксидные материалы, а также пленочные и толстослойные функциональные покрытия на различных носителях [17]. Гидраты β-дикетонатов двухвалентных переходных металлов имеют низкую летучесть [18], что связано с образованием нелетучих гидроксо- или оксосоединений при температурах, необходимых для сублимации комплексов. Известно, что ацетилацетонат кобальта является малолетучим тетрамером или кристаллогидратом, теряющим воду при 100 °С, а при 200 °С он разрушается без сублимации [18]. Избежать этого удается присоединением к β-дикетонатам нейтральных донорных лигандов (Q), что приводит к образованию разнолигандных комплексов (РЛК) [19, 20]. Как правило, в РЛК значительно возрастает летучесть, поскольку в них исключается гидролиз и олигомеризация. Опираясь на результаты исследований группы ученых ИОНХ [15, 20], пришли к выводу, что для получения металлического кобальта следует использовать РЛК ацетилацетоната кобальта с гидразином (gid). Гидразин, входя в состав комплекса, препятствует олигомеризации и способствует формированию летучего термостабильного соединения. При термодеструкции комплекса выделяющийся гидразин создает восстановительную атмосферу в реакторе, способствуя образованию металлического кобальта.

Нами проведен теоретический анализ взаимодействия продуктов фрагментации комплексного прекурсора $Co(acac)_2(gid)_2$ с наноструктуру-

рами углерода (нанотубулярных и алмазоподобных), которые образуются при химическом осаждении из газовой фазы данного соединения [21]. Для оценки эффективности взаимодействия $Co(acac)_2(gid)_2$ с поверхностью углерода (алмазоподобной и нанотубулярной) проведены квантово-химические расчеты методом PM3. Для реакции с алмазной решеткой рассчитывались молекулы замкнутой фуллереновой алмазоподобной структуры C_{20} и связь с этой молекулой атома кобальта. Для оценки взаимодействия кобальта с краевыми атомами нанотубулярных структур создана модельная структура C_{16}. Учитывая энергию связи Co----C_{16} (184.04 ккал/моль) и Co----C_{20} (18.74 ккал/моль), мы пришли к выво- ду, что при осаждении на нанотубулярных структурах основная часть продукта будет образовываться на начальных стадиях фрагментации молекулы прекурсора и концентрироваться на открытых концах нанотрубок. В случае алмазоподобных структур осадок формируется на стадии полной фрагментации молекулы прекурсора, которая находится на поверхности.

Исследования методами сканирующей электронной микроскопии и электронной микроскопии высокого разрешения наноструктурированных осадков металлического кобальта на поверхности углеродных нанотрубок показали, что химический состав и морфология полученных структур отвечают предложенной теоретической модели. При терморазпаде прекурсора образуется металлический кобальт и продукты термической фрагментации лиганда. Поскольку наночастицы Co обладают сильной способностью к окислению кислородом воздуха, на их поверхности присутствует слой антиферромагнитного оксида Co, который, взаимодействуя с металлическим ферромагнитным “ядром”, вносит свой вклад в магнитные свойства частиц. Плакированный алмазный порошок обладает магнитными свойствами. Массив покрытия состоит из совокупности произвольно сросшихся между собой кристаллов, наросших на общее основание. Частички (≈ 80—100 нм), хаотически расположенные на подложке, имеют вид кристаллических щеток. Анализ EDX состава осадка наноструктур на избранном участке образца (рис. 4, *а*) указывает на то, что в основной массе (не учитывая примеси) покрытие состоит из нестехеометрического оксида кобальта (заниженное содержание кислорода). Структуры представляют собой образования сферической формы со средним размером 20 нм, которые имеют торцевое расположение на углеродных нанотрубках (рис. 4, *б*).



а *б*

Рис. 4. SEM-микрофотографии: *а* — структура покрытия; *б* —расположение наночастиц кобальта на углеродных нанотрубках.

В последние годы в отделе разрабатываются методы получения наноструктурированных тонких пленок с использованием плазмохимического синтеза. Физические свойства тонких пленок находятся в прямой зависимости от наноморфологии осадков, которая, в свою очередь, определяется свойствами прекурсора (летучестью, механизмом термического разложения, кинетическими параметрами) и режимами осаждения. Для синтеза оксидных пленок в качестве исходных реагентов нами были использованы ацетилацетонат и трифторацетилацетонат индия. Выбор прекурсора базировался на результатах дериватографических и масс-спектрометрических исследований, с учетом возможностей установки плазмохимического низкотемпературного синтеза пленочных покрытий Плазма 600-ТМ. EDX-анализ образцов тонких пленок (рис. 5) показал, что они имеют явно выраженную наноостровную структуру. Соотношение интенсивностей, отвечающих содержанию индия и кислорода, соответствует стехиометрическому оксиду индия

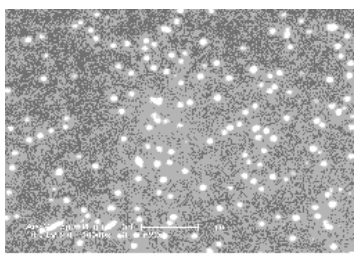


Рис. 5. SEM-микрофотография участка покрытия тонкой пленкой оксида индия.

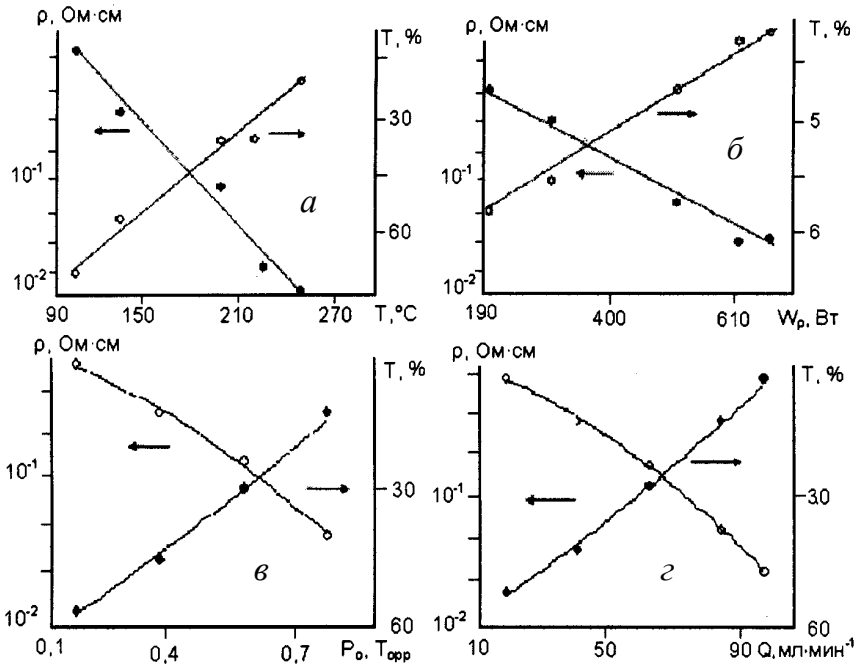


Рис. 6. Зависимость удельного электросопротивления и коэффициента оптического пропускания пленок оксида индия от температуры подложки (*а*), мощности плазмы (*б*), давления в рабочей камере (*в*), потока газа-носителя (*г*).

In_2O_3. На поверхности подложки сфероподобные структуры случайно распределены по поверхности субстрата. Анализ распределения частиц по размеру показывает, что наиболее часто встречаются сфероидные частицы диаметром 75 нм.

На рис. 6 приведены зависимости электросопротивления и оптического пропускания оксида индия от параметров режима осаждения. Увеличение температуры подложки, мощности плазмы, давления в рабочей камере, потока газаносителя приводит к возрастанию числа и увеличению размеров образующихся при осаждении объединенных наноагрегатов. В результате происходит увеличение эффективного сечения проводящей фазы и поверхности подложки, закрытой наноагрегатами, что и объясняет полученные зависимости их электрофизических и оптических свойств от режимов осаждения.

Использование в качестве прекурсоров смеси гомометаллических или гетероядерных β-дикетонатных комплексов лантанидов и/или 3*d*-металлов (Mn, Fe, Ni, Co и др.) оказалось перспективным при получении гетерометаллических магнитных наночастиц для порошковых и керамических сложных оксидных материалов, а также пленочных и толстослойных функциональных покрытий на различных носителях. Выбор методов синтеза сложнооксидных материалов влияет на состав, структуру и размеры частиц.

Тонкие пленки In_2O_3—NiO, которые могут применяться в производстве чувствительных элементов к легким углеводородам, были получены при одновременном терморазпаде двух металлосодержащих β-дикетонатных комплексов — пентандионата-2,4 и 1,1,1-трифторпентандионата-2,4 индия и бис-2,4-иминопентаната никеля. Пленки осаждались на кремниевые подложки, температура которых составляла 450—500 °С.

Образцы пленок были исследованы с помощью рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии, позволившей непосредственно оценить элементный состав и структуру оксидного слоя (рис. 7). В результате осаждения смеси β-дикетонатов индия и никеля на поверхности подложки образуется система хаотически сросшихся нанокристаллов оксида никеля с размером ~500 нм и отдельных наночастиц оксида индия (~90 нм) сфероидной формы. Таким образом, совместное осаждение оксидов индия и никеля не приводит к образованию каких-либо интероксидных кристаллитов, а массив NiO и сфероидные частицы In_2O_3 возникают независимо друг от друга.

Хорошие показатели по улучшению функциональных характеристик сложнооксидных материалов могут быть достигнуты при использовании гомогенных исходных растворов из композиций комплексов, если компоненты имеют равномерное распределение на ионном или молекулярном уровне, что является предпосылкой получения высокогомогенных сложнооксидных продуктов. Нами были получены сложные оксиды лантана, меди, марганца методом спрей-пиролиза и нанесением раствора прекурсора на подложку с последующим отжигом. Спрей-пиролизом дисперсные структуры сложнооксидных композиций получали на установке Альбедо (ультразвуковой

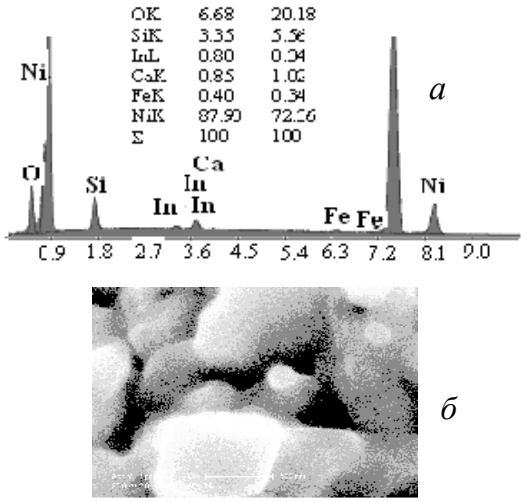


Рис. 7. EDX-распределение (*а*) и SEM-микрофотография (*б*) образца покрытия, полученного совместным осаждением β-дикетонатов индия и никеля.

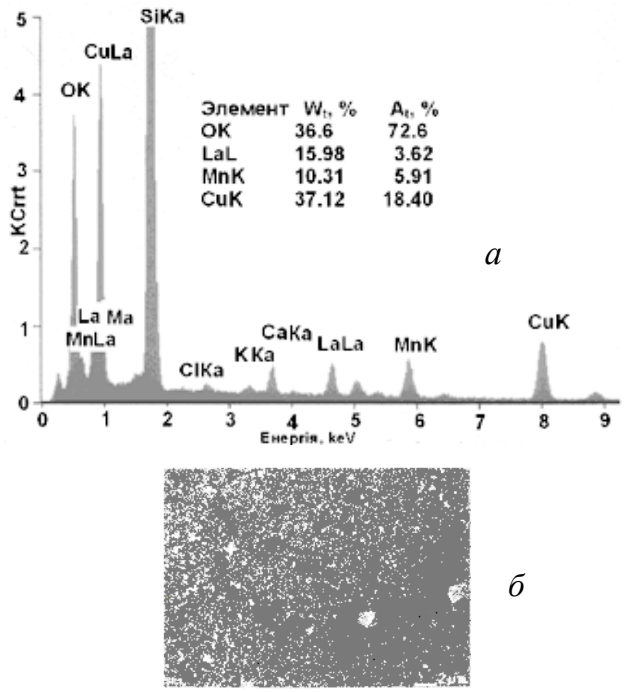


Рис. 8. EDX-элементный анализ (*а*) и SEM-микрофотография (*б*) смешанных оксидов лантана, марганца, меди.

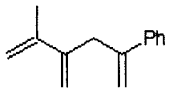
небулайзер) с использованием водно-спиртовых растворов формиатов и ацетатов лантана, меди, марганца. Для синтеза сложнооксидных структур распылением раствора прекурсора на подложку использовали растворы ацетилацетонатов La, Mn, Cu в хлороформе ($La(acac)_3 \cdot 2DMFA$, $Mn(acac)_2 \cdot 2DMFA$, $Cu(acac)_2 \cdot 2H_2O$).

Образцы структур сформированы на подложках из монокристаллического кремния и оксида алюминия. Время экспозиции напыления — 15—20 мин, температура подложки ~300 °С. Состав поверхности, состоящий из смешанных оксидов лантана, меди и марганца, исследован в зависимости от режимов осаждения: концентрации компонентов в растворе и температуры осаждения. С помощью EDX-анализа определен элементный состав полученных соединений (рис. 8, *а*) и показано, что осадок на подложке, состоящий из смешанных оксидов, формируется равномерно. Размер частиц колеблется от 40 до 120 нм (рис. 8, *б*).

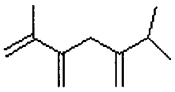
Дальнейшее развитие работ в области химии β-дикетонатов связано с разработкой методов синтеза комплексов лантанидов с β-дикетонами, содержащими ненасыщенные заместители в α-положении хелатного кольца. В то время как комплексы с β-дикетонами, содержащие насыщенные алифатические и ароматические заместители, исследованы достаточно основательно, в литературе практически отсутствуют сведения о комплексах лантанидов с ненасыщенными β-дикетонами, хотя они являются одним из самых перспективных классов соединений для создания электролюминесцентных органических светодиодов (OLED), поскольку обладают высокой термостабильностью, монохромностью излучения и высокой квантовой эффективностью [22—24]. Такие соединения в дальнейшем могут быть использованы в качестве прекурсоров для создания эмиссионных слоев в органических электролюминесцентных устройствах их полимеризацией, сополимеризацией или интеркаляцией в полимерную матрицу. Применение низкомолекулярных комплексов для создания OLED несколько ограничено, что связано с низкой интенсивностью люминесценции, обусловленной агрегацией или кристаллизацией пленок. В связи с этим возникает необходимость синтеза макромолекулярных металлокомплексов, в которых бы все функциональные группы лигандов были связаны с ионами металла. Поэтому целесообразно синтезировать металлополимеры полимеризацией ненасыщенных β-дикетонатных металлокомплексов, а не взаимодействием органической полимерной молекулы с солями металлов, поскольку

в первом случае большая вероятность получения материалов с равномерным распределением металла во всей полимерной матрице.

Были синтезированы и исследованы β-дикетонатные комплексы лантанидов с ненасыщенными заместителями — метакроилацетофеноном (Hmphpd) и 2,6-диметил-гептен-1-дион-3,5 (Hdmhpd) [25—27]:

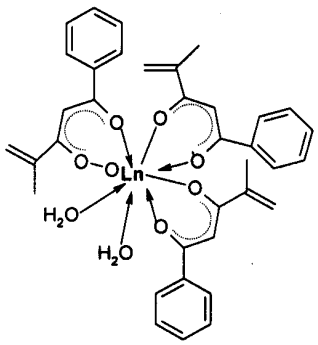


Hmphpd



Hdmhpd

С использованием физико-химических методов (ЭСП, ИК-спектроскопии, СДО, ДТА) установлены состав ($Ln(dik)_3 \cdot 2H_2O$) и строение комплексов. Показано, что ион металла координирует β-дикетонатные лиганды бидентатно-циклически с делокализованной системой π-связей в хелатном кольце. На основании сравнения положения основных полос в ЭСП синтезированных комплексов со спектрами аналогичных насыщенных β-дикетонатов латанидов можно предположить, что комплексам $Ln(mphpd)_3$ свойственна C_{3v}-симметрия:



Смещение полос в электронных спектрах поглощения лантанидов при комплексообразовании связано с изменением энергии 4*f*-орбиталей вследствие их расширения при формировании ковалентных связей между ионами лантанида и лигандами (нефелоксетический эффект). Полосы, соответствующие сверхчувствительным *f-f*-переходам в ЭСП лантанидов смещены в длинноволновую область по сравнению с их положением в спектрах свободного иона. По смещению максимумов поглощения были рассчитаны параметры ковалентности связи (табл. 1).

Значения нефелоксетического параметра (β), параметров ковалентности (δ, $b^{1/2}$) и сил осцилляторов (*P*) свидетельствуют о значительном вкладе ковалентной составляющей в связь металл–кислород. Как видно из таблицы, рассчитанные параметры достаточно хорошо коррелируют, что позволяет сделать вывод о том, что в ряду Nd > Eu>Sm>Pr>Dy>Ho>Er>Yb>Tm с ростом величин δ, $b^{1/2}$, *P* и увеличением поляризующего действия катионов возрастает ковалентная связь Ln–O в соответствии с правилом Панета–Фаянса.

Т а б л и ц а 1

Параметры ковалентности связи в комплексах лантанидов с метакроилацетофеноном Ln(mphpd)$_3$

Лантанид	Переход	$P_{эксп} \cdot 10^{-6}$	β	δ	$b^{1/2}$
Pr	$^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$	8.37	0.9979	0.21	0.032
Nd	$^4I_{9/2} \rightarrow {}^{2,4}G_{7/2,5/2}$	22.0	0.988	1.20	0.077
Sm	$^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$	7.2	0.992	0.80	0.063
Eu	$^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	9.64	0.991	0.908	0.067
Dy	$^6H_{13/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$	5.03	0.9971	0.29	0.038
Ho	$^5I_8 \rightarrow {}^5G_6$	4.3	0.996	0.4	0.0447
Er	$^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$	4.41	0.9952	0.49	0.049
Yb	$^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$	4.2	0.9945	0.55	0.052
Tm	$^3H_6 \rightarrow {}^3F_3$	3.28	0.993	0.57	0.059

На основе монокомплексов были синтезированы их металлополимеры методом радикальной полимеризации, который позволяет получать макросоединения однородного химического состава с большими молекулярными массами и высокими выходами и исключает частичную деструкцию полимерной цепи. Полимеризацию металлокомплексов проводили при 80 °С в апротонном растворителе (ДМФА) при концентрациях мономера 0.05 моль/л и инициатора 2,2'-азобис(изобутиронитрила) (ДИНИЗ) 0.0005 моль/л в термостате. Для оценки реакционной способности мономерных лантанидных комплексов в реакциях полимеризации были проведены исследования их кинетики полимеризации дилатометрическим методом. Кинетические кривые и параметры полимеризации комплексов приведены на рис. 9 и в табл. 2 соответственно.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что реакционная способность металлокомплексов в реакциях полимеризации зависит от природы металла, и для комплексов с mphpd уменьшается в ряду Nd>Eu>Pr>Sm>Er. Это может

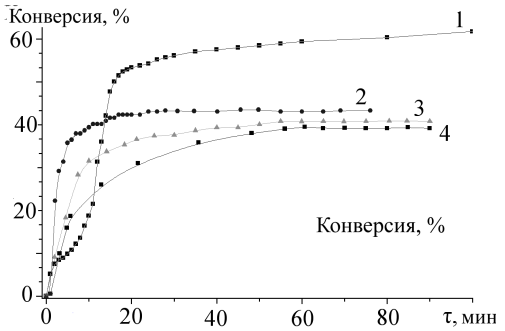


Рис. 9. Кинетические кривые полимеризации металлокомплексов Nd(mphpd)$_3$ (*1*), Pr(mphpd)$_3$ (*2*), Eu(mphpd)$_3$ (*3*), Er(mphpd)$_3$ (*4*).

Таблица 2

Кинетические параметры полимеризации комплексов Ln(mphpd)$_3$

Лантанид	$v_p \cdot 10^4$, моль/(дм^3·с)	$v_{пр} \cdot 10^4$, с$^{-1}$	$K_\Sigma \cdot 10^3$, дм$^{3/2}$/(моль$^{1/2}$·с)
Nd	3.15	10.5	19.2
Pr	1.92	6.41	11.7
Eu	2.72	5.43	77.7
Er	0.46	1.52	2.77
Sm	1.34	6.38	8.16

быть связано с наименьшими стерическими осложнениями, возникающими при полимеризации, и устойчивостью комплексов. Поскольку в литературе отсутствуют сведения о полимеризации β-дикетонатных комплексов лантанидов, наши данные сравнивались с аналогичными для комплексов 3*d*-металлов. Значения скорости полимеризации (v_p) комплексов Ln(mphpd)$_3$ коррелируют с величинами v_p M(mphpd)$_2$ (M = Cu, Co, Ni), приведенными в литературе, а константа скорости (K_Σ) значительно выше. Вероятно, рост константы скорости обусловлен высокой устойчивостью полимерных комплексов лантанидов по сравнению с аналогичными 3*d*-металлическими соединениями [28, 29].

Строение синтезированных лантанидсодержащих металлополимеров устанавливали по данным ИК- и электронной спектроскопии. Для примера на рис. 10 приведены электронные спектры поглощения трис-комплекса Nd(mphpd)$_3$ (*1*) и его металлополимера [Nd(mphpd)$_3$]$_n$ (*2*). Сходство ЭСП мономера и полимера позволяет сделать вывод об одинаковом координационном окружении иона Nd^{3+} как в мономерных, так и в полимерных комплексах. Уменьшение интенсивности всех полос поглощения металлополимеров и их батохромный сдвиг по сравнению со спектрами мономеров свидетельствует об образовании полимерной структуры. Очевидно, что полимеризация не приводит к существенному изменению геометрии координационного полиэдра, а в металлополимерах происходит лишь незначительное ослабление связи металл–кислород.

В ИК-спектрах металлополимеров полоса в области 1640—1680 см$^{-1}$, отвечающая валентному колебанию двойной связи C=C, отсутствует, что свидетельствует о наличии в полимерах только конечных ненасыщенных алкильных групп. Полосы валентных колебаний связей Ln–O смещаются в низкочастотную область по сравнению с мономерными комплексами, что указывает на ослабление этой связи при полимеризации. Как известно, частота ν(M–O) зависит от констант устойчивости комплексов: чем они выше, тем выше значение частоты этого колебания. Поэтому можно считать, что устойчивость металлополимеров будет несколько ниже, чем мономерных хелатов, что, в свою очередь, может быть обусловлено деформацией координационного узла при полимеризации.

Поскольку современным перспективным направлением является создание новых функциональных наноматериалов, методом динамического рассеивания света была исследована дисперсность синтезированных соединений в раст-

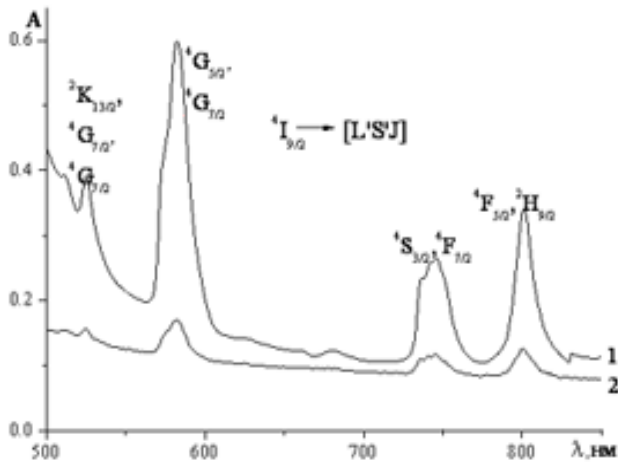


Рис. 10. ЭСП комплекса Nd(mphpd)$_3$ (*1*) и металлополимера [Nd(mphpd)$_3$]$_n$ (*2*).

воре диметилформамида и хлороформа. На рис. 11 приведены диаграммы распределения наночастиц комплексов лантанидов с метакроилацетофеноном в различных растворителях, а в табл. 3 — размер наночастиц лантанидных полимеров. Размер частиц в мономерной и полимерной системах несколько отличается, что связано с молекулярной массой комплексов и геометрическим строением молекулы. В полимерных молекулах мономерные звенья соединены в длинные цепи, что обусловливает достаточно жесткую структуру и низкую энтропию. По этой причине полимерные системы подвержены саморганизации и, в зависимости от формы молекулы, будут иметь разный размер: если полимер скручен в клубок,

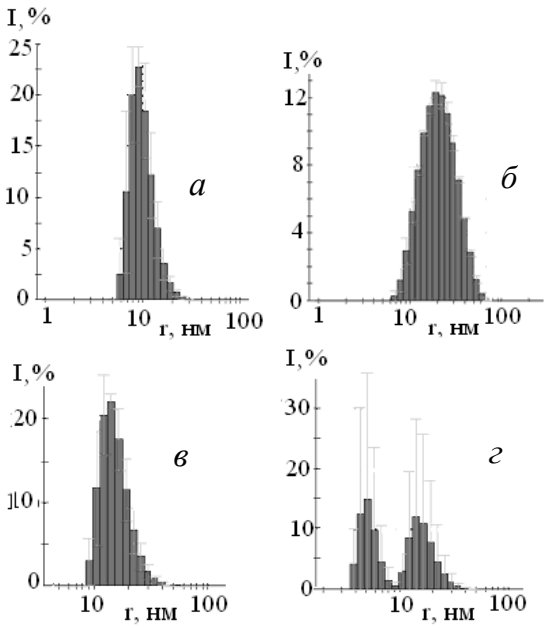


Рис. 11. Диаграммы распределения частиц по радиусам $Nd(mphpd)_3$ (*а*), $[Nd(mphpd)_3]_n$ (*б*) в растворе $CHCl_3$; $Eu(mphpd)_3$ (*в*), $[Eu(mphpd)_3]_n$ (*г*) в растворе ДМФА.

Таблица 3

Размер частиц (*r*) и интенсивность (*I*) металлополимеров $[Ln(mphpd)_3]_n$

Лантанид	*r*, нм	*I*, %
Pr	69	86.4
Nd	72	95.3
Er	102	86.7
Sm	46	88.0
Eu	10	92.6

его размерность составляет ~100 нм, если же сворачивается в глобулу, то ~10 нм. Поэтому можно предположить, что полимер Eu имеет глобулярную структуру, а полимеры Pr, Nd, Er, Sm находятся в виде клубка (табл. 3).

Из рис. 11 видно, что, в случае мономерных комплексов явно преобладают частицы одного размера (*а*, *в*), то есть система монодисперсна, а в полимерном соединении наблюдается полидисперсное распределение частиц (*б*, *г*), что характерно для синтетических полимеров. Поэтому, проводя направленный синтез металлокомплексов (индивидуально для каждого иона лантанидов, в зависимости от электронного строения) и придерживаясь всех условий полимеризации, можно получать как моно-, так и полидисперсную систему.

Размер наночастиц зависит также от растворителя. В растворе диметилформамида размер частиц мономерных лантанидных комплексов и их полимеров составляет 70 и 60 нм (рис. 11,*в*,*г*) соответственно, а в растворе хлороформа — 48 и 35 нм (рис. 11,*а*,*б*). Бидисперсность системы может усложнить получение однородных пленок, поскольку существует вероятность, что при нанесении пленок агрегативная устойчивость может нарушаться из-за влияния внешних факторов. Кроме того, частицы разного размера имеют разную интенсивность рассеяния света, а следовательно, и различные свойства.

Путем замены растворителя удалось укрупнить частицы дисперсной фазы. К раствору мономерного комплекса европия в хлороформе последовательно вносили небольшие порции ДМФА (рис. 12). При соотношении $CHCl_3$: ДМФА = 80:20 (рис. 12,*а*) в системе наблюдалось незначительное укрупнение частиц по сравнению с раствором полимера в чистом хлороформе. При избытке ДМФА ($CHCl_3$: ДМФА = 70:30) размер частиц увеличился почти в 10 раз. Таким образом, заменяя растворитель, можно управлять размером частиц и влиять на свойства материалов, полученных на основе металлополимеров.

Микрофотографии порошков (рис. 13,*а*,*б*) и пленок (*в*, *г*) подтверждают наноразмерность комплексов и их полимеров с размерами частиц ~2—50 нм. Для полимерных комплексов прослеживается последовательное соединение мономерных молекул в цепи, при этом структура их более упорядочена. Пленки являются нанодиспер-

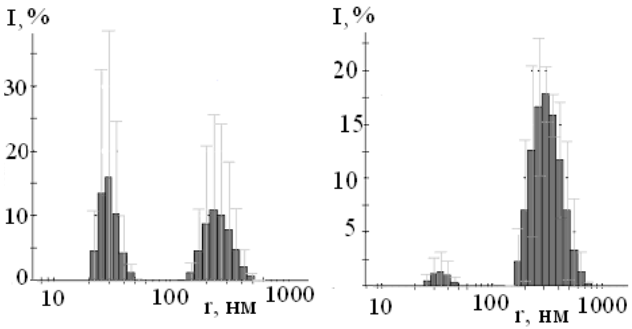


Рис. 12. Диаграммы распределения частиц по радиусам $[Eu(mphpd)_3]_n$ в растворе $CHCl_3$: ДМФА = 80:20 (*а*) и 30:70 (*б*).

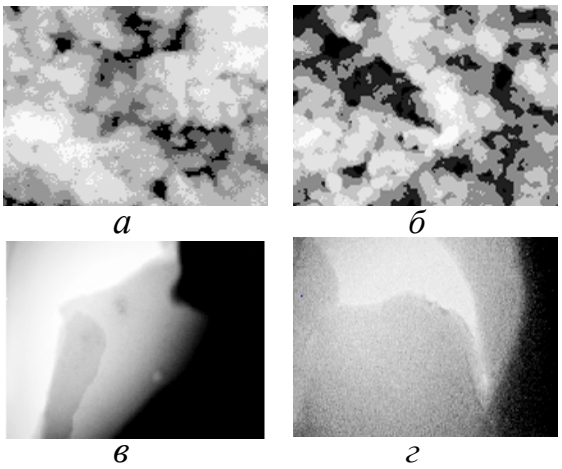


Рис. 13. SEM-микрофотографии порошков $Pr(mphpd)_3$ (*а*), $[Pr(mphpd)_3]_n$ (*б*) (масштабная метка 500 нм) и пленок $[Eu(mphpd)_3]_n$ (*в*), $[Nd(mphpd)_3]_n$ (*г*) (масштабная метка 50 нм).

сными системами с равномерным распределением металла в полимерной матрице. Записанная электронограмма свидетельствует о наличии дальнего порядка в полимерных структурах и подтверждает рентгеноаморфность полученных металлополимеров [30, 31].

С целью установления возможности использования синтезированных соединений как органических слоев OLED было проведено исследование фотолюминесценции синтезированных мономерных и полимерных комплексов лантанидов и пленок на их основе (рис. 14,*а*,б). Спектры люминесценции металлокомплексов и полимеров аналогичны, что свидетельствует о близком строении их координационных полиэдров. Для комплексов европия наблюдается интенсивная красная люминесценция, отвечающая электродипольным переходам $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ (j = 0—4). Наибольшую интенсивность имеют полосы с максимумом при 612—616 нм ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), при этом эффективность люминесценции металлополимеров значительно выше, чем мономерных комплексов. Спектр фотолюминесценции пленки $[Eu(mphpd)_3]_n$ (рис. 14,*б*) идентичен СЛ в растворах. Полуширина основной полосы люминесценции менее 10 нм, то есть излучение практически монохромное, в то время как известные органические источники дают широкую полосу излучения (~100 нм) в этой области спектра. Это важно для дальнейшего использования таких пленок в электролюминесцентных устройствах.

По результатам спектрального исследования были рассчитаны квантовые выходы люминесценции лантанидных комплексов (табл. 4) и показано, что все они имеют высокие 4*f*-люминесцентные характеристики.

Усиление донорной способности β-дикето-

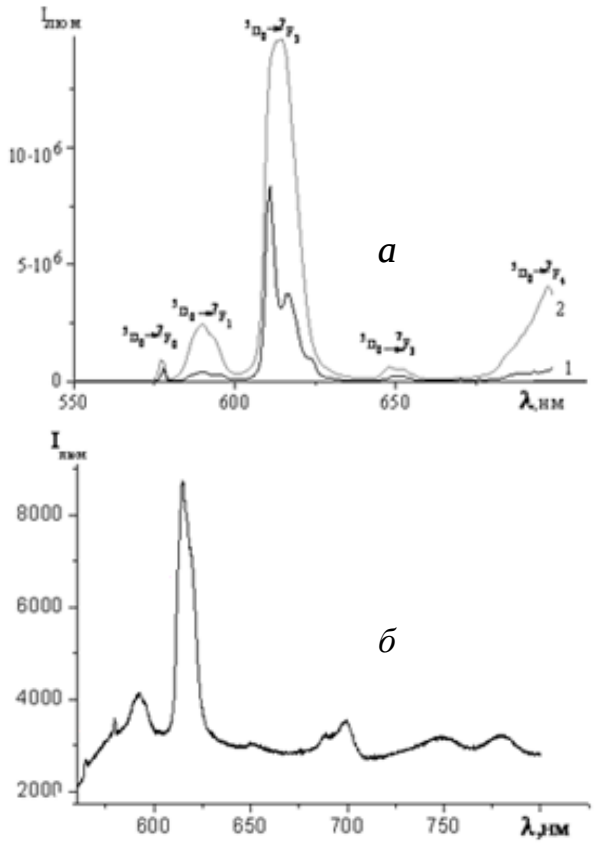


Рис. 14. Спектры люминесценции $Eu(mphpd)_3$ (*1*), $[Eu(mphpd)_3]_n$ (*2*) в растворе хлороформа (*а*) и пленки $Eu(mphpd)_3]_n$ (*б*). T = 298 K, $\lambda_{возб}$ = 362 нм.

Таблица 4

Квантовые выходы (φ) 4*f*-люминесценции β-дикетонатных комплексов лантанидов и их металлополимеров

Комплекс	φ, отн. ед.	
	Твердое состояние	Раствор
$Nd(mphpd)_3$	0.0312	0.00115
$[Nd(mphpd)_3]_n$	0.0172	0.00121
$Eu(mphpd)_3$	0.0390	0.0089
$[Eu(mphpd)_3]_n$	0.0655	0.0232
$Yb(mphpd)_3$	0.0022	0.0013
$[Yb(mphpd)_3]_n$	0.0032	0.0018

натного лиганда и, соответственно, связи металл–кислород снижает эффективность переноса энергии возбуждения с лиганда на металл, и, как следствие, уменьшает интенсивность люминесценции. Поэтому ослабление связи лантанидов с лигандом по сравнению с акваионом и полимерного комплекса по сравнению с мономером показало, что в синтезированных комплексах и металлополимерах эффективность люминесценции увеличивается.

На основе металлополимеров были получены органические светоизлучающие планарные гетероструктуры (ОСПГ) — многослойные полупроводниковые конструкции с толщиной, на несколько порядков меньшей их линейных размеров. В качестве излучающих слоев использовали металлополимеры $[Ln(mphpd)_3]_n$ (Ln = Eu, Tb, Sm), а транспортных слоев (дырок) — смесь полиэтилендиокситиофен: полистиренсульфонат (PEDOT : PSS).

Нанесение слоя эмиттера осуществляли методом спин-коэйтинга в герметичном боксе, наполненном азотом. Подобное нанесение комплексов не только облегчает процесс изготовления пленки, но и предотвращает разрушение люминесцентного материала, которым часто сопровождается термическое испарение в вакууме. Растворы полимеров готовили в хлороформе (растворитель подбирали с учетом растворимости металлополимера и слоя HTL, так, чтобы его поверхность оставалась невредимой) и наносили на поверхность PEDOT:PSS. Пленки наносили распылением растворов различных концентраций (10^{-2}—10^{-3} М) на подложку, вращающуюся со скоростью 1000 об/мин. Катод наносили посредством магнетронного напыления металла (алюминия). Все устройства имели структуру с двумя органическими слоями ИТО/PEDOT : PSS / металлополимеры /Al.

В большинстве случаев вольт-амперные характеристики образцов имеют экспоненциальную зависимость, характерную для *p-n*-перехода. На рис. 15 приведены вольт-амперная кривая (*а*) и спектр электролюминесценции (*б*) для двухслойного устройства ИТО/PEDOT : PSS/$[[Eu(mphpd)_3]_n]$/Al. Свечение пикселя начинается при 5.5 В, с ростом напряжения происходит интенсивное разгорание пикселя, и, как следствие, наблюдается красная люминесценция, характерная для соединений европия. В спектре электролюминесценции присутствуют характерные для иона европия *f-f*- переходы с основного уровня $^5D_0$, однако, по сравнению со спектрами фотолюми-

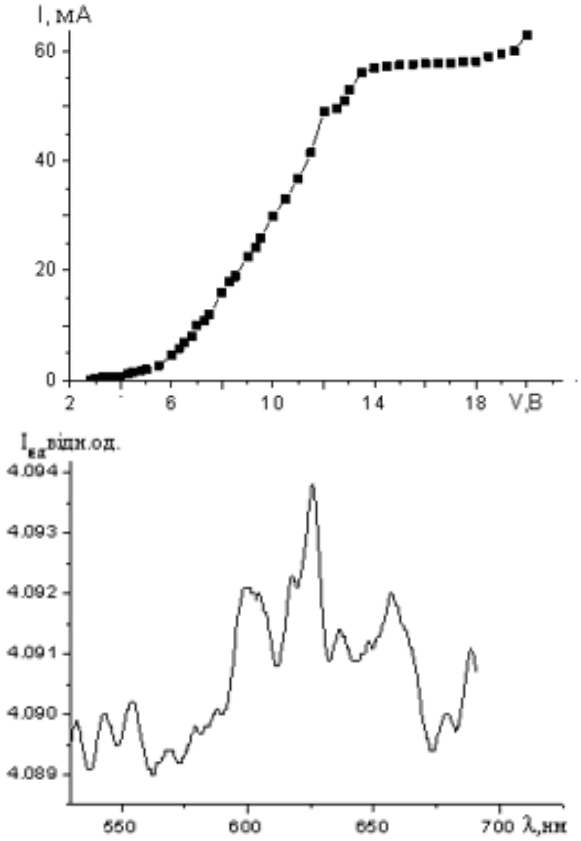


Рис. 15. Вольт-амперная кривая (*а*) и спектр электролюминесценции (*б*, 21.4 В, 64 мА) планарной гетероструктуры ИТО/PEDOT : PSS/$[[Eu(mphpd)_3]_n]$/Al, скорость вращения подложки 1000 об/мин.

несценции, наблюдается небольшое батохромное смещение полос, обусловленное наложением нескольких люминесцентных слоев. Спектральные линии несколько уширены, что связано с наличием собственной электролюминесценции проводящего слоя.

Представленные результаты свидетельствуют о перспективности использования лантанидных β-дикетонатных металлополимеров как прекурсоров в органических электролюминесцентных устройствах.

ВЫВОДЫ. Важнейшим направлением исследований β-дикетонатных комплексов 3*d*- и 4*f*-металлов является изучение процессов, происходящих при их сублимации, термораспаде или полимеризации с целью получения материалов с разными функциональными свойствами. Интерес представляют не только конечные оксидные или сложнооксидные продукты, но и интермедиаты, образующиеся в прекурсорах на разных стадиях процесса, которые могут обладать различным составом и своеобразными свойствами. Варьирование температуры процесса пиролиза влияет на характеристики синтезируемых материалов (степень аморфизации, размер частиц, их дефектность, фазовый состав, наличие примесей и т.д.). Целенаправленное изменение состава прекурсоров — один из перспективных путей формирования заданных свойств сложных оксидов. Важнейшим моментом является оптимизация процессов синтеза сложнооксидных материалов с точки зрения минимизации выброса в атмосферу вредных веществ. Соответствующий выбор состава композиций для пиролиза позволяет получать в качестве газообразных продуктов нетоксичные молекулярный азот, воду и углекислый газ.

Спектрально-люминесцентные характеристики синтезированных лантанидных комплексов с ненасыщенными β-дикетонами и металлополимеров на их основе свидетельствуют о перспективности данного направления исследования и возможности использования лантанидных металлополимеров как прекурсоров в органических электролюминесцентных устройствах.

РЕЗЮМЕ. Розроблено методи синтезу координаційних сполук Ge(IV), 3*d*-металів та лантанідів з насиченими і ненасиченими β-дикетонами. Фізико-хімічними методами дослідження визначено їх склад, будову і термічні характеристики. Встановлено кореляцію між складом, стійкістю і властивостями синтезованих комплексів у залежності від природи ліганда і електронної будови металів. Показано можливість застосування β-дикетонатів як прекурсорів для отримання нано- та субмікронних частинок германію різної морфології, складнооксидних покриттів лантану, міді, марганцю, металевих та оксидних структур кобальту на вуглецевих нанотрубках методами CVD-технологій (PE MOCVD, спрей-піроліз, плазмохімічний). Синтезовано металополімери на основі комплексів лантанідів з ненасиченими β-дикетонами та визначено вплив природи металу і лігандів на швидкість полімеризації. На основі металополімерів отримано нанорозмірні плівки (товщина ~10—30 нм) на кремнієвих підкладках і створено планарні гетероструктури сендвічевого типу ITO/PEDOT : PSS/[Ln(mphpd)$_3$]$_n$/PVC /Al, для яких спостерігається електролюмінесценція. Лантанідвмісні металополімери можуть бути використані в якості емісійних шарів в органічних електролюмінесцентних пристроях.

Ключові слова: комплекси, 3*d*-метали, лантаніди, β-дикетони, синтез, наночастинки, люмінесценція, полімери, плівки, світлодіоди, CVD-технології.

SUMMARY. Methods of synthesis of Ge(IV), 3*d*-metal and lanthanide coordination compounds with saturated and unsaturated β-diketones are designed, their composition, structure and thermal properties were determined. The correlation between the properties of complexes and the nature of the ligand and the electronic structure of metal was established. The possibility of using the β-diketonates as precursors for obtaining germanium nano- and submicron particles of different morphology, lanthanum, copper, manganese complex oxide coatings and cobalt metallic and oxide structures on carbon nanotubes by CVD-technology (PE MOSVD, spray-pyrolysis, plasma-chemical methods) was shown. Metallopolymers based on lanthanide complexes with unsaturated β-diketones were obtained. The influence of the nature of metal and ligand on the polymerization rate was established. On the basis of the metallopolymers nanoscale films (~10—30 nm thickness) on silicon substrates were obtained and planar sandwich-type ITO/PEDOT : PSS/[Ln(mphpd)$_3$]$_n$/PVC/Al heterostructures showing electroluminescence were designed. The lanthanide-containing metallopolymers can be used as emissive layers in organic electroluminescent devices.

Keywords: complexes, 3*d*-metals, lanthanides, β-diketones, synthesis, nanoparticles, luminescence, polymers.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Волков С.В., Железнова Л.И., Мазуренко Е.А.* // Укр. хим. журн. -1977. -**43**, № 3. -С. 289—291.

2. *Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В., Маслов В.Г.* // Теорет. и эксперимент. химия. -1978. -**15**, № 2. -С. 220—226.
3. *Бублик Ж.Н., Мазуренко Е.А., Волков С.В.* // Укр. хим. журн. -1978. -**44**, № 11. -С. 1214—1217.
4. *Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В.* // Журн. структур. химии. -1980. -**21**, № 2. -С. 168—171.
5. *А.с. СССР № 1334645.* -Опубл. 14.07.1987.
6. *Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В.* // Укр. хим. журн. -1982. -**48**, № 8. -С. 787—790.
7. *Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А.* // Там же. -1991. -**57**, № 11. -С. 1123—1125.
8. *Gerasimchuk A.I., Mazurenko Y.A., Zheleznova L.I.* // 12 Euro CVD Conf. Sept.5–10, 1999, Barcelona, Spain. -P. 12.
9. *Gerasimchuk A.I., Volkov S.V., Mazurenko Y.A., Ovsiannikov V.P.* // Proc. Second Asian CVD conf. May 28–30, 2001, Gyongju, Korea. -P. 12.
10. *Герасимчук А.І.* // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. -2005. -**3**, № 3. -С. 825—833.
11. *Пауэлл К., Оксли Дж., Блочер Дж.* Осаждение из газовой фазы. -М.: Атомиздат, 1970.
12. *Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А.* // Укр. хим. журн. -1999. -**65**, № 6. -С. 83—88.
13. *Мазуренко Е.А., Дорошенко М.Н., Герасимчук А.И.* // Там же. -2008. -**74**, №11. -С. 3—15.
14. *Дорошенко М.М., Железнова Л.И., Трачевский В.В., Мазуренко Е.А.* // Там же. -2012. -**78**, № 11–12. -С. 94—97.
15. *Герасимчук А.И., Железнова Л.И., Мазуренко Е.А. и др.* // Наноструктурное материаловедение. -2010. -№ 4. -С. 24—38.
16. *Дорошенко М.Н. Железнова Л.И., Мазуренко Е.А.* // Укр. хим. журн. -2012. -**78**, № 8. -С. 75—77.
17. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. -М.: Физматлит, 2005.
18. *Гуревич М.З., Сас Т.М., Лебедева Н.Е. и др.* // Журн. неорган. химии. -1975. -**20**, № 2. -С. 1073—1077.
19. *Батыр Д.Г., Балан В.Т., Марченко Г.Н.* // Изв АН Молд.ССР. Сер. биол. и хим. наук. -1973. -**1073**, № 1. -С. 61—72.
20. *Бублик Ж.Н., Волков С.В., Мазуренко Е.А.* // Журн. неорган. химии. -1984. -**29**, № 1. -С. 132—137.
21. *Герасимчук А.І., Железнова Л.І., Роговцов О.О., Трунова О.К.* // Укр. хим. журн. -2014. -**81**, № 11. -С. 9–13.
22. *Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарёв М.Н.* // Успехи химии. -2005. -**74**. -Вып. 12. -С. 1193—1215.
23. *Eliseeva S.V.* // Chem. Soc. Rev. -2010. -**39**, № 1. -P. 189—227.
24. *Binnemans K.* // Chem. Rev. -2009. -**109**. -P. 4283—4374.
25. *Бережницкая А.С., Савченко И.А., Трунова Е.К. и др.* // Доп. НАН України. -2012. -№ 11. -С. 132—138.
26. *Федоров Я.В., Бережницкая А.С., Трунова Е.К., Мельник О.В.* // Укр. хим. журн. -2013. -**79**, № 3. -С. 25—32.
27. *Савченко І.О., Бережницька О.С., Федоров Я.В. та ін.* // Композит. материалы. -2013. -**6**, № 1. -С. 52—58.
28. *Зуб В.Я., Бережницкая А.С., Савченко И.А. и др.* // Координац. химия. -2004. -**30**, № 10. -С. 753—757.
29. *Мазуренко Є., Бережницька О., Зуб В. та ін.* // Композ. полимер. материалы. -2001. -**23**, № 2. -С. 3—9.
30. *Berezhnytska O., Savchenko I., Denysova Z. et al.* // Molecular and Liquid Cryst. -2014/ -**590**. -P. 58—65.
31. *Денисова З.Л., Олексенко .Ф.И., Бережницкая А.С. и др.* // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. -2013. -Вып. 48. -С. 69—72.

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

Поступила 22.06.2015

УДК УДК 661.898+543.48+543.429.23

В.И.Пехньо, А.Н.Козачкова, Н.В.Царик, И.П.Куценко, О.А.Штоквиш, В.В.Трачевский

СТРОЕНИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II) С 1-АМИНОБУТИЛИДЕН-1,1-БИСФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Методами pH-потенциометрии, электронной и ЯМР ^{31}P спектроскопии установлено, что при взаимодействии $K_2[PdCl_4]$ и 1-аминобутилиден-1,1-бисфосфоновой кислоты (АББФ, H_4L) в водных растворах при физиологической концентрации хлорид-ионов (0.15 моль/л KCl) в зависимости от соотношения металл : лиганд и pH образуются комплексы эквимолярного и бислигандного состава, в которых одна или две молекулы лиганда координированы к палладию (II) атомами азота аминогруппы и кислорода фосфоновой группы с замыканием одного или двух пятичленных хелатных циклов. Рассчитаны константы образования комплексов состава: $[PdH_2LCl_2]^{2-}$ ($lg\beta = 36.87(6)$); $[Pd(H_2L)_2]^{2-}$ ($lg\beta = 60.68(9)$) и $[Pd(H_2L)(HL)]^{3-}$ ($lg\beta = 57.19(4)$). Синтезированы бислигандный комплекс Pd(II) с АББФ (А) и гетерометаллический комплекс Pd(II)–Cu(II) с АББФ (Б). Получены монокристаллы соединения Б, для которого проведено рентгеноструктурное исследование.

Ключевые слова: гетерометаллические комплексы, комплексы палладия (II), аминобисфосфоновые кислоты, константы образования комплексов, рентгеноструктурный анализ.

ВВЕДЕНИЕ. В настоящее время производные гем-бисфосфоновых кислот широко применяются в медицине при лечении ряда костных заболеваний [1—4]. Объединение в составе комплекса биологически активных ионов палладия (II) и гем-бисфосфоновых кислот является перспективным для создания новых эффективных лекарственных препаратов, сочетающих противоопухолевую, антирезорбционную, противометастатическую активность и низкую токсичность [5, 6]. Исследование строения и устойчивости комплексов палладия (II) с α-аминопроизводными гем-бисфосфоновых кислот необходимо для получения соединений с улучшенными терапевтическими качествами по сравнению с цис-платином.

α-Аминопроизводные гем-бисфосфоновых кислот представляют интерес для координационной химии как комплексоны, содержащие несколько функциональных электронодонорных групп: две кислотные фосфоновые и основную аминогруппу, что обусловливает возможность образования комплексных соединений с разным способом координции лиганда к центральному иону металла, а следовательно, и более широким спектром фармакологического действия.

Ранее с использованием модифицированной методики синтезированы 1-аминоэтилиден-1,1-бисфосфоновая (АЭБФ), 1-амино-2-метилпропилиден-1,1-бисфосфоновая (АМПрБФ) и 1-аминопенталиден-1,1-бисфосфоновая (АПБФ) кислоты, исследованы их кислотно-основные свойства, состав и устойчивость их комплексов с палладием (II), формирующихся в растворах с физиологической концентрацией хлорид-ионов (0.15 моль/л) [7—13]. Для образующихся в растворах комплексов палладия с АЭБФ эквимолярного и бислигандного составов установлена бидентатная [N, O]-координация лиганда к иону палладия (II) атомом азота аминогруппы и кислорода фосфоновой группы. Такой способ координации двух молекул лиганда выявлен методом РСА монокристаллов бислигандных комплексов палладия (II) с АЭБФ, АМПрБФ и АМПБФ. Наличие в бислигандных комплексах палладия с исследуемыми α-аминобисфосфоновыми кислотами вакантных донорных центров координированных молекул лигандов обусловило возможность синтеза гетерометаллических комплексов, содержащих ионы палладия и 3*d*-металла [14].

В настоящей работе синтезирована новая 1-аминобутилиден-1,1-бисфосфоновая кислота (АББФ, H_4L) и исследованы ее кислотно-основные и комплексообразующие свойства с целью выявления влияния природы алкильного заместителя на физико-химические свойства комплексонов данного класса.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Использовали бутиронитрил, трихлорид

© В.И.Пехньо, А.Н.Козачкова, Н.В.Царик, И.П.Куценко, О.А.Штоквиш, В.В.Трачевский, 2015

фосфора, $PdCl_2$ (Pd — 59 %) фирмы Merck, $AgNO_3$ квалификации ч.д.а., перекристаллизованный $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (х.ч.). K_2PdCl_4 получали согласно методике [15]. pH растворов измеряли на pH-метре 827 pH lab фирмы Metrohm при $20 \pm 1\ ^oC$, калибровку которого проводили, применяя стандартные буферные растворы с pH 1.68, 4.01, 6.86 и 9.18 и учитывая зависимость их pH от температуры. Титровали в среде азота при постоянной ионной силе 0.15 моль/л KCl. Электронные спектры поглощения регистрировали на приборе Specord-M40. Константы протонирования АББФ, константы образования комплексов с палладием (II) и их равновесные концентрации рассчитывали с помощью программы PSEQUAD [16] по данным pH-потенциометрии и спектрофотометрии. Спектры ЯМР ^{31}P для серии растворов записаны на спектрометре Avance 400 фирмы Bruker. Значения химических сдвигов сигналов ^{31}P δ, м.д. установлены относительно 85 %-й H_3PO_4.

Элементный анализ синтезированных веществ выполняли на полуавтоматическом C, N, H-анализаторе. Содержание палладия и меди определяли атомно-абсорбционным методом, а фосфор — фотометрически, в виде фосфорно-ванадиево-молибденового комплекса.

Синтез 1-аминобутилиден-1,1-бисфосфоновой кислоты (АББФ). Основан на реакциях трихлорида фосфора с бутиронитрилом при добавлении воды и пропускании сухого хлороводорода. Для этого через охлажденную льдом реакционную смесь, состоящую из 10 мл (0.11 моль) PCl_3 в 21 мл (0.24 моль) бутиронитрила, по капилляру барботировали сухой хлороводород. Через 5 мин от начала пропускания сухого хлороводорода в охлажденную реакционную смесь при интенсивном перемешивании добавляли по каплям 6.2 мл воды и еще 5—10 мин продолжали пропускать сухой хлороводород; после добавления воды перемешивали в течение часа. Выдержав реакционную смесь сутки при комнатной температуре, бутиронитрил отгоняли до объема, равного одной третьей от первоначального. Выделившийся осадок отделяли на фильтре Шотта, промывали этиловым спиртом. Продукт очищали повторной перекристаллизацией из водного раствора. Выход — 58 %. Получен белый кристаллический осадок с т.пл. 245—247 ^oC (с разложением). Состав установлен на основании элементного анализа.

Найдено, %: C 20.52, H 5.40, N 5.80, P 25.20. $C_4H_{13}O_6P_2N$. Вычислено, %: C 20.61, H 5.63, N 6.01, P 26.31.

В ИК-спектре АББФ, записанном на приборе Specord M-80 в таблетке с KBr, отмечались следующие полосы поглощения фосфоновых PO_3H_2- и PO_3H^--групп и протонированной аминогруппы (ν, $см^{-1}$): 920 ν_s (P–$(OH)_2$, 1004 ν_{as} (P–$(OH)_2$, 1052 ν_s (PO_2), 1200 ν_{as} (PO_2), 1164 ν (P=O), 1548 δ_s ($^+NH_3$), 1620, 1648 δ_{as} ($^+NH_3$) [17—20].

Кислотно-основные свойства АББФ и реакции взаимодействия АББФ с Pd(II). pH-потенциометрическое титрование АББФ проводили 0.103 моль/л раствором KOH, свободным от карбонатов, при $20 \pm 0.1\ ^oC$. Концентрация кислоты в исходном растворе — 0.005 моль/л, начальный объем титруемых растворов — 20 мл. Для изучения взаимодействия $K_2[PdCl_4]$ с АББФ методами pH-потенциометрии и электронной спектроскопии исследованы серии растворов с постоянной концентрацией $K_2[PdCl_4]$ ($C_{Pd(II)} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в зависимости от концентрации лиганда ($C_{H_4L} = 4 \cdot 10^{-4}$—$4 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Изучены также серии растворов, содержащих $K_2[PdCl_4]$ и АББФ в соотношении 1:1 и 1:2 ($C_{Pd(II)} = 2 \cdot 10^{-3}$; $C_{H_4L} = 2 \cdot 10^{-3}$, $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л), при добавлении от 0 до 4 экв KOH по отношению к концентрации лиганда. Кривая титрования кислоты содержала около 80 точек. Все исследуемые растворы имели постоянную ионную силу (I = 0.15 моль/л KCl). Измеряли pH и записывали электронные спектры поглощения через 24 ч после приготовления растворов.

Константы образования протонированных форм лиганда и комплексов палладия (II) с учетом наличия в системе комплексных частиц $[PdCl_4]^{2-}$, $[PdCl_3(H_2O)]^-$, $[PdCl_2(H_2O)_2]$ и $[PdCl(H_2O)_3]^+$ рассчитывали по данным двух параллельных титрований:

$$\beta_{H_zL} = [H_zL]/[L][H]^z; \qquad (1)$$

$$\beta = [M_xL_yH_zCl_q]/[M]^x[L]^y[H]^z[Cl]^q, \qquad (2)$$

где $L = L^{-4}$.

При вычислениях использовали константы образования хлороаквакомплексов палладия (II): $lg\beta[PdCl]^+ = 4.47$, $lg\beta[PdCl_2] = 7.76$, $lg\beta[PdCl_3]^- = 10.17$ и $lg\beta[PdCl_4]^{2-} = 11.54$ (I = 1 моль/л $HClO_4$ +

$NaClO_4$, T = 25 °C) [21]. Рассчитанные на основании pH-потенциометрического титрования константы образования протонированных форм лиганда АББФ приведены в табл. 1, их значения близки к значениям аналогичных констант 1-аминоэтилиден-1,1-бисфосфофосфоновой кислоты (АЭБФ) [12].

Таблица 1

Константы образования и кислотной диссоциации протонированных форм АББФ (0.15 моль/л KCl)

H_zL	lgβ	pK
$[HL]^{3-}$	11.59 (0.01)	pK_4 = 11.59
$[H_2L]^{2-}$	20.95 (0.01)	pK_3 = 9.36
$[H_3L]^-$	26.34 (0.01)	pK_2 = 5.39
$[H_4L]$	28.30 (0.02)	pK_1 = 1.96

При изучении взаимодействия Pd(II) с АББФ в ЭСП в области pH 2.45—3.16 и увеличении концентрации лиганда наблюдался сдвиг максимума полосы поглощения от 21000 $см^{-1}$, обусловленной хлороаквакомплексами палладия(II), к ~25000 $см^{-1}$, что свидетельствует об образовании комплекса палладия (II) с АББФ (рис. 1, *а*). Сопоставив положения экспериментально наблюдаемого максимума в ЭСП (~25000 $см^{-1}$) и рассчитанного исходя из значений инкрементов донорных атомов, входящих в состав хромофора [Pd; 2Cl; $N_{амин}$; $O_{фосфон}$] (25500 $см^{-1}$), пришли к заключению о бидентатно-циклической координации молекулы лиганда к палладию (II) атомом азота аминогруппы и атомом кислорода фосфоновой группы [22]. Два оставшихся места в плоскоквадратной координационной сфере палладия (II) занимают анионы хлора.

Аналогичный сдвиг максимума полосы поглощения к 25000 $см^{-1}$ происходил в ЭСП систем, содержащих $K_2[PdCl_4]$: АББФ = 1:1, при увеличении pH от 2.53 до 3.80 (рис. 1, *б*). При pH > 5 в данной системе максимум полосы поглощения смещался в коротковолновую область спектра до ~28000 $см^{-1}$, что, вероятно, вызвано образованием бислигандного комплекса. В ЭСП систем, содержащих $K_2[PdCl_4]$: АББФ = 1:2, при повышении pH от 2.43 до 5.08 (рис. 1, *в*) наблюдался сдвиг максимума полосы поглощения от 25000 к 29200 $см^{-1}$. Такое смещение может быть обусловлено образованием комплекса при координации второй молекулы лиганда с замыканием второго пятичленного [N,O]-цикла (рассчитанное значение положения максимума полосы поглощения для хромофора [Pd; $2N_{амин}$; $2O_{фосфон}$] — 30300 $см^{-1}$).

На основании данных спектрофотометрии и pH-потенциометрии рассчитаны константы образования комплексов палладия с АББФ:

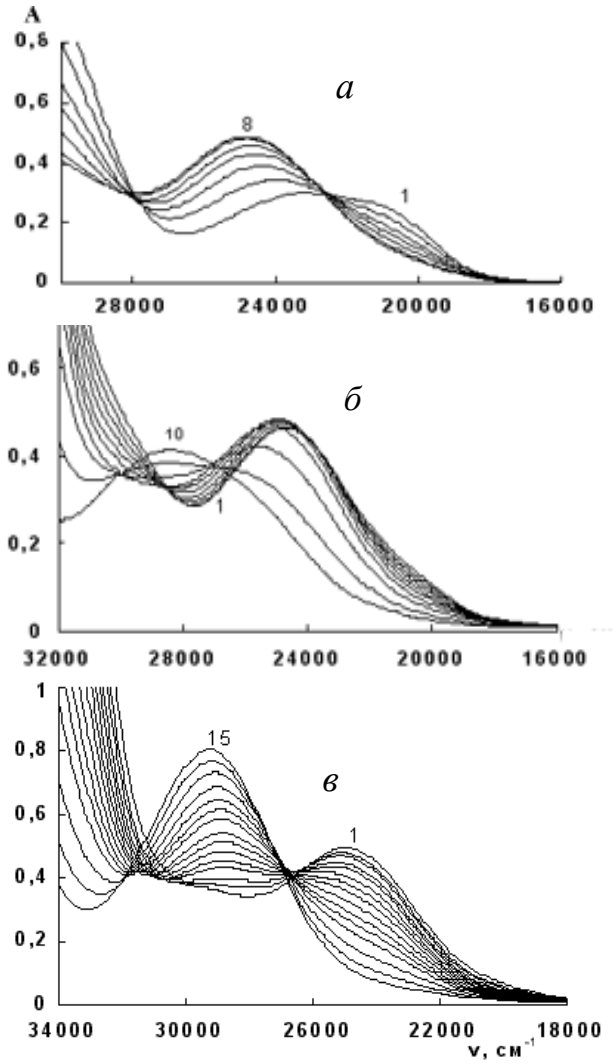
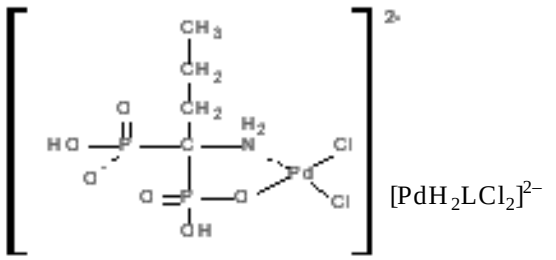
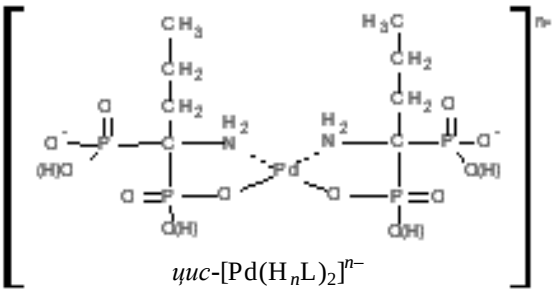


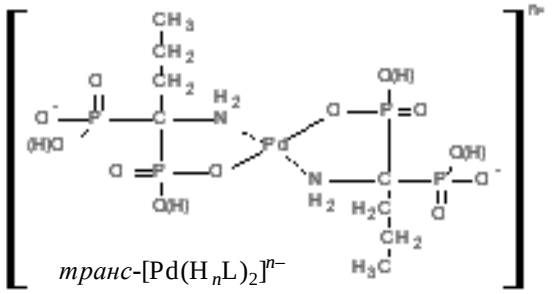
Рис. 1. ЭСП системы $K_2[PdCl_4]$—АББФ в 0.15 моль/л KCl. *а*: $C_{Pd(II)}=2\cdot10^{-3}$; $C_{H_4L}=4\cdot10^{-4}$—$4\cdot10^{-3}$ моль/л; pH: *1* – 3.12; *2* – 2.87; *3* – 2.73; *4* – 2.62; *5* – 2.55; *6* – 2.59; *7* – 2.44; *8* – 2.40; *б*: $C_{Pd(II)}=C_{H_4L}=2\cdot10^{-3}$ моль/л; pH: *1* – 2.53; *2* – 2.66; *3* – 2.82; *4* – 3.03; *5* – 3.35; *6* – 3.80; *7* – 4.33; *8* – 4.76; *9* – 5.25; *10* – 6.35; *в*: $C_{Pd(II)}=2\cdot10^{-3}$; $C_{H_4L}=4\cdot10^{-3}$ моль/л; pH: *1* – 2.43; *2* – 2.60; *3* – 2.70; *4* – 2.86; *5* – 2.95; *6* – 3.07; *7* – 3.18; *8* – 3.29; *9* – 3.45; *10* – 3.58; *11* – 3.72; *12* – 3.89; *13* – 4.19; *14* – 4.53; *15* – 5.08.



$[PdH_2LCl_2]^{2-}$



цис-$[Pd(H_nL)_2]^{n-}$



транс-$[Pd(H_nL)_2]^{n-}$

$lg\beta[PdH_2LCl_2]^{2-}$=36.87 (0.06), $lg\beta[Pd(H_2L)_2]^{2-}$ = 60.68 (0.09) и $lg\beta[Pd(H_2L)(HL)]^{3-}$=57.19 (0.04). Небольшие отличия величин констант образования аналогичных комплексов палладия с АЭБФ свидетельствуют об отсутствии существенного влияния углеводородного радикала у атома α-углерода на устойчивость образующихся комплексов.

С использованием рассчитанных констант образования комплексов палладия (II) с АББФ построена диаграмма равновесного распределения комплексов различного состава в зависимости от pH (рис. 2). Из нее видно, что в области pH 2–3 преимущественно существуют комплексы эквимолярного состава, а при pH выше 2 начинают образовываться бислигандные комплексы. Для подтверждения полученных результатов проведено исследование комплексообразования палладия (II) с АББФ методом спектроскопии ЯМР ^{31}P (табл. 2).

В спектрах ЯМР ^{31}P серии растворов, содержащих $K_2[PdCl_4]$: АББФ=1:1 (pH 1.7–3.1), наблюдались сигналы ядер фосфора, соответствующие некоординированным (δ_P 12.8–16.1 м.д.) и координированным фосфоновым группам в эквимолярном (δ_P 39.9–41.0 м.д.) и бислигандных (δ_P 35.3–37.7 и 37.6–39.8 м.д.) комплексах палладия (II) с АББФ.

Для серии растворов, содержащих $K_2[PdCl_4]$: АББФ=1:2, в спектрах ЯМР ^{31}P в сильнопольной области регистрировали сигналы ядер фосфора свободной АББФ, некоординированных фосфоновых групп лиганда в комплексах эквимолярного состава (δ_P 12.5–13.5 м.д.) и некоординированных фосфоновых групп в бислигандных комплексах (δ_P 13.7–16.3 м.д.). В слабопольной области при δ_P 40.0–41.3 м.д. наблюдались сигналы ядер фосфора координированных фосфоновых групп в комплексах эквимолярного состава, интегральная интенсивность данных сиглов при 35.3–37.7 и 37.6–39.8 м.д., вероятно, соответствуют ядрам фосфора координированных фосфоновых групп в цис- и транс-изомерах бислигандных комплексов. При pH выше 4 интегральные интенсивности сигналов ядер фосфора некоординированных и координированных фосфоновых групп в бислигандных комплексах равны. Подобное перераспределение интегральных интенсивностей сигналов ядер фосфора подтверждает предложенную схему комплексообразования.

Таким образом, по данным pH-потенциометрии, электронной и спектроскопии ЯМР ус-

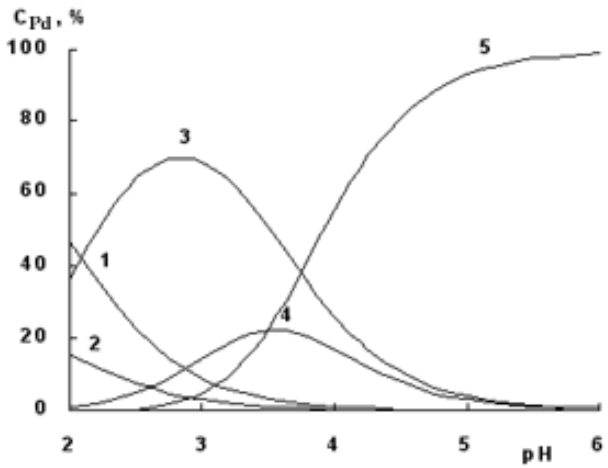


Рис. 2. Диаграмма равновесного распределения комплексов различного состава в системе $K_2[PdCl_4]$: АББФ =1:2 ($C_{Pd(II)}=2\cdot10^{-3}$; $C_{H_4L}=4\cdot10^{-3}$ моль/л в 0.15 моль/л KCl): *1* – $[PdCl_4]^{2-}$; *2* – $[PdCl_3(H_2O)]^-$; *3* – $[PdH_2LCl_2]^{2-}$; *4* – $[Pd(H_2L)_2]^{2-}$; *5* – $[Pd(H_2L)(HL)]^{3-}$.

Таблица 2

Равновесные концентрации комплексов палладия (II) с АББФ по данным ЯМР ^{31}P и диаграммы распределения

pH	Интегральная интенсивность сигналов, δ^{31}P, м.д.				$[PdH_2LCl_2]^{2-}$, %		$([Pd(H_2L)_2]^{2-}+[PdH_3L_2]^{3-})$, %	
	40.7–40.1	38.4–37.9	37.6–35.3	16.0–12.8	ЯМР ^{31}P	Диаграмма распределения	ЯМР ^{31}P	Диаграмма распределения
				K_2PdCl_4 : АББФ=1:1 ($C_{Pd(II)}$=0.015 моль/л)				
1.69	28.57	—	21.60	49.83	57.1	60.5	21.5	10.8
2.01	25.47	—	23.61	50.92	50.9	63.0	23.6	14.3
3.09	29.33	—	28.37	42.30	58.7	60.6	28.3	19.5
				K_2PdCl_4 : АББФ=1:2 ($C_{Pd(II)}$=0.015 моль/л)				
2.23	6.84	—	34.16	59.00	27.4	44.0	68.3	53.5
3.13	5.14	—	37.62	57.24	20.6	17.3	75.2	82.0
4.97	—	7.02	40.83	52.15	—	0.6	95.7	99.1
6.23	—	9.24	40.75	50.01	—	—	96.6	99.3

тановлено, что при взаимодействии $K_2[PdCl_4]$ с АББФ в водных растворах образуются комплексы эквимолярного и бислигандного состава, в которых одна или две молекулы лиганда координированы к палладию (II) атомом азота аминогруппы и атомом кислорода фосфоновой группы.

Синтез монометаллического Pd(II)—АББФ (А) и гетерометаллического Pd(II)—Cu(II)—АББФ (Б) комплексов. Для определения строения комплексов палладия (II) с АББФ в кристаллическом виде был проведен синтез как бислигандного комплекса (по ранее разработанной методике его синтеза с АЭБФ [23]), так и гетерометаллического комплекса на его основе при добавлении нитрата меди (II).

При синтезе бислигандного комплекса палладия с АББФ применяли схему, включающую получение раствора акваиона палладия (II) на первой стадии и непосредственное образование комплекса при добавлении стехиометрического количества лиганда — на второй. К раствору H_2PdCl_4, полученному при растворении $PdCl_2$ (0.0354 г, 0.2 ммоль) в 4 мл хлоридной кислоты (0.1 моль/л), приливали 4 мл раствора $AgNO_3$ (0.1359 г, 0.8 ммоль). Выделившийся осадок AgCl отфильтровывали. К фильтрату, содержащему $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$, добавляли АББФ (0.0932 г, 0.4 ммоль). При синтезе гетерометаллического комплекса на второй стадии к раствору, содержащему $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$ и АББФ, добавляли нитрат меди (II) (0.0483 г, 0.2 ммоль). В результате медленного упаривания растворов, полученных по приведенным выше методикам, в эксикаторе над прокаленным $CaCl_2$ образовались: желтый мелкокристаллический осадок соединения А в случае синтеза бислигандного комплекса и пригодные для РСА монокристаллы желтозеленого цвета соединения Б из раствора, содержащего Pd(II) и Cu(II) одновременно.

Элементный анализ соединения А свидетельствовал об образовании комплекса $Pd(H_3L)_2$.

Найдено, %: Pd 17.2, C 16.02, H 4.04, N 4.32, P 20.5. $[PdC_8N_2P_4O_{12}H_{12}]$(А). Вычислено, %: Pd 18.66, C 16.85, H 4.21, N 4.91, P 21.72.

На основании данных элементного анализа соединения Б можно утверждать об образовании гетероядерного комплекса с мольным соотношением Cu(II) : Pd(II) : АББФ = 2:1:2.

Найдено, %: Cu 15.72, Pd 13.36, P 15.22, C 11.81, H 4.02, N 3.90. $[C_8H_{32}Cu_2N_2O_{18}P_4Pd]$ (Б). Вычислено, %: Cu 15.86, Pd 13.28, P 15.47, C 11.98, H 3.99, N 3.49.

Ренгеноструктурный эксперимент для монокристалла $[Cu(H_2O)_3]_2[Pd(C_4H_{10}NO_6P_2)_2]$ (Б) проведен на дифрактометре Bruker AXS SMART APEX-II CCD (излучение MoK_α, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор) при температуре 293 (2) К, результаты приведены в табл. 3. Данные собраны в режиме ω-сканирования и интегрированы программой SAINT+ [24]. Коррекция абсорбции выполнена с применением техники мультисканирования в программе SADABS [25]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших

Таблица 3

Кристаллографические данные соединения Б

Параметры	Значения
Эмпирическая формула	$[C_8H_{32}Cu_2N_2O_{18}P_4Pd]$
Молекулярная масса	801.5
Размеры кристалла	0.55x0.17x0.06 мм
Кристаллическая система	Тетрагональная
Пространственная группа	P-4*c*2
a, *c*, Å	15.3374 (3), 9.9639 (3);
V, Å^3; Z	2343.87 (12); 2
$\rho_{расч}$, г/см$^{-3}$	1.917
F(000)	1346
μ, мм$^{-1}$	1.59
λ, Å	0.71073
T, K	293(2)
R_1, wR_2, *S*	0.039, 0.099, 1.05
$\Delta\rho_{min/max}$, *e*/Å^{-3}	0.59/–0.44

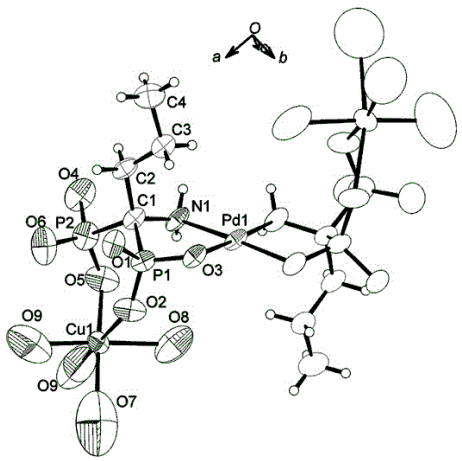


Рис. 3. Строение молекулы соединения Б.

квадратов для всех отражений, с использованием пакета программ SHELXTL [26]. Атомы водорода молекул гидратной воды и фосфоновых групп лиганда не были локализованы вследствие диффузного характера электронной плотности в непосредственной близости от атомов кислорода. Атомы водорода алкильного заместителя и аминогруппы лиганда размещены в геометрически идеализированных позициях в соответствии с моделью наездника.

В структуре гетерометаллического комплекса можно выделить фрагменты $[Pd(C_4H_{10}NO_6P_2)_2]^{4-}$ и $[Cu(O)_2(H_2O)_4]^{2+}$ (рис. 3). Длины связей N–C, C–P и P–O координированных молекул АББФ в гетерометаллическом комплексе соизмеримы с аналогичными длинами связей в исследованных α-аминобисфосфоновых кислотах [7, 9, 10, 14, 23]. Координационное окружение палладия (II) в гетерометаллическом комплексе при бидентатной координации двух молекул АББФ атомами азота аминогрупп и кислорода фосфоновых групп имеет плоскоквадратное строение с незначительным тетраэдрическим искажением. Величины валентных углов N(1)–Pd(1)–O(3) и N(1^i)–Pd(1)–O(3^i) немного меньше по сравнению с идеальным углом 90°, что можно объяснить особенностью пространственного искажения при реализации пятичленного цикла, приводящего к увеличению значения экзоциклического угла O(3)–Pd(1)–O(3^i) до 92.5(3)° (табл. 4).

Полиэдр Cu(1) имеет геометрию квадратной бипирамиды и состоит из двух атомов кислорода фосфоновых групп лиганда и четырех атомов кислорода молекул воды, три из которых (O(7), O(8), O(9)) являются кристаллографически независимыми. Вершины O(2) и O(9^i) удалены от плоскости (O(5), O(7), O(8), O(9)) на 2.387 (7) и 2.7816 (19) Å (табл. 4), что является типичным для Ян-Теллеровского искажения. В кристалле фрагменты $[Cu(O)_2(H_2O)_4]^{2+}$ расположены вокруг оси 4-го порядка, параллельной кристаллографической оси *c*, образуя бесконечные слои, в которых 4 атома Cu и 4 мостиковые атома кислорода молекул воды формируют цикл, по форме близкий к квадрату (рис. 4).

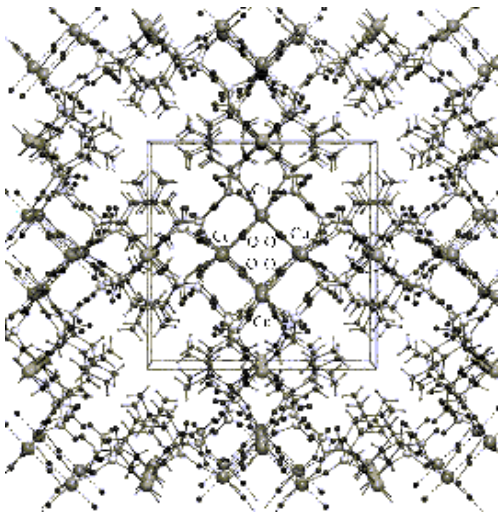


Рис. 4. Вид молекулярных слоев в проекции вдоль оси *c*.

Т а б л и ц а 4

Выбранные длины связей и углы соединения Б

Длина связи, Å		Длина связи, Å		Длина связи, Å	
Pd1–N1^{i}	2.014 (6)	P1–C1	1.842 (7)	Cu1–O8	2.182 (11)
Pd1–N1	2.014 (6)	P2–O6	1.495 (8)	Cu1–O7	2.376 (4)
Pd1–O3^{i}	2.037 (5)	P2–O5	1.526 (8)	Cu1–O2	2.387 (7)
Pd1–O3	2.037 (5)	P2–O4	1.541 (7)	O7–Cu1^{ii}	2.376 (4)
P1–O2	1.503 (6)	P2–C1	1.829 (8)	N1–C1	1.497 (10)
P1—O3	1.522 (6)	Cu1–O5	1.964 (8)	C3–C2	1.510 (13)
P1—O1	1.541 (6)	Cu1–O9	2.028 (19)	C3–C4	1.531 (12)
				C2–C1	1.545 (11)
Угол, град		Угол, град		Угол, град	
N1^{i}–Pd1–N1	91.5 (3)	O5–P2–O4	109.0 (4)	P1–O2–Cu1	134.6 (4)
N1^{i}–Pd1–O3^{i}	88.1 (2)	O6–P2–C1	108.4 (4)	P1–O3–Pd1	113.0 (3)
N1–Pd1–O3^{i}	176.8 (3)	O5–P2–C1	106.6 (4)	P2–O5–Cu1	121.7 (4)
N1^{i}–Pd1–O3	176.8 (3)	O4–P2–C1	104.6 (4)	Cu1–O7–Cu1^{ii}	174.1 (11)
N1–Pd1–O3	88.1 (2)	O5–Cu1–O9	99.6 (5)	C1–N1–Pd1	114.7 (4)
O3^{i}–Pd1–O3	92.5 (3)	O5–Cu1–O8	85.3 (4)	C2–C3–C4	110.4 (7)
O2–P1–O3	113.7 (4)	O9–Cu1–O8	173.4 (6)	C3–C2–C1	117.5 (7)
O2–P1–O1	112.5 (4)	O5–Cu1–O7	170.3 (4)	N1–C1–C2	110.6 (7)
O3–P1–O1	108.3 (3)	O9–Cu1–O7	84.6 (7)	N1–C1–P2	106.6 (5)
O2–P1–C1	110.9 (4)	O8–Cu1–O7	91.3 (6)	C2–C1–P2	109.6 (5)
O3–P1–C1	104.5 (3)	O5–Cu1–O2	87.0 (3)	N1–C1–P1	106.8 (5)
O1–P1–C1	106.4 (3)	O9–Cu1–O2	100.7 (6)	C2–C1–P1	111.7 (5)
O6–P2–O5	112.6 (5)	O8–Cu1–O2	75.1 (3)	P2–C1–P1	111.4 (4)
O6–P2–O4	115.0 (5)	O7–Cu1–O2	100.9 (2)		

П р и м е ч а н и е. Элементы симметрии: (*i*) –*x*+1, –*y*+2, *z*; (*ii*) –*y*+1, –*x*+ +1, –*z*+3/2; в скобках — стандартное отклонение последней значащей цифры.

ВЫВОДЫ. В результате проведенных исследований определены состав, строение и устойчивость комплексов палладия (II) с АББФ, образующихся в растворе с физиологической концентрацией хлорид-ионов (0.15 моль/л KCl). Получен и структурно охарактеризован гетерометаллический комплекс $[Cu(H_2O)_3]_2[Pd(C_4H_{10}NO_6P_2)_2]$, в котором две молекулы лиганда координированы к палладию (II) бидентатно атомами азота аминогруппы и кислорода фосфоновой группы, что соответствует установленному способу координации лиганда в бислигандных комплексах, образующихся в растворе. В образовании координационных связей с ионом меди (II) в гетерометаллическом комплексе участвуют два атома кислорода фосфоновых групп АББФ, связанной в бислигандный комплекс с палладием (II).

РЕЗЮМЕ. Методами pH-потенціометрії, електронної та ЯМР ^{31}P спектроскопії визначено, що при взаємодії $K_2[PdCl_4]$ і 1-амінобутиліден-1,1-бісфосфонової кислоти (АББФ, H_4L) у водних розчинах при фізіологічній концентрації хлорид-іонів (0.15 моль/л KCl) у залежності від співвідношення метал : ліганд і pH утворюються комплекси еквімолярного та біслігандного складу, в яких одна або дві молекули ліганду координовані до паладію (II) атомами азоту аміногрупи та кисню фосфонової групи із замиканням одного або двох п'ятичленних хелатних циклів. Розраховано константи утворення комплексів складу $[PdH_2LCl_2]^{2-}$ (lgβ = 36.87(6)), $[Pd(H_2L)_2]^{2-}$ (lgβ = 60.68(9)) і $[Pd(H_2L)(HL)]^{3-}$ (lgβ = 57.19 (4)). Синтезовано біслігандний комплекс Pd(II) з АББФ (А) та гетерометалічний комплекс Pd(II) —Cu(II) з АББФ (Б). Отримано монокристали сполуки (Б), для якої проведено рентгеноструктурне дослідження.

Ключові слова: гетерометалічні комплекси, комплекси паладію (II), амінобісфосфонові кислоти, константи утворення комплексів, рентгеноструктурний аналіз.

SUMMARY. It has been found by pH potentiometry, electron spectroscopy and ^{31}P NMR spectroscopy that when $K_2[PdCl_4]$ interacts with 1-aminobutylidene-1, 1-bisphosphonic acid (ABBPA, H_4L), complexes of equimolar and bisligand composition, in which one or two ligand molecules are coordinated to palladium (II) by a nitrogen atom of amine group and an oxygen atom of phosphonic group with closure of one or two five-membered chelate rings, are formed in aqueous solutions at the physiologic concentration of chloride ions (0.15 mol/L KCl) depending on the metal: ligand ratio and pH. Formation constants of complexes of the composition $[PdH_2LCl_2]^{2-}$ (lgβ = 36.87(6)), $[Pd(H_2L)_2]^{2-}$ (lgβ = 60.68(9)) and $[Pd(H_2L)(HL)]^{3-}$ (lgβ = 57.19(4)) have been calculated. A bisligand complex of Pd(II) with ABBPA (A) and a heterometallic complex of Pd(II)—Cu(II) with ABBPA (B) have been synthesized. Single crystals of the compound (B) have been obtained, for which an X-ray diffraction study has been carried out.

Keywords: heterometallic complexes, palladium (II) complexes, aminobisphosphonic acids, formation constants of complexes, X-ray diffraction analysis.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Zhang S., Gangal G., Uludag H.* // Chem. Soc. Rev. -2007. -**36**. -P. 507—531.
2. *Rondeau J.-M., Bitsch F., Bourgien E. et al.* // Chem. Med. Chem. -2006. -**1**. -P. 267—273.
3. *Матковская Т.А., Попов К.И., Юрьева Э.А.* Бифосфонаты. Свойства, строение и применение в медицине. -М.: Химия, 2001.
4. *Tusek-Bozic L., Frausin F., Scarcia V., Furlani A.* // J. Inorg. Biochem. -2003. -**95**. -P. 259.
5. *Tusek-Bozic L., Matijasic I., Bocelli G. et al.* // Inorg. Chim. Acta. -1991. -**185**, № 2. -P. 229.
6. *Ефименко И.А., Шишилов О.Н.* // Координац. химия. -2012. -№ 14. -С. 1—28.
7. *Дудко А.В., Бонь В.В., Козачкова А.Н. и др.* // Укр. хим. журн. -2008. -**72**, № 10. -С. 104—108.
8. *Пат. на корисну модель № 47927, Україна, МПК C07F 9/00*. -Опубл. 25.02.2010; Бюл. № 4.
9. *Dudko A.V. , Bon V.V., Kozachkova A.N., Pekhnyo V.I.* // Acta Cryst. -2009. -**E65**. -P. o1961–o1963.
10. *Дудко А.В., Царик Н.В., Козачкова А.Н., Пехньо В.И.* // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 6. -С. 71—73.
11. *Дудко А.В., Царик Н.В., Козачкова А.Н., Пехньо В.И.* // Там же. -2008. -**72**, № 7. -С. 12—17.
12. *Козачкова А.Н., Дудко А.В., Царик Н.В. и др.* // Журн. неорган. химии. -2011. -**56**, № 9. -С. 1571—1577.
13. *Козачкова А.Н., Дудко А.В., Царик Н.В. и др.* // Координац. химия. -2011. -**37**, № 12. -С. 943—949.
14. *Козачкова А.Н., Царик Н.В., Дудко А.В. и др.* // Журн. структур. химии. -2013. -**54**, № 2. -С. 251—257.
15. *Синтез* комплексных соединений металлов платиновой группы / Под ред. И.И.Черняева. -М.: Наука, 1964.
16. *Zekany L., Nagypal I.* Computational methods for the determination of formation constants / Ed. by D.J. Leggett. -New York: Plenum Press, 1985. -P. 291.
17. *Бихман Б.И., Уринович Е.М., Киреева А.Ю. и др.* // Журн. неорган. химии. -1973. -**18**, № 9. -С. 2406—2409.
18. *Афонин Е.Г., Матковская Т.А., Печурова Н.И.* // Журн. общ. химии. -1988. -**58**, № 7. -С. 1512—1516.
19. *Афонин Е.Г., Баукова Е.Ю., Печурова Н.И.* // Там же. -1991. -**61**, № 2. -С. 295—300.
20. *Беллами Л.Б.* // Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963. -С. 338—339.
21. *Elding L.I.* // Inorg. Chim. Acta. -1972. -**6**, № 4. -P. 647.
22. *Козачкова А.Н., Царик Н.В., Костромина Н.А., Пехньо В.И.* // Укр. хим. журн. -2007. -**73**, № 3. -С. 15—19.
23. *Dudko A., Bon V., Kozachkova A et al.* // Acta Cryst. -2010. -**E66**. -P. m170—m171.
24. *Bruker* (2007). APEX2, SAINT-Plus. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
25. *Bruker* (2001). SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
26. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. -2008. -**A64**. -P. 112.

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

Поступила 19.06.2015

УДК 546.719.97.96.95.94.23.22.14.13

**О.Г.Янко, Л.Б.Харькова, С.А.Баранец,
З.А.Фокина, Н.Г.Александрова, Э.М.Машкова, В.В.Субботин**

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ХАЛЬКОГЕНГАЛОГЕНИДОВ ПЛАТИНОВЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Получены новые халькогенгалогенидные комплексные соединения Ru, Rh, Ir, Os и Re. Показано, что применение жидких халькогенгалогенидных сред, в отличие от твердофазного синтеза, дает возможность регулировать состав и строение комплексов в зависимости от реакционной среды и температуры. В средах с избытком халькогена при 100 °С осмий, рутений, родий и иридий формируют биядерные комплексные соединения с различными лигандами: молекулами дигалогенидов халькогенов, полихалькогенидными цепочками, кольцом-короной Se_9. В комплексах осмия и рутения есть связи металл–металл. Рений в этих условиях образует моноядерные октаэдрические комплексы, а при 200 °С — трехъ- и четырехъядерные комплексы с координационным числом 9, а осмий — биядерные октаэдрические кластерные полимеры.

Ключевые слова: халькогенгалогениды, родий, рутений, иридий, рений, осмий, селен, сера, хлор, бром, кольцо-корона, редкие металлы, жидкие среды, трехъядерные, четырехъядерные комплексы.

ВВЕДЕНИЕ. Химия халькогенгалогенидных соединений платиновых и редких металлов — одно из направлений исследований в Институте общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, которое успешно развивается под руководством академика С.В.Волкова. Новый класс би- и трехъядерных кластерных и комплексных соединений Ru, Rh, Os, Re, Mo, W впервые получен в жидкой халькогенгалогенидной среде [1–11]. По сравнению с более традиционными для таких соединений твердофазными методами [12–16] синтез халькогенгалогенидных соединений в жидкой среде обладает рядом преимуществ: стадией гомогенности (исходные металлсодержащие реагенты полностью или частично растворяются в халькогенгалогенидной среде); относительно высокой скоростью реакций, обусловленной хорошим контактом между реагирующими компонентами, и большой скоростью диффузии в жидкости; высокой степенью чистоты и однородности продуктов реакций благодаря кристаллизации из жидкости; возможностью выращивания из маточных растворов кристаллов соединений с избытком галогена; сравнительно низкими температурами процессов синтеза (до 200 °С). Недостатками являются: температурные ограничения; гигроскопичность как исходных соединений, так и продуктов, что требует проведения синтезов в запаянных реакторах; низкая степень кристалличности соединений с избытком халькогена и связанные с этим трудности установления строения.

Первоначальное развитие получили исследования халькогенгалогенидов металлов, синтезированных в средах с избытком галогена. Для золота, алюминия, галлия, титана, циркония, гафния, сурьмы, ниобия, тантала, молибдена, вольфрама, рения, железа, рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины в средах SCl_2, S_2Cl_2, $SeCl_4$ в $SOCl_2$, $TeCl_4$ в $SOCl_2$ получены почти 50 координационных соединений состава: $M_2Cl_9(SCl_3)$ или M_2SCl_{12} (M – Ti, Re) [1–2], $AuCl_3(ChalCl_2)$ или $AuChalCl_5$ (Chal – S, Se) [3], $MHal_4(ChalHal_3)$ или $MChalHal_7$ (M – Au, Al, Ga, Sb, Fe; Chal – S, Se, Te; Hal – Cl, Br) [4–6], $MCl_5(ChalCl_3)$ или $MChalCl_8$ (M – Zr, Hf; Chal – Se, Te) [7], $MCl_6(ChalCl_3)$ или $MChalCl_9$ (M – Sb, Nb, Ta, Mo; Chal – S, Se) [8], $PdHal_2(ChalHal_2)_2$ или $PdChal_2Cl_6$ (Chal – S, Se; Hal – Cl, Br) [9], $MCl_3(SeCl_2)_2$ или MSe_2Cl_7 (M – Rh, Ir) [10], $PtCl_4(ChalCl_2)_2$ или $PtChal_2Cl_8$ (Chal – S, Se) [10], $MHal_4(ChalHal_4)_2$ или $MChal_2Hal_{12}$ (M – Re, Os, Ir, Pt, Zr, Hf; Chal – S, Se, Te; Hal – Cl, Br) [7, 10–17]. Богатые галогеном среды давали возможность синтезировать комплексы с высоким соотношением M : Hal (1:5—1:12) и намного более низким соотношением M : Chal (1:0.5—1:2). Количество атомов галогена в этих комплексах всегда таково, что его хватает для заполнения координационного окружения и металла, и халькогена,

© О.Г.Янко, Л.Б.Харькова, С.А.Баранец, З.А.Фокина, Н.Г.Александрова, Э.М.Машкова, В.В.Субботин , 2015

поэтому последний входит в состав комплексов только в положительной степени окисления +4 или +2. Металл и халькоген в этих средах формируют свои координационные полиэдры.

В средах с избытком халькогена (растворы Se в S_2Hal_2, где Hal – Cl, Br) первыми были синтезированы халькогенгалогенидные комплексы молибдена и вольфрама состава $M_2(\mu\text{-}S_2)_2Hal_6(SeHal_2)_2$ или MS_2SeHal_5 (M – Mo, W; Hal – Cl, Br) [18]. Среды, богатые халькогеном, позволили получить комплексы, в которых соотношение M : Hal минимально и равно 1:5, соотношение же M: Chal возросло до 1:3. Степени окисления атомов халькогенов понизились от +2 до –2.

Результаты исследования комплексообразования в халькогенгалогенидных средах с избытком халькогена приведены в данной работе.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Выбор металлов — рения, осмия, рутения, родия и иридия — обусловлен их близкими электронными конфигурациями и продолжением традиций исследований с целью получения новых соединений в средах, богатых халькогеном. В качестве исходных соединений металлов использовали сравнительно доступные высшие оксиды рения, осмия и гидраты галогенидов рутения, родия, иридия. Они вступали во взаимодействие с халькогенхлоридными и халькогенбромидными средами, как монохалькогенидными, так и гетерохалькогенидными: S_2Cl_2, Se_2Cl_2, S_2Cl_2+Se_2Cl_2, S_2Br_2, Se_2Br_2, S_2Br_2+Se_2Br_2, растворы S в S_2Cl_2, Se в Se_2Cl_2, Se в S_2Cl_2, S в Se_2Cl_2, S в S_2Br_2, Se в Se_2Br_2, Se в S_2Br_2, S в Se_2Br_2.

Синтез халькогенгалогенидов металлов проводили в Г-образных стеклянных реакторах взаимодействием 0.5—1 г исходного соединения металла с 5—10 мл халькогенгалогенидной среды. Реакционные смеси нагревали в нижних частях открытых, защищенных от влаги реакторов при температуре 80—90 °C в течение 120 ч для максимального удаления из сред газообразных продуктов реакций: SO_2, $SeOCl_2$, HHal, H_2Chal. Затем запаянные реакторы нагревали еще 180 ч при 100 или 200 °C при периодическом встряхивании реакционных смесей. По окончании синтеза твердые продукты отделяли от жидкой фазы декантацией, сливая жидкий маточник в верхнюю часть реактора. Затем часть реактора, в которой была жидкость, замораживали в жидком азоте во избежание взрыва реактора при его вскрытии. Образовавшиеся твердые продукты промывали CCl_4 и сушили в вакууме [19, 20]. Элементный анализ соединений проводили на рентгенофлюоресцентном спектрометре ElvaX Light.

Синтез комплексов происходит по методу "возникающих" реагентов. Оксиды и гидраты исходных соединений металлов, попадая в халькогенгалогенидные среды, провоцируют ряд химических процессов, в результате которых кислород и вода полностью удаляются из координационного окружения металлов за счет реакций:

$$Chal_2Hal_2 + 3H_2O \rightarrow H_2Chal + 2HHal + H_2ChalO_3;$$

$$2Chal_2Hal_2 + 2H_2O \rightarrow 3Chal + ChalO_2 + 4HHal;$$

$$S_2Cl_2 + 4O^- \rightarrow 2SO_2 + 2Cl^-,$$

сами халькогенгалогениды могут претерпевать превращения:

$$Chal_2Hal_2 \rightarrow ChalHal_2 + Chal;$$

$$Chal_2Hal_2 + Chal \rightarrow Chal_nHal_2;$$

$$ChalHal_2 \rightarrow Chal + Hal_2;$$

$$Chal_n + H_2Chal \rightarrow H_2Chal_{n+1};$$

$$S + Se_2Hal_2 \rightarrow SSeHal_2 + Se;$$

$$S + Se_2Hal_2 \rightarrow S_2Hal_2 + Se;$$

$$S_2Hal_2 + Se_2Hal_2 \rightarrow 2SSeHal_2;$$

$$nSSeHal_2 \rightarrow S_kSe_mHal_2.$$

Возникающие атомы и группировки атомов становятся потенциальными лигандами, участвующими в комплексообразовании: монодентатными — Cl^-, Br^-, $SeCl_2$, $SeBr_2$; бидентатными — $\mu\text{-}S^{2-}$, $\mu\text{-}Se^{2-}$, $\mu\text{-}S_2^{2-}$, $\mu\text{-}Se_2^{2-}$, $\mu\text{-}SSe^{2-}$, $\mu\text{-}S_n^{2-}$, $\mu\text{-}Se_n^{2-}$, $\mu\text{-}S_kSe_m^{2-}$; тридентатными — $\mu_3\text{-}S^{2-}$, $\mu_3\text{-}Se^{2-}$. Одновременное присутствие в реакционной среде серы с селеном и хлора с бромом создает между ними конкуренцию по вхождению в состав образующихся комплексов, что, как будет показано ниже, не всегда соответствует классическим правилам замещения одного элемента другим. Конкретные весомые результаты по каждому из металлов приведены далее.

Исходный семивалентный рений электронной конфигурации $5d^0$ в халькогенгалогенидных средах, богатых халькогеном, при 200 °C восстанавливается до пятивалентного состояния $5d^2$ и единственный из исследуемых металлов образует семейство трехъядерных молекулярных ионных кластерных халькогенгалогенидных комплексов общего состава $Re_3Chal_7Hal_7$ и строения

$[Re_3(\mu_3\text{-}Chal)(\mu\text{-}Chal_2)_3Hal_6]^+Hal^-$ (Chal – S, Se; Hal – Cl, Br, $AlCl_4$) (рис. 1) [21] с соотношениями M : Hal = 1:2,3 и M : Chal = 1:2,3 по схемам:

$$6Re_2O_7 + 21S + 14S_2Cl_2 \rightarrow 4Re_3S_7Cl_7 + 21SO_2;$$

$$6Re_2O_7 + 11Se + 25S_2Cl_2 \rightarrow 4Re_3S_7Cl_7 + 21SO_2 + 11SeCl_2 + S;$$

$$6Re_2O_7 + 25S_2Br_2 \rightarrow 4Re_3S_7Br_7 + 21SO_2 + S + 11Br_2;$$

$$6Re_2O_7 + 41S + 14Se_2Cl_2 \rightarrow 4Re_3S_5Se_2Cl_7 + 21SO_2 + 20Se;$$

$$6Re_2O_7 + 11S_2Cl_2 + 14Se_2Cl_2 \rightarrow 4Re_3Se_7Cl_7 + 21SO_2 + SCl_2 + 10Cl_2;$$

$$6Re_2O_7 + 4AlCl_3 + 25S_2Cl_2 \rightarrow 4Re_3S_7Cl_6AlCl_4 + 21SO_2 + SCl_2 + 10Cl_2.$$

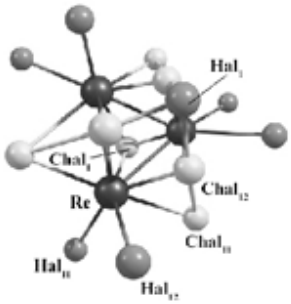


Рис. 1. Строение молекулы трехъядерных кластерных халькогенгалогенидов рения.

Электронная конфигурация d^2 позволяет формировать одинарные связи Re(V)–Re(V) в кластерном катионе. Один атом халькогена образует тридентатный мостик, дополнительно скрепляющий треугольный металлический кластер. Три атома халькогена перхалькогенидных мостиков лежат в плоскости треугольника Re_3, три других находятся над этой плоскостью и образуют своеобразную лунку, в которой располагается галогенидный анион. В смешанном по халькогену кластере, несмотря на доминирование селена в исходной среде, μ_3-мостик — сера, в плоскости треугольника Re_3 тоже располагаются только атомы серы. Селен смог статистически внедриться только в более лабильные положения, находящиеся над плоскостью металлокластера. Координационное число у рения — 9. Все атомы халькогенов имеют степень окисления –2 и не связаны с галогенами. То есть налицо полное отличие от комплексов с избытком галогена.

Нам удалось реализовать и четырехъядерную кластерную структуру в жидкой среде при температуре синтеза 200 °C, исходя из Re_2O_7 и раствора селена в S_2Br_2. Рений из исходной электронной конфигурации $5d^0$ восстанавливается до четырехвалентного состояния $5d^3$ и образует четырехъядерный молекулярный кластерный комплекс состава $Re_4Se_4S_4Br_{16}$ и строения $Re_4(\mu_3\text{-}S)_4(SeBr_2)_4Br_8$ (рис. 2) [22] с соотношениями M : Hal = 1:4 и M : Chal = 1:2 по схеме:

$$2Re_2O_7 + 4Se + 8S_2Br_2 \rightarrow Re_4Se_4S_4Br_{16} + 7SO_2 + 5S.$$

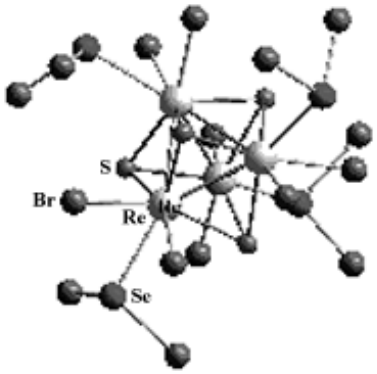


Рис. 2. Молекула $Re_4(\mu_3\text{-}S)_4(SeBr_2)_4Br_8$.

Известны четыре изоструктурных четырехъядерных молекулярных кластерных халькогенгалогенида рения общего состава $Re_4Chal_8Hal_{16}$ (Chal – S, Se, Te; Hal – Cl, Br) и строения $Re_4(\mu_3\text{-}Chal)_4(ChalHal_2)_4Hal_8$, но все они получены твердофазным синтезом и при температурах 350—550 °C [14, 23]. Как и известные изоструктурные аналоги, синтезированный нами комплекс представляет собой изолированный молекулярный четырехъядерный тиоселенобромид $Re_4(\mu_3\text{-}S_4)(SeBr_2)_4Br_8$. Его кубановый остов $[Re_4(\mu_3\text{-}S)_4]$ образован практически правильным тетраэдром Re_4 за счет трех *d*-электронов, имеющихся у каждого атома рения, с одинарными связями Re(IV)–Re(IV) 2.651—2.726 Å. Треугольные грани металлотетраэдра симметрично координированы мостиковыми μ_3-S-лигандами. Каждый атом рения дополнительно координирован двумя концевыми лигандами Br^- и нейтральным лигандом $SeBr_2$. Координационное число рения – 9, как и в случае трехъядерных кластеров. Атомы серы, не связанные с галогенами, имеют степень окисления –2, селен в дибромидных лигандах — +2.

Исходя из того же семивалентного рения

электронной конфигурации $5d^0$ в растворе серы в ее монохлориде при 100 °С восстановлением до пятивалентного $5d^2$-состояния нами получен тиохлорид рения по реакции:

$$2Re_2O_7 + 7S + 6S_2Cl_2 \rightarrow 4ReSCl_3 + 7SO_2 + S_8.$$

Несмотря на простой элементный состав, строение $ReSCl_3$ до сих пор не было установлено, по всей видимости, из-за невозможности получения в виде крупнокристаллической фазы. Соединение представляет собой полимер (рис. 3) [24], в котором атомы рения находятся в октаэдрическом окружении из четырех атомов хлора и двух атомов серы. Полимерное строение реализуется за счет мостиковых атомов серы и хлора, которые чередуются в полимерной цепочке. Соотношение M : Hal в молекуле составляет 1:3, а M : Chal = 1:1.

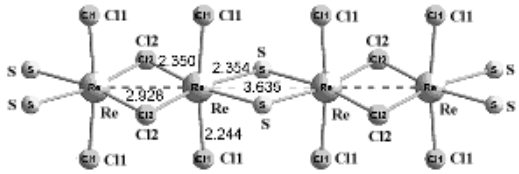


Рис. 3. Строение полимера $[ReSCl_3]_n$.

В смеси монохлоридов серы и селена семивалентный рений электронной конфигурации $5d^0$ при 100 °С восстанавливается до четырехвалентного $5d^3$-состояния и образует селенохлорид состава Se_4ReCl_6 :

$$2Re_2O_7 + 4S_2Cl_2 + 8Se_2Cl_2 \rightarrow 4Se_4ReCl_6 + 7SO_2 + S.$$

Этот селенохлорид представляет собой известный в литературе [15] катион-анионный комплекс, в котором присутствует анион $ReCl_6^{2-}$ октаэдрического строения и квадратный катион Se_4^{2+} (рис. 4, *а*). Соотношение M : Hal в комплексе составляет 1:6, а M : Chal = 1:4. В этом случае образовался комплекс, по составу сходный с полученными в средах с избытком галогена.

Расположенный в Периодической системе справа от рения осмий из исходной восьмивалентной электронной конфигурации $5d^0$ в богатой халькогеном халькогенхлоридной среде (22 %-й раствор селена в S_2Cl_2) при 100 °С восстанавливается до пятивалентного $5d^3$-состояния и образует биядерный тиоселенохлоридный комплекс по реакции:

$$2OsO_4 + 3Se + 5S_2Cl_2 \rightarrow Os_2S_6Se_2Cl_8 + 4SO_2 + SeCl_2.$$

Структуру этого соединения можно представить в виде изолированных биядерных кластерных молекулярных комплексов с полихалькогенгалогенидными группами $Cl_3Os(\mu\text{-}SCl)(\mu\text{-}S)(\mu\text{-}SSSeSS)OsCl_2SeCl_2$ (рис. 4, *б*) [25]. Расстояние Os–Os 2.75 Å свидетельствует о наличии несколько удлиненной одинарной связи металл–металл.

При температуре синтеза 200 °С осмий из исходной восьмивалентной электронной конфигурации $5d^0$ в этой же халькогенхлоридной среде восстанавливается до четырехвалентного $5d^4$-состояния и образует биядерный полимерный тиоселенохлоридный комплекс по реакции:

$$4OsO_4 + 13Se + 10S_2Cl_2 \rightarrow Os_4S_{11}SeCl_8 + 8SO_2 + 6Se_2Cl_2 + S;$$

при 200 °С происходит превращение по схеме:

$$2Os_2S_6Se_2Cl_8 \rightarrow Os_4S_{11}SeCl_8 + SCl_2 + 3SeCl_2.$$

Тиоселенохлорид осмия $Os_4S_{11}SeCl_8$ представляет собой биядерное кластерное соединение линейной полимерной структуры $[\{Cl_2Os(\mu\text{-}S_2)(\mu\text{-}SS)_2OsCl_2\}\cdot\{Cl_2Os(\mu\text{-}S_2)(\mu\text{-}SS)(\mu\text{-}SSe)OsCl_2\}]_n$ (рис. 4, *в*) [26]. Расстояние Os–Os 2.709 Å свидетельствует о наличии одинарной связи металл–металл. Превращение соединения $Os_2S_6Se_2Cl_8$ в $Os_4S_{11}SeCl_8$ может происходить: путем отщепления от полихалькогенидной цепочки –S–S–Se–S–S– среднего фрагмента –S–Se–S– с образованием мостикового лиганда $\mu\text{-}S_2$; отщепления от одного атома осмия лиганда Cl^-, а от другого — молекулы $SeCl_2$; преобразования мостиковых лигандов μ-SCl и μ-S в μ-SS и μ-SSe. В обоих соединениях присутствует устойчивый кластерный фрагмент $[Os(\mu\text{-}S)_2Os]$ и осмий находится в октаэдрическом окружении.

В 15 %-м растворе серы в Se_2Br_2 при 100 °С нами синтезирован первый тиоселенобромид осмия $Os_2Se_5S_7Br_8$. Восьмивалентный осмий электронной конфигурации $5d^0$ восстанавливается до четырехвалентного $5d^4$-состояния с образованием этого соединения :

$$2OsO_4 + 11S + 4Se_2Br_2 \rightarrow Os_2Se_5S_7Br_8 + 4SO_2\uparrow + 3Se.$$

Структуру $Os_2Se_5S_7Br_8$ можно представить (рис. 4, *г*) в виде укладки изолированных биядер-

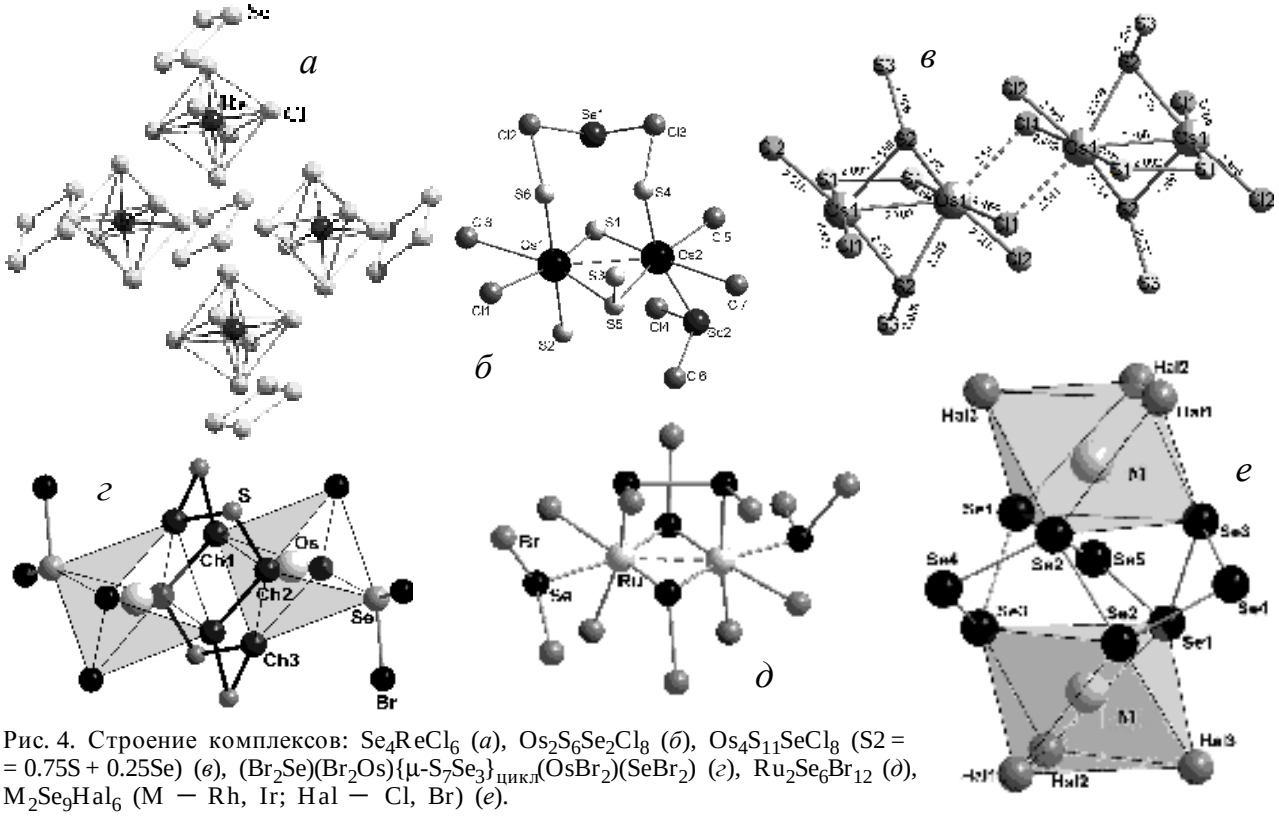


Рис. 4. Строение комплексов: Se_4ReCl_6 (*а*), $Os_2S_6Se_2Cl_8$ (*б*), $Os_4S_{11}SeCl_8$ (S2 = = 0.75S + 0.25Se) (*в*), $(Br_2Se)(Br_2Os)\{\mu\text{-}S_7Se_3\}_{цикл}(OsBr_2)(SeBr_2)$ (*г*), $Ru_2Se_6Br_{12}$ (*д*), $M_2Se_9Hal_6$ (M — Rh, Ir; Hal — Cl, Br) (*е*).

ных молекулярных комплексов усредненного состава $Os_2Se_5S_7Br_8$ и строения $(Br_2Se)(Br_2Os)\{\mu\text{-}S_7Se_3\}_{цикл}(OsBr_2)(SeBr_2)$ [27]. 10-атомный цикл, соединяющий атомы осмия, состоит из статистической смеси атомов S и Se. Уточнение коэффициентов заполнения позиций атомами серы и селена привело практически к целочисленным значениям. Принимая во внимание наличие изолированных молекул в структуре, их зафиксировали как 0.75Se + 0.25S для Chal-1 (3 атома селена и 1 атом серы на элементарную ячейку), 0.5Se + 0.5S для Chal-2 и 0.25Se + 0.75S для Chal-3. Осмий находится в традиционном октаэдрическом координационном окружении. Связь металл–металл в тиоселенобромиде $Os_2Se_5S_7Br_8$ отсутствует.

В халькогенгалогенидах осмия, полученных в богатых халькогеном средах, при 100 °С соотношение M : Hal и в хлориде, и в бромиде — 1:4, M : Chal — соответственно 1:4 и 1:6. Атомы осмия соединены не только одноатомными халькогенидными лигандами, но и полихалькогенидными цепочками, возникающими в среде синтеза. Не существующие в свободном состоянии дигалогениды селена стабилизируются за счет комплексообразования, но только при 100 °С. В комплексе осмия, полученном при 200 °С, соотношение M : Hal уменьшается до 1:2, а M : Chal — до 1:3. Повышение температуры синтеза способствует отщеплению молекул-лигандов дигалогенидов селена и разрушению полихалькогенидных лигандов. Атомы халькогенов в комплексах осмия находятся в степени окисления +2 и ниже. Селен плохо конкурирует с серой при вхождении в состав комплексов и в исходном жидком селеногалогениде, и, тем более, если он растворен в моногалогениде серы.

Рутений, расположенный в Периодической системе над осмием, в трехвалентной электронной конфигурации $4d^5$ при 100 °С в среде монобромида селена образовал селенобромид по следующей схеме:

$$2RuCl_3{\cdot}4H_2O + 11Se_2Br_2 \rightarrow Ru_2Se_6Br_{12} + \\ + 6HCl + 10HBr + 4SeO_2 + 12Se.$$

Менее активный бром в этих условиях вытеснил более активный хлор из исходного гидрата трихлорида рутения. Соотношение M : Hal в комплексе 1:6 — одно из самых высоких в пред-

ставляемых соединениях, а соотношение M : Chal = 1:3. $Ru_2Se_6Br_{12}$ — биядерный кластерный молекулярный комплекс строения $(Br_2Se)Br_2Ru(\mu\text{-}Se_2Br_2)(\mu\text{-}SeBr)_2RuBr_2(SeBr_2)$ с атомами рутения в октаэдрическом окружении [28]. Атомы рутения соединены двумя селенобромидными лигандами и одной молекулой монобромида селена с образованием одинарной связи Ru–Ru 2.671(15) Å (рис. 4, *д*). В составе комплекса также присутствуют две молекулы дибромида селена, застабилизированные комплексообразованием. Атомы селена имеют степень окисления +2 и ниже.

Соседи рутения и осмия по Периодической системе справа — родий и иридий — в электронных конфигурациях $4d^6$ и $5d^6$ соответственно и трехвалентном состоянии при 100 и 200 °C образуют изоструктурные биядерные селеногалогенидные комплексы общего состава $M_2Se_9Hal_6$ (M – Rh, Ir; Hal – Cl, Br) по схемам:

$$2RhHal_3\cdot 4H_2O + 8Se_2Hal_2 \rightarrow Rh_2Se_9Hal_6 + 16HHal + 4SeO_2 + 3Se \ (100\ ^oC);$$

$$2RhBr_3\cdot 4H_2O + 8Se_2Cl_2 \rightarrow Rh_2Se_9Cl_6 + 10HCl + 6HBr + 4SeO_2 + 3Se \ (100 \text{ и } 200\ ^oC);$$

$$2IrHal_3\cdot 4H_2O + 8Se_2Hal_2 \rightarrow Ir_2Se_9Hal_6 + 16HHal + 4SeO_2 + 3Se \ (100\ ^oC).$$

Родий и иридий находятся в этих комплексах в октаэдрическом окружении (рис. 4, *е*). Соотношение M : Hal в них — 1:3, а M : Chal — 1:4.5. Оригинальность этих комплексов состоит в том, что в их структуре присутствует зигзагообразная, впервые зафиксированная нами в качестве лиганда [29], кольцевая группировка Se_9, или кольцо-корона, объединяющая две молекулы $MHal_3$ в биядерный комплекс. Условия взаимодействия кристаллогидратов тригалогенидов родия и иридия с избытком моногалогенидов селена оказываются благоприятными для формирования необычной, не известной в свободном состоянии аллотропной формы Se_9. Когда в ходе реакции гидролитического диспропорционирования возникающие атомы селена стремятся объединяться в цепи с четным числом звеньев, присутствие в реакционной среде молекул активного комплексообразователя $MHal_3$ симметрии D_3 снимает кинетические затруднения образования колец с нечетным числом звеньев и способствует формированию девятичленного кольца Se_9 (рис. 4, *е*). Кольцо Se_9 является шестидентатным лигандом, в котором шесть тридентатных атомов селена связаны между собой и с атомами металла, а три являются бидентатными и связаны только между собой. Формальная степень окисления селена в комплексе равна 0.

ВЫВОДЫ. Итак, осмий, рутений, родий и иридий в халькогенгалогенидных средах с избытком халькогена при температуре 100 °C могут образовывать биядерные комплексные соединения с различными лигандами в октаэдрическом окружении. В комплексах осмия и рутения есть связи металл–металл, родия и иридия — нет. Рений в этих условиях образует моноядерные октаэдрические комплексы. В тех же средах при температуре 200 °C рений способен образовывать трех- и четырехъядерные комплексы с координационным числом 9, а осмий — биядерные октаэдрические кластерные полимеры. Комплексные соединения, синтезированные при 100 °C, отличаются большим разнообразием лигандов по сравнению с полученными при 200 °C. В их состав входят полихалькогенидные цепочки, кольцо-корона Se_9, молекулы дигалогенидов селена. При повышении температуры синтеза такие комплексы разрушаются. Тем не менее, рений с повышением температуры до 200 °C образует кластеры большей нуклеарности (три и выше). Соотношение M : Hal в исследованных комплексных соединениях колеблется от 1:2 до 1:6, что гораздо ниже, чем в полученных в средах с избытком галогена, а соотношение M : Chal — от 1:2.3 до 1:5, что значительно выше, чем в средах с избытком галогена. Степень окисления атомов халькогенов в комплексах изменяется от –2 до +4. В зависимости от этого они могут иметь в своем окружении атомы галогенов (+2, +4) либо связаны с металлом или с другими атомами халькогенов (–2, 0, +2).

Таким образом, наши исследования показали, что применение жидких халькогенгалогенидных сред, в отличие от твердофазного синтеза, позволяет получать новые халькогенгалогенидные комплексные соединения с разнообразными лигандами и регулировать их состав в зависимости от реакционной среды и температуры.

РЕЗЮМЕ. Отримано нові халькогенгалогенідні комплексні сполуки Ru, Rh, Ir, Os і Re. Показано, що застосування рідких середовищ, на відміну від твер-

дофазного синтезу, дозволяє регулювати склад та будову комплексів у залежності від реакційного середовища і температури. В середовищах з надлишком халькогену при 100 °С осмій, рутеній, родій та іридій формують біядерні комплексні сполуки із різноманітними лігандами: молекулами дигалогенідів халькогенів, поліхалькогенідними ланцюжками, кільцем-короною Se_9. У комплексах осмію і рутенію є зв'язки метал–метал. Реній у цих умовах утворює моноядерні октаедричні комплекси, а при 200 °С — три- та чотириядерні комплекси з координаційним числом 9, а осмій — біядерні октаедричні кластерні полімери.

Ключові слова: халькогенгалогеніди, родій, рутеній, іридій, реній, осмій, селен, сірка, хлор, бром, кільцекорона, рідкісні метали, рідкі середовища, триядерні, чотириядерні комплекси.

SUMMARY. Novel chalcogen halide complex compounds of Ru, Rh, Ir, Os and Re have been obtained. It has been shown that in contrast to solid-phase synthesis, the use of liquid chalcogen halide media makes it possible to control the composition and structure of complexes depending on reaction medium and temperature. In media with excess chalcogen, osmium, ruthenium, rhodium and iridium form binuclear complex compounds with different ligands: molecules of chalcogen dihalides, polychalcogenide chains, ring-crown Se_9. In osmium and ruthenium complexes there are metal–metal bonds. Rhenium forms under these conditions mononuclear octahedral complexes and is able to form at 200 °C tri- and tetranuclear complexes with coordination number 9, and osmium is able to form binuclear octahedral cluster polymers.

Keywords: chalcohalides, rhodium, ruthenium, iridium, rhenium, osmium, selenium, sulfur, chlorine, bromine, ring-crown, rare metals, liquid media, trinuclear, tetranuclear complexes.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Колесниченко В.Л., Шаравская С.П., Янко О.Г., Волков С.В.* // Журн. неорган. химии. -1993. -**38**, № 7. -С. 1091—1095.
2. *Fokina Z.A., Kolesnichenko V.L., Pekhnyo V.I., Volkov S.V.* // Z. Naturforsch. -1997. -**52a**. -P. 517—520.
3. *Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др.* // Журн. неорган. химии. -1991. -**36**, № 10. -С. 2534—2535.
4. *Волков С.В., Фокина З.А., Пехньо В.И., Янко О.Г.* // Там же. -2004. -**49**, № 3. -С. 503—506.
5. *Volkov S.V., Fokina Z.A., Yanko O.G.* // Proc. of the NATO Adv. Res. Workshop. – Heraklion, Crete, Greece, April 12–16, 2000, NATO Science Ser. II. Mathematics, Physics and Chemistry. – Vol. 92 / Eds. R.D. Rogers, K.R. Seddon, S.V. Volkov. -Dordrecht; Boston; London: Kluwer Academ. Publ., 2002. -P. 321—334.
6. *Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др.* // Журн. неорган. химии. -1991. -**36**, № 10. -С. 2541—2548.
7. *Троянов С.И., Рыбаков В.Б., Фокина З.А.* // Там же. -1994. -**39**, № 3. -С. 370—373.
8. *Fokina Z.A.* // Z. Naturforsch. -2000. -**55a**. -P. 160—166.
9. *Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др.* // Журн. неорган. химии. -1991. -**36**, № 5. -С. 1197—1201.
10. *Волков С.В., Пехньо В.И.* // Координац. химия. -1993. -**19**, № 6. -С. 457—468.
11. *Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др.* // Там же. -1989. -**15**, № 11. -С. 1535—1539.
12. *Gunther A., Isaeva A., Baranov A.I., Ruck M.* // Chem. Eur. J. -2011. -**17**, № 23. -P. 6382—6388.
13. *Stolze K., Ruck M.* // Z. anorg. allg. Chem. -2014. -**640**, № 8–9. -P. 1559—1563.
14. *Mironov Yu.V., Albrecht-Schmitt T.E., Ibers J.A.* // Inorg. Chem. -1997. -**36**, № 5. -P. 944—946.
15. *Beck J., Desgroseilliers A., Muller-Buschbaum K., Schlitt K.-J.* // Z. anorg. allg. Chem. -2002. -**628**, № 5. -S. 1145—1151.
16. *Rabe S., Muller U.* // Ibid. -2000. -**626**, № 4. -S. 830—832.
17. *Волков С.В., Демченко П.Ю., Аксельруд Л.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. -2011. -**56**, № 3. -С. 428—432.
18. *Kolesnichenko V.L., Rybakov V.B., Aslanov L.A., Volkov S.V.* // J. Cluster Science. -1997. -**8**, № 1. -P. 1—19.
19. *Пат. 85704, Україна, МПК C01G 55/00*. -Опубл. 25.11.2013; Бюл. № 22.
20. *Декларац. пат. на корисну модель 85704, Україна, МПК C01G 55/00*. -Опубл. 24.04.2015.
21. *Субботин В.В., Янко О.Г., Харькова Л.Б. и др.* // Укр. хим. журн. -2015. -**81**, № 3. -С. 3—7.
22. *Суботін В., Демченко П., Янко О. та ін.* // Тези доп. XV наук. конф. "Львівські хімічні читання – 2015". -Львів, 24–27 травня 2015. -С. 235.
23. *Schulz Lang E., Abram U., Struhle J.* // Z. anorg. allg. Chem. -1996. -**622**, № 2. -S. 251—253.
24. *Суботін В., Демченко П., Янко О. та ін.* // Тези доп. XV наук. конф. "Львівські хімічні читання – 2015". -Львів, 24–27 травня 2015. -С. 260.
25. *Волков С.В., Гладышевский Р.Е., Миронов Ю.В. и др.* // Координац. химия. -2012. -**38**, № 3. -С. 179—184.
26. *Volkov S.V., Gladyshevskii R.E., Demchenko P.Yu. et al.* // Chem. Met. Alloys. -2010. -**3**. -P. 191—196.
27. *Волков С.В., Баранец С.А., Демченко П.Ю. и др.* // Укр. хим. журн. -2014. -**80**, № 5. -С. 24—28.
28. *Баранец С.А., Демченко П.Ю., Янко О.Г. и др.* // Там же. -2013. -**79**, № 3. -С. 7—10.
29. *Demchenko P.Yu., Gladyshevskii R.E., Volkov S.V. et al.* // Chem. Commun. -2010. -**46**. -P. 4520—4522.

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

Поступила 24.06.2015

УДК 534.8:537.84

В.Л.Колесниченко, Г.З.Головерда

СИНТЕЗ КОЛЛОИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В КООРДИНИРУЕМЫХ НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ*

Комплексующие полярные растворители использованы как среда для синтеза наночастиц оксидов металлов в коллоидном состоянии без применения ПАВ. Благодаря координации и хелатированию диэтиленгликоль и N-метилдиэтаноламин ингибируют реакции гидролиза алкоксидов железа, и реакционные растворы, содержащие стехиометрические количества всех реагентов, могут храниться неограниченно долго при комнатной температуре. Варьирование температуры (150—220 °С) позволяет регулировать скорость реакции и таким образом влиять на кинетику зародышеобразования и роста кристаллов оксидов железа. Монодисперсные наночастицы магнетита (Fe_3O_4) синтезированы в диапазоне размеров 3.2—7.5 нм в среде диэтиленгликоля и до 16.8 нм — в среде N-метилдиэтаноламина. Оксигенирование этих коллоидов приводит к образованию стабильных коллоидов маггемита (γ-Fe_2O_3). Высокодисперсные образцы синтезированных оксидов продемонстрировали суперпарамагнитные свойства с высокой намагниченностью насыщения, что свидетельствует о спиновой упорядоченности. Активную поверхность наночастиц можно легко химически модифицировать в соответствии с планируемым техническим применением.

Ключевые слова: синтез, супермагнитные наночастицы, оксиды железа, коллоиды.

ВВЕДЕНИЕ. Ферриты металлов со структурой шпинели применяются в технике благодаря их ценным ферримагнитным свойствам, детально исследованным для массивных (макроскопических) образцов [1]. Постепенное уменьшение размера кристаллов приводит сначала к исчезновению доменной структуры, а затем к переходу из ферримагнитного к суперпарамагнитному состоянию, при котором вектор намагниченности образца теряет фиксированную ориентацию. Переход зависит не только от размера кристалла, но и от температуры, то есть для каждого нанокристалла существует температура блокировки (T_B), выше которой он суперпарамагнитен, а ниже — ферримагнитен [2–4]. Сферы использования ферритов в таком новом качестве значительно расширены, включая носители информации с высокой плотностью записи — компьютерные диски. Принципиально новой областью применения является биология и медицина. Суперпарамагнитные частицы значительно меньше размера живой клетки, поэтому поведение их в организме заслуживает особого внимания. Важно отметить, что на фармакодинамику частиц мало влияют их магнитные свойства, но она зависит от органической оболочки, в которую они заключены. В то же время в биомедицине магнитные свойства используют при создании меток для отслеживания динамики биомолекул, контрастных агентов для МРТ, носителей для направленной доставки лекарств, активных агентов для гипертермии [5–7].

Цель работы — создание новой технологии синтеза — легко выполнимой, воспроизводимой, безопасной, недорогой — и получение высококачественных продуктов с широким спектром свойств, управляемым составом наночастиц, их размером и дисперсностью.

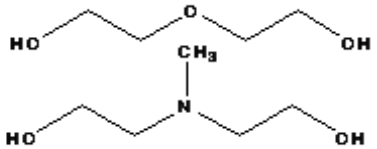
ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. *Синтез коллоидных наночастиц*. Известно, что кинетика зародышеобразования и роста кристаллов влияет на качество конечного продукта, а именно, на размер частиц и на диапазон их размеров [8, 9]. Реакции гидратированных ионов металлов в водных средах протекают с настолько высокой скоростью, что контроль дисперсности частиц ограничен сравнительно крупными размерами [9, 10]. Для получения частиц

* Работа выполнена при финансовой поддержке Национальных институтов здравоохранения США, гранты NIGMS-BUILD 8UL1GM118967-02, RCMI 2G12MD007595-06, SC3GM088042; NSF LA-SIGMA EPS-1003897, PREM DMR-0934111 и Консорциума по исследованию рака штата Луизиана.

© В.Л.Колесниченко, Г.З.Головерда, 2015

меньшего размера, вплоть до нескольких нанометров, использованы приемы координационной химии в неводных растворах. Это позволило перейти от быстрых реакций ионного обмена к реакциям нуклеофильного замещения, кинетику которых можно легко регулировать.

С целью выбора наиболее подходящего растворителя рассматривались полярные координирующие растворители с высокой точкой кипения. Были опробованы двухатомные спирты, такие как этиленгликоль и диэтиленгликоль, а также 1,1,1-триметилолпропан, 2-(2-бутоксиэтокси) этанол и N-метилдиэтаноламин. Критериями пригодности служили: а) растворимость безводных хлоридов железа (II) и железа (III), других хлоридов переходных металлов и их гидратов; б) растворимость гидроксида натрия и в) сценарий происходящего после смешения растворов а и б. Оказалось, что по параметрам а и б проходили все перечисленные жидкости, и только диэтиленгликоль и N-метилдиэтаноламин (стуктура приведена ниже) оказались способными ингибировать реакцию осаждения.



Вероятно, эта способность обусловлена образованием комплексов с использованием тридентатного хелатирующего лиганда (уравнения (1) и (2)), которые при добавлении сильного основания — раствора NaOH, или еще лучше — диэтиленгликолята натрия, депротонируются с образованием более прочных алкоксидных хелатных комплексов (уравнения (3) и (4)) (H_2deg = диэтиленгликоль):

$$FeCl_2 + 2H_2deg \rightarrow Fe(H_2deg)_2Cl_2\,; \qquad (1)$$

$$FeCl_3 + 2H_2deg \rightarrow Fe(H_2deg)_2Cl_3\,; \qquad (2)$$

$$Fe(H_2deg)_2Cl_2 + 2Hdeg^- \rightarrow [Fe(Hdeg)_2] + 2Cl^- + 2H_2deg\,; \qquad (3)$$

$$Fe(H_2deg)_2Cl_3 + 3Hdeg^- \rightarrow [Fe(Hdeg)(deg)] + 3Cl^- + 3H_2deg\,. \qquad (4)$$

Формулы промежуточных комплексов, приведенные в этой схеме, гипотетические, и основаны на известной закономерности для железа и других переходных металлов образовывать шестикоординированные октаэдрические структуры с О-донорными лигандами. Все попытки выделить и охарактеризовать индивидуальные сольваты и алкоксиды железа (II) и железа (III) приводили к образованию смолообразных некристаллизующихся продуктов. По предварительным данным, в растворах хлоридов металлов в диэтиленгликоле устанавливается равновесие и присутствуют частично диссоциированные смешанолигандные сольватные комплексы.

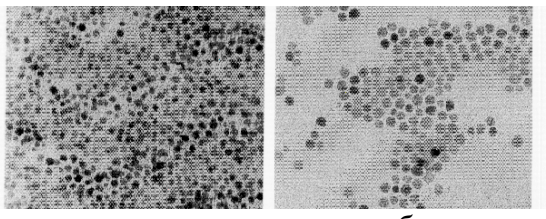
Переход сольватных комплексов в алкоксидные сопровождается для железа (III) изменением оранжевого цвета на жёлто-зеленый, а для железа (II) — оба раствора бесцветны. Смешение двух растворов сольватов (1+2) не приводит к существенному визуальному эффекту, однако смешение растворов алкоксидов (3+4) вызывает изменение цвета на темно-коричнево-зеленый. Растворы обоих алкоксидов гидролитически неустойчивы и при добавлении воды постепенно осаждаются гидратированные оксиды железа. Ранее [11] нами было показано на примере нескольких переходных металлов, что собранные осадки могут быть использованы для получения нанокристаллических ферритов марганца, железа, кобальта, никеля и цинка. Намного лучшие результаты достигаются, если взять стехиометрическое количество воды:

$$[Fe(Hdeg)_2] + 2[Fe(Hdeg)(deg)] + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 6H_2deg\,. \qquad (5)$$

Оказалось, что добавление четырёх эквивалентов воды к алкоксидному раствору, содержащему один эквивалент железа (II) и два эквивалента железа (III), не приводит к существенным визуальным изменениям даже при продолжительном хранении раствора в отсутстве воздуха. Существенные изменения наблюдаются при нагревании до температур от 150 до 220 °С, причем скорость реакции зависит от температуры. Систематическое исследование методом отбора проб при разных температурах и с привлечением метода динамического рассеяния света (ДРС) показало, что при температурах от комнатной до 100 °С растворы остаются истинными, а при более высоких температурах увеличивается светорассеяние. Это объясняется образованием зародышей и ростом нанокристаллов продукта реакции, который впоследствии был выделен и охарактеризован как оксид железа (II,III) (уравнение (5)) [12, 13].

Стабильность монодисперсного коллоида магнетита можно объяснить хорошо известным электростатическим механизмом с участием двойных электрических слоев. Хлорид натрия — побочный продукт реакции синтеза — растворим в диэтиленгликоле и существует в растворе в виде сольватированных ионов, которые и образуют заряженные оболочки вокруг наночастиц.

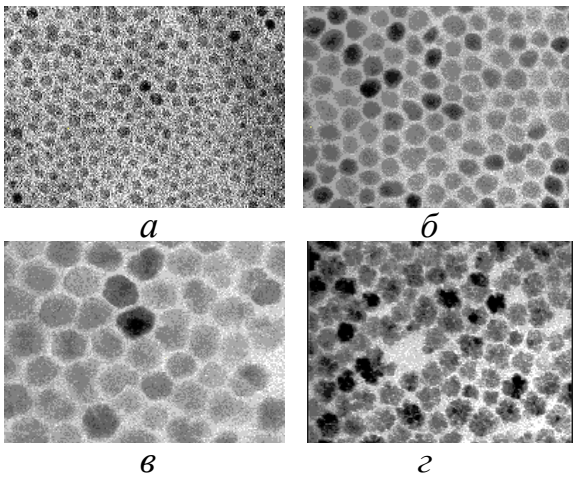
Эксперименты с диэтиленгликолятами железа (II) и железа (III), взятыми отдельно, показали, что стабильные магнитные коллоиды не образуются. В результате гидролиза алкоксида железа (II) стехиометрическим количеством воды при 200—220 °С образуется черный магнитный осадок с низким выходом. Аналогичная реакция с раствором алкоксида железа (III) также приводит к агломерированию и осаждению магнитного продукта. Типичные размеры частиц Fe_3O_4, полученных согласно уравнению (5), находятся в диапазоне 3—5 нм, в зависимости от разбавления, скорости нагрева и максимальной температуры (рис 1, *а*). Важно, что по мере окончания реакции рост светорассеяния прекращается, и даже при самых высоких температурах (до 220 °С) коллоиды оставались устойчивыми. Синтезы с использованием гидратированных хлоридов металлов, вместо безводных, также позволяют получать высококачественные наночастицы ферритов, однако, поскольку их коллоиды частично коагулируются, процедура обычно требует более длительного времени [12].



а *б*

Рис. 1. Результаты электронной микроскопии наночастиц Fe_3O_4 размером ~4.8 (*а*) и 7.5 нм (*б*). Масштабная метка — 20 нм.

Попытка синтезировать частицы меньшего размера с применением технологии впрыскивания привела к образованию продукта, мало отличающегося от полученного постепенным нагревом [13]. Для получения наночастиц большего размера был применен метод последовательного наращивания. Сначала синтезировали диэтиленгликолевый коллоид магнетита (4.8 нм) обычным способом (уравнение (5)). Контрольный тест с помощью ДРС показал, что коллоид содержит только дискретные частицы. На второй стадии к полученному коллоиду добавили свежую реакционную смесь, содержащую удвоенное количество всех компонентов, и температуру медленно повышали, надеясь, что медленная реакция приведет к дальнейшему росту кристаллов, полученных на первой стадии, а не к образованию новых зародышей. После повторения этого цикла получен диэтиленгликолевый коллоид, содержащий наночастицы размером 7.5 нм (рис 1, *б*) [14].



а *б* *в* *г*

Рис. 2. Результаты электронной микроскопии наночастиц Fe_3O_4 размером 4.8 (*а*), 12.7 (*б*) и 16.8 нм (*в*); агрегаты, образовавшиеся на ранней стадии синтеза (30 мин) (*г*). Масштабная метка — 20 нм.

Отдельная серия экспериментов была проведена в диэтиленгликоле (рис. 2, *а*) , в смеси диэтиленгликоля с N-метилдиэтаноламином (1:1) (*б*) и в чистом N-метилдиэтаноламине с использованием гидратированных хлоридов железа (II и III) и NaOH, взятых в одинаковой стехиометрической пропорции 1:2:4 соответственно (*в*). Реакции, проведенные в идентичных условиях, позволили синтезировать наночастицы Fe_3O_4 размерами 5.7, 12.7 и 16.8 нм (рис 2) [12]. В ходе этих экспериментов мы получили подтверждение, что механизм роста наночастиц может включать образование агрегатов из малых наночастиц, которые впоследствии перекристаллизовываются с образованием частиц большего размера. Подобное явление наблюдалось ранее и исследовалось моделированием молекулярной динамики [9, 15, 16].

Описанные в этой работе синтетические раз-

работки были впоследствии использованы для получения наноматериалов с ценными магнитными свойствами [17–21].

Свойства полученных продуктов. Как было отмечено выше, продукт реакции (5) мог быть получен в чисто коллоидном состоянии, если использовалось стехиометрическое количество воды и общая концентрация железа в растворе была 0.05 моль/кг раствора (хотя верхний предел концентрации не установлен). О дисперсности коллоидов судили по данным ДРС с использованием прибора Malvern Zetasizer Nano ZS. Гидродинамический размер частиц в коллоидах обычно составлял 7–8 нм, что соответствовало 4.5–5.0 нм согласно электронной микроскопии.

Известно, что оксид железа (II,III) (магнетит) способен спонтанно окисляться кислородом воздуха с образованием гамма-модификации Fe_2O_3 (маггемит) при обычных условиях, и эта реакция может происходить достаточно быстро, если наночастицы малы. С учетом этого все вышеописанные синтезы и последующие обработки были проведены в условиях тщательной защиты от воздуха. Все полученные коллоиды магнетита окрашены в почти черный цвет, который в тонком слое или при сильном разбавлении выглядел коричнево-зеленым. Эта окраска коррелирует с черным цветом твердого магнетита, а также с тем фактом, что многие смешановалентные системы сильно поглощают в видимой области. Для получения коллоидов маггемита коллоиды магнетита выдерживались к атмосфере кислорода при интенсивном перемешивании в течение 7 дней. Согласно тестированию методом ДРС, коллоиды оставались неагрегированными, однако изменение цвета от почти черного до оранжево-коричневого со значительно меньшей интенсивностью свидетельствовало об окислении (Fe(II) $\rightarrow$ Fe(III)) в наночастицах магнетита. Редокс-титрование порошков, выделенных из окисленных и неокисленных коллоидов, служило дополнительным методом идентификации продуктов.

Если принять во внимание разницу в плотности магнетита (5.18 г/см^3) и маггемита (4.87 г/см^3) [1], то окисление $4Fe_3O_4 + O_2 \rightarrow 6Fe_2O_3$ должно сопровождаться увеличением размера частиц на 3 %, что практически невозможно обнаружить с помощью методов, использованных для исследований в этой работе.

В зависимости от поставленной задачи синтезированные коллоиды магнетита и маггемита подвергались различной обработке. В частности, добавление к коллоидам олеиновой кислоты вызывало полное осаждение магнитных осадков, которые, после промывки спиртами, были использованы для идентификации порошковой рентгеновской дифрактометрией и для характеризации методами электронной микроскопии и магнитных измерений. Добавление к диэтиленгликолевым коллоидам этилацетата также приводило к их коагуляции, и собранные магнитные продукты использовались для термогравиметрии (ТГ), химического анализа или для исследования водных коллоидных систем, стабилизированных многоосновными органическими гидроксикислотами. Как правило, выход твердых продуктов реакции после осаждения, промывки спиртами, сушки в вакууме и перерасчета (с учетом ТГ) был близок к теоретическому. Термогравиметрические исследования проводились на приборе Perkin–Elmer STA 6000.

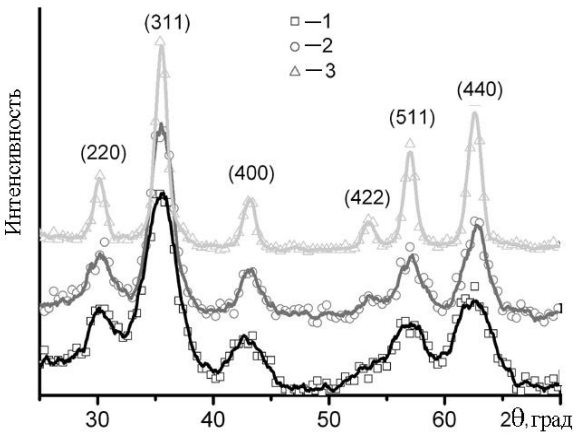


Рис. 3. Порошковые рентгенограммы наночастиц Fe_3O_4 разного размера: *1* — 2.9; *2* — 3.9; *3* — 7.8 нм.

Порошковые продукты идентифицировали с помощью электронной микроскопии (JEOL JEM 2010, J.He, Tulane University) (рис. 1, 2) и рентгеновской дифрактометрии (Rigaku MiniFlex-II, CuK_α-излучение). Набор дифрактограмм, полученных для порошков с разным размером частиц, показан на рис. 3. Уширение линий использовали для оценки размера кристаллитов; результаты коррелировали со значениями, полученными электронной микроскопией. Дифрактограм-

мы оксигенированных образцов практически не отличались от дифрактограмм исходного магнетита, что позволило идентифицировать окисленные продукты как γ-Fe_2O_3 (маггемит). Незначительное различие (до 0.3°), известное для массивных образцов, не наблюдалось для порошков наночастиц из-за уширения линий.

Исследования магнитных свойств проводили с помощью магнетометра Quantum Design MPMS-XL SQUID в интервале температур 5—300 К и в диапазоне полей 0—5 Тл (L. Spinu, University of New Orleans) [14]. Порошкообразные образцы в форме олеатов диспергировали в расплавленном парафине (5+95 % по весу), таким образом удавалось сводить до минимума межчастичное магнитное взаимодействие.

Магнитные свойства синтезированных наночастиц оксидов железа

Образец, нм	M_1*	M_2**	T_B, К***	H_C, Oe****
	emu/g			
Fe_3O_4, 3.2	—	49	≤ 5	0
Fe_3O_4, 4.8	75	58	15	175
Fe_3O_4, 7.5	82	70	55	275
Fe_3O_3, 4.8	59	46	16	150

* Намагниченность насыщения в поле 50 kOe при температуре 5 К, ** 300 К; *** температура блокировки в поле 50 Oe; **** коэрцитивная сила при температуре 5 К.

В таблице представлены результаты измерений для трех образцов магнетита с частицами разного размера и одного образца маггемита, полученного окислением одного из образцов магнетита и имеющего, соответственно, тот же размер частиц. Приведенные значения рассчитаны, с учетом данных ТГ, на грамм чистого оксида железа. Как и следовало ожидать, меньшие частицы показывают значения температуры блокировки, намагниченности и коэрцитивной силы ниже, чем большие частицы. Объясняется это тем, что пропорция поверхности к объему у малых наночастиц выше, чем у больших, а именно, атомы, находящиеся в толще нанокристалла, вносят основной вклад в упорядоченную спиновую структуру.

Как видно из таблицы, окисление магнетита в маггемит без изменения размера частиц сопровождается снижением намагниченности насыщения на 20 %, что коррелирует с данными для массивных образцов (100 и 80 emu/g для магнетита и маггемита [1]). Заслуживают внимания сравнительно высокие значения намагниченности, что весьма необычно для малых частиц.

Методики синтеза. Fe_3O_4-коллоид (4.5–5.0 нм). Все реагенты использовали в форме стандартных растворов в диэтиленгликоле: $FeCl_3$ и $FeCl_2$ — 0.5 моль/кг каждый; H_2O — 1 и NaHdeg — 1.3 моль/кг (получен реакцией металлического Na с диэтиленгликолем). Все манипуляции, кроме оксигенирования, проводили в атмосфере азота в перчаточном боксе. В типичном эксперименте стандартные растворы $FeCl_3$, $FeCl_2$, H_2O и NaHdeg смешивали в следующих пропорциях: 6 г (3 ммоль) + 3 г (1.5 ммоль) + 7 г (7 ммоль) + 10 г (13 ммоль). (Особые предосторожности следует соблюдать при манипулировании этими растворами, так как из-за их высокой вязкости можно невольно нарушить стехиометрию реакции, что, в свою очередь, может привести к изменению свойств полученных коллоидов). Полученный зелено-коричневый раствор смешивали с 64 г диэтиленгликоля и поднимали температуру от 25 до 180 °С за 20 мин. Нагревание при этой температуре продолжали в течение 2 ч, а затем при 200 °С — еще ~1 ч. Общая концентрация железа в полученных таким образом Fe_3O_4-коллоидах составляла 0.05 моль/кг.

γ-Fe_2O_3 коллоид (4.5–5.0 нм). Эти коллоиды получены оксигенированием коллоидов магнетита сухим кислородом при комнатной температуре в течение недели при интенсивном перемешивании для ускорения процесса. Во время процесса оксигенирования цвет раствора менялся с коричнево-черного на темно-оранжево-коричневый.

ВЫВОДЫ. Наночастицы обоих магнитных оксидов железа, магнетита и маггемита, были синтезированы в диапазоне размеров 3.2—7.5 нм в виде стабильных коллоидов в диэтиленгликоле без применения ПАВ. Усиление комплексообразующей силы среды с помощью N-метилдиэтаноламина позволило увеличить размер частиц до 16.8 нм. Синтезированные наночастицы имеют активную поверхность, что может быть использовано для их химической модификации с целью применения в той или иной области техники; они продемонстрировали необычно высокие значения намагниченности насыщения, что обусловлено упорядоченностью их кристаллической и спиновой структуры.

Авторы выражают благодарность Сергею Васильевичу Волкову и всем сотрудникам отдела физико-неорганической химии за постоянный интерес к нашей работе.

РЕЗЮМЕ. Комплексоутворюючі полярні розчинники використані як середовище для синтезу наночастинок оксидів металів у колоїдному стані без застосування ПАР. Завдяки координації та хелатуванню діетиленгліколь і N-метилдіетаноламін інгібують реакції гідролізу алкоксидів заліза і реакційні розчини, що містять стехіометричні кількості всіх реагентів, можуть зберігатися необмежено довго при кімнатній температурі. Варіювання температури (150—220 °С) дозволяє регулювати швидкість реакції і таким чином впливати на кінетику зародкоутворення і росту кристалів оксидів заліза. Монодисперсні наночастинки магнетиту (γ-Fe_3O_4) синтезовані в діапазоні розмірів 3.2—7.5 нм у середовищі діетиленгліколю і до 16.8 нм — у середовищі N-метилдіетаноламіну. Оксигенування цих колоїдів приводить до утворення стабільних колоїдів маггеміту (γ-Fe_2O_3). Високодисперсні зразки синтезованих оксидів продемонстрували суперпарамагнітні властивості з високою намагніченістю насичення, що свідчить про спінову впорядкованість. Активна поверхня наночастинок може бути легко хімічно модифікована відповідно до планованого технічного застосування.

Ключові слова: синтез, супермагнітні наночастинки, оксиди заліза, колоїди.

SUMMARY. Complexing polar solvents were used as a medium for the synthesis of nanoparticles of metal oxides in the colloidal state without any surfactants. By coordinating and chelating, diethylene glycol and N-methyldiethanolamine inhibit hydrolysis reaction of iron alkoxide, and reaction solutions containing stoichiometric amounts of all reagents can be stored indefinitely at ambient temperature. Variation of temperature (150—220 °C) allows to adjust the reaction rate and thus affect the kinetics of nucleation and crystal growth of iron oxide. The monodisperse nanoparticles of magnetite (Fe_3O_4) synthesized in the size range 3.2—7.5 nm among diethylene glycol and 16.8 nm in the medium of N-methyldiethanolamine. These colloids oxygenation results in the formation of stable colloids of maghemite (γ-Fe_2O_3). Highly dispersed oxide samples synthesized have shown superparamagnetic properties with high saturation of magnetization, thus indicating spin ordering. The active surface of the nanoparticles may easily be chemically modified in accordance with the proposed technical implementation.

Keywords: synthesis, superparamagnetic nanoparticles, iron oxides, colloids.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Cornell R.M., Schwertmann U.* The Iron Oxides. -Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
2. *Roduner E.* Nanoscopic Materials. Size-Dependent Phenomena. -Cambridge: RSC Publ., 2006.
3. *Jiles D.* Introduction to Magnetism and Magnetic Materials. -CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015.
4. *Gubin S.P.* Magnetic Nanoparticles. -Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2009.
5. *Волков С.В., Ковальчук Є.П., Огенко В.М., Решетняк О.В.* Нанохімія, наносистеми, наноматеріали. -Київ: Наук. думка, 2008.
6. *Liu G., Gao J., Ai H., Chen X.* // Small. -2013. -**9**, № 9–10. -P. 1533.
7. *Ling D., Hyeon T.* // Ibid. -2013. -**9**, № 9–10. -P. 1450.
8. *Peng X., Manna L., Yang W. et al.* // Nature. -2000. -**404**. -P. 59.
9. *Park J., Privman V., Matijevic E.* // J. Phys. Chem. B. -2001. -**105**. -P. 11630.
10. *Jolivet J.-P., Cassaignon S., Chaneac C. et al.* // J Sol–Gel Sci Technol. -2008. -**46**. -P. 299.
11. *Caruntu D., Remond Y., Chou N. H. et al.* // Inorg. Chem. -2002. -**41**. -P. 6137—6146.
12. *Caruntu D., Caruntu G., Yuxi C. et al.* // Chem. Mater. -2004. -**16**. -P. 5527.
13. *Goloverda G., Jackson B., Kidd C., Kolesnichenko V.* // J. Magn. Magn. Mater. -2009. -**321**. -P. 1372.
14. *Kucheryavy P., He J., John V.T. et al.* // Langmuir. -2013. -**29**. -P. 710.
15. *Banfield J.F., Welch S.A., Zhang H.* // Science. -2000. -**289**. -P. 751.
16. *Zhang H., Waychunas G.A., Banfield J.F.* // J. Phys. Chem. B. -2015. -**119**. -P. 10630—10642.
17. *Gustafsson S., Fornara A., Petersson K. et al.* // Crystal Growth & Design. -2010. -**10**, № 5. -P. 2279.
18. *Yelenich O.V., Solopan S.O., Kolodiazhnyi T.V. et al.* // Solid State Sciences. -2013. -**20**. -P. 115.
19. *Yelenich O.V., Solopan S.O., Kolodiazhnyi T.V. et al.* // Mater. Chem. Phys. -2014. -**146**. -P. 129.
20. *Hugounenq P., Levy M., Alloyeau D. et al.* // J. Phys. Chem. C. -2012. -**116**. -P. 15702.
21. *Fornara A., Johansson P., Petersson K. et al.* // Nano Lett. -2008. -**8**, № 10. -P. 3423.

Университет Ксавье, Нью Орлеан, Луизиана, США

Поступила 25.08.2015

УДК 546.82(-022.532):543.42

М.І.Буряк

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПОКРИТТЯ МЕТАЛІВ ТИТАНОМ В КАРБАМІД-ХЛОРИДНОМУ РОЗПЛАВІ

За спектроскопічними даними встановлено, що при анодному (j = 30—50 мА/см^2) розчиненні титану в карбамід-хлоридному розплаві при 120—140 °С утворюються квазіоктаедричні комплекси $[Ti(CO(NH_2)_2)_6]^{3+}$ симетрії D_{4h} з координацією молекулами карбаміду через атом азоту. Здійснено електрохімічне покриття титаном до 1 мкм при хорошій адгезії до основ Fe, Cu, Mo в карбамід-хлоридному розплаві, який містить комплексні сполуки Ti(III) та розчинний металевий титановий анод.

Ключові слова: титан, розплави, покриття, комплексні сполуки, ЕСП-, ІЧ-, ЕПР-спектроскопія.

ВСТУП. У зв'язку з широким використанням нанокомпозитних матеріалів у сучасній хімічній технології та матеріалознавстві [1—4] розвиваються препаративні методи їх синтезу [5—8], які дозволяють зменшити витрати дорогоцінних металів і підвищують економічні показники технологічних процесів [4—8]. Завдяки унікальним електричним, хімічним, магнітним, оптичним, каталітичним та іншим властивостям нанокомпозитів цим дослідження приділяється значна увага [1—5]. Важливе значення при цьому мають методи електрохімічного відновлення комплексних сполук металів у низькотемпературних розплавах. Інтерес дослідників до низькотемпературних розплавів як розчинників для проведення електродних реакцій з тугоплавкими металами зумовлений рядом екологічних, технологічних та економічних задач.

Розробка методів синтезу нанокомпозитних матеріалів у низькотемпературних іон-органічних розплавах із застосуванням комплексних сполук сприяє створенню нових технологій одержання наноматеріалів.

У даній роботі синтезовано комплексні сполуки іонів титану в іон-органічних розплавах на основі карбаміду та досліджено їх властивості і будову спектроскопічними методами. Здійснено в карбамід-хлоридному розплаві електрохімічні покриття металів Fe, Cu, Mo з використанням комплексних сполук Ti(III) та розчинного металевого титанового анода.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Застосовували наступні методи: електронну спектроскопію поглинання (ЕСП) (Specord UV-ViS), ІЧ-спектроскопію (Specord M-80), спектри електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), рентгенофазовий аналіз (ДРОН-3М), скануючу (РЕМ-101) електронну мікроскопію. З допомогою ЕСП, ІЧ-спектроскопії досліджено стан та поведінку комплексів титану в процесі анодного (j = 30—50 мА/см^2) розчинення титану в розплаві $CO(NH_2)_2$ — (10—14 моль/л) NH_4Cl при температурі 120—140 °С. Виміри проводили в кварцевих комірках з товщиною поглинаючого шару 5 мм, з фіксацією температури Pt—Pt(Rh) термопарою на потенціометрі КВП-1. Паралельно "швидко заморожені" розплави цих систем вивчали методами ЕПР та ІЧ-спектроскопії, правомірність таких досліджень доведена нами в роботі [9]. При анодному розчиненні титану в розплаві $CO(NH_2)_2$—NH_4Cl заряд його іонів визначали спектроскопічно за спектрами ЕСП та ЕПР, а також гравіметрично.

При анодному розчиненні титану в карбамід-хлоридному розплаві при густині струму j = = 30—50 мА/см^2 у спектрі ЕСП фіксується смуга поглинання 23000 см$^{-1}$ з плечем 19000 см$^{-1}$, яка, у відповідності з літературними даними [10, 11], характеризує утворення комплексних іонів Ti(III). Підтвердження цьому знайдено при дослідженні спектрів ЕПР, отриманих у результаті "швидкого заморожування" розплавів проб у процесі анодного розчинення титану. Зафіксовано синглетний сигнал неспареного електрона із значенням фактора g = 2.000, що характерно для квазіоктаедрично побудованих комплексів Ti(III). Спотворення октаедричної симетрії (спостереження в ЕСП подвійного піка) комплексів Ti(III) відбувається через дію ефекту Яна–Теллера. Тоді, зробивши аналіз смуг, що спостерігаються в ЕСП,

© М.І.Буряк, 2015

та схем рівнів для іона Ti(III) у полях різної симетрії [11], приходимо до висновку, що розщеплення для рівня ^2E_g на $^2B_{1g}$ та $^2A_{1g}$ ($\delta = 4000$ м$^{-1}$) може бути пояснено біпірамідальним спотворенням симетрії D_{4h}.

Координація іонів титану в карбамід-хлоридному розплаві відбувається, вірогідніше за все, через атом азоту, тому що за даними ІЧ-спектра "заморожених" зразків розплаву виявлено зменшення частот валентних коливань зв'язків C–N до 1400 та N–H до 3400 і 3200 см$^{-1}$, а це характерно для координації карбамідного розплаву через атом азоту [12] з утворенням комплексів $[Ti(CO(NH_2)_2)_6]^{3+}$. Положення орбітального дублета ^2E_g або синглета $^2B_{2g}$ основного рівня $^2T_{2g}$ можна визначити зі спектрів ЕПР за значенням g-фактора. Якщо основний стан є спіновим дублетом, $g_{\text{I}} = g_{\perp} = g_e$, а у випадку синглета $g_{\text{I}} = g_{\perp} \neq g_e$ [12]. Спектри ЕПР комплексів Ti(III) у карбамід-хлоридному розплаві мають $g = 2.000$. Це вказує на те, що для досліджуваної системи комплексів $[Ti(CO(NH_2)_2)_6]^{3+}$ дублет ^2E_g знаходиться нижче синглета $^2B_{2g}$ у тетрагонально спотвореному комплексі Ti(III) симетрії D_{4h}. Тоді у відповідності з енергетичною схемою рівнів для комплексів іона Ti(III) симетрії D_{4h} [11] можна зробити відношення експериментально виявлених смуг в ЕСП для системи Ti(III) у карбамід-хлоридному розплаві: 23000 см$^{-1}$ — перехід $^2E_g \rightarrow {}^2B_{1g}$, 19000 см$^{-1}$ — перехід $^2E_g \rightarrow {}^2A_{1g}$.

Оскільки основний стан іона Ti(III) $^2T_{2g}$ роз-

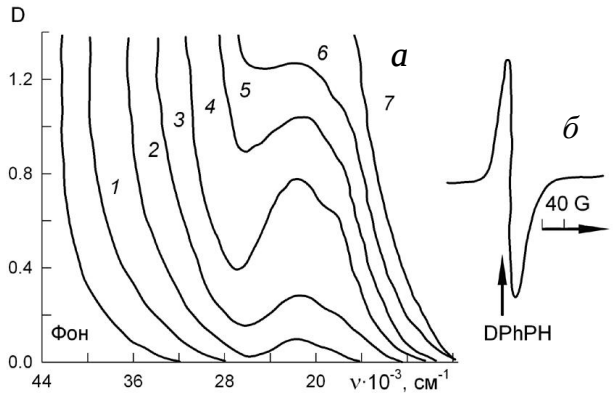


Рис. 1. ЕСП комплексних іонів Ti(III) при анодному розчиненні металу ($j = 40$ мА/см^2) у розплаві $CO(NH_2)_2$—NH_4Cl при 130 °C та часу розчинення $\tau_{роз} = 5$ (*1*), 10 (*2*), 30 (*3*), 90 (*4*), 120 (*5*), 150 (*6*), 180—240 (*7*) хв (*а*) і спектр ЕПР комплексів Ti(III) у "замороженому" розплаві при 20 °C (*б*).

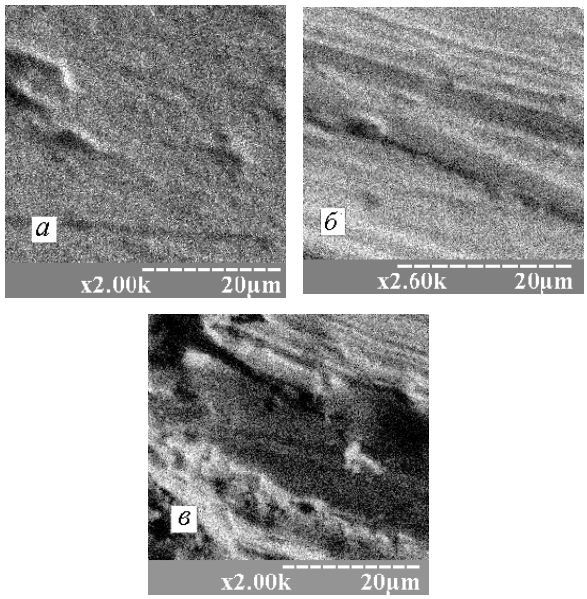


Рис. 2. Вигляд поверхневих нанокомпозитів Ti з металами Fe (*а*), Cu (*б*), Mo (*в*) після електролізу карбамід-хлоридного розплаву з розчинним титановим анодом (отримано на мікроскопі РЕМ-101).

щеплюється в зв'язку з проявою ефекту Яна–Теллера незначною мірою, параметр кристалічного поля $10Dq$ для комплексів $[Ti(CO(NH_2)_2)_6]^{3+}$ у розплаві $CO(NH_2)_2$—NH_4Cl можна прийняти рівним ≈ 23000 см$^{-1}$. По мірі анодного розчинення титанового анода іони Ti(III) накопичуються в розплаві у вигляді комплексів типу $[Ti(CO(NH_2)_2)_6]^{3+}$, що відображається збільшенням інтенсивності смуг в ЕСП (рис. 1). При досягненні концентрації іонів Ti(III) порядку 0.01 моль/л в ЕСП фіксується край смуги поглинання, який зупиняється при 16000 см$^{-1}$ (рис. 1, крива *7*). Подальше анодне розчинення титану в карбамід-хлоридному розплаві відбувається з виділенням осаду на катоді металу. Швидкість анодного розчинення титану в досліджуваній густині струму (j = = 30—50 мА/см^2) дорівнює швидкості осаду титану металу на катоді. Величина кристалітів титану, оцінена по фізичному розширенню піків [14], становить для Ti 8 нм. Це свідчить про утворення в карбамід-хлоридному розплаві нанокомпозитів титану на поверхні металів Fe, Cu, Mo. Одержані титанові покриття із карбамід-хлоридного розплаву з розчинним титановим анодом рівномірні та мають сірий колір товщиною до 1 мкм (рис. 2). При осаді на катоді Ti у вигля-

ді покриття було отримано 0.01—0.03 г металу, в залежності від часу електролізу. При цьому вихід Ti за струмом становить 80—85 %. Розроблені методи покриття титаном металів Fe, Cu, Mo можуть бути використані при створенні в неводних середовищах матеріалів із заданими властивостями для нанотехнологій.

ВИСНОВКИ. На основі спектроскопічних даних проведено дослідження комплексних сполук Ti(III) в карбамід-хлоридному розплаві при анодному розчиненні металу титану. Виявлено умови покриття титаном металів Fe, Cu, Mo при анодному розчиненні титану в карбамід-хлоридному розплаві за температури 120—140 °С. Розроблені методи покриття металів можуть бути використані в неводних середовищах для створення каталізаторів, ємкісних плівок, медичних протезів, у машинобудуванні, в електронних приладах та ін.

РЕЗЮМЕ. Согласно спектроскопическим данным установлено, что при анодном (j = 30—50 мА/см^2) растворении титана в карбамид-хлоридном расплаве при 120—140 °С образуются квазиоктаэдрические комплексы $[Ti(CO(NH_2)_2)_6]^{3+}$ симметрии D_{4h} с координацией молекулами карбамида через атом азота. Проведено электрохимическое покрытие титаном до 1 мкм при хорошей адгезии к основам Fe, Cu, Mo в карбамид-хлоридном расплаве, который содержит комплексные соединения Ti(III) и растворимый металлический титановый анод.

Ключевые слова: титан, расплавы, покрытия, комплексные соединения, ЭСП-, ИК-, ЭПР-спектроскопия.

SUMMARY. It has been found spectroscopic data that in the case of anodic (j = 30—50 mA/cm^2) dissolution of titanium in carbamide-chloride melt (120—140 °C), quasi-octahedral complexes $[Ti(CO(NH_2)_2)_6]^{3+}$ of D_{4h} symmetry with coordination by carbamide molecules through the nitrogen atom are formed. Electrodeposition of titanium up to 1 μm coating thickness with good adhesion to Fe, Cu, Mo substrates has been performed from a carbamide-cloride melt containing complex Ti(III) compounds and a soluble titanium anode.

Keywords: titanium, melt, coatings, X-ray, UV-ViS-spectroscopic.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Зайцев С.Ю. Соловьева Д.О., Набиев И.Р.* // Успехи химии. -2014. -**83**, № 1. -С. 38—81.
2. *Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушев В.В. и др.* // Там же. -2013. -**82**, № 4. -С. 303—332.
3. *Бычкова А.В., Сорокина О.Н., Розенфельд М.А., Коварский А.Л.* // Там же. -2012. -**81**, № 11. -С. 1026—1050.
4. *Белоглазкина Е.К., Матуса А.Г., Ромашкина Р.Б. и др.* // Успехи химии. -2012. -**81**, № 1. -С. 65—90.
5. *Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В.* // Там же. -2011. -**80**, № 7. -С. 535—662.
6. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия. -М.: Изд-во МГУ, 2003.
7. *Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В.* // Успехи химии. -2008. -**77**, № 3. -С. 242—269.
8. *Анисимов М.П.* // Там же. -2003. -**72**, № 7. -С. 664—705.
9. *Волков С.В., Буряк Н.И., Бандур В.А.* // Журн. неорган. химии. -1987. -**32**, № 11. -С. 2634—2638.
10. *Волков С.В., Яцимирский К.Б.* Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1977.
11. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 1, 2.
12. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
13. *Верц Дж., Бостн Дж.* Теория и практическое приложение метода ЭПР. -М: Мир, 1975.
14. *Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В.* // Завод. лаборатория. -1994. -**12**, № 1. -С. 76—79.

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

Надійшла 26.06.2015