

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 12

Том 81
декабрь
2015

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ДОВБИЙ Я.М., ЧЕРНИЙ В.Я., ТРЕТЯКОВА І.М., ГОРСЬКИЙ А.В., СТАРУХІН А.С., ВОЛКОВ С.В. Синтез похідних дегідратової кислоти з хромофорним ланцюгом та їх комплексів з фталоціаніном цирконію 79
- ЛІНЬОВА Б.О., КОБИЛЯНСКА С.Д., БІЛОУС А.Г. Синтез наночасток цирконату лантану-літію $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ зі структурою гранату методом Печіні 83
- СУБОТІН В.В., ДЕМЧЕНКО П.Ю., ЯНКО О.Г., ХАРЬКОВА Л.Б., ВОЛКОВ С.В., ГЛАДИШЕВСЬКИЙ Р.С., НІКОЛЕНКО А.С. Комплексоутворення в системах $\text{Re}-\text{Se}-\text{Hal}$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) 87
- ШТОКВИШ О.О., КОВАЛЬ Л.І., ПЕХНЬО В.І. Синтез та дослідження комплексів кобальту (II) з естерами ацетооцтової кислоти первинних, вторинних і третинних спиртів 92
- ШЛАПА Ю.Ю., СОЛОПАН С.О., ОДИНЕЦЬ Є.В., БІЛОУС А.Г. Органо-неорганічні композиційні структури типу ядро-оболонка на основі феромагнітних наночасток манганіту $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ 99
- ІВАХА Н.Б., БЕРЕЖНИЦЬКА О.С., ТРУНОВА О.К., РУСАКОВА Н.В., СМОЛА С.С., ЖЕЛЕЗНОВА Л.І. Нові β -дикарбонільні комплекси Nd, Er, Yb, що випромінюють в ІЧ-області 104
- СУСЛОВ О.М., ДУРИЛІН Д.О., ОВЧАР О.В., ТРАЧЕВСЬКИЙ В.В., БІЛОУС А.Г. Отримання об'ємних та плівкових матеріалів на основі твердого розчину $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ золь-гель методом 111
- ВАКАРОВ С.В., КУПЕРМАН М.В., КОВАЛЬСЬКА В.Б., ВАРЗАЦЬКИЙ О.А. Функціоналізація клатрохелатів $\text{Fe}(\text{II})$ і вплив модифікації карбоксигрупи на взаємодію з альбуміном 116
- Показчик до тому 81 "Украинского химического журнала" за 2015 рік 121

Содержание

Неорганическая и физическая химия

- ДОВБИЙ Я.М., ЧЕРНИЙ В.Я., ТРЕТЯКОВА И.М., ГОРСКИЙ А.В., СТАРУХИН А.С., ВОЛКОВ С.В. Синтез производных дегидратовой кислоты с хромофорной цепью и их комплексов с фталоцианином циркония 79
- ЛИНЕВА Б.А., КОБИЛЯНСКАЯ С.Д., БЕЛОУС А.Г. Синтез наночастиц цирконата лантанилия $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ со структурой граната методом Печини 83
- СУБОТИН В.В., ДЕМЧЕНКО П.Ю., ЯНКО О.Г., ХАРЬКОВА Л.Б., ВОЛКОВ С.В., ГЛАДИШЕВСКИЙ Р.С., НИКОЛЕНКО А.С. Комплексообразование в системах $\text{Re}-\text{Se}-\text{Hal}$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) 87
- ШТОКВИШ О.А., КОВАЛЬ Л.И., ПЕХНЬО В.И. Синтез и исследование комплексов кобальта (II) со сложными эфирами ацетоксусной кислоты первичных, вторичных и третичных спиртов 92

ШЛАПА Ю.Ю., СОЛОПАН С.А., ОДИНЕЦ Е.В., БЕЛОУС А.Г. Органо-неорганические композиционные структуры типа ядро-оболочка на основе ферромагнитных наночастиц манганита $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$	114
ИВАХА Н.Б., БЕРЕЖНИЦКАЯ А.С., ТРУНОВА Е.К., РУСАКОВА Н.В., СМОЛА С.С., ЖЕЛЕЗНОВА Л.И. Новые β -дикарбонильные комплексы Nd, Er и Yb, излучающие в ИК-области	115
СУСЛОВ А.Н., ДУРИЛИН Д.А., ОВЧАР О.В., ТРАЧЕВСКИЙ В.В., БЕЛОУС А.Г. Получение объемных и пленочных материалов на основе твердого раствора $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ золь-гель методом	116
ВАКАРОВ С.В., КУПЕРМАН М.В., КОВАЛЬСКАЯ В.Б., ВАРЗАЦКИЙ О.А. Функционализация клатрохелатов Fe(II) и влияние модификации карбоксигруппы на взаимодействие с альбумином	117
Указатель к тому 81 "Украинского химического журнала" за 2015 год	118

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

DOVBII Ya.M., CHERNII V.Ya., TRETYAKOVA I.M., GORSKI A.V., STARUKHIN A.S., VOLKOV S.V. Synthesis of dehydroacetic acid derivatives with chromophoric chains and their complexes with zirconium phthalocyanine	119
LINOVA B.O., KOBLYANSKAYA S.D., BELOUS A.G. Synthesis of lithium-lanthanum zirconate nanoparticles $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ by Pechini method	120
SUBBOTIN V.V., DEMCHENKO P.Yu., YANKO O.G., KHARKOVA L.B., VOLKOV S.V., GLADYSHEVSKII R.Ye., NIKOLENKO A.S. Complex formation in Re—Se—Hal systems (Hal — Cl, Br)	121
SHTOKVISH O.A., KOVAL L.I., PEKHNYO V.I. Synthesis and study of cobalt(II) complexes of acetoacetic acid esters of primary, secondary and tertiary alcohols	122
SHLAPA Yu.Yu., SOLOPAN S.A., ODYNETS Ye.V., BELOUS A.G. Organo-inorganic composite core-shell structures based on ferromagnetic $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ manganite nanoparticles	123
IVAKHA N.B., BEREZHNYTSKAYA O.S., TRUNOVA Ye.K., RUSAKOVA N.V., SMOLA S.S., ZHELEZNOVA L.I. New Nd, Er, Yb β -dicarbonyl complexes emitting in IR-region	124
SUSLOV A.N., DURILIN D.A., OVCHAR O.V., TRACHEVSKII V.V., BELOUS A.G. Sol-gel processing of $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ based bulk ceramic and thin film materials	125
VAKAROV S.V., KUPERMAN M.V., KOVALSKA V.B., VARZATSKII O.A. Functionalization of the clatrochelates of Fe(II) and the modification of carboxyl group on the interaction with albumin	126
Index of Volume 81 of "Ukrainian Journal of Chemistry" for 2015	127

UDC 543.51:546.(831+832):667.287.5

Ya.M.Dovbii, V.Ya.Chernii, I.M.Tretyakova, A.V.Gorski, A.S.Starukhin, S.V.Volkov

SYNTHESIS OF DEHYDROACETIC ACID DERIVATIVES WITH CHROMOPHORIC CHAINS AND THEIR COMPLEXES WITH ZIRCONIUM PHTHALOCYANINE *

Dyes based on derivatives of dehydroacetic acid were synthesized by its condensation with aldehydes. The synthesized compounds were used to prepare out-of-plane complexes with zirconium phthalocyanine. The composition, structure and spectral properties of the compounds were characterized by NMR and UV-Vis spectroscopy. An additional chromophore in the macrocyclic system is manifested by the broadening of the Soret band, its bathochromic shift and appearance of shoulder on the red side of the Soret band.

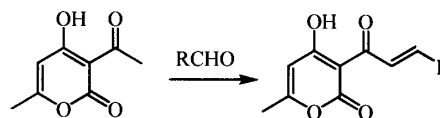
Keywords: dehydroacetic acid, zirconium phthalocyanine, UV-Vis spectroscopy.

INTRODUCTION. Phthalocyanines are widely studied as photosensitizers to create artificial photosynthetic systems for the conversion of solar energy [1]. Their absorption spectra have two maxima in the visible region: the Soret band (330–340 nm) and the Q-band (680–690 nm) [2]. The idea of this work is the synthesis of new phthalocyanine complexes, which have a higher absorption in the visible region. For this purpose, β -dicarbonyl ligands, that containing unsaturated chromophoric chain, were introduced into phthalocyanine complexes of zirconium.

Previously, the method of phthalocyanines modification by ligand exchange reaction at the central metal atom of macrocycle have been developed in our group. β -diketones [3], keto-esters [4], dehydroacetic acid (dha) [5] and other compounds with chelating groups in the heterocyclic part of the molecule were successfully used as out-of-plane ligands. The present work describes synthesis of dha derivatives by condensation of dha with aldehydes. The proposed methods is similar to the one given in the work [6].

The presence of several reaction centers in the molecule of dha makes it possible to obtain a wide range of derivatives, including chalkones, condensed and heterocyclic systems such as pyrone, pyrimidine, pyridazine, etc. [7]. These derivatives are used as probes to determine amine in solution [8], antimicrobial or fungicidal agents [7]. The acetyl group of dha quite easily reacts with benzaldehyde in the Claisen-Schmidt reaction. For the first time condensation of

dha with benzaldehyde was described by W.Hale [6]. The structure of the obtained compounds has been clarified and ultimately proved in the work [9]. Thus, it was found that chalkones, which formed by the interaction of dha and aldehydes, are the β -keto-enol heterocyclic systems with chelating groups and unsaturated chain:



Scheme 1.

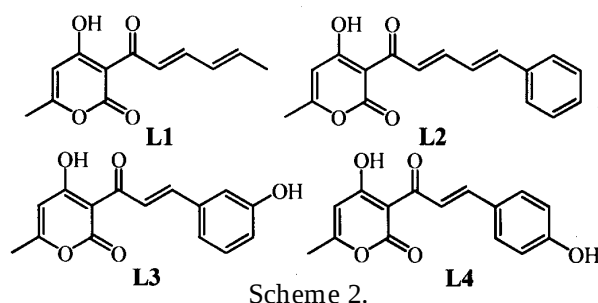
These colored compounds have an absorption maximum in the spectral region between 300 and 450 nm. They are similar to the dha and can form complexes with boron [8, 10] and metals [11–15].

EXPERIMENT AND DISCUSSION. Recently we have reported that the dha forms complexes not only with metal cations, but also with more complex systems, such as coordinatively unsaturated zirconium and hafnium phthalocyanines [5]. The aim of this work was the synthesis and study of the spectral properties of the phthalocyanine complexes of zirconium with dha derivatives as out-of-plane ligands.

Dha derivatives were obtained by condensation reaction with various aldehydes which have unsaturated chain or donor substituents.

Four compounds have been received (scheme 2) with crotonic (L1), cinnamon (L2), and 3- and 4-hydroxybenzaldehydes (L3, L4). All of these substan-

* The work was supported by the H2020-MSCA-RISE-2014-RISE-645628. METCOPH project and the Foundation for Fundamental Research of Republic of Belarus (project Ph14MC-014).



ces possess the yellow-orange color. The absorption maxima of L2 and L4 in UV-Vis spectra are bathochromic shifted to about 30 nm relatively to L1 and L3, respectively (table).

UV-Vis spectroscopy data of the dha derivatives L1–L4 ($C=1 \cdot 10^{-4}$ M) and complexes $PcZr(L1-L4)_2$ ($C=5 \cdot 10^{-5}$ M) in DMSO (λ_{max} , nm, (lg ϵ))

L (free L band)	$PcZrL_2$		
	B-band	band L	Q-band
L1 350 (4.24)	340 (4.56)	—	690 (4.75)
L2 379 (4.29)	346 (4.53)	417 (4.21)	690 (4.75)
L3 366 (4.23)	345 (4.54)	410 (3.60)	690 (4.74)
L4 395 (4.25)	348 (4.54)	413 (4.05)	689 (4.75)

The general method of synthesis of dha condensed derivatives L1–L4. The reactions were performed by slightly modified procedure given in the work [9]. To 0.1 mol of dha in 70 ml of isopropanol was added an equimolar amount of aldehyde and heated up to boiling temperature. 10 drops of a mixture of pyridine and piperidine were added to the boiling homogeneous solution (1:1 by volume) and boiled for 4 h. The half of the solvent was distilled, cooled down and filtered from fell out crystals. The product was washed twice on the filter with small amount of isopropanol and recrystallized from DMF-isopropanol system. After that the product was filtered, washed on the filter with isopropanol, twice with water and air dried.

(L1). 3-(2E,4E)-hexa-2,4-dienyl-4-hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-one. Yield: 27 %. M.p. = 150–154 °C. Found, %: C 65.53; H 5.41. Anal. Calcd. (%) for $C_{12}H_{12}O_4$: C 65.45; H 5.49. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 18.08 (s, 1H), 7.59 (p, $J=15.0$ Hz, 2H), 6.62–6.15 (m, 2H), 5.92 (s, 1H), 2.26 (s, 3H), 1.92 (d, $J=6.0$ Hz, 3H).

(L2). 4-hydroxy-6-methyl-3-((2E,4E)-5-phenylpenta-2,4-dienyl)-2H-pyran-2-one. Yield: 72 %. M.p. = 170–175 °C. Found, %: C 71.79; H 4.98. Anal. Calcd. (%) for $C_{17}H_{14}O_4$: C 72.33; H 5.00. NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 18.09 (s, 1H), 7.80 (dt, $J=14.9$, 12.3 Hz, 2H), 7.52 (dd, $J=8.2$, 1.3 Hz, 2H), 7.44–7.31 (m, 3H), 7.18–7.01 (m, 2H), 5.95 (s, 1H), 2.28 (s, 3H).

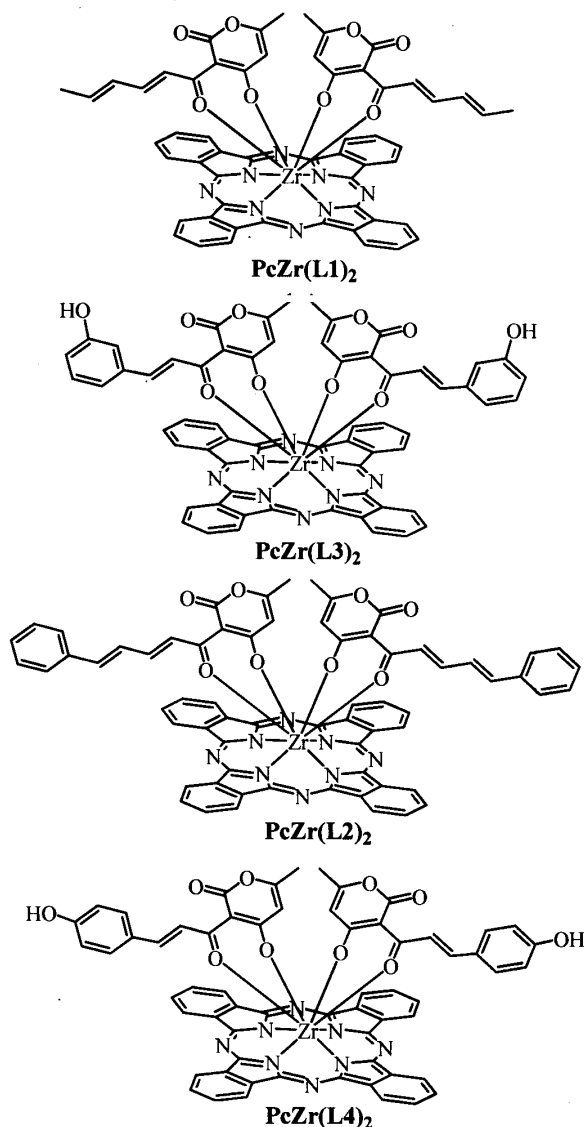
(L3). (E)-4-hydroxy-3-(3-(3-hydroxyphenyl)acryloyl)-6-methyl-2H-pyran-2-one. Yield: 39 %. M.p. = 265–270 °C. Found, %: C 66.13; H 4.51. Anal. Calcd. (%) for $C_{15}H_{12}O_5$: C 66.17; H 4.44. 1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 17.66 (s, 1H), 9.77 (s, 1H), 8.11 (d, $J=15.8$ Hz, 1H), 7.81 (d, $J=15.8$ Hz, 1H), 7.28 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.13 (d, $J=6.4$ Hz, 2H), 6.89 (dd, 1H), 6.28 (s, 1H), 2.26 (s, 3H).

(L4). (E)-4-hydroxy-3-(3-(4-hydroxyphenyl)acryloyl)-6-methyl-2H-pyran-2-one. Yield: 21 %. M.p. = 210–215 °C. Found, %: C 65.90; H 4.27. Anal. Calcd. (%) for $C_{15}H_{12}O_5$: C 66.17; H 4.44. 1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 18.08 (s, 1H), 10.35 (s, 1H), 8.01 (d, $J=15.7$ Hz, 1H), 7.88 (d, $J=15.7$ Hz, 1H), 7.59 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 6.87 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 6.25 (s, 1H), 2.25 (s, 3H).

Complexes of zirconium phthalocyanine with dha derivatives (scheme 3) were obtained by ligand exchange reaction similarly described in the work [5] for the dha. The $PcZr(L1-L4)_2$ are rich blue crystalline substances that are soluble in the most organic solvents (benzene, toluene, chloroform etc). The complexes were characterized by 1H NMR, UV-Vis spectroscopy and elemental analysis for metal.

The general method of synthesis of phthalocyanine complexes of zirconium with dha derivatives as out-of-plane ligands (scheme 3). 445 mg $PcZr(C_7H_{15}COO)_2$ (0.5 mmol) dissolved in 2 ml of toluene under heating; 1.2 mmol of dha derivatives (20 % excess) also dissolved in 2 ml of toluene under heating. Reagents were mixed and refluxed for 5 h, and then reaction mixture was cooled. The resulting crystalline precipitate was filtered and washed with large amount of acetone. Product was dried at 60 °C.

$PcZr(L1)_2$. Bis-[3-(2E,4E)-hexa-2,4-dienyl-4-hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-onato] zirconium phthalocyaninat. Yield: 27 %. Found, %: Zr 8.91. Anal. Calcd. (%) for $C_{56}H_{38}N_8O_8Zr$: Z, 8.75. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.57–9.00 (m, 8H), 8.32–7.93 (m, 8H), 6.60 (t, $J=17.7$ Hz, 2H), 6.20–5.93 (m, 2H), 5.87 (t, $J=12.3$ Hz, 2H), 5.44–5.17 (m, 3H), 4.79 (s, 1H), 1.99 (s, 6H), 1.76 (d, $J=6.7$ Hz, 6H).



Scheme 3.

PcZr(L2)₂. Bis-[4-hydroxy-6-methyl-3-((2E,4E)-5-phenylpenta-2,4-dienoyl)-2H-pyran-2-onato] zirconium phthalocyaninat. Yield: 72 %. Found, %: Zr 7.73. Anal. Calcd. (%) for C₆₆H₄₂N₈O₈Zr: Zr 7.82. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.80–9.07 (m, 8H), 8.50–7.94 (m, 8H), 7.66–7.12 (m, 10H), 6.89 (d, *J* = 62.1 Hz, 4H), 6.43–6.03 (m, 4H), 4.91 (s, 2H), 2.07 (s, 6H).

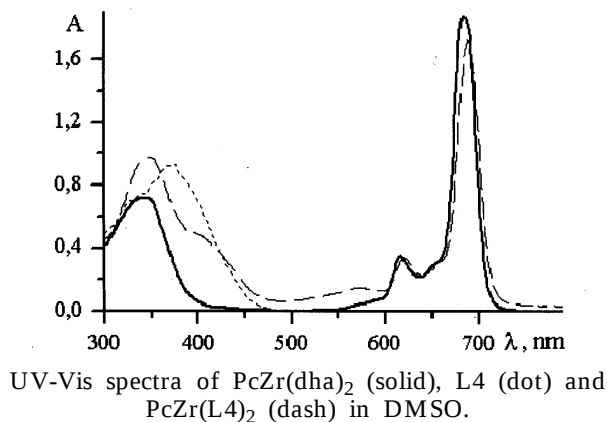
PcZr(L3)₂. Bis-[(*E*)-4-hydroxy-3-(3-(3-hydroxyphenyl)acryloyl)-6-methyl-2H-pyran-2-onato] zirconium phthalocyaninat. Yield: 39 %. Found, %: Zr 7.79. Anal. Calcd. (%) for C₆₂H₃₈N₈O₁₀Zr: Zr 7.96. ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.61 (s, 2H),

9.40 (dd, *J* = 5.5, 3.0 Hz, 2H), 9.17–8.93 (m, 4H), 8.33 (dd, *J* = 5.8, 2.5 Hz, 2H), 8.22 (dd, *J* = 5.2, 3.3 Hz, 2H), 8.11 (dd, *J* = 8.0, 4.4 Hz, 4H), 7.24 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.20–7.08 (m, 3H), 7.08–6.90 (m, 3H), 6.78 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 1H), 6.53 (s, 1H), 6.12 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 6.07 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 4.85 (s, 2H), 3.36 (s, 2H), 2.01 (s, 6H).

PcZr(L4)₂. Bis-[(*E*)-4-hydroxy-3-(3-(4-hydroxyphenyl)acryloyl)-6-methyl-2H-pyran-2-onato] zirconium phthalocyaninat. Yield: 21 %. Found, %: Zr 7.74. Anal. Calcd. (%) for C₆₂H₃₈N₈O₁₀Zr: Zr 7.96. ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 10.32 (s, 2H), 9.54–9.43 (m, 2H), 9.35–9.26 (m, 2H), 9.26–9.11 (m, 4H), 8.45–8.30 (m, 4H), 8.24–8.10 (m, 4H), 6.94 (d, *J* = 15.3 Hz, 2H), 6.72 (dd, *J* = 36.1, 8.4 Hz, 8H), 6.23 (d, *J* = 15.0 Hz, 2H), 4.86 (s, 2H), 2.02 (s, 6H).

The characteristic absorption bands of phthalocyanine compounds present in UV-Vis spectra of phthalocyanine complexes of zirconium with dha and its derivatives (figure) at the about 350 and 690 nm. A position of the Soret band of complexes with dha is typical for phthalocyanine systems, but in the case of PcZr(L1)₂ the Soret band is considerable broadened due to the superposition of the absorption maxima of the Soret band of phthalocyanine system and the absorption band of L1. In the spectra of PcZr(L2)₂–PcZr(L4)₂ complexes the Soret bands have shoulder in the red region of the spectrum (figure). Application of the method of expanding of the spectral bands into Gaussian components allowed distinguish the absorption maxima of the ligands in the complexes. The absorption maxima of ligands in complexes (except PcZr(L1)₂) are bathochromic shifted by 20–40 nm as compared with absorption bands of the free ligand.

¹H NMR spectra were recorded on a Varian VXR



(300 MHz) spectrometer, internal standard — TMS, solvent — CDCl_3 or $\text{DMSO}-d_6$. The UV-Vis absorption spectra were obtained on a spectrometer Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35 in quartz cuvettes with a thickness of the absorbent layer 10 mm in DMSO, the concentration of the substances was $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

CONCLUSIONS. The dha derivatives with aldehydes and their complexes with zirconium phthalocyanine were obtained. In these complexes, two chromophores (phthalocyanine and dha derivatives) were combined into one macrocyclic molecule through the metal atom. An additional chromophore in the macrocyclic system appears in the UV-Vis absorption spectra by broadening of the Soret band, its bathochromic shift and presence of shoulder in the red region of the Soret band.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано барвники на основі похідних дегідрасцевої кислоти її взаємодією з альдегідами. Ці барвники використано в синтезі нових фталоціанінових комплексів цирконію з позаплощинними лігандами. Методами ПМР-спектроскопії, ЕСП встановлено склад, будову та спектральні властивості отриманих сполук. Додатковий хромофор у макроциклічній системі проявляється в значному уширенні смуги Соре, її батохромному зсуві та появі плеча в червоній області ЕСП.

Ключові слова: дегідрасцева кислота, фталоціанін цирконію, ЕСП.

РЕЗЮМЕ. Синтезированы красители на основе производных дегидрацетовой кислоты ее конденсацией с альдегидами. Эти красители использованы в синтезе новых комплексов фталоцианина циркония с внеплоскостными лигандами. Состав, структура и спектральные свойства полученных соединений уста-

новлены с помощью ПМР и ЭСП. Дополнительный хромофор в макроциклической системе проявляется уширением полосы Соре, ее батохромным сдвигом и появлением плеча в красной области ЭСП.

Ключевые слова: дегидрацетовая кислота, фталоцианин циркония, ЭСП.

LITERATURE

1. Martin-Gomis L., Fernandez-Lazaroa F., Sastre-Santos A. // J. Mater. Chem. A. -2014. -2. - P. 15672—15682.
2. Sakamoto K, Ohno-Okumura E. // Materials. - 2009. -2. -P. 1127—1179.
3. Tomachynski L.A., Tretyakova I.N., Chernii V.Ya. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2008. -361. -P. 2569—2581.
4. Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Kolotilova Yu.Yu. et al. // Ibid. -2007. -360. -P. 1493—1501.
5. Черний В.Я., Довбий Я.М., Третьякова И.Н., Севериновская О.В., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -2015. -81, № 1. -С. 3—7.
6. Hale W.J. // J. Amer. Chem. Soc. -1911. -33, № 7. -P. 1119—1135.
7. Gupta G.K., Mittal A., Kumar V. // Lett. Org. Chem. -2014. -11. -P. 273—286.
8. Gerasov A.O., Shandura M.P., Kovtun V.P. et al. // J. Heterocyclic Chem. -2008. -45, № 6. -P. 1665—1672.
9. Wiley R.H., Jarboe C.H., Ellert H.G. // J. Amer. Chem. Soc. -1955. -77, № 19. -P. 5187—5188.
10. Manaev A.V., Tambov K.V., Traven' V.F. // Rus. J. Org. Chem. -2008. -44, № 7. -P. 1054—1060.
11. Zouchoune F., Zendaoui S.-M., Bouchakri N. et al. // J. Molecular Structure: THEOCHEM. -2010. -945, № 1—3. -P. 78—84.
12. Alousi A.S., Shehata M.R., Shoukry M.M. et al. // Chem. Speciation & Bioavailability. -2009. -21, № 1. -P. 1—6.
13. Alousi A.S., Shehata M.R., Shoukry M.M. et al. // J. Coord. Chem. -2008. -61, № 12. -P. 1906—1916.
14. Patange V.N., Arbad B.R. // J. Indian Chem. Soc. -2007. -84, № 11. -P. 1096—1103.
15. Casaby J., Marquet J., Moreno-Macas M. et al. // Polyhedron. -1987. -6, № 6. -P. 1235—1238.

V.I.Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv
Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Warsaw
B.I.Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk

Received 30.11.2015

Б.О.Ліньова, С.Д.Кобилянська, А.Г.Білоус

СИНТЕЗ НАНОЧАСТОК ЦИРКОНАТУ ЛАНТАНУ-ЛІТІЮ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ЗІ СТРУКТУРОЮ ГРАНАТУ МЕТОДОМ ПЕЧІНІ

Методом Печіні синтезовано систему $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ зі структурою гранату. Виявлено, що процес кристалізації структури гранату є багатостадійним і супроводжується утворенням додаткових фаз, наявність яких приводить до збільшення розмірів зерна у системі $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ під час термообробки. Розмір зерен (d) становить приблизно 10—20 нм. Встановлено, що під час термообробки при 800 °C $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ проявляє кубічну модифікацію, а при 900 °C розкладається з утворенням $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Ключові слова: іонний провідник, цирконат лантану-літію, метод Печіні, кубічна ґратка.

ВСТУП. Упродовж останніх десятиріч літєві акумулятори стали важливим компонентом ряду портативних електронних пристроїв, а саме, мобільних телефонів, ноутбуків, гібридних транспортних засобів, мініатюрних імплантатів. На сьогодні твердотільні літєві батареї, на відміну від полімерних чи рідинних, викликають інтерес через широкий діапазон робочих температур, безпечність під час експлуатації та низьку токсичність. Більшість твердих електролітів характеризуються низькою провідністю. Проте відомі тверді іонні електроліти з високою іонною провідністю при кімнатній температурі ($\sigma \sim 10^{-3} - 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) — титанати лантану-літію $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x-1.3-2x}\text{TiO}_3$ зі структурою дефектного перовськіту [1–3], фосфати титану-алюмінію-літію $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ зі структурою NASICON [4, 5] та мало вивчені цирконати лантану-літію $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ зі структурою гранату.

Протягом останніх декількох років значну увагу було зосереджено на дослідженні літєвих іонних провідників зі структурою гранатів — $\text{A}_3\text{B}_2\text{D}_3\text{O}_{12}$, де тетраедри DO_4 і октаедри BO_6 з'єднані між собою [6–8]. У загальній формулі $\text{A}_3\text{B}_2\text{D}_3\text{O}_{12}$ при збільшенні кількості іонів літію в формульній одиниці до п'яти, наприклад, у $\text{Li}_5\text{La}_3\text{B}'_2\text{O}_{12}$ ($\text{B}' = \text{Bi}, \text{Sb}, \text{Na}, \text{Ta}$), іонна провідність зростає на три порядки [9]. У цій же структурі іон La^{3+} може бути заміщений елементами II групи, що підвищує іонну провідність до $4 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ [10]. Існує також можливість збільшення вмісту Li^+ у формульній одиниці до 7 (у $\text{Li}_7\text{La}_3\text{B}''_2\text{O}_{12}$ ($\text{B}'' = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Sn}$)). Найвища іонна провідність серед сполук зі структурою гранату була

отримана для кубічного $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) ($\sigma \sim 4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при кімнатній температурі) [11]. У той же час тетрагональний $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ характеризується значно меншою провідністю. Крім того, LLZO показує хорошу термічну стабільність у контакті з металічним літєм [12], повітрям і вологою [13], додатково демонструючи свій потенціал в якості матеріалу для майбутніх літій-іонних акумуляторів. Через це велика частина сучасних досліджень твердотільних електролітів спрямована на вивчення матеріалів зі структурою кубічного гранату.

Для електролітних та електродних матеріалів важливим є отримання їх у вигляді нанорозмірних часток, що сприяє кращій дифузії іонів літію, і, відповідно, — вищій провідності. Часто наночастки синтезують золь-гель методом, який дозволяє гомогенізувати суміш на молекулярному рівні та знизити температури синтезу. В літературі повідомляється про можливість синтезу цирконату лантану-літію $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ зі структурою гранату золь-гель методом [10], але при цьому використовуються досить дорогі та нестабільні алкоксида металів. Метод Печіні [13, 14] дає змогу синтезувати нанорозмірні літійпровідні матеріали, а також є простішим та дешевшим, оскільки в якості вихідних реагентів застосовують нітрати металів. Тому метою даної роботи є синтез нанорозмірних часток $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ зі структурою гранату методом Печіні та дослідження їх структурних властивостей.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Синтез порошкових прекурсорів проводили методом Печіні. В якості вихідних реаген-

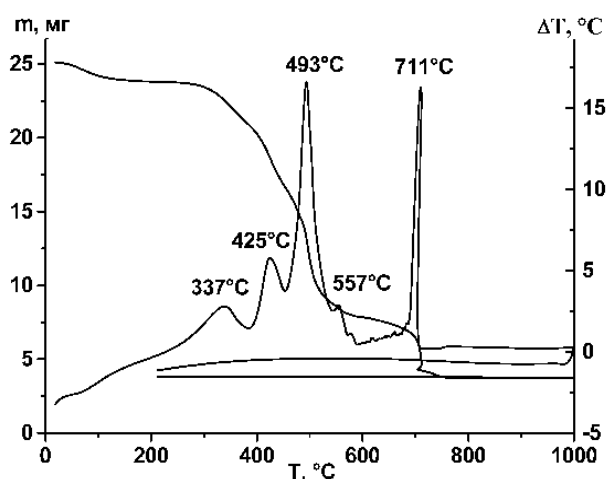


Рис. 1. Результати ДТА системи $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, синтезованої методом Печіні.

тів використовували карбонат літію Li_2CO_3 (ос. ч.), оксид лантану La_2O_3 (ос.ч.), висушені при 350, 850 °C, відповідно, та ізопропоксид цирконію $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Zr}$. Як органічний комплексоутворюючий агент було взято лимонну кислоту, гелеутворювач — етиленгліколь. Дані реагенти були використані у молярному співвідношенні 7.7:3:2. Li_2CO_3 і La_2O_3 розчиняли в розведєній HNO_3 і $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Zr}$ — в етанолі. Обидва розчини змішували з додаванням лимонної кислоти і етиленгліколю. Отриманий розчин інтенсивно перемішували при нагріванні до температури 75 °C протягом 3 год. Потім розчинник повільно випаровували при 150 °C. Жовтуваті прозорі гелі висушували і розкладали при 300 °C упродовж 24 год з одержанням високореакційного коричневого порошку прекурсору. Продукт подрібнювали і прожарювали 2 год при 500–900 °C.

Термічний аналіз здійснювали на обладнанні TGDТА 92 Setaram, швидкість нагрівання — 5 °C хв^{-1} . Фазовий склад отриманих продуктів визначали методом рентгенофазового аналізу (РФА) (ДРОН-4, CuK_α -випромінювання; Ni-фільтр, дискретний режим з регулюванням кроку до $\pm 0.01^\circ$; час експозиції кожної точки складав 6 с). Напруга на рентгенівській трубі становила 40 кВ, сила струму — 18 мА, середня швидкість — 10^4 імпульсів/с; швидкість обертання гоніометра — $0.5^\circ/\text{хв}$. Як зовнішні стандарти використовували SiO_2 (стандарт 2 θ) і Nist SRM1976- Al_2O_3 (сертифікований стандарт інтенсивності). Відносна похибка при розрахун-

ку імпульсів рентгенівського випромінювання не перевищувала 0.5 % (у межах допустимих норм, які пред'являються до приладу по експлуатаційній документації).

Результати диференційно-термічного аналізу порошку прекурсору LLZO представлені на рис. 1. На термогравіметричній кривій (ТГ) спостерігаються три області втрати маси в інтервалі температур 20–100, 290–560 та 693–715 °C. Втрату ваги у першій області при відносно низьких температурах від 20 до 100 °C можна пояснити випаровуванням з гелю води та органічних розчинників. У другій області (290–560 °C) втрата ваги відбувається у три етапи і супроводжується п'ятьма різними екзотермічними ефектами при 337, 425, 493, 557 °C відповідно. Екзотермічні піки при 337 і 425 °C, які супроводжуються втратою ваги (приблизно 28 %), пов'язані з розкладанням та окисненням двох типів лінійних полімерів, що утворюються при взаємодії лимонної кислоти з етиленгліколем [15]. Втрати ваги, які починаються в інтервалі температур 470–520 °C і відповідають екзотермічному піку при 493 °C, обумовлені деградацією та окисненням залишків органічних сполук [16]. Третій етап втрати ваги, що пов'язаний з незначним екзотермічним піком при 557 °C, можна пояснити утворенням проміжної сполуки Li_7LaO_5 .

Втрата ваги у діапазоні температур 693–715 °C характеризується сильним піком при 711 °C, який виник внаслідок утворення $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, що

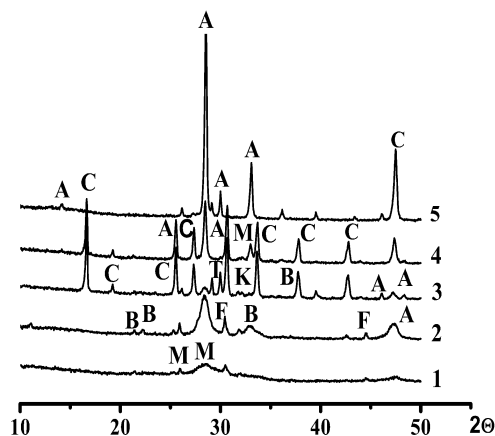
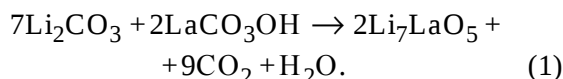


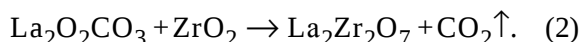
Рис. 2. Результати рентгенофазового аналізу системи $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ зі структурою гранату LLZO, спеченого при: 1 — 500, 2 — 600, 3 — 700, 4 — 800, 5 — 900 °C. А — $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; В — Li_2CO_3 ; F — LaCO_3OH ; D — $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; М — ZrO_2 ; С — кубічна модифікація системи $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.

також підтверджується результатами рентгенофазового аналізу (рис. 2). На рисунку наведено дані рентгенофазового аналізу системи $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ після термообробки при температурах від 500 до 900 °С. Як видно, в температурному інтервалі 500—700 °С система є багатофазною, оскільки наявні піки інших фаз $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, Li_2CO_3 , LaCO_3OH , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, ZrO_2 . Кристалізація фази зі структурою кубічного гранату $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ відбувається при 800 °С та є багатостадійним (через утворення ряду проміжних сполук) процесом.

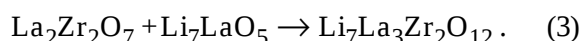
У результаті розкладу полімерних комплексів лантану і літію з лимонною кислотою при 300—500 °С утворюється лантан гідроксикарбонат LaCO_3OH , літій карбонат Li_2CO_3 та цирконій оксид ZrO_2 (рис. 2, крива 1). При температурі 600 °С частина отриманого лантану гідроксикарбонату LaCO_3OH реагує з літій карбонатом Li_2CO_3 з утворенням Li_7LaO_5 [17]:



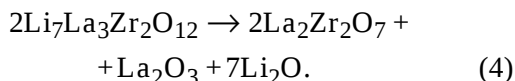
Решта лантану оксокарбонату взаємодіє з цирконій оксидом при 700 °С (рис. 2, крива 3):



Взаємодія одержаного лантан цирконату $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ та літій-лантан оксиду Li_7LaO_5 при 800 °С приводить до формування цирконату лантану-літію $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, що характеризується кубічною сингонією (рис. 2, крива 4):



Однак при подальшому нагріванні отриманого гранату $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ до 900 °С відбувається випаровування літій оксиду та утворення сполуки $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (рис. 2, крива 5):



Аналіз мікроструктури показав, що для порошоків LLZO термообробка при 500—700 °С впливає на середній розмір часток. При збільшенні температури розміри часток зростають від 10 до 20 нм (рис. 3). Присутність значної кількості проміжних фаз при синтезі, очевидно, сповільнює одержання однофазного продукту та зумовлює ріст зерен у процесі термічної обробки LLZO. З рис. 3, а, б видно, що за рахунок неповного вигорання органічних компонентів, які бу-

ли взяті під час синтезу, з порошку утворюються групи агломератів. Збільшення температури до 650—700 °С (рис. 3, в, г) викликає цілковите вигорання органічних компонентів і утворення наночасток з розмірами 10—20 нм.

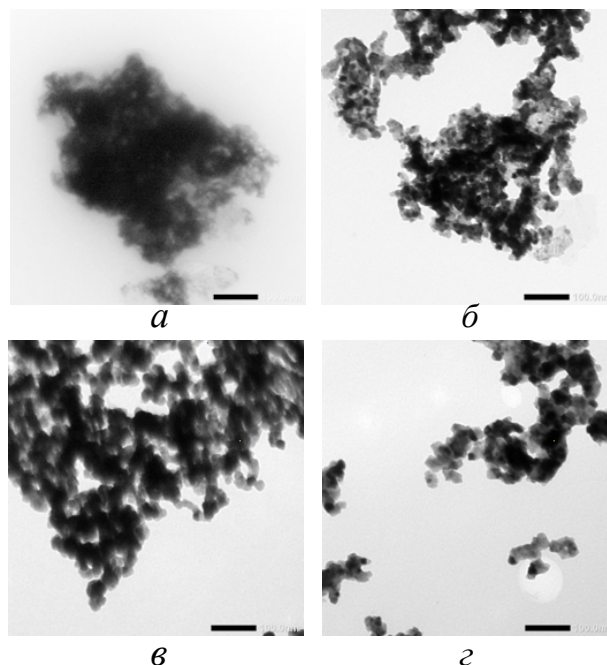


Рис. 3. Мікрофотографії порошоків LLZO після термічної обробки при 500 (а), 600 (б), 650 (в), 700 °С (г).

Мікрофотографії зроблені з допомогою трансмісійного електронного мікроскопа SELMI ПЕМ-125К на вольфрамовому катоді з робочою прискорюючою напругою 100 кВ.

ВИСНОВКИ. Показано можливість синтезу наночасток літійвмісного цирконату лантану зі структурою гранату методом Печіні з використанням в якості вихідних реагентів нітратів та алкоксиду металу. Формування цирконату лантану-літію є багатостадійним процесом і супроводжується утворенням додаткових фаз, що спричиняє ріст зерен при термообробці. Отримані при 800 °С наночастки характеризуються середнім розміром $d \sim 10\text{--}20$ нм та кристалізуються в кубічну сингонію.

РЕЗЮМЕ. Методом Печіні синтезована система $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ со структурой граната. Обнаружено, что процесс кристаллизации структуры граната является многостадийным и сопровождается образованием дополнительных фаз, наличие которых приво-

дит к увеличению размеров зерна в системе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ при термообработке. Размер зерен (d) составляет приблизительно 10—20 нм. Установлено, что при термообработке при 800 °С $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ проявляет кубическую модификацию, а при 900 °С разлагается с образованием $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Ключевые слова: ионный проводник, цирконат лантана-лития, метод Печини, кубическая решетка.

SUMMARY. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ system has garnet-type structure and was synthesized by Pechini method. It is found that process of crystallizing of garnet-type structure $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ passes many stages and accompanied by the formation of other phases. Availability of these phases lead for an increasing of grain size in the $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ system at heat treatment. Size of grain is in the range of $d \sim 10\text{--}20$ nm. It is established that $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ system crystallizes at heat treatment at 800 °С and has cubic modification.

Keywords: ionic conductor, lithium-lanthanum zirconate, Pechini method, cubic lattice.

ЛІТЕРАТУРА

1. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И. // Неорган. материалы. -1987. -**23**. -С. 470—472.
2. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горни-

ков Ю.И. // Журн. неорган. химии. -1987. -**32**, № 2. -С. 283—286.

3. Sanz J., Alonso J.A., Varez A. et al. // The Institute laue Langevin Annual Report. -2002. -P. 34—35.
4. Aono H., Sugimoto E., Sadaoka Y. et al. // Solid State Ionics. -1990. -**40-41**, № 1. -P. 38—42.
5. Arbi K., Rojo J.M., Sanz J. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. -2007. -**27**. -P. 15—42.
6. Thangadurai V., Weppner W. // J. Solid State Chem. -2005. -**179**. -P. 974—984.
7. Murugan R., Thangadurai V., Weppner W. // Angew Chem. -2007. -**119**. -P. 7925—7928.
8. Murugan R., Weppner W., Schmid-Beurmann P. et al. // Materials Sci. Eng. -2007. -**143**. -P. 14—20.
9. Kokal I., Somer M., Notten P. et al. // Solid State Ionics. -2011. -**185**. -P. 42—46.
10. Ohta S., Kobayashi T., Asaoka T. // J. Power Sourc. -2011. -**196**. -P. 3342—3345.
11. Randy J., Mayumi K., Masanobu N., Toshihiro K. // Chem. Materials. -2013. -**25**. -P. 425—430.
12. Shufeng S., Binggong Y., Feng Z. et. al. // Solid State Ionics. -2014. -**268**. -P. 135—139.
13. Tai L.W., Lessing P.A. // J. Materials Res. -1992. -**7**. -P. 502—510.
14. Tai L.W., Lessing P.A. // Ibid. -1992. -**7**. -P. 511—519.
15. Kakihana M. // J. Sol-gel Sci. Technol. -1996. -**6**. -P. 7—55.
16. Junji A., Kijima N., Hayakawa H., Akimoto J. // J. Solid State Chem. -2009. -**182**. -P. 2046—2052.
17. Deviannapoorani C. // Solid State Ionics. -2015. -**7**. -P. 32—40.

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

Надійшла 30.11.2015

В.В.Субботин, П.Ю.Демченко, О.Г.Янко, Л.Б.Харькова, С.В.Волков,
Р.Е.Гладышевский, А.С.Николенко

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ Re—Se—Hal (Hal — Cl, Br)

Изучены закономерности комплексообразования в системах $\text{Re}_2\text{O}_7\text{—Se}_2\text{Cl}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{—S}_2\text{Cl}_2\text{—Se}_2\text{Cl}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{—Se}_2\text{Br}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{—Se—Se}_2\text{Br}_2$ и $\text{Re}_2\text{O}_7\text{—S—Se}_2\text{Br}_2$ в температурном интервале 100—200 °С. Получен ряд молекулярных ионных комплексов рения: ReSe_4Cl_6 ($Z=4$, $Pccn$, $a=10.5800(4)$, $b=10.9108(4)$, $c=10.1497(5)$ Å), $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$ ($Z=4$, $Pbcm$, $a=11.811(4)$, $b=14.185(6)$, $c=10.176(5)$ Å) и $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$ ($Z=4$, $P31c$, $a=9.4793(3)$, $c=23.7974(7)$ Å). Два последних соединения построены из ионных пар $[\text{Re}_3(\mu_3\text{—Se})(\mu\text{—Se})_3\text{Hal}_6]^+\text{Hal}^-$ (Hal — Cl, Br), в основе катиона — треугольное кластерное ядро $[\text{Re}_3(\mu_3\text{—Se})]$ с одинарными связями Re—Re (~2.75 Å). Соединение ReSe_4Cl_6 можно представить как $\text{Se}_4^{2+}[\text{ReCl}_6]^{2-}$, с анионом октаэдрического строения и квадратным катионом. Методом спектроскопии КРС показано наличие связей Re—Se, Re—Hal, Se—Se в исследованных комплексах.

Ключевые слова: рений, селен, хлор, бром, жидкофазный и твердофазный методы синтеза, селеногалогенидные комплексы, треугольное кластерное ядро.

ВВЕДЕНИЕ. Синтез халькогенгалогенидов рения в системах, содержащих рений, селен, хлор или бром, приводит к образованию порядка 18 селеногалогенидов рения, представляющих собой простые, координационные и кластерные соединения (табл. 1). Большинство из них получают твердофазным синтезом. Так, при взаимодействии тригалогенидов рения с селеном получены селеногалогениды состава ReSeHal_2 (Hal — Cl, Br) неизвестного строения [1]. Взаимодействием тетраоксида и пентаоксида рения с тетрахлоридом селена в среде хлористого тионила при температурах 20—75 °С синтезированы соединения $\text{ReSe}_2\text{Cl}_{12}$ и $\text{Re}_2\text{SeCl}_{12}$ [2], которые являются соответственно моноядерным $(\text{SeCl}_3)_2^+[\text{ReCl}_6]^{2-}$ [3] и биядерным $(\text{SeCl}_3)^+[\text{Re}_2\text{Cl}_9]$ селенохлоридными комплексами рения. Еще один моноядерный комплекс рения с октаэдрическим анионом $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ и квадратным катионом Se_4^{2+} получен твердофазным взаимодействием тетраоксида рения с тетрахлоридом селена и элементарным селеном при температуре 210 °С [4].

В работе авторов [5] описано получение селеногалогенидов общего состава $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Hal}_7$, которые являются трехъядерными кластерными комплексами строения $[\text{Re}_3(\mu_3\text{—Se})(\mu\text{—Se})_3\text{Hal}_6]^+\text{Hal}^-$ (Hal — Cl, Br). Синтезы проводились исходя из тетрагалогенидов рения, тетрагалогенидов селена и элементарного селена при температуре 220—280 °С.

Нагреванием в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах тщательно измельченных и перемешанных смесей пентахлорида рения, элементарных рения и селена, а для бромидных систем — элементарных рения, селена и брома, в широком диапазоне температур и мольных соотношений исходных компонентов получен ряд шестиядерных кластерных селеногалогенидов рения общей формулы $\text{Re}_6\text{Se}_{4+q}\text{Hal}_{10-2q}$ ($q=0\text{—}4$) [6—13]. Как общую закономерность можно отметить, что повышение температуры синтеза (780—1120 °С) приводит к замещению все большего числа атомов галогена на селен. Отличительной особенностью взаимодействия в этих системах является весьма низкая скорость реакции, лимитированная диффузией в твердом теле. Состав продуктов реакции определяется соотношением компонентов и температурой. Синтезы такого рода являются вполне прогнозируемыми в отношении конечного продукта. Соединения, образующиеся в описываемых системах, содержат рений в низкой степени окисления +3 и являются шестиядерными кластерными селеногалогенидами, как правило, полимерного строения $[\text{Re}_6(\mu_3\text{—Se})_8-q(\mu_3\text{—Hal})_q]\text{Hal}_{q+2}$. Этим объясняется их высокая термическая и химическая устойчивость.

Также твердофазным синтезом при обменном взаимодействии трибромида рения с селеном свинца при 550 °С получен первый пример

биооктаэдрического $[\text{Re}_9]$ (из трех Re_3 -кластеров) конденсированного кластера $[\text{Re}_9\text{Se}_{11}\text{Br}_6]^{2-}$ [14].

Из 25 реакций, приведенных в табл. 1, только 5 проходят в жидкой среде. О преимуществах и недостатках жидкофазного метода синтеза халькогенгалогенидов металлов, по сравнению с твердофазным, мы писали ранее [15]. В этой работе представлены результаты по исследованию комплексообразования рения в жидких неводных средах галогенидов селена.

Т а б л и ц а 1

Методы и условия получения известных селеногалогенидов рения

Соединение	Методы получения, условия	Литература
ReSeCl_2	$\text{ReCl}_3 + \text{Se}$	[1]
	$\text{ReSe}_2 + \text{Cl}_2$, 480–500 °C	[6]
ReSeBr_2	$\text{ReBr}_3 + \text{Se}$	[1]
$\text{ReSe}_2\text{Cl}_{12}$	$\text{ReCl}_5 + \text{SeCl}_4$, 20 °C (SOCl_2)	[2]
	$\text{ReCl}_4 + \text{SeCl}_4$, 75 °C (SOCl_2)	
$\text{Re}_2\text{SeCl}_{12}$	$\text{ReCl}_4 + \text{SeCl}_4$, 75 °C (SOCl_2)	[2]
ReSe_4Cl_6	$\text{ReCl}_4 + \text{Se} + \text{SeCl}_4$, 210 °C	[4]
$\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$	$\text{ReCl}_4 + \text{Se} + \text{SeCl}_4$, 230–280 °C	[5]
	$\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7 + \text{Se}_2\text{Cl}_2$	
$\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$	$\text{ReBr}_4 + \text{Se} + \text{Se}_2\text{Br}_2$, 220 °C	[5]
	$\text{ReBr}_4 + \text{Se} + \text{SeBr}_4$, 250 °C (SiBr_4)	
$\text{Re}_6\text{Se}_4\text{Cl}_{10}$	$\text{ReCl}_3 + \text{ReSe}_2$, 700–720 °C	[6]
	$\text{ReCl}_5 + \text{ReSe}_2 + \text{Re}$, 640–720 °C	[7]
	$\text{ReCl}_5 + \text{Re} + \text{Se}$, 780 °C	[8]
$\text{Re}_6\text{Se}_5\text{Cl}_8$	$\text{ReCl}_5 + \text{Re} + \text{Se}$, 800 °C	[8]
$\text{Re}_6\text{Se}_6\text{Cl}_6$	$\text{ReCl}_5 + \text{Re} + \text{Se}$, 850 °C	[8]
$\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Cl}_4$	$\text{ReCl}_5 + \text{Re} + \text{Se}$, 950 °C	[9]
$\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$	$\text{ReCl}_5 + \text{Re} + \text{Se}$, 1000–1100 °C	[10]
$\text{Re}_6\text{Se}_4\text{Br}_{10}$	$\text{ReSe}_2 + \text{Br}_2$, 580–650 °C	[11]
	$\text{ReSe}_2 + \text{ReBr}_3$, 700–720 °C	[6]
$\text{Re}_6\text{Se}_5\text{Br}_8$	$\text{Re} + \text{Se} + \text{Br}_2$, 800 °C	[12]
$\text{Re}_6\text{Se}_6\text{Br}_6$	$\text{Re} + \text{Se} + \text{Br}_2$, 850 °C	[12]
$\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}_4$	$\text{Re} + \text{Se} + \text{Br}_2$, 950 °C	[8]
$\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$	$\text{Re} + \text{Se} + \text{Br}_2$, 1080–1120 °C	[13]
$[\text{Re}_9\text{Se}_{11}\text{Br}_6]^{2-}$	$\text{Re}_3\text{Br}_9 + \text{PbSe}$, 550 °C	[14]

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В качестве исходного соединения рения использовали высший оксид Re_2O_7 . Изучали его взаимодействие с селенохлоридными и селенобромидными средами: Se_2Cl_2 , $\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Se}_2\text{Cl}_2$, Se_2Br_2 ,

растворами Se в Se_2Cl_2 , Se в Se_2Br_2 , S в Se_2Br_2 .

К 0.5–1 г оксида рения (VII) в Г-образных стеклянных реакторах добавляли 5–10 мл селеногалогенидной 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. Затем запаянные реакторы нагревали еще 180 ч при 100 или 200 °C при периодическом встряхивании реакционных смесей. По окончании синтезов 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.

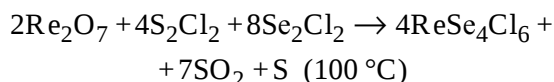
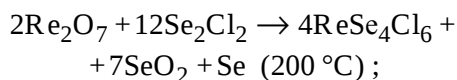
Элементный анализ соединений проводили на рентгенофлюоресцентном спектрометре Elva X Light, а рентгеноструктурный анализ — методом Ритвельда (программа FullProf.2k [16]), используя массивы экспериментальных интенсивностей и углов отражений от поликристаллических образцов, полученных на дифрактометре STOE STADI P [17]. Для визуализации структур применяли программу DIAMOND [18].

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) измеряли в геометрии на отражение при комнатной температуре с помощью рамановского спектрометра T-64000 Horiba Jobin-Yvon, оснащенного охлаждаемым CCD-детектором. Для возбуждения использовали линию Ar-Kr ионного лазера с длиной волны 514.5 нм, сфокусированную на образце в пятно диаметром ~1 мкм при мощности излучения около 0.1 мВт.

В системах Re_2O_7 — Se_2Cl_2 , Re_2O_7 — Se — Se_2Cl_2 , Re_2O_7 — Se — Se_2Br_2 при 100 °C и Re_2O_7 — Se — Se_2Cl_2 при 200 °C образование твердых продуктов взаимодействия не зафиксировано, в системах Re_2O_7 — Se_2Br_2 и Re_2O_7 — S — Se_2Br_2 при 100 °C получены соответственно ReSe_2 и тиоселенобромид рения состава $\text{Re}_2\text{S}_5\text{Se}_6\text{Br}_5$, строение которого нам установить не удалось. В остальных шести случаях нами зафиксировано образование трех селеногалогенидов рения. Это уже известные в литературе комплексы, но они получены нами в жидких средах, при более низких температурах и из других исходных компонентов.

ReSe_4Cl_6 . В системе Re_2O_7 — Se_2Cl_2 при 200

°C и $\text{Re}_2\text{O}_7\text{—S}_2\text{Cl}_2\text{—Se}_2\text{Cl}_2$ при 100 °C в соответствии со схемами реакций:



образуется селенохлорид рения ReSe_4Cl_6 , который, согласно данным элементного (найденно, %: Re — 27.84, Se — 43.47, Cl — 28.69; для ReSe_4Cl_6 рассчитано, %: Re — 26.05, Se — 44.19, Cl — 29.76) и рентгеноструктурного (собственный структурный тип, $Z=4$, $Pccn$, $a=10.5800(4)$, $b=10.9108(4)$, $c=10.1497(5)$ Å, $R_1=5.06\%$) анализов представляет собой мономерный комплекс рения (IV) с октаэдрическим анионом $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ и квадратным катионом Se_4^{2+} (рис. 1), аналогичный описанному ранее в работе [4].

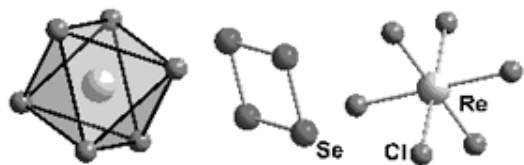
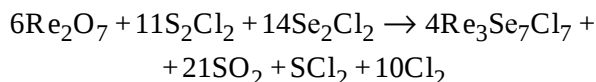


Рис. 1. Строение молекулы комплекса $\text{Se}_4^{2+}[\text{ReCl}_6]^{2-}$ (второй анион показан в виде октаэдра $[\text{ReCl}_6]$).

По сравнению с указанной работой в среде $\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Se}_2\text{Cl}_2$ нам удалось понизить температуру синтеза до 100 °C и получить данный комплекс в жидкой среде из оксида рения (VII) вместо твердофазного взаимодействия $\text{ReCl}_4\text{—SeCl}_4\text{—Se}$. Длины связей Re—Cl и Se—Se в комплексе $\text{Se}_4^{2+}[\text{ReCl}_6]^{2-}$ приведены в табл. 2.

$\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$. В системе $\text{Re}_2\text{O}_7\text{—S}_2\text{Cl}_2\text{—Se}_2\text{Cl}_2$ при 200 °C в соответствии со схемой реакции:



нами получен селенохлорид рения $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$, который, согласно данным элементного (найденно, %: Re — 41.24, Se — 40.57, Cl — 18.19; для $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$ рассчитано, %: Re — 41.09, Se — 40.66, Cl — 18.25) и рентгеноструктурного (собственный структурный тип, $Z=4$, $Pbcm$, $a=11.811(4)$, $b=14.185(6)$, $c=10.176(5)$ Å) анализов представляет собой трехъядерный ионный кластерный комплекс строения $[\text{Re}_3(\mu_3\text{Se})(\mu\text{-Se}_2)_3\text{Cl}_6]^+ \text{Cl}^-$ (рис. 2), аналогичный

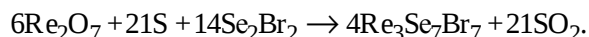
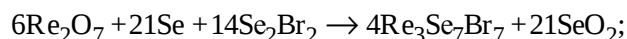
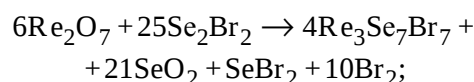
Т а б л и ц а 2

Основные межатомные расстояния в структурах селеногалогенидов рения

d , Å	$\text{Se}_4^{2+}[\text{ReCl}_6]^{2-}$	$[\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_6]^+ \text{Cl}^-$	$[\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_6]^+ \text{Br}^-$
Re—Re	—	2.740–2.755	2.737–2.754
Re—Hal	2.29–2.32	2.40–2.42	2.45–2.63
Re—Se	—	2.50–2.60	2.45–2.71
Re— $\mu_3\text{-Se}$	—	2.45	2.633
Se—Se _{сред}	2.28	2.32	2.35

описанному в работе [5]. При синтезе этого комплекса нам удалось понизить температуру синтеза с 230–280 до 200 °C и получить его в жидкой среде $\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Se}_2\text{Cl}_2$ из оксида рения (VII) вместо твердофазного взаимодействия $\text{ReCl}_4\text{—SeCl}_4\text{—Se}$. В табл. 2 приведены длины связей Re—Re, Re—Cl, Re—Se, Se—Se в комплексе $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$.

$\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$. Селенобромид рения $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$ образуется в трех системах: $\text{Re}_2\text{O}_7\text{—Se}_2\text{Br}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{—Se—Se}_2\text{Br}_2$ и $\text{Re}_2\text{O}_7\text{—S—Se}_2\text{Br}_2$ при температуре 200 °C согласно реакций:



По данным элементного (найденно, %: Re — 33.07, Se — 33.34, Br — 33.59; для $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$ рассчитано, %: Re — 33.44, Se — 33.08, Br — 33.48) и рентгеноструктурного (структурный тип $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$, $Z=4$, $P31c$, $a=9.4793(3)$, $c=23.7974(7)$ Å, $R_1=5.00\%$) анализов он также представляет собой

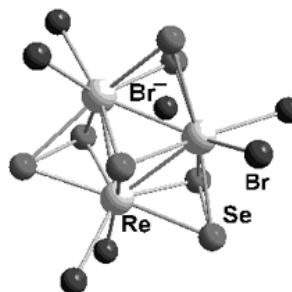


Рис. 2. Строение молекулы трехъядерных кластерных селеногалогенидов рения ($\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Hal}_7$) на примере соединения $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$.

трехъядерный ионный кластерный комплекс строения $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu\text{-Se}_2)_3\text{Br}_6]^+ \text{Br}^-$ (рис. 2), аналогичный полученному в работе [5].

Применение жидких сред позволило проводить синтезы при 200 вместо 220–250 °C из исходного Re_2O_7 вместо $\text{ReBr}_4\text{—Se—Se}_2\text{Br}_2$ и $\text{ReBr}_4\text{—Se—SeBr}_4$. Длины связей Re—Re , Re—Br , Re—Se , Se—Se в комплексе $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$ приведены в табл. 2.

Интерпретируя спектры КРС полученных комплексов (табл. 3), мы линии средней силы 185 и 187 см^{-1} отнесли к колебаниям связи Re—Re в кластерных селенохлориде и селенобромиде соответственно. Колебаниям связей Re—Hal соответствуют линии 345_{ср} и 350_{ср} см^{-1} в селенохлоридах и 220_{ос} см^{-1} — в селенобромиде рения. Очень сильные линии 300 и 310 см^{-1} ($\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$) и 303, 319 см^{-1} ($\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$) отнесены нами к колебаниям связей Se—Se в мостиковых лигандах $\mu\text{-Se}_2^{2-}$ кластерных селеногалогенидов рения. Колебаниям же связей Se—Se в кольцевом катионе Se_4^{2+} соответствуют линии 237_{ос} и 256_с см^{-1} . Колебания связей Re—Se в кластерах зафиксированы при 240_{ср} и 250_{ср} см^{-1} для селенохлорида и 234_с, 258_с см^{-1} — для селенобромида.

Т а б л и ц а 3

Отнесение линий в спектрах КРС селеногалогенидных соединений рения

Вид колебания	Частота колебания		
	ReSe_4Cl_6	$\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$	$\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$
$\nu \text{ Re—Re}$		185 _{ср}	187 _{ср}
$\nu \text{ Re—Hal}$	345 _{ср}	350 _{ср}	220 _{ос}
$\delta \text{ Re—Hal}$	115 _{сл} , 143 _{ср}		
$\nu \text{ Se—Se}$	237 _{ос} , 256 _с		
$\nu \mu\text{-Se}_2^{2-}$		300 _{ос} , 310 _{ос}	303 _{ос} , 319 _{ос}
$\nu \text{ Re—Se}$		240 _{ср} , 250 _{ср}	234 _с , 258 _с

Таким образом, изучение комплексообразования в жидких селеногалогенидных средах позволило при более низких температурах (по сравнению с литературными данными) и с высоким выходом получить три селеногалогенидных комплекса рения: $\text{Se}_4[\text{ReCl}_6]$, $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$ и $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$. Повышение температуры синтеза от 100 до 200 °C приводит к образованию трехъядерных кластерных соединений.

РЕЗЮМЕ. Вивчено закономірності комплексоутворення у системах $\text{Re}_2\text{O}_7\text{—Se}_2\text{Cl}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{—S}_2\text{Cl}_2\text{—Se}_2\text{Cl}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{—Se}_2\text{Br}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{—Se—Se}_2\text{Br}_2$ і $\text{Re}_2\text{O}_7\text{—S—Se}_2\text{Br}_2$ у температурному інтервалі 100–200 °C. Одержано ряд молекулярних іонних комплексів ренію: ReSe_4Cl_6 ($Z=4$, $Pccn$, $a=10.5800(4)$, $b=10.9108(4)$, $c=10.1497(5)$ Å), $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$ ($Z=4$, $Pbcm$, $a=11.811(4)$, $b=14.185(6)$, $c=10.176(5)$ Å) і $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$ ($Z=4$, $P31c$, $a=9.4793(3)$, $c=23.7974(7)$ Å). Дві останні сполуки побудовані з іонних пар $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu\text{-Se}_2)_3\text{Hal}_6]^+ \text{Hal}^-$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$), в основі катіону — трикутне кластерне ядро $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Se})]$ з одинарними зв'язками Re—Re (~ 2.75 Å). Сполуку ReSe_4Cl_6 можна подати у вигляді $\text{Se}_4^{2+}[\text{ReCl}_6]^{2-}$, з аніоном октаедричної будови і квадратним катіоном. Методом спектроскопії КРС показано наявність зв'язків Re—Se , Re—Hal , Se—Se у досліджуваних комплексах.

Ключові слова: реній, селен, хлор, бром, рідкофазний і твердофазний методи синтезу, селеногалогенідні комплекси, трикутне кластерне ядро.

SUMMARY. The regularities of complex formation in the systems $\text{Re}_2\text{O}_7\text{—Se}_2\text{Cl}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{—S}_2\text{Cl}_2\text{—Se}_2\text{Cl}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{—Se}_2\text{Br}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{—Se—Se}_2\text{Br}_2$ and $\text{Re}_2\text{O}_7\text{—S—Se}_2\text{Br}_2$ have been studied in a temperature range of 100–200 °C in liquid selenohalide media with the formation of a number of molecular ionic rhenium complexes: ReSe_4Cl_6 ($Z=4$, $Pccn$, $a=10.5800(4)$, $b=10.9108(4)$, $c=10.1497(5)$ Å), $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$ ($Z=4$, $Pbcm$, $a=11.811(4)$, $b=14.185(6)$, $c=10.176(5)$ Å), $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$ ($Z=4$, $P31c$, $a=9.4793(3)$, $c=23.7974(7)$ Å). The two last compounds are composed of $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu\text{-Se}_2)_3\text{Hal}_6]^+ \text{Hal}^-$ ion pairs ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$); in the base of cation is a triangular nuclear cluster cycle $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Se})]$ with Re—Re single bonds (~ 2.75 Å). The compound ReSe_4Cl_6 may be represented as $\text{Se}_4^{2+}[\text{ReCl}_6]^{2-}$ with anion of octahedral structure and square cation. The presence of Re—Se , Re—Hal , Se—Se bonds in the investigated complexes has been shown by Raman spectroscopy.

Keywords: rhenium, selenium, chlorine, bromine, liquid-phase and solid-phase synthesis, selenohalide complexes, triangular cluster nucleus.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голубятникова Е.С., Федоров В.Е., Мажара А.П. // Тез. докл. 13 Всесоюз. научн. студ. конф. Химия (Новосибирск, апр. 1975 г.). -Новосибирск. -1975. -С. 11.
2. Тимошенко Н.И., Асланов Л.А., Рыбаков В.Б. и др. // Тез. докл. V Всесоюз. совещ. по кристаллохим. неорган. и координац. соединениям. -Черноголовка. -1989. -С. 146.
3. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др. // Координац. химия. -1989. -15, № 11. -С. 1535—1539.

-
4. Beck J., Desgroseilliers A., Muller-Buschbaum K., Schlitt K.-J. // Z. Anorg. Allg. Chem. -2002. -**628**, № 5. -S. 1145—1151.
 5. Beck J., Muller-Buschbaum K. // Ibid. -1999. -**625**. -P. 1212—1216.
 6. Опаловский А.А., Федоров В.Е., Лобков Е.У., Эренбург Б.Г. // Журн. неорган. химии. -1971. -**16**, № 11. -С. 3175—3177.
 7. Федоров В.Е., Мищенко А.В., Колесов Б.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1984. -№ 9. -С. 2159—2160.
 8. Leduc L., Perrin A., Sergent M. // C. r. Acad. sci. Ser. 2. -1983. -**296**, № 13. -P. 961—963, 965—966.
 9. Yaghi O.M., Scott M.J., Holm R.H. // Inorg. Chem. -1992. -**31**, № 23. -P. 4778—4784.
 10. Leduc L., Padiou J., Perrin A., Sergent M. // J. Less-Common Metals. -1983. -**95**, № 1. -P. 73—80.
 11. Опаловский А.А., Федоров В.Е., Лобков Е.У. // Журн. неорган. химии. -1971. -**16**, № 6. -С. 1494—1496.
 12. Perrin A., Sergent M. // New J. Chem. -1988. -**12**, № 1. -P. 337—341.
 13. Speziali N.L., Berger H., Leicht G. et al. // Mater. Res. Bull. -1988. -**23**, № 11. -P. 1597—1604.
 14. Fedorov V.E., Elsegood M.R.J., Yarovoi S.S., Mironov Y.V. // Chem. Commun. -1998. -№ 17. -P. 1861—1862.
 15. Янко О.Г., Харьковская Л.Б., Баранец С.А. и др. // Укр. хим. журн. -2015. -**81**, № 11. -С. 61—67.
 16. Rodriguez-Carvajal J. // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. -2001. -**26**. -P. 12—19.
 17. STOE WinXPOW. Version 3.03. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany), 2010.
 18. Brandenburg K. DIAMOND. Visual Crystal Structure Information System, Version 3.2g. -Crystal Impact, Bonn (Germany), 2011.

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

Поступила 03.12.2015

УДК 546.732:543.421/.424+543.442.3

О.О.Штоквиш, Л.І.Коваль, В.І.Пехньо

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСІВ КОБАЛЬТУ (II) З ЕСТЕРАМИ АЦЕТООЦТОВОЇ КИСЛОТИ ПЕРВИННИХ, ВТОРИННИХ І ТРЕТИННИХ СПИРТІВ

Розроблено методики синтезу, одержано ряд координаційних сполук кобальту (II) з етил-, *n*-гексил-, *n*-додецил-, циклогексил- і *трет*-бутилацетоацетатом у формі гідратів та сольватів з етанолом. Сполуки досліджені у розчинах та твердому стані. Вперше структурно охарактеризовано біядерний комплекс Co(II) з циклогексилацетоацетатом: триклинна сингонія, просторова група *P*-1; $a = 7.7818(5)$, $b = 12.4450(8)$, $c = 13.0075(9)$ Å; $\alpha = 88.390(5)$, $\beta = 77.827(5)$, $\gamma = 80.751(4)$ град.

Ключові слова: кобальт, кетоестер, циклогексилацетоацетат, біядерна структура, РСА, сольват, гідрофобні взаємодії, донорні властивості.

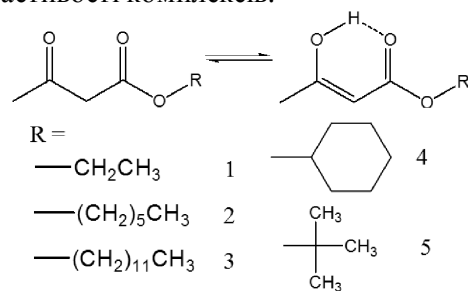
ВСТУП. β -дикарбонільні комплекси кобальту (II) знайшли застосування у процесах МО-CVD [1–3], фармацевтиці [4] та для каталізу різноманітних органічних реакцій, причому як у вигляді індивідуальних внутрішньокмплесних сполук [5], так і у формі нестійких адуктів, що утворюються при взаємодії солей металів з β -кетоестерами безпосередньо у реакційній суміші [6–8], багато представників яких були охарактеризовані [9, 10].

Однією з важливих властивостей всіх зазначених комплексів кобальту (II) є їх здатність каталізувати процеси розкладу гідропероксидів, впливаючи на процеси окиснення органічних субстратів у рідкій фазі, що широко вивчається і знаходить застосування у промислових процесах [11–13], чим і зумовлений інтерес до синтезу і вивчення цих сполук. При цьому комплекси з β -кетоестерами досліджувались значно менше, ніж з β -дикетонами. Для похідного кобальту (II) з етилацетоацетатом описано три форми сполук: з температурою плавлення 220 °C [14], температурою плавлення 223 °C, результати елементного аналізу для якої були інтерпретовані як $[\text{Co}_3\text{L}_5\text{OH}]_k$, та $[\text{CoL}_2]_k$ з температурою плавлення 207 °C [15] (при цьому зазначено, що одержані сполуки нерозчинні в поширених розчинниках, імовірно, через полімерну будову). Є також дані про склад комплексів ((1-метил-2-метокси)-етил)ацетоацетату та ((-)-ментил)ацетоацетату кобальту (II), інтерпретовані як $\text{CoL}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ та $\text{CoL}_2 \cdot 2(\text{MeOH})$ відповідно [14]. Структурно охарактеризований лише тримерний *трет*-бу-

тилацетоацетат кобальту (II) [3], за молекулярною будовою агналогічний досліджені нами комплексу цинку [16].

Таким чином, очевидною є нестача однозначних даних про будову та властивості комплексів кобальту (II) з кетоестерами, що є доступними пролігандами, яким шляхом переестерифікації в одну стадію [17] можна надавати нових властивостей за рахунок спиртових фрагментів при повністю збереженому хелатуючому центрі.

У даній роботі зосереджено увагу на розробці методик синтезу та дослідженні комплексів кобальту з найпростішими естерами ацетооцткової кислоти 1–5 (схема) з нефункціоналізованими алкільними спиртовими залишками, що різняться довжиною карбонового ланцюга та його розгалуженістю, з метою систематичного вивчення впливу таких змін у будові пролігандів на властивості комплексів.



ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Синтези β -кетоестератів кобальту проводили двома способами.

А. До розчину проліганда (3 ммоль) і триетиламіну (3 ммоль, 0.41 мл) в етанолі (15 мл) при

інтенсивному перемішуванні дуже повільно при-
капували розчин $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.5 ммоль, 0.35 г) в
етанолі з концентрацією 0.05 г/мл. Після закін-
чення додавання реакційну суміш перемішували
ще 0.5 год та залишали до наступного дня. Одер-
жані осад цільових продуктів (1А–5А) фільтрували,
промивали декілька разів етанол-
ом і сушили на повітрі.

Б. Додаючи до розчину $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2 ммоль,
0.47 г) в етанолі з концентрацією 0.05 г/мл 4 ммоль
проліганда, готували серію гомогенних реакцій-
них сумішей. Стакани з ними поміщали у гер-
метичну ємність, туди ж ставили низьку, широ-
ку посудину з триетиламіном у кількості, що
вдвічі перевищувала суму стехіометричних кі-
лькостей $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ для всіх розчинів серії (40
ммоль, 5.5 мл). Ємність заповнювали азотом,
герметизували та залишали у темному місці без
механічного втручання на декілька тижнів. Час
утворення комплексів складав від одного (для 3Б
та 5Б) до трьох тижнів (1Б, 2Б та 4Б). Одержані
кристали комплексів фільтрували на скляних фі-
льтрах № 2 (для відділення тонких порошків
побічних продуктів), промивали декілька разів
етанолом та сушили на повітрі не більше кількох
годин, щоб попередити вивітрювання сольват-
них молекул спирту.

Температура реакційної суміші для кожно-
го методу не повинна перевищувати 15 °С, інак-
ше комплекси не виділяються і утворюється зна-
чна кількість побічних продуктів.

Одержані комплекси охарактеризовані у
розчинах та твердому стані. Оскільки при збе-
ріганні на повітрі за стандартних умов зазначе-
ні сполуки змінюються з меншою чи з більшою
швидкістю, всі дослідження проводилися для сві-
жевиділених продуктів.

Електронні спектри поглинання та спек-
три дифузного відбиття реєстрували в області 200
—1100 нм на спектрофотометрі Specord M-40. Дов-
жина оптичного шляху складала 2 см. Концен-
трація розчинів комплексів складу $(\text{CoL}_2)_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{-}$
 $\text{H}_5\text{OH})$ становила 0.00125 моль/л, що еквівалент-
но концентрації Co^{2+} 0.0025 моль/л. ІЧ-спектри ре-
єстрували в таблетках KBr в області 4000—400
 cm^{-1} на спектрометрі Specord M-80. Елементний
аналіз сполук проводили на аналізаторі Carlo
Erba 1106 (Італія).

Інтенсивності рентгенівських відбиттів ви-
мірювали при кімнатній температурі на моно-

кристальному дифрактометрі Bruker SMART
APEX2 (MoK_α -випромінювання, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$,
графітовий монохроматор), використовуючи ме-
тоди ω - та ϕ -сканування. Дані інтегрували з ви-
користанням програми SAINT [18]. Корекцію
даних для врахування абсорбції, поляризації та
ефекту Лоренца проводили аналітично, виходя-
чи з реального розміру та орієнтації кристалу за
допомогою програми SADABS [19]. Структуру
розшифровано прямим методом та уточнено за
повноматричним методом найменших ква-
дратів по F^2 , із застосуванням пакету програм

Т а б л и ц я 1

Кристалографічні дані та основні параметри уточ-
нення 4Б

Параметри	Значення
Емпірична формула	$\text{C}_{44}\text{H}_{72}\text{O}_{14}\text{Co}_2$
Молекулярна маса	942.88
Сингонія, просторова група	Триклінна, $P-1$
Параметри елементарної комірки	$a = 7.7818(5)$, $b = 12.4450(8)$, $c = 13.0075(9) \text{ \AA}$; $\alpha = 88.390(5)$, $\beta = 77.827(5)$, $\gamma = 80.751(4)$ град
Об'єм елементарної комірки	$1215.35(14) \text{ \AA}^3$
Z (кількість молекул на елемен- тарну комірку)	1
$d_{\text{обч}}$ (густина, розрахована з даних РСА)	1.288 г/см^3
μ (коефіцієнт поглинання рентген. випромінювання)	0.743 мм^{-1}
$F(000)$ (кількість електронів на елементарну комірку)	502
Розміри кристалу, мм	$0.38 \times 0.23 \times 0.06$
Діапазон θ , у якому зібра- но відбиття	$2.31\text{--}26.26$ град
Діапазони індексів	$-9 \leq h \leq 9$; $-14 \leq k \leq 15$; $-16 \leq l \leq 16$
Зібрано відбиттів: загалом/ незалежних/спостережених	17535/4842/2464
Завершеність до θ_{max}	0.978
$T_{\text{max}}/T_{\text{min}}$ (максимальне/мінімальне пропускання)	0.9568/0.7656
Дані/обмеження/параметри	4842/0/274
Критерій збіжності даних (S)	1.160
Кінцеві R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.1199$, $wR2 = 0.1593$
Кінцеві R (всі дані)	$R1 = 0.1975$, $wR2 = 0.1739$

SHELXTL [20]. Всі неводневі атоми структури уточнено в анізотропному наближенні. Координати атомів гідрогену та їх теплові параметри не уточнювали, а розраховували з відповідних значень атомів, що утворюють з ними зв'язок, виходячи з ідеалізованих позицій для кожного типу гібридизації цих атомів. Використані довжини зв'язків та теплові параметри C–H: для метильних груп — 0.96 Å, $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C)$; для метиленових груп — 0.97 Å, $U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C)$; для C5 і C15 — 0.98 Å, $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$; для C3 і C13 — 0.93 Å, $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$; O–H — 0.82 Å, $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(O)$. Детальну інформацію по рентгеноструктурному експерименту наведено в табл. 1.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. За даними елементного аналізу комплекси, синтезовані способом А, що виділяються виключно у вигляді порошків, є гідратами. Комплекси, отримані способом Б, містять координований етанол, виділяються у формі монокристалів чи зростків. Імовірно, при синтезі способом А, внаслідок швидкого утворення нерозчинного комплексу молекули води, що були координовані до вихідного акваіона Co(II), не заміщаються молекулами етанолу. На противагу цьому при синтезі способом Б вихідні акваіони Co(II) тривалий час перебувають в умовах значного надлишку етанолу, донорна здатність якого несуттєво відрізняється від донорної здатності води, тому, вочевидь, має місце обмін сольватних молекул, що і проявляється у складі продуктів.

Всі одержані сполуки при зберіганні на повітрі за стандартних умов зазнають перетворень, що проявляється в зміні їх кольору, розчинності, температур плавлення. Найбільш нестійкими виявилися комплекси з пролігандами 1–3. Результати елементного аналізу цих сполук однозначно інтерпретувати не вдалося. Для всіх інших сполук у табл. 2 наведено розрахований та встановлений склад, температуру плавлення і виходи синтезів.

Для похідних пролігандів 1–3 вміст C і H є нижчим від їх мінімального вмісту серед усіх можливих форм комплексів $CoL_2(Solv)_n$ ($Solv = H_2O$ або C_2H_5OH , $n = 0–2$). За умови отримання цільових комплексів, що, як буде сказа-

но нижче, підтверджується даними ІЧ-спектроскопії, такі відхилення складу можливі при неповному приєднанні сполуками кисню повітря з подальшим окисненням Co(II) до Co(III). При цьому пояснення відхилень домішками $Co(OH)_2$ варто виключити, оскільки більшість згаданих сполук, будучи свіжовиділеними, повністю розчинні в органічних розчинниках. Імовірно, зазначені комплекси за підвищеної температури втрачають сольватні молекули, місце яких займає O_2 . Швидкість перетворення комплексів зменшується в ряду 2А, Б (помітна зміна кольору протягом годин), 3А, Б (кілька діб), 1А, Б (кілька місяців). Можна припустити, що така послідовність пов'язана зі стабілізацією кінцевої форми за рахунок численних взаємодій між алкільними залишками в межах молекул або між молекулами: гексил — сильні взаємодії, додецил — сильні взаємодії, але перебудова повільніша внаслідок стеричних ефектів, етил — взаємодії слабкі.

Комплекс 4А, синтезований при температурі реакційної суміші нижче 15 °С, розчинний у толуолі, хлороформі та ДМФА. При синтезі чи зберіганні цієї речовини за кімнатної температури утворюється сполука аналогічного складу, згідно з елементним аналізом, проте з

Т а б л и ц я 2

Характеристики та дані елементного аналізу для б-кетоестерів Co(II)

Сполука	Склад сполук *	$T_{пл}$, °С	Вихід, г (%)	Знайдено розраховано, %	
				С	Н
4А, ≤ 15 °С	$Co_2L_4(H_2O)_2$	217 _{розкл}	0.48 (71.5)	54.60	7.83
	$C_{40}H_{64}Co_2O_{14}$			54.18	7.27
4А, ≤ 20 °С	$Co_2L_4(H_2O)_2$	228 _{розкл}	0.48 (71.5)	54.08	7.29
	$C_{40}H_{64}Co_2O_{14}$			54.18	7.27
4Б	$Co_2L_4(C_2H_5OH)_2$	209 _{розкл}	0.66 (70.2)	—	—
5А	$Co_2L_4(H_2O)_2$	212 _{розкл}	0.45 (76.0)	49.36	7.17
	$C_{32}H_{56}Co_2O_{14}$			49.11	7.21
5А, сушена	CoL_2	>302	0.45 (76.0)	51.36	7.17
	$C_{16}H_{26}CoO_6$			51.48	7.02
5Б	$CoL_2(C_2H_5OH)_2$	186 _{розкл}	0.59 (64.1)	52.11	8.23
	$C_{20}H_{38}CoO_8$			51.61	8.23

* Згідно з елементним аналізом.

Т а б л и ц я 3

Дані ІЧ-спектроскопії для б-кетоестератів Со(II) та вихідних пролігандів (см⁻¹)

Сполука	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C=O}^+}$ $\delta_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=C}^+}$ $\nu_{\text{C-CH}_3}$	$\delta_{\text{C-H}}$	$\pi_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{M-O}}$
1	3640, 3444	2988, 2928, 2912, 2876	1736, 1712	1656, 1636, 1628	—	—	1152	—	—
2	3632, 3452	2960, 2936, 2860	1740, 1716	1656, 1648	—	—	1152	—	—
3	3644, 3584, 3456	2928, 2856	1736, 1712	1656, 1648, 1640	—	—	1152	—	—
4	3652, 3576, 3440	2936, 2864	1740, 1716	1644, 1624	—	—	1160, 1132	—	—
5	3636, 3452	3012, 2988, 2940	1728, 1712	1656, 1644	—	—	1168, 1144	—	—
1А, Б	3620	2984, 2936, 2904, 2876	1648, 1632, 1620		1524	1256	1172	784	420
2А, Б	3620	2960, 2932, 2860	1652, 1635, 1620		1524	1252	1172	784	420
3А, Б	3620	2956, 2924, 2852	1644, 1624		1524	1252	1172	784	416
4А, Б	3620	2940, 2856	1656, 1632, 1616		1524	1248	1172	784	420
5А,Б	3624	2984, 2936	1656, 1636, 1612		1532	1268, 1248	1152	780	424

іншою температурою плавлення (табл. 2) і нерозчинна в жодному розчиннику. Така форма сполуки стабільна і не змінюється при подальшому зберіганні. Зразок 5А, висушений у форвакуумі ($5 \cdot 10^2$ мм рт.ст.) за кімнатної температури, представляє собою стабільну сполуку складу CoL_2 , розчинну в хлороформі.

Дані ІЧ-спектроскопії підтверджують координацію всіх використаних кетоестерів у формі енолат-аніонів. ІЧ-спектри координаційних сполук, синтезованих за способом А і Б, ідентичні, оскільки спосіб координації лігандів в обох випадках однаковий. При цьому смуги поглинання сольватних молекул води чи спирту співпадають (О–Н) або перекриваються смугами поглинання алкільних залишків лігандів (С–Н). Віднесення смуг поглинання спектрів комплексів проведено у відповідності з даними спектрів ацетилацетонату кобальту (II) [21], що має подібну будову хелатного металоциклу (табл. 3).

В інфрачервоних спектрах пролігандів спостерігаються чотири групи характеристичних смуг поглинання: сильно уширені, розмиті смуги валентних коливань асоційованих О–Н-груп енольної форми, валентні коливання С–Н і карбонільних груп в області $1770\text{--}1670\text{ см}^{-1}$ та $\nu(\text{C}=\text{C})$

енольної форми в області $1670\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ [22].

У спектрах комплексів у порівнянні зі спектрами вихідних кетоестерів спостерігається зсув смуг поглинання $\nu(\text{C}=\text{O})$ та $\nu(\text{C}=\text{C})$ в область низьких частот ($1770\text{--}1600 \rightarrow 1670\text{--}1580\text{ см}^{-1}$), що обумовлено зменшенням порядку цих зв'язків внаслідок прерозподілу електронної густини при утворенні донорного зв'язку з катіоном Co^{2+} . Зазначені зв'язки входять в єдину спряжену систему хелатного циклу, тому їх смуги поглинання не можуть бути однозначно розділені [21], і наведені без віднесення до конкретного зв'язку. Про утворення хелатних кетоестератів кобальту свідчить поява в ІЧ-спектрах одержаних сполук смуги поглинання позаплощинного деформаційного коливання зв'язку С–Н хелатного циклу [21] та валентних коливань М–О. Крім того, у спектрах комплексів спостерігається поява вузької інтенсивної смуги поглинання валентних коливань неасоційованої О–Н-групи [15], яку на підставі даних РСА можна віднести до сольватної молекули етанолу чи води (табл. 3).

Оскільки для сполук, синтезованих способом Б, спираючись на дані РСА комплексу з циклогексилацетоацетатом, можна було прогнозувати молекулярну масу і відповідно приготува-

ти розчини однакової концентрації, для них було записано електронні спектри поглинання в толуолі та піридині. Для інших сполук було зареєстровано спектри дифузного відбиття.

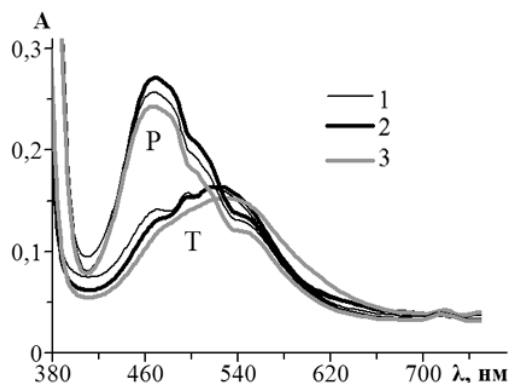


Рис. 1. Електронні спектри поглинання деяких синтезованих комплексів (1 – 3Б, 2 – 4Б, 3 – 5Б) у розчинах в толуолі (Т) та піридині (Р).

ЕСП всіх досліджених комплексів практично ідентичні між собою (рис. 1), що свідчить про подібність їх будови в розчинах з однаковими розчинниками. Спектри дифузного відбиття також подібні і практично не відрізняються від спектрів поглинання в толуолі. У зазначених спектрах спостерігається широка смуга поглинання в області 400–625 нм, що включає дві гаусові компоненти, зокрема для комплексу 4Б: 534, 472 нм ($R^2=0.9985$). Така форма спектру обумовлена *d-d*-переходами в іоні Co(II) октаедричного оточення у високоспіновому стані [23]. Дві компоненти у видимій області також наводять автори роботи [15] для СДВ біс(етилацетоацетато)кобальту (II).

Смуга поглинання розчинів комплексів у піридині зміщена в короткохвильову область (425–550 нм) та має більшу інтенсивність (рис. 1, Р). Зміна характеру ЕСП пов'язана із заміщенням координованих молекул етанолу на молекули піридину з утворенням октаедричних змішанолігандних комплексів мономерної будови, що було описано раніше для біс-піридинових похідних ацетилацетонату кобальту (II) [24].

Для розчинів комплексу з *n*-гексилацетоацетатом, в порівнянні з іншими комплексами, спостерігається завищена на однакову величину інтенсивність поглинання у всьому діапазоні запису спектру, що можна пояснити наявністю у зра-

зку домішки нерозчинної форми комплексу, в яку розчинний комплекс самочинно переходить у твердому стані за стандартних умов. Дане припущення підтверджується тим, що при зберіганні одержаного розчину в толуолі у ньому поступово утворюється осад, а інтенсивність поглинання знижується; при розчиненні речовини в хлороформі спочатку утворюється прозорий розчин, з якого за кілька хвилин виділяється осад. Імовірно, дані перетворення пов'язані з втраченою молекулами комплексу слабодонорних молекул етанолу, на користь чого свідчить той факт, що розчин в піридині після зберігання в аналогічних умовах має ЕСП, подібний початковому, і осаду в ньому не утворюється. Це, вочевидь, зумовлено неможливістю такої перебудови утвореного при розчиненні піридинвмісного комплексу, внаслідок значно більшої енергії зв'язку кобальту з сильнодонорними молекулами піридину, і надлишком останнього.

Будову комплексу кобальту з циклогексилацетоацетатом (4Б) визначено методом РСА. Варто відзначити, що подібну будову для похідних β -кетоестератів описано вперше, аналогічна структура була визначена раніше для біядерного ацетилацетонату Co(II) [25].

За даними РСА молекули біядерного комплексу є центросиметричними з центром інверсії, розташованим в центрі чотирикутника (Co1-O4-Co1A-O4A) (рис. 2), внаслідок чого даний

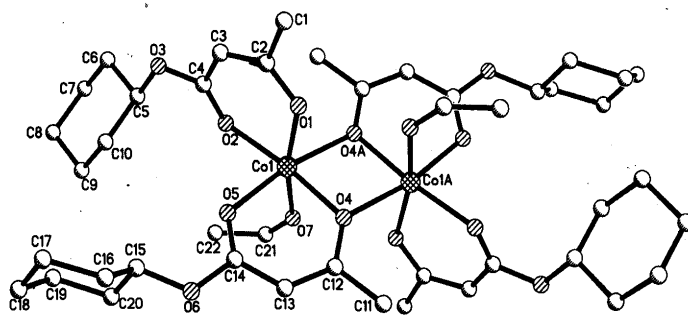


Рис. 2. Будова молекули 4Б у кристалічному стані (атоми гідрогену не наведені для спрощення моделі).

цикл ідеально плоский (симетрично незалежними є лише атоми Co1 і O4 , які за визначенням центру інверсії лежать на одних прямих з Co1A і O4A відповідно, ці прямі перетинаються в центрі інверсії, таким чином однозначно визначаючи площину). Симетрично еквівалентні атоми кобальту перебувають у викривлено-октаедрично-

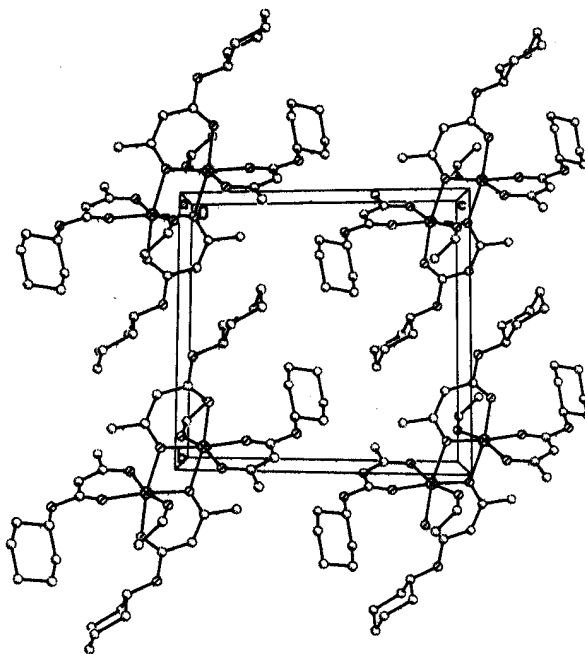
Т а б л и ц я 4

Довжини зв'язків та валентні кути структури 4Б

Зв'язок	Довжина, Å	Кут	Значення, град
Co1–O1	2.025(4)	O1–Co1–O4	91.93(18)
Co1–O4	2.046(4)	O1–Co1–O2	89.33(18)
Co1–O2	2.059(4)	O4–Co1–O2	173.37(19)
Co1–O5	2.066(5)	O1–Co1–O5	98.23(19)
Co1–O4A	2.148(4)	O4–Co1–O5	90.06(18)
Co1–O7	2.143(5)	O2–Co1–O5	83.32(18)
C1–C2	1.506(9)	O1–Co1A–O4	85.05(18)
C2–O1	1.280(7)	O4–Co1A–O4	80.03(19)
C2–C3	1.366(9)	O2–Co1A–O4	106.57(17)
C3–C4	1.398(9)	O5–Co1A–O4	169.69(18)
C4–O2	1.238(8)	O1–Co1–O7	165.67(19)
C4–O3	1.353(7)	O4–Co1–O7	85.28(19)
C5–O3	1.435(8)	O2–Co1–O7	95.05(19)
C11–C12	1.492(8)	O5–Co1–O7	95.8(2)
C12–O4	1.297(7)	O4A–Co1–O7	80.62(18)
C12–C13	1.361(9)	C2–O1–Co1	126.5(4)
C13–C14	1.414(9)	O1–C2–C3	125.2(7)
C14–O5	1.232(8)	C2–C3–C4	125.7(7)
C14–O6	1.348(8)	O2–C4–C3	127.8(6)
C15–O6	1.458(8)	C4–O2–Co1	123.6(4)

му оточенні шести атомів кисню, два з яких відіграють роль містків, а один належить молекулі етанолу, за рахунок якої доповнюється координаційна сфера кобальту. Дві молекули лігандів нерівноцінні: енольний атом кисню одного з них утворює місток. У хелатних циклах довжина зв'язків Co–O з енольним киснем дещо коротша, ніж з киснем складноестерної групи, що може бути пояснене меншою донорною здатністю останньої. Довжина зв'язку Co–O з киснем етанолу довша, ніж з будь-яким киснем лігандів, що зумовлено порівняно слабшими донорними властивостями молекули етанолу, яка не має надлишкової електронної густини на відміну від лігандів-аніонів (табл. 4). Хелатні цикли Co1–O1–C2–C3–C4–O2 та Co1–O4–C12–C13–C14–O5 майже плоскі з відхиленнями атомів від ідеальних позицій на площинах, розрахованих за МНК, 0.0574 та 0.0502 Å відповідно. Площина хелатного циклу Co1–O1–C2–C3–C4–O2 з площиною Co1–O4–Co1A–O4A утворює

кут 92°, з площиною Co1–O4–C12–C13–C14–O5 — 99.2°, остання утворює кут 7,9° з площиною Co1–O4–Co1A–O4A. Найдовшим є зв'язок Co–O з містковим киснем ліганда, який не утворює з даним атомом кобальту хелатного циклу. Імовірно, це пов'язано з більшим зміщенням електронної густини ліганду до хелатованого ним атома кобальту, ніж до атома, що не входить до спряженого металоциклу. Сполука утворює молекулярні кристали (рис. 3) за рахунок сил Ван-дер-Ваальса (гідрофобних взаємодій).

Рис. 3. Фрагмент кристалічної упаковки 4Б вздовж кристалографічної осі *a*.

ВИСНОВКИ. Розроблено методики синтезу, одержано ряд координаційних сполук кобальту (II) з етил-, *n*-гексил-, *n*-додецил-, циклогексил- та трет-бутилацетоацетатом у формі гідратів та сольватів. Одержані комплекси охарактеризовані у розчинах та у твердому стані. Виявлено, що комплекси кобальту (II) та естерів ацетооцтової кислоти з вторинним і третинним спиртами значно стійкіші, ніж їх аналоги з естерами первинних спиртів, що, скоріш за все, пов'язано не з електронодонорними властивостями спиртових фрагментів, а з їх впливом на внутрішньо- чи міжмолекулярні взаємодії одержаних сполук.

Методом РСА встановлено, що комплекс з циклогексилацетоацетатом біядерний з викрив-

лено-октаедричним (О6) оточенням атомів кобальту. Подібну будову для β -кетоестератів Со (II) зафіксовано вперше. Подібність спектроскопічних характеристик комплексу з циклогексил-ацетоацетатом та інших синтезованих сполук дає підставу зробити висновок про їх аналогічну будову у розчинах і твердому стані.

РЕЗЮМЕ. Разработаны методики синтеза и получен ряд координационных соединений кобальта (II) с этил-, *n*-гексил-, *n*-додецил-, циклогексил- и *трет*-бутилацетоацетатом в виде гидратов и сольватов этанола. Соединения исследованы в растворах и твердом состоянии. Впервые структурно охарактеризован биядерный комплекс Со(II) с циклогексилацетоацетатом: триклинная сингония, пространственная группа *P*-1; $a=7.7818(5)$, $b=12.4450(8)$, $c=13.0075(9)$ Å; $\alpha=88.390(5)$, $\beta=77.827(5)$, $\gamma=80.751(4)$ град.

Ключевые слова: кобальт, кетозфир, циклогексил-ацетоацетат, биядерная структура, РСА, сольват, гидрофобные взаимодействия, донорные свойства.

SUMMARY. Synthesis methods have been developed for coordination compounds of cobalt (II) with ethyl-, *n*-hexyl-, *n*-dodecyl-, cyclohexyl- and *tert*-butylacetoacetate as hydrates and ethanolsolvates, and a number of them have been obtained. The compounds have been investigated in solutions and in the solid state. A binuclear Co(II) complex with cyclohexylacetoacetate has been structurally characterized for the first time: crystal system — triclinic, space group — *P*-1; $a=7.7818(5)$, $b=12.4450(8)$, $c=13.0075(9)$ Å; $\alpha=88.390(5)$, $\beta=77.827(5)$, $\gamma=80.751(4)$ deg.

Keywords: cobalt, keto ester, cyclohexylacetoacetate, binuclear structure, XRD, solvate, hydrophobic interactions, donor properties.

ЛІТЕРАТУРА

1. Fujii E., Torii H., Tomozawa A. et al. // J. Materials Science. -1995. -**30**. -P. 6013—6018.
2. Barreca D., Massignan C., Daolio S. et al. // Chem. Materials. -2001. -**13**. -P. 588—593.

3. Wei Zh., Han H., Filatov A.S., Dikarev E.V. // Chem. Sci. -2014. -**5**. -P. 813—818.
4. Sechi M., Bacchi A., Carcelli M. et al. // J. Med. Chem. -2006. -**49**, № 14. -P. 4248—4260.
5. Mastroilli P., Nobile C.F. // J. Molec. Catal. -1994. -**94**. -P. 19—26.
6. Iqbal J., Kumar P., Manogaran S. // Tetrahedron Lett. -1989. -**30**, № 35. -P. 4701—4702.
7. Zhang Zh.-H., Hu J.-Y. // J. Braz. Chem. Soc. -2006. -**17**, № 7. -P. 1447—1451.
8. Iqbal J., Srivastava R.R., Amin Khan M. // Tetrahedron Lett. -1990. -**31**, № 10. -P. 1485—1486.
9. Kawaguchi Sh. // Coord. Chem. Rev. -1986. -**70**. -P. 51—84.
10. Van Leeuwen P.W.N.M. // Rev. Trav. Chim. Pays-Bas. -1968. -**87**. -P. 396—402.
11. Turra N., Neuenschwander U., Baiker A. et al. // Chem. Eur. J. -2010. -**16**. -P. 13226—13235.
12. Волнянская Р.И., Михальчук В.М., Николаевский А.Н. // Вопросы химии и хим. технол. -2004. -№ 1. -С. 206—209.
13. Harris Ph. G., Houghton R. P., Taylor Ph.L. // Polyhedron. -1997. -**16**, № 15. -P. 2651—2658.
14. Harris Ph.G., Houghton R.P. // Ibid. -1992. -**11**, № 22. -P. 2951—2960.
15. Hay R.W., Caughley B.P. // Aust. J. Chem. -1967. -**20**. -P. 1829—1839.
16. Shtokvish O.O., Koval L.I., Pekhnyo V.I. // Acta Cryst. E. -2014. -**70**. -P. 483—485.
17. Koval L.I., Dzyuba V.I., Ilnitska O.L., Pekhnyo V.I. // Tetrahedron Lett. -2008. -**49**. -P. 1645—1647.
18. APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc. -2007. -Madison, Wisconsin, USA.
19. SADABS. Bruker AXS Inc. -2001. -Madison, Wisconsin, USA.
20. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. -2008. -**64**. -P. 112—122.
21. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
22. Казыцына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. -М.: Высш. шк., 1971.
23. Sasaki Y. // Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. -1980. -**58**, № 2. -P. 187—192.
24. Hashagen J.T., Fackler J.P.Jr. // J. Amer. Chem. Soc. -1965. -**87**. -P. 2821—2824.
25. Cotton F.A., Elder R.C. // Inorg. Chem. -1966. -**5**, № 3. -P. 423—429.

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

Надійшла 16.12.2015

Ю.Ю.Шлапа, С.О.Солопан, Є.В.Одинець, А.Г.Білоус

ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ КОМПОЗИЦІЙНІ СТРУКТУРИ ТИПУ ЯДРО–ОБОЛОНКА НА ОСНОВІ ФЕРОМАГНІТНИХ НАНОЧАСТОК МАНГАНІТУ $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$

Досліджено особливості створення композиційних структур типу ядро–оболонка на основі феромагнітних наночастинок манганіту $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.23$), синтезованих золь–гель методом, та органічних реагентів (полісорбат 80, L-пролін і поліетиленгліколь). Методами ІЧ-спектроскопії та ДТА встановлено, що при десятикратному надлишку органічних сполук спостерігається максимальна кількість органічного покриття на поверхні наночастинок. За результатами електронної мікроскопії розраховано середні розміри непокритих та покритих наночастинок, які знаходяться в межах 20–35 нм. Виявлено, що наночастинки манганіту, покриті полісорбатом 80 (при співвідношенні 1:10), є найменш агреговані. Розраховано значення питомих втрат потужностей (SLP) для одержаних частинок, які зменшуються зі збільшенням розмірів.

Ключові слова: манганіт, полісорбат 80, L-пролін, поліетиленгліколь, магнітна рідина, SLP.

ВСТУП. Нанорозмірні феромагнітні матеріали характеризуються унікальними хімічними та фізичними властивостями і можуть застосовуватися в техніці та медицині [1], наприклад, у МРТ [2], для адресної доставки ліків [3], у магнітній гіпертермії (локальний нагрів онкологічних пухлин до 43–45 °С під дією змінного магнітного поля) [4]. Для успішного використання, зокрема, у гіпертермії такі наночастинки повинні задовольняти ряд вимог: мати малі розміри та бути слабоагрегованими, володіти суперпарамагнітними властивостями та ефективно нагріватися під дією змінного магнітного поля до контрольованої температури 43–45 °С.

У літературі існують відомості про практичне застосування в якості індукторів гіпертермії наночастинок магнетиту Fe_3O_4 [5]. Магнетит є біологічно сумісним [6], але його суттєвим недоліком є висока температура переходу з феромагнітного у парамагнітний стан (точка Кюрі) (585 °С) [7], що унеможлиблює контролювання температури нагріву і може призводити до руйнування здорових тканин при перегріванні. Тому останнім часом особливу увагу привертають гетерозаміщені манганіти лантану–стронцію. Важливою перевагою цього матеріалу є залежність температури Кюрі від хімічного складу. Так, наприклад, заміщуючи частково La на Sr (до 30 %), температурою фазового переходу можна керувати у діапазоні, необхідному для гіпертермії. При цьому відбувається самоконтролюва-

ний нагрів до точки Кюрі, адже вище цього значення частинки переходять у парамагнітний стан і нагрів автоматично припиняється.

Відомо, що манганіт лантану–стронцію кристалізується в структурі деформованого перовськіту. Енергія утворення такої структури досить висока ($\Delta G_{f,298} \approx -350$ – 500 кДж/моль) [8], тому для одержання кристалічного стану для аморфних порошків, синтезованих золь–гель методом, необхідна додаткова високотемпературна обробка, що приводить до агрегації наночастинок. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми може бути покриття наночастинок органічними сполуками, які перешкоджатимуть їх злипанню. Такі органічні сполуки повинні мати біологічну сумісність з живими організмами [9]. В якості органічних сполук вибрано L-пролін (амінокислота), поліетиленгліколь (багатоатомний спирт) та полісорбат 80 (неіоногенна ПАВ). Ці речовини є біологічно сумісними, оскільки L-пролін — амінокислота, що синтезується в організмі, а полісорбат 80 та поліетиленгліколь знаходять практичне застосування в біології та медицині [10, 11].

Мета нашої роботи — одержання композиційних структур типу ядро–оболонка на основі наночастинок манганіту $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.23$), синтезованих золь–гель методом, та органічних речовин (L-пролін, поліетиленгліколь та полісорбат 80), визначення впливу органічної оболонки на фізико-хімічні властивості наночастинок (розміри наночастинок та їх розподіл за розмірами, агрего-

рацію наночасток та величину SLP).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Наночастки гетерозаміщеного манганіту $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.23$), який кристалізується в структурі деформованого перовськіту, синтезували золь-гель методом. Вихідними реагентами слугували водорозчинні солі $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Необхідні молярні кількості цих солей розчиняли у бідистильованій воді та додавали лимонну кислоту й етиленгліколь в якості гелеутворювачів. Одержану суміш нагрівали, перемішуючи, до 80°C , при цьому відбувалась реакція поліестерифікації та формувалася полімерний гель, у результаті піролізу якого при 200°C утворився аморфний прекурсор, який піддали дії ультразвуку протягом 3 год та подальшій високотемпературній обробці при 800°C упродовж 2 год для одержання кристалічних наночасток $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.23$).

Отримані після термообробки наночастки $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.23$) покривали L-проліном, поліетиленгліколем та полісорбатом 80 при різних концентраційних співвідношеннях неорганічних наночасток та органічної оболонки (2:1, 1:1, 1:2, 1:10). Для цього до необхідної кількості манганіту додавали відповідну кількість органічної сполуки та бідистильовану воду. Суміш піддавали дії ультразвуку протягом 3 год за допомогою ультразвукового диспергатора Elmasonic S30H. Одержані покриті наночастки відділили центрифугуванням та помістили у дистильовану воду.

Синтезовані наночастки сполук зі структурою перовськіту, покриті органічними оболонками, аналізували методом ІЧ-спектроскопії. Термічну стійкість досліджували, використовуючи синхронний ТГ/ДТА-аналізатор Shimadzu DTG-60H. Зразки нагрівали до 600°C в алюмінієвому тиглі в атмосфері повітря (100 мл/хв) зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{хв}$. В якості стандартного матеріалу для порівняння використовували дрібнокристалічний порошок Al_2O_3 (альфа-модифікація).

Розмір та морфологію часток аналізували за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа (ТЕМ) JEOL JEM-1400. Розподіл часток за розмірами одержано з аналізу ТЕМ-зображень, із застосуванням пакету програм Image Tool 3 and OriginPro 8.5 SR1. При розрахунку розподілу часток за розмірами ТЕМ-зображення аналізували відповідно до того, як описано в роботі [12].

Для калориметричного визначення SLP-зразки феромагнітних рідин помістили у котушку (5 витків, 30 мм діаметром), що забезпечувала АС магнітне поле з частотою 300 кГц і величиною до 9.5 кА/м. Всі калориметричні вимірювання були проведені відповідно до процедури, описаної в роботі [13]. SLP розраховано за формулою:

$$\text{SLP} = \frac{C_f V_S}{m_p} \cdot \frac{dT}{dt},$$

де dT/dt — початковий нахил графіка залежності зміни температури від часу; C_f і V_S — питома теплоємність та об'єм розчину відповідно; m_p — маса магнітного матеріалу в рідині.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для наночасток манганіту $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.23$), синтезованих золь-гель методом та покритих органічними оболонками, було проведено дослідження методом інфрачервоної спектроскопії (рис. 1).

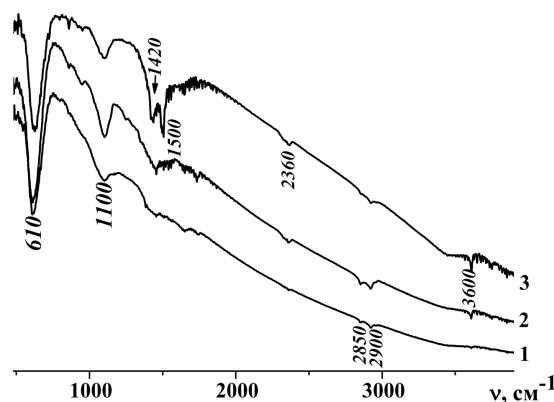


Рис. 1. ІЧ-спектри для наночасток манганіту $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.23$), покритих полісорбатом 80 (1), L-проліном (2) та поліетиленгліколем (3) при концентраційному співвідношенні неорганічних часток та органічної оболонки 1:10.

Отримані результати показали наявність у спектрах коливань, характерних для відповідних функціональних груп органічних сполук (при 3600 cm^{-1} спостерігається валентне коливання гідроксильної групи ($-\text{OH}$), при $2850\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ у спектрі наявні коливання, характерні для зв'язку $\text{C}-\text{C}$, при $\approx 1500\text{ cm}^{-1}$ проявляється валентне коливання зв'язків $\text{C}-\text{O}$), що свідчить про покриття наночасток манганіту відповідними органічними оболонками (полісорбат 80, L-пролін та поліетиленгліколь). Коливання з частотою $500\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ відповідають зв'язкам $\text{Me}-\text{O}$.

Т а б л и ц я 1

Результати ДТА і ТГА для наночастинок манганіту $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.23$), синтезованих золь-гель методом та покритих органічною оболонкою

n^*	LSMO : полісорбат 80		LSMO : поліетиленгліколь		LSMO : L-пролін	
	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \% \text{ мас.}$	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \% \text{ мас.}$	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \% \text{ мас.}$
1:10	151, 269	7.11	53, 148, 267	15.87	51, 178, 294	5.40, 10.68, 12.37
1:2	162, 244	2.57	53, 157, 262	4.11	266	3.57
1:1	161, 248	2.00	50, 153, 251	2.94	255	2.60
2:1	235	1.11	226	1.01	250	1.61

* Вихідні співвідношення наночастинок та органічних компонентів.

З метою визначення кількості органічних сполук, які привились на поверхню наночастинок, було проведено диференційно-термічний (ДТА) і термогравіметричний аналіз (ТГА) (табл. 1). Найбільша втрата маси спостерігається у випадках наночастинок, покритих органічними оболонками, при концентраційних співвідношеннях 1:10 (табл. 1, рис. 2). Тобто при десятикратному надлишку органічних реагентів кількість покриття на поверхні наночастинок манганіту є максимальною. Ці дані також підтверджуються результатами ІЧ-спектроскопії.

Для вивчення морфології синтезованих наночастинок були проведені мікроструктурні дослідження за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа (ТЕМ) (рис. 3). За даними одержаних мікрофотографій були розраховані середні розміри наночастинок та методами математичного моделювання [12] проведено розрахунок розподілу часток за розмірами. Для наночастинок, покритих полісорбатом 80, поліетиленгліколем та L-проліном середні розміри знаходяться в межах 20–30 нм. З рис. 3 видно, що у всіх випадках наночастки є кристалічними і порів-

няно з наночастками манганіту без органічного покриття в них зменшуються кількість агрегатів і величина розподілу наночастинок за розмірами. Однак найнижчий ступінь агрегації виявлено для наночастинок, покритих полісорбатом 80 (при концентраційному співвідношенні наночастинок та полісорбату 80 1:10).

Наночастки манганіту, покриті полісорбатом 80, L-проліном та поліетиленгліколем, використано для приготування магнітних рідин за методикою, описаною в роботі [13], проведено дослідження залежності температури нагріву від часу під дією змінного магнітного поля (рис. 4) та розраховано величини їх питомих втрат потужності (SLP) (табл. 2). З таблиці видно, що при збільшенні величини органічної оболонки на поверхні наночастинок спостерігається зменшення значень SLP, які суттєво нижчі, ніж для вихідного манганіту через зменшення концентрації магнітної фази у магнітній рідині.

Співставивши результати, отримані в ході ком-

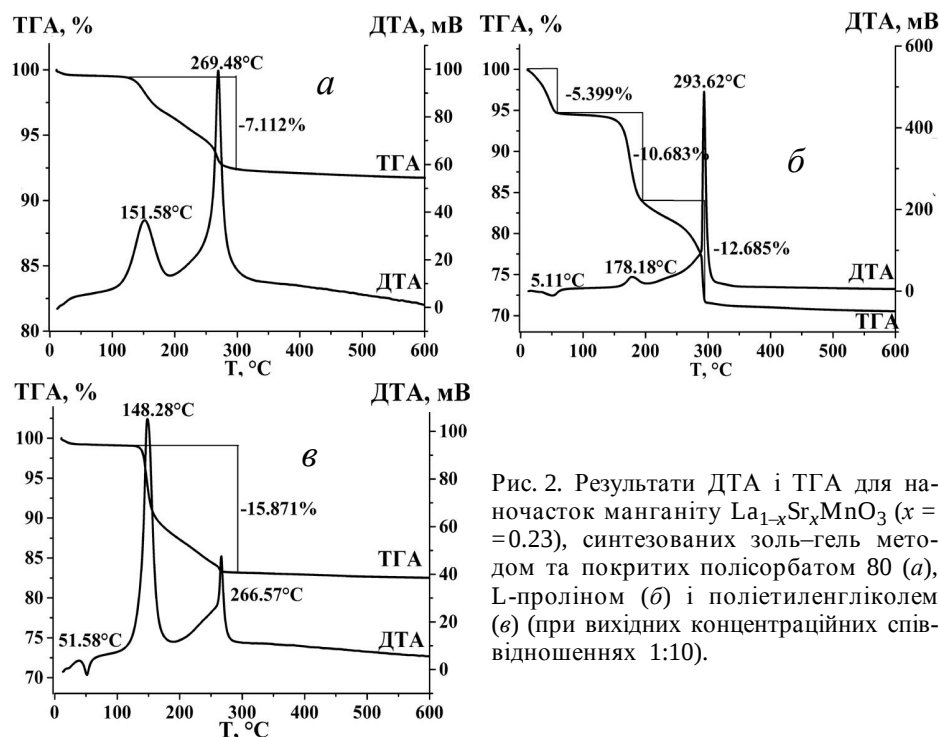


Рис. 2. Результати ДТА і ТГА для наночастинок манганіту $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.23$), синтезованих золь-гель методом та покритих полісорбатом 80 (а), L-проліном (б) і поліетиленгліколем (в) (при вихідних концентраційних співвідношеннях 1:10).

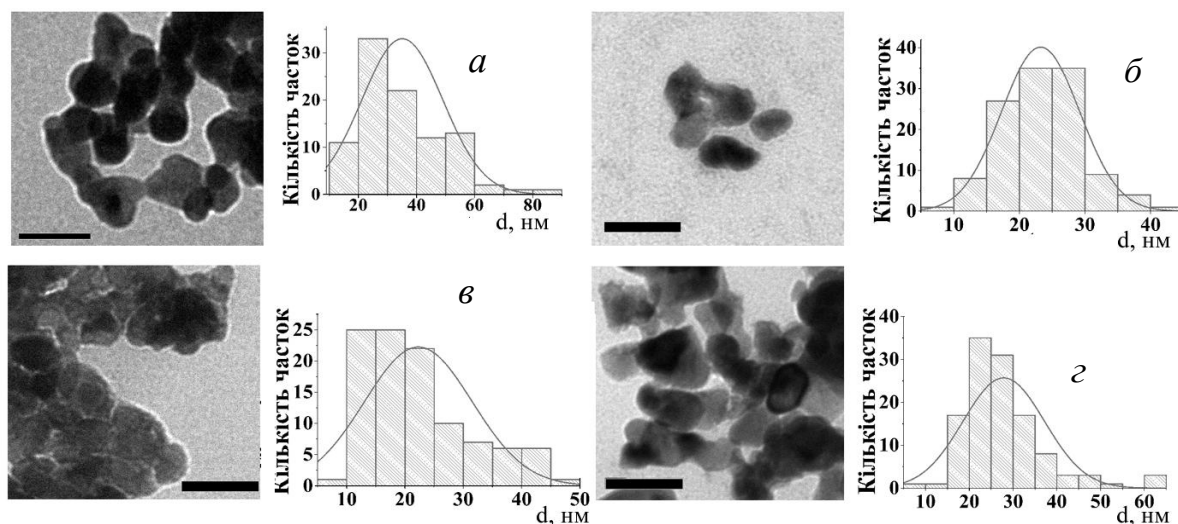


Рис. 3. Результати мікроструктурних досліджень для наночастинок манганіту $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.23$), синтезованих золь-гель методом (а) та покритих полісорбатом 80 (б), L-проліном (в) та поліетиленгліколем (г) (масштаб 50 нм).

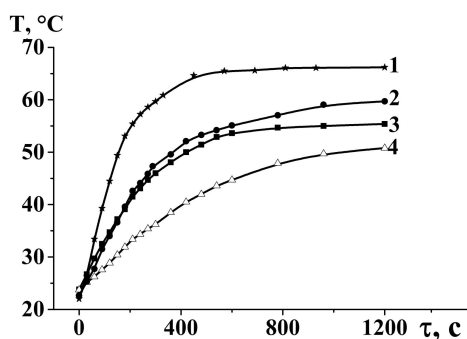


Рис. 4. Залежність температури нагріву від часу для магнітних рідин на основі наночастинок манганіту, синтезованих золь-гель методом (1) та покритих полісорбатом 80 (2), L-проліном (3) і поліетиленгліколем (4).

Т а б л и ц я 2

Розміри наночастинок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.23$) без покриття та покритих органічною оболонкою (при вихідних співвідношеннях 1:10) та відповідні їм значення SLP

Наночастки манганіту	d , нм	σ , нм	SLP, Вт/г
LSMO	32.21	± 8.30	23.116
LSMO : полісорбат 80	23.24	± 5.96	8.892
LSMO : L-пролін	22.29	± 9.24	9.185
LSMO : поліетиленгліколь	27.88	± 9.31	3.787

плексних досліджень, можна зазначити, що наночастки, покриті L-проліном, мають вищі значення SLP порівняно з наночастками, покритими

полісорбатом 80 та поліетиленгліколем, і мають менші розміри. Однак вони є найбільш агреговані (рис. 3), що в подальшому зумовлює низьку стабільність магнітних рідин на їх основі. Кращим у даному випадку є зразок манганіту, покритий полісорбатом 80. Хоча кількість полісорбату 80 (згідно з результатами ДТА) на поверхні та значення питомих втрат потужності для таких частинок є дещо нижчими, але на мікрофотографіях спостерігається найменший відсоток утворених агрегатів, тобто такі частки є слабше агрегованими і потенційно найкращі для створення стабільних магнітних рідин.

ВИСНОВКИ. Наночастки манганіту $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.23$), синтезовані золь-гель методом, покривали органічними речовинами: полісорбатом 80, L-проліном та поліетиленгліколем при різних вихідних співвідношеннях органічних речовин до неорганічних наночастинок (2:1, 1:1, 1:2 та 1:10). Встановлено, що при десятикратному надлишку органічних сполук спостерігається максимальний їх залишок на поверхні наночастинок. Розраховано середні розміри наночастинок, які знаходяться у діапазоні 20–35 нм. Для магнітних рідин на основі покритих наночастинок манганіту досліджено ефективність нагріву їх під дією змінного магнітного поля та обчислено відповідні значення SLP. Встановлено, що із збільшенням величини органічної оболонки на поверхні частинок значення SLP зменшуються. Так, найвищі значення SLP та найменші розміри мають на-

ночастки манганіту, покриті L-проліном, однак вони є сильноагломерованими. Найменша агрегація спостерігається у випадку наночасток манганіту, покритого полісорбатом 80. Ці частки мають задовільні розміри та значення SLP, тому є оптимальними для подальшого використання при розробці магнітних рідин для гіпертермії.

РЕЗЮМЕ. Исследованы особенности создания композиционных структур типа ядро–оболочка на основе ферромагнитных наночастиц манганита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.23$), синтезированных золь–гель методом, и органических реагентов (полисорбат 80, L-пролин и полиэтиленгликоль). Методами ИК-спектроскопии и ДТА установлено, что при десятикратном избытке органических соединений наблюдается максимальное количество органического покрытия на поверхности наночастиц. По результатам электронной микроскопии рассчитаны средние размеры непокрытых и покрытых наночастиц, которые находятся в диапазоне 20–35 нм. Обнаружено, что наночастицы манганита, покрытые полисорбатом 80 (при соотношении 1:10), менее всего агломерированы. Определено значение удельных потерь мощностей (SLP) для полученных частиц, которые уменьшаются с увеличением размеров.

Ключевые слова: манганит, полисорбат 80, L-пролин, полиэтиленгликоль, магнитная жидкость, SLP.

SUMMARY. The features of creating of composite core/shell structures based on ferromagnetic $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.23$) manganite nanoparticles synthesized by sol–gel method and organic reagents (polysorbate 80, L-prolin and polyethyleneglycol) have been investigated. It has been established by IR-spectroscopy and DTA that the maximal amount of organic coating on the nanoparticles surfaces is observed at the tenfold excess of organic compounds. The average sizes of uncoated and

coated nanoparticles have been calculated according to electron microscopy results and they are in the range of 20–35 nm. It was found that manganite nanoparticles coated by polysorbate 80 (at 1:10 ratio) are weakly agglomerated. Specific loss power (SLP) values have been calculated for obtained nanoparticles, and they decrease with the growing of the particle size.

Keywords: manganite, polysorbate 80, L-prolyne, polyethyleneglycol, magnetic fluid, SLP.

ЛІТЕРАТУРА

1. Gubin S.P., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B., Yurkov G.Yu. // Russ. Chem. Rev. -2005. -74, № 6. -P. 489–520.
2. Corr S.A., Byrne S.J., Tekoriute R. et. al. // J. Amer. Chem. Soc. -2008. -130, № 13. -P. 4214–4215.
3. Arruebo M., Pacheco R.F., Ibarra M.R., Santamaria J. // Nanotoday. -2007. -2, № 3. -P. 22–32.
4. Berg J.W., Franken N.A.P., Haveman J. et. al. // Int. J. Hypertermia. -2007. -23, № 4. -P. 329–341.
5. Thiesen B., Jordan A. // Ibid. -2008. -24, № 6. -P. 467–474.
6. Jain T.K., Reddy M.K., Morales M.A. et. al. // Molecular Farmaceutics. -2008. -5, № 2. -P. 316–327.
7. Nikiforov V.N., Koksharov Yu.A., Polyakov S.N. et. al. // J. Alloys Comp. -2013. -569. -P. 58–61.
8. Reznitskii L.A., Guzei A.S. // Russ. Chem. Rev. -1978. -47, № 2. -P. 99–119.
9. Lu A.H., Salabas E.L., Schuth F. // Angew. Chem. Int. Ed. -2007. -46. -P. 1222–1244.
10. Coors E.A., Seybold H., Merk H.F., Mahler V. // Annals of Allergy, Asthma and Immunology. -2005. -95. -P. 593–599.
11. Calvo P., Gouritin B., Chacun H. et. al. // Pharm. Res. -2001. -18, № 8. -P. 1157–1166.
12. Peddis D., Orru F., Ardu A. et. al. // Chem. Materials. -2012. -24. -P.1062–1071.
13. Veverka M., Zaveta K., Kaman O. et. al. // J. Phys. D: Appl. Phys. -2014. -47. -P. 065503-11.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ
Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 14.12.2015

УДК 546.650+54-386+543.42+543.57

Н.Б.Іваха, О.С.Бережницька, О.К.Трунова, Н.В.Русакова, С.С.Смола, Л.І.Железна
НОВІ β -ДИКАРБОНІЛЬНІ КОМПЛЕКСИ Nd, Er, Yb, ЩО ВИПРОМІНЮЮТЬ В ІЧ-ОБЛАСТІ

Синтезовано 6 нових координаційних сполук Nd(III), Er(III) та Yb(III) з ненасиченими β -дикарбонільними лігандами та змішанолігандні комплекси з фенатроліном на їх основі. Встановлено їх склад, будову і показано, що іон Ln(III) координує 3 молекули β -дикарбонільного ліганду, а координаційна сфера центрального атома доповнюється 1—3 молекулами води, що негативно позначається на люмінесцентних характеристиках монолігандних сполук. Зміщення та розщеплення смуг в ЕСП і спектрах люмінесценції свідчать про некубічну симетрію поля лігандів. Розраховані квантові виходи люмінесценції підтверджують потенційну можливість використання даних сполук як люмінесцентних матеріалів.

Ключові слова: β -дикарбонільні сполуки, β -дикетони, лантаніди, люмінесценція, ІЧ-випромінювачі.

ВСТУП. Пошук нових типів сполук, які мають люмінесцентні властивості, і вивчення їх будови та фізико-хімічних характеристик є однією з найважливіших задач сучасної хімії. Перспективними з цієї точки зору є комплекси лантанідів з β -дикарбонільними сполуками. Інтенсивна люмінесценція, монохромність випромінювання та висока термічна стабільність відкривають можливості застосування цього класу сполук у багатьох галузях науки і техніки. Діапазон випромінювання сучасних комерційних OLED-пристроїв знаходиться у видимій області спектру, адже 4f-люмінесценція комплексів з органічними лігандами вивчена для іонів середини ряду — Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺ і Dy³⁺ (~400—750 нм) [1]. При цьому залишається важливою задача одержання матеріалів, які б працювали в ІЧ-діапазоні, що може бути використано при створенні люмінесцентних сенсорів, світлодіодів, в оптоелектронних телекомунікаційних системах, приладах нічного бачення, біоаналізі, для захисту цінних паперів та грошових знаків від підробок тощо [2—4].

На даний час ІЧ-люмінесценція іонів Ln³⁺ (Nd, Er, Yb) найбільш вивчена для комплексів з β -дикетонами, оксихінолінами та комплексонами. Так, для іона Yb³⁺ вперше спостерігалась люмінесценція при 77 К у комплексах з бензоїлацетоном і дибензоїлметаном [5, 6]. У літературі багато даних, що стосуються фундаментальних досліджень поведінки Nd, Er та Yb залежно від параметрів, що характеризують природу ліганду, виявлені кореляції люмінесцентних характеристик з природою замісників у ра-

дикалі, констант кислотної дисоціації, величини поляризованості замісників тощо [7—9].

Проведені теоретичні дослідження дозволили використовувати високі люмінесцентні характеристики Ln-комплексів з β -дикетонатними лігандами для визначення ряду лантанідів, у тому числі неодиму та ітербію в різних об'єктах [10, 11]. Крім того, вони є єдиними реагентами на перехідні метали та лантаніди, у комплексах з якими квантовий вихід наближається до одиниці, тобто практично вся енергія, поглинена лігандом, передається центральному іону. Проте відкритим залишається питання підвищення ефективності люмінесценції ІЧ-випромінюючих сполук РЗЕ. Відомо, що 4f-люмінесцентні характеристики іонів лантанідів невисокі, що пов'язано з сукупністю чинників, які сприяють безвипромінювальним втратам енергії збудження в комплексах. Однак розробка методів, що дозволяють мінімізувати ці втрати, є однією з актуальних задач неорганічної та координаційної хімії.

Мета роботи — синтез, дослідження будови і фізико-хімічних властивостей β -дикарбонільних моно- та змішанолігандних (ЗЛК) комплексів Nd, Er та Yb, які випромінюють в ІЧ-області.

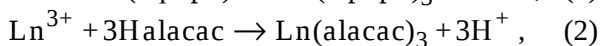
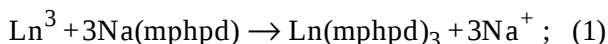
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Синтез комплексів Ln(III) з β -дикарбонільними сполуками — метакроїлацетофеноном (mhrpd) та алілацетатацетатом (Hacac), проводили взаємодією водних розчинів солей металів та натрієвою сіллю mhrpd при мольному співвідношенні компонентів 1:3 та рН 8—8.5 (1) або з концентрованим

Т а б л и ц я 1

Результати елементного та термічного аналізів b-дикарбонільних комплексів лантанідів

Сполука	Вміст металу, %		Процес дегідратації				$t_{\text{дестр}}, ^\circ\text{C}$	
	розрахо- вано	знай- дено	$t, ^\circ\text{C}$ (ендо- ефект)	$\Delta m, \%$		$n(\text{H}_2\text{O})$	$t_{\text{поч}}$	$t_{\text{кінц}}$
				розраховано	знайдено			
$\text{Nd}(\text{mphpd})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	19.4	18.9	122	7.13	7.0	3	227	415
$\text{Er}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21.9	21.7	120	4.73	4.8	2	235	484
$\text{Yb}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	22.5	22.1	125	4.69	4.95	2	230	425
$\text{Nd}(\text{alacac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	24.0	24.0	136	5.98	6.1	2	200	485
$\text{Er}(\text{alacac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	27.6	27.2	125	3.09	3.2	1	225	415
$\text{Yb}(\text{alacac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27.5	27.3	130	5.95	6.2	2	215	420

водно-спиртовим розчином Halacac (рН 8) при невеликому надлишку ліганду (2):



де $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Er}, \text{Yb}$.

Осади комплексів відокремлювали від маточного розчину центрифугуванням, п'ятикратно промивали водою та висушували за кімнатної температури на повітрі. Отримані комплекси є аморфними порошками, у забарвленні сполук $\text{Ln}(\text{mphpd})_3$ домінує жовтий колір у зв'язку з насиченим оранжевим забарвленням натрієвої солі ліганду; комплекси з алілацетоацетатом мають колір, характерний для іона лантаніду: Nd — рожево-фіолетовий, Er — рожевий, Yb — білий.

Синтез ЗЛК, де в якості другого ліганду використано фенатролін (Phen), проводили у спиртових розчинах при співвідношенні $\text{Ln}(\text{mphpd})_3$: Phen = 1:1. Розчини залишали на кілька годин до встановлення рівноваги і проходження комплексоутворення. Після завершення процесу осади комплексів, які випали через 3–5 год, відфільтровували та промивали етанолом.

Елементний аналіз на вміст металу в комплексах здійснювали на приладі ICPE 9000 фірми Shimadzu та трилонометричним титруванням.

Гідратний склад сполук та їх термічні характеристики встановлено методом ДТА. Термограми записували на дериватографі NETZSCH STA 409 в інтервалі температур 20–800 °C зі швидкістю нагріву 5 °C/хв у платиновому тиглі за присутності носія (безводного Al_2O_3).

ІЧ-спектри синтезованих сполук записували на спектрометрі Specord M80 в області 400–

4000 cm^{-1} у таблетках з KBr, електронні спектри поглинання та спектри дифузного відбиття комплексів в області 300–1100 нм — на спектрофотометрі UV-VIS-IR Shimadzu UV-3600.

Величину нефелоксетичного параметра (β), параметр ковалентності ($b^{1/2}$) зв'язку $\text{Ln}-\text{O}$ та параметр Синха (δ) визначали за даними робіт [12, 13]. Спектри збудження і люмінесценції твердих комплексів та їх розчинів реєстрували на спектрофлуориметрі Fluorolog FL 3-22, Horiba Jobin Yvon (Xe-лампа 450 W) з використанням світлофільтра OC 11 з подальшим їх корегуванням, враховуючи розподіл випромінювання ксенонової лампи та чутливість ФЕУ. В якості приймача випромінювання для ІЧ-області використовували фотоопір InGaAs (DSS-IGA020L, Electro-Optical Systems, Inc, США), охолоджували до температури рідкого азоту.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для визначення елементного та гідратного складу синтезованих комплексів був проведений хімічний та ДТА аналізи відповідно (табл. 1).

Терморозклад всіх синтезованих сполук проходить однотипно, тому загальну тенденцію термодеструкції можна розглянути на прикладі неодимвісних комплексів. Дегідратація комплексу неодиму з метакроїлацетофеноном відбувається при температурі 130 °C, з незначним ендоефектом і втратою маси 7 % ($\Delta m_{\text{розн}} = 7.13\%$), що дає відщеплення трьох координованих молекул води. Подальше підвищення температури супроводжується слабким екзоефектом при 180 °C, що відповідає початку процесу полімеризації комплексу. Слабкий ендоефект при температурі 210 °C, імовірно, зумовлено температурою плавлення комп-

лексу, втрата маси, що при цьому спостерігається, незначна (2 %). Істотний екзоэффект при 285 °С відповідає втраті однієї молекули ліганду ($\Delta m_{\text{розр}} = 24.78 \%$, $\Delta m_{\text{знайд}} = 25.0 \%$).

Подальше нагрівання супроводжується екзоэффектами при температурах 340, 360, 385, 425, 457 °С та приводить до повного розкладу комплексу, при цьому $\Delta m = 18 \%$. Загальна втрата маси у досліджуваному діапазоні температур становить 76 %. Дегідратація комплексу

$\text{Nd}(\text{ala} \text{ sac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ починається при 136 °С — відщеплюються дві координовані молекули води ($\Delta m_{\text{розр}} = 8.65 \%$, $\Delta m_{\text{знайд}} = 8.91 \%$). Ендоефектам при температурах 306, 349, 518 °С відповідає поступове відщеплення алільних замісників, а подальше нагрівання приводить до руйнування комплексу. Загальна втрата маси в досліджуваному діапазоні становить 40.2 %. Аналіз залишку після ДТА свідчить, що комплекс розкладається до оксиду, що можна пояснити досить міцним зв'язком неодиму з киснем.

Слід відмітити, що загальний вигляд термограм для різних металів практично не відрізняється, є лише одна відмінність у механізмі руйнування комплексів. Для комплексів на основі метакроїлацетофенону після дегідратації відбувається відщеплення однієї молекули ліганду (при $T > 260$ °С), у той час як для комплексів на основі алілацетоацетату має місце відщеплення алільного замісника ($T > 300$ °С).

З метою встановлення способу координації лігандів були зняті ІЧ-спектри комплексів. Аналіз спектрів показав, що в області 1500–1600 cm^{-1} присутні валентні коливання зв'язків С–О (1520–1540 cm^{-1}) та С–С (1560–1590 cm^{-1}). Положення цих смуг у спектрах β -дикарбонільних комплексів у порівнянні з аналогічними смугами в β -дикетонах ($\nu_{\text{C=O}}$ 1726 та $\nu_{\text{C=C}}$ 1577 cm^{-1}) свідчить про наявність спряження у β -дикетонатному кільці, внаслідок чого частоти смуг поглинання є проміжними між характеристичними частотами коливань подвійних та одинарних зв'язків С–О та С–С [14, 15]. Незначне зміщення максимумів смуг поглинання комплексів порівняно з поло-

Т а б л и ц я 2

Характеристичні частоти в ІЧ-спектрах лантанідних комплексів

Комплекс	$\nu_{(\text{M}-\text{O})} + \delta_{\text{хел. кільця}}$	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{C})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{C})$
Namphpd	—	1568	1726	1677
Halacac	—	—	1726	1640
$\text{Nd}(\text{mphpd})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	422, 455, 486, 510, 555	1555	1595	1655
$\text{Er}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	414, 438, 455, 470, 556	1556	1597	1650
$\text{Yb}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	415, 420, 435, 450, 470, 555	1538, 1555	1580	1655
$\text{Nd}(\text{alacac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	415, 450, 484, 519, 560	1518	1622	1639
$\text{Er}(\text{alacac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	415, 451, 482, 520, 560, 576	1520	1598	1633
$\text{Yb}(\text{alacac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	408, 417, 454, 485, 521, 560	1526	1560	1620

женням смуг для натрієвої солі mphpd та alacac (табл. 2) у довгохвильову область свідчить про ослаблення зв'язку металу з лігандом, що обумовлено процесом комплексоутворення.

В ІЧ-спектрі комплексів з alacac спостерігається смуга при 1610–1630 cm^{-1} , яка відповідає коливанням зв'язку С—О. Ця смуга зміщена у височастотну область у порівнянні з β -дикетонатними комплексами, що обумовлено перерозподілом електронної густини в молекулах алілацетоацетатних комплексів, що, в свою чергу, підвищує їх стійкість. Невелике плече при 1640–1650 cm^{-1} вказує на наявність подвійного зв'язку С=C у молекулах комплексів. Таким чином, одержані результати свідчать про бідентатно-циклічну координацію молекул mphpd та alacac у комплексах. Для всіх комплексів в області 3400–3200 cm^{-1} спостерігається широка смуга, яка відповідає валентним коливанням адсорбованих та координованих молекул води.

Іони більшості лантанідів у розчинах і кристалах мають характерні спектри поглинання, що складаються з ряду вузьких смуг з лінійчатою структурою у видимій та ультрафіолетовій областях [16], які відповідають переходам з основного стану на мультиплети збуджених рівнів. При утворенні комплексів з β -дикарбонільними сполуками під дією кристалічного поля лігандів в електронних спектрах спостерігаються зміни інтенсивності, розщеплення та положень надчутливих смуг $f-f$ -переходів порівняно з акваіоном, що може бути використано для оцінки симетрії досліджуваних комплексів.

ВЕСП комплексів неодиму наявні смуги, які

відповідають $f-f$ переходам іона неодиму з $^4I_{9/2}$ основного стану (рис. 1, табл. 3). Для розгляду впливу поля лігандів найчастіше вибирають ті смуги, що відносяться до переходів $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$. Вибір даних смуг поглинання обумовлений тим, що за відсутності магнітного поля дані переходи вироджені, і, як наслідок, може спостерігатись лише одна смуга поглинання. В комплексах з органічними лігандами ці смуги можуть зазнавати зміщення під впливом кристалічного поля лігандів і за величиною відхилення можна судити про відхилення від іонності зв'язку неодим–ліганд.

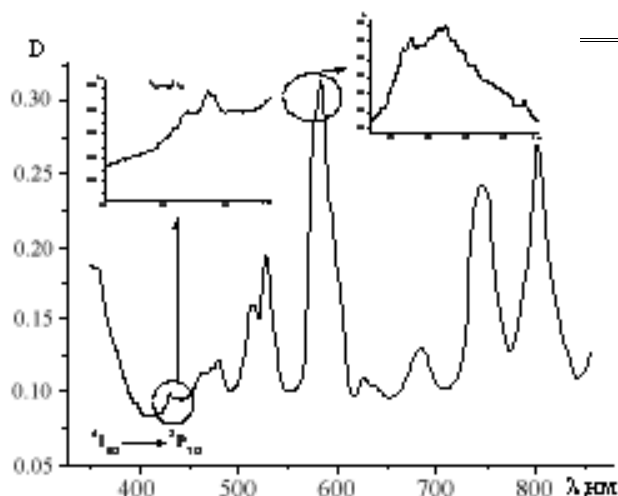


Рис. 1. Спектр дифузного відбиття комплексу Nd(alacac)₃.

У спектрах Nd(mphpd)₃ присутня лише одна смуга поглинання переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$, що свідчить про існування в розчині одного типу сполук. На відміну від метакроїлацетофеноату в спектрах Nd(alacac)₃ смуга поглинання переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ розщеплена на 2 компоненти, що вказує на наявність двох центрів кристалізації. Батохромне зміщення максимуму даної смуги складає 136–221 см⁻¹, що характерно для комплексів з великим координаційним числом. Напівширина чутливого переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ складає –333, +289, –444 та +200 см⁻¹ відповідно, а смуга містить плече, що властиво для сполук з досить високою симетрією. Зважаючи на значне довгохвильове зміщення смуг поглинання, що співвідносяться з надчутливими переходами $^4I_{9/2}$

Т а б л и ц я 3

Енергії в електронних спектрах поглинання комплексів неодиму (III) (см⁻¹)

Перехід	Nd ³⁺	Nd(mphpd) ₃	Δ	Nd(alacac) ₃	Δ
$^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$	23064	23200	136	23201	137
				23285	221
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$	19560	19520	40	19450	90
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$	19160	19050	110	18975	185
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$	17360	17152	200	17138	160
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	14720	14700	20	14610	110
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$	13480	13400	80	13410	70
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4H_{9/2}$	12560	12470	90	12480	90
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$	11560	11430	130		

$\rightarrow ^2S_{3/2}$, $^4F_{7/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$, і розщеплення спектральних ліній на 2 та 3 компоненти відповідно, для комплексів неодиму можна припустити некубічну симетрію поля лігандів. Положення максимумів надчутливих переходів $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ в ЕСДВ для обох сполук неодиму Nd(mphpd)₃ та Nd(alacac)₃ характерні для координаційних чисел 9 та 8 [17].

Співвідношення інтенсивностей смуг поглинання в області надчутливих переходів у спектрах кристалічних зразків для Nd(mphpd)₃ при 12470 ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4H_{9/2} + ^4F_{5/2}$) та 17150 см⁻¹ ($^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2} + ^4G_{5/2}$) становить 0.57, а для Nd(alacac)₃ –1.15, тоді як для нітрату неодиму таке співвідношення дорівнює 1.07, що дозволяє припустити підвищення симетрії комплексу у випадку Nd(mphpd)₃ та її зниження для Nd(alacac)₃.

В ЕСП та СДВ комплексів Er(III) спостерігається набір смуг, що відповідають переходам іона ербію з $^4I_{15/2}$ основного стану. Детально спектри даних сполук описано в роботі [18]. Для комплексів ітербію в ЕСП присутня єдина смуга, яка відповідає $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ переходу іона Yb³⁺. Максимум поглинання як для Yb(mphpd)₃, так і Yb(alacac)₃, зміщений у довгохвильову область спектру порівняно з акваіоном, що свідчить про незначну деформацію координаційного вузла внаслідок комплексоутворення без зміни координаційного числа лантаніду.

Положення, зміщення та розщеплення смуг в ЕСП для всіх досліджуваних β-дикарбонільних сполук, незалежно від іона лантаніду, вка-

Т а б л и ц я 4

Параметри ковалентності комплексів $\text{Ln}(\text{b-dik})_3$

Комплекс	Перехід	$P_{\text{експ}} \cdot 10^6$	β	δ	$b_{1/2}$
$\text{Nd}(\text{mphpd})_3$	$4I_{9/2} \rightarrow {}^{2,4}G_{7/2,5/2}$	32.0	0.993	0.703	0.059
$\text{Nd}(\text{alacac})_3$	::	4.6	0.9903	0.9795	0.0696
$\text{Er}(\text{mphpd})_3$	$4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$	6.8	0.992	0.8	0.0632
$\text{Er}(\text{alacac})_3$	::	2.0	0.993	0.703	0.059
$\text{Yb}(\text{mphpd})_3$	${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$	3.64	0.9945	0.55	0.052
$\text{Yb}(\text{alacac})_3$	"	4.27	0.9934	0.664	0.057

зує на утворення комплексів некубічної симетрії з к.ч. 8. Зміщення максимумів смуг поглинання в електронних спектрах дозволило розрахувати сили осцилятора та параметри ковалентності (табл. 4), які свідчать про значний вклад ковалентної складової у зв'язок Ln–O. При зростанні електронегативності іона $\text{Yb} < \text{Nd} < \text{Er}$ ковалентний внесок у зв'язок Ln–O зростає, тобто сполуки ітербію характеризуються більш іонним характером зв'язку.

Зважаючи на високу координаційну ємність лантанідів, одержати координаційно насичені сполуки з ненасиченими β -дикетонами, які є бідентатними лігандами, практично неможливо і координаційна ємність металу доповнюється додатково координованими молекулами води. Доведено, що OH-осцилятори, наприклад у координованих молекулах води, гасять люмінесценцію як в твердому стані, так і в розчині. У зв'язку з цим було синтезовано змішанолігандні комплекси $\text{Ln}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$. Вибір фенантроліну обумовлений його високою донорною здатністю, що сприяє перерозподілу електронної густини в молекулі металокомплексу.

Слід відмітити, що для ефективною люмінесценції різниці енергії між триплетним рівнем ліганду (E_T) і синглетним (E_S) рівнем іона лантаніду має знаходитись у діапазоні 2500–3500 см^{-1} . У зв'язку з цим для експериментального визначення енергії синглетних та триплетних рівнів у досліджуваних β -дикетонатних комплексах були досліджені спектри флуоресценції та фосфоресценції гадолінійовмісних сполук, які дозволили розрахувати енергії триплетних рівнів метакроїлацетофенону ($E_T = 19490 \text{ см}^{-1}$) та алілацетоацетату ($E_T = 20660 \text{ см}^{-1}$). Для іона $\text{Er}(\text{III})$

$E_S = 18600 \text{ см}^{-1}$, тому різниця між триплетним і резонансним рівнем є невисокою ($\Delta E \sim 1100\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$), що пояснює низьку ефективність люмінесценції $\text{Er}(\text{mphpd})_3$ та $\text{Er}(\text{alacac})_3$.

На відміну від комплексів ербію, для сполук неодиму (рис. 2) та ітербію (рис. 3) інтенсивність люмінесценції є досить високою. Спектр люмінесценції $\text{Nd}(\text{mphpd})_3$ (рис. 2, а, спектр 1) складається з трьох смуг, що відповідають переходам зі збудженого рівня іона $\text{Nd}^{3+} {}^4F_{3/2}$ на мультиплети основного рівня ${}^4I_{9/2}$ (875 та 888 нм), ${}^4I_{11/2}$ (1061 нм) та ${}^4I_{13/2}$ (1332 нм). Відсутність розщеплення смуги, яка відповідає переходу ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$,

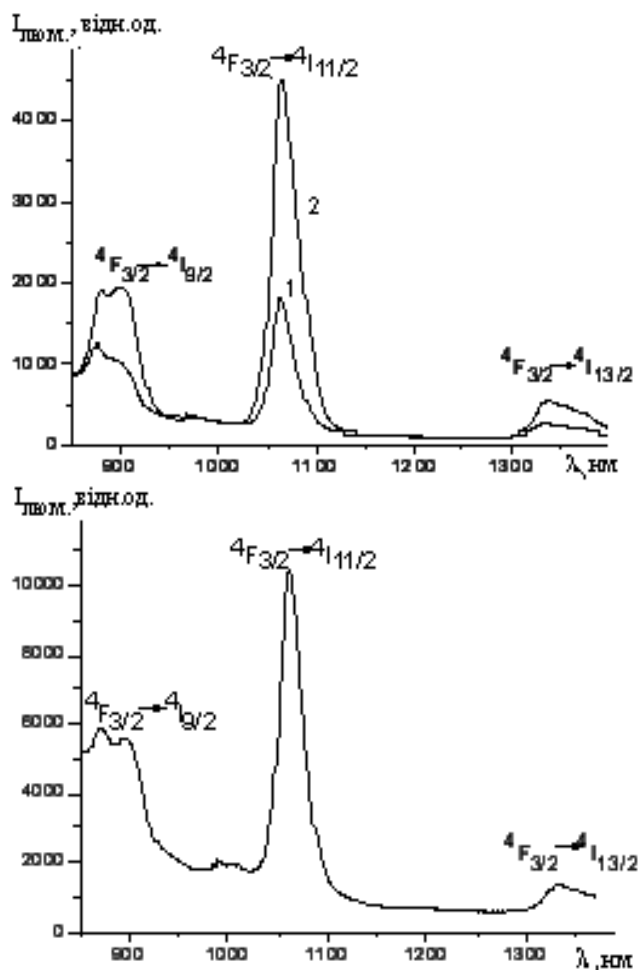


Рис. 2. Спектри люмінесценції $\text{Nd}(\text{mphpd})_3$ (1), $\text{Nd}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$ (2) (а) та $\text{Nd}(\text{allyl})_3$ (б) у твердому стані. $\lambda_{\text{збудж}} = 362 \text{ нм}$, $T = 298 \text{ К}$.

говорить про досить високу симетрію комплексу та наявність одного координаційного центру. Смука переходу ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ розщеплена на три компоненти, що свідчить про некубічну симетрію поля лігандів. Спектр люмінесценції $\text{Nd}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$ (рис. 2,а, спектр 2) аналогічний до спектру монолігандного комплексу, з максимумами переходів ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (881 та 904 нм), ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1061 нм), ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (1337 нм). Як видно, максимуми переходів змішанолігандного комплексу зміщені у височастотну область, проте смука найбільш інтенсивного переходу ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ не зазнає зміщення, що свідчить про однакове координаційне оточення центрального іона в обох сполуках.

Спектр люмінесценції неодимвмісного комплексу з аласас (рис. 2,б) характеризується чотирма смугами, які відповідають переходам ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (872 та 897 нм), ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1061 нм), ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (1330 нм). Як і для $\text{Nd}(\text{mphpd})$, “лазерний” перехід при 1061 нм є найбільш інтенсивним. Незважаючи на те, що інтенсивність люмінесценції даного комплексу є вищою, ніж для метакроїлацетофеноату, ефективність люмінесценції є значно нижчою, що обумовлено великою різницею в енергії триплетного рівня ліганду та резонансного рівня іона неодиму.

У спектрах люмінесценції сполук ітербію (III) (рис. 3) присутня одна смуга при 978 нм, яка відповідає переходу ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$. При переході від гідратованого (напівширина лінії 36 см^{-1} , рис. 3, спектр 1) до змішанолігандного (напівширина 41 см^{-1} , рис. 3, спектр 2) комплексу дана смуга дещо звужена, що, ймовірно, обумовлено заміщенням води в найближчому координаційному оточенні. Проте відсутність додаткового розщеплення ліній свідчить про те, що в цілому симетрія комплексів залишається незмінною.

Слід також відзначити, що структура спектрів люмінесценції комплексів у розчинах і в твердому стані істотно не змінюється, що є наслідком подібності їх будови. В спектрах люмінесценції змішанолігандних комплексів спостерігається незначне зміщення максимумів переходів, проте загальний вигляд спектрів практично не відрізняється, що підтверджує однакове координаційне оточення іонів Yb у синтезованих сполуках.

Незалежно від іона лантаніду, інтенсивність люмінесценції та квантовий вихід змішанолігандних комплексів значно вищий, ніж гідратова-

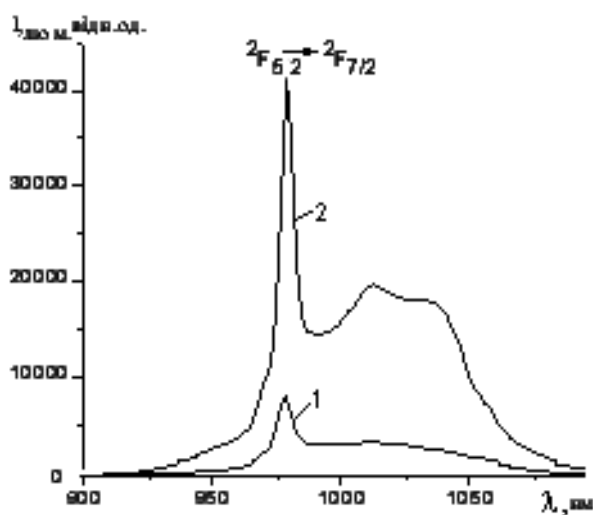


Рис. 3. Спектри люмінесценції $\text{Yb}(\text{mphpd})_3$ (1) та $\text{Yb}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$ (2) у твердому стані. $\lambda_{\text{збудж}}=410\text{ нм}$, $T=98\text{ К}$.

Т а б л и ц я 5

Квантовий вихід 4f-люмінесценції лантанідних комплексів $\text{Ln}(\text{b-dik})_3$ (Ln — Nd, Yb)

Комплекс	Стан	Φ_{4-f} , ум.од.
$\text{Nd}(\text{mphpd})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	Твердий	0.000312
	Розчин	0.000115
$\text{Nd}(\text{mphpd})_3\cdot\text{Phen}$	Твердий	0.00074
	Розчин	0.00064
$\text{Nd}(\text{allyl})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	Твердий	0.00015
$\text{Yb-mphpd-H}_2\text{O}$	Твердий	0.00022
	Розчин	0.00013
Yb-mphpd-phen	Твердий	0.00032
	Розчин	0.00015

них, що обумовлено відсутністю молекул води в найближчому координаційному оточенні змішанолігандних комплексів (табл. 5).

ВИСНОВКИ. Таким чином, проведений синтез та дослідження комплексів $\text{Nd}(\text{III})$, $\text{Er}(\text{III})$ та $\text{Yb}(\text{III})$ дозволили встановити склад і будову синтезованих комплексів, а також вивчити їх люмінесцентні характеристики. Положення, зміщення та розщеплення смуг в ЕСП та спектрах люмінесценції свідчить про тетрагональну симетрію поля лігандів. Низька інтенсивність люмінесценції ербієвих комплексів обумовлена близькою енергією резонансного рівня металу та триплетного рівня обох лігандів. Спектрально-люмінесцентні дослідження показали, що заміщення моле-

кул води в найближчому координаційному оточенні донорними молекулами фенатроліну дозволяє підвищити не лише інтенсивність, але й ефективність люмінесценції. Високий квантовий вихід 4f-люмінесценції для β -дикетонатних сполук дає можливість застосовувати комплекси Nd(III) та Yb(III) в якості ефективних люмінесцентних матеріалів, що випромінюють в ІЧ-області.

РЕЗЮМЕ. Синтезированы 6 новых координационных соединений Nd(III), Er(III) и Yb(III) с ненасыщенными β -дикарбонильными лигандами и смешаннолигандные комплексы с фенантролином на их основе. Установлены их состав и строение и показано, что ион Ln(III) координирует 3 молекулы β -дикарбонильного лиганда, а координационная сфера центрального атома дополняется 1–3 молекулами воды, что негативно сказывается на люминесцентных характеристиках монолигандных соединений. Смещение и расщепление полос в ЭСП и спектрах люминесценции свидетельствуют о некубической симметрии поля лигандов. Рассчитанные квантовые выходы люминесценции подтверждают потенциальную возможность использования данных соединений как люминесцентных материалов.

Ключевые слова: β -дикарбонильные соединения, β -дикетоны, лантаниды, люминесценция, ИК-излучатели.

SUMMARY. Six Nd(III), Er(III) and Yb(III) coordination compounds with unsaturated β -dicarbonyl ligands and their adducts with phenanthroline were synthesized. Their composition and structure were determined, and it was shown that the Ln(III) ion coordinates 3 molecules of β -dicarbonyl ligands and coordination sphere of the central atom is supplemented with 1–3 water molecules, which adversely affects the luminescent characteristics of the monoligand compounds. Bands' shift and splitting in the absorption and luminescence spectra verify the symmetry of the ligand field is not cubic. The calculated quantum yields confirm the poten-

tial ability of present compounds to be used as luminescent materials.

Keywords: β -dicarbonyl compounds, β -diketones, lanthanide, luminescence, IR-emitters.

ЛІТЕРАТУРА

1. Driesen K., Binnemans K. // Liquid Crystals. -2004. -**31**, № 4. -Р. 601—605.
2. Топилова З.М., Мешикова С.Б., Большой Д.В. и др. // Журн. неорган. химии. -2011. -**42**, № 1. -С. 99—105.
3. Русакова Н.В., Мешикова С.Б. // Журн. аналит. химии. -1990. -**45**, № 10. -С. 1914—1917.
4. Bunzli J.-C.G., Eliseeva S.V. // J. Rare Earths. -2010. -**28**, № 6. -Р. 824—842.
5. Crosby G.A., Kasha M. // Spectrochim. Acta. -1958. -**10**. -Р. 377—382.
6. Crosby G.A., Whan R.E., Alire R.M. // J. Chem. Phys. -1961. -**34**, № 3. -Р. 743—748.
7. Мешикова С.Б. Дис. ... докт. хим. наук. -Одесса, 2001.
8. Русакова Н.В., Мешикова С.Б., Ванчиков В.Я. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. -1992. -**42**, № 1. -С. 799—802.
9. Мешикова С.Б., Кузьмин В.Е., Юданова И.В. и др. // Журн. неорган. химии. -1999. -**56**, № 5–6. -С. 1671—1678.
10. Топилова З.М., Мешикова С.Б., Лозинский М.О., Большой Д.В. // Радиохимия. -1996. -**38**, № 6. -С. 547—550.
11. Мешикова С.Б., Топилова З.М., Лозинский М.О. и др. // Журн. аналит. химии. -1997. -**52**, № 9. -С. 939—943.
12. Henrie D.E., Choppin G.R. // J. Chem. Phys. -1968. -**49**. -Р. 477—481.
13. Sinha S.P. // Spectrochim. Acta. -1966. -**22**. -Р. 57—62.
14. Накамото К. Инфракрасная спектроскопия неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
15. Нехорошков В.П., Камалов Г.Л., Желтвай И.И. и др. // Координац. химия. -1984. -**10**, № 4. -С. 459—465.
16. Полуэктов Н.С. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. -Киев: Наук. думка, 1989.
17. Choppin G.R., Henrie D.E., Buijs K. // Inorg. Chem. -1966. -**5**. -Р. 1743—1748.
18. Трунова О.К., Бережницька О.С., Іваху Н.Б. та ін. // Укр. хим.журн. -2015. -№ 9. -С. 12—19.

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

Надійшла 21.02.2015

О.М.Суслов, Д.О.Дурилін, О.В.Овчар, В.В.Трачевський, А.Г.Білоус

ОТРИМАННЯ ОБ'ЄМНИХ ТА ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Золь-гель методом одержано наночастки, об'ємні керамічні та тонкоплівкові матеріали на основі твердого розчину $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$. Вивчено хімічні процеси, що відбуваються при формуванні золь-гель розчину; фазові перетворення при синтезі твердих розчинів; вплив умов термообробки на щільність плівкових матеріалів. Досліджено діелектричні характеристики об'ємних керамічних матеріалів на основі твердого розчину $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ у радіочастотному діапазоні.

Ключові слова: золь-гель метод, наночастки, тонкі плівки, термоудар, діелектричні характеристики.

ВСТУП. Тверді розчини ніобатів-танталатів аргентуму $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ (ANT) зі структурою перовськіту демонструють значний потенціал для використання їх в якості сегнетоелектричних, п'єзоелектричних та нелінійних діелектричних матеріалів при створенні компонентів радіотехніки [1–3]. Зокрема, в параелектричному стані для об'ємних керамічних матеріалів на основі ANT характерні високі значення діелектричної проникності ($\epsilon \sim 200\text{--}500$), низькі діелектричні втрати ($\text{tg}\delta \sim 10^{-3}\text{--}10^{-4}$) та відносно високі значення коефіцієнту нелінійності (10–20 %) у широкому частотному діапазоні [3, 4]. Завдяки цьому тверді розчини ANT можна застосовувати при розробці електрокерованих компонентів приладів зв'язку [1].

Проте успішному впровадженню матеріалів на основі твердих розчинів ANT перешкоджає їх термічний розклад, який спостерігається при температурах, нижчих за температуру спікання кераміки, та супроводжується утворенням металічного срібла, що негативно відображається на властивостях матеріалу [5]. Щоб запобігти відновленню срібла, використовують для спікання активні дрібнодисперсні порошки вихідного твердого розчину [6]. Дрібнодисперсні порошки, в свою чергу, можна отримати “м'якими” методами синтезу, наприклад золь-гель методами [7]. В той же час золь-гель методи дозволяють синтезувати плівкові матеріали з контрольованою стехіометрією [8]. Одержання сегнетоелектричних та нелінійних діелектричних матеріалів у плівковому вигляді значно розширює перспективи їх застосування: дозволяє зменшити розміри кінцевих виробів, знизити керуючі

напруги в електрокерованих елементах техніки зв'язку, зменшити витрати вихідних матеріалів.

Однак для успішної розробки матеріалів та технологій їх отримання необхідно дослідити та чітко контролювати кожну стадію, починаючи від процесів, що протікають при формуванні золь-гель розчину, і закінчуючи дослідженням структури та властивостей кінцевого матеріалу.

Мета даної роботи — одержання керамічних та плівкових матеріалів на основі твердого розчину $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ золь-гель методом, дослідження хімічних процесів, що протікають при формуванні золь-гель розчину, фазових перетворень при синтезі твердого розчину ANT у вигляді порошку, об'ємної кераміки та плівок, вивчення діелектричних властивостей цих матеріалів.

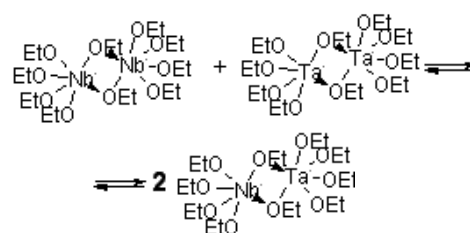
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА В якості вихідних реагентів використано етилати ніобію і танталу: $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$, $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$, нітрат аргентуму, розчинник — ацетонітрил CH_3CN . Ацетилацетон ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) додавали для стабілізації розчину (запобігання гідролізу етилатів металів). Нітрат аргентуму розчиняли в ацетонітрилі. Необхідні кількості етилатів ніобію і танталу змішували окремо та прибавляли до них ацетилацетон. Після цього розчини нітрату аргентуму в ацетонітрилі та етилатів ніобію і танталу в ацетилацетоні змішували. Розчин використовували для одержання наночастинок та нанесення тонких плівок. Для отримання наночастинок розчин упарювали та піддавали піролізу при 400°C . Наночастки прожарювали в діапазоні температур $500\text{--}800^\circ\text{C}$ та застосовували для одержання об'ємних керамічних матеріалів. Для цього до на-

ночасток додавали пластифікатор — 5 %-й водний розчин полівінілового спирту та пресували циліндричні заготовки, які спікали в діапазоні температур 1000—1100 °С протягом 2—4 год. Тонкі плівки наносили методом спіноатінгу (spin coating) на підкладки з полікристалічного α - Al_2O_3 в 1—5 шарів. Висушування та термообробку тонких плівок перед нанесенням наступного шару проводили двома шляхами. В першому випадку їх висушували при 150—200 °С протягом 30 хв і потім покривали наступним шаром. Після цього плівки прожарювали в діапазоні температур 550—1000 °С. У другому випадку між нанесенням кожного шару плівки піддавали термоудару: свіжонанесену плівку вводили в розігріту до 500 °С піч, витримували 30 хв. Після нанесення необхідної кількості шарів плівку прожарювали в діапазоні температур 550—1000 °С.

Хімічні процеси, що відбувалися при формуванні золь-гель розчину, вивчали методом спектроскопії ядерного магнітного резонансу (Avance 400 Bruker) на ядрах ^1H . Одержані порошки досліджували методом термічного аналізу (TGD-TA92 Setaram). Фазовий склад отриманих продуктів визначали методом рентгенофазового аналізу (РФА, ДРОН-4). Мікроструктуру об'ємної кераміки та тонких плівок досліджували методом електронної мікроскопії (SEM JSM 5800, JEOL, Токуо, Japan). Діелектричні характеристики об'ємних матеріалів (ϵ , $\text{tg}\delta$) у радіочастотному діапазоні визначали за допомогою вимірювача добротності Tesla BM 560.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Хімічні процеси, що відбувалися у золь-гель розчині, досліджували методом ЯМР-спектроскопії. На спектрі ЯМР ^1H етилатів ніобію та танталу показав-

но, що сигнали як метильних (1.00 для етилату ніобію і 0.77 м.ч. для етилату танталу), так і метиленових груп (4.20 для етилату ніобію та 4.03 м.ч. для етилату танталу) етилат-аніонів є доволі уширеними (рис. 1, криві 1, 2). Подібне уширення сигналів свідчить про утворення димерів або більш складних асоціатів [8] і вказує на високу лабільність даних лігандів [9]. При змішуванні етилатів ніобію і танталу на спектрі ЯМР ^1H спостерігається усереднення сигналів від протонів метильних та метиленових груп (крива 3), тобто відбувається взаємний обмін іонами металів між асоціатами:



Після додавання ацетилацетону на спектрах з'являються сигнали від метильних груп молекул ацетилацетону, сполучених з карбонільним атомом карбону (уширений сигнал при 3.41 м.ч.) та сигнал від гідроксильних груп молекул етанолу (5.50 м.ч.), які з'являються внаслідок переходу протонів від енольної форми ацетилацетону до етилат-аніонів з утворенням молекул етанолу. На спектрі також присутні уширені сигнали при 3.84 та 4.29 м.ч., які можна віднести до метиленових груп утвореного етанолу та до метильних груп молекул ацетилацетону, що беруть участь в координації до іонів ніобію і танталу. Значне уширення вказаних сигналів свідчить про динамічну рівновагу хімічних процесів у даній системі: відбувається постійний обмін між асоціатами ніобію і танталу як іонами металів, так і етилат-аніонами з молекулами ацетилацетону:

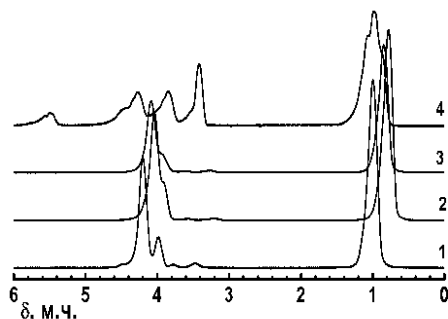
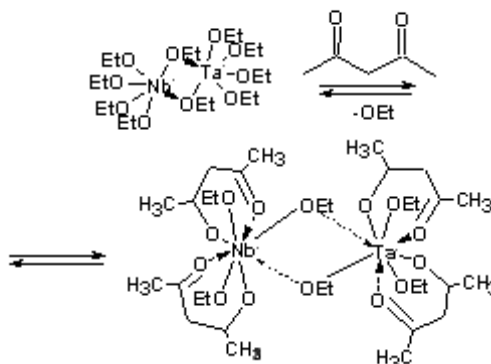


Рис. 1. ЯМР ^1H спектри етилатів ніобію (1), танталу (2), їх суміші (3) та розчину етилатів ніобію і танталу в ацетилацетоні (4).

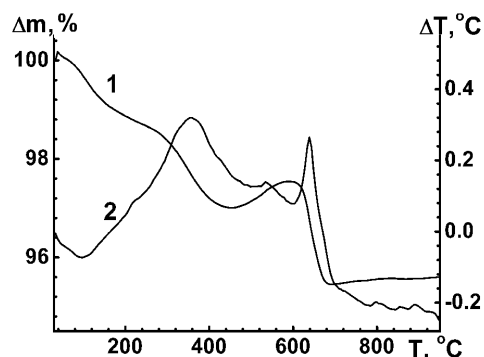


Рис. 2. Дані термогравіметричного (1) та диференційно-термічного (2) аналізів продуктів піролізу ANT.

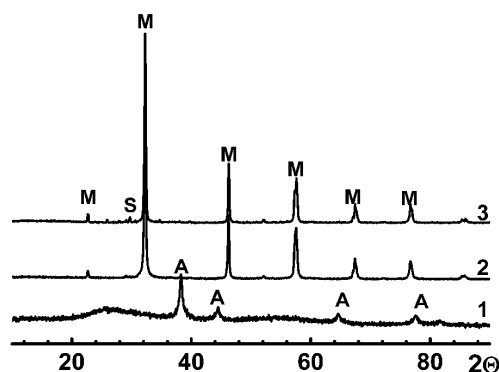
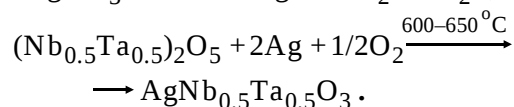
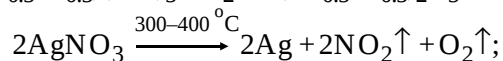
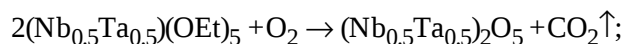


Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми порошоків ANT, прожарених при 500 (1), 650 °С (2) та кераміки такого ж складу, спеченої при 1100 °С (3). М — ANT, S — $\text{Ag}_4(\text{Nb,Ta})_8\text{O}_{22}$, А — металічне срібло.

Входження ацетилацетону в координаційну сферу ніобію і танталу сприяє підвищенню опірності даної системи до гідролізу, адже, як відомо, ацетилацетонати *d*-металів є значно стійкішими до гідролізу, ніж алкоголяти [8].

Для вивчення фазових перетворень при синтезі твердого розчину ANT розчин упарювали та піддавали піролізу при 300–400 °С. Продукт піролізу прожарювали при 600–800 °С. Згідно з результатами термогравіметричного та диференційно-термічного аналізів (рис. 2), втрата маси та перший екзотермічний пік спостерігаються в діапазоні температур 350–400 °С і пов'язані з окисненням органічних компонентів розчину та розкладанням нітрату аргентуму, що за даними РФА супроводжується утворенням металічного срібла (рис. 3, крива 1). Зростання маси при 550–600 °С пов'язане з окисненням металічного срібла. Основна втрата маси при прожарюванні продуктів піролізу спостерігалася при 600–650 °С і бу-

ла обумовлена згоранням залишків органічних компонентів, а екзотермічний пік при цій температурі свідчить про формування кристалічної фази ANT, що узгоджується з даними РФА (рис. 3). Жодних додаткових фаз при цьому виявлено не було. Хімічні перетворення, що при цьому відбувалися, можна зобразити наступними реакціями:



Однофазний порошок використовували для одержання кераміки, яку спікали в діапазоні температур 1000–1100 °С. За результатами РФА (рис. 3, крива 3) та електронної мікроскопії (рис. 4) отримані керамічні зразки характеризувалися вмістом незначної кількості (<3 %) додаткової фази $\text{Ag}_4(\text{Nb,Ta})_8\text{O}_{22}$ і не містили металічного срібла. Одержані керамічні зразки демонстрували високі значення густини — 6.9–7.1 г/см³. Розмір зерен кераміки при цьому становив 1–5 мкм (рис. 4). Таким чином, показано можливість отримання щільної однофазної кераміки ANT в атмосфері повітря, яка б не містила металічного срібла.

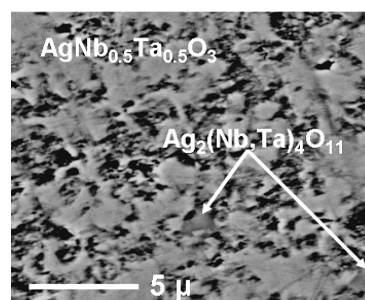


Рис. 4. Мікрофотографія шліфів кераміки $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$, спеченої при 1100 °С протягом 3 год.

Одержаний вище розчин використано для нанесення тонких плівок методом спіноатінгу на підкладки з полікристалічного Al_2O_3 . Виявлено суттєві відмінності між процесами формування кристалічної фази ANT у вигляді наночастинок та тонких плівок. Показано, що основна фаза $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$, як і у випадку з наночастками, формується при 600–650 °С, однак при цьому утворюється ряд додаткових кристалічних фаз: $\text{Ag}_4(\text{Nb,Ta})_8\text{O}_{22}$ та $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_4\text{O}_{11}$ (рис. 5),

кількість яких збільшується з підвищенням температури термообробки плівок. Наявність даних фаз, імовірно, пов'язана з випаровуванням срібла, чому сприяє мала товщина плівок та значна площа їх поверхні.

Досліджено вплив умов термообробки плівок на їх щільність. Встановлено, що при повільному висушуванні тонких плівок зростає в'язкість гелеутворюючого розчину. Подальше висушування в'язкої маси супроводжується її розтріскуванням, в результаті чого виникають пори і тріщини (рис. 6, а). В той же час застосування термоудару — нагріву щойно нанесеної плівки зі швидкістю 100–200 °C/хв — дозволяє значно підвищити щільність плівки: зменшити кількість пор, тріщин, запобігти відшаруванню плівки від підкладки (рис. 6, б). Такий вплив термоудару можна пояснити швидким руйнуванням органічних компонентів розчину. Показано можливість контролювати товщину нанесених плівок. Так, залежно від кількості нанесених шарів товщина плівок коливалася від 120 нм у випадку одношаро-

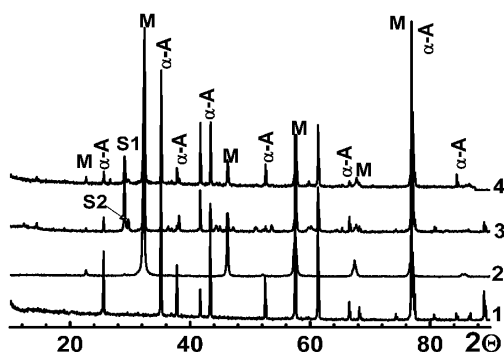


Рис. 5. Рентгенівські дифрактограми підкладки (1) порошку ANT, прожареного при 650 °C (2), плівок, прожарених при 650 (3) та 750 °C (4). α-A — Al₂O₃, M — ANT, S1 — Ag₄(Nb,Ta)₈O₂₂, S2 — Ag₂(Nb,Ta)₄O₁₁.

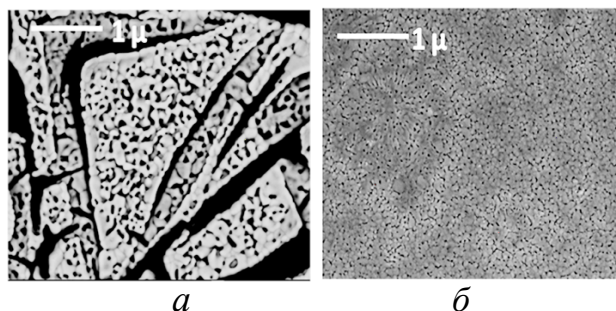


Рис. 6. SEM-зображення поверхні тонких плівок AgNb_{0.5}Ta_{0.5}O₃, отриманих при повільному висушуванні (а) та при застосуванні термоудару (б).

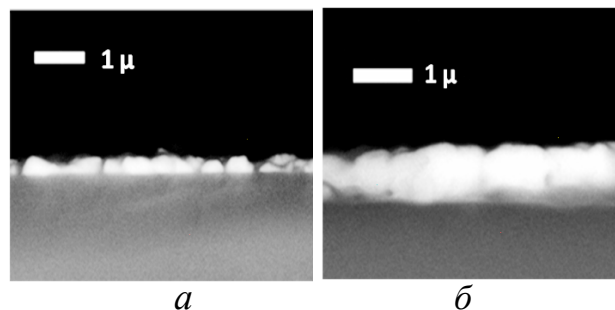


Рис. 7. SEM-зображення поверхні тонких плівок AgNb_{0.5}Ta_{0.5}O₃: одношарової (а) та п'ятишарової (б).

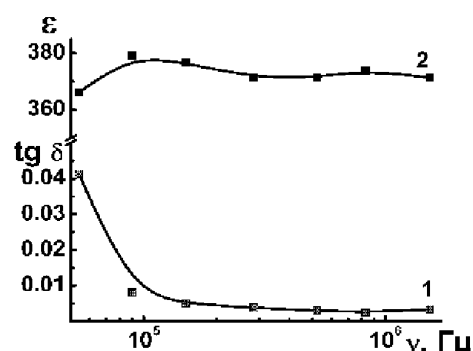


Рис. 8. Частотні залежності діелектричної проникності (1) та тангенса діелектричних втрат (2) кераміки на основі твердого розчину AgNb_{0.5}Ta_{0.5}O₃, спеченої при 1100 °C протягом 3 год.

вих плівок (рис. 7, а) до 450 нм для п'ятишарових (рис. 7, б). Розмір зерен плівок, прожарених при 800 °C, становить 50–100, прожарених при 1000 °C — близько 200–300 нм.

Проведено вимірювання діелектричних характеристик керамічних матеріалів у радіочастотному діапазоні. Ці матеріали характеризувалися значеннями діелектричної проникності в межах $\epsilon \sim 320\text{--}370$, низькими значеннями тангенса діелектричних втрат $\text{tg} \delta \sim 10^{-3}$ та відсутністю частотної дисперсії діелектричної проникності в широкому частотному діапазоні (рис. 8). Отримані результати свідчать про можливість використання одержаних матеріалів при розробці компонентів техніки зв'язку.

ВИСНОВКИ. Одержано наночастки, об'ємні керамічні матеріали та тонкі плівки на основі твердого розчину AgNb_{0.5}Ta_{0.5}O₃. Встановлено, що при формуванні золь-гель розчину на основі етилатів ніобію і танталу утворюються димери та більш складні асоціати, між якими відбувається постійний обмін іонами ніобію і танталу. Показано можливість підвищення стійкості одер-

жаної розчинної системи за рахунок утворення ацетилацетонатів ніобію і танталу. Встановлено, що використання золь–гель методу дозволяє отримувати на повітрі щільні однофазні керамічні матеріали на основі твердого розчину $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$. Виявлено відмінності у фазовому складі об'ємної кераміки та тонких плівок на основі $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$. Визначено, що тонкі плівки містять додаткові фази $\text{Ag}_4(\text{Nb,Ta})_8\text{O}_{22}$ та $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_4\text{O}_{11}$. Застосування термоудару дозволяє суттєво підвищити щільність тонких плівок. Одержані об'ємні керамічні матеріали на основі $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ демонструють у радіочастотному діапазоні відносно високі значення діелектричної проникності $\epsilon \sim 320370$ та низькі значення діелектричних втрат $\text{tg}\delta \sim 10^{-3}$.

РЕЗЮМЕ. Золь–гель методом получені наночастиці, об'ємні керамічні матеріали і тонкі плівки на основі твердого розчину $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$. Изучены химические преобразования, происходящие при формировании золь–гель системы; фазовые превращения при формировании твердых растворов $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$; влияние условий термообработки на плотность тонких пленок. Исследованы диэлектрические характеристики объемных керамических материалов на основе твердого раствора $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ в радиочастотном диапазоне.

Ключевые слова: золь–гель метод, наночастиці, тонкі плівки, термоудар, діелектричні характеристики.

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

SUMMARY. Nanoparticles, bulk ceramic materials and thin films based on $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ solid solutions have been obtained by sol–gel method. The chemical transformations accompanying the sol–gel system formation have been investigated. Phase transformations occur the solid solutions $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ form have been studied. Temperature annealing conditions effects on thin films density have been investigated. Dielectric properties of $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ based bulk ceramic materials have been examined.

Keywords: sol–gel method, nanoparticles, thin films, thermal shock, dielectric characteristics.

ЛІТЕРАТУРА

1. Valant M., Axelsson A.K., Alford N. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. -2007. -27, № 7. -P. 2549–2560.
2. Valant M., Suvorov D., Meden A. // J. Amer. Ceram. Soc. -1999. -82, № 1. -P. 88–93.
3. Volkov A.A., Gorshunov B.P., Komandin G. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. -1995. -7, № 4. -P. 785–793.
4. Petzelt J., Kamba S., Buixaderas E. et al. // Ferroelectris. -1999. -223, № 1. -P. 235–246.
5. Valant M., Axelsson A.K., Bin Zou, Alford N. // J. Materials Res. Soc. -2007. -22, № 6. -P. 1650–1655.
6. Xiao M., Wu X.W., Song K.X. // Key Eng. Materials. -2005. -280–283, № 12. -P. 15–17.
7. Telli M.B. Doct Thes. -The Pennsylvania State University, USA, 2005.
8. Bradley D.C., Hakravarti B. N., Wardlaw W. // J. Chem. Soc. -1956. -24, №5. -P. 2381–2384.
9. Mehrotra R.C., Kapoor P.N. // J. Less-Common Metals. -1966. -10, № 1. -P. 354–361.

Надійшла 01.12.2015

УДК 546.02+546.05+547.898

С.В.Вакаров, М.В.Куперман, В.Б.Ковальская, О.А.Варзацкий

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ КЛАТРОХЕЛАТОВ Fe(II) И ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ КАРБОКСИГРУППЫ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С АЛЬБУМИНОМ *

Функционализацией карбоксигрупп серии изомерных карбоксиарилсульфиддизамещенных клатрохелатов Fe(II) синтезированы их производные, содержащие карбоксиамидные и карбоксиметильные группы, индивидуальность и строение полученных соединений подтверждены методами ТСХ, ЯМР и масс-спектрометрии. Изучено взаимодействие полученных соединений с бычьим сывороточным альбумином (БСА) методом тушения собственной флуоресценции белка. Установлено, что модификация карбоксигрупп с образованием неионизируемых сложноэфирных и амидных групп приводит к уменьшению эффективности этих соединений как тушителей на порядок и к изменению характера влияния пространственного расположения заместителей на тушение собственной люминесценции БСА.

Ключевые слова: клатрохелаты, функционализация карбоксигруппы, биологическая активность, сывороточные альбумины, тушение флуоресценции.

ВВЕДЕНИЕ. Для карбоксиарилсульфиддизамещенных клатрохелатов Fe(II) (см. схему на с. 117) обнаружены различные виды биологической активности: показаны их антифибриллогенные свойства [1] и способность ингибировать транскрипцию T7 РНК-полимеразы [2], связывание с сывороточными альбуминами [3]. Предполагается, что молекулы клатрохелатов способны образовывать комплексы с глобулярными белками за счет "топологического связывания" — включения объемных молекул клатрохелата в соответствующие по геометрии гидрофобные полости белка. В таких случаях образованный комплекс может дополнительно стабилизироваться вследствие кулоновских взаимодействий или образования водородных связей между функциональными заместителями в клатрохелатах и аминокислотными остатками белка. Изучение взаимодействия макроциклических клеточных соединений, в частности, клатрохелатов с транспортными белками — сывороточными альбуминами, и влияния на него природы и пространственного расположения функциональных групп актуально в плане создания новых типов биологически активных веществ и принципов их конструирования, а также выяснения путей их транспорта и детоксикации в организме. Ранее установлено, что в присутствии карбоксиарил-

сульфиддизамещенных клатрохелатов происходит тушение собственной люминесценции сывороточных альбуминов. Вероятно, клатрохелаты могут связываться с несколькими сайтами белковой молекулы, а тушение триптофанового флуорофора может проходить по двум механизмам — изменения конформации молекулы белка или переноса энергии с триптофана на клатрохелат [3]. Мы считаем, что на эффективность и селективность связывания клатрохелатов в различных сайтах белка влияют группы, способные к ионизации или образованию водородных связей, а также их пространственное расположение.

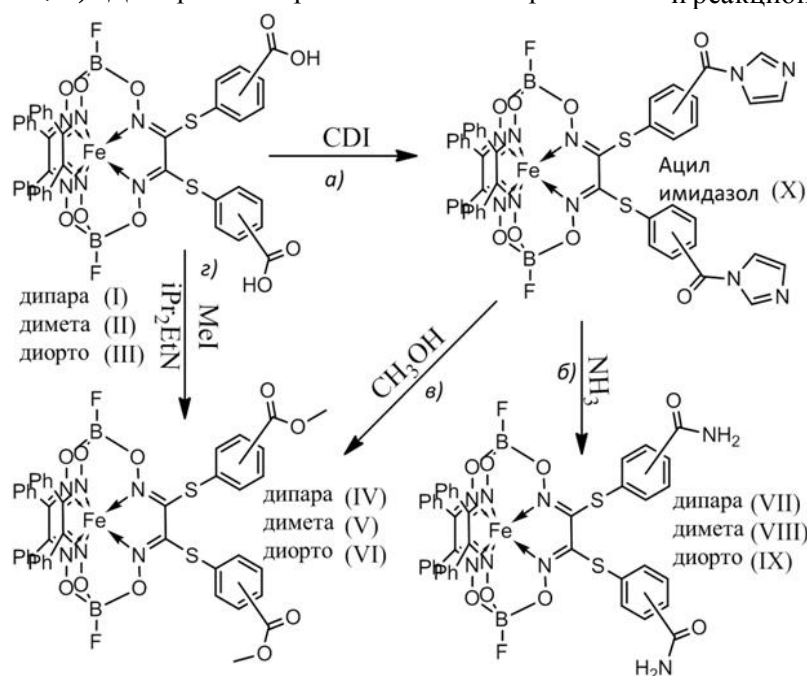
Для изучения влияния заряда молекулы клатрохелата, пространственного расположения карбонильной группы и ее способности образовывать водородные связи на взаимодействие с альбумином нами были синтезированы три серии клатрохелатов функционализированных изомерными карбоксиарилсульфидными заместителями, содержащими карбокси-, карбоксиметил- и карбоксиамидные группы. Взаимодействие полученных соединений с бычьим сывороточным альбумином (БСА) было охарактеризовано методом тушения собственной люминесценции белка. Синтез этих соединений также представляет интерес для изучения реакций функционализации клатрохелатов, определения их спектральных свойств

* Работа выполнена при финансовой поддержке УНТЦ, грант 5972.

и дальнейшего изучения их биоактивности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для синтеза целевых соединений использовали карбоксиларилсульфиддизамещенные клатрохелаты (схема, I, II, III), полученные согласно методике, представленной в работе [4]. Применяли реактивы и растворители (CDI, ДМСО, метанол, соляная и уксусная кислоты) фирмы Sigma-Aldrich Co., ДМСО дополнительно осушали молекулярными ситами 4А. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре фирмы Bruker (400Mhz). Оптическое поглощение определяли на спектрофотометре Spectord M40. Флуоресцентные измерения проводили при комнатной температуре флуоресцентным спектрофотометром Cary Eclipse (Varian) в кварцевых кюветах (1x1 см).

Ниже приведена схема синтеза карбоксимид- и карбоксиметилсульфиддизамещенных клатрохелатов Fe(II). Функционализация карбоксигруппы в амидную группу была проведена в 2 стадии (схема, а, б) с образованием промежуточного активного амида X при реакции исходных клатрохелатов I, II, III с CDI и последующим его взаимодействием с аммиаком. Карбоксиметиларилсульфиддизамещенные клатрохелаты IV, V, VI были получены алкилированием исходных клатрохелатов иодметаном в присутствии этилдиизопропиламина в качестве основания (схема, з). Дипара IV карбоксиметил клатрохелат



также был синтезирован реакцией активированного амида X с метанолом (схема, в).

Карбоксиметилсульфиддизамещенные клатрохелаты Fe(II) (IV, V, VI). В 5 мл сухого ДМФА растворяли при перемешивании 0.5 г (0.49 ммоль) клатрохелата (I, II, III) в атмосфере аргона, добавляли 400 мкл (4.17 ммоль) этилдиизопропиламина, 0.5 г молекулярных сит 4А. Через 10 мин добавляли 400 мкл метилиодида (1.24 ммоль) и реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч. Прохождение реакции контролировали по ТСХ-пластинке с силикагелем в элюенте — ДХМ : гексан (2:1). После окончания реакции смесь выливали в раствор 0.5 г хлорида калия в 3 %-м растворе уксусной кислоты в воде (40 мл). Образовавшуюся суспензию фильтровали, промывали водой, смесью вода—ИПС 1:1 и небольшим количеством ИПС и гексаном. Осадок высушивали на воздухе, потом в вакууме при 80 °С. Полученный мелкокристаллический коричнево-красный порошок — вещество, хорошо растворимое в метиленхлориде, этилацетате, плохо в ИПС, практически не растворяется в воде и гексане.

Карбоксиамидарилсульфиддизамещенные клатрохелаты Fe(II) (VII, VIII, IX). Навеску 1 г (1 экв, 1 ммоль) исходного клатрохелата растворяли в 5 мл ДМФА в атмосфере инертного газа. При перемешивании прибавляли 0.486 г (3 экв, 3 ммоль) CDI и реакционную смесь подогревали до 40 °С. При этой температуре смесь перемешивали до прекращения выделения газа. После охлаждения до 20 °С через реакционную смесь пропускали 0.22 л (10 экв, 10 ммоль) аммиака в течение 10 мин и оставляли при перемешивании еще на 30 мин, затем выливали в 25 мл 2 %-й соляной кислоты. Образовавшийся осадок фильтровали, переосаждали из ДМСО смесью ИПС : циклогексан (1:4). Осадок фильтровали, сушили и получали коричнево-красные кристаллы.

n-Карбоксиметилсульфиддизамещенный клатрохелат Fe(II). Навеску 1 г (1 экв, 1 ммоль) исходного клатрохелата растворяли в 5 мл ДМФА в атмосфере инертного газа. При перемешивании прибавляли 0.486 г (3 экв, 3 ммоль) CDI и реакционную смесь подогревали до 40 °С. При этой темпе-

Т а б л и ц а 1

Выходы, коэффициенты удерживания и спектральные свойства полученных соединений

Соединение	Выход, %	Rf (Гекс.:ДХМ=2:1)	Rf (ДХМ:ИПС=95:5)	¹ H ЯМР-спектр (растворитель — ДМСО-d ₆)
I	—	0	0.2	7.2–7.23 (д, 4H), 7.34 (м, 20H), 7.83–7.85 (д, 4H)
II	—	0	0.35	7.3 (м, 22H), 7.49–7.52–7.54 (т, 4H), 7.76–7.79 (с, 2H)
III	—	0	0.1	6.82–6.85 (д, 2H), 7.35 (м, 22H), 7.48–7.51–7.54 (т, 2H), 7.94–7.96 (д, 2H)
IV	83 ^a , 48 ^b	0.3	1	3.81 (с, 6H), 7.22–7.24 (д, 4H), 7.36 (с, 20H), 7.82–7.85 (д, 4H)
V	81	0.25	1	3.75 (с, 6H), 7.33 (м, 22H), 7.45 (с, 2H), 7.50–7.52 (д, 2H), 7.71–7.73 (д, 2H)
VI	85	0.2	1	3.80 (с, 6H), 6.85–6.90 (д, 2H), 7.38 (м, 22H), 7.49–7.51–7.54 (т, 2H), 7.88–7.91 (д, 2H)
VII	64	0	0.4	7.26–7.28 (д, 4H), 7.39 (м, 20H), 7.85–7.87 (д, 4H), 8.04 (с, 2H)
VIII	52	0	0.5	7.34 (м, 22H), 7.53 (2H), 7.64 (с, 1H), 7.78 (т, 2H), 8.04 (с, 2H)
IX	57	0	0.35	6.82–6.83 (д, 2H), 7.28–7.30–7.32 (т, 2H), 7.41 (м, 20H), 7.60 (с, 2H), 7.70–7.71 (д, 2H), 8.08 (с, 2H)

П р и м е ч а н и я. Rf — коэффициент удерживания; ^a реакция алкилирования иодметаном, ^b реакцией ацилимидазола с метанолом.

ратуре смесь перемешивали до прекращения выделения газа. После охлаждения до 20 °С 1 ч в реакционную смесь добавляли 0.4 мл метанола (10 экв, 10 ммоль) и оставляли при перемешивании еще на 30 мин, после чего выливали в 25 мл 2 %-й соляной кислоты. Полученную суспензию фильтровали, промывали водой, смесью вода–ИПС 1:1 и небольшим количеством ИПС и гексаном. Образовавшийся кристаллический осадок пересаждали из ДХМ гексаном, промывали водой и смесью вода–ИПС 1:1, затем высушивали на воздухе и в вакууме при 80 °С. Получили мелкокристаллический коричнево-красный порошок.

Спектры флуоресценции растворов БСА в буфере были получены до и после добавления растворенного в ДМСО клатрохелата. Для эксперимента использовали бычий сывороточный альбумин фирмы Sigma-Aldrich Co. в концентрации 0.2 г/л (3 мкМ), растворенный в буферном растворе Tris–HCl (C=0.05 М, pH 7.9). Стоковые растворы клатрохелатов (C=2 мМ) в ДМСО были добавлены в аликвотах 2, 5, 10, 15, 25 мкл (что соответствует 2, 5, 10, 15, 25 мкМ концентрации в рабочем растворе) к раствору белка. Длина волны возбуждения флуоресценции БСА 280 нм, сигнал регистрировался на длине волны максимума флуоресцентного пика.

Увеличение концентрации клатрохелата ве-

дет к повышению оптической плотности на длине волны возбуждения и эмиссии, что уменьшает интенсивность флуоресценции белка ввиду “эффекта внутреннего фильтра” и реабсорбции. Чтобы избежать ошибок в интерпретации спектров, данные эффекты были учтены. Интенсивности флуоресцентных спектров были откорректированы согласно следующему уравнению [5]:

$$I_{\text{cor}} = I_{\text{obs}} \cdot 10^{(D_{\text{ex}} + D_{\text{em}})/2},$$

где I_{cor} и I_{obs} — соответственно откорректированные и наблюдаемые интенсивности, а D_{ex} и D_{em} — оптическая плотность исследуемых растворов на длинах волн возбуждения и эмиссии.

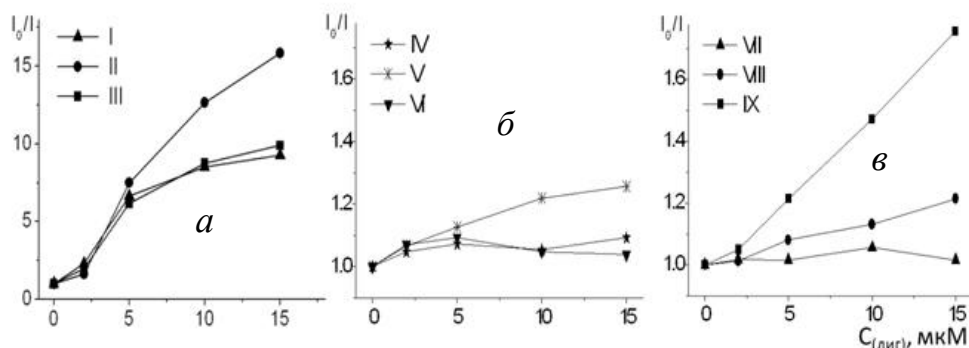
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. N,N-карбодиимидазол может применяться для активации карбоксигруппы заместителей в клатрохелатных комплексах и превращения их в амидные или сложноэфирные группы с выходами 45–65 % (табл. 1). Взаимодействие клатрохелатного остова с CDI или образующимися ацилимидазолами не наблюдается, однако в ходе реакции появляются несколько побочных продуктов (исходный дикарбоксиклатрохелат, образующийся при реакции ацилимидазола с влагой, соединения с частично модифицированными карбоксигруппами, очистка от которых представляет собой хроматографическое разделение либо переосаждение). Алкилиро-

вание карбоксигруппы заместителей иодметаном позволяет получить целевые продукты с высокими выходами практически без побочных продуктов (табл. 1).

Для определения влияния модификации карбоксигруппы на связывание с белком была изучена зависимость собственной люминесценции БСА от возраста-

ющей концентрации карбоксиклатрохелатов и их карбметокси и амидных производных. Результаты измерений в координатах Штерна–Фольмера представлены на графиках (рисунок), относительные значения тушения люминесцентного сигнала белка (I_0/I) для всех клатрохелатов при концентрации 15 мМ (соотношении белок:клатрохелат 1:5) приведены в табл. 2. Согласно полученным результатам, наиболее интенсивными тушителями являются соединения, содержащие карбоксигруппы, насыщение тушения наблюдается при соотношении 3–5 молекул клатрохелата на молекулу белка. Для этих соединений зависимость интенсивности люминесценции от концентрации тушителя изменяется немонотонно и нелинейно, что может быть связано с различной интенсивностью тушения двух флуорофоров (триптофанов) БСА при образовании комплексов различного состава (то есть при связывании разного количества молекул клатрохелата с молекулой альбумина). Пространственное расположение карбоксильной группы влияет на связывание с белком: так, максимальное тушение люминесценции наблюдается для мета-изомера (до 16 раз). Гашение флуоресценции триптофана может происходить за счет: 1) изменения окружения флуорофора при конформационных изменениях глобулы белка, которые вызваны взаимодействием с молекулами клатрохелата (это возможно и при связывании клатрохелата на некотором расстоянии от триптофанов), и/или 2) переноса энергии с триптофана на клатрохелат (в этом случае молекулы металлокомплекса должны располагаться в непосредственной близости от триптофана) [3].

Производные с амидными или сложноэфир-



Графики тушения собственной люминесценции БСА карбокси- (а), карбоксиметил- (б) и карбоксиамид- (в) арилсульфиддизамещенными клатрохелатами Fe(II).

Т а б л и ц а 2

Значения тушения собственной люминесценции БСА клатрохелатами, содержащими карбоксигруппы (А), сложноэфирные (Б) и амидные (В) группы

Изомерия	А	I_0/I	Б	I_0/I	В	I_0/I
Дипара	I	9.26	IV	1.05	VII	1.01
Димета	II	15.8	V	1.25	VIII	1.21
Диорто	III	9.90	VI	1.09	IX	1.76

ными группами значительно слабее влияют на интенсивность флуоресценции БСА (рисунок, табл. 2), в этом случае интенсивность тушения не превышает 1.8 раз для карбамид- и менее чем 1.3 для карбметокси производных. Мы считаем, что разница во влиянии дикарбоксизамещенных клатрохелатов и их производных на флуоресценцию молекулы альбумина указывает на ключевую роль анионных групп (соответственно электростатического взаимодействия) для формирования стабильного комплекса белок–клатрохелат. При этом пространственное расположение анионных центров (карбоксигрупп) ответственно за более тонкие различия в структуре комплекса белок–клатрохелат, которые приводят к разнице в интенсивности тушения люминесценции белка изомерными клатрохелатами. По нашему мнению, наличие в молекуле белка нескольких разных центров (сайтов) связывания лиганда определяет возможность “выбора” лигандом предпочтительного сайта связывания в зависимости от тонких структурных эффектов, определяемых пространственным расположением карбоксигрупп. В свою очередь, предпочтительность связывания ли-

ганда в различных сайтах белка определяет разницу тушения триптофановой люминесценции в зависимости от реализованного в образовавшемся комплексе механизма тушения и расстояния между флуорофором и тушителем. Для неспособных к ионизации комплексов, содержащих карбоксиамид- и карбоксиэфирные группы, происходит значительное уменьшение тушения собственной люминесценции белка, что свидетельствует о гораздо более слабом связывании в комплексе незаряженный клатрохелат—белок. Различия в интенсивности гашения люминесценции для серии эфиров незначительно, но их поведение симбатно серии клатрохелатов с карбоксигруппами (табл. 2). Для серии амидов, которые способны к образованию направленных водородных связей (к специфическим взаимодействиям гость—хозяин), наблюдается существенная разница в интенсивности тушения люминесценции различными изомерами. Максимальная интенсивность тушения — у орто-изомера, который в приведенном интервале концентраций в 1.4—1.8 раза сильнее гасит люминесценцию белка, чем мета- и пара-изомеры.

РЕЗЮМЕ. Функціоналізацією карбоксигруп серії карбоксиарилсульфіддизаміщених клатрохелатів Fe(II) синтезовано сполуки, в яких карбоксигрупа замінена на амідну чи естерну групи. Описано методику їх отримання. Будову і чистоту одержаних сполук підтверджено методами ТШХ та ЯМР-спектроскопії. Вивчено взаємодію цих сполук з білком сироватковим альбуміном методом тушення власної флуоресценції

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

білка. Встановлено, що клатрохелати, в яких карбоксигрупа замінена на естерну чи амідну групи, на порядок слабкіше впливають на флуоресцентні властивості сироваткового альбуміну.

Ключові слова: клатрохелати, функціоналізація карбоксигрупи, біологічна активність, сироватковий альбумін, тушення флуоресценції.

SUMMARY. By the functionalization of carboxy group of carboxyarylsulfidsubstituted clathrochelates Fe (II) their derivatives containing amide or ester groups has been obtained. The methods of synthesis are described; the identity and purity of the obtained compounds has been proved by TLC. The interaction of the obtained compounds with bovin serum albumin was studied by the fluorescent spectroscopie. It has been found that clathrochelates containing ester or amide groups instead of carboxygroups have noticeably weaker impact (up to 15 times) on the fluorescent properties of bovine serum albumin.

Keywords: clathrochelates, functionalization of carboxygroup, biological activity, serum albumin quenching of fluorescence.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kovalska V.B., Losytskyi M.Yu., Varzatskii O.A. // Bioorg. Med. Chem. -2014. -22. -P. 1883—1888.
2. Novikov V.V., Varzatskii O.A., Negrutska V.V. et al. // J. Inorg. Biochem. -2013. -124. -P. 42—45.
3. Losytskyi M.Yu., Kovalska V.B., Varzatskii O.A. et al. // J. Fluoresc. -2013. -23. -P. 889—895.
4. Belaya I.G., Zelinskii G.E., Belov A.S. et al. // Polyhedron. -2012. -40. -P. 32—39.
5. Sur S.S., Rabbani L.D., Libman L., Breslow E. // Biochemistry. -1979. -18. -P. 1026.

Поступила 21.12.2015